

ویراست ہفتم

حرارت و ترمودینامیک

مارک دبلیو. زیمانسکی

(استاد پیشین فیزیک سیتی کالج نیویورک)

ریچارد ایچ. دیتمن

(استاد فیزیک دانشگاه ویسکانسین - میلواکی)

محمد رضا خوش بین خوش نظر

@Quark_BOOK

HAMID.MI

حرارت و ترمودینامیک

ویراست هفتم

تألیف

مارک دبلیو. زیمانسکی

استاد پیشین فیزیک

سیتی کالج نیویورک

ریچارد ایچ. دیتمن

استاد فیزیک

دانشگاه ویسکانسین - میلواکی

ترجمه

محمد رضا خوش بین خوش نظر

نیاز دانش

HAMID.M

سرشناسه	: زمانسکی، مارک والدو، ۱۹۰۰-م. Zemansky, Mark Waldo
عنوان و نام پدیدآور	: حرارت و ترمودینامیک / تالیف مارک دلبیو زیمانسکی، ریچارد ایچ دیتمن؛ ترجمه محمدرضا خوش‌بین خوش نظر.
وضعیت ویراست	: ویراست ۷.
مشخصات نشر	: تهران، نیاز دانش، ۱۳۹۵
مشخصات ظاهری	: ۵۲۰ص: تصویر، جدول، نمودار؛ وزیری
شابک	: ۹۷۸-۶۰۰-۷۷۲۴-۷۳-۶
وضعیت فهرست نویسی	: فیبا
موضوع	: گرما
موضوع	: Heat
موضوع	: ترمودینامیک
موضوع	: Thermodynamic
شناسه افزوده	: دیتمن، ریچارد
شناسه افزوده	: Dittman, Richard
شناسه افزوده	: خوش‌بین خوش نظر، محمدرضا، ۱۳۴۸ -، مترجم.
رده‌بندی کنگره	: ۱۳۹۵ ح۸؛ QC۲۵۴/۲۱
رده‌بندی دیویی	: ۵۳۶
شماره کتابشناسی ملی	: ۴۴۷۵۰۶۶



نام کتاب	: حرارت و ترمودینامیک - ویراست هفتم
مؤلف	: مارک دلبیو زیمانسکی - ریچارد ایچ. دیتمن
مترجم	: محمد رضا خوش بین خوش نظر
مدیر اجرایی - ناظر بر چاپ	: حمیدرضا ا محمد شیرازی - محمد شمس
ناشر	: نیاز دانش
صفحه آرا	: واحد تولید انتشارات نیاز دانش
نوبت چاپ	: اول - ۱۳۹۵
شمارگان	: ۸۰۰
قیمت	: ۴۰۰۰۰۰ ریال

ISBN:978-600-7724-73-6

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۷۷۲۴-۷۳-۶

هرگونه چاپ و تکثیر (اعم از زیراکس، بازنویسی، ضبط کامپیوتری و تهیه‌ی CD) از محتویات این اثر بدون اجازه کتبی ناشر ممنوع است، متخلفان به موجب بند ۵ از ماده ۲ قانون حمایت از مؤلفان، مصنفان و هنرمندان تحت پیگرد قانونی قرار می‌گیرند.

کلیه حقوق این اثر برای ناشر محفوظ است.

تماس با انتشارات: ۰۹۱۲۷۰۷۳۹۳۵-۰۶۶۴۷۸۱۰۸-۰۶۶۴۷۸۱۰۶-۰۲۱

www.Niaze-Danesh.com

مشاوره جهت نشر: ۰۲۱-۰۶۷۰۹۲۱۰۹۱۲

HAMID.M

درباره‌ی نویسنده‌گان

مارک دبلیو. زیمانسکی^۱ در سال ۱۹۰۰ در شهر نیویورک به دنیا آمد، از سیتی کالج نیویورک در سال ۱۹۲۱ فارغ‌التحصیل شد، و دکتری خود را در سال ۱۹۲۷ از دانشگاه نیویورک گرفت. در سال ۱۹۲۵ به عضویت هیئت علمی سیتی کالج درآمد و تا زمان بازنشستگی در سال ۱۹۶۷ در همان‌جا ماند، به جز دوره‌ای که برای مطالعات تحقیقی بیشتر از سال ۱۹۲۸ تا سال ۱۹۳۰ به دانشگاه پرینستون و سپس از سال ۱۹۳۰ تا ۱۹۳۱ به انستیتو قیصر ویلهلم^۲ در برلین رفت. زیمانسکی نخستین ویراست حرارت و ترمودینامیک را در سال ۱۹۳۷ نوشت. در سال ۱۹۴۷، فرانسیس دبلیو سیرز^۳ و زیمانسکی نخستین ویراست کالج فیزیکس^۴ و سپس فیزیک دانشگاهی^۵ را در سال ۱۹۴۹ به چاپ رساندند. در طول همکاری طولانی مدت خود با انجمن معلمان فیزیک آمریکا^۶ او از سال ۱۹۴۱ تا ۱۹۴۷ ویراستار همکار مجله‌ی آمریکن جرنال آو فیزیکس^۷، رئیس AAPT در سال ۱۹۵۱، و دبیر اجرایی آن از سال ۱۹۶۷ تا ۱۹۷۰ بود. او در سال ۱۹۸۱ درگذشت.

ریچارد ایچ دیتمن^۸ در سال ۱۹۳۷ در ساکرامنتو کالیفرنیا به دنیا آمد، در سال ۱۹۵۹ از دانشگاه سانتاکلارا فارغ‌التحصیل شد، و دکتری خود را در سال ۱۹۶۵ از دانشگاه نوتردام گرفت. پس از یک سال تحقیق در انستیتوی فرتیزهابر^۹ در برلین به عضویت هیئت علمی دانشگاه ویسکانسین در میلواکی درآمد و برای همیشه در آن‌جا ماند. همراه با گلن ام/شمیگ^{۱۰} کتاب فیزیک در زندگی روزمره^{۱۱} را در سال ۱۹۷۹ نوشت. دیتمن دو جایزه‌ی ارزشمند در امر آموزش فیزیک را یکی در سال ۱۹۷۱ و دیگری در سال ۱۹۸۹ به دست آورد. او همچنین رئیس دپارتمان فیزیک و رئیس وابسته‌ی کالج معارف و علوم^{۱۲} بوده است.

1. Mark W. Zemansky
2. Kaiser Wilhelm Institute
3. Francis W. Sears
4. College Physics
5. University Physics
6. American Association of Physics Teachers (AAPT)
7. American Journal of Physics
8. Richard H. Ditman
9. Fritz Haber Institute
10. Glen M. Schmieg
11. Physics in Everyday Life
12. College of Letters and Science

پیش گفتار

مارک زیمانسکی پنج ویراست نخست حرارت و ترمودینامیک را نوشت و من در ویراست ششم به او پیوستم. در ویراست پیش‌رو، سبک و اندیشه‌ی آموزشی زیمانسکی چراغ راه من در انجام اصلاحات بوده است. دقیقاً منطبق بر سبک و سیاق او، تأکید اصلی بر مطالعه‌ی ترمودینامیک (ماکروسکوپی) دما، انرژی، و آنتروپی^۱ است، در حالی که اذعان می‌شود معادله‌های حالت، تغییرات دمایی گرماهای ویژه، و بینشی ارزشمند و راهگشا، از رهیافت مکانیک آماری (میکروسکوپی) حاصل می‌آید. روش‌های اندازه‌گیری در سرتاسر کتاب توضیح داده شده‌اند و داده‌هایی واقعی در نمودارها و جداول ارائه شده است. هر جا که نیاز بوده است، قضیه‌های ریاضی فراتر از حساب دیفرانسیل جزئی مقدماتی، استنتاج و توضیح داده شده‌اند.

توالی مباحث در این ویراست مشابه آخرین ویراست است و عموماً از همه‌ی ویراست‌های قبلی پیروی می‌کند، اما تغییراتی داده شده است تا کتاب را به روز نگه دارد و یا کمک‌حالی برای دانشجویان باشد. عمده‌ی موارد اضافه شده یا تغییر یافته عبارت‌اند از:

- جایگزین نمودن نماد θ برای دمای گازهای کامل با نماد T برای دمای مطلق در فصل اول، پیش از آن‌که با استفاده از قانون دوم ثابت شود که این کمیت‌ها یکسان هستند.
- وارد کردن مقیاس بین‌المللی دما مربوط به سال ۱۹۹۰، که مقیاس عملی دما زیر 0.65 K را تعریف کرد و ترموکوپل را به عنوان دماسنج معیار اصلی کنار گذاشت.
- تعیین ثابت جهانی گازهای R با استفاده از اندازه‌گیری سرعت صوت؛ این معیاری تازه در سال ۱۹۸۶ شد و روش مبتنی بر قانون گازهای کامل را کنار گذاشت.
- بیان بازده‌ی گرمایی ماشین‌های درون‌سوز برحسب دما به جای نسبت‌های تراکم و انبساط، و بنابراین تدارک مقدمه‌چینی بهتری برای ماشین کارنو.
- جایگزین نمودن ارائه مبتنی بر اصول موضوعه‌ی قانون دوم ترمودینامیک، بر طبق نظر کاراتئودوری^۱، با روش کارنو، کلاسیوس، کلوین و پلانک که مبتنی بر استفاده از چرخه‌ها در یک ماشین گرمایی برگشت‌پذیر است.
- بسط نمودار فاز H_2O برای این‌که دو پلی‌تُرف (چندریخت) بسیار پرفشار یخ را شامل شود.
- استفاده از تبدیلات لژاندر به منظور ساماندهی پتانسیل‌های ترمودینامیکی دستگاه‌های بسته-انرژی درونی، آنتالپی، تابع هلمهولتز، و تابع گیبس.
- معرفی چهار پتانسیل ترمودینامیکی برای دستگاه‌های باز-تابع گراند^۲، تابع گوگنهام^۳، تابع هیل^۴ و تابع ری^۵- که کمکی بزرگ در گذار از ترمودینامیک به مکانیک آماری هستند.

1. Caratheodory
2. Grand function
3. Guggenheim
4. Hill
5. Ree

داده‌ها و مراجع به طور مقتضی به‌روز شده‌اند.

هیچ کتابی نمی‌تواند بدون اشاره با دیگران نوشته شود. مایلم با کمال افتخار از همکاری و مشارکت اشخاص زیر سپاسگزاری کنم: هنری جی. گاربن، دیوید ال. هوگن بون، چارلز کافمن، جی.ام. مارکاند، مارک مک‌کنا، ریچارد بی. مک‌کوینستن، سو نیکلاس، دورن دبلیو پترسون، جرج راینی، جانری، جیمز ای. راتلج، گلن اشمیگ، دیل اسنایدر، لسلای اسپانل، و آنا توپال.

ریچارد. ایچ دینمن

به گمانم سال ۱۳۹۲ بود؛ به همراه همکارانم در حال نوسازی کتاب‌های فیزیک دوره‌ی متوسطه بودیم که اختلاف‌نظری در مورد یکی از مباحث ترمودینامیک پیش آمد. دوست و همکار متین‌مان جناب دکتر مهدی سعادت را به یکی از جلسات کارگروه دعوت کردیم و همان موقع بود که ایشان فایل ویراست هفتم کتاب حرارت و ترمودینامیک زیمانسکی - دیتمن را در اختیارمان قرار داد. بلافاصله با نگاهی اجمالی دریافتم که کتاب دستخوش تغییرات قابل توجه‌ای نسبت به ویراست ششم شده است و در شگفت ماندم که چرا اکثر دانشگاه‌ها همچنان از ویراست ششم کتاب برای تدریس استفاده می‌کنند. ویراست هفتم کتاب حرارت و ترمودینامیک، کتابی روزآمدتر است، کلی از حشو و زوائد ریاضی آن کاسته شده است، انسجام مطالب آن به مراتب بیشتر است، از حجم برخی فصل‌ها کاسته، چند فصل درهم ادغام و چند فصل به کلی حذف شده است. این ویراست، کتابی شکیل و به واقع یک کتاب درسی تمام عیار است و از همین‌رو به گمانم رسید می‌بایست جانشین ویراست ششم کتاب شود که در مقایسه با این کتاب کاستی‌هایی داشت - کاستی‌هایی که عمده‌ی آن‌ها در ویراست هفتم برطرف شده است. اما در این بین، از گوشه و کنار می‌شنیدم همکاران محترمی هم هستند که از سختی تدریس کتاب زیمانسکی - دیتمن می‌نالند و این که نمی‌توانند سرفصل‌های مصوب آموزش عالی را به کمال تدریس کنند. جالب است مقاله‌ای از همکار محترمی در دانشگاه صنعتی اصفهان را مطالعه کردم که بی‌آن که توجه دقیق و عمیقی به ویراست هفتم کتاب داشته باشد، در حالی که به نقد ویراست ششم کتاب پرداخته بود و تمام ارجاعاتش به همین ویراست بود، آن را به ویراست هفتم نیز تعمیم داده بود. ظاهراً مقالات و اظهارنظرهایی از این دست باعث شد که شورای برنامه‌ریزی درسی آموزش عالی کتاب نحیف و مهجور حرارت و گرما بلاندل^۱ را در جایگزین کتاب ستبری چون زیمانسکی بکند و این انجیل کتاب‌های حرارت و ترمودینامیک را به عنوان منبعی فرعی پیشنهاد دهد. به گمان من، این خطایی فاحش است و نباید به دلایل حاشیه‌ای، چنین اشتباهی را مرتکب شد. کتاب زیمانسکی - دیتمن به معنای دقیق کلمه یک کتاب درسی در سطح متوسط روبه‌بالا است که با بررسی که من کرده‌ام در تمامی دانشگاه‌های برتر جهان همچنان تنها منبع مورد تأیید برای درس ترمودینامیک محسوب می‌شود. جالب است که بنده در مکاتباتی خصوصی که با جرل واکر استاد دانشگاه ایالتی کلیولند و وولفگانگ باوئر استاد دانشگاه ایالتی میشیگان داشتم، دریافتم هر دو اظهارنظرهای خود را مستند به این کتاب می‌کردند و از همین‌رو است که واقعاً در شگفت هستم که چرا دانشگاه‌های ایران باید مستثنی از سایر دانشگاه‌های معتبر جهان باشند. با این همه، بر آن شدم بدون هیچ گونه پیش‌داوری به بررسی کتاب بلاندل پردازم تا یک‌طرفه به قاضی نرفته باشم. اما با بررسی این کتاب دریافتم که انتخاب این کتاب به عنوان یک کتاب درسی اشتباهی نابخشودنی بوده است. بخش‌های I تا III این کتاب که شامل ۸ فصل است، به جز آموزش اندکی از مقدمات فیزیک احتمالات که در هر کتاب مقدماتی آماری وجود دارد چیزی فراتر از فیزیک گرمایی نیست که دانشجویان در درس فیزیک پایه ۳

و حتی در دوره‌ی متوسطه‌ی خود می‌خوانند. از منظر ترمودینامیک می‌توان گفت کتاب از فصل ۱۱ وارد موضوع اصلی این درس می‌شود که آن نیز به اعتقاد نگارنده به جز معرفی کمیت‌های گسترده (افزایشی) و متمرکز (نافزایشی) در سطحی نازل‌تر از کتاب‌های مقدماتی فیزیک حرارت است که صرفاً به ترمودینامیک گازها می‌پردازند. در واقع شاید به درستی بتوان گفت این کتاب تازه از فصل ۱۶ است که اندکی رنگ و لعاب درسی به عنوان ترمودینامیک در سطح کارشناسی را به خود می‌گیرد! و با این وجود، حتی از فصل ۱۶ به بعد نیز، کتاب بیشتر در حد یک دانشنامه جلوه می‌کند تا یک کتاب درسی. برای آن‌که نمونه‌ای را به دست دهم، خوانندگان را به قیاس یک مطلب در دو کتاب ارجاع می‌دهم: گذارهای فاز مرتبه‌ی دوم. در حالی که کتاب بلاندل مثل یک دایرةالمعارف تعریفی یک خطی از این گذارها به دست می‌دهد، کتاب زیمانسکی - دیتمن یک فصل کامل را به این گذارها اختصاص داده است. از سویی دیگر، طرح درس و چگونگی ورود به مبحث این کتاب نیز اشکال دارد. این کتاب تصویری را که کتاب زیمانسکی برای دانشجویان فراهم می‌آورد، به دست نمی‌دهد. یکسره فاقد توضیحات فیزیکی از دستگاه‌های مختلف و نیز مثال‌هایی از فرآیندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر است و بیشتر از حساب احتمالات و مکانیک آماری وارد طرح موضوع می‌شود. نمی‌شود یک سلیقه را جایگزین ایده‌های کلی کرد. خود نگارنده چوب چنین تصمیم‌گیری‌های سلیقه‌ای را سال‌ها پیش خورده است، وقتی که استاد محترم درس مکانیک کوانتومی پیشرفته‌ی این‌جانب که سرآمد تمام مختصصان این حوزه بوده است، به جای کتاب معظم ساکورایی تصمیم به تدریس این درس از کتاب مهجور بالتاین گرفت. کتاب بالتاین نیز بنا به سلیقه‌ی مؤلف خود، از راهی خاص وارد مبحث مکانیک کوانتومی می‌شد که کاملاً مشابه طرح ورود به درس بلاندل در ترمودینامیک است. ظاهراً استاد محترم بنده و سایر اساتیدی که در آن سال‌ها اقدام به تدریس مکانیک کوانتومی از کتاب بالتاین کردند، نمی‌دانسته‌اند که بدین ترتیب ستون فقرات یک درس را نابود می‌کنند. تب بالتاین نیز پس از چند سالی فرو نشست و دوباره ساکورایی سربرآورد. به گمان من، علاج درد پیش از وقوع آن است و باید پیش از آن‌که تبی حادث شود جلوی این بیماری را گرفت و شورای برنامه‌ریزی آموزش عالی با برطرف کردن این اشتباه، هرچه سریع‌تر به اصلاح آن پردازد.

در پایان می‌خواستم به ترجمه‌ی چند واژگان پردازم که آن‌ها را به دلایلی انتخاب کرده‌ام. ترجیح من آن بود از همان واژگانی استفاده شود که در کتاب‌های درسی دوره‌ی متوسطه استفاده می‌شود، مثلاً گرچه دستگاه ترجمه‌ی درستی برای سیستم نیست ولی بی‌گمان ترجمه‌ی درست‌تری از سامانه است که ظاهراً جزو واژگان مصوب فرهنگستان بوده است. به همین ترتیب به جای واژه‌ی صحیح‌تر گاز آرمانی از گاز کامل استفاده کرده‌ام که دانشجویان بیشتر با این واژه آشنا هستند. انتخاب برخی از واژه‌ها هم سلیقه‌ای بوده است. مثلاً انتخاب گسترده برای extensive و متمرکز برای intensive که برخی آن‌ها را فزونور و نافزونور یا افزایشی و نافزایشی ترجمه کرده‌اند. شاید اشتباه کرده‌ام؛ اگر این‌طور است سپاسگزار می‌شوم همکاران محترم نظرات و پیشنهادهای اصلاحی خود را برایم ارسال کنند تا در چاپ‌های احتمالی بعدی کتاب اعمال گردد.

ساردینیا - محمدرضا خوش‌بین خوش‌نظر

جریان الکتریکی کسبه ما در سلسله است
اما چندان جریان که در سلسله است
این به این معنا نیست که سبب های جبرانده هستند.

نماد گذاری

حروف ایتالیک بزرگ

حروف ایتالیک کوچک

A	تابع هلمهولتز؛ نخستین ضریب ویریال؛ مساحت	a	تابع هلمهولتز؛ یک بعد
B	مدول کپهای، دومین ضریب ویریال؛ جزء سازنده ی شیمیایی	b	یک بعد؛ یک ثابت
C	ظرفیت گرمایی؛ سومین ضریب ویریال؛ نقطه ی بحرانی	c	ظرفیت گرمایی مدلی یا ویژه؛ تعداد جزهای سازنده ی شیمیایی، ضرایب ترموکوپل؛ سرعت نور
D	یک ثابت	c'	مؤلفه ها
E	میدان الکتریکی، پتانسیل یونش	d	دیفرانسیل کامل
F	نیرو؛ ثابت فاراده	e	پایه ی لگاریتم طبیعی؛ تعادل
G	تابع گیبس	f	حالت نهایی؛ وردایی؛ تابع
H	آنتالپی؛ تابیدگی	g	تابع گیبس مولی؛ شتاب گرانی
I	ماشین برگشت ناپذیر؛ جریان	g	تبهگنی
J	ماشین ماسیو، تابع گراند	h	آنتالپی مولی؛ ضریب همرفت؛ ثابت پلانک
K	رسانندگی گرمایی؛ ثابت تعادل	i	حالت اولیه
L	طول؛ مقیاس لگاریتمی دما؛ تابع هیل	j	ظرفیت؛ شاخص جمع بندی
M	جرم مولی	k	ثابت هوک؛ ثابت بولتزمن
N	تعداد مولکول ها	l	فاصله
P	فشار	m	جرم یک ذره
Q	گرما	n	تعداد مول ها؛ عدد کوانتومی
R	ثابت مولی گاز؛ ماشین کارنوی برگشت پذیر؛ مقاومت الکتریکی؛ تابع ری	p	فشار جزئی؛ تکانه ی خطی
S	آنتروپی	q	گرمای مولی
T	دمای مطلق (کلوین یا رانکین)	r	شعاع؛ نسبت؛ تعداد تک تک واکنش ها
U	انرژی درونی	s	آنتروپی مولی
V	حجم	t	دمای عملی (سلسیوس یا فارنهایت)؛ زمان
W	کار	u	انرژی درونی مولی
X	جابه جایی تعمیم یافته	v	حجم مولی
Y	نیروی تعمیم یافته؛ مدول یانگ؛ تابع پلانک	w	کار مولی؛ تندی موج ذره
Z	بار الکتریکی؛ تابع گوگنهایم؛ تابع پارش	x	مختصه ی فضایی؛ کسر مولی
		y	مختصه ی فضایی؛ کسر میعان
		z	مختصه ی فضایی، تعداد معادلات تحدیدی

حروف بزرگ پررنگ ایتالیک

B میدان مغناطیسی القایی

D جابه‌جایی الکتریکی

E شدت میدان الکتریکی

G تابع گیبس یک دستگاه چندگن

M مغناطش

P قطبش دی‌الکتریک

S آنتروپی یک دستگاه چندگن

V حجم یک دستگاه چندگن

نمادهای خاص

d دیفرانسیل ناکامل

ℰ نیروی محرکه‌ی الکتریکی

ℱ کشش

ℋ [شدت] میدان مغناطیسی

ℳ مغناطش کل

نمادهای رومی برای یکاها

atm (فشار) اتمسفر [جو]

dyn دین

kg کیلوگرم

s ثانیه

A آمپر

A/m آمپر بر متر

C کولن

Hz هرتز

J ژول

K کلوین

N نیوتون

Pa پاسکال

T تسلا

V ولت

W وات

حروف بزرگ تحریری

B میدان مغناطنده

C_C ثابت کوری

N_A عدد آووگادرو

R' مقاومت الکتریکی

U' ضریب انتقال گرمای کل

P قطبش دی‌الکتریک کل

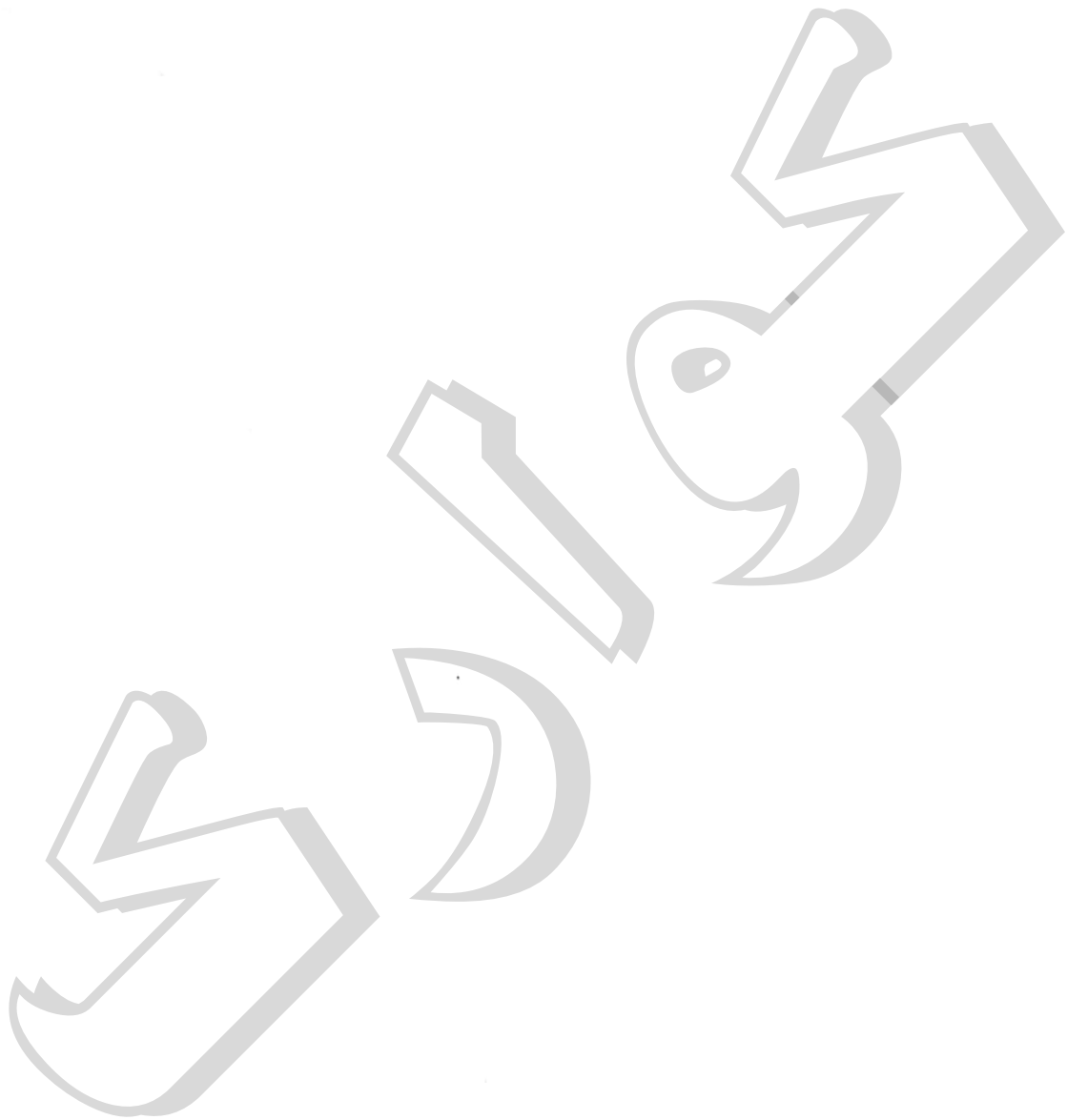
R گسیلندگی تابشی

حروف یونانی

α	ضریب انبساط خطی؛ نمای نقطه‌ی برانی	ν	بسامه؛ چگالی مولی؛ ضریب استیوکیومتری
β	ضریب انبساط جمعی؛ نمای نقطه‌ی بحرانی؛ $1/kT$	Π	فشار اسمری
Γ	ضریب گرونیسن	ρ	چگالی جرمی
γ	کشش سطحی؛ نسبت گرماهای ویژه؛ جمله‌ی الکترونی در ظرفیت گرمایی؛ نمای نقطه‌ی بحرانی	σ	ثابت استفان - بولتزمان
Δ	تفاوت متناهی	τ	دوره‌ی تناوب
δ	نمای نقطه‌ی بحرانی	ϕ	تابع دما؛ زاویه
ϵ	انرژی یک ذره؛ گذردهی؛ گسلمیندی؛ درجه‌ی واکنش یا یونش؛ اختلاف دمای کاهیده	φ	فاز
ζ	تابع زتای ریمان	ψ	تابع دما
η	بازده گرمایی؛ ضریب ژول	Ω	زاویه‌ی فضایی؛ احتمال ترمودینامیکی؛ اهم
Θ	دمای دبی	ω	تندی زاویه‌ای؛ ضریب عملکرد
θ	دمای تجربی؛ زاویه		
κ	ضریب تراکم		
λ	طول موج؛ ضریب لاگرانژ		
μ	ضریب ژول - تامسون؛ پتانسیل شیمیایی		
μ_0	تراوایی خلأ		

گرما و ترمودینامیک

کتاب درسی در سطح متوسط



فهرست مطالب

بخش ۱ مفاهیم بنیادی

فصل ۱ دما و قانون صفرم ترمودینامیک

- ۱-۱ از دیدگاه ماکروسکوپی ۱۹
- ۲-۱ دیدگاه میکروسکوپی ۲۰
- ۳-۱ مقایسه‌ی دیدگاه‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی ۲۱
- ۴-۱ گستره‌ی ترمودینامیک ۲۲
- ۵-۱ تعادل گرمایی و قانون صفرم ۲۳
- ۶-۱ مفهوم دما ۲۶
- ۷-۱ دماسنج‌ها و اندازه‌گیری دما ۲۸
- ۸-۱ مقایسه‌ی دماسنج‌ها ۳۱
- ۹-۱ دماسنج گازی ۳۳
- ۱۰-۱ دمای گاز کامل ۳۴
- ۱۱-۱ مقیاس دمای سلسیوس ۳۷
- ۱۲-۱ دماسنجی با مقاومت پلاتینی ۳۷
- ۱۳-۱ دماسنجی تابشی ۳۸
- ۱۴-۱ دماسنجی فشار بخار ۳۹
- ۱۵-۱ ترموکوپل ۳۹
- ۱۶-۱ مقیاس دمای بین‌المللی سال ۱۹۹۰ (ITS-۹۰) ۴۱
- ۱۷-۱ مقیاس‌های دمای رانکین و فارنهایت ۴۳
- مسئله‌ها ۴۳

فصل ۲ دستگاه‌های ترمودینامیکی ساده

- ۱-۲ تعادل ترمودینامیکی ۴۷
- ۲-۲ معادله‌ی حالت ۴۸
- ۳-۲ دستگاه‌های هیدروستاتیکی ۵۰
- ۴-۲ قضیه‌های ریاضی ۵۳
- ۵-۲ سیم کشیده ۵۶

فصل ۳ کار

- ۶-۲ رویه‌ها ۵۸
- ۷-۲ پیل الکتروشیمیایی ۵۹
- ۸-۲ بره‌ی دی‌الکتریک ۶۲
- ۹-۲ میله‌ی پارامغناطیسی ۶۳
- ۱۰-۲ مختصات متمرکز و گسترده ۶۴
- مسئله‌ها ۶۵
- ۱-۳ کار ۶۹
- ۲-۳ فرایند ایستادار ۷۰
- ۳-۳ کار در تغییر حجم یک دستگاه هیدروستاتیکی ۷۲
- ۴-۳ نمودار PV ۷۴
- ۵-۳ کار هیدروستاتیکی به مسیر بستگی دارد ۷۵
- ۶-۳ محاسبه‌ی $\int PdV$ برای فرآیندهای ایستاوار ۷۷
- ۷-۳ کار لازم برای تغییر طول یک سیم ۷۹
- ۸-۳ کار لازم برای تغییر مساحت یک فیلم سطحی ۷۹
- ۹-۳ کار لازم برای حرکت بار توسط یک پیل الکتروشیمیایی ۸۰
- ۱۰-۳ کار لازم برای تغییر قطبش یک جامد دی‌الکتریک ۸۲
- ۱۱-۳ کار لازم برای تغییر مغناطش کل یک جامد پارامغناطیسی ۸۳
- ۱۲-۳ کار تعمیم یافته ۸۶
- ۱۳-۳ دستگاه‌های مرکب ۸۶
- مسئله‌ها ۸۸

فصل ۴ گرما و قانون اول ترمودینامیک

- ۱-۴ کار و گرما ۹۱
- ۲-۴ کار بی‌دررو ۹۳
- ۳-۴ تابع انرژی درونی ۹۶
- ۴-۴ فرمول‌بندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک ۹۶
- ۵-۴ مفهوم گرما ۹۹
- ۶-۴ شکل دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک ۱۰۰
- ۷-۴ ظرفیت گرمایی و اندازه‌گیری آن ۱۰۲
- ۸-۴ گرمای ویژه آب؛ کالری ۱۰۶
- ۹-۴ معادلات یک دستگاه هیدروستاتیکی ۱۰۷
- ۱۰-۴ شارش ایستوار گرما؛ منبع گرما ۱۰۸
- ۱۱-۴ رسانش گرما ۱۱۰
- ۱۲-۴ رسانندگی گرمایی و اندازه‌گیری آن .. ۱۱۱
- ۱۳-۴ همرفت گرما ۱۱۲
- ۱۴-۴ تابش گرمایی؛ جسم سیاه ۱۱۳
- ۱۵-۴ قانون کیرشهوف، گرمای تابیده ۱۱۶
- ۱۶-۴ قانون استفان-بولتزمان ۱۱۹
- مسئله‌ها ۱۲۰

فصل ۵ گاز کامل

- ۱-۵ معادله‌ی حالت یک گاز ۱۲۷
- ۲-۵ انرژی داخلی یک گاز واقعی ۱۳۰
- ۳-۵ گاز کامل ۱۳۳
- ۴-۵ تعیین آزمایشگاهی ظرفیت‌های گرمایی ۱۳۵
- ۵-۵ فرایند ایستوار بی‌دررو ۱۳۸
- ۶-۵ روش روخهاردت برای اندازه‌گیری γ ۱۴۰
- ۷-۵ سرعت یک موج طولی ۱۴۴
- ۸-۵ دیدگاه میکروسکوپی ۱۴۹
- ۹-۵ نظریه‌ی جنبشی گازهای کامل ۱۵۰
- مسئله‌ها ۱۵۷

فصل ۶ قانون دوم ترمودینامیک

- ۱-۶ تبدیل کار به گرما و برعکس ۱۶۳
- ۲-۶ ماشین بنزینی ۱۶۵
- ۳-۶ ماشین دیزل ۱۶۹
- ۴-۶ ماشین بخار ۱۷۱

- ۵-۶ ماشین استرلینگ ۱۷۴
- ۶-۶ ماشین گرمایی؛ بیان کلین-پلانک قانون دوم ۱۷۷
- ۷-۶ یخچال؛ بیان کلاسیوس قانون دوم ۱۷۸
- ۸-۶ هم‌ارزی بیان‌های کلین-پلانک و کلاسیوس ۱۸۰
- ۹-۶ برگشت‌پذیری و برگشت‌ناپذیری ۱۸۲
- ۱۰-۶ برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی ۱۸۳
- ۱۱-۶ برگشت‌ناپذیری داخلی مکانیکی ۱۸۵
- ۱۲-۶ برگشت‌ناپذیری گرمایی خارجی و داخلی ۱۸۵
- ۱۳-۶ برگشت‌ناپذیری شیمیایی ۱۸۶
- ۱۴-۶ شرایط لازم برای برگشت‌پذیری ۱۸۷
- مسئله‌ها ۱۸۸

فصل ۷ چرخه‌ی کارنو و مقیاس

ترمودینامیکی دما

- ۱-۷ چرخه‌ی کارنو ۱۹۳
- ۲-۷ نمونه‌هایی از چرخه‌ی کارنو ۱۹۴
- ۳-۷ یخچال کارنو ۱۹۸
- ۴-۷ قضیه‌ی کارنو و پیامد آن ۱۹۹
- ۵-۷ مقیاس دمای ترمودینامیکی ۲۰۱
- ۶-۷ صفر مطلق و بازده‌ی کارنو ۲۰۴
- ۷-۷ تساوی دماهای گاز کامل و ترمودینامیکی ۲۰۵
- مسئله‌ها ۲۰۷

فصل ۸ آنتروپی

- ۱-۸ بخش برگشت‌پذیر قانون دوم ۲۱۱
- ۲-۸ آنتروپی ۲۱۴
- ۳-۸ اصل کاراتئودوری ۲۱۷
- ۴-۸ آنتروپی گاز کامل ۲۱۹
- ۵-۸ نمودار TS ۲۲۱
- ۶-۸ آنتروپی و برگشت‌پذیری ۲۲۳
- ۷-۸ آنتروپی و برگشت‌ناپذیری ۲۲۴
- ۸-۸ بخش برگشت‌ناپذیر قانون دوم ۲۲۹
- ۹-۸ گرما و آنتروپی در فرایندهای برگشت‌ناپذیر ۲۳۱
- ۱۰-۸ آنتروپی و حالت‌های ناعادلی ۲۳۳

۱۱-۸	اصل افزایش آنتروپی	۲۳۶
۱۲-۸	کاربرد اصل آنتروپی	۲۳۹
۱۳-۸	آنتروپی و بی‌نظمی	۲۴۰
۱۴-۸	دیفرانسیل‌های کامل	۲۴۲
	مسئله‌ها	۲۴۳

فصل ۹ مواد خالص

۱-۹	نمودار PV برای یک ماده‌ی خالص	۲۴۹
۲-۹	نمودار PT برای یک ماده‌ی خالص؛ نمودار فاز	۲۵۳
۳-۹	سطح PVT	۲۵۵
۴-۹	معادله‌های حالت	۲۵۹
۵-۹	ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت	۲۶۱
۶-۹	انبساط‌پذیری حجمی؛ ضریب انبساط حجمی	۲۶۳
۷-۹	تراکم‌پذیری	۲۶۶
۸-۹	ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت	۲۷۰
۹-۹	نمودار TS برای یک ماده‌ی خالص	۲۷۲
	مسئله‌ها	۲۷۴

فصل ۱۰ روش‌های ریاضی

۱-۱۰	توابع مشخصه	۲۷۷
۲-۱۰	آنتالپی	۲۸۰
۳-۱۰	توابع هلمهولتز و گیس	۲۸۶
۴-۱۰	دو قضیه‌ی ریاضی	۲۸۹
۵-۱۰	رابطه‌های ماکسول	۲۹۰
۶-۱۰	معادلات TS	۲۹۳
۷-۱۰	معادلات انرژی داخلی	۲۹۸
۸-۱۰	معادلات ظرفیت گرمایی	۲۹۹
	مسئله‌ها	۳۰۳

فصل ۱۱ دستگاه‌های باز

۱-۱۱	انبساط ژول-تامسون	۳۰۹
۲-۱۱	میعان گازها از طریق انبساط ژول-تامسون	۳۱۲
۳-۱۱	گذارهای فاز مرتبه‌ی اول: معادله‌ی کلاسیوس-کلاپرون	۳۱۹
۴-۱۱	معادله‌ی کلاسیوس-کلاپرون و نمودارهای فاز	۳۲۲

۵-۱۱	معادله‌ی کلاسیوس-کلاپرون و ماشین کارنو	۳۲۵
۶-۱۱	پتانسیل شیمیایی	۳۲۶
۷-۱۱	دستگاه‌های هیدروستاتیکی باز در تعادل ترمودینامیکی	۳۳۰
	مسئله‌ها	۳۳۴

بخش ۱ مفاهیم بنیادی

فصل ۱۲ مکانیک آماری

۱-۱۲	اصول بنیادی	۳۴۱
۲-۱۲	توزیع دمایی	۳۴۴
۳-۱۲	اهمیت ضرایب لاگرانژ λ و β	۳۴۸
۴-۱۲	تابع پارش برای هنگرد بندادی	۳۵۱
۵-۱۲	تابع پارش یک گاز کامل تک‌اتمی	۳۵۴
۶-۱۲	همپاری انرژی	۳۵۶
۷-۱۲	توزیع تندی‌ها در یک گاز کامل تک‌اتمی	۳۵۹
۸-۱۲	مفهوم آماری کار و گرما	۳۶۳
۹-۱۲	آنتروپی و اطلاعات	۳۶۵
	مسئله‌ها	۳۶۸

فصل ۱۳ ویژگی‌های گرمایی جامدات

۱-۱۳	مکانیک آماری یک بلور غیرفلزی	۳۷۳
۲-۱۳	طیف بسامد بلورها	۳۷۸
۳-۱۳	ویژگی‌های گرمایی غیرفلزات	۳۸۲
۴-۱۳	ویژگی‌های گرمایی فلزات	۳۸۴
	مسئله‌ها	۳۹۴

فصل ۱۴ پدیده‌های بحرانی؛ گذارهای فاز

مرتبه‌های بالاتر

۱-۱۴	حالت بحرانی	۳۹۷
۲-۱۴	نماهای نقطه‌ی بحرانی یک دستگاه هیدروستاتیکی	۴۰۱
۳-۱۴	نماهای نقطه‌ی بحرانی یک دستگاه مغناطیسی	۴۰۶
۴-۱۴	گذارهای فاز مرتبه‌های بالاتر	۴۱۰
۵-۱۴	گذارهای لاندا در ^4He	۴۱۲
۶-۱۴	هلیوم مایع و جامد	۴۱۷

۷-۱۶	ظرفیت گرمایی گازهای در حال واکنش،
۴۷۲	در تعادل
۴۷۳	مسئله‌ها

فصل ۱۷ دستگاه‌های چندگن

۱-۱۷	معادلات ترمودینامیکی برای یک دستگاه
۴۷۷	چندگن
۴۷۹	۲-۱۷ قاعده‌ی فاز بدون واکنش شیمیایی
۴۸۳	۳-۱۷ کاربردهای ساده‌ای از قاعده‌ی فاز
۴۸۶	۴-۱۷ قاعده‌ی فاز در حضور واکنش شیمیایی
۴۹۱	۵-۱۷ تعیین تعداد مؤلفه‌ها
۴۹۵	۶-۱۷ جابه‌جایی تعادل
۴۹۷	مسئله‌ها

پیوست الف ثابت‌های فیزیکی ۵۰۳

پیوست ب روش ضرایب لاگرانژ ۵۰۴

پیوست پ محاسبه‌ی انتگرال

۵۰۶ $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$

پیوست ت توابع زتای ریمان ۵۰۷

پیوست ث تعاریف و فرمول‌های

ترمودینامیکی ۵۰۹

کتاب‌شناسی ۵۱۵

پاسخ به مسئله‌های برگزیده ۵۱۷

۴۲۲	مسئله‌ها
-----	----------

فصل ۱۵ تعادل شیمیایی

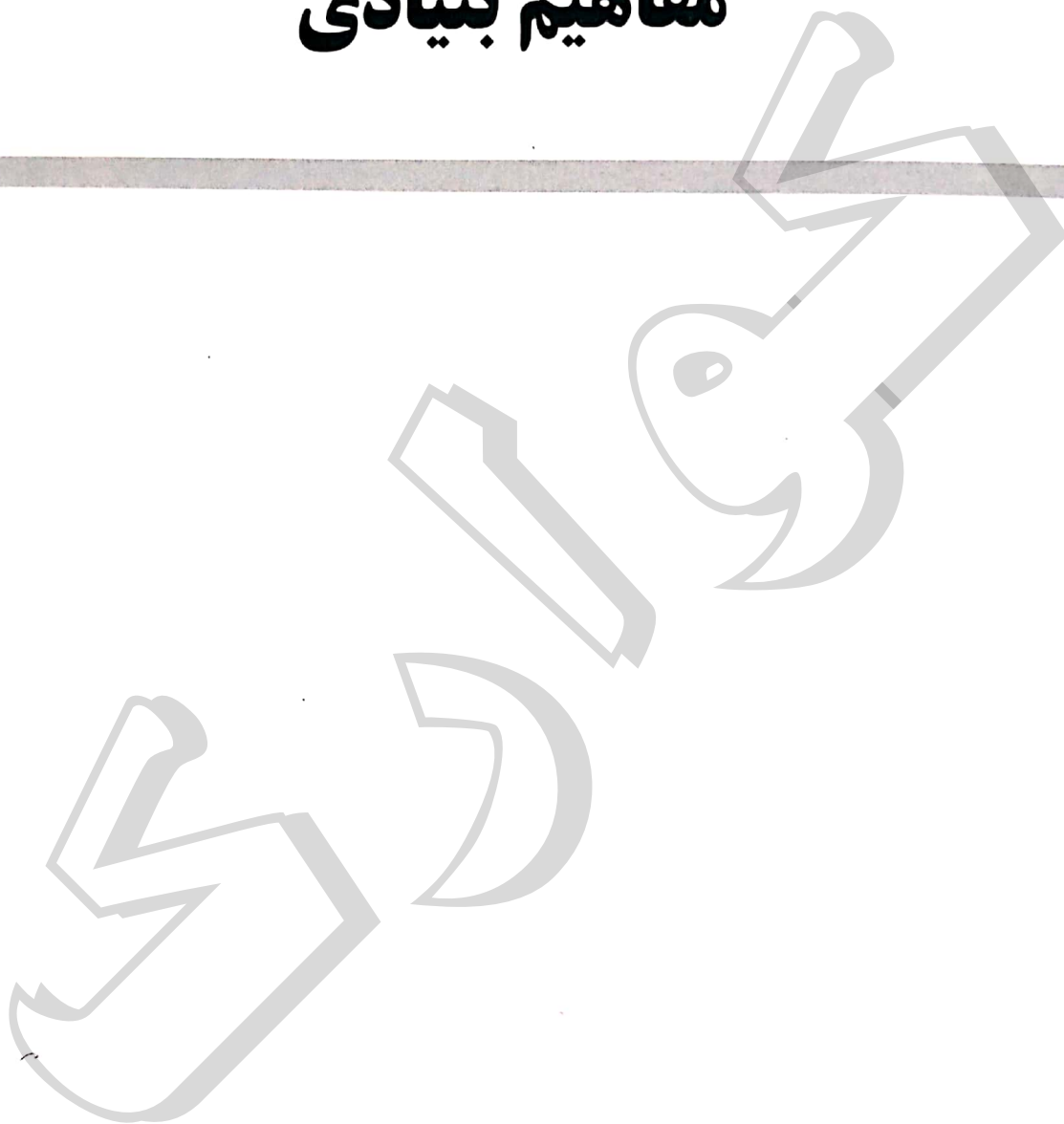
۴۲۵	۱-۱۵ قانون دالتون
۴۲۶	۲-۱۵ غشاء نیمه‌تراوا
۴۲۷	۳-۱۵ قضیه‌ی گیس
۴۲۹	۴-۱۵ آنتروپی مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر
۴۳۱	۵-۱۵ تابع گیس مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر
۴۳۳	۶-۱۵ تعادل شیمیایی
۴۳۴	۷-۱۵ توصیف ترمودینامیک حالت‌های غیرتعادلی
۴۳۶	۸-۱۵ شرایط لازم برای تعادل شیمیایی
۴۳۸	۹-۱۵ شرط لازم برای پایداری مکانیکی
۴۴۰	۱۰-۱۵ معادلات ترمودینامیکی برای یک فاز
۴۴۳	۱۱-۱۵ پتانسیل‌های شیمیایی
۴۴۵	۱۲-۱۵ درجه‌ی واکنش
۴۴۸	۱۳-۱۵ معادله‌ی تعادل واکنش
۴۴۹	مسئله‌ها

فصل ۱۶ واکنش‌های گاز کامل

۴۵۵	۱-۱۶ قانون کنش جرم
۴۵۶	۲-۱۶ تعیین آزمایشگاهی ثابت‌های تعادلی
۴۵۹	۳-۱۶ گرمای واکنش
۴۶۳	۴-۱۶ معادله‌ی نرنست
۴۶۵	۵-۱۶ میل ترکیبی
۴۷۰	۶-۱۶ جابه‌جایی تعادل

بخش ۱

مفاهیم بنیادی



دما و قانون صفرم ترمودینامیک

۱-۱ دیدگاه ماکروسکوپی

مطالعه‌ی هر شاخه‌ی خاصی از علوم طبیعی با جداسازی ناحیه‌ی محدودی از فضا و با بخش کرانمندی از ماده از محیط اطراف آن توسط سطح بسته‌ای موسوم به مرز آغاز می‌شود. ناحیه‌ی درون این مرز اختیاری و آن‌چه که مورد توجه قرار می‌گیرد، دستگاه [سیستم] نام دارد و هرآن‌چه که در بیرون این دستگاه بر چگونگی رفتار آن تأثیر مستقیم دارد، محیط خوانده می‌شود، که خود می‌تواند دستگاهی دیگر باشد. اگر هیچ ماده‌ای مرز را قطع نکند، آن‌گاه دستگاه بسته است، ولی اگر تبدلی از ماده بین دستگاه و محیط وجود داشته باشد، در آن صورت دستگاه باز است.

هرگاه دستگاهی برگزیده شد، قدم بعدی توصیف آن دستگاه برحسب کمیت‌هایی است که به رفتار دستگاه یا برهم‌کنش‌های آن با محیط، و یا هر دو، مرتبط‌اند. در حالت کلی، دو دیدگاه را می‌توان اختیار کرد: دیدگاه ماکروسکوپی و دیدگاه میکروسکوپی. دیدگاه ماکروسکوپی متغیرها یا مشخصه‌هایی از دستگاه را در نظر می‌گیرد که تقریباً در مقیاس انسانی یا بزرگ‌تر است، در حالی که دیدگاه میکروسکوپی متغیرها یا مشخصه‌هایی از دستگاه را در نظر می‌گیرد که تقریباً در مقیاس مولکولی یا کوچک‌تر است.

فرض کنید محتویات سیلندر موتور یک اتومبیل را به عنوان دستگاه اختیار کرده‌ایم. تحلیل شیمیایی نشان می‌دهد که مخلوطی از هیدروکربن‌ها و هوا پیش از احتراق موجود بوده است و پس از احتراق مخلوط، محصولات احتراق را می‌توان برحسب ترکیبات شیمیایی جدید توصیف کرد. بیان مقادیر این ترکیبات شیمیایی، هم جرم و هم ترکیب دستگاه را توصیف می‌کند. هم‌چنین در هر لحظه، دستگاه را می‌توان با تعیین حجم آن، که با حرکت پیستون در سیلندر تغییر می‌کند، توصیف کرد. این حجم را می‌توان به آسانی اندازه گرفت و، در آزمایشگاه، به وسیله‌ی ابزاری که به پیستون متصل شده است، به طور خودکار ثبت کرد. کمیت دیگری که برای توصیف دستگاه لازم است، فشار گازهای داخل سیلندر است. پس از احتراق مخلوط، فشار زیاد است؛ پس از تخلیه‌ی محصولات احتراق، فشار کم است. در آزمایشگاه برای اندازه‌گیری و ثبت تغییرات فشار در حین کار موتور، می‌توان از یک فشارسنج استفاده کرد. سرانجام، یک کمیت دیگر وجود دارد که بدون آن نمی‌توانیم به توصیف دقیقی

از عملکرد ماشین نایل شویم. این کمیت، دما است، و همان‌طور که خواهیم دید، در بسیاری از موارد می‌توان آن را به همان سادگی کمیت‌های دیگر، اندازه‌گیری کرد.

محتویات داخل سیلندر موتور یک اتومبیل را توسط کمیت‌های جرم، ترکیب، حجم، فشار، و دما توصیف کردیم. این کمیت‌ها به مشخصه‌های بزرگ-مقیاس، یا ویژگی‌های انبوهی^۱، دستگاه اشاره دارند و توصیفی ماکروسکوپی ارائه می‌کنند. بنابراین این کمیت‌ها، مختصات ماکروسکوپی خوانده می‌شوند. برای توصیف ماکروسکوپی دستگاهی سوای یک گاز، مانند یک نمک پارامغناطیسی، باید کمیت‌های متفاوتی مشخص شوند؛ اما در حالت کلی، مختصات ماکروسکوپی عموماً دارای ویژگی‌های زیر هستند:

۱. هیچ فرض خاصی در ارتباط با ساختار ماده، میدان‌ها، یا تابش در بر ندارند.
۲. شمار کمی از آن‌ها برای توصیف دستگاه لازم است.
۳. بنیادی هستند، به طوری که کم‌وبیش مستقیماً با حواس ما درک می‌شوند.
۴. عموماً آن‌ها را می‌توان به طور مستقیم اندازه‌گیری کرد.

خلاصه این‌که، توصیف ماکروسکوپی یک دستگاه شامل مشخص کردن چند ویژگی قابل اندازه‌گیری بنیادی آن دستگاه است. بنابراین، ترمودینامیک شاخه‌ای از علوم طبیعی است که با ویژگی‌ها یا مشخصه‌های ماکروسکوپی طبیعت سروکار دارد و همواره شامل مختصه‌ی ماکروسکوپی دما برای هر دستگاه است. حضور دما، ترمودینامیک را از سایر شاخه‌های ماکروسکوپی علوم، از قبیل اپتیک هندسی، مکانیک، یا الکتریسته و مغناطیس متمایز می‌سازد.

۲-۱ دیدگاه میکروسکوپی

دیدگاه میکروسکوپی نتیجه‌ای از پیشرفت شگرف علوم مولکولی، اتمی، و هسته‌ای در صد سال گذشته است. از این منظر، یک دستگاه از تعداد بی‌شمار N ذره تشکیل شده است که هرکدام می‌توانند در دسته‌ای از حالت‌ها با انرژی‌های $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ وجود داشته باشند. فرض می‌شود که این ذرات بر اثر برخورد یا نیرویی حاصل از میدان، با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. دستگاه ذرات را می‌توان منزوی در نظر گرفت و یا، در بعضی وضعیت‌ها، می‌توان فرض کرد که در دسته‌ای از دستگاه‌های مشابه، یا هنگردی^۲ از دستگاه‌ها نهفته‌اند. ریاضیات احتمالات به کار گرفته می‌شود، و فرض می‌شود که حالت تعادلی دستگاه، حالتی است که بیشترین احتمال را دارد. مسئله‌ی اصلی یافتن تعداد ذرات موجود در هر حالت انرژی میکروسکوپی (موسوم به جمعیت حالت‌ها) در هنگام تعادل است. بنابراین، مکانیک آماری شاخه‌ای از علوم طبیعی است که با مشخصه‌های میکروسکوپی طبیعت سروکار دارد.

1. aggregate

2. ensemble: آنسامبل

چون مکانیک آماری به تفصیل در فصل ۱۲ بررسی خواهد شد، لزومی ندارد که در این جا این مبحث را بیشتر دنبال کنیم. با این حال، واضح است که توصیف میکروسکوپی یک دستگاه ویژگی های زیر را در بر دارد:

۱. فرض هایی در ارتباط با ساختار ماده، میدان ها، یا تابش بنا نهاده می شود.
 ۲. برای توصیف دستگاه کمیت های زیادی باید مشخص شوند.
 ۳. این کمیت های مشخص شده معمولاً نه با حواس، بلکه با مدل های ریاضی، درک می شوند.
 ۴. آن ها را نمی توان مستقیماً اندازه گیری کرد، بلکه باید محاسبه شوند.
- کوتاه سخن آن که، توصیف میکروسکوپی یک دستگاه شامل فرض های مختلفی درباره ی ساختار درونی دستگاه و سپس محاسبه ی مشخصه های کل دستگاه است.

۳-۱ مقایسه ی دیدگاه های ماکروسکوپی و میکروسکوپی

گرچه ممکن است این طور به نظر برسد که این دو دیدگاه به طرز مایوس کننده ای متفاوت و ناسازگارند، اما وقتی هر دو دیدگاه برای دستگاه های یکسانی به کار روند، باید به نتیجه ی یکسانی بیانجامند. این دو دیدگاه از آن رو سازگار می شوند که آن چند ویژگی قابل اندازه گیری مستقیم دستگاه که مشخص کردن آن ها به توصیف ماکروسکوپی دستگاه می انجامد، درواقع میانگین هایی از تعداد زیادی از مشخصه های میکروسکوپی در یک دوره ی زمانی هستند. مثلاً کمیت ماکروسکوپی فشار، آهنگ میانگین تغییر تکانه ی خطی ناشی از تعداد زیادی از برخوردهای مولکولی بر واحد سطح است. ولی فشار خاصیتی است که توسط حواس ما ادراک می شود. ما اثرهای فشار را حس می کنیم. فشار خیلی پیش از آن که فیزیکدان ها به این باور برسند که ناشی از برخوردهای مولکولی است، آزموده، اندازه گیری و مورد استفاده قرار گرفته بود. اگر نظریه ی مولکولی تغییر کند، مثلاً بر اثر نتایج حاصل از آشوب، مفهوم فشار همچنان باقی می ماند و همان چیزی خواهد بود که همه ی انسان های معمولی درک می کنند. این چند کمیت ماکروسکوپی قابل اندازه گیری به همان اندازه ی حس های ما قابل اطمینان هستند. آن ها مادامی که حس های ما همین گونه باقی بمانند و یا به اشتباه نیفتند، بدون تغییر باقی می مانند. در این جا است که تمایز مهمی بین دیدگاه های ماکروسکوپی و میکروسکوپی وجود دارد. دیدگاه میکروسکوپی بسیار فراتر از حس ها و بسیاری از تجارب مستقیم ما می رود. این دیدگاه ساختار میکروسکوپی ذره ها، حرکت آن ها، حالت های انرژی آن ها، برهم کنش های آن ها و غیره را مسلم فرض می گیرد، و سپس به محاسبه ی کمیت های قابل اندازه گیری می پردازد. دیدگاه میکروسکوپی چندین بار تغییر کرده است، و ما هرگز نمی توانیم فرض های آن را مسلم بشماریم مگر آن که برخی از نتایج مبتنی بر این فرضیات را با نتایج مشابه حاصل از دیدگاه ماکروسکوپی که مبتنی بر اثبات تجربی است، مقایسه کرده باشیم. به عبارت دیگر، هرگاه در پی یافتن واقعیت فیزیکی نتیجه ی یک محاسبه ی میکروسکوپی هستیم، به عنوان راهنما به دیدگاه ماکروسکوپی می نگریم.

ترمودینامیک در سرتاسر تاریخچه‌ی خود همواره در پی قوانین کلی، رابطه‌ها، و راه‌کارهایی برای درک پدیده‌های ماکروسکوپی وابسته به دما بوده است. چون ترمودینامیک هیچ فرضی در مورد ساختار میکروسکوپی مواد نمی‌گذارد، با نقض انواع مدل‌های کلاسیکی و کوانتومی میکروسکوپی ساده در مکانیک آماری، ابطال نشده است.

۴-۱ گستره‌ی ترمودینامیک

تا این جا تأکید کرده‌ایم که توصیف مشخصه‌های بزرگ-مقیاس یک دستگاه توسط تعدادی از ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری آن، که کم‌ویش مستقیماً با حواس ما ادراک می‌شوند، مبنای یک توصیف ماکروسکوپی است. چنین توصیف‌هایی، از لحاظ تاریخی، نقطه‌ی آغاز همه‌ی کاوشگری‌ها در تمام شاخه‌های علوم طبیعی بوده است. مثلاً در مورد مکانیک جسم صلب، دیدگاه ماکروسکوپی را اختیار می‌کنیم که در آن فقط جنبه‌های خارجی جسم صلب مورد نظر است. مکان مرکز جرم آن نسبت به محورهای مختصات در زمانی خاص مشخص می‌شود. مکان و زمان و ترکیبی از آن دو، مثلاً سرعت، برخی از کمیت‌های ماکروسکوپی مورد استفاده در مکانیک کلاسیک را بنا می‌سازند و مختصات مکانیکی خوانده می‌شوند. مختصات مکانیکی برای تعیین انرژی‌های پتانسیل و جنبشی جسمی به صورت یکپارچه به کار می‌روند. این دو نوع انرژی، انرژی خارجی یا مکانیکی جسم صلب را تشکیل می‌دهند. هدف مکانیک یافتن چنین رابطه‌هایی بین مختصات مکان و زمان است، به طوری که با قوانین نیوتون برای حرکت سازگار باشند.

ولی در ترمودینامیک، توجه ما به درون دستگاه است. دیدگاه ماکروسکوپی اختیار می‌شود، و تأکید بر آن دسته از کمیت‌های ماکروسکوپی است که رابطه‌ای با حالت درونی دستگاه داشته باشند. این بر عهده‌ی آزمایش است که کمیت‌هایی را که مناسب توصیف چنین حالت درونی‌ای هستند، تعیین کنند. کمیت‌های ماکروسکوپی، شامل دما، که به حالت درونی دستگاه ارتباط دارند، مختصات ترمودینامیکی خوانده می‌شوند. چنین مختصاتی برای تعیین انرژی درونی دستگاه به کار می‌روند. هدف ترمودینامیک یافتن روابطی کلی بین این مختصات ترمودینامیکی است، به طوری که با قوانین اساسی ترمودینامیک سازگار باشند.

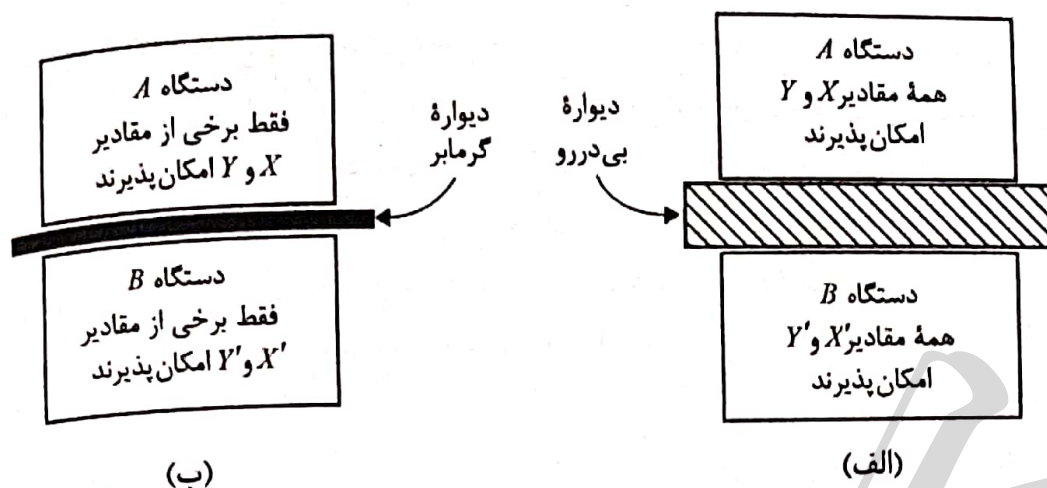
دستگاهی که بتوان آن را بر حسب کمیت‌های ترمودینامیکی توصیف کرد، دستگاه ترمودینامیکی خوانده می‌شود. در مهندسی، دستگاه‌های مهم عبارت‌اند از گاز، مثل هوا؛ بخار، مثل بخار گاز؛ مخلوط، مثل بخار بنزین و هوا؛ و بخار در تماس با مایع خود، مثل فریون مایع و تبخیر شده. ترمودینامیک شیمیایی با این دستگاه‌ها و نیز با واکنش‌های شیمیایی، فیلم‌های سطحی و پیل‌های الکتریکی سروکار دارد. ترمودینامیک فیزیکی افزون بر موارد فوق شامل دستگاه‌هایی مانند مقاومت‌های سیمی، خازن‌های الکتریکی، و مواد مغناطیسی می‌شود.

۱-۵ تعادل گرمایی و قانون صفرم

تا این جا دیدیم که توصیف ماکروسکوپی یک مخلوط گازی را می توان با مشخص کردن کمیت هایی مانند ترکیب، جرم، فشار، و حجم تعیین کرد. آخرین کمیتی که در بخش ۱-۱ معرفی شد، دما بود که از آن شناخت و درکی شهودی دارید. این بخش با شرح و بسط تحلیلی کمیت دما آغاز می شود. نشان می دهد که برای یک ترکیب معین و برای یک جرم و دمای ثابت، فشار و حجم گاز ممکن است مقادیر بسیار متفاوتی داشته باشند. به عبارت دیگر، فشار و حجم مختصات مستقلی هستند که البته با معادله ای ساده ای، به نام قانون بویل، به هم مربوطند.

اخیراً آزمایش نشان داده است که برای سیمی با جرم ثابت، کشش و طول کمیت های مستقلی هستند، در حالی که، در مورد یک فیلم سطحی، کشش سطحی و مساحت می توانند به طور مستقلی تغییر کنند. برخی از دستگاه ها که در نگاه اول بسیار پیچیده به نظر می رسند، مانند یک پیل الکتریکی با دو الکترود متفاوت و یک الکترولیت، را نیز می توان صرفاً به کمک دو مختصه ی مستقل توصیف کرد. از طرف دیگر، برای دستگاه های ترمودینامیکی که از چند بخش همگن تشکیل شده اند، لازم است برای هر بخش همگن دو مختصه ی مستقل مشخص شوند. جزئیات دستگاه های ترمودینامیکی مختلف و مختصات ترمودینامیکی آن ها، در فصل ۲ ارائه خواهد شد. در این جا، برای ساده کردن بحث خود، فقط دستگاه هایی با جرم و ترکیب ثابت را در نظر می گیریم که برای توصیف هر یک فقط یک جفت مختصه ی مستقل لازم است. این کار ضمن کاهش قابل توجه ای در بحث، از شمول آن چندان نمی کاهد. برای اشاره به هر دستگاه نامشخص، از نمادهای X و Y برای جفت مختصه ی مستقل استفاده می کنیم، که نماد X اشاره به یک نیروی تعمیم یافته (مثلاً فشار گاز) و نماد Y اشاره به یک جابه جایی تعمیم یافته (مثلاً حجم گاز) دارد.

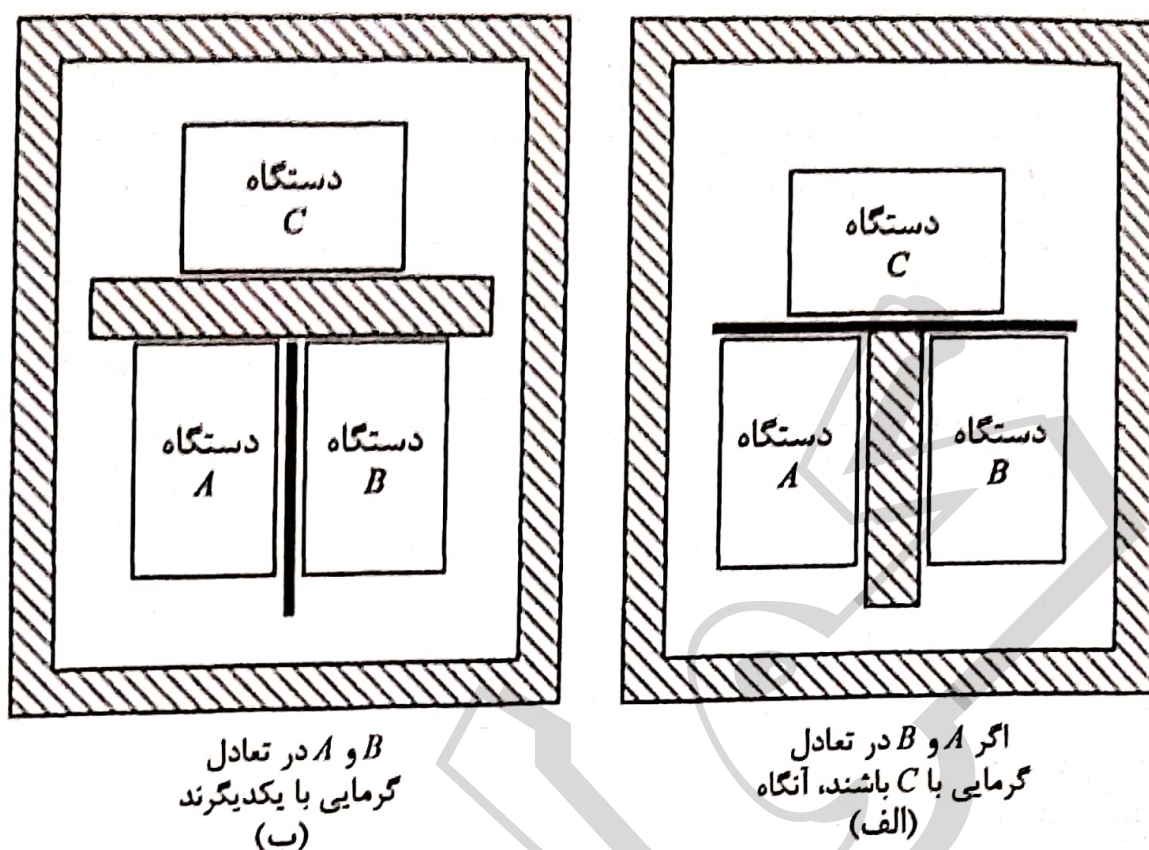
به حالتی از دستگاه که در آن مختصات X و Y مقادیر مشخصی دارند و تا مادامی که شرایط خارجی تغییر نکرده ثابت باقی می مانند، حالت تعادل گفته می شود. آزمایش نشان می دهد که وجود یک حالت تعادل در دستگاه بستگی به همجواری با دستگاه های دیگر و جنس و ماهیت مرز یا دیواره ای دارد که دستگاه های مختلف را از هم جدا می کند. در حالت آرمانی، گفته می شود که دیواره ها بی دررو یا گرمابر هستند. اگر دیواره ای بی دررو باشد [شکل ۱-۱ (الف) را ببینید]، حالت تعادل برای دستگاه A ممکن است در کنار حالت تعادل برای دستگاه B به ازای هر مقدار قابل حصول برای چهار کمیت X, Y, X', Y' وجود داشته باشد - فقط مشروط بر آن که دیوار بتواند تنش حاصل از اختلاف بین دو دسته مختصات را تحمل کند. لایه های ضخیم چوب، بتون، آزیست، نمد، پلی سترین و نیز دیواره ی دو جداره ی فلاسک ها، به ترتیب تقریب های تجربی بهتری برای دیواره های بی دررو هستند.



شکل ۱-۱ ویژگی های دیواره های (الف) بی دررو و (ب) گرمایر.

اگر دو دستگاه A و B با دیواره ای گرمایر از هم جدا شده باشند [شکل ۱-۱ (ب) را ببینید]، مقادیر Y ، X و Y' و X' خود به خود آن قدر تغییر می کنند تا یک حالت تعادل برای این دستگاه مرکب حاصل شود. در آن صورت گفته می شود که دو دستگاه در تعادل گرمایی با یکدیگر هستند. متداول ترین نوع دیواره ی گرمایر آزمایشگاهی، یک ورقه ی فلزی نازک است. تعادل گرمایی حالتی است که دو (یا چند) دستگاه، که با مقادیر محدود مختصاتشان مشخص شده اند، پس از آن که توسط یک دیواره ی گرمایر در تماس با یکدیگر قرار گرفتند، به آن می رسند. برخلاف دیواره ی گرمایر، یک دیواره ی بی دررو مانع از تماس دو دستگاه با یکدیگر و رسیدن به تعادل گرمایی می گردد. گرچه هنوز مفهوم گرما را معرفی نکرده ایم، می توان گفت که یک دیواره ی گرمایر مرزی است که از طریق آن گرما از یک دستگاه به دستگاهی دیگر منتقل می شود، در حالی که هم چنان مانع از انتقال ماده می گردد. یک دیواره ی بی دررو آرمانی، گرما را انتقال نمی دهد.

دو دستگاه A و B را در نظر بگیرید که توسط یک دیواره ی بی دررو از یکدیگر جدا شده اند، در حالی که همزمان از طریق دیواره هایی گرمایر با دستگاه سوم C در تماس اند، و کل مجموعه توسط دیواره ی بی درروی مطابق شکل ۱-۲ (الف) در بر گرفته شده است. آزمایش نشان می دهد که این دو دستگاه به تعادل گرمایی با دستگاه سوم خواهند رسید. اگر آن گاه دیواره ی بی دررو حائل بین A و B با یک دیواره ی گرمایر جایگزین شود هیچ تغییری رخ نخواهد داد، همان طور که اگر دیواره ی حائل بین C و دو دستگاه A و B با یک دیواره ی بی دررو جایگزین شود [شکل ۱-۲ (ب)]. ولی اگر به جای این که بگذاریم هر دو دستگاه A و B همزمان با دستگاه C به تعادل برسند، نخست تعادل را بین A و C ، و سپس بین B و C برقرار کنیم (حالت دستگاه C در هر دو وضعیت یکسان است)، در این صورت وقتی A و B از طریق دیواره ی گرمایر در تماس قرار می گیرند، آن ها در تعادل گرمایی با یکدیگر خواهند بود. از عبارت "دو دستگاه در تعادل گرمایی هستند" به این مفهوم نیز استفاده می کنیم که دو دستگاه در حالت هایی هستند که اگر از طریق یک دیواره ی گرمایر به هم متصل بودند، دستگاه مرکب در تعادل گرمایی می بود.



شکل ۱-۲ قانون صفرم ترمودینامیک (دیواره‌های بی‌دررو با هاشور و دیواره‌های گرمابر با خط پررنگ مشخص شده‌اند)

این واقعیت‌های تجربی را می‌توان به اختصار در این جمله بیان کرد: دو دستگاه که در تعادل گرمایی با دستگاه سومی هستند، خود در تعادل گرمایی با یکدیگرند. بنا به پیشنهاد رالف فاولر^۱، این اصل موضوعی تعادل گرمایی به عنوان قانون صفرم ترمودینامیک شمرده شده است. این اصل مبنایی برای تعریف دما و برای استفاده از دماسنج‌ها فراهم می‌آورد.

دلیل این که اصل موضوعی تعادل گرمایی به جای قانون اول، به نام قانون صفرم، خوانده می‌شود، به سیر تاریخی درک نظم منطقی قوانین ترمودینامیک بازمی‌گردد. قانون اول ترمودینامیک که پایداری انرژی، مشتمل بر دما، را بنا می‌نهد، با استفاده از جمع‌آوری داده‌های آزمایشگاهی جیمز پرسکات ژول^۲ (۱۸۴۹-۱۸۴۲) و اندیشه‌های ژولیوس مایر^۳ (۱۸۴۲)، توسط هرمان هلمهولتز^۴ و ویلیام تامسون^۵ (و بعداً لرد کلوین^۶ شد) به دقت فرمول‌بندی شد. قانون دوم ترمودینامیک پیشتر (۱۸۲۴) بر مبنای مطالعات سدی کارنو^۷ در مورد ماشین‌های بخار وضع شده بود. به طور منطقی، اصل کارنو باید در پی قانون اول بیاید، زیرا این قانون قید و محدودیت‌هایی بر روش‌های انتقال انرژی می‌گذارد، که در عین

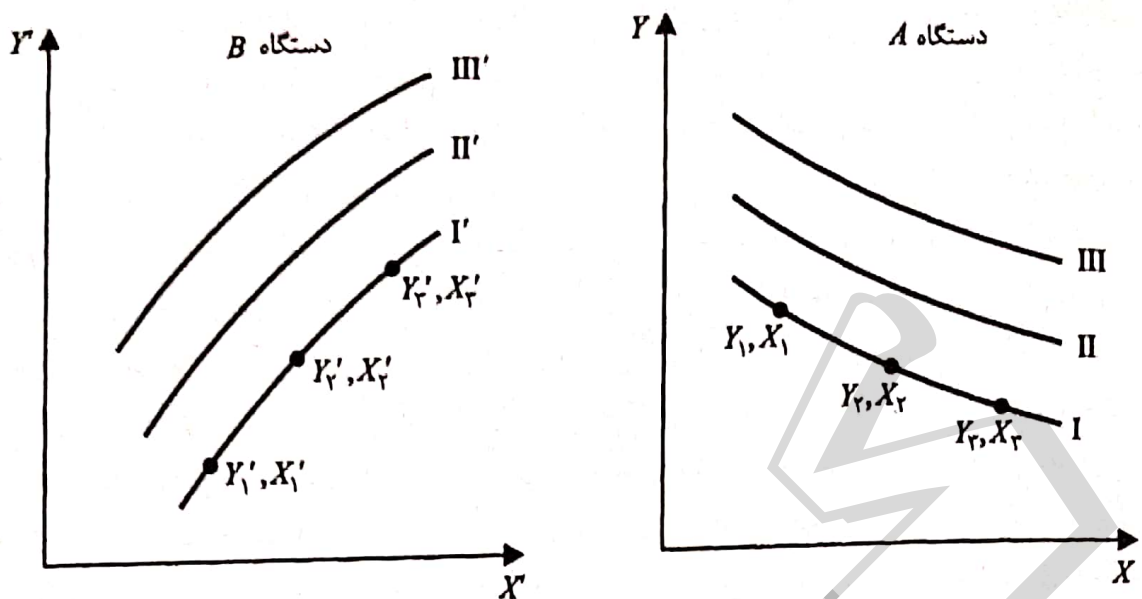
1. Ralph Fowler
2. Jame Prescott Joule
3. Julius Mayer
4. Hermann Helmholtz
5. William Thomson
6. Lord Kelvin
7. Sadi Carnot

حال انرژی هم چنان باید پایسته نیز بماند. چون اصول موضوعه ترمودینامیک پیشتر بنا شده بود، فاوئر (۱۹۳۱) دریافت که تعادل گرمایی باید پیش از بیان قانون اول تعریف شود. با توجه به عدم امکان تغییر شماره‌ی دو قانون ترمودینامیک که پیشتر بنا نهاده شده بود، فاوئر مجبور شد "صفر" را به عنوان عدد این قانون اختیار کند. بعید به نظر می‌رسد که تحولات آتی به احتمال وجود قانون "منفی صفرم" ترمودینامیک بیانجامد.

۶-۱ مفهوم دما

مفهوم دما بسته به فهم و برداشت ما و سطح انتزاع این مفهوم متفاوت است. در فهم انسانی آن، دما معیاری از گرمی یک جسم معین است که توسط انسان حس می‌شود. با وجود این که از سردی نیز عموماً برای توصیف برخی از دماها استفاده می‌شود، ما ترجیح می‌دهیم بنا به استدلال‌های مکانیک آماری از واژه‌ی "سردی" استفاده نکنیم. در دیدگاه میکروسکوپی، دما به اغتشاش، ارتعاش، یا حرکت ذرات سازنده‌ی جسم مربوط می‌شود. از این رو، سردی به معنی "نبود گرمی" است. برای اجتناب از ابهام و پیچیدگی، پیشنهاد شده است که از واژه‌ی "سردی" استفاده نشود و مفهوم دما به عنوان درجه‌ی گرمی یک جسم بالای گرمی صفر در نظر گرفته شود.

فهم علمی مفهوم دما مبتنی بر تعادل گرمایی است، که در قانون صفرم ترمودینامیک بنا نهاده می‌شود. دستگاه A را در حالت X_1, Y_1 در نظر بگیرید که در تعادل گرمایی با دستگاه B در حالت X'_1, Y'_1 است. اگر دستگاه A برداشته شود و حالت آن تغییر کند، حالت دوم X_2, Y_2 بی‌یافت خواهد شد که در آن با حالت اولیه X'_1, Y'_1 دستگاه B در تعادل است. آزمایش نشان می‌دهد مجموعه حالت‌هایی - مانند $X_1, Y_1; X_2, Y_2; X_3, Y_3$ - وجود دارند که هر کدام با همان حالت X'_1, Y'_1 دستگاه B در تعادل گرمایی هستند، و همه‌ی آن‌ها بنا بر قانون صفرم، در تعادل گرمایی با یکدیگرند. فرض خواهیم کرد همه‌ی چنین حالت‌هایی، وقتی روی یک نمودار $X - Y$ رسم شوند، بر یک منحنی مانند منحنی I در شکل ۳-۱ قرار خواهند گرفت، که ما آن را همدم خواهیم نامید. یک همدم، مکان هندسی همه‌ی نقاطی است که حالت‌هایی را نشان می‌دهند که در آن یک دستگاه در تعادل گرمایی با حالتی از دستگاهی دیگر است. ما هیچ فرضی در مورد پیوستگی یک همدم قائل نمی‌شویم، گرچه آزمایش‌ها بر روی دستگاه‌های ساده نشان می‌دهد که معمولاً دست‌کم بخشی از یک همدم، منحنی‌ای پیوسته است.



شکل ۳-۱ همدمای دو دستگاه مختلف.

به همین ترتیب، درخصوص دستگاه B دسته حالت‌هایی - مانند $X_1', Y_1'; X_2', Y_2'; X_3', Y_3'$ - را می‌یابیم که همگی در تعادل گرمایی با یک حالت (X_1, Y_1) دستگاه A، و بنابراین در تعادل گرمایی با یکدیگرند. این حالت‌ها روی نمودار $X'-Y'$ شکل ۳-۱ رسم شده‌اند و بر همدمای I' قرار دارند. از قانون صفرم نتیجه می‌شود که همه‌ی حالت‌های واقع بر همدمای I دستگاه A در تعادل گرمایی با همه‌ی حالت‌های واقع بر همدمای I' دستگاه B است. منحنی‌های I و I' را همدمای متناظر دو دستگاه می‌نامیم.

اگر آزمایش‌های فوق با شرایط آغازین متفاوتی تکرار شوند، ممکن است دسته حالت‌های دیگری از دستگاه A واقع بر منحنی II به دست آیند که هریک از آن‌ها در تعادل گرمایی با هر حالت دستگاه B واقع بر منحنی II' هستند. به این ترتیب، می‌توان تیره‌ای از همدمای I, II, III و غیره از دستگاه A و تیره‌ی متناظر I', II', III' و غیره از دستگاه B را پیدا کرد. وانگهی، با به‌کارگیری پی‌درپی قانون صفرم، می‌توان همدمای متناظر دستگاه‌های دیگری مانند C، D، و غیره را نیز به دست آورد.

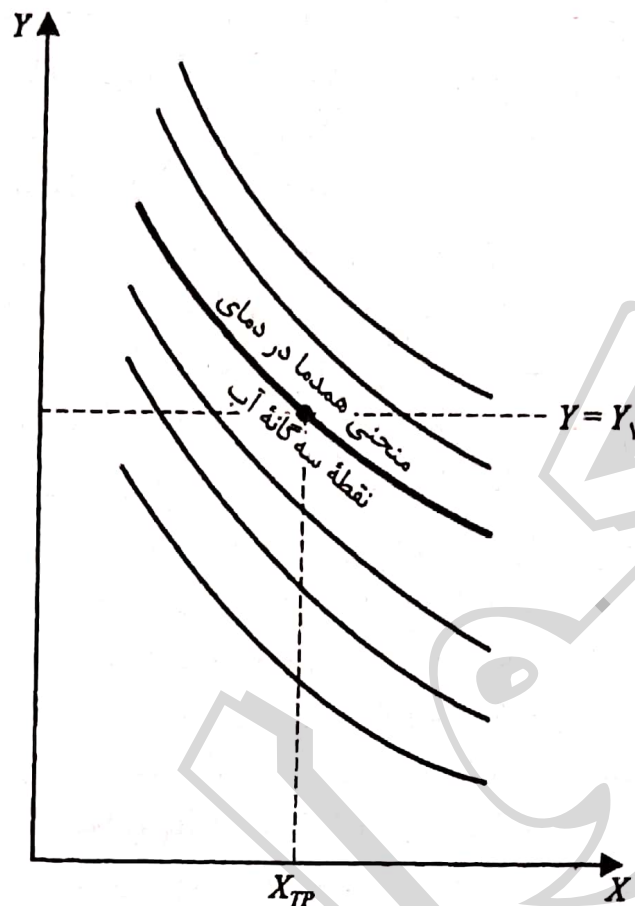
همه‌ی حالت‌های همدمای متناظر تمام دستگاه‌ها وجه اشتراکی دارند و آن این است که آن‌ها در تعادل گرمایی با یکدیگرند. می‌توان گفت که در این حالت‌ها، دستگاه‌ها خودشان دارای ویژگی‌ای هستند که تعادل گرمایی آن‌ها را با یکدیگر تضمین می‌کند. ما این ویژگی را دما می‌نامیم. دمای یک دستگاه ویژگی است که تعیین می‌کند آیا یک دستگاه در تعادل گرمایی با دستگاه‌های دیگر هست یا خیر.

خصلت نرده‌ای دما را می‌توان بر مبنای قانون صفرم ترمودینامیک تحقیق کرد. برای آن‌که دستگاه‌های A و B در تعادل گرمایی باشند، تمام آن‌چه که لازم داریم آن است که A و B هر دو در تعادل گرمایی با C باشند. این بر فرض برای تعادل مکانیکی جامدات بلورین کثسان برقرار نیست؛ خصلت تانسوری تنش در دو جسم بلوری به این معنی است که این دو جسم ضرورتاً لازم نیست که در تعادل مکانیکی با یکدیگر باشند، صرفاً به این دلیل که در تعادل گرمایی با جسم سومی هستند.

چون دما یک کمیت نرده‌ای است، دمای همه‌ی دستگاه‌های در حال تعادل را می‌توان با یک عدد مشخص کرد. ایجاد یک مقیاس دمایی، صرفاً اختیار یک مجموعه قواعد برای اختصاص یک عدد به یک دسته همدماهای متناظر، و عددی متفاوت به دسته همدماهای متناظر دیگر است. وقتی این انجام گرفت، شرط لازم و کافی برای تعادل گرمایی بین دو دستگاه آن است که دمای یکسانی داشته باشند. هم‌چنین، هرگاه دماها متفاوت باشند، می‌توانیم مطمئن باشیم که دستگاه‌ها در تعادل گرمایی نیستند. برای آن‌که تعیین کنیم آیا دو ظرف آب در تعادل با یکدیگرند، لازم نیست آن‌ها را از طریق یک دیواره‌ی گرمابر با یکدیگر تماس دهیم و بینیم آیا ویژگی‌های آن‌ها با زمان تغییر می‌کند یا خیر. به جای این کار، یک لوله‌ی شیشه‌ای موئین بی‌نشانه را که با جیوه پر شده است (دستگاه A) در ظرف اول (دستگاه B) قرار می‌دهیم. اندکی بعد، یک ویژگی این وسیله، مثلاً ارتفاع ستون جیوه، به سکون می‌رسد، آن‌گاه، طبق تعریف، وسیله همان دمای آب ظرف اول را خواهد داشت. همین کار با ظرف آب دیگر (دستگاه C) تکرار می‌شود. اگر ارتفاع ستون‌های جیوه یکسان باشد، در آن صورت دماهای B و C برابر است. افزون بر این، آزمایش نشان می‌دهد که اگر اکنون دو ظرف در تماس با یکدیگر قرار گیرند، هیچ تغییری در ویژگی‌های آن‌ها ایجاد نمی‌شود. توجه کنید که لازم نیست لوله‌ی شیشه‌ای موئین پر شده با جیوه هیچ مقیاسی داشته باشد؛ تنها الزام آن است که ارتفاع جیوه در دو آزمایش باید یکسان باشد. چنین وسیله‌ای، یک دمانگار است که فقط برابری دما را برای همدماهای متناظر دستگاه‌ها نشان می‌دهد. برای اختصاص یک مقدار عددی به دما، آزمایش‌هایی را بر یک دستگاه معیار انجام می‌دهیم.

۷-۱ دماسنج‌ها و اندازه‌گیری دما

برای ایجاد یک مقیاس تجربی دما، دستگاهی با مختصات X و Y را به عنوان معیار، که آن را دماسنج می‌نامیم، برمی‌گزینیم و مجموعه قواعدی را برای اختصاص یک مقدار عددی به دمای مربوط به هریک از همدماهای آن اختیار می‌کنیم. به هر دستگاه دیگری که در تعادل گرمایی با دماسنج باشد، همین عدد را به دما تخصیص می‌دهیم. ساده‌ترین روش آن است که یک مسیر مناسب در صفحه $X-Y$ برگزینیم، مانند آن‌چه که در شکل ۷-۱ با خط چین $Y=Y_1$ نشان داده شده است، که همدماهای را در نقاطی قطع می‌کند که هر کدام مختصه‌ی Y یکسان، ولی مختصه‌ی X متفاوت دارند. در این صورت، دمای مربوط به هر همدمای تابع سهل‌الوصولی از X در آن نقطه‌ی تقاطع خواهد بود. مختصه‌ی X ویژگی دماسنجی خوانده می‌شود و شکل تابع دماسنجی $\theta(X)$ ، مقیاس تجربی دما را تعیین می‌کند. انواع مختلفی دماسنج با ویژگی دماسنجی مربوط به خود وجود دارد که شش نوع از انواع امروزی آن‌ها در جدول ۷-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۴ ایجاد یک مقیاس دما متضمن اختصاص مقادیر عددی به همدماهای یک دستگاه معیار انتخابی (دماسنج) است.

فرض کنید X نماد اختصاری هریک از ویژگی‌های دماسنجی است که در جدول ۱-۱ فهرست شده است، و می‌خواهیم به طور اختصاری مقیاس دما را طوری تعریف کنیم که دمای تجربی θ مستقیماً متناسب با X باشد. انتخاب اختصاری یک تابع خطی که مقیاس دما را تغییر نمی‌دهد، نخستین بار در دماسنج‌های جیوه‌ای استفاده شد. بنابراین، دمای مشترک بین دماسنج و همه‌ی دستگاه‌هایی که با آن در تعادل گرمایی هستند را می‌توان به صورت تابع زیر در نظر گرفت.

$$\theta(X) = aX \quad (Y \text{ ثابت}) \quad (1-1)$$

جدول ۱-۱ دماسنج‌ها و ویژگی‌های دماسنجی

نماد	ویژگی دماسنجی	دماسنج
P	فشار	گازی (حجم ثابت)
R'	مقاومت الکتریکی	مقاومت پلاتینی (کشش ثابت)
$\mathcal{E}$	نیروی محرکه‌ی الکتریکی گرمایی	ترموکوپل (کشش ثابت)
P	فشار	بخار هلیوم (اشباع شده)
χ	پذیرفتاری مغناطیسی	نمک پارامغناطیسی
R_{bb}	گسیل تابشی	تابش حجم سیاه

که در آن a یک ثابت اختیاری است. توجه کنید وقتی مختصه‌ی X به صفر می‌رسد، دما نیز به صفر می‌رسد، زیرا هیچ ثابت دلخواهی به تابع افزوده نشده است. درواقع، تابع خطی معادله‌ی (۱-۱) یک

مقیاس دمایی مطلق را نیز، مانند مقیاس کلون یا مقیاس رانکین، معرفی می‌کند. هم‌چنین باید توجه کرد که وقتی این رابطه‌ی اختیاری برای انواع مختلف دماسنج‌ها و حتی برای دستگاه‌های مختلفی از نوعی یکسان، مانند دماسنج‌های هیدروژنی یا نیتروژنی حجم ثابت، به کار برده می‌شود، معمولاً مقیاس‌های دمایی تجربی متفاوتی را به دست می‌دهد. بنابراین در نهایت مجبوریم، چه به طور اختیاری و چه به روشی منطقی، یک نوع دماسنج، مثلاً دماسنج گازی حجم ثابت، و یک دستگاه خاص، مثلاً گاز هیدروژن، را به عنوان وسیله‌ی دماسنجی معیار انتخاب کنیم، که همان روشی است که نخستین مقیاس بین‌المللی دما بر مبنای آن در سال ۱۸۸۷ بنا نهاده شد. اما بدون توجه به این که چه معیاری انتخاب شده است، مقدار ضریب a در معادله‌ی (۱-۱) باید تعیین شود؛ فقط در این صورت است که یک رابطه‌ی عددی بین دمای تجربی $\theta(X)$ و ویژگی دماسنجی X خواهیم داشت.

معادله‌ی (۱-۱)، در حالت کلی، برای دماسنجی به کار می‌رود که در تماس با دستگاهی است که دمای $\theta(X)$ آن باید اندازه‌گیری شود. بنابراین، این معادله وقتی به کار می‌رود که دماسنج در تماس با یک دستگاه معیار قرار گیرد که در یک حالت تجدیدپذیر به دلخواه اختیار شده است. این حالت از دستگاهی معیار که به دلخواه انتخاب شده است، یک نقطه‌ی ثابت خوانده می‌شود، که به معنی دمای ثابت است. نقطه‌ی ثابت، یک دمای مرجع را برای تعیین مقیاس‌های دمایی فراهم می‌سازد.

تا پیش از سال ۱۹۵۴، مقیاس دمای متری بین‌المللی، سلسیوس بود، که مقیاس مبتنی بر بازه‌ی دمایی بین دو نقطه‌ی ثابت است: (۱) دمایی که در آن یخ خالص در تعادل با آب مایع اشباع شده از هوا در فشار جو متعارف است (نقطه‌ی یخ)؛ و (۲) دمای تعادل بین آب خالص و بخار خالص در فشار جو متعارف (نقطه‌ی بخار آب). به بازه‌ی دمایی بین این دو نقطه‌ی ثابت، ۱۰۰ "درجه" (گرمی) اختصاص داده می‌شود که به اختصار 100°C خوانده می‌شود. تلاش‌های فراوانی برای اندازه‌گیری دمای نقطه‌ی یخ با دقت بالا صورت گرفته بودند که هیچ‌یک موفقیت‌آمیز نبود. مشکل اساسی رسیدن به تعادلی بین آب اشباع شده از هوا و یخ خالص بود. وقتی یخ ذوب می‌شود، در احاطه‌ی آب خالصی قرار می‌گیرد که مانع از تماس کامل بین یخ و آب اشباع شده از هوا می‌شود. تلاش‌ها برای اندازه‌گیری نقطه‌ی بخار آب نیز مشکلاتی در پی داشته است، زیرا دمای نقطه‌ی بخار آب حساسیت زیادی به فشار دارد.

در سال ۱۹۵۴، یک تک نقطه‌ی ثابت به عنوان مبنایی برای یک مقیاس دمایی بین‌المللی جدید، به نام مقیاس کلون، برگزیده شد. حالتی که در آن یخ، آب مایع و بخار آب باهم در تعادل قرار دارند، موسوم به نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، یک دمای مرجع معیار را فراهم می‌سازد، به دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، که آن را می‌توان با دقتی بسیار بالا و به گونه‌ای تکرارپذیر اندازه گرفت، مقدار 273.16 کلون، برابر 0.01°C ، اختصاص داده شده تا بزرگی یک واحد دما تغییر نکند. توجه کنید که واژه‌ی "درجه" از مقیاس کلون کنار گذاشته شده و بنابراین دمای نقطه‌ی سه‌گانه به اختصار 273.16 K نوشته می‌شود.

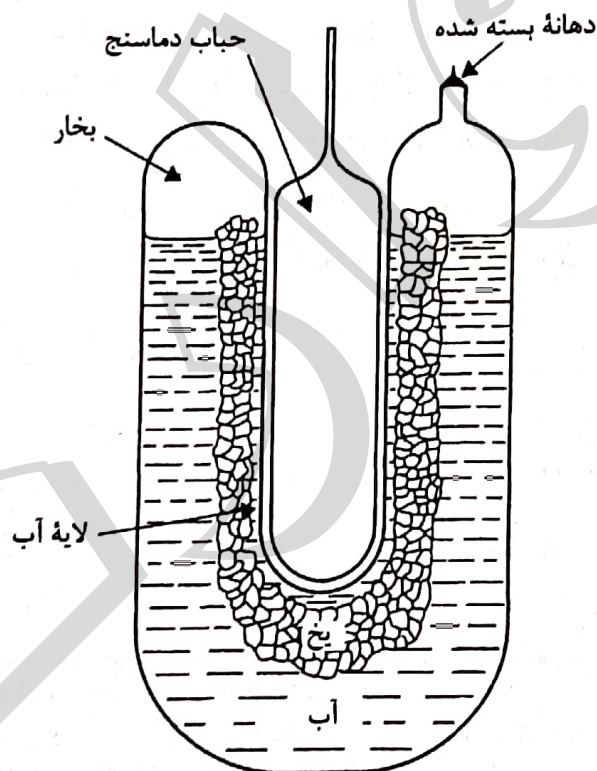
اکنون می‌توانیم معادله‌ی (۱-۱) را برای محاسبه‌ی ضریب a حل کنیم:

$$a = \frac{273.16 K}{X_{TP}} \quad (2-1)$$

که در آن شاخص پایین TP ، مقدار ویژگی دماسنجی X_{TP} را صریحاً به نقطه‌ی سه‌گانه مربوط می‌کند. با توجه به معادله‌ی (۲-۱)، معادله‌ی کلی (۱-۱) را می‌توان چنین نوشت

$$\theta(X) = 273.16 K \frac{X}{X_{TP}} \quad (Y \text{ ثابت}) \quad (3-1)$$

دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، نقطه‌ی ثابت معیار دماسنجی است. برای دست یافتن به نقطه‌ی سه‌گانه، آبی با درجه‌ی خلوص بالا را که اصولاً همان ترکیب ایزوتوپی آب دریا را دارد در ظرفی که طرح آن در شکل ۵-۱ نشان داده است، تقطیر می‌کنند. وقتی همه‌ی هوا تخلیه شد، دهانه‌ی ظرف را می‌بندند، با استفاده از یک مخلوط سرمازا در چاهک داخلی، یک لایه‌ی یخ به دور چاهک تشکیل می‌شود. وقتی مخلوط سرمازا با حباب دماسنج جایگزین شود، لایه‌ی نازک یخ اطراف آن، ذوب می‌شود. تا زمانی که فازهای جامد، مایع، و بخار در تعادل با یکدیگرند، دستگاه در نقطه‌ی سه‌گانه قرار دارد.



شکل ۵-۱ سلول نقطه‌ی سه‌گانه

۸-۱ مقایسه‌ی دماسنج‌ها

با به‌کار بستن اصولی که در پاراگراف‌های قبل بیان شد برای سه دماسنج نخستین که در جدول ۱-۱ آمده است، سه روش مختلف برای اندازه‌گیری دما داریم. براین اساس، برای گازی در حجم ثابت داریم

$$\theta(P) = 273/16 K \frac{P}{P_{TP}} \quad (V \text{ ثابت}) \quad (11-3)$$

برای یک مقاومت سیمی پلاتینی داریم

$$\theta(R') = 273/16 K \frac{R'}{R'_{TP}}$$

و برای یک ترموکوپل

$$\theta(\mathcal{E}) = 273/16 K \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{TP}}$$

اکنون، یک رشته آزمون را در نظر بگیرید که در آن‌ها دمای یک دستگاه معلوم به‌طور همزمان با هریک از این سه دماسنج اندازه‌گیری می‌شود. چنین مقایسه‌ای در جدول ۱-۲ نشان داده شده است، که در آن دماسنج گازی حجم ثابت در فشار بالا و فشار پایین استفاده شده است. حروف NBP مخفف عبارت انگلیسی *normal boiling point* به معنی نقطه‌ی جوش طبیعی است، که در آن واژه‌ی طبیعی دمایی را مشخص می‌کند که در آن یک مایع در فشار متعارف جو (۱۰۱۳۲۵ Pa یا ۱۴/۷ lb/in²) به جوش می‌آید. به همین ترتیب، حروف NMP مخفف عبارت انگلیسی *normal melting point* به معنی نقطه‌ی ذوب طبیعی، NSP مخفف عبارت انگلیسی *normal sublimation point* به معنی نقطه‌ی تصعید طبیعی، و TP مخفف عبارت انگلیسی *triple point* به معنی نقطه‌ی سه‌گانه است، که آن دمایی است که در آن فازهای جامد، مایع، و بخار در تعادل گرمایی با یکدیگرند. مقادیر عددی داده شده دقیق نیست، و ۲۷۳/۱۶ به صورت ۲۷۳ نوشته شده است.

اگر ستون‌های θ در جدول ۱-۲ را مقایسه کنید، درمی‌یابید که در هر نقطه‌ی ثابتی به جز نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، که برای دمای مرجع همه‌ی دماسنج‌ها به‌طور اختیاری انتخاب شده است، دماسنج‌ها با یکدیگر توافق ندارند. حتی دو دماسنج هیدروژنی هم اندکی با یکدیگر تفاوت دارند، اما اختلاف بین دماسنج‌های گازی را می‌توان با کم کردن فشار به میزان زیادی کاهش داد، و از این‌رو دماسنج گازی به

جدول ۱-۲ مقایسه‌ی دماسنج‌ها

دماسنج ترموکوپل مس - کنستانتان		دماسنج مقاومت پلاتینی		دماسنج H ₂ حجم ثابت		دماسنج H ₂ حجم ثابت		نقطه‌ی ثابت
$\theta(\mathcal{E})$	$\mathcal{E}, \text{mV}$	$\theta(R')$	R', Ω	$\theta(P)$	P, kPa	$\theta(P)$	P, kPa	
۳۲/۰	۰/۷۳	۵۴/۵	۱/۹۶	۷۳	۱۸۴	۷۹	۲۹	N ₂ (NBP)
۴۱/۵	۰/۹۵	۶۹/۵	۲/۵۰	۸۶	۲۱۶	۹۰	۳۳	O ₂ (NBP)
۱۵۴	۳/۵۲	۱۸۵	۶/۶۵	۱۹۳	۴۸۶	۱۹۶	۷۳	CO ₂ (NSP)
۲۷۳	۶/۲۶	۲۷۳	۹/۸۳	۲۷۳	۶۸۹	۲۷۳	۱۰۱	H ₂ O (TP)
۴۴۰	۱۰/۰۵	۳۸۰	۱۳/۶۵	۳۷۴	۹۴۲	۳۷۴	۱۳۹	H ₂ O (NBP)
۷۶۲	۱۷/۵۰	۵۱۶	۱۸/۵۶	۵۱۰	۱۲۸۷	۵۰۵	۱۸۷	Sn (NMP)

عنوان دماسنج معیار برای تعریف مقیاس دمایی تجربی در دماهایی که بسیار متفاوت از دمای محیط نیست، انتخاب شده است. برای دماهای بسیار کم یا دماهای فوق‌العاده زیاد، دماسنج‌های متعارف دیگری وجود دارد. مزیت دماسنج گازی، در گستره‌ی عملکرد خود، معادله‌ی حالت شناخته شده‌ای است که امکان تشخیص و حذف منابع خطا را می‌دهد.

۹-۱ دماسنج گازی

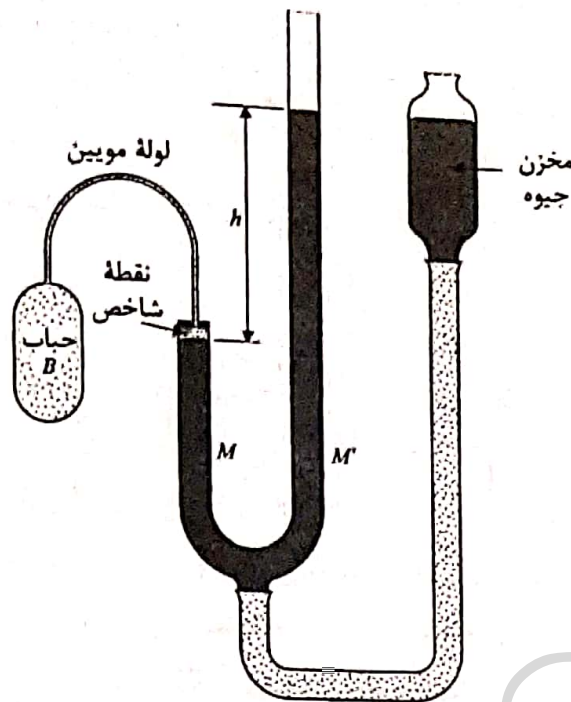
طرح ساده‌ای از یک دماسنج گازی حجم ثابت در شکل ۹-۱ نشان داده شده است. جنس، ساختار، و ابعاد این دماسنج‌ها در آزمایشگاه‌های مختلف سرتاسر دنیا که از آن‌ها استفاده می‌کنند، مختلف است و به نوع گاز و گستره‌ی دمایی که دماسنج برای آن منظور ساخته شده است، بستگی دارد. گاز در حباب شیشه‌ای B قرار دارد، که از طریق یک لوله‌ی موئین با ستون جیوه‌ی M مرتبط است. حجم گاز با تنظیم ارتفاع ستون جیوه‌ی M ثابت نگه داشته می‌شود، به طوری که سطح جیوه دقیقاً با نوک یک شاخص کوچک (نقطه‌ی شاخص) در فضای بالای M ، موسوم به فضای مرده^۱ یا حجم مزاحم^۲، تماس پیدا کند. ستون جیوه‌ی M با بالا و پایین آوردن مخزن جیوه تنظیم می‌شود. فشار دستگاه برابر با فشار جو به‌علاوه‌ی اختلاف ارتفاع h بین دو ستون جیوه‌ی M و M' است و دو بار اندازه‌گیری می‌شود: یک بار هنگامی که حباب توسط دستگاهی که دمای آن باید اندازه‌گیری شود احاطه شده است و بار دیگر هنگامی که دستگاه توسط آب در نقطه‌ی سه‌گانه احاطه شده است.

مقادیر مختلف فشار باید با لحاظ بسیاری از منابع خطا، نظیر موارد زیر، اصلاح شوند:

۱. گاز موجود در فضای مرده (و در هر حجم مزاحم دیگری) در دمایی متفاوت از گاز موجود در حباب است.
۲. گاز داخل لوله‌ی موئینی که حباب را به فشارسنج متصل می‌کند، گرادیان دما دارد؛ یعنی دمای آن یکنواخت نیست.
۳. با تغییر دما و فشار، تغییراتی در لوله‌ی موئین، و حجم‌های مزاحم ایجاد می‌شود.
۴. هرگاه قطر لوله‌ی موئین قابل مقایسه با مساحت آزاد میانگین ذرات گاز باشد، یک گرادیان فشار در لوله‌ی موئین وجود دارد.
۵. مقداری گاز جذب دیواره‌های حباب و لوله‌ی موئین می‌شوند؛ هرچه دما کم‌تر باشد، جذب بیشتر است.
۶. اثراتی ناشی از دما و تراکم‌پذیری جیوه در فشارسنج وجود دارد.

پیشرفت‌ها و روش‌های جایگزین اندازه‌گیری فشار در طراحی دماسنج‌های گازی صورت پذیرفته است، تا این خطاها را بتوان پیش‌بینی و از داده‌ها حذف کرد. در نتیجه، رفتار یک گاز واقعی تحت شرایطی به رفتار یک گاز کامل [آرمانی] نزدیک می‌شود.

1. dead space
2. nuisance volume



شکل ۶-۱ طرح ساده‌ای از یک دماسنج گازی حجم ثابت. مخزن جیوه بالا یا پایین آورده می‌شود تا سطح هلالی جیوه در سمت چپ همواره در تماس با نقطه‌ی شاخص باشد. فشار جاب برابر ارتفاع h به علاوه‌ی فشار جو است.

۱۰-۱ دمای گاز کامل

در قرن نوزدهم، هیچ دماسنجی به کارآمدی دماسنج گازی نبود. این دماسنج در سال ۱۸۸۷ از طرف کمیته‌ی بین‌المللی اوزان و مقیاس‌ها به عنوان دماسنج معیار جایگزین دماسنج جیوه‌ای شد. مبنای نظری دماسنجی گازی رابطه‌ی مشهوری بین فشار، حجم و دما است که در قانون گازهای کامل [آرمانی]، یعنی

$$PV = nRT \quad (۵-۱)$$

صورت‌بندی می‌شود، که در آن P فشار دستگاه گاز، V حجم گاز، n تعداد مول گاز و R ثابت گازی مولی است. دمای T ، دمای ترمودینامیک نظری است. در این بخش، آزمایشی را نشان می‌دهیم که دماهای تجربی دقیق و تکرارپذیری را به دست می‌دهد. حرف یونانی θ دمای گاز واقعی و T دمای گاز کامل ترمودینامیکی را نشان می‌دهد. در بخش ۷-۷، ما دلیل موجهی برای یکی بودن دمای گاز کامل با دمای ترمودینامیکی ارائه خواهیم کرد. دمای گاز کامل با استفاده از دماسنج گازی حجم ثابت به دست می‌آید. با به کار بستن معادله‌ی (۵-۱) نخست برای گاز در دمای $۲۷۳/۱۶\text{K}$ و سپس برای گاز در دمای تجربی نامعلوم، به تناسب زیر می‌رسیم

$$\frac{P}{P_{TP}} = \frac{\theta}{۲۷۳/۱۶\text{K}}$$

یا

$$\theta = ۲۷۳/۱۶\text{K} \frac{P}{P_{TP}} \quad (\text{حجم ثابت}) \quad (۶-۱)$$

این تصادفی نیست که معادله‌ی (۶-۱) همان معادله‌ی (۴-۱) است. مقیاس دمایی کلوین و دماسنج‌های گازی با یکدیگر شکل یافتند.

اندازه‌گیری دمای گاز کامل را در نقطه‌ی جوش طبیعی (NBP) آب (نقطه‌ی بخار) در نظر بگیرید. مقداری گاز به حباب دماسنج گازی حجم ثابت تزریق شده است و وقتی حباب دماسنج حجم ثابت در سلول نقطه‌ی سه‌گانه‌ی شکل ۵-۱ قرار گیرد، P_{TP} را اندازه می‌گیریم. فرض کنید P_{TP} برابر با ۱۲۰ kPa شود، با حفظ حجم ثابت V ، مراحل زیر را انجام می‌دهیم:

۱. حباب را با بخار در فشار جو متعارف احاطه می‌کنیم، فشار گاز P_{NBP} را اندازه می‌گیریم و دمای تجربی θ را با استفاده از معادله‌ی (۶-۱) محاسبه می‌کنیم

$$\theta(P_{NBP}) = 273.16 \text{ K} \frac{P_{NBP}}{120}$$

۲. بخشی از گاز را خارج می‌کنیم تا P_{TP} مقدار کمتری، مثلاً ۶۰ kPa، شود. مقدار جدید P_{NBP} را اندازه می‌گیریم و مقدار جدید θ را محاسبه می‌کنیم

$$\theta(P_{NBP}) = 273.16 \text{ K} \frac{P_{NBP}}{60}$$

۳. به کاهش مقدار گاز داخل حباب ادامه می‌دهیم تا P_{TP} و P_{NBP} مقدارهای کوچک‌تر و کوچک‌تری پیدا کنند و مثلاً مقدار P_{TP} ، ۴۰ kPa، ۲۰ kPa و ... شود. در هر یک از مقادیر P_{TP} ، دمای متناظر $\theta(P_{NBP})$ را محاسبه می‌کنیم.

۴. $\theta(P_{NBP})$ را بر حسب P_{TP} رسم می‌کنیم و منحنی حاصل را تا محوری که در آن $P_{TP} = 0$ است برون‌یابی می‌کنیم. از روی منحنی مقدار زیر را می‌خواهیم

$$\lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \theta(P_{NBP})$$

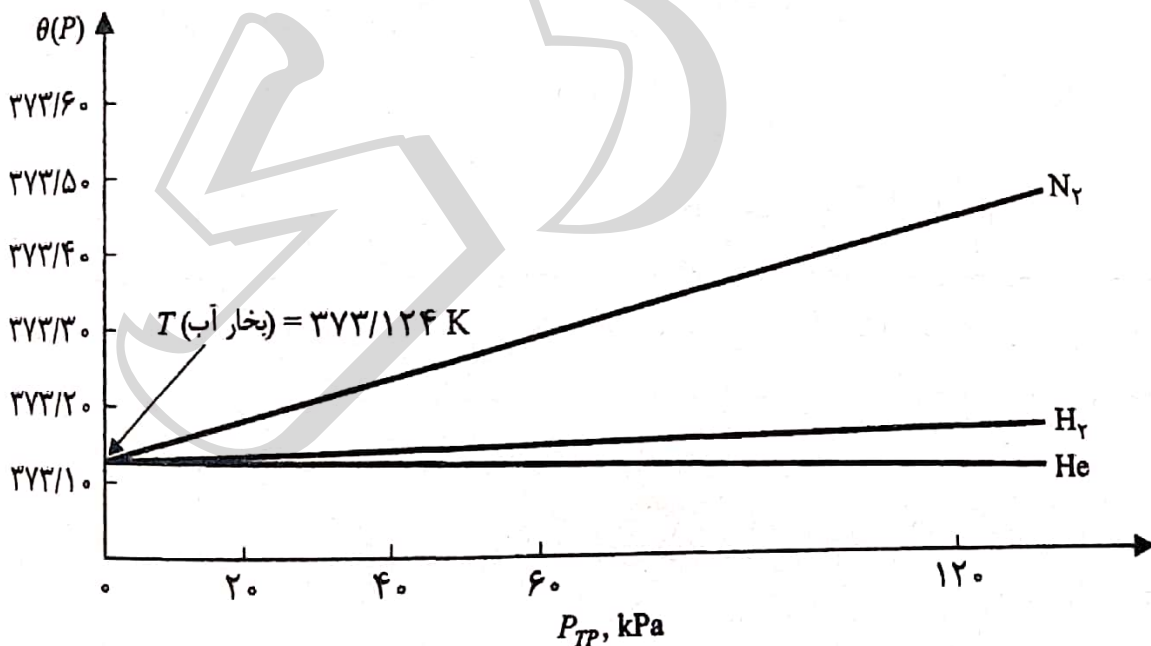
نتایج رشته‌ای از این آزمایش‌ها در شکل ۷-۱ برای سه گاز مختلف به منظور اندازه‌گیری $\theta(P)$ مربوط به نقطه‌ی جوش طبیعی آب رسم شده است. آنچه که از این منحنی درمی‌یابیم این است که گرچه عددی که یک دماسنج گازی حجم ثابت در مقادیر معمولی P_{NBP} نشان می‌دهد به جنس گاز بستگی دارد، ولی با کاهش P_{TP} و نزدیک شدن به فشار صفر، همه‌ی گازها یک دما را نشان می‌دهند. بنابراین، دمای T گاز کامل را با معادله‌ی زیر تعریف می‌کنیم

$$T = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{TP}} \right) \quad (\text{حجم ثابت}) \quad (7-1)$$

گرچه مقیاس دمای گاز کامل مستقل از ویژگی‌های هر نوع گاز بخصوصی است، با این حال هم‌چنان در حالت کلی به ویژگی‌های گازها بستگی دارد. هلیوم به دو دلیل سودمندترین گاز برای هدف‌های دماسنجی است. در دماهای بالا، هلیوم برخلاف هیدروژن، در پلاتین نفوذ نمی‌کند، افزون بر

این، هلیوم در دمای پایین‌تری نسبت به هر گاز دیگری به مایع تبدیل می‌شود و بنابراین یک دماسنج هلیومی را می‌توان برای اندازه‌گیری دماهایی که پایین‌تر از دماهایی است که با هر دماسنج گازی دیگری می‌توان اندازه گرفت، به کار برد.

پایین‌ترین دمای گاز کاملی را که می‌توان با یک دماسنج گازی حجم ثابت اندازه گرفت در حدود 2.6 K است، مشروط بر آن‌که از گاز ^3He کم‌فشار استفاده شود. دمای $T = 0$ هم‌چنان از طریق دماسنجی بدون تعریف باقی می‌ماند. در فصل ۷، مقیاس دمای کلوین، که مستقل از ویژگی‌های هر نوع ماده‌ی خاصی است، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک معرفی خواهد شد. نشان داده خواهد شد که در محدوده‌ی دماهایی که دماسنج‌های گازی را می‌توان به کار برد، مقیاس گاز کامل و مقیاس ترمودینامیکی کلوین، یکسان هستند. پیشاپیش از این نتیجه استفاده می‌کنیم و پس از دمای گاز کامل حرف K را می‌نویسیم. در فصل ۷ نشان داده خواهد شد که چگونه دمای صفر مطلق در مقیاس کلوین تعریف خواهد شد. جا دارد اشاره کنیم عبارتی که در برخی از کتاب‌های علوم مقدماتی مبنی بر توقف همه‌ی حرکت‌های اتمی در صفر مطلق آمده، نادرست است. نخست این‌که، چنین عبارتی شامل فرضی است که مفهوم کاملاً ماکروسکوپی دما را به مفهوم میکروسکوپی حرکت‌های اتمی مرتبط می‌کند. اگر بخواهیم ترمودینامیک نظریه‌ی جامعی باشد، این دقیقاً از آن‌گونه فرض‌هایی است که باید از آن پرهیز کرد. دوم این‌که هرگاه در مکانیک آماری لازم شود که دما را به حرکت‌های اتمی یا مولکولی مرتبط سازیم، درمی‌یابیم که مکانیک آماری کلاسیک را باید به کمک مکانیک کوانتومی اصلاح کنیم و هرگاه چنین اصلاحی انجام شود، ذرات یک ماده در صفر مطلق مقداری متناهی از انرژی ارتعاشی باقی‌مانده، موسوم به انرژی نقطه‌ی صفر، خواهند داشت.



شکل ۷-۱ عددی که یک دماسنج گازی حجم ثابت برای دمای بخار آب (NBP آب) نشان می‌دهد، هرگاه گازهای مختلف با مقادیر دلخواه متفاوت P_{TP} به کار برده شوند (مقادیر حادی از مقاله‌ی زیر به دست آمده است):

R.L. Rusby, R.P. Hudson, M. Durieux, J.F. Schooley, P.P.M. Steur, and C.A. Swenson: *Metrologia*, Vol. 28, pp. 9-18, 1991

۱۱-۱ مقیاس دمای سلسیوس

مقیاس دمای سلسیوس، که به افتخار ستاره‌شناس سوئدی آندره سلسیوس^۱ نامگذاری شده است، مقیاس دمای بین‌المللی پیش از معرفی مقیاس کلوین در سال ۱۹۵۴ بوده است، مقیاس دمای کلوین مبتنی بر یک درجه به همان بزرگی درجه‌ی مقیاس سلسیوس است؛ منتها نقطه‌ی ثابت آن از نقطه‌ی یخ آب (۲۷۳/۱۵K) به نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، یعنی ۲۷۳/۱۶K، انتقال یافته است. درواقع، مقادیر عددی نقطه‌ی انجماد طبیعی آب و نقطه‌ی جوش طبیعی آب با آزمایش تعیین می‌شوند به جای این‌که دماهای نقطه‌ی ثابت تعریف شوند. بنابراین، اگر θ نشان‌دهنده‌ی دمای سلسیوس باشد، رابطه‌ی بین مقیاس سلسیوس و مقیاس کلوین به سادگی چنین می‌شود:

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15 \quad (11-1)$$

مثلاً دمای سلسیوس θ_{NBP} که در آن آب در فشار جو متعارف می‌جوشد برابر است با

$$\theta_{NBP} = T_{NBP} - 273.15$$

و با استفاده از T_{NBP} شکل ۷-۱ خواهیم داشت

$$\theta_{NBP} = 373.124 - 273.15 = 99.974^{\circ}\text{C}$$

نباید عجیب باشد که نقطه‌ی جوش طبیعی آب دیگر 100°C نیست. تنها دمای سلسیوسی که طبق تعریف پس از سال ۱۹۵۴ ثابت است، دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب است. به دلیل آن‌که مقیاس کلوین معیار بین‌المللی دماهای ترمودینامیکی شده است، همه‌ی دماهای دیگر باید نسبت به نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب اندازه‌گیری شوند.

۱۲-۱ دماسنجی با مقاومت پلاتینی

گرچه دماسنج‌های گازی می‌توانند دماهای ترمودینامیکی را اندازه بگیرند، ولی آن‌ها دست‌وپاگیرند و برای بسیاری از کاربردها مناسب نیستند. یک دماسنج مناسب‌تر، دماسنج مقاومت پلاتینی است، که استفاده از آن ساده‌تر و بسیار تکرارپذیرتر است، و به‌طور کلی گستره‌ی عملکرد بیشتری از دماسنج گازی دارد. دماسنج مقاومت پلاتینی نسبت به دماسنج گازی اهمیت کمتری دارد، زیرا هر عبارتی که مقاومت الکتریکی را به صورت تابعی از دما توصیف کند شامل جمله‌های وابسته به دمای نامعلومی است که نمی‌توانیم آن‌ها را با استفاده از اصول اولیه محاسبه کنیم.

وقتی دماسنج مقاومتی به شکل یک سیم بلند و باریک است، معمولاً به دور یک قاب نازک پیچیده می‌شود تا از کشش‌های اضافی ناشی از انقباض سیم بر اثر سرد شدن آن جلوگیری شود. تحت شرایط خاصی، سیم را می‌توان به دور ماده‌ای که دمای آن باید اندازه‌گیری شود پیچید یا در داخل آن قرار داد. در گستره‌ی دماهای خیلی کم، دماسنج‌های مقاومتی اغلب شامل مقاومت‌های کربنی رادیو یا بلور

1. Anders Clecus

ژرمانیوم آلائیده با آرسینک محبوس در یک کپسول پر شده از هلیوم هستند. این دماسنج‌ها را می‌توان به سطح ماده‌ای که دمای آن باید اندازه‌گیری شود، وصل کرد و یا در حفره‌ای قرار داد که به این منظور ایجاد شده است.

مدارهای اندازه‌گیری مقاومت را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: نوع پتانسیومتری، که در آن در حال توازن، دقیقاً جریان مستقیم صفر از دو سر منبع ولتاژ می‌گذرد؛ و مدار پُل، که در آن در حال توازن، جریان متناوب ناچیزی از مدار می‌گذرد. تا اواخر دهه‌ی ۶۰ میلادی، مدارهای پُل هیچ کاربردی در ایجاد معیارهای دما نداشتند. از آن به بعد، دو عامل این وضعیت را تغییر داد. نخست، تحولی که در مقسّم‌های ولتاژ القایی، یا مبدل‌ها، در مدارهای پُل به وجود آمد. دوم، پیشرفت‌هایی که در الکترونیک به وجود آمد و تقویت‌کننده (آمپلی‌فایر)‌های بسیار حساس و بدون نوفه‌ای تولید شد. دستگاه‌های خود-تنظیم پیشرفته‌ای نیز در دسترس‌اند.

دماسنج مقاومت پلاتینی را می‌توان برای کارهای بسیار دقیق در گستره‌ی $۱۳/۸۰۳۳\text{K}$ تا $۱۳۳۴/۹۳\text{K}$ ($-۲۵۹/۳۴۶۷^{\circ}\text{C}$ تا $۹۶۱/۷۸^{\circ}\text{C}$) به کار برد. درجه‌بندی این دماسنج شامل اندازه‌گیری $R'(T)$ در دماهای معین مختلف و نمایش نتایج حاصل با یک فرمول تجربی است. در یک گستره‌ی محدود، اغلب معادله‌ی درجه دوم زیر استفاده می‌شود:

$$R'(T) = R'_{TP}(1 + aT + bT^2) \quad (۹-۱)$$

که در آن $R'(T)$ مقاومت سیم پلاتینی در دمای T ، R'_{TP} مقاومت سیم پلاتینی در وقتی است که با آب در نقطه‌ی سه‌گانه احاطه شده است، و a و b ثابت‌اند. برای پرهیز از اندازه‌گیری دقیق مقاومت، درجه‌بندی گرماسنج همواره برحسب نسبت $R'(T)/R'_{TP}$ ، که به $W(T)$ مشهور است، صورت می‌گیرد. بنابراین، در عمل، مقاومت ویژه به جای خود مقاومت اندازه‌گیری می‌شود. مزیت دیگر آن است که $W(T)$ نسبتاً به اثرهای ناشی از کشیدگی یا آلودگی سیم حساس نیست.

۱۳-۱ دماسنجی تابشی

تف‌سنجی نوری، تف‌سنجی تابشی، تف‌سنجی فروسرخ، و تف‌سنجی طیفی یا تف‌سنجی تابش کل برخی از روش‌های دماسنجی مبتنی بر اندازه‌گیری تابش گرمایی، یا آن‌طور که مصطلح است تابش جسم سیاه، هستند.

در دماسنجی تابشی، برخلاف دماسنجی مقاومتی، از یک معادله‌ی تثبیت شده، قانون تابش پلانک، استفاده می‌کنیم که دمای ترمودینامیکی را به تابندگی طیفی اندازه‌گیری شده مربوط می‌کند. تابش گرمایی موجود در یک کاواک بسته (تابش جسم سیاه) فقط به دمای دیواره‌ها بستگی دارد و اصلاً به شکل یا جنس دیواره بستگی ندارد، مشروط بر آن‌که ابعاد کاواک بسیار بزرگ‌تر از طول موج تابش گرمایی باشد. تابش خروجی از حفره‌ی کوچک کاواک، بر اثر وجود کاواک، مختل می‌شود. با یک طراحی دقیق می‌توان این اختلال را تا حد ناچیزی کاهش داد، به‌طوری که تعادل تابش جسم سیاه

برای اندازه‌گیری محقق شود. بنابراین، علی‌الاصول، دمای ترمودینامیکی را می‌توان با دماسنجی تابشی با دقت بسیار بالایی اندازه‌گیری کرد.

دماسنج‌های تابشی، موسوم به تف‌سنج، برای اندازه‌گیری دماهای بالا (بزرگتر از تقریباً 1100°C) ساخته شدند، و این مزیت را دارند که دماسنج‌هایی غیرتماسی هستند. تف‌سنج‌های نوری، دمای اجسام را با مقایسه‌ی تابش مرئی حاصل از جسم داغ در نوار باریکی از طول موج با تابش حاصل از یک جسم معیار اندازه می‌گیرند، ترجیحاً با استفاده از یک آشکارساز فوتوالکتریک به جای استفاده از چشم انسان. برای تعیین دما باید تصحیحاتی در گسیلمندی چشمه ایجاد کرد. تف‌سنج‌های تابش کلی، طیف کامل امواج الکترومغناطیسی، از جمله تابش فروسرخ را، برای تعیین دمای جسم اندازه می‌گیرند. دقت تف‌سنج‌های تابش کلی کمتر از تف‌سنج‌های نوری است، ولی در عوض می‌توانند دماهای بسیار پایین‌تری، از جمله دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، را اندازه بگیرند.

۱۴-۱ دماسنجی فشار بخار

دماسنجی فشار بخار اشباع عموماً برای اندازه‌گیری دما در گستره‌ی بین 0.3K تا 5.2K استفاده می‌شود، که این به حساسیت و سهولت استفاده از این نوع دماسنج‌ها برمی‌گردد. ماده‌ی دماسنجی، بخار در تعادل با مایع یکی از دو ایزوتوپ هلیوم، ^3He یا ^4He است. فشار بخار هلیوم پارامتر دماسنجی است، زیرا فقط به ویژگی فیزیکی یک عنصر خالص بستگی دارد و می‌تواند در هر زمانی دوباره تولید شود، به هیچ دست‌کاری در وسیله نیاز نیست، و با دقت خوبی در بیشتر گستره‌ی دمایی به آسانی اندازه‌گیری می‌شود.

گستره‌ی سودمندی عملی مقیاس فشار بخار ^4He از تقریباً 1.0K است (به دلیل تغییرات کوچک فشار با دما و پیچیدگی ناشی از رفتار آبرشاره) تا 5.2K (به دلیل این‌که مایع در بالای این دما، موسوم به نقطه‌ی بحرانی، وجود ندارد). گستره‌ی مقیاس ^3He از تقریباً 0.3K (به دلیل این‌که فشار برای اندازه‌گیری بی‌اندازه کوچک است) تا 3.2K (نقطه‌ی بحرانی) است.

۱۵-۱ ترموکوپل

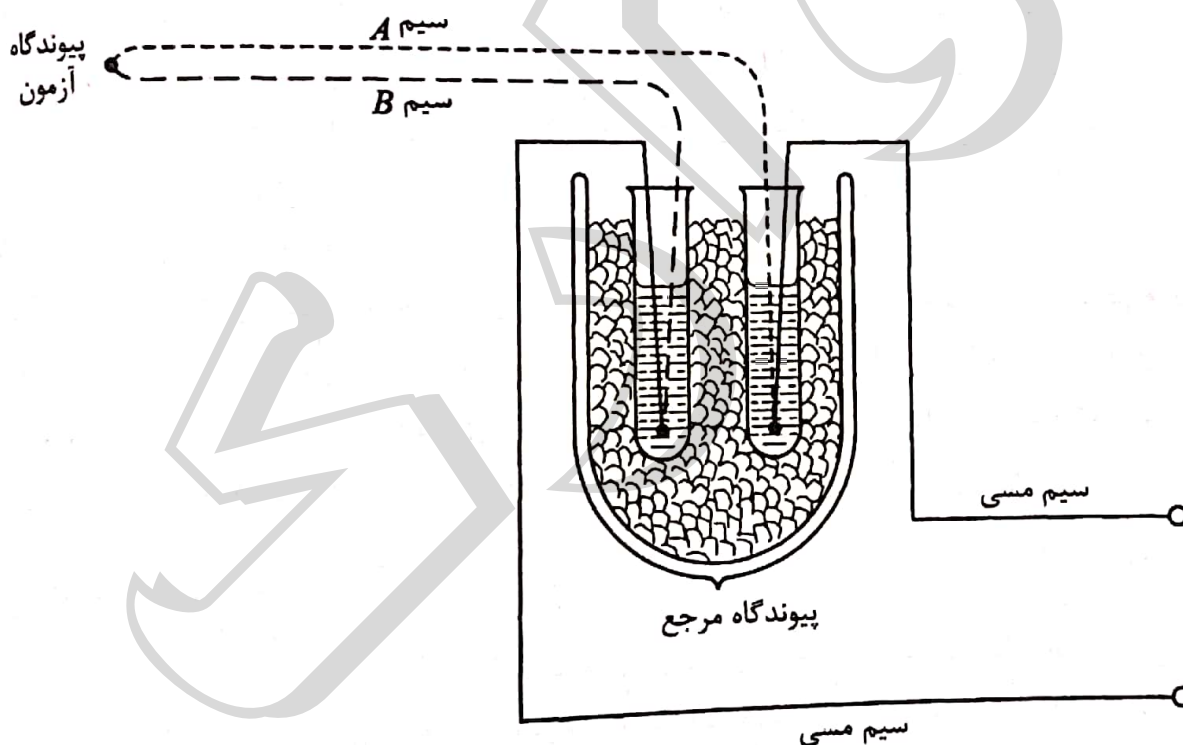
طرحی از ترموکوپل در شکل ۱-۸ نشان داده شده است، که در آن جسمی که دمای باید اندازه گرفته شود در محل پیوندگاه آزمون قرار دارد. نیروی محرکه‌ی الکتریکی (emf) گرمایی در نقطه‌ی اتصال سیم‌های دمای A و B تولید می‌شود. دو سیم ترموکوپل به سیم‌هایی مسی واقع در پیوندگاه مرجع متصل‌اند، که در دمای ذوب یخ نگه داشته شده است.

درجه‌بندی یک ترموکوپل با اندازه‌گیری emf گرمایی در پیوندگاه آزمون در دماهای معلوم متفاوتی صورت می‌گیرد، در حالی که پیوندگاه مرجع در دمای 0°C نگه داشته شده است. نتایج چنین اندازه‌گیری‌هایی در بیشتر ترموکوپل‌ها را معمولاً می‌توان با یک معادله‌ی درجه سوم، به صورت زیر نشان داد

$$\mathcal{E} = c_0 + c_1\theta + c_2\theta^2 + c_3\theta^3$$

که در آن $\mathcal{E}$ همان emf گرمایی است، و ثابت دمای c_0 ، c_1 ، c_2 و c_3 برای هر ترموکوپل متفاوت اند. در یک گستره‌ی محدود دما، غالباً یک معادله‌ی درجه دوم کافی است. گستره‌ی دمای یک ترموکوپل به جنس موادی بستگی دارد که ترموکوپل از آن ساخته شده است. نوع ترموکوپل K که از یک سیم کرومیل^۱ (Ni ۹۰٪ و Cr ۱۰٪) و یک سیم آلومل^۲ (Ni ۹۵٪، Al ۲٪، Mn ۲٪ و Si ۱٪) ساخته شده است، گستره‌ای دمایی بین -۲۷۰°C تا ۱۳۷۲°C دارد.

مزیت یک ترموکوپل آن است که به خاطر جرم کوچکش، به سرعت به تعادل گرمایی با جسمی می‌رسد که دمایش باید اندازه‌گیری شود. افزون بر این، emf ترموکوپل قابلیت انطباق با مدارهای الکتریکی دارد که دما را در بسیاری از بخاری‌ها، اجاق‌ها و واحدهای سرمایشی اقتصادی، تجاری و مسکونی مراقبت و کنترل می‌کنند. ضعف آن، تا آنجایی که به اندازه‌گیری دماهای علمی مربوط است، عدم دقتی در حدود 0.2K است که پنج تا ده برابر بزرگ‌تر از عدم دقت دماسنج مقاومت پلاتینی در دماهای بالاتر است. بنابراین، ترموکوپل دیگر یک دماسنج معیار برای استفاده در مقیاس دمای بین‌المللی سال ۱۹۹۰ نیست.



شکل ۸-۱ ترموکوپل سیم‌های A و B با یک پیوندگاه مرجع، متشکل از دو اتصال با سیم‌های مسی، آماده‌ی ارتباط با یک مدار اندازه‌گیری یا مراقبت است.

1. Chromel
2. alumel

۱۶-۱ مقیاس دمای بین‌المللی سال ۱۹۹۰ (ITS-۹۰)^۱

دو مقیاس دما مورد توجه کمیته‌ی بین‌المللی اوزان و مقیاس‌ها است: نخست، مقیاس ترمودینامیکی نظری؛ دوم، مقیاس دمای عملی در هر زمان مشخص. استفاده از یک دماسنج گازی حجم ثابت برای درجه‌بندی‌های عادی یا اندازه‌گیری مرسوم دمای ترمودینامیکی عملی نیست. در سال ۱۹۲۷، نخستین مقیاس دمای عملی بین‌المللی برای فراهم آوردن وسایلی آسان و سریع جهت مدرج کردن ابزارهای علمی و صنعتی مورد پذیرش قرار گرفت. مقیاس دمای عملی در سال‌های ۱۹۴۸، ۱۹۶۰، ۱۹۶۸، ۱۹۷۶ و ۱۹۹۰ اصلاح یا بازنگری شد.

مقیاس دمای بین‌المللی سال ۱۹۹۰ (ITS-۹۰) شامل مجموعه‌ای از نقاط ثابت مشخص است که با دماسنج‌های اولیه اندازه‌گیری شده‌اند، و نیز شامل مجموعه روش‌هایی برای درونیابی بین این نقاط ثابت با استفاده از دماسنج‌های ثانویه است. گرچه مقصود ITS-۹۰ این نیست که جایگزین دمای ترمودینامیکی کلوین شود، با این حال طوری بنا شده است که تقریب بسیار نزدیکی برای آن باشد؛ تفاوت بین مقیاس دمای عملی T_9 و مقیاس دمای ترمودینامیکی کلوین T در محدوده‌ی دقت اندازه‌گیری است که در سال ۱۹۹۰ به آن نائل شدند.

اندازه‌گیری دقیق دما با یک دماسنج گازی مستلزم سال‌ها کار طاقت‌فرسای آزمایشگاه‌های و محاسبات ریاضی است که وقتی تکمیل شود به یک رویداد بین‌المللی تبدیل می‌شود. چنین کاری در مجله‌ی *مترولوژیا*^۲ چاپ می‌شود و سرانجام در جدول ثابت‌های فیزیکی ثبت می‌گردد. دمای حالت تعادل تعدادی از مواد اندازه‌گیری شده است، و نتایج حاصل در جدول ۱-۳ آمده است.

حد پایین دمای ITS-۹۰ برابر ۰/۶۵ K است. در زیر این دما، مقیاس از دید یک دماسنج معیار، تعریف نشده است، اما پژوهش‌ها برای انتخاب یک دماسنج مرجع از بین دماسنج‌های مختلف ادامه دارد. بازه‌های متفاوت دما در ITS-۹۰ و دماسنج‌های ثانویه آن به قرار زیر هستند:

۱. از ۰/۶۵ K تا ۵/۰ K. بین ۰/۶۵ K و ۳/۲ K، ITS-۹۰ با رابطه‌های فشار-دمای بخار ^3He ، و بین ۳/۲ K و ۲/۱۷۶۸ K (نقطه‌ی λ) و بین ۲/۱۷۶۸ K و ۵/۰ K با رابطه‌های فشار-دمای بخار ^4He تعریف می‌شود.

۲. از ۳/۰ K تا ۲۴/۵۵۶۱ K. بین ۳/۰ K و ۲۴/۵۵۶۱ K، ITS-۹۰ با دماسنج گازی حجم ثابت ^3He یا ^4He تعریف می‌شود.

۳. از ۱۳/۸۰۳۳ K تا ۱۲۳۴/۹۳ K. بین ۱۳/۸۰۳۳ K و ۱۲۳۴/۹۳ K (معادل $259,346^\circ\text{C}$) تا $961,78^\circ\text{C}$ ، ITS-۹۰ با نسبت‌های مقاومتی $W(T)$ دماسنج‌های مقاومت پلاتینی و با استفاده از نقاط ثابت مشخص داده شده در جدول ۱-۳ و توابع مرجع و توابع انحراف نسبت‌های مقاومتی بین نقاط ثابت تعریف می‌شود. یازده زیرگستره برای تطبیق با انواع اندازه‌گیری‌های موردنیاز ایجاد شده است.

1. International Temperature Scale

2. Metrologia

۴. بالای $۱۲۳۴/۹۳\text{K}$ در دماهای بالای $۱۲۳۴/۹۳\text{K}$ ($۹۶۱/۷۸^\circ\text{C}$) ITS-۹۰ با یک تفسنج نوری و با استفاده از نسبت تراکم طیفی تابش حاصل یک جسم سیاه که با استفاده از قانون تابش پلانک محاسبه می‌شود، تعریف می‌گردد. تنها یک دمای مرجع برای تفسنج لازم است: نقطه‌ی انجماد طلا، نقطه‌ی انجماد نقره، یا نقطه‌ی انجماد مس.

پیش از آن که ITS-۹۰ مورد توافق قرار گیرد، ترموکوپل دماسنج معیار برای اندازه‌گیری دماهای بالا بود. اما این دماسنج به دلیل عدم دقت کافی، کنار گذاشته شد. گستره‌ی دماسنج مقاومت پلاتینی تا حد کنونی آن افزایش یافت، و تفسنج نوری، دماسنج معیار جدید برای اندازه‌گیری بالاترین دماها گردید.

جدول ۱-۳ نقاط ثابت تعریف شده‌ی ITS-۹۰[†]

دما			
$t_9(^{\circ}\text{C})$	$T_9(\text{K})$	حالت تعادل ⁺⁺⁺	ماده ⁺⁺
-۲۶۸/۱۵ تا -۲۷۰/۱۵	۵ تا ۳	VP	^3He and ^4He
-۲۵۹/۳۴۶۷	۱۳/۸۰۳۳	TP	$e-\text{H}_\gamma$
$\approx ۲۵۶/۱۵$	≈ ۱۷	VP (یا CVGT)	$e-\text{H}_\gamma$ (یا He)
$\approx ۲۵۲/۸۵$	$\approx ۲۰/۳$	VP (یا CVGT)	$e-\text{H}_\gamma$ (یا He)
-۲۴۸/۵۹۳۹	۲۴/۵۵۶۱	TP	Ne
-۲۱۸/۷۹۱۶	۵۴/۳۵۸۴	TP	O_2
-۱۸۹/۳۴۴۲	۸۳/۸۰۵۸	TP	Ar
-۳۸/۸۳۴۴	۲۳۴/۳۱۵۶	TP	Hg
۰/۰۱	۲۷۳/۱۶	TP	H_2O
۲۹/۷۶۴۶	۳۰۲/۹۱۴۶	NMP	Ga
۱۵۶/۵۹۸۵	۴۲۹/۷۴۸۵	NFP	In
۲۳۱/۹۲۸	۵۰۵/۰۷۸	NFP	Sn
۴۱۹/۵۲۷	۶۹۲/۶۷۷	NFP	Zn
۶۶۰/۳۲۳	۹۳۳/۴۷۳	NFP	Al
۹۶۱/۷۸	۱۲۳۴/۹۳	NFP	Ag
۱۰۶۴/۱۸	۱۳۳۷/۳۳	NFP	Au
۱۰۸۴/۶۲	۱۳۵۷/۷۷	NFP	Cu

[†] H.Preston-Thomas: *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-10, 1990

⁺⁺ $e-\text{H}_\gamma$ هیدروژن متعادل را نشان می‌دهد، یعنی هیدروژنی با توزیع متعادل حالت‌های آرتو و پارا. هیدروژن معمولی در دمای اتاق از ۲۵ درصد هیدروژن پارا و ۷۵ درصد هیدروژن آرتو تشکیل شده است.

⁺⁺⁺ VP نقطه‌ی فشار بخار را نشان می‌دهد؛ CVGT نقطه‌ی دماسنج گازی حجم ثابت را نشان می‌دهد؛ TP نقطه‌ی سه‌گانه (دمای تعادلی که در آن فازهای جامد، مایع، و بخار باهم وجود دارند) را نشان می‌دهد. NFP نقطه‌ی انجماد طبیعی، و NMP نقطه‌ی ذوب طبیعی را نشان می‌دهند (NMP و NFP دماهای تعادلی هستند که در آن‌ها تحت فشار متعارف جو، $۱۰۱/۳۲۵\text{Pa}$ ، فازهای جامد و مایع با هم وجود دارند).

۱۷-۱ مقیاس‌های دمای رانکین و فارنهایت

دو مقیاس دمایی که عموماً توسط مهندسان در ایالات متحده استفاده می‌شود بر مبنای واحد بازه‌ی دمایی برابر با $\frac{5}{9}$ اندازه‌ی واحد بازه‌ی دمایی مقیاس دمای کلوین و سلسیوس است. بنا به تعریف، مقیاس رانکین، که به افتخار مهندسی انگلیسی نامگذاری شده است، مقیاسی مطلق، و صرفاً مبتنی بر دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب است. مقیاس رانکین، که در آن از واژه‌ی "درجه" استفاده می‌شود، با رابطه‌ی زیر به دمای کلوین مربوط است

$$T(R) = \frac{9}{5} T(K) \quad (10-1)$$

مقیاس فارنهایت، که به افتخار ابزارسازی آلمانی نامگذاری شده است، طبق تعریف با معادله‌ی زیر به مقیاس رانکین مربوط می‌شود.

$$\theta(^{\circ}F) = T(R) - 259.67 \quad (11-1)$$

بنابراین، در نقطه‌ی یخ، که دمای کلوین برابر ۲۷۳/۱۵ است، دمای رانکین $\frac{9}{5}(273.15) = 491.67 R$ است. در نتیجه، دمای فارنهایت برابر است با

$$\theta(^{\circ}F) = 491.67 - 259.67 = 32.0^{\circ}F$$

دمای فارنهایت با معادله‌ی زیر به دمای سلسیوس مربوط می‌شود

$$\theta(^{\circ}F) = \frac{9}{5} \theta(^{\circ}C) + 32 \quad (12-1)$$

مسئله‌ها

۱-۱ در جدول زیر، عددهای ردیف بالا، فشار گاز در حباب دماسنج گازی حجم ثابت (با اصلاح خطاهای حاصل از فضای مرده، انبساط گرمایی و غیره) را به هنگامی نشان می‌دهد که حباب در سلول نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب غوطه‌ور شده است. ردیف پایین فشارهای متناظر را به هنگامی نشان می‌دهد که حباب با ماده‌ای در دمای نامعلوم ثابت احاطه شده است. دمای T ی گاز کامل این ماده را محاسبه کنید (از پنج رقم بامعنا استفاده کنید).

$$33.331 \quad 66.661 \quad 99.992 \quad 133.32 \quad \text{kPa}, P_{TP}$$

$$51.190 \quad 102.37 \quad 153.54 \quad 204.69 \quad \text{kPa}, P$$

۲-۱ مقدار حدی نسبت فشار گاز در نقطه‌ی بخار و در نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، هنگامی که گاز در حجم ثابت نگه داشته شده است ۱/۳۶۵۹۵۴ به دست می‌آید. دمای گاز کامل در نقطه‌ی بخار با شش رقم بامعنا چقدر است؟

۳-۱ مقاومت R' یک مقاومت کربنی خاص از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند

$$\sqrt{\frac{\log R'}{T}} = a + b \log R'$$

که در آن $a = -1/16$ و $b = 0.675$ است.

(الف) در یک زمپای^۱ هلیوم مایع، درمی یابیم که مقاومت دقیقاً 1000Ω است. دما چقدر است؟

(ب) یک نمودار $\log - \log$ از R' بر حسب T در گستره 1000Ω تا 3000Ω رسم کنید.

۴-۱ مقاومت یک بلور ژرمانیوم آلائیده از معادله زیر پیروی می کند

$$\log R' = 4.697 - 3.917 \log T$$

(الف) در یک زمپای هلیوم مایع، مقاومت اندازه گیری شده 218Ω است. دما چقدر است؟

(ب) یک نمودار $\log - \log$ از R' بر حسب T در گستره 200Ω تا 30000Ω رسم کنید.

۵-۱ مقاومت یک سیم پلاتینی در نقطه ییخ برابر با $11/000 \Omega$ ، در نقطه ی بخار برابر $15/247 \Omega$ ، و

در نقطه ی سولفور برابر $28/887 \Omega$ است. ثابت های a و b را در معادله ی

$$R' = R'_0(1 + a\theta + b\theta^2)$$

پیدا کنید و R' را بر حسب دمای سلسیوس θ در گستره ی 0 تا 660°C رسم کنید.

۶-۱ وقتی نقطه ی یخ i و نقطه ی بخار آب s به عنوان نقاط ثابت با 100 درجه بین آنها در مقیاس

سلسیوس اولیه برگزیده شد، دمای گاز کامل در نقطه ی یخ چنین نوشته شد

$$\theta_i = \frac{100}{r_s - 1}$$

که در آن $r_s = \lim(P_s / P_i)$ در V ثابت است.

(الف) نشان دهید که خطای نسبی T_i حاصل از یک خطا در r_s تقریباً $3/73$ برابر خطای نسبی در r_s است، و یا

$$\frac{dT_i}{T_i} = 3/73 \frac{dr_s}{r_s}$$

(ب) دمای هر گاز کامل را می توان چنین نوشت

$$T = T_i r$$

که در آن $r = \lim(P / P_i)$ در V ثابت است. نشان دهید خطای نسبی در T برابر است با

$$\frac{dT}{T} = \frac{dr}{r} + 3/73 \frac{dr_s}{r_s}$$

(پ) اکنون که تک نقطه ی ثابت دمای گاز کامل، ثابتی جهانی است، نشان دهید که خطای نسبی در T برابر است با

1. cryostat

$$\frac{dT}{T} = \frac{dr}{r}$$

که در آن $r = \lim(P/P_{pp})$ در V ثابت است.

۷-۱ ارتفاع ستون جیوه در نوع قدیمی دماسنج‌های جیوه‌ای برابر با ۱۵/۰۰ cm است، هرگاه این دماسنج در تماس با آب در نقطه‌ی سه‌گانه‌اش باشد. ارتفاع ستون جیوه را به عنوان ویژگی دماسنجی X در نظر بگیرید و فرض کنید θ دمای تجربی به دست آمده از این دماسنج است.

(الف) وقتی ارتفاع ستون جیوه برابر ۱۹/۰۰ cm است، دمای تجربی را محاسبه کنید.

(ب) اگر X را بتوان با دقت ۰/۰۱ cm اندازه گرفت، آیا این دماسنج می‌تواند نقطه‌ی انجماد طبیعی آب را از نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب تمیز دهد؟

۸-۱ مقیاس دمای رانکین دقیقاً مقدار $491/67^\circ R$ را به نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب اختصاص می‌دهد. نسبت دو دما به صورت نسبت حدی $P_{pp} \rightarrow 0$ فشارهای متناظر گازی که حجم آن ثابت نگه داشته شده است، تعریف می‌شود.

(الف) مقدار آزمایشگاهی نقطه‌ی جوش طبیعی آب را در این مقیاس پیدا کنید.

(ب) بازه‌ی دمایی بین نقطه‌ی انجماد و نقطه‌ی جوش را پیدا کنید.

۹-۱ اگر نقطه‌ی جوش طبیعی H_2O برابر $99/974^\circ C$ باشد، این دما در مقیاس فارنهایت چقدر است؟ (از پنج رقم بامعنا استفاده کنید.)

دستگاه‌های ترمودینامیکی ساده

۱-۲ تعادل ترمودینامیکی

فرض کنید آزمایش‌هایی بر روی یک دستگاه ترمودینامیکی انجام شده و مختصاتی که برای یک توصیف ماکروسکوپی لازم و کافی است، تعیین شده است. هرگاه این مختصات به هر ترتیبی، چه به صورت خودبه‌خود و چه به موجب تأثیرات خارجی تغییر کند، گفته می‌شود دستگاه تغییر حالت[†] داده است. هرگاه یک دستگاه به هیچ طریقی تحت تأثیر محیط خود قرار نگیرد، گفته می‌شود که منزوی است. در کاربردهای عملی ترمودینامیک، دستگاه‌های منزوی اهمیت کمی دارند. ما معمولاً مجبوریم با دستگاهی سروکار داشته باشیم که به طریقی تحت تأثیر محیط خود قرار دارد. در حالت کلی، محیط ممکن است نیروهایی بر دستگاه وارد کند و یا تماسی بین دستگاه و جسمی برقرار کند که در دمای معینی قرار گرفته است. هرگاه حالت یک دستگاه تغییر کند، معمولاً برهم‌کنش‌هایی بین دستگاه و محیط آن رخ می‌دهد.

هرگاه نیرو یا گشتاور نیروی موازنه نشده‌ای در داخل یک دستگاه و نیز بین دستگاه و محیط آن وجود نداشته باشد، گفته می‌شود دستگاه در تعادل مکانیکی است. هرگاه این شرایط برقرار نباشد، خود دستگاه و یا دستگاه و محیط آن باهم تغییر حالت خواهند داد، که این تغییر تنها وقتی متوقف می‌شود که تعادل مکانیکی دوباره برقرار شود.

هرگاه دستگاهی که در تعادل مکانیکی است مایل نباشد به طور خودبه‌خود دستخوش تغییر ساختار داخلی شود، مانند یک واکنش شیمیایی، و یا دستخوش یک انتقال ماده از بخشی از دستگاه به بخشی دیگر شود، مانند پدیده‌های پخش یا حل شدن، هرچند به کندی، در آن صورت گفته می‌شود که دستگاه در تعادل شیمیایی است. دستگاهی که در تعادل شیمیایی نیست، تغییر حالت پیدا می‌کند که در برخی وضعیت‌ها، فوق‌العاده کند است. این تغییر وقتی متوقف می‌شود که تعادل شیمیایی برقرار گردد.

تعادل گرمایی هنگامی وجود دارد که هیچ تغییر خوبه‌خودی‌ای در مختصات دستگاهی که در تعادل مکانیکی و شیمیایی است و از محیط خود با دیواره‌هایی گرم‌تر جدا شده است، رخ ندهد. به

†. توجه کنید در فیزیک عمومی، عبارت "تغییر حالت" اغلب برای بیان یک گذار از جامد به مایع یا مایع به گاز و غیره استفاده می‌شود. این تغییر، به بیان ماکروسکوپی، تغییر فاز خوانده می‌شود.

عبارت دیگر، هیچ مبادله‌ی گرمایی بین دستگاه و محیط آن وجود ندارد. در تعادل گرمایی، تمام بخش‌های یک دستگاه در دمای یکسانی هستند، و این دما همان دمای محیط است. هرگاه این شرایط برقرار نباشند، تغییر حالتی رخ می‌دهد تا این‌که سرانجام تعادل گرمایی حاصل شود.

هرگاه شرایط هر سه نوع تعادل برقرار باشد، گفته می‌شود دستگاه در حالت تعادل ترمودینامیکی قرار دارد. تحت این شرایط، واضح است که هیچ تمایلی برای تغییر حالت بروز نخواهد کرد، چه در دستگاه و چه در محیط آن. حالت‌های تعادل ترمودینامیکی را می‌توان بر مبنای مختصات ماکروسکوپی که شامل زمان نیستند، یعنی بر حسب مختصات ترمودینامیکی، توصیف کرد. ترمودینامیک نمی‌کوشد به مسائلی بپردازد که شامل سرعت وقوع یک فرآیند باشد. بررسی مسائلی که شامل تغییرات زمانی یک حالت است در سایر شاخه‌های علوم، نظیر نظریه‌ی جنبشی گازها، هیدرودینامیک، و سیتیک شیمیایی انجام می‌شود.

هرگاه شرایط برای هریک از این سه نوع تعادل که تعادل گرمایی را می‌سازند برقرار نباشد، گفته می‌شود دستگاه در حالت عدم تعادل است. بنابراین، هرگاه یک نیرو یا گشتاور نیروی موازنه نشده در درون یک دستگاه، یا بین یک دستگاه و محیط آن وجود داشته باشد، ممکن است پدیده‌هایی مانند شتاب، تلاطم، گرداب، تموج و غیره رخ دهد. در حین وقوع چنین پدیده‌هایی، دستگاه از حالت‌های عدم تعادل می‌گذرد. اگر کوششی برای توصیف ماکروسکوپی هریک از این حالت‌های عدم تعادل انجام شود، درمی‌یابیم که فشار یک بخش دستگاه با بخش دیگر آن متفاوت است. هیچ فشار یگانه‌ای وجود ندارد که بتوان آن را به کل دستگاه مربوط کرد. به همین ترتیب، در وضعیتی که دمای یک دستگاه متفاوت از محیط آن باشد، دما به‌طور یکنواختی توزیع نمی‌شود و هیچ دمای یگانه‌ای وجود ندارد که بتوان آن را به کل دستگاه مربوط کرد. بنابراین، نتیجه می‌گیریم هرگاه شرایط برای تعادل مکانیکی و گرمایی برقرار نباشد، حالت‌هایی که دستگاه از آن‌ها می‌گذرند را نمی‌توان بر حسب مختصات ترمودینامیکی‌ای توصیف کرد که به کل دستگاه مربوطند.

ولی نباید نتیجه گرفت که ما در مواجهه با چنین حالت‌های عدم تعادلی، کاملاً عاجز و ناتوان هستیم. اگر دستگاه را به تعداد زیادی عناصر جرمی کوچک تقسیم کنیم، آن‌گاه مختصات ترمودینامیکی‌ای را می‌توان یافت که بر مبنای آن‌ها توصیف ماکروسکوپی هریک از عناصر جرمی تقریباً امکان‌پذیر است. همچنین روش‌های خاصی برای پرداختن به دستگاه‌هایی وجود دارد که در تعادل مکانیکی و گرمایی هستند ولی تعادل شیمیایی ندارند. در این‌جا صرفاً به دستگاه‌هایی خواهیم پرداخت که در تعادل ترمودینامیکی هستند.

۲-۲ معادله‌ی حالت

برای سادگی کار جرم ثابتی از گاز، یعنی یک دستگاه بسته، را در ظرفی در نظر بگیرید که چنان تجهیز شده است که فشار، حجم و دما را می‌توان به راحتی اندازه گرفت. اگر حجم را در مقدار دلخواهی ثابت نگه داریم و باعث شویم که دما به مقدار دلخواه مورد نظر ما برسد، آن‌گاه به هیچ عنوان نخواهیم

توانست فشار را تغییر دهیم. وقتی V و T انتخاب شوند، مقدار P در حالت تعادل را طبیعت تعیین می‌کند. به همین ترتیب، اگر P و T به طور دلخواه انتخاب شوند، در آن صورت مقدار V در حالت تعادل، مشخص می‌شود. یعنی از سه مختصه‌ی ترمودینامیکی P ، V و T ، تنها دوتای آن‌ها متغیرهای مستقل هستند. این بدان معنی است که یک معادله‌ی تعادل وجود دارد که مختصات ترمودینامیکی را به هم مرتبط می‌سازد و باعث از دست رفتن استقلال یکی از آن‌ها می‌شود. چنین معادله‌ای، موسوم به معادله‌ی حالت، تابعی ریاضی است که مختصات ترمودینامیکی مقتضی یک دستگاه در حالت تعادل را به هم مربوط می‌کند. هر دستگاه ترمودینامیکی معادله‌ی حالت خود را دارد، گرچه در بعضی موارد این رابطه ممکن است چنان پیچیده شود که نتوان آن را برحسب توابع ریاضی ساده کرد. برای یک دستگاه بسته، معادله‌ی حالت، دما را به دو متغیر ترمودینامیکی دیگر مربوط می‌سازد.

یک معادله‌ی حالت، ویژگی‌های منحصربه‌فرد یک دستگاه را در مقایسه با دستگاهی دیگر بیان می‌کند و بنابراین باید از طریق آزمایش یا توسط نظریه‌ی مولکولی تعیین شود. یک نظریه‌ی کلی مثل ترمودینامیک، که مبتنی بر قانون‌های کلی طبیعت است، نمی‌تواند یک معادله‌ی حالت برای هر دستگاهی ایجاد کند. بنابراین یک معادله‌ی حالت استنتاجی نظری از ترمودینامیک نیست، بلکه الحاقی آزمایشگاهی است که به ترمودینامیک اضافه می‌شود. معادله‌ی حالت نتایج آزمایش‌هایی را بیان می‌کند که در آن‌ها مختصات ترمودینامیکی دستگاه در گستره‌ی محدودی از مقادیر با بیشترین دقت ممکن اندازه‌گیری شده‌اند. بنابراین، دقت یک معادله‌ی حالت صرفاً به اندازه‌ی دقت آزمایشی است که به آن فرمول‌بندی انجامیده است، و تنها در گستره‌ی مقادیر اندازه‌گیری شده برقرار است. به محض این‌که این گستره تغییر کند، ممکن است شکل دیگری از معادله‌ی حالت برقرار باشد.

برای مثال، دستگاهی شامل یک گاز در فشار پایین معادله‌ی حالت ساده‌ی یک گاز کامل [آرمانی] را دارد

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

که در آن n تعداد مول‌ها و R ثابت گازی مولی است. معادله‌ی (۱-۲) اغلب چنین بازنویسی می‌شود

$$Pv = RT$$

که در آن v حجم مولی، یعنی حجم V بر مول n ، است. در فشارهای بالاتر، معادله‌ی حالت پیچیده‌تر است و با تقریب خوبی با معادله‌ی وان در والس بیان می‌شود، که در آن برهم‌کنش‌ها و اندازه‌ی متناهی ذرات لحاظ شده است. به عبارتی

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

که در آن a و b ثابت‌های مربوط به هر گاز خاص است. تا آن‌جا که به ترمودینامیک مربوط است، ایده‌ی اصلی آن است که معادله‌ی حالتی وجود دارد، گرچه آن را نتوانیم به شکل ریاضی ساده‌ای بنویسیم.

واضح است که هیچ معادله‌ی حالتی برای حالت‌های پیموده شده توسط دستگاهی وجود ندارد که در تعادل مکانیکی و گرمایی نیست، زیرا چنین حالت‌هایی را نمی‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی که به کل دستگاه اشاره دارند، توصیف کرد. مثلاً اگر گاز داخل یک سیلندر انبساط یابد و موجب شتاب گرفتن پیستون شود، گاز ممکن است در هر لحظه حجم و فشار معینی داشته باشد، اما فشار متناظر آن لحظه را، که از یک معادله‌ی حالت به دست می‌آید، نمی‌توان به کل دستگاه تعمیم داد، در این صورت فشار یک مختصه‌ی ترمودینامیکی نخواهد بود، زیرا نه تنها به سرعت و شتاب پیستون بستگی دارد، بلکه همچنین از نقطه‌ای به نقطه‌ی دیگر تغییر می‌کند.

مثال یک گاز در حال تعادل، مورد خاصی از رسته‌ای کلی از دستگاه‌های است که آن‌ها را می‌توان برحسب سه کمیت ترمودینامیکی P ، V ، و T توصیف کرد. بخش بعد اختصاص به بررسی چنین دستگاه‌هایی دارد. بسیاری از انواع دیگر دستگاه‌ها وجود دارد که دست‌کم در تقریب اول، آن‌ها را می‌توان با سه مختصه‌ی ترمودینامیکی توصیف کرد، که می‌شود آن‌ها را در حالت کلی با X ، Y ، و Z مشخص کرد. چنین "دستگاه‌های XYZ " بی دستگاه‌های ساده خوانده می‌شوند. دستگاه هیدروستاتیک یا PVT نوع مهمی از دستگاه‌های ساده است. به دلیل معادله‌ی حالت ساده‌ی گازهای کامل اغلب با دستگاه PVT سروکار داریم، طوری که اغلب این‌طور تصور می‌شود که دستگاه PVT تنها نوع دستگاهی است که ترمودینامیک برای آن به کار می‌آید. با این حال، سیم کشیده‌ی یک‌بعدی، سطح دوبعدی، و چند دستگاه دیگر بعداً در این فصل و فصل‌های آتی بررسی خواهد شد.

۳-۲ دستگاه‌های هیدروستاتیک

هر دستگاه همسانگردی با جرم و ترکیب ثابت که در نبود اثرهای گرانشی، الکتریکی و مغناطیسی به محیط خود فشار هیدروستاتیک یکنواختی وارد کند، دستگاه هیدروستاتیک خوانده می‌شود. این دستگاه‌ها به رده‌های زیر تقسیم می‌شوند:

۱. ماده‌ی خالص، که یک ترکیب شیمیایی تنها به شکل جامد، مایع، گاز، مخلوطی از دو تای آن‌ها، و یا مخلوطی از سه تای آن‌ها است.
۲. مخلوط همگنی از ترکیبات مختلف، مانند مخلوطی از گازهای بی‌اثر، مخلوطی از گازهایی که از لحاظ شیمیایی فعال‌اند، مخلوطی از مایعات، و یا یک محلول.
۳. مخلوط چندگین، مانند مخلوطی از گازهای مختلف در تماس با مخلوطی از مایعات متفاوت.

آزمایش‌ها نشان می‌دهد که حالت‌های تعادل[†] دستگاه هیدروستاتیک یک فاز تنها را می‌توان با معادله‌ی حالتی با سه مختصه توصیف کرد، یعنی فشار P وارد از دستگاه به محیط، حجم V ، و دمای T . فشار در SI با یکای پاسکال (نیوتون بر مترمربع)، حجم با متر مکعب، و دما با کلونین اندازه‌گیری می‌شود. سایر یکاهای فشار، مانند پاوند بر اینچ مربع، اتمسفر، و میلی‌متر جیوه در کاربردهای گوناگون

[†] در بقیه‌ی این کتاب، اگر واژه‌ی "تعادل" با صفتی همراه نشده باشد، منظور تعادل ترمودینامیکی است.

ترمودینامیکی استفاده می‌شوند و هرازگاهی در این کتاب هم ظاهر می‌شوند. اگر اشاره‌ی خاصی به یکاها نشود، استنباط خواهد شد که یکاهای SI به کار رفته‌اند.

هر دستگاه هیدروستاتیکی، یعنی دستگاه PVT ، معادله‌ی حالتی دارد که رابطه‌ی بین این سه مختصه را در حالت تعادل بیان می‌کند. اگر دستگاه در حین گذار از یک حالت اولیه‌ی تعادل به حالت تعادل دیگری که خیلی نزدیک به اولی است دچار تغییر حالت کوچکی شود، در آن صورت هر سه مختصه تغییرات اندکی خواهند کرد. مثلاً اگر تغییر V در مقایسه با V بسیار کوچک و در مقایسه با فضای اشغال شده توسط چند مولکول بسیار بزرگ باشد، در آن صورت این تغییر V را می‌توان به صورت یک نمو دیفرانسیلی dV نشان داد. اگر V یک کمیت هندسی مربوط به حجم فضا باشد، آن‌گاه از dV می‌توان برای نشان دادن بخشی از فضا که به اندازه‌ی دلخواهی کوچک است، استفاده کرد. ولی چون V یک مختصه‌ی ماکروسکوپی است که حجم ماده را نشان می‌دهد، بنابراین برای آن‌که dV معنی داشته باشد، باید برای شمول تعدادی کافی از ذرات، به حد کافی بزرگ باشد تا استفاده از دیدگاه ماکروسکوپی برای آن موجه جلوه کند.

به همین ترتیب، اگر تغییر P در مقایسه با P بسیار کوچک و در مقایسه با افت و خیزهای موضعی فشار حاصل از ارتعاشات لحظه‌ای در تراکمی میکروسکوپی بسیار بزرگ باشد، آن‌گاه آن را نیز می‌توان به صورت نمو دیفرانسیلی dP نشان داد. هر بی‌نهایت کوچکی در ترمودینامیک باید این الزام را برآورده کند که تغییری را در یک کمیت نشان دهد که نسبت به خود آن کمیت کوچک و در مقایسه با اثر حاصل از رفتار چند مولکول، بزرگ باشد. دلیل، آن است که اگر مختصات ترمودینامیکی مانند حجم، فشار، و دما برای چند ذره معدود به کار روند، معنی نخواهند داشت. به عبارت دیگر، مختصات ترمودینامیکی، مختصه‌های ماکروسکوپی هستند.

می‌توان معادله‌ی حالت را برای هر مختصه بر حسب دو مختصه‌ی دیگر به دست آورد. به عبارتی

$$V = V(T, P) \quad \text{یا} \quad T = T(P, V)$$

یک تغییر بی‌نهایت کوچک از یک حالت تعادلی به حالت دیگر شامل یک dV ، یک dT ، و یک dP است، که فرض می‌کنیم همه‌ی آن‌ها الزام پاراگراف قبل را برآورده می‌کنند. یک قضیه‌ی اساسی در حساب دیفرانسیل جزئی به ما امکان می‌دهد مشتق حجم V را چنین بنویسیم

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

که در آن مشتق جزئی $(\partial V / \partial T)_P$ به معنی تغییر بی‌نهایت کوچک V به ازای تغییر بی‌نهایت کوچک T است، در حالی که P در حین عمل مشتق‌گیری ثابت نگه داشته شده است. توجه کنید هر مشتق جزئی می‌تواند تابعی از T و P باشد. هر دوی این مشتق‌های جزئی دارای اهمیت فیزیکی هستند. از فیزیک پایه خود کمیتی به نام ضریب انبساط حجمی متوسط را به یاد دارید. این کمیت به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\text{تغییر حجم در واحد حجم} = \text{ضریب انبساط حجمی متوسط تغییر دما}$$

که در آن تغییرات در فشار ثابت رخ می‌دهد. اگر تغییر دما، کوچک‌تر و کوچک‌تر شود تا این‌که بی‌نهایت کوچک گردد، در آن صورت تغییر حجم نیز بی‌نهایت کوچک می‌شود و به چیزی موسوم به ضریب انبساط حجمی دیفرانسیلی، یا به سادگی انبساط‌پذیری حجمی می‌رسیم که با β نشان داده می‌شود. به عبارتی

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3-2)$$

توجه کنید که به جز چند استثناء مهم، β همواره عددی مثبت است. حجم V ی آب مایع بین ۰ تا ۴°C با افزایش دمای T ، کاهش می‌یابد و برای یک کش پلاستیکی معمولی در دمای اتاق نیز چنین می‌شود. به بیان دقیق‌تر، ضریب انبساط حجمی β تابعی از T و P است، اما آزمایش‌هایی که بعداً به آن‌ها خواهیم پرداخت نشان می‌دهند که مواد بسیاری وجود دارند که برای آن‌ها β نسبت به تغییرات P اصلاً حساس نیست و فقط اندکی با T تغییر می‌کند. در نتیجه، در یک گستره‌ی دمایی کوچک، β را علی‌الاصول می‌توان ثابت در نظر گرفت. بدیهی است که β با یکای عکس کلونین (K^{-1}) بیان می‌شود.

در بسیاری از کتاب‌های درسی فیزیک عمومی، کمیتی موسوم مدول کپه‌ای متوسط در مبحث امواج صوتی معرفی می‌شود. تعریف آن چنین است

$$\text{تغییر فشار} = - \frac{\text{مدول کپه‌ای متوسط}}{\text{تغییر حجم در واحد حجم}}$$

چون یک تغییر مثبت (افزایش) فشار همواره تغییری منفی (کاهش) حجم ایجاد می‌کند، علامت منفی به کسر افزوده شده تا مدول کپه‌ای، عددی مثبت باشد. اگر تغییر فشار بی‌نهایت کوچک باشد، در آن صورت تغییر حجم نیز بی‌نهایت کوچک است و ما یک مدول کپه‌ای دیفرانسیلی داریم. اگر همچنین بنا باشد که دما را ثابت نگه داریم، کمیت حاصل را مدول کپه‌ای همدمای می‌نامند و با B نشان می‌دهند. به عبارتی

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

برای محاسبات ترمودینامیک، کمیت سودمندتر وارون مدول کپه‌ای همدمای موسوم به تراکم‌پذیری همدمای است که با نماد κ (حرف یونانی کاپا) نشان داده می‌شود. به عبارتی

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4-2)$$

یکای تراکم‌پذیری، وارون فشار (Pa^{-1}) است. مقدار κ برای جامدات و مایعات فقط اندکی با دما و فشار تغییر می‌کند، به‌طوری که κ را اغلب می‌توان ثابت در نظر گرفت.

تعریف انبساط پذیری حجمی β و تراکم پذیری همدمای κ در معادله‌های (۲-۳) و (۲-۴) از آنرو بسیار مهم است که ارتباطی بین مقادیر آزمایشگاهی در سمت چپ و مشتق‌های جزئی مختصات ترمودینامیکی در سمت راست برقرار می‌کنند. اگر از هریک از این دو معادله به طور تحلیلی یا عددی انتگرال گیری شود، که در بخش بعد نشان داده خواهد شد، در آن صورت تغییر یک مختصه‌ی ترمودینامیکی را می‌توان از روی یک محاسبه‌ی ریاضی دریافت، در حالی که یافتن این تغییر با استفاده از آزمایش ممکن است دشوار و یا غیرممکن باشد.

اگر معادله‌ی حالت برای P حل شود، خواهیم داشت

$$P = P(T, V) \quad \text{یا} \quad P = P(T, V) \text{ تابع}$$

و

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

سرانجام اگر T به صورت تابعی از P و V تصور شود، داریم

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

در همه‌ی معادله‌های بالا، فرض شده است دستگاه بسته طی فرآیند بی‌نهایت کوچکی از یک حالت تعادل اولیه به حالت دیگر می‌رود. این به ما امکان می‌دهد از یک معادله‌ی تعادل (معادله‌ی حالت) استفاده کنیم و آن را برای هر مختصه‌ای برحسب دو مختصه‌ی دیگر حل کنیم. بنابراین دیفرانسیل‌های dP ، dV و dT دیفرانسیل‌هایی از توابع واقعی هستند و دیفرانسیل‌های کامل خوانده می‌شوند. اگر dz یک دیفرانسیل کامل از تابعی از، مثلاً، x و y باشد، آن‌گاه dz را می‌توان چنین نوشت

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

یک بی‌نهایت کوچک که دیفرانسیل یک تابع واقعی نباشد، دیفرانسیل ناکامل خوانده می‌شود و نمی‌تواند با معادله‌ای از نوع بالا نشان داده شود. تمایزهای دیگر بین دیفرانسیل‌های کامل و ناکامل بعداً در بخش ۱۰-۴ روشن خواهد شد.

۲-۴ قضیه‌های ریاضی

دو قضیه‌ی ساده در حساب دیفرانسیل جزئی وجود دارد که غالباً در این مبحث استفاده می‌شود. اثبات آن‌ها در پی خواهد آمد. فرض کنید رابطه‌ای تابعی بین سه مختصه‌ی x ، y ، و z وجود دارد؛ به عبارتی

$$f(x, y, z) = 0.$$

در این صورت، x را می‌توان به صورت تابعی از y و z تصور کرد، و در نتیجه

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

همچنین y را می‌توان به صورت تابعی از x و z پنداشت، و در نتیجه

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

با جای‌گذاری معادله‌ی دوم در معادله‌ی اول، خواهیم داشت

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

یا

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

از این سه مختصه، فقط دونا‌ی‌شان مستقل هستند. با انتخاب x و z به عنوان مختصات مستقل، معادله‌ی بالا باید برای همه‌ی دسته‌مقادیر dx و dz برقرار باشد، بنابراین اگر $dz = 0$ و $dx \neq 0$ باشد، خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1$$

یا

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z} \quad (5-2)$$

اگر $dx = 0$ و $dz \neq 0$ باشد، خواهیم داشت

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

و

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x &= - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \\ - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= -1 \end{aligned} \quad (6-2)$$

در مورد دستگاه PVT ، قضیه‌ی دوم چنین به دست می‌دهد

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

انبساط‌پذیری حجمی β و تراکم‌پذیری همدمای κ به صورت زیر تعریف شده بودند

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

و

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

بنابراین

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

اکنون یک تغییر بی‌نهایت کوچک در فشار را می‌توان برحسب این کمیت‌های فیزیکی بیان کرد. به عبارتی

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

یا

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV \quad (7-2)$$

و در حجم ثابت

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT$$

اگر دما را در حجم ثابت به اندازه‌ی محدودی از T_i به T_f تغییر دهیم، فشار از P_i به P_f تغییر خواهد کرد، که در آن شاخص‌های پایین i و f به ترتیب حالت‌های اولیه و نهایی را نشان می‌دهند. با انتگرال‌گیری بین این دو حالت، خواهیم داشت

$$P_f - P_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\kappa} dT$$

اگر بدانیم β و κ چگونه با T در حجم ثابت تغییر می‌کنند، می‌توانیم از قسمت راست انتگرال‌گیری کنیم. اما اگر گستره‌ی دمایی T_f تا T_i کوچک باشد، فرض ثابت پنداشتن هر دو کمیت، به خطای بسیار ناچیزی خواهد انجامید. با این فرض خواهیم داشت

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

با استفاده از این رابطه می‌توان فشار نهایی را محاسبه کرد. مثلاً مسئله‌ی زیر را در نظر بگیرید. جرمی از جیوه در فشار متعارف جو و دمای 15°C در حجم ثابت نگه داشته شده است. اگر دما تا 25°C

افزایش یابد، فشار نهایی چقدر خواهد شد؟ از جداول ثابت‌های فیزیکی درمی‌یابیم β و κ ی جیوه در گستره‌ی دمایی بین 15°C تا 25°C عملاً ثابت می‌مانند و مقادیر زیر را دارند

$$\beta = 1.81 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

و

$$\kappa = 4.01 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

بنابراین

$$P_f - P_i = \frac{1.81 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K}}{1}$$

$$= 4.51 \times 10^{-4} \text{ Pa}$$

و چون فشار اولیه‌ی جو تقریباً $P_i = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ است، داریم

$$P_f = 4.51 \times 10^{-4} \text{ Pa} + 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 4.52 \times 10^{-4} \text{ Pa} = 4.52 \text{ atm}$$

به عبارت دیگر، تقریباً فشاری برابر 4.5 atm لازم است تا در حجم ثابت دمای جیوه فقط به اندازه‌ی 10°C افزایش یابد.

بسیاری از پیشرفت‌های ترمودینامیک مبتنی بر دستگاه هیدروستاتیک یا PVT بوده است که البته همچنان مهم است. اما دستگاه‌هایی با ابعاد هندسی دیگر و سایر متغیرهای فیزیکی نیز اهمیت پیدا کرده‌اند.

۵-۲ سیم کشیده

یک سیم را می‌توان به عنوان دستگاهی یک‌بعدی در نظر گرفت، زیرا طول آن در مقایسه با مساحتش بلند است. آزمایش‌ها بر روی سیم‌های کشیده معمولاً تحت شرایطی انجام می‌گیرند که در آن فشار در فشار جو متعارف ثابت نگه داشته شده است و تغییرات حجم ناچیز است. مشخص شده است که برای بسیاری از مقاصد عملی، ضرورتی ندارد فشار و حجم را در زمره‌ی مختصات ترمودینامیکی در نظر گرفته شود. توصیف ترمودینامیکی نسبتاً کامل یک سیم صرفاً برحسب سه مختصه ارائه می‌شود:

۱. کشش سیم F ، که برحسب نیوتون (N) اندازه‌گیری می‌شود.

۲. طول سیم L ، که برحسب متر (m) اندازه‌گیری می‌شود.

۳. دمای مطلق T ، که برحسب کلوین (K) اندازه‌گیری می‌شود.

حالت‌های تعادل ترمودینامیکی با معادله‌ی حالتی به هم مربوطند که علی‌الاصول آن را نمی‌توان با معادله‌ی ساده‌ای نشان داد. برای سیمی در دمای ثابت که در محدوده‌ی کشسانی قرار دارد، قانون هوک برقرار است؛ یعنی برای تنش F در سیمی کشیده داریم

$$\mathcal{F} = -k(L - L_0) \quad (۸-۲)$$

که در آن k ثابت هوک و L_0 طول در کشش صفر است. اگر کشش با یک نیروی خارجی به موازنه نرسیده باشد، سیم نوعی از حرکت‌های شتابدار، از قبیل ارتعاش، را توصیف خواهد شد و از حالت‌هایی خواهد گذشت که نمی‌توان آن‌ها را برحسب مختصات ترمودینامیکی که به سیم کامل مربوطند، توصیف کرد.

اگر سیم با یک تغییر بی‌نهایت کوچک از یک حالت تعادل اولیه به حالت تعادل دیگری تغییر کند، آنگاه این تغییر بی‌نهایت کوچک سیم، دیفرانسیل کاملی است و آن را می‌توان چنین نوشت

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_T d\mathcal{F}$$

که در آن هر دو مشتق جزئی تابعی از T و $\mathcal{F}$ هستند. این مشتق‌ها به کمیت‌های فیزیکی مهمی ارتباط دارند. در فیزیک عمومی، ضریب انبساط طولی متوسط چنین تعریف می‌شود

$$\text{تغییر طول در واحد طول} = \text{ضریب انبساط طولی متوسط}$$

کشش، ثابت در نظر گرفته می‌شود. اگر تغییر دما بی‌نهایت کوچک باشد، در آن صورت تغییر طول هم بی‌نهایت کوچک خواهد بود و انبساط‌پذیری طولی α را رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} \quad (۹-۲)$$

چون برای فلزات طول L سیم با افزایش دما زیاد می‌شود، ضریب انبساط طولی α همواره عددی مثبت است. ولی یک کش لاستیکی، که آن را می‌توان دستگاهی یک‌بعدی در نظر گرفت، ضریب انبساط طولی منفی دارد، زیرا ضریب انبساط حجمی آن منفی است. اندازه‌گیری آزمایشگاهی α بعداً بررسی می‌شود. داده‌های α نشان می‌دهد که آن فقط اندکی به $\mathcal{F}$ بستگی دارد و بیشتر با T تغییر می‌کند. ولی در یک گستره‌ی دمایی کوچک، آن را می‌توان عملاً ثابت در نظر گرفت. ضریب انبساط طولی α برحسب یکای وارون کلونین (K^{-1}) اندازه‌گیری می‌شود.

در فیزیک عمومی، مدول یانگ متوسط چنین تعریف می‌شود

$$\text{مدول یانگ متوسط} = \frac{\text{تغییر کشش در واحد سطح}}{\text{تغییر طول در واحد طول}}$$

در حالی که دما ثابت می‌ماند. هرگاه تغییر کشش بی‌نهایت کوچک باشد، کمیتی به نام مدول یانگ همدم را داریم که با Y مشخص می‌شود.

به عبارتی

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_T \quad (۱۰-۲)$$

که در آن A سطح مقطع سیم را نشان می‌دهد. توجه کنید که مشتق جزئی در معادله‌ی (۲-۱۰) همواره مثبت است. آزمایش نشان داده است که مدول یانگ همدمای بستگی کمی به T دارد و بیشتر به T وابسته است. برای یک گستره‌ی دمایی کوچک، آن را می‌توان عملاً ثابت در نظر گرفت. یکای Y ، نیوتون بر مترمربع (N/m^2) است.

از قضیه‌ی دوم بخش ۲-۴ داریم

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}}$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L = -\alpha AY$$

که به این معنی است که با افزایش دما، تغییر کنش و مخالف علامت ضریب انبساط خطی است.

۲-۶ رویه‌ها

مطالعه‌ی یک رویه، که می‌تواند دستگاهی دوبعدی در نظر گرفته شود، شاخه‌ی جالبی از شیمی-فیزیک است. رویه‌های مایع و جامد ویژگی‌هایی دارند که به وضوح متفاوت از ویژگی‌های درون‌ساختی مواد است. چند نمونه‌ی مهم از رویه‌ها وجود دارد:

۱. سطح مشترک یک مایع که در تعادل با یک بخار است.
۲. یک حباب صابون که روی یک قاب سیمی کشیده شده است، متشکل از دو رویه که مقدار کمی مایع را دربر گرفته است.
۳. فیلم نازکی از روغن بر سطح آب.
۴. تک‌لایه‌ای از یک گاز بر سطح یک جامد بلورین.

یک رویه، از قبیل یک حباب صابون که بر یک قاب فلزی کشیده شده است، تا حدودی شبیه یک غشای کشیده است. سطح واقع بر یک طرف هر خط فرضی، آن را با نیرویی عمود بر این خط می‌کشد که این نیرو برابر، و درخلاف جهت نیرویی است که توسط سطح واقع بر سمت دیگر این خط وارد می‌شود. نیروی عمودی وارد بر خطی به واحد طول، کشش سطحی γ (حرف یونانی گاما) خوانده می‌شود. توصیف ترمودینامیکی مناسبی از یک رویه با مشخص کردن سه مختصه حاصل می‌شود:

۱. کشش سطحی γ ، که برحسب نیوتون بر متر (N/m) اندازه‌گیری می‌شود.
۲. مساحت رویه A ، که برحسب مترمربع (m^2) اندازه‌گیری می‌شود.
۳. دمای مطلق T ، که برحسب کلوین (K) اندازه‌گیری می‌شود.

وقتی به یک رویه می‌پردازیم، که لایه‌ی نازکی بر یک زیرلایه است، همواره باید این زیرلایه را به عنوان بخشی از دستگاه به حساب آوریم. ولی این کار را می‌توان بدون استفاده از فشار و حجم دستگاه مرکب انجام داد، زیرا علی‌الاصول فشار ثابت می‌ماند و حجم تغییر اندکی می‌کند. رویه‌ی یک مایع خالص که در تعادل با بخار خود است، معادله‌ی حالت فوق‌العاده ساده‌ای دارد. آزمایش نشان می‌دهد که کشش سطحی چنین رویه‌ای به مساحت آن بستگی ندارد، بلکه فقط تابعی از دما است. برای اغلب مایع‌های خالص که در تعادل با فاز بخار خود هستند، کشش سطحی معادله‌ی حالتی دارد که مبدع اولیه‌ی آن *وان در والس* بود، ولی بعداً توسط گوگنهایم^۱ گسترش یافت:

$$\gamma = \gamma_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (11-2)$$

که در آن γ_c کشش سطحی در دمای متعارف، معمولاً 20°C ، T_c دمای حدی (دمایی که در بالای آن هیچ مقداری از فشار، بخار را به مایع تبدیل نخواهد کرد، که در بخش‌های ۱-۹ و ۲-۹ بررسی می‌شود) و n ثابتی است که بین ۱ و ۲ قرار دارد. از این معادله پیداست که با افزایش T ، کشش سطحی کاهش پیدا می‌کند و در $T = T_c$ برابر صفر می‌شود.

معادله‌ی حالت یک فیلم نازک روغنی غیرقابل حل بر روی آب به‌خصوص جالب است. اگر کشش سطحی یک آب پاکیزه را با γ_w و کشش سطحی آبی که سطح آن با روغن پوشیده شده است را با γ نمایش دهیم، آن‌گاه در گستره‌ی محدودی از مقادیر مساحت A داریم

$$(\gamma - \gamma_w)A = aT \quad (12-2)$$

که در آن ثابت است. اختلاف $\gamma - \gamma_w$ گاهی اوقات فشار سطحی یا "فشار دویعدی" خوانده می‌شود. معادله‌ی (۱۲-۲) مشابه سطحی قانون گازهای کامل است. فیلم‌های روغن می‌توانند فشرده یا گسترده شوند، و هنگامی که بر شیشه می‌نشینند، اثر نوری جالب حلقه‌های نیوتون را ایجاد می‌کنند.

۲-۲ پیل الکتروشیمیایی

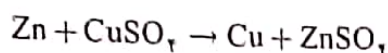
یک باتری را با الکترودهایی در نظر بگیرید که برای یک مدار، ولتاژ (اختلاف پتانسیلی) را مهیا می‌کند که باید تحلیل و بررسی شود. در ترمودینامیک، توجه ما در داخل باتری معطوف به منبع ولتاژ است، که یک پیل الکتروشیمیایی یا رشته‌ای از پیل‌ها است.

یک پیل الکتروشیمیایی شامل دو الکتروده با جنس‌های مختلف است که هر یک در الکترولیت متفاوتی قرار گرفته است. واکنش‌های شیمیایی، یون‌ها را با قطبیت مخالف روی الکترودها می‌نشانند. بنابراین یک نیروی شیمیایی، نیروی الکتروستاتیکی ایجاد می‌کند که بار را در مدار خارجی به حرکت درمی‌آورد. انتگرال به دور یک مسیر بسته‌ی نیرو بر واحد بار، موسوم به نیروی محرکه‌ی الکتریکی و یا به اختصار emf ، بین دو الکتروده ایجاد می‌شود و به جنس ماده‌ی الکترودها، غلظت الکترولیت‌های

1. Guggenheim

مایع، و دما بستگی دارد. در شکل ۱-۲، طرحی از یک پیل قابل شارژ، موسوم به پیل دانیل، نشان داده شده است. یک الکترود مسی، که در محلول اشباع شده‌ی CuSO_4 قرار گرفته است، توسط یک دیواره‌ی متخلخل از یک الکترود روی که در محلول اشباع شده‌ی ZnSO_4 قرار گرفته، جدا شده است. آزمایش نشان می‌دهد که الکترود مسی باردار مثبت و الکترود روی باردار منفی می‌شود و بدین یک نیروی محرکه‌ی الکتریکی به بزرگی تقریبی ۱/۱۷ ایجاد می‌گردد.

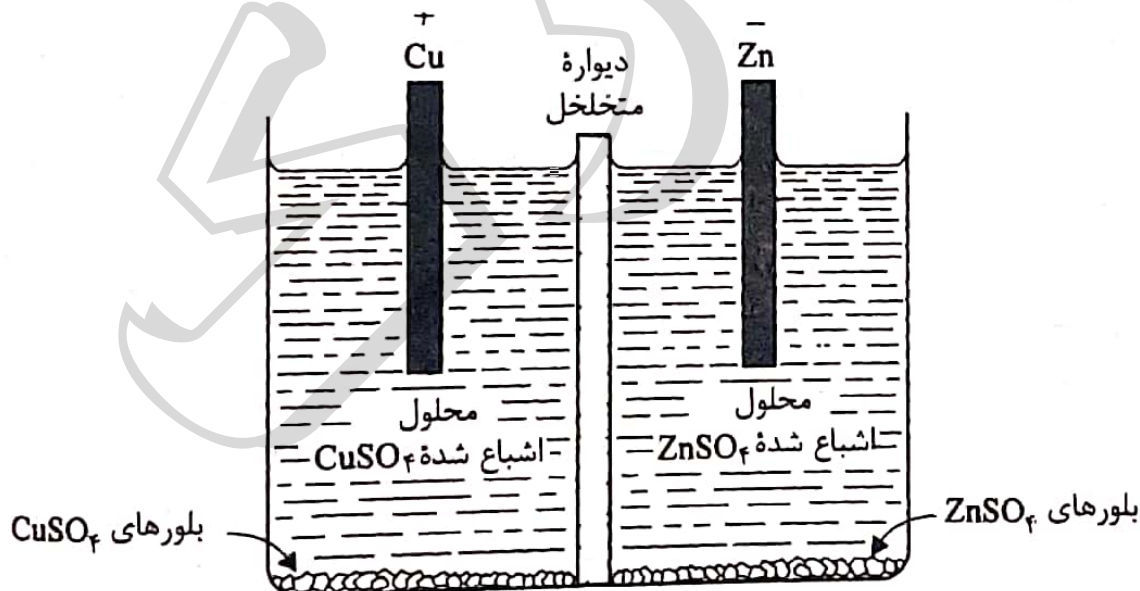
فرض کنید پیل به یک مقاومت بیرونی بسته شده است. در این صورت، جریان به طور خارجی، از الکترود مس به الکترود روی روانه می‌شود. در داخل، روی به درون محلول می‌رود، سولفات روی تشکیل می‌شود، مس رسوب می‌کند و تا تخلیه‌ی کامل پیل، سولفات مس مصرف می‌شود. این تغییرات با واکنش شیمیایی زیر خلاصه می‌شوند



هرگاه پیل به یک باتری بیرونی با اختلاف پتانسیلی بزرگ‌تر از پیل دانیل بسته شود، جریان به‌طور خارجی از الکترود روی به الکترود مس روانه می‌شود، و واکنش در جهت معکوس شارژ شدن انجام می‌گیرد. به عبارتی



ویژگی مهم یک پیل الکتروشیمیایی آن است که تغییرات شیمیایی که به همراه انتقال بار برای یک واکنش رخ می‌دهد به همان اندازه‌ی واکنش معکوس است، در صورتی که مقدار بار یکسانی در جهت مخالف عبور کند.



شکل ۱-۲ پیل دانیل

باتری انبارشی سربی که در اتومبیل‌ها یافت می‌شود احتمالاً مشهورترین نمونه از استفاده‌ی پیل‌های الکتروشیمیایی است. الکترود منفی این باتری از جنس سرب است، الکترود مثبت آن از جنس اکسید

سرب است، و الکترولیت مشترک آن سولفریک اسید است. باتری اتومبیل از شش پیل تشکیل شده است که به طور متوالی به هم متصل‌اند و نیروی محرکه‌ی الکتریکی‌ای بین ۱۲ و ۱۳۷ ایجاد می‌کند. اختلاف پتانسیل الکترودهای باتری، به دلیل افت ولتاژ حاصل از مقاومت داخلی باتری، کمتر از این emf است.

فرآیند شارش بار نوعی الکترولیز است که توسط یکی از قوانین الکترولیز فاراده توضیح داده می‌شود. این قانون بیان می‌دارد که حل شدن ۱ مول روی و به طور همزمان رسوب ۱ مول مس با انتقال zF کولن بار همراه است، که z ظرفیت و F ثابت فاراده، یا $96485 C$ بر مول الکترون است. بنابراین می‌توانیم کمیت Z ، موسوم به بار پیل، را به عنوان عددی معرفی کنیم که قدرمطلق آن بی‌اهمیت، ولی تغییرات آن از لحاظ عددی برابر مقدار باری است که در طی واکنش شیمیایی منتقل می‌شود. هرگاه شارش خارجی جریان از الکتروود مثبت به الکتروود منفی باشد، این تغییر منفی است. بنابراین اگر Δn مول از روی ناپدید شود و Δn مول از مس رسوب کند، بار پیل از Z_i به Z_f تغییر می‌کند، به طوری که

$$Z_f - Z_i = -\Delta n z F \quad (13-2)$$

اگر خود را به پیل‌های الکتروشیمیایی محدود کنیم که در فشار ثابت جو کار می‌کنند، می‌توانیم فشار و حجم را در نظر بگیریم و پیل را فقط به کمک سه مختصه‌ی ترمودینامیکی توصیف کنیم:

۱. نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ ، که بر حسب ولت (V) اندازه‌گیری می‌شود.

۲. بار Z ، که بر حسب کولن (C) اندازه‌گیری می‌شود.

۳. دمای مطلق T ، که بر حسب کلوین (K) اندازه‌گیری می‌شود.

هرگاه پیل در یک مدار باز قرار گیرد، در پیل تمایلی وجود دارد برای آن‌که پخش به کندی صورت گیرد و بنابراین پیل در تعادل است. ولی اگر پیل به یک ولت‌سنج با امپدانس [مقاومت ظاهری] بالا وصل شود، هیچ جریانی وجود نخواهد داشت و emf پیل موازنه می‌شود و در نتیجه پیل در تعادل مکانیکی و شیمیایی است. هرگاه تعادل گرمایی نیز برقرار باشد، در آن صورت پیل در تعادل ترمودینامیکی است. حالت‌های تعادل ترمودینامیکی یک پیل الکتروشیمیایی از طریق یک معادله‌ی حالت شامل مختصات $\mathcal{E}$ ، Z ، و T به هم مربوط می‌شوند. اگر الکترولیت‌ها محلول‌های اشباع‌شده‌ای باشند، جریان حاصل از واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت، تغییری در غلظت الکترولیت‌ها نخواهد داد. بنابراین، emf ثابت باقی می‌ماند. آزمایش نشان می‌دهد که emf یک پیل اشباع‌شده‌ی قابل شارژ در فشار ثابت، فقط تابعی از دما است. معادله‌ی حالت برای یک پیل الکتروشیمیایی معمولاً چنین نوشته می‌شود:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \alpha(\theta - 20^\circ) + \beta(\theta - 20^\circ)^2 + \gamma(\theta - 20^\circ)^3 \quad (14-2)$$

که در آن θ دمای سلسیوس، $\mathcal{E}_0$ نیروی محرکه‌ی الکتریکی در $20^\circ C$ و α ، β ، و γ ثابت‌هایی

هستند به جنس مواد بستگی دارد، بعداً خواهیم دید، هرگاه معادله‌ی حالت یک پیل الکتروشیمیایی معلوم باشد، تمام کمیت‌های موردنظر در واکنش شیمیایی داخل پیل را می‌توان تعیین کرد.

۸-۲ بُره‌ی دی‌الکتریک

خازنی را درنظر بگیرید که شامل دو صفحه‌ی رسانای موازی به مساحت A و ابعاد طولی است که در مقایسه با فاصله‌ی جدایی l آنها بزرگ است و با ماده‌ی دی‌الکتریک جامد یا مایع همسانگردی پر شد، است. حال اگر ولتاژ ثابتی بین دو صفحه برقرار شود، آن‌گاه میدان الکتریکی یکنواخت $\vec{E}$ در دی‌الکتریک بین صفحه‌ها ایجاد می‌شود. اگر مرکز بار تک‌تک بارهای مثبت و منفی داخل هر مولکول در ابتدا منطبق برهم باشد، یعنی اگر مولکول‌های دی‌الکتریک در ابتدا غیرقطبی باشند، مانند کربن تتراکلرید، اثر میدان الکتریکی جدا کردن بارهای الکتریکی هر مولکول است، به طوری که هر مولکول در جهت میدان الکتریکی، قطبی می‌شود. اگر مولکول‌ها به طور طبیعی قطبی باشند، مانند آب، با محورهای قطبی که به طور کاتوره‌ای توزیع شده‌اند، اثر میدان الکتریکی سمت‌دهی نسبی محورهای قطبی مولکولی در جهت میدان الکتریکی است. این اثر در هر دو حالت یکسان است، و مقداری که به اندازه‌ی آن مولکول‌های قطبی طبیعی یا القایی در جهت میدان سمت‌گیری می‌کنند با حاصل ضرب بار الکتریکی القاء شده روی یک وجه دی‌الکتریک در ضخامت دی‌الکتریک داده می‌شود، کمیتی که به آن گشتاور دو قطبی الکتریکی بر واحد حجم یا قطبش دی‌الکتریک $\vec{P}$ گفته می‌شود. به دلیل تقارن دستگاه موردبررسی، $\vec{P}$ یکنواخت و عمود بر صفحه‌ها در این حالت است. از الکتروستاتیک می‌دانیم که جابه‌جایی الکتریکی $\vec{D}$ دی‌الکتریک با معادله‌ی برداری زیر داده می‌شود

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (۱۵-۲)$$

که ϵ گذردهی خلاء و در این‌جا یک نرده‌ای است. ماده‌ی دی‌الکتریک همسانگرد انتخاب شده است تا $\vec{E}$ ، $\vec{P}$ و $\vec{D}$ در یک جهت باشند.

ولی در مطالعه‌ی ترمودینامیک مرسوم نیست که مانند $\vec{P}$ به واحد حجم مواد اشاره شود زیرا مختصه‌ی ترمودینامیکی حجم در قطبش تلویحاً نهفته است. برای نشان دادن بستگی واضح به حجم، در ترمودینامیک کمیت قطبش کل $\vec{P}$ را معرفی می‌کنیم، به طوری که قطبش ترمودینامیکی $\vec{P}$ برابر با $\vec{P}/V$ است. در این صورت معادله‌ی (۱۵-۲) چنین می‌شود

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \frac{\vec{P}}{V} \quad (۱۶-۲)$$

قطبش کل $\vec{P}$ حاصل از میدان $\vec{E}$ به جنس دی‌الکتریک، به دما، و البته به حجم بستگی دارد. یک ماده‌ی دی‌الکتریک در آزمایشی که تحت فشار ثابت جو انجام می‌شود، معمولاً تغییر حجم بسیار ناچیزی می‌دهد. بنابراین فشار و حجم را می‌توانیم نادیده بگیریم. افزون بر این، لازم نیست نمادگذاری برداری را برای قطبش کل حفظ کنیم، زیرا در دستگاه‌های ساده‌ی ترمودینامیکی، کمیت‌ها همگن و

همسانگرد هستند و بنابراین از لحاظ ریاضی مانند کمیت‌های نرده‌ای رفتار می‌کنند. یک دی‌الکتریک را می‌توان به کمک سه مختصه‌ی ترمودینامیکی توصیف کرد:

۱. میدان الکتریکی E ، که برحسب ولت بر متر (V/m) اندازه‌گیری می‌شود.
۲. قطبش کل P ، که برحسب کولن-متر ($C \cdot m$) اندازه‌گیری می‌شود.
۳. دمای مطلق T ، که برحسب کلوین (K) اندازه‌گیری می‌شود.

دی‌الکتریک‌های زیادی وجود دارند که معادله‌ی حالت آن‌ها در دمای بالای حدود $10K$ با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\frac{P}{V} = \left(a + \frac{b}{T} \right) E \quad (17-2)$$

که a و b ثابت‌اند.

۹-۲ میله‌ی پارامغناطیسی

یک پارامغناطیس، برخلاف یک فرومغناطیس مانند آهن، نه مغناطیس دائمی دارد و نه پسماند مغناطیسی. یک پارامغناطیس با وارد شدن در یک میدان مغناطیسی خارجی، اندکی در جهت این میدان، مغناطیسی می‌شود. درون ماده‌ی پارامغناطیسی، جریان‌هایی میکروسکوپی بر اثر میدان مغناطیسی القا می‌شود. اثر ماکروسکوپی این جریان‌های القایی، گشتاور دوقطبی مغناطیسی بر واحد حجم یا مغناطش $\vec{M}$ خوانده می‌شود. مغناطش $\vec{M}$ مشابه قطبش $\vec{P}$ است. با تعمیم این کار و معرفی کمیتی مشابه با جابه‌جایی الکتریکی $\vec{D}$ ، یعنی [شدت] میدان مغناطیسی $\vec{\mathcal{H}}$ خواهیم داشت:

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (18-2)$$

که μ_0 تراوایی خلاء و یک کمیت نرده‌ای برای پارامغناطیس‌های همسانگرد و $\vec{B}$ میدان مغناطنده^۱ است. افزون بر این، بردارهای $\vec{B}$ ، $\vec{M}$ ، و $\vec{\mathcal{H}}$ در یک جهت هستند.

مانند موردی که $\vec{P}$ ی الکترودینامیک را با $\vec{P}$ ی ترمودینامیک جایگزین کردیم تا مختصه‌ی ترمودینامیکی حجم واضح گردد، در این جا نیز مغناطش کل $\vec{M}$ را معرفی می‌کنیم، به‌طوری که مغناطش الکترودینامیکی $\vec{M}$ برابر با حاصل ضرب $\vec{M}/V$ در حجم دستگاه است. در این صورت، معادله‌ی (۱۸-۲) چنین می‌شود

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \frac{\vec{M}}{V} \quad (19-2)$$

آزمایش‌ها روی مواد پارامغناطیسی معمولاً روی نمونه‌هایی با هر شکل دلخواه انجام نمی‌گیرد، بلکه باید روی نمونه‌هایی به شکل یک استوانه‌ی بلند، بیضی‌وار، یا کره انجام گیرد. این قیده‌ای

1. magnetic induction

هندسی برای حل قانون آمپر در شکل بسته لازم است. ما در این جا خود را روی یک استوانه‌ی نازی و بلند (یک میله) درون یک سیملوله‌ی حامل جریان محدود می‌کنیم. اغلب آزمایش‌ها روی میله‌های مغناطیسی در فشار ثابت جو انجام می‌گیرند و فقط شامل تغییرات ناچیزی در حجم است. در نتیجه، می‌توانیم فشار و حجم را نادیده بگیریم و یک جامد پارامغناطیسی را صرفاً به کمک سه مختصه‌ی ترمودینامیکی، که کمیت‌هایی نرده‌ای در دستگاه‌های ترمودینامیکی ساده هستند، توصیف کنیم:

۱. میدان مغناطیسی $\vec{H}$ ، که بر حسب آمپر بر متر (A/m) اندازه‌گیری می‌شود.

۲. مغناطش کل $\vec{M}$ ، که بر حسب آمپر-مترمربع ($A \cdot m^2$) اندازه‌گیری می‌شود.

۳. دمای T ، که بر حسب کلوین (K) اندازه‌گیری می‌شود.

حالت‌های تعادل ترمودینامیکی یک جامد پارامغناطیسی را می‌توان با معادله‌ی حالتی از این سه مختصه بیان کرد. آزمایش نشان می‌دهد که مغناطش بسیاری از جامدهای پارامغناطیسی تابعی از نسبت شدت مغناطیسی به دما است. برای مقادیر کوچک این نسبت، تابع فوق به شکل بسیار ساده‌ای درمی‌آید، یعنی

$$\vec{M} = \frac{C_C \vec{H}}{T} \quad (20-2)$$

که به قانون کوری معروف است - C_C ثابت کوری خوانده می‌شود. یکای SI ثابت کوری در معادله‌ی (20-2) چنین بیان می‌شود

$$C_C \text{ یکای } = \frac{A \cdot m^2}{A/m} K = m^2 \cdot K$$

چون ثابت کوری به مقدار ماده بستگی دارد، یکای آن می‌تواند هریک چهار موردی باشد که در جدول ۱-۲ داده شده است.

جدول ۱-۲ یکاهای ثابت کوری

کل	بر مول	بر کیلوگرم	بر مترمکعب
$m^2 \cdot K$	$\frac{m^2 \cdot K}{mol}$	$\frac{m^2 \cdot K}{kg}$	K

مواد چه به صورت پارامغناطیس الکترونی و چه به صورت پارامغناطیس هسته‌ای در ترمودینامیک اهمیت ویژه‌ای دارند. بعداً نشان خواهیم داد که از آن‌ها چگونه برای به دست آوردن دماهای فوق‌العاده کم استفاده می‌شود.

۱۰-۲ مختصات متمرکز و گسترده

فرض کنید دستگاهی در حال تعادل به دو بخش برابر با جرم‌های یکسان تقسیم شود. به آن ویژگی‌هایی از هر نیمه‌ی دستگاه که ثابت باقی می‌مانند، مختصات متمرکز [ناافزایشی] و به آن

ویژگی‌هایی که نصف می‌شوند، مختصات گسترده [افزایشی]^۱ گفته می‌شود. مختصات متمرکز یک دستگاه، از قبیل دما و فشار، مستقل از جرم‌اند؛ مختصات گسترده متناسب با جرم‌اند. مختصات ترمودینامیکی که در این فصل معرفی شده‌اند در جدول ۲-۲ آمده است.

جدول ۲-۲ مختصات متمرکز و گسترده

دستگاه‌های ساده	مختصه‌ی متمرکز	مختصه‌ی گسترده
دستگاه هیدروستاتیکی	فشار P	حجم V
سیم کشیده	کشش $\mathcal{F}$	طول L
رویه	کشش سطحی γ	مساحت A
پیل الکتروشیمیایی	نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}(\text{emf})$	بار Z
بره‌ی دی‌الکتریک	میدان الکتریکی E	قطبش $\vec{P}$
میله‌ی پارامغناطیسی	[شدت] میدان مغناطیسی $\mathcal{H}$	مغناطش کل $\vec{M}$

مسئله‌ها

۱-۲ معادله‌ی حرکت یک گاز کامل $PV = nRT$ است که در آن n و R ثابت‌اند.

(الف) نشان دهید که انبساط‌پذیری حجمی β برابر با $1/T$ است.

(ب) نشان دهید تراکم‌پذیری همدمای κ برابر $1/P$ است.

۲-۲ معادله‌ی حالت وان در والس گاز با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

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

که در آن a ، b و R ثابت‌اند. کمیت‌های زیر را محاسبه کنید.

(الف) $(\partial P / \partial v)_T$ ؛

(ب) $(\partial P / \partial T)_v$

با استفاده از بخش‌های (الف) و (ب) $(\partial v / \partial T)_P$ را به دست آورید.

۳-۲ حالت‌های تعادلی بخار ابرگرم شده با معادله‌ی کالندر^۲ داده می‌شود:

$$v - b = \frac{rT}{P} - \frac{a}{T^m}$$

که در آن a ، b ، r ، m و m ثابت‌اند. ضریب انبساط حجمی β را برحسب تابعی از T و P به دست آورید.

۴-۲ (الف) قطعه‌ای از مس در فشار ۱ atm (تقریباً ۱۰۰ kPa) و دمای ۵°C در حجم ثابت نگه داشته

شده است. اگر دما تا ۱۰°C افزایش یابد، فشار نهایی چقدر خواهد شد؟

(ب) اگر ظرفی که قطعه‌ی مسی در آن نگه داشته شده است انبساط‌پذیری گرمایی ناچیزی

1. Extensive
2. Callender

داشته باشد و بتواند فشار بیشینه 1000 atm را تاب آورد، بالاترین دمایی که دستگاه می‌تواند به آن برسد چقدر است؟

(توجه: انبساط‌پذیری حجمی β و تراکم‌پذیری همدمای λ همیشه در جداول داده‌ها داده نمی‌شوند. ولی β سه برابر ضریب انبساط خطی α ، و κ معکوس مدول کپه‌ای B است. برای این مسئله فرض کنید انبساط‌پذیری حجمی و تراکم‌پذیری همدمای در گستره‌ی دمایی 0°C تا 20°C ، عملاً در مقادیر $4/95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ و $6/17 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ثابت باقی می‌مانند.

۵-۲ قطعه‌ای مس در فشار 1 atm ، حجم 100 cm^3 و دمای 10°C ، افزایش دمایی به اندازه‌ی 5°C و افزایش حجمی به اندازه‌ی $0/005 \text{ cm}^3$ پیدا می‌کند. با فرض انبساط‌پذیری حجمی و تراکم‌پذیری همدمای مسئله‌ی ۴-۲، فشار نهایی را محاسبه کنید.

۶-۲ سیمی را در نظر بگیرید که تغییر بی‌نهایت کوچکی از یک حالت تعادل اولیه به یک حالت تعادل نهایی پیدا می‌کند.

(الف) نشان دهید تغییر کشش سیم برابر است با

$$d\mathcal{F} = -\alpha AYdT + \frac{AY}{L}dL$$

(ب) سیمی از جنس نیکل با مساحت مقطع $0/0085 \text{ cm}^2$ که تحت کشش 20 N و در دمای 20°C قرار دارد بین دو تکیه‌گاه به فاصله‌ی 1 m از یکدیگر، کشیده شده است. اگر دما به 8°C کاهش یابد، کشش نهایی چقدر می‌شود؟ (توجه: فرض کنید α و Y به ترتیب در مقادیر $1/33 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ و $2/1 \times 10^6 \text{ Pa}$ ثابت می‌مانند.)

۷-۲ معادله‌ی حالت یک جسم کشسان آرمانی برابر است با

$$\mathcal{F} = KT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0}{L} \right)$$

که در آن K یک ثابت است و L_0 (مقدار L در کشش صفر) فقط تابعی از دما است.

(الف) نشان دهید مدول یانگ همدمای با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$Y = \frac{\mathcal{F}}{A} + \frac{3KT L_0}{AL}$$

(ب) نشان دهید مدول یانگ همدمای در کشش صفر با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$Y_0 = \frac{3KT}{A}$$

(پ) نشان دهید ضریب انبساط طولی با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\mathcal{F}}{AYT} = \alpha_0 - \frac{1}{T} \frac{L^2/L_0^2 - 1}{L^2/L_0^2 - 2}$$

که در آن α مقدار ضریب انبساط طولی در کشش صفر است، یا

$$\alpha_s = \frac{1}{L_s} \frac{dL_s}{dT}$$

(ت) مقادیر زیر را برای نمونه‌ای از لاستیک فرض کنید: $T = 300\text{ K}$, $K = 1.333 \times 10^{-2} \text{ N/K}$, $A = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, $\alpha_s = 5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. وقتی این نمونه تا طول $L = 2L_s$ کشیده شود، $\mathcal{F}$ ، Y و α را محاسبه کنید.

۸-۲ کشش سطحی آب γ برحسب دین بر سانتی‌متر با معادله‌ی تجربی زیر داده می‌شود. (W.D.Harkins: *The Physical Chemistry of Surface films*, Reinhold, New York, 1952, p.76.)

$$\gamma = 75.796 - 0.145\theta - 0.00024\theta^2$$

که در آن θ دمای سلسیوس است. تغییر کشش سطحی نسبت به دمای θ ، یعنی $d\gamma/d\theta$ را در 10°C و 60°C محاسبه کنید.

۹-۲ از نقطه‌ی حدی، 5.2 K ، تا نقطه‌ی λ ، 2.2 K ، مربوط به ^4He مایع، کشش سطحی تقریباً با معادله‌ی زیر داده می‌شود

$$\gamma = 0.05 \frac{\text{N}}{\text{m}} \left(1 - \frac{T}{5.2\text{ K}} \right)$$

γ را برحسب T در این گستره‌ی دمای رسم کنید.

۱۰-۲ نیروی محرکه‌ی الکتریکی یک پیل الکتروشیمیایی قابل شارژ وستون^۱ مطابق معادله‌ی (۱۴-۲) با دما تغییر می‌کند، که در آن

$$\mathcal{E}_s = 1.01827\text{ V}$$

$$\alpha = -4.06 \times 10^{-6} \text{ V/deg}$$

$$\beta = -9.5 \times 10^{-7} \text{ V/deg}^2$$

$$\gamma = +1.0 \times 10^{-8} \text{ V/deg}^3$$

$\mathcal{E}$ و $d\mathcal{E}/dT$ را در 25°C محاسبه کنید.

۱۱-۲ $(\partial E / \partial T)_P$ و $(\partial P / \partial T)_E$ را برای معادله‌ی دی‌الکتریکی که از معادله‌ی (۱۷-۲)

$$\frac{P}{V} = \left(a + \frac{b}{T} \right) E$$

پیروی می‌کند، محاسبه کنید.

۱۲-۲ $(\partial \mathcal{H} / \partial T)_m$ و $(\partial m / \partial T)_\mathcal{H}$ را برای ماده‌ی پارامغناطیسی که از معادله‌ی (۲۰-۲)

$$m = \frac{C_C \mathcal{H}}{T}$$

پیروی می‌کند، محاسبه کنید.

کار

۱-۳ کار

اگر دستگاهی تحت اثر یک نیرو جابه‌جا شود، گفته می‌شود کار انجام شده است، که مقدار آن برابر با حاصل ضرب نیرو در آن مؤلفه‌ای از جابه‌جایی است که موازی نیرو است. اگر کل یک دستگاه بر محیط خود نیرویی وارد کند و یک جابه‌جایی رخ دهد، به کاری که توسط دستگاه انجام می‌شود و یا بر روی دستگاه انجام می‌شود، کار خارجی گفته می‌شود. بنابراین، گازی که در داخل یک سیلندر محبوس شده و تحت فشار یکنواختی است، وقتی منبسط شود و پیستون را به حرکت در آورد، کاری خارجی بر محیط خود انجام می‌دهد. ولی به کاری که توسط بخشی از دستگاه بر بخشی دیگر از آن انجام می‌گیرد، کار داخلی گفته می‌شود.

کار داخلی نمی‌تواند موضوع بحث ترمودینامیک ماکروسکوپی باشد. فقط آن کاری تحلیل و بررسی می‌شود که شامل برهمکنش بین یک دستگاه و محیط آن باشد. هرگاه دستگاه کاری خارجی انجام دهد، تغییراتی که رخ می‌دهند را می‌توان توسط کمیت‌های ماکروسکوپی مربوط به کل دستگاه توصیف کرد، که در این موارد تغییرات حاصل را می‌توان توأم با بالا و پایین رفتن یک وزنه‌ی آویزان، باز و بسته شدن یک فنر، یا در حالت کلی، تغییر در مکان یا پیکربندی برخی از وسایل مکانیکی خارجی تصور کرد. این را می‌توان به عنوان معیار اصلی برای درک این که آیا کار خارجی انجام شده است یا خیر، در نظر گرفت. در سرتاسر بقیه‌ی کتاب درخواستیم یافت که غالباً توصیف انجام کار خارجی برحسب، یا در ارتباط با، عمل یک وسیله‌ی مکانیکی، از قبیل یک وزنه‌ی آویزان یا فنر تغییر شکل یافته، راهگشا است. به جز مواردی که مشخص شود، منظور از واژه‌ی کار، بدون هرگونه صفتی، کار خارجی است.

بیان چند مثال دیگر، می‌تواند سودمند باشد. اگر اتصال یک پیل الکتروشیمیایی در یک مدار قطع شود، تغییرات حاصل در پیل (از قبیل پدیده‌ی پخش) توأم با انجام هیچ کاری نیست. ولی اگر پیل به مداری خارجی متصل شود که از آن بار می‌گذرد، جریان را می‌توان با ایجاد چرخش آرمیچر یک موتور و در نتیجه بلند کردن یک وزنه یا پیچاندن یک فنر، تصور کرد. بنابراین، برای آن که یک پیل الکتروشیمیایی کار انجام دهد، باید به یک مدار خارجی متصل باشد. به عنوان یک مثال دیگر، آهنربایی

را به دور از هرگونه رسانای الکتریکی خارجی در نظر بگیرید. تغییر مغناطش درون آهنربا توأم با انجام کار نیست. ولی اگر آهنربایی که مغناطش آن تغییر می‌کند درون یک رسانای الکتریکی باشد، در آن صورت جریان‌هایی گردابی در رسانا ایجاد می‌شوند که این باعث انتقال خارجی بار می‌شود. بنابراین، برای این که یک دستگاه مغناطیسی کار انجام دهد، باید با یک رسانای الکتریکی یا با آهنرباهای دیگر برهم‌کنش داشته باشد.

در مکانیک، رفتار دستگاه‌هایی موردنظر است که تحت تأثیر نیروهای خارجی عمل می‌کنند. هرگاه نیروی برآیند وارد بر یک دستگاه مکانیکی در همان جهت جابه‌جایی دستگاه باشد، کار نیرو مثبت است؛ گفته می‌شود بر روی دستگاه کار انجام شده است، و انرژی دستگاه افزایش می‌یابد. برای آن که ترمودینامیک در توافق با مکانیک باشد، ما همان قرارداد علامت برای کار در مکانیک را می‌پذیریم. بنابراین، هرگاه کار بر روی دستگاه انجام گیرد، کار مثبت تلقی می‌شود. به‌طور معکوس، هرگاه کار توسط دستگاه انجام گیرد، کار منفی تلقی می‌شود. این قرارداد علامت در تضاد با عرف مهندسی است که در آن کار مثبت توسط دستگاه روی یک جسم خارجی انجام می‌شود.

۲-۳ فرایند ایستوار

دستگاهی در تعادل ترمودینامیکی است که الزامات اکید زیر را برآورده سازد:

۱. تعادل مکانیکی. هیچ نیرو یا گشتاور نیروی موازنه نشده‌ای بر روی بخشی از دستگاه یا بر کل دستگاه وارد نمی‌شود.
 ۲. تعادل گرمایی. هیچ اختلاف دمایی بین بخش‌های دستگاه و یا میان دستگاه و محیط آن وجود ندارد.
 ۳. تعادل شیمیایی. هیچ واکنش شیمیایی درون دستگاه و هیچ حرکتی از اجزای شیمیایی آن، از یک بخش دستگاه به بخش دیگر آن وجود ندارد.
- وقتی دستگاه در تعادل ترمودینامیکی است و محیط آن بدون تغییر نگه داشته شده است، هیچ حرکتی رخ نمی‌دهد و هیچ کاری انجام نمی‌شود. ولی اگر مجموع نیروهای خارجی تغییر کند به طوری که یک نیروی موازنه نشده بر دستگاه وارد شود، در آن صورت دیگر شرط تعادل مکانیکی برقرار نخواهد بود و حالت‌های زیر ممکن است رخ دهد:

۱. ممکن است نیروها یا گشتاورهای نیروی موازنه نشده در درون دستگاه ایجاد شود؛ در این صورت ممکن است تلاطم، تموج و مواردی از این دست رخ دهد. همچنین، کل دستگاه ممکن است نوعی حرکت شتابدار انجام دهد.
۲. در نتیجه‌ی این تلاطم، شتاب و غیره، ممکن است یک توزیع دمای نایک‌نواخت، و نیز اختلاف دمای محدودی بین دستگاه و محیط آن ایجاد شود.
۳. تغییر ناگهانی در نیروها و دما ممکن است به یک واکنش شیمیایی یا حرکت یک جزء شیمیایی بیانجامد.

نتیجه آن که یک نیروی موازنه نشده می تواند باعث گذار دستگاه از حالت های غیرتعادلی شود. اگر مقصود آن باشد که در طی یک فرآیند، هر حالت دستگاه را توسط مختصات ترمودینامیکی کل دستگاه توصیف کنیم، در آن صورت این فرآیند نباید با استفاده از یک نیروی یا گشتاور نیروی موازنه نشده ایجاد شده باشد. بنابراین مجبوریم یک وضعیت آرمانی را تصور کنیم که در آن نیروهای خارجی وارد بر دستگاه فقط به میزان اندکی تغییر می کنند، تا نیروی موازنه نشده بی نهایت کوچک باشد و فرآیند با سرعت ناچیزی انجام گیرد. به فرآیندی که به این طریق آرمانی صورت می گیرد، فرآیند/ایستوار^۱ گفته می شود. در حین یک فرآیند ایستوار، دستگاه در هر لحظه بسیار نزدیک به یک تعادل ترمودینامیکی است، و تمام حالت هایی را که دستگاه از آن ها می گذرد را می توان توسط مختصات ترمودینامیکی که مربوط به کل دستگاه هستند توصیف کرد. بنابراین، یک معادله ی حالت برای همه ی این حالت ها اعتبار دارد. فرآیند ایستوار، آرمان سازی است که می تواند برای همه ی دستگاه های ترمودینامیکی، از جمله دستگاه های الکتریکی و مغناطیسی، به کار رود. شرایط انجام چنین فرآیندی را هرگز نمی توان در آزمایشگاه با دقت تمام فراهم کرد، اما می توان با درجه ای از تقریب به آن نزدیک شد.

هدف از معرفی فرآیندهای ایستوار آن است که به ما امکان دهد محاسبات را، مثلاً، بدون در نظر گرفتن پیچیدگی های حاصل از اصطکاک در درون دستگاه انجام دهیم. این روش تفاوتی با مکانیک ندارد که در آن جا فنرها را بدون جرم و قرقره ها را آرمانی در نظر می گیریم و یا در نظریه ی مدارها که سیم ها را بدون مقاومت و باتری ها را با ولتاژ ثابت تصور می کنیم. در این جا، یک فرآیند ایستوار مترادف با یک فرآیند برگشت پذیر است، زیرا فرآیندهای اتلافی نادیده گرفته می شود. در فصل ۶ نشان داده خواهد شد که هرگاه اصطکاک به حساب آورده شود، فرآیندهای هیدروستاتیک ایستوار، برگشت ناپذیر خواهند بود.

در بخش های آتی خواهیم دید که چگونه تمام دستگاه های معرفی شده در فصل پیش می توانند از طریق مبادله ی کار با محیط خود فرآیندهای ایستوار آرمانی انجام دهند. روش کار، محاسبه ی مقدار بی نهایت کوچک کار برای هر دستگاه با انجام ضرب داخلی نیرو در جابه جایی دیفرانسیلی است. نیرو و جابه جایی موازی هستند و هرگاه کار روی دستگاه انجام شده باشد، کاری مثبت به دست می آید. در حین فرآیند ایستوار، نیروی خارجی فقط به مقدار بسیار ناچیزی با نیروی داخلی متفاوت است. به عبارت دیگر، متغیرهای یک معادله ی حالت لزوماً در طی یک فرآیند ایستوار با محدوده ای مناسب هم در دستگاه و هم در محیط یکسان اند. مثلاً دما در هر دو طرف یک دیواره ی گرمابر یکسان است، اما این برای یک دیواره ی بی درو برقرار نیست؛ یا فشار در هر دو طرف یک پیستون متحرک یکسان است، ولی این برای یک دیواره ی صلب برقرار نیست. در این جا می خواهیم با متداول ترین دستگاه، دستگاه هیدروستاتیک، شروع کنیم.

1. quasi-static

۳-۳ کار در تغییر حجم یک دستگاه هیدروستاتیکی

یک دستگاه هیدروستاتیکی را در نظر بگیرید که در یک استوانه‌ی بسته محدود شده است، و مجهز به پیستون متحرک بدون اصطکاک است که دستگاه و محیط می‌توانند بر آن اثر کنند. فرض کنید مساحت مقطع استوانه A و فشاری که توسط دستگاه بر سطح پیستون وارد می‌شود برابر P باشد. بنابراین، نیروی وارد بر سطح داخلی پیستون برابر با PA است. محیط نیز نیرویی در جهت مخالف بر پیستون وارد می‌کند. مهم نیست منشأ این نیروی خارجی چه باشد؛ ممکن است ناشی از نیروی یک فنر یا یک وزنه، یا اصطکاک خارجی، یا ترکیبی از این‌ها باشد. دستگاه درون استوانه اطلاعی از چگونگی تولید این نیروی خارجی ندارد. شرط مهمی که باید برقرار باشد این است که نیروی F باید فقط اندکی از نیروی PA ی وارد بر دستگاه متفاوت باشد. اگر تحت این شرایط، پیستون مسافت بی‌نهایت کوچک dx را در حین تراکم طی کند، مانند شکل ۳-۱، در آن صورت محیط کار مثبت بی‌نهایت کوچک dW را بر روی دستگاه انجام می‌دهد (نماد دیفرانسیل با خطی که بر آن کشیده شده است، و W دی‌بار^۱ خوانده می‌شود، در بخش ۳-۵ توضیح داده خواهد شد):

$$dW = F dx = PA dx$$

اما، در حین تراکم، حجم دستگاه کاهش می‌یابد و بنابراین داریم

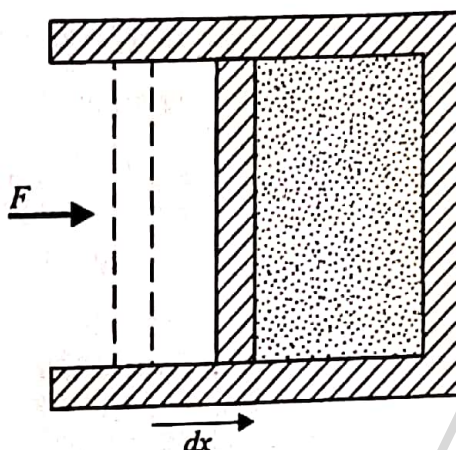
$$A dx = -dV$$

و در نتیجه

$$dW = -P dV \quad (۱-۳)$$

وجود علامت منفی پیش از $P dV$ حاکی از آن است که یک dV ی منفی (یک تراکم) به کاری مثبت روی دستگاه می‌انجامد و، بالعکس، یک dV ی مثبت (یک انبساط) کاری منفی توسط دستگاه را به دست می‌دهد، که این مبتنی بر این قرارداد است که کار انجام شده روی یک دستگاه، انرژی دستگاه را افزایش می‌دهد. یکای SI فشار P پاسکال، به اختصار Pa، و یکای SI حجم V مترمکعب است. بنابراین، یکای کار ژول، به اختصار J، است. اغلب ساده‌تر آن است که فشار متعارف جو ($101,325 \text{ Pa}$) را به عنوان یکای P و لیتر را به عنوان یکای V در نظر بگیریم. در این صورت یکای کار، lit-atm می‌شود که تقریباً برابر 100 J است. در برخی از کتاب‌ها، در انطباق با این قرارداد مهندسی که انبساط یک محفظه در موتور کاری مثبت انجام می‌دهد، علامت منفی در رابطه‌ی کار داده شده با معادله‌ی (۱-۳) حذف می‌شود.

1. dec-bar



شکل ۱-۳ تراکم ایستوار یک دستگاه هیدروستاتیکی که توسط یک استوانه و پیستون بی دررو محصور شده است.

در حین انبساط یا تراکم یک دستگاه هیدروستاتیکی، ممکن است یک واکنش شیمیایی یا انتقالی از یک ماده‌ی شیمیایی از نقطه‌ای به نقطه‌ی دیگر چنان به کندی رخ دهد که دستگاه را همچنان نزدیک نقطه‌ی تعادل مکانیکی نگه دارد؛ یا ممکن است فرآیندی اتلافی مانند اصطکاک رخ دهد و یا حتی همه‌ی این فرآیندها با هم رخ دهند. نبود تعادل شیمیایی (و در نتیجه تعادل ترمودینامیکی کامل) یا وجود عوامل اتلافی، مانع از آن نمی‌شود که بنویسیم $dW = -P dV$ ، که در آن P فشار دستگاه است. ولی نبود تعادل مکانیکی، مانند آنچه که هنگام موج یا تلاطم درون دستگاه وجود دارد، یقیناً مانع از نوشتن رابطه‌ی $dW = -P dV$ می‌شود، زیرا دیگر فشار دستگاه تعریف نشده است. باید توجه کرد که اعتبار معادله‌ی (۱-۳) ربطی به پیستون و استوانه‌ای که از آن‌ها در استنتاج این معادله استفاده شده است، ندارد. این معادله را می‌توان برای هر دستگاه هیدرواستاتیکی با شکل دلخواه که در حال انبساط یا تراکم است به کار برد.

در یک فرآیند ایستوار محدود که در آن حجم از V_i به V_f تغییر می‌کند، مقدار کار W انجام شده توسط دستگاه عبارت است از

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad (2-3)$$

اگر تغییر حجم به طور ایستوار انجام شود، فشار P دستگاه در همه‌ی لحظات نه تنها برابر فشار خارجی است بلکه این فشار یک مختصه‌ی ترمودینامیکی نیز هست. بنابراین فشار را می‌توان توسط یک معادله‌ی حالت برحسب تابعی از دمای T و حجم V بیان کرد. این انتگرال را در صورتی می‌توان محاسبه کرد که رفتار T مشخص باشد، زیرا در آن صورت است که می‌توان P را برحسب تابعی فقط از V بیان کرد. اگر P برحسب تابعی از V بیان شود، مسیر انتگرال‌گیری در طول حالت‌های تعادلی متوالی تعریف می‌شود. در امتداد یک مسیر ایستوار خاص، کار انجام شده توسط یک دستگاه در گذار از حجم اولیه‌ی V_i به حجم بزرگتر V_f چنین بیان می‌شود

$$W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

در حالی که، در حین انبساط از حالت f به حالت i ، در طول همان مسیر انتگرال گیری ولی در جهت مخالف (ترتیب حالت های تعادلی)، کار انجام شده روی دستگاه عبارت است از

$$W_{fi} = \int_{V_f}^{V_i} P dV$$

هرگاه انتگرال گیری برای فرآیندی ایستوار باشد، نتیجه می گیریم

$$W_{if} = -W_{fi}$$

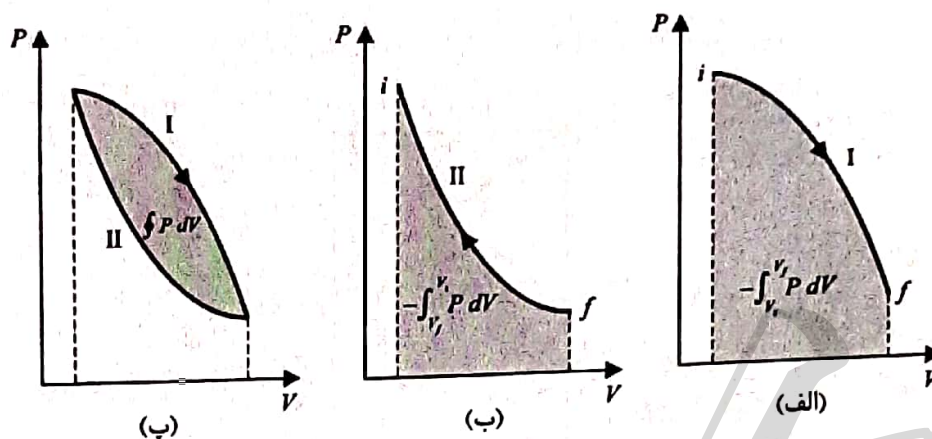
در عمل، با تقریب نسبتاً خوبی می توان به یک فرآیند ایستوار دست یافت، هرگاه فشار خارجی تفاوت اندکی با اندازه ی فشار دستگاه داشته باشد، به طوری که دستگاه از حالت های تعادلی عبور کند.

۳-۴ نمودار PV

وقتی حجم یک دستگاه هیدروستاتیکی (نشان داده شده در شکل ۳-۱) به دلیل حرکت پیستون در داخل استوانه تغییر کند، مکان پیستون در هر لحظه متناسب با حجم است. قلم یک ثبات نمودار که دقیقاً حرکت پیستون را دنبال می کند، خطی را در راستای محور x رسم می کند که متناسب با حجم است. به طور همزمان، قلم ثبات در راستای محور y متناسب با فشار اندازه گیری شده تغییر می کند. نمودار حاصل، که در آن فشار در راستای محور y و حجم در راستای محور x رسم شده است، نمودار PV نامیده می شود. (که در مهندسی به آن نمودار نشانگر^۱ می گویند).

در شکل ۳-۲ (الف)، تغییرات فشار و حجم گاز در حین انبساط با منحنی I نشان داده شده است. واضح است که انتگرال $-\int_{V_i}^{V_f} P dV$ برای این فرآیند برابر مساحت ناحیه ی سایه دار زیر منحنی I است. به همین ترتیب، برای تراکم گاز، کار با ناحیه ی سایه دار زیر منحنی II در شکل ۳-۲ (ب) نشان داده می شود. توجه کنید که جهت منحنی های I و II در خلاف یکدیگر است. برای منحنی I ، که گاز انبساط می یابد، حجم افزایش پیدا می کند، dV مثبت است، و انتگرال $-\int_{V_i}^{V_f} P dV$ می شود. برای منحنی II ، که گاز متراکم می شود، حجم کاهش می یابد و بنابراین انتگرال $-\int_{V_i}^{V_f} P dV$ مثبت است. بنا به قرارداد علامت کار، در فرآیندی که با منحنی I نشان داده شده کار توسط دستگاه انجام شده است، و در فرآیندی که با منحنی II نشان داده شده کار روی دستگاه انجام شده است. در شکل ۳-۲ (پ)، منحنی های I و II با هم رسم شده اند، طوری که آن ها دو فرآیند را تشکیل می دهند که گاز را به حالت اولیه اش بازمی گردانند. چنین رشته ای از دو یا چند فرآیند، که توسط یک منحنی بسته نمایش داده می شود، چرخه نام دارد. واضح است که مساحت درون منحنی بسته شکل ۳-۲ (پ) برابر با اختلاف بین مساحت های زیر منحنی های I و II است، و بنابراین، کار خالص انجام شده در چرخه را نشان می دهد. توجه کنید که چرخه در جهتی پیموده شده است که کار خالص منفی است، و کار خالص توسط دستگاه انجام شده است. اگر جهت چرخه معکوس می بود، در آن صورت کار خالص مثبت می شد و کار خالص بر روی دستگاه انجام می گرفت.

۱. indicator diagram



شکل ۲-۳ نمودار PV ی یک گاز با ناحیه‌ی سایه‌دار برای نشان دادن کار انجام شده توسط دستگاه یا کار انجام شده روی دستگاه. (الف) منحنی I، انبساط؛ (ب) منحنی II تراکم، (پ) منحنی‌های I و II باهم تشکیل یک چرخه را می‌دهند.

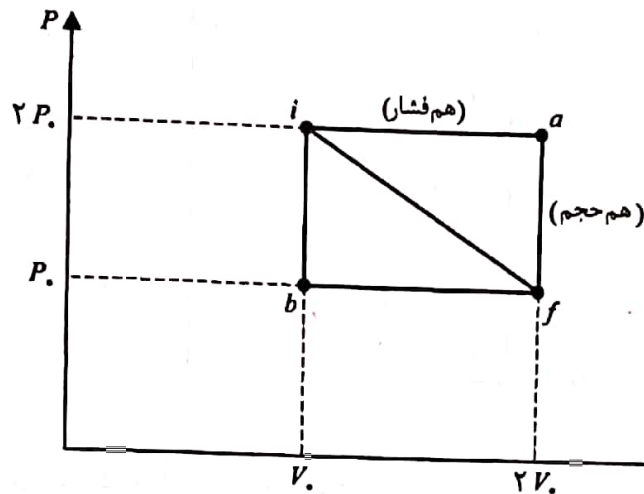
۵-۳ کار هیدروستاتیکی به مسیر بستگی دارد

در نمودار PV ی نشان داده شده در شکل ۳-۳، یک حالت تعادل اولیه (با مختصات P_i, V_i, T_i) و یک حالت تعادل نهایی (با مختصات P_f, V_f, T_f) از یک دستگاه هیدروستاتیکی به ترتیب با دو نقطه‌ی i و f مشخص شده‌اند. راه‌های زیادی وجود دارد که دستگاه می‌تواند از طریق آن‌ها از i به f انبساط یابد. مثلاً فشار را می‌توان از i به a ثابت نگه داشت (فرآیند هم‌فشار) و سپس حجم را از a به f ثابت نگه داشت (فرآیند هم‌حجم)، که در این مورد کار انجام شده برابر با مساحت زیر خط ia است، که مساوی $-P_i V_i$ و منفی است، زیرا کار توسط دستگاه انجام شده است. احتمال دیگر، مسیر ibf است که در این مورد کار برابر با مساحت زیر خط ibf ، یا $-P_i V_i$ است. خط مستقیم از i به f مسیر دیگری را نشان می‌دهد که در آن کار برابر با $-\frac{3}{2}P_i V_i$ است. بنابراین می‌توانیم دریابیم که کار انجام شده توسط یک دستگاه نه تنها به حالت‌های اولیه و نهایی، بلکه به حالت‌های بینابینی، یعنی به مسیر انتگرال‌گیری، نیز بستگی دارد. این صرفاً راهی دیگر برای بیان این مطلب است که برای یک فرآیند ایستوار، از رابطه‌ی

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

نمی‌توان انتگرال‌گیری کرد، مگر آن‌که با استفاده از معادله‌ی حالت مناسبی P برحسب تابعی از V مشخص شده باشد.

عبارت $-P dV$ یک مقدار بی‌نهایت کوچک از کار است و با نماد dW نشان داده می‌شود. ولی تمایز مهمی بین یک مقدار بی‌نهایت کوچک کار و سایر بی‌نهایت کوچک‌های نظیر dP یا dV وجود دارد. یک مقدار بی‌نهایت کوچک کار هیدروستاتیکی، یک دیفرانسیل ناکامل است؛ یعنی dW دیفرانسیل یک تابع واقعی از مختصات ترمودینامیکی نیست. برای نشان دادن این‌که یک مقدار



شکل ۳-۳ کار به مسیر انتگرال گیری از حالت تعادل اولیه i تا حالت تعادل نهایی f بستگی دارد. دستگاه بیشترین کار را در پیمودن مسیر iaf انجام می‌دهد که کار بزرگتری نسبت به پیمودن مسیر ibf است که خود کار بزرگتری نسبت به پیمودن مسیر ibf می‌باشد.

بی‌نهایت کوچک کار، یک دیفرانسیل ریاضی از یک تابع W نیست و برای آن که همواره تأکید کنیم که آن یک دیفرانسیل ناکامل است، یک خط بر علامت دیفرانسیل می‌کشیم و آن را با dW نمایش می‌دهیم. توضیح دیگر این نمادگذاری آن است که dV یک تغییر بسیار کوچک در مقدار حجم است، در حالی که dW مقدار بسیار کوچکی از کار است.

تعابیر گوناگونی وجود دارد از این واقعیت که کار ترمودینامیکی یک دیفرانسیل ناکامل است. نشان دادیم که کار یک انتگرال وابسته به مسیر است؛ به عبارت دیگر، کار یک تابع حالت نیست. هیچ تابعی از مختصات ترمودینامیکی وجود ندارد که نشان‌دهنده کار انجام شده در درون یک جسم باشد. تعبیر فیزیکی کار ترمودینامیکی این است که انجام کار، یک کنش یا فرآیند خارجی است که به تغییر حالت جسم، و یا به عبارتی به افزایش یا کاهش انرژی، می‌انجامد. عبارت "کار انجام شده در درون یک جسم"، بی‌معنی است. توجه کنید که کار کمیتی نیست که خودش حرکت کند، بلکه فرآیندی است که کمیتی دیگر، یعنی نوعی از انرژی به حرکت وا می‌دارد.

دیفرانسیل‌های ناکامل، وقتی که کار برای نخستین بار در درس فیزیک عمومی بحث می‌شود، ظاهر نمی‌شوند. در محاسبه‌ی کاری که در آن جابه‌جایی در یک بُعد انجام می‌گیرد، انتگرال همواره مستقل از مسیر است و فقط به کرانه‌های انتگرال نیاز داریم. در درس مکانیک، جابه‌جایی در دو یا چند بُعد رخ می‌دهد، مانند جرمی که تحت تأثیر فقط شتاب گرانی حرکت می‌کند. محاسبه‌ی کار همچنان مستقل از مسیر است، زیرا نیروی گرانشی پایستار است و چرخش (کِرل) نیرو صفر می‌شود.[†]

تفاوت بین دیفرانسیل کامل در مکانیک و دیفرانسیل ناکامل در ترمودینامیک این است که در مکانیک نیروها معمولاً به مختصات مکان بستگی دارند، در حالی که در ترمودینامیک، فشار نه تنها به مختصه‌ی حجم، بلکه به مختصه‌ی دما نیز بستگی دارد. در نتیجه، محاسبه‌ی کار در ترمودینامیک وابسته

[†] V. Barger and M. Olsson: Classical Mechanics, McGraw-Hill, Inc. New York, 1995, PP 61-62.

به مسیر و نامعین است، مگر آن که شرایط دیگری وضع شود، نظیر فرآیند همدم (که در بخش بعدی بررسی می‌شود) و یا فرآیند بی‌دررو (که در بخش ۵-۵ بررسی خواهد شد). البته محاسبه‌ی کار ترمودینامیکی برای یک فرآیند هم‌فشار یا یک فرآیند هم‌حجم، امری بدیهی است.

۳-۶ محاسبه‌ی $\int P dV$ برای فرآیندهای ایستاوار

مفاهیمی که در بالا مطرح شد را می‌توان با مثال‌های زیر روشن کرد که در آن‌ها انتگرال‌گیری امکان‌پذیر است، زیرا مسیر انتگرال‌گیری توسط یک معادله‌ی حالت با یک تابع حالت مهیا شده است: انبساط یا تراکم ایستاوار همدمای یک گاز کامل. کار با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

اما معادله حالت برای یک گاز کامل عبارت است از

$$PV = nRT$$

که در آن n و R ثابت‌اند. با جای‌گذاری P خواهیم داشت

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

و چون T نیز ثابت است

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

و انتگرال‌گیری به رابطه‌ی زیر می‌انجامد

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

اکنون می‌خواهیم کار تراکم ۲ mol گاز کامل را که در دمای ثابت ۲۰°C نگه داشته شده است از حجم ۴ لیتر به حجم ۱ لیتر محاسبه کنیم. در آن صورت داریم $n = 2 \text{ mol}$ ، $R = 8.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ، $T = 293 \text{ K}$ ، $V_i = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ و $V_f = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. در نتیجه

$$W = -(2 \text{ mol})(8.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(293 \text{ K}) \left(\ln \frac{1}{4} \right) \\ = 6753 \text{ J}$$

مقدار مثبت W حاکی از آن است که کار بر روی گاز انجام شده است.

افزایش ایستاوار همدمای فشار وارد بر یک جسم جامد. در این مورد، مسیر انتگرال‌گیری با ضریب تراکم همدمای تعیین می‌شود، که تابع پیوسته‌ای بین کران‌های انتگرال‌گیری است. فرض کنید فشار وارد بر ۱۰g مس جامد به طور ایستاوار و همدمای در ۲۰°C از ۰ تا ۱۰۰۰ atm افزایش می‌یابد. کار چنین

محاسبه می‌شود:

$$W = - \int P dV$$

اما dV را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

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

چون ضریب تراکم هم‌ما عبارت است از

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

تغییر حجم dV در دمای ثابت چنین می‌شود

$$dV = -\kappa V dP$$

با قراردادن این نتیجه به جای dV در رابطه‌ی کار، خواهیم داشت

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa V P dP$$

در دمای ثابت، κ و V عملاً ثابت‌اند و بنابراین می‌توان آن‌ها از انتگرال بیرون کشید. در نتیجه

$$W \approx \frac{\kappa V}{2} (P_f^2 - P_i^2)$$

چون حجم برابر با جرم m بخش بر چگالی ρ است

$$W \approx \frac{m\kappa}{2\rho} (P_f^2 - P_i^2)$$

برای مس در 20°C ، $\rho = 8.96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ، $\kappa = 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ، $m = 10^{-2} \text{ kg}$ ، $P_i = 0$ ، و $P_f = 1000 \text{ atm} = 1.01 \times 10^8 \text{ Pa}$ در نتیجه

$$W = \frac{(10^{-2} \text{ kg})(7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})(1.01 \times 10^8 \text{ Pa})^2}{2(8.96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)}$$

$$= 0.408 \times 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$= 4.08 \text{ J}$$

مقدار مثبت W حاکی از آن است که کار بر روی مس انجام شده است. توجه کنید که چه مقدار ناچیزی کار برای افزایش فشار وارد بر مس در مقایسه با کار لازم برای متراکم کردن گاز در مثال اول انجام شده است. دلیل آن است که حجم مس به مقدار بسیار اندکی تغییر می‌کند. بنابراین، با متراکم کردن گاز، معمولاً می‌توانیم از کار انجام شده روی ماده‌ی ظرف چشم‌پوشی کنیم.

۳-۲ کار لازم برای تغییر طول یک سیم

اگر طول یک سیم، با کشش $\mathcal{F}$ ، بر اثر یک نیروی خارجی برابر و در خلاف جهت این کشش، تغییر طول بی نهایت کوچکی به اندازه dL پیدا کند، در آن صورت مقدار بی نهایت کوچک کار انجام شده روی سیم برابر است با

$$dW = \mathcal{F} dL \quad (3-3)$$

که در آن $\mathcal{F}$ تابعی از طول L و دمای T است. یک مقدار مثبت dL به معنی کشیدگی سیم است که برای آن باید کار مثبتی بر روی سیم انجام شود. هرگاه کشش $\mathcal{F}$ برحسب نیوتون و طول L برحسب متر اندازه گیری شود، کار W برحسب ژول بیان خواهد شد. برای یک تغییر محدود طول از L_i به L_f داریم

$$W = \int_{L_i}^{L_f} \mathcal{F} dL$$

که در آن $\mathcal{F}$ نشان دهنده مقدار کشش در هر لحظه ای از فرآیند است. اگر سیم بر اثر نیروهای موازنه نشده ی بزرگی حرکتی انجام دهد، در آن صورت این انتگرال را نمی توان برحسب مختصات ترمودینامیکی مربوط به کل سیم محاسبه کرد. ولی اگر نیروی خارجی در همه ی لحظات فقط اندکی متفاوت از کشش سیم باشد، در آن صورت فرآیند آن قدر ایستوار خواهد بود که مجاز به استفاده از یک معادله ی حالت باشیم، که در این مورد انتگرال را وقتی می توان محاسبه کرد که $\mathcal{F}$ برحسب تابعی از L معلوم باشد.

۳-۸ کار لازم برای تغییر مساحت یک فیلم سطحی

یک فیلم صابون را در نظر بگیرید که شامل دوسطحی است که آب را در برگرفته است و بر قابی سیمی کشیده شده است. همان طور که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است، طرف راست این چارچوب سیمی، متحرک است. اگر طول سیم متحرک L و کشش سطحی در یک سطح γ باشد، در آن صورت بزرگی نیروی خارجی F وارد بر هر دو سطح برابر با $2\gamma L$ می شود. برای یک جابه جایی بی نهایت کوچک dx ، کار عبارت است از

$$dW = 2\gamma L dx$$

ولی برای دو فیلم داریم

$$2L dx = dA$$

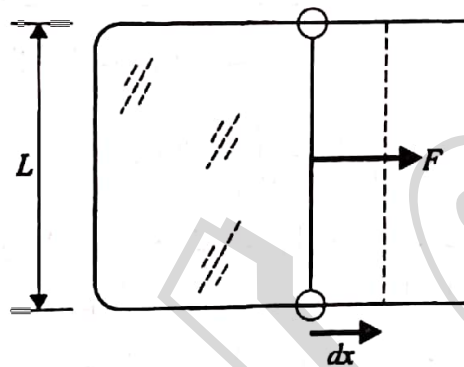
که A مساحت کل سطح است. در نتیجه

$$dW = \gamma dA \quad (4-3)$$

هرگاه کشش سطحی γ برحسب نیوتون بر متر و مساحت A برحسب متر مربع بیان شود، کار W برحسب ژول بیان خواهد شد. گرچه معادله‌ی (۳-۴) برای فیلمی با دو سطح به دست آمده است، ولی برای یک سطح تنها، مانند مرز بین حجمی از یک مایع و محیط گازی اطراف آن، نیز برقرار است. برای یک تغییر محدود از مساحت اولیه‌ی A_i به مساحت نهایی A_f ، رابطه‌ی کار عبارت است از

$$W = \int_{A_i}^{A_f} \gamma dA$$

با حفظ نیروی خارجی به گونه‌ای که در تمامی لحظات فقط تفاوت اندکی با نیروی وارد از فیلم داشته باشد، فرآیند را می‌توان تقریباً ایستاوار در نظر گرفت.

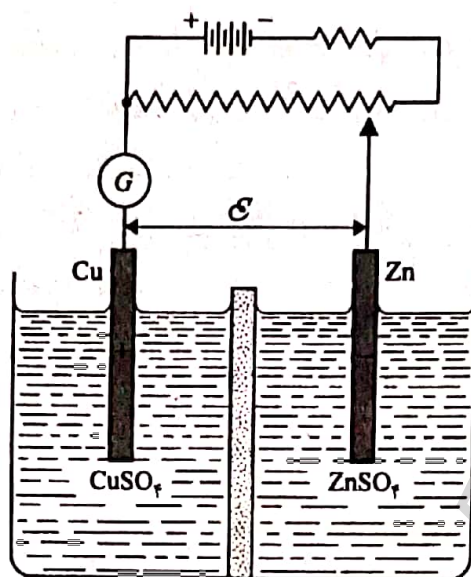


شکل ۳-۴ یک فیلم صابون کشیده شده بر یک قاب سیمی صلب، موسوم به قاب ماکسول، که یک سیم متحرک در طرف راست دارد. نیروی خارجی F سیم متحرک را به اندازه‌ی مسافت بی‌نهایت کوچک dx جابه‌جا می‌کند.

۳-۹ کار لازم برای حرکت بار توسط یک پیل الکتروشیمیایی

توصیف قراردادی جریان الکتریکی عبارت است از حرکت بار مثبت از ناحیه‌ای با پتانسیل الکتریکی بالاتر به سمت ناحیه‌ای با پتانسیل الکتریکی پایین‌تر. گرچه این قرارداد در خلاف جهت سوق الکترون‌ها است، ولی در تحلیل مدارهای الکتریکی به کار می‌رود و بنابراین مناسب است که از همین قرارداد در ترمودینامیک نیز استفاده شود. یک پیل الکتروشیمیایی را با نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ در نظر بگیرید که به یک مقاومت متغیر بسته شده است تا بتوان گستره‌ی وسیعی از اختلاف پتانسیل‌ها را به دست آورد. این مدار در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. با استفاده از مقاومت متغیر، می‌توان ترتیبی داد که اختلاف پتانسیل خارجی برابر با نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ پیل الکتروشیمیایی، اندکی کمتر از آن، و یا اندکی بیشتر از آن شود.

اگر اختلاف پتانسیل خارجی به اندازه‌ی بی‌نهایت کوچکی کوچکتر از نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ پیل الکتروشیمیایی باشد، آن‌گاه بار dz از طریق مدار خارجی از الکتروود مثبت به الکتروود منفی پیل جریان می‌یابد. در این مورد، کار توسط پیل روی مقاومت انجام شده است. اگر اختلاف پتانسیل خارجی اندکی بزرگتر از $\mathcal{E}$ اختیار شود، بار در جهت مخالف سوق پیدا می‌کند و کار روی پیل برگشت‌پذیر انجام شده است. در هر دو حالت، مقدار کار برابر است با



شکل ۳-۵ مدار برای حرکت بار از طریق یک پیل الکتروشیمیایی با نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$. باتری خارجی، جهت جریان را تنظیم می‌کند.

$$dW = \mathcal{E} dZ \quad (۵-۳)$$

کمیت Z وابسته به حالت بار پیل است، در حالی که dZ مقدار واقعی باری است که در مدار انتقال یافته است. باردار کردن پیل مستلزم یک dZ مثبت است که با انجام کار روی پیل برای افزایش غلظت واکنش‌ده‌های^۱ درون پیل صورت می‌گیرد. تخلیه‌ی بار که با dZ منفی نشان داده می‌شود، جهت حرکت بار در مدار خارجی را معکوس می‌کند که با انجام کار روی محیط از طریق واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد. اگر نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ برحسب ولت و بار Z برحسب کولن بیان شود، کار برحسب ژول بیان خواهد شد.

اگر Z به اندازه‌ی محدودی تغییر کند، آن‌گاه داریم

$$W = \int_{Z_i}^{Z_f} \mathcal{E} dZ$$

به دلایل عملی، معمولاً بار اندازه‌گیری نمی‌شود. به جای آن، جریان I اندازه گرفته می‌شود، به طوری که در زمان dt ، کمیت dZ برابر با $I dt$ است. بنابراین

$$W = \int_i^f \mathcal{E} I dt$$

در این کتاب، از معادله‌ی (۵-۳) برای بیان مقدار کار بی‌نهایت کوچک استفاده می‌کنیم تا مجبور نباشیم از t به عنوان یک متغیر استفاده کنیم.

۳-۱۰ کار لازم برای تغییر قطبش یک جامد دی الکتریک

برشی از یک ماده‌ی دی الکتریک همسانگرد را در نظر بگیرید که مانند شکل ۳-۶ در بین صفحه‌های رسانای یک خازن تخت قرار گرفته است. ابعاد مساحت A ی سطح صفحه‌های خازن در مقایسه با فاصله‌ی l بین آن‌ها بزرگ است. اختلاف پتانسیل ثابتی برابر با نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ می‌تواند توسط یک باتری بین صفحه‌ها برقرار بماند، اگر هیچ جریانی بیرون کشیده نشود.

اثر اختلاف پتانسیل بین صفحه‌ها، ایجاد یک میدان الکتریکی E بین آن‌ها است. میدان الکتریکی بین صفحه‌ها تقریباً یکنواخت است و با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$E = \frac{\mathcal{E}}{l}$$

به علاوه، به یک صفحه بار $+Z$ و به صفحه‌ی دیگر بار $-Z$ داده می‌شود. هرگاه بار خازن به اندازه‌ی بی نهایت کوچک dZ تغییر کند، با استفاده از معادله‌ی (۳-۵) درمی‌یابیم که کار انجام شده برابر است با

$$\begin{aligned} dW &= \mathcal{E} dZ \\ &= El dZ \end{aligned}$$

بار Z روی صفحه‌ها برابر است با

$$Z = DA$$

که D جابه‌جایی الکتریکی است. بنابراین

$$\begin{aligned} dW &= A l E dD \\ &= V E dD \end{aligned} \quad (3-6)$$

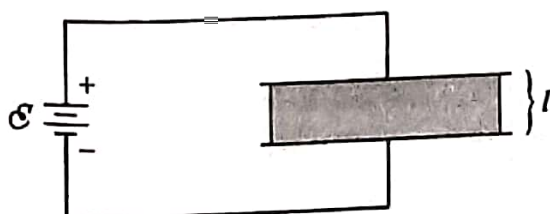
که در آن V حجم ماده‌ی دی الکتریک است.

اگر P قطبش کل ماده (که همسانگرد فرض شده) باشد، آن‌گاه داریم

$$D = \epsilon_0 E + \frac{P}{V} \quad (3-7)$$

که در آن ϵ_0 ضریب گذرده‌ی خلأ است. بنابراین

$$dW = V \epsilon_0 E dE + E dP$$



شکل ۳-۶ تغییر قطبش P یک جامد دی الکتریک که یک خازن تخت با فاصله‌ی صفحه‌های l را که در اختلاف پتانسیل $\mathcal{E}$ نگه داشته شده، پر کرده است.

نخستین جمله، کار لازم برای افزایش میدان الکتریکی به اندازه dE است و حتی اگر در بین صفحه‌های خازن خلأ باشد نیز وجود خواهد داشت. دومین جمله کار لازم برای افزایش قطبش کل دی‌الکتریک به اندازه dP است؛ این جمله صفر است، وقتی هیچ ماده‌ای بین صفحه‌های خازن وجود نداشته باشد. ما فقط به آن تغییراتی از ماده خواهیم پرداخت که بر اثر کار انجام شده روی ماده‌ی الکتریک (که همان دستگاه است) یا کار انجام شده توسط آن، پدید می‌آیند. در نتیجه، کار خالص انجام شده بر روی دی‌الکتریک برابر است با

$$dW = E dP \quad (۸-۳)$$

گرچه این رابطه را برای حالت خاص یک دی‌الکتریک درون یک خازن تخت به دست آورده‌ایم، ولی این نتیجه برای هر دی‌الکتریکی واقع در یک میدان الکتریکی یکنواخت برقرار است. هرگاه میدان الکتریکی E برحسب ولت بر متر و قطبش کل P برحسب کولن-متر اندازه‌گیری شود، آنگاه کار برحسب ژول بیان خواهد شد.

اگر قطبش کل به اندازه‌ی محدودی از P_i به P_f تغییر کند، در آن صورت کار برابر خواهد بود با

$$W = \int_{P_i}^{P_f} E dP$$

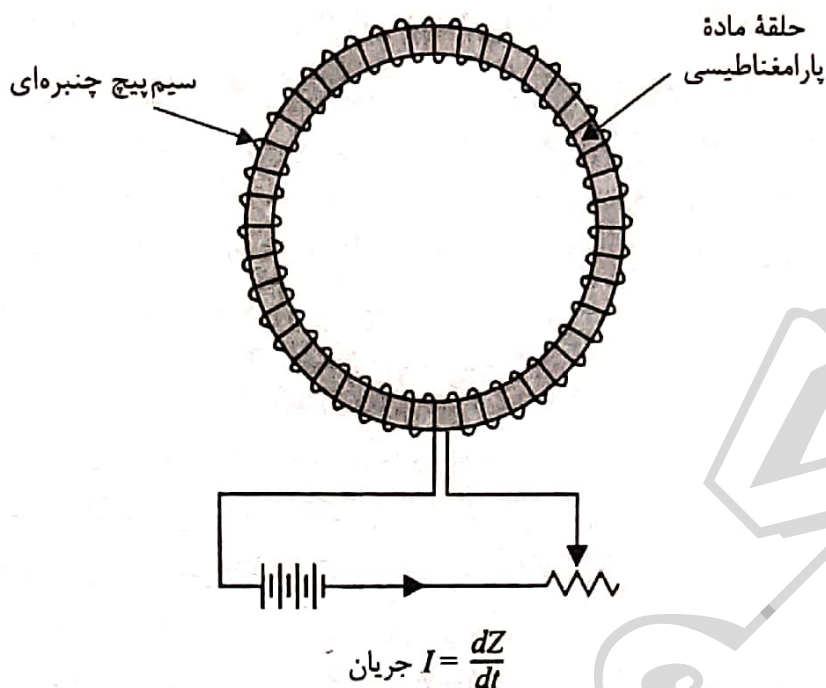
آزمایشات با مواد دی‌الکتریک روی نمونه‌هایی انجام می‌گیرد که شکل آن‌ها به گونه‌ای است که میدان الکتریکی E یکنواخت می‌ماند. برای دی‌الکتریک‌های جامد، صفحه‌های خازن، مسطح و موازی‌اند و به شکل دایره یا مربع هستند. برای دی‌الکتریک‌های مایع یا گاز، صفحه‌های خازن استوانه‌ای قائم هم‌محوری هستند. صرف‌نظر از شکل الکترودها، باید الکترودهای محافظی در فراسوی الکترودهای اندازه‌گیرنده وجود داشته باشد تا "فریزشدگی" میدان الکتریکی در لبه‌ی الکترودهای اندازه‌گیرنده را کمینه سازند.

۱۱-۳ کار لازم برای تغییر مغناطش کل یک جامد پارامغناطیسی

یک نمونه از ماده‌ای پارامغناطیسی را به شکل حلقه‌ای با مساحت مقطع A و محیط میانگین L در نظر بگیرید. فرض کنید یک سیم روکش‌دار به دور نمونه پیچیده شده است، و مانند شکل ۷-۳ تشکیل سیم‌پیچی چنبره‌ای با N دور سیم تنگ هم پیچیده را داده است. جریانی ثابت می‌تواند توسط یک باتری در سیم‌پیچ برقرار شود و به وسیله‌ی یک مقاومت متغیر تغییر یابد.

جریان مستقیم در سیم‌پیچ میدان مغناطنده B را ایجاد کند. اگر ابعاد سیم‌پیچ مانند شکل ۷-۳ باشد، آنگاه B بر روی مقطع چنبره تقریباً یکنواخت خواهد بود. فرض کنید جریان تغییر پیدا کند و در مدت زمان dt میدان مغناطنده B به اندازه‌ی dB تغییر یابد. در این صورت، طبق قانون القایش الکترومغناطیسی فاراده، یک نیروی ضد محرکه‌ی $\mathcal{E}$ در سیم‌پیچ القا می‌شود، به طوری که

$$\mathcal{E} = -NA \frac{dB}{dt}$$



شکل ۳-۷ تغییر مغناطش m یک جامد پارامغناطیسی به شکل چنبره. سیم پیچ‌ها که ماده‌ی پارامغناطیس را در بر گرفته‌اند حامل جریان I هستند.

در حین بازه‌ی زمانی dt ، مقدار بار dZ در مدار حرکت می‌کند، و کار انجام شده توسط باتری برای تداوم جریان با استفاده از معادله‌ی (۳-۵) محاسبه می‌شود:

$$\begin{aligned} dW &= -\mathcal{E} dZ = NA \frac{dB}{dt} dZ \\ &= NA \frac{dZ}{dt} dB = NAI dB \end{aligned}$$

که در آن جریان I برابر dZ/dt است.

[شدت] میدان مغناطیسی $\mathcal{H}$ ناشی از جریان I در داخل یک سیم پیچ چنبره‌ای با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\mathcal{H} = \frac{NI}{L} = \frac{NAI}{AL} = \frac{NAI}{V}$$

که در آن V حجم ماده‌ی پارامغناطیسی است. بنابراین

$$NAI = V \mathcal{H}$$

و

$$dW = V \mathcal{H} dB \quad (۳-۹)$$

اگر m مغناطش کل ماده‌ی پارامغناطیسی باشد (که همسانگرد فرض شده است)، در این صورت رابطه‌ی زیر برقرار است

$$B = \mu_0 \mathcal{H} + \mu_0 \frac{m}{V} \quad (۱۰-۳)$$

و بنابراین

$$dW = V \mathcal{H} d(\mu_0 \mathcal{H}) + \mu_0 \mathcal{H} dm$$

اگر هیچ ماده‌ای در داخل سیم پیچ چنبره‌ای نمی‌بود، آن‌گاه m صفر، B برابر $\mu_0 \mathcal{H}$ ، و

$$dW = V \mathcal{H} d(\mu_0 \mathcal{H})$$

می‌شد. این کار لازم برای افزایش [شدت] میدان مغناطیسی به اندازه‌ی $d(\mu_0 \mathcal{H})$ در حجم V از فضای خالی است. دومین جمله، $\mu_0 \mathcal{H} dm$ ، کار لازم برای افزایش مغناطش کل ماده به مقدار dm است. در این کتاب فقط به آن تغییرات دما، انرژی و غیره‌ی ماده‌ی پارامغناطیسی خواهیم پرداخت که بر اثر کار انجام شده روی ماده باشد. در نتیجه برای هدف این کتاب داریم

$$dW = \mu_0 \mathcal{H} dm \quad (۱۱-۳)$$

اگر $\mu_0 \mathcal{H}$ برحسب نیوتون بر آمپر-متر و مغناطش کل m برحسب آمپر-مترمربع اندازه‌گیری شود، در این صورت کار W برحسب ژول بیان خواهد شد. اگر مغناطش کل به مقدار محدودی از m_i به m_f تغییر داده شود، کار چنین خواهد بود

$$W = \mu_0 \int_{m_i}^{m_f} \mathcal{H} dm$$

آزمایشات با مواد پارامغناطیسی معمولاً روی نمونه‌هایی به شکل استوانه یا بیضی‌وار، و نه چنبره‌ای، انجام می‌گیرد. در این موارد، مقدار میدان مغناطیسی داخل ماده قدری کوچکتر از مقدار میدان مغناطیسی حاصل از جریان در سیم پیچ اطراف آن است، که این ناشی از اثر وامغناطیدگی جریان‌های القایی است که روی سطوح نمونه تشکیل می‌شوند. در میدان‌های مغناطیسی طولی، اثر وامغناطش را

جدول ۱-۳ کار دستگاه‌های ساده

دستگاه ساده	مختصه‌ی متمرکز (نیروی تعمیم یافته)	مختصه‌ی گسترده (جابه‌جایی تعمیم یافته)	کار، J
دستگاه هیدروستاتیکی	P برحسب Pa	V برحسب m^3	$-P dV$
سیم	$\mathcal{F}$ برحسب N	L برحسب m	$\mathcal{F} dL$
فیلم سطحی	γ برحسب N/m	A برحسب m^2	γdA
پیل الکتروشیمیایی	$\mathcal{E}$ برحسب V	Z برحسب C	$\mathcal{E} dZ$
جامد دی‌الکتریک	E برحسب V/m	P برحسب C·m	$E dP$
جامد پارامغناطیس	$\mu_0 \mathcal{H}$ برحسب N/A·m	m برحسب A·m ²	$\mu_0 \mathcal{H} dm$

می‌توان با استفاده از استوانه‌هایی که طول‌شان بسیار بزرگتر از قطرشان است تا حد ناچیزی کاهش داد و یا آن را می‌توان به نحوی اصلاح کرد. در میدان‌های مغناطیسی عرضی باید یک ضریب تصحیح را به کار برد. ما خود را به چنبره‌ها یا استوانه‌های بلند و نازک پارامغناطیسی در میدان‌های یکنواختی محدود می‌کنیم که در آن‌ها مقادیر میدان مغناطیسی در داخل و خارج نمونه یکسان هستند. در هر وضعیت واقعی، تغییر مغناطیث کل با تقریب بالایی به طور ایستوار انجام می‌شود و بنابراین از یک معادله‌ی حالت می‌توان در انتگرال‌گیری رابطه‌ی مربوط به کار، استفاده کرد.

۱۲-۳ کار تعمیم یافته

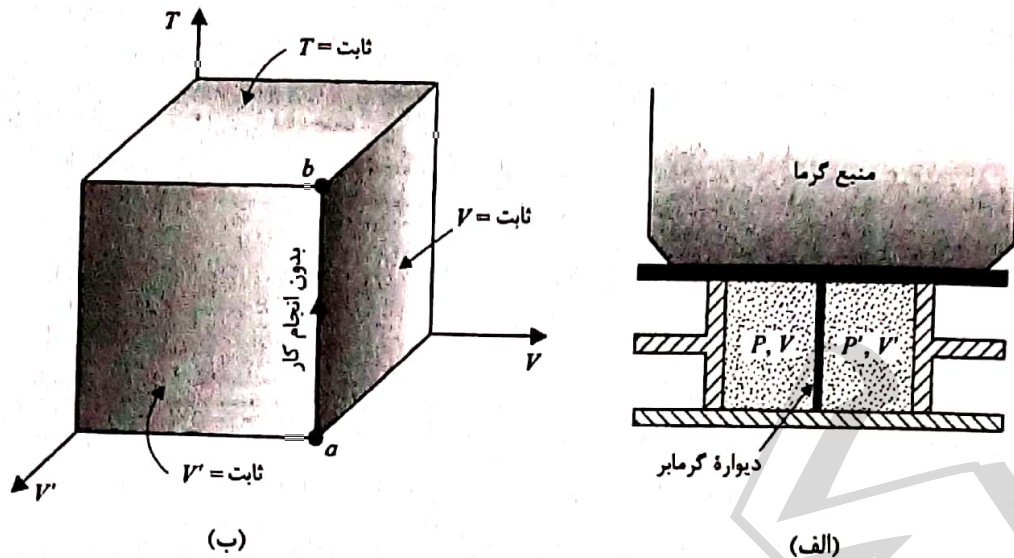
عبارت‌های مربوط به کار در دستگاه‌های ساده در جدول ۳-۱ خلاصه شده‌اند. باید توجه داشت که هر عبارت برای کار حاصل ضرب یک مختصه‌ی متمرکز در یک مختصه‌ی گسترده است؛ در نتیجه، کار یک مختصه‌ی گسترده است.

می‌دانیم یک نمودار کار در صورتی به دست می‌آید که یکی از مختصات متمرکز برحسب مختصه‌ی گسترده‌ی متناظر آن رسم شود. بنابراین، به همان تعداد دستگاه‌ها، نمودارهای کار وجود دارد. بعضی اوقات، برای بحث درباره‌ی نمودارها، بهتر است نمودار کار را طوری فرمول‌بندی کنیم که به دستگاه خاصی مربوط نباشد، اما بتواند رفتار دستگاهی را نشان دهد. اگر کمیت‌های متمرکز P ، F ، γ ، $\mathcal{E}$ ، E ، و μ را به عنوان نیروهای تعمیم یافته و کمیت‌های گسترده‌ی متناظر آن‌ها L ، V ، A ، Z ، P ، و m را به عنوان جابه‌جایی‌های تعمیم یافته در نظر بگیریم، کار انجام شده توسط هر دستگاه ساده را می‌توانیم با رسم نیروی تعمیم یافته‌ی Y برحسب جابه‌جایی تعمیم یافته‌ی X بر روی یک نمودار کار تعمیم یافته، نشان دهیم. نتایج مثبتی بر چنین نموداری، برای هر دستگاه ساده‌ای برقرار خواهد بود، چون یکاهای به کار رفته برحسب دستگاه SI است، [شدت] میدان مغناطیسی $\mathcal{H}$ باید در μ ضرب شود تا یک کمیت "نیرو-مانند" به دست آید.

۱۳-۳ دستگاه‌های مرکب

تا این جا، صرفاً با دستگاه‌های ساده سروکار داشته‌ایم، که حالت‌های تعادلی‌شان به کمک سه مختصه‌ی ترمودینامیکی توصیف می‌شود که یکی از آن‌ها همواره دما است. دریافتیم که برای هر مورد، یک تک‌معادله‌ی حالت وجود دارد، به طوری که فقط دو مختصه مستقل هستند. ولی قوانین ترمودینامیک، که در چند فصل آینده به تدریج ارائه خواهند شد، باید برای هر دستگاهی به کار آیند، صرف‌نظر از آن‌که چقدر پیچیده باشد، یعنی حتی برای دستگاه‌هایی که بیش از سه مختصه و بیش از یک معادله‌ی حالت داشته باشند.

ساده‌ی مختلف رسم شده است که برای اطمینان از این که هر دو بخش دمای یکسانی دارند با دیواره‌ی گرمایی از هم جدا شده‌اند. پنج مختصه‌ی ترمودینامیکی (P, V, P', V', T) و دو معادله‌ی حالت، هر کدام برای یکی از دستگاه‌ها، وجود دارد. در نتیجه، فقط سه تا از پنج مختصه مستقل هستند. در هر جابه‌جایی کوچک هریک از پیستون‌ها، کار برابر است با



شکل ۳-۸ (الف) دستگاهی مرکب، شامل دو استوانه که توسط یک دیواره‌ی گرما بر صلب از یکدیگر جدا شده‌اند. دو اتاقک پر شده از گاز می‌توانند به یک رشته منبع‌های گرمای متفاوت متصل باشند که دمای دستگاه مرکب را در همان دمای منبع نگه می‌دارند. مختصات ترمودینامیکی P, V, P', V', T و هستند. (ب) نموداری از مختصات مستقل V, V', T .

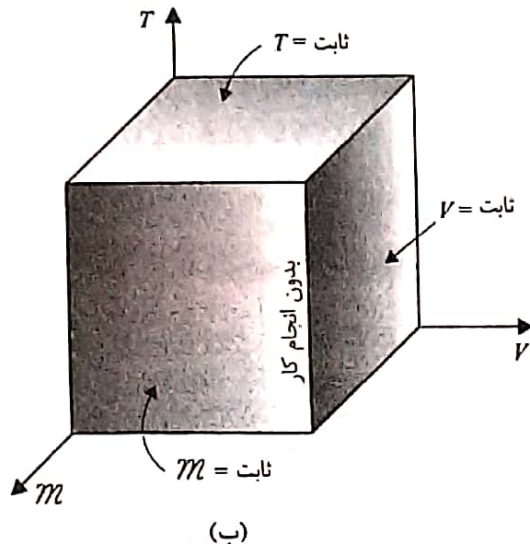
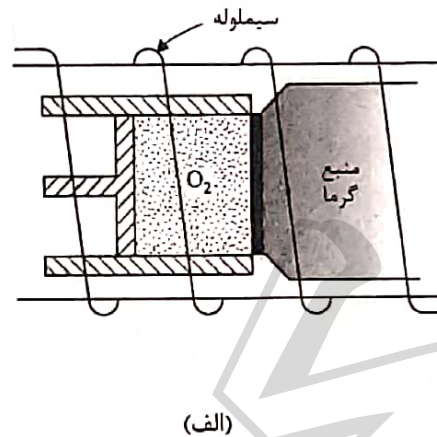
$$dW = -PdV - P'dV'$$

مناسب‌ترین نمودار که برای نشان دادن مشخصه‌های این دستگاه استفاده می‌شود، یک نمودار سه‌بعدی است که در آن T, V و V' مانند آنچه که در شکل ۳-۸ (ب) نشان داده شده است، در امتداد محورهای متعامد رسم شده‌اند. یک فرآیند همدمای نوعی، منحنی‌ای بر صفحه‌ای، مانند آنچه که با دمای ثابت (ثابت T) مشخص شده است، خواهد بود. یک منحنی بر صفحه‌ای با حجم ثابت، مانند آنچه که با حجم ثابت (ثابت V) مشخص شده است، فرآیندی را نشان می‌دهد که در آن هیچ‌گونه کاری توسط بخش سمت چپ انجام نمی‌شود. نقطه‌های a و b روی یک خط قائم قرار دارند که هر نقطه از آن مربوط به V و V' ثابتی هستند. بنابراین خط مستقیم ab فرآیندی را نشان می‌دهد که در آن هیچ‌گونه کاری توسط دستگاه مرکب انجام نمی‌شود.

لازم نیست دو دستگاه ساده برای آن که دو معادله‌ی حالت و یک دمای مشترک باشند توسط یک دیواره‌ی گرما بر از یکدیگر جدا شده باشند. یک گاز پارامغناطیسی کامل، مانند اکسیژن در فشار پایین، را در نظر بگیرید که به طور طرح‌وار در شکل ۳-۹ (الف) رسم شده است. اکسیژن می‌تواند فشار P و حجم V خود را به کمک یک مجموعه‌ی مرکب پیستون-استوانه تغییر دهد. این مجموعه در یک میدان مغناطیسی قرار گرفته است که با تغییر جریان در سیم‌لوله‌ی اطراف آن می‌تواند تغییر کند. گاز در دمای یکنواخت T نگه داشته شده است. مختصه‌ها عبارتند از $P, V, \mathcal{H}, \mu, m, T$ که فقط سه‌تای از آن‌ها از هم مستقل‌اند، زیرا دو معادله‌ی حالت وجود دارد: معادله‌ی گاز کامل $PV = nRT$ و قانون کوری $m = C_C \mathcal{H}/T$. چون کار انجام شده در هر فرآیند بی‌نهایت کوچک برابر است با

$$dW = -P dV + \mu \mathcal{H} dm$$

مناسب‌ترین مختصات مستقل از هم T, V و m هستند که در راستای محورهای متعامد شکل ۳-۹ (ب) رسم شده‌اند. هر خط قائم فرآیندی را نشان می‌دهد که در آن هیچ کاری انجام نشده است.



شکل ۳-۹ (الف) یک دستگاه مرکب که شامل گازی پارامغناطیسی است. این گاز می‌تواند به منبع‌های گرمای متفاوتی وصل باشد که دمای دستگاه مرکب را در همان دمای منبع نگه می‌دارند. مختصات ترمودینامیکی عبارت‌اند از P, V, T, μ, m ، و T, m, V نمودار مختصات مستقل T, m, V و T .

در حالت کلی، برای یک دستگاه پنج مختصه‌ای با استفاده از X, Y, X', Y' و T به عنوان مختصات، کار انجام شده چنین بیان می‌شود

$$dW = Y dX + Y' dX'$$

مناسب‌ترین مختصات این دستگاه T, X و X' هستند.

مسئله‌ها

۳-۱ یک محفظه‌ی فلزی با دیواره‌ی نازک و به حجم V حاوی گازی پرفشار است. یک لوله‌ی موین و یک شیر به محفظه متصل شده است. وقتی شیر کمی باز شود، گاز به آرامی به درون استوانه‌ای نشت می‌کند که مجهز به یک پیستون بدون نشت و بدون اصطکاک است، که در آن فشار در مقدار P فشار جو ثابت باقی می‌ماند.

(الف) نشان دهید که پس از نشت بیشترین مقدار ممکن گاز، مقدار کار انجام شده برابر است با

$$W = -P(V_1 - V)$$

که در آن V_1 حجم گاز در فشار و دمای جو است.

(ب) اگر گاز مستقیماً به داخل جو نشت کند، چه مقدار کار انجام خواهد شد؟

۳-۲ (الف) نشان دهید کار انجام شده توسط یک گاز کامل در حین انبساطی ایستوار و همدمای از فشار اولیه P_i به فشار نهایی P_f با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$W = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

(ب) وقتی فشار ۱ mol گاز کامل به طور ایستوار از ۲۰ atm به ۱ atm کاهش یابد، در حالی که دما در 20°C ثابت مانده است، کار انجام شده را محاسبه کنید. ($R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{deg}$)

۳-۳ یک اتاقک بی‌دررو با دیواره‌های صلب از دو قسمت تشکیل شده است: یک قسمت که حاوی گاز است و قسمت دیگر که از هوا تخلیه شده است. تیغه‌ی بین این دو قسمت ناگهان برداشته می‌شود. آیا کار انجام شده در حین بخش بی‌نهایت کوچکی از این فرآیند (که انبساط آزاد بی‌دررو خوانده می‌شود) برابر با PdV است؟

۴-۳ (الف) کار انجام شده در حین انبساط ایستوار و همدمای 1 mol گاز از حجم V_i به حجم V_f را محاسبه کنید، هرگاه معادله‌ی حالت چنین باشد

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

که در آن a و b ثابت‌های وان در والس هستند.

(ب) اگر $a = 1.4 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}$ و $b = 3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$ باشد، هرگاه گاز از حجم 10 lit به حجم 22.4 lit در دمای 20°C انبساط یابد، چقدر کار انجام شده است؟

۵-۳ در حین انبساط ایستوار یک گاز در محفظه‌ای بی‌دررو، فشار در هر لحظه با معادله‌ی زیر داده می‌شود

$$PV^\gamma = K$$

که در آن γ و K ثابت هستند. نشان دهید که کار انجام شده در انبساط از حالت (P_i, V_i) به حالت (P_f, V_f) عبارت است از

$$W = -\frac{P_i V_i - P_f V_f}{\gamma - 1}$$

اگر فشار و حجم اولیه به ترتیب 10^6 Pa و 10^{-3} m^3 ، و مقادیر نهایی آن‌ها به ترتیب $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ و $3.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ باشد، چقدر کار روی گازی با $\gamma = 1.4$ انجام شده است؟

۶-۳ یک استوانه‌ی قائم و ساکن که بالای آن بسته است حاوی گازی است که حجم آن را می‌توان به کمک یک پیستون سنگین و بدون اصطکاک به وزن w تغییر داد.

(الف) نیروی خارجی در حین متراکم کردن گاز به اندازه‌ی dV که با بالا بردن پیستون به اندازه‌ی dy انجام می‌گیرد، چقدر کار انجام می‌دهد؟

(ب) اگر از این وسیله به عنوان بخشی از یک موتور استفاده شود، برای محاسبه‌ی کار خالصی که به محیط داده و یا از آن گرفته می‌شود، چه عبارتی مناسب است؟

(پ) اگر از این وسیله فقط برای ایجاد تغییرات دمای گاز استفاده شود، چه عبارتی برای کار مناسب خواهد بود؟

۷-۳ فشار وارد بر 100 g نیاکل به طور ایستوار و همدمای 500 atm افزایش داده می‌شود. با فرض این‌که چگالی و ضریب تراکم همدمای به ترتیب در مقادیر $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ و $6.75 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ثابت باقی بمانند، کار را محاسبه کنید.

۸-۳ (الف) کشش یک سیم به طور ایستوار و همدمای از F_i به F_f افزایش داده می‌شود. اگر طول، سطح مقطع، و مدول یانگ همدمای سیم عملاً ثابت بماند، نشان دهید کار انجام شده عبارت است از

$$W = \frac{L}{2AY} (\mathcal{F}_f^2 - \mathcal{F}_i^2)$$

(ب) کشش یک سیم مسی به طول ۱ m و سطح مقطع ۰.۰۱ cm^2 به طور ایستوار و همدم در ۲۰°C از ۱۰ N به ۱۰۰ N افزایش داده می‌شود. اگر مدول یانگ همدم در ۲۰°C برابر با

$$۱/۲۳ \times ۱۰^{۱۱} \text{ N/m}^2$$
 باشد، چقدر کار انجام شده است؟

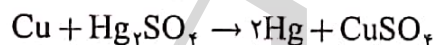
۹-۳ معادله‌ی حرکت یک ماده‌ی کشسان آرمانی عبارت است از

$$\mathcal{F} = KT \left(\frac{L}{L_i} - \frac{L_i}{L} \right)$$

که در آن K یک ثابت و L_i (مقدار L در کشش صفر) تابعی صرفاً از دما است. کار لازم برای متراکم کردن ایستوار و همدمای این ماده از $L = L_i$ به $L = L_i/2$ را محاسبه کنید.

۱۰-۳ نشان دهید کار لازم برای درست کردن یک حباب صابون کروی به شعاع r در یک فرآیند ایستوار همدم در فشار جو برابر با $8\pi\gamma r^2$ است.

۱۱-۳ یک پیل الکتروشیمیایی که در آن واکنش زیر رخ می‌دهد



به یک موتور با نیروی ضد محرکه‌ی الکتریکی بسته شده است که فقط اندکی کوچک‌تر از نیروی محرکه‌ی الکتریکی پیل است. نیروی محرکه‌ی الکتریکی این پیل با معادله‌ی (۱۴-۲) داده می‌شود، با $\mathcal{E}_0 = ۰.۳۴۹ \text{ V}$ ، $\alpha = -۶.۳۵ \times 10^{-4} \text{ V/deg}$ ، $\beta = -۲.۴ \times 10^{-6} \text{ V/deg}^2$ ، و $\gamma = 0$. اگر پیل در دمای ثابت ۲۵°C نگه داشته شود و ۰.۱ mol از مس واکنش انجام دهد، در آن صورت چه مقدار کار روی موتور انجام شده است؟

۱۲-۳ یک دی‌الکتریک دارای معادله‌ی حالت $P = \chi EV$ است، که در آن χ صرفاً تابعی از دما است. نشان دهید کار انجام شده در یک تغییر ایستوار همدمای حالت با معادله‌ی زیر داده می‌شود

$$W = \frac{1}{2V\chi} (P_f^2 - P_i^2) = \frac{V\chi}{2} (E_f^2 - E_i^2)$$

۱۳-۳ ثابت کنید که کار انجام شده در حین یک تغییر ایستوار همدمای حالت یک ماده‌ی پارامغناطیسی که از معادله‌ی کوری پیروی می‌کند، با معادله‌ی زیر داده می‌شود

$$W = \frac{\mu_0 T}{2C_C} (m_f^2 - m_i^2) = \frac{\mu_0 C_C}{2T} (\mathcal{H}_f^2 - \mathcal{H}_i^2)$$

که در آن C_C ثابت کوری است.

۱۴-۳ یک ماده‌ی پارامغناطیسی به حجم ۲۰۰ cm^3 در دمای ثابت نگه داشته شده است. یک میدان

مغناطیسی به طور ایستوار و همدم از صفر به ۱۰^6 A/m افزایش داده می‌شود. فرض کنید معادله‌ی کوری برقرار است و ثابت کوری بر واحد حجم $۱/۸۸۵ \text{ K/m}^3$ است.

(الف) اگر هیچ ماده‌ای حضور نداشته باشد، چه مقدار کار باید انجام شود؟

(ب) برای تغییر مغناطش کل ماده، وقتی دما ۳۰۰ K و وقتی دما ۱ K است، چقدر کار باید انجام گیرد؟

(پ) برای تغییر مغناطش کل توسط مولدی که جریان را تأمین می‌کند چقدر کار باید انجام گیرد؟

گرما و قانون اول ترمودینامیک

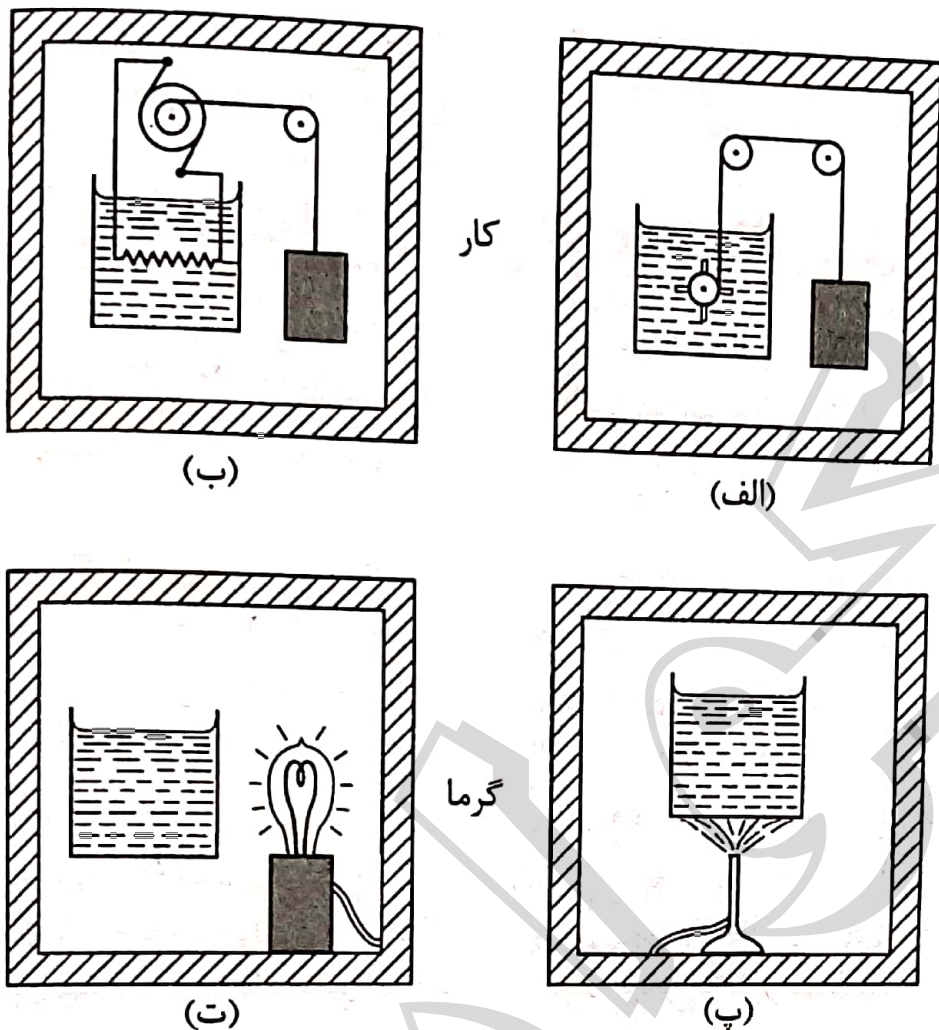
۴-۱ کار و گرما

در فصل ۳ نشان دادیم که چگونه یک دستگاه می‌تواند از طریق فرآیندی ایستوار از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی انتقال پیدا کند و چه‌طور می‌توان کار انجام شده در حین این فرآیند را محاسبه کرد. ولی روش‌های دیگری برای تغییر حالت یک دستگاه وجود دارد که نیازی به انجام کار ندارند. چهار فرآیند نشان داده شده در شکل ۴-۱ را در نظر بگیرید که شامل دستگاه‌هایی بسته هستند، یعنی دستگاه‌هایی که هیچ ماده‌ای بین دستگاه و محیط آن مبادله نمی‌شود.[†] در شکل ۴-۱ (الف)، دستگاه مرکب شامل آب و یک چرخ پره‌دار است که باعث می‌شود آب بر اثر سقوط یک وزنه به چرخش و تلاطم درآید. در نتیجه، دمای آب از دمای اتاق به دمای اندکی بالاتر افزایش می‌یابد. در شکل ۴-۱ (ب)، آب و مقاومت تشکیل دستگاه مرکبی را داده‌اند و جریان الکتریکی در مقاومت توسط یک مولد برقرار می‌شود که با سقوط یک وزنه می‌چرخد. دوباره، دمای آب افزایش می‌یابد. در هر دو مورد، حالت دستگاه به تغییر واداشته می‌شود؛ و چون عامل تغییر حالت دستگاه سقوط یک وزنه است، در هر دو فرآیند کار انجام شده است.

ولی در شکل‌های ۴-۱ (پ) و ۴-۱ (ت)، وضعیت کاملاً متفاوت است. دستگاه در هردوی این موارد آب در یک ظرف گرم‌اب‌ر است. در شکل ۴-۱ (پ)، دستگاه در تماس با گازهای سوزانی در دمایی بالا است؛ در حالی که در شکل ۴-۱ (ت)، دستگاه در نزدیکی ولی نه در تماس با یک لامپ است که دمای آن بسیار بیشتر از آب است. در هر دو مورد، دستگاه به تغییر واداشته می‌شود، اما در هیچ‌کدام عامل تغییر را نمی‌توان با وسیله‌ای مکانیکی توضیح داد.

نتیجه‌ی حاصل از قرارداد دو دستگاه با دماهای مختلف در کنار هم، یکی از آشناترین تجربه‌های حسی است. خوب می‌دانیم دمای نهایی که دو دستگاه به آن می‌رسند، دمایی بین دو دمای اولیه است. تا ابتدای قرن نوزدهم میلادی، چنین پدیده‌هایی، که موضوع گرماسنجی را تشکیل می‌دهند، با پیش‌فرض قرارداد وجود ماده‌ای موسوم به کالریک، یا به بیان مرسوم‌تر، گرما، توضیح داده می‌شد که یک شارهی کشسان بود که فرض می‌شد در هر جسم وجود دارد. عقیده بر آن بود که یک جسم در

[†] در فصل ۱۱، دستگاه‌هایی را بررسی می‌کنیم که برای تبادل ماده، باز هستند.



شکل ۴-۱ تمایز بین کار و گرما: (الف) و (ب) نشان می‌دهند که کار توسط یک جسم در حال سقوط روی دستگاه انجام می‌شود، درحالی که (پ) و (ت) نشان می‌دهند که گرما از یک ماده‌ی گرم‌تر به دستگاه وارد می‌شود.

دمای بالا کالریک زیادی دارد و در دمای پایین فقط دارای مقدار کمی کالریک است. هرگاه دو جسم در تماس با یکدیگر قرار می‌گرفت، جسمی که کالری زیادی داشت بخشی از آن را به جسم دیگر می‌داد و در نتیجه دمای نهایی دو جسم، دمایی بین دو دمای اولیه می‌شد. گرچه اکنون می‌دانیم گرما یک شاره نیست که مقدار کل آن ثابت باقی بماند، ولی با این وجود رگه‌هایی از واقعیت در ایده وجود دارد که تغییرات حاصل در شکل‌های ۴-۱ (پ) و ۴-۱ (ت) نتیجه‌ای از انتقال "چیزی" از جسم واقع در دمای بالاتر به جسم واقع در دمای پایین‌تر است، و ما این "چیز" را گرما می‌نامیم. بنابراین، به عنوان یک تعریف گرماسنجانه می‌پذیریم: گرما چیزی است که بین یک دستگاه و محیط آن صرفاً به خاطر یک اختلاف دما انتقال می‌یابد. در این جا هنوز نمی‌توانیم قطعاً بگوییم گرما یک شاره یا شکلی از انرژی است، ولی در بخش‌های ۴-۴ و ۴-۵ نشان داده خواهد شد که گرما شکلی از انرژی است. واضح است که یک دیواره‌ی بی‌دررو، که غالباً عایق گرمایی خوانده می‌شود، در برابر گرما نفوذناپذیر است؛ در حالی که یک دیواره‌ی گرمابر، که غالباً رسانای گرمایی خوانده می‌شود، گرما را انتقال می‌دهد. توجه کنید یک دیواره‌ی بی‌دررو مانع از انتقال گرما می‌شود، درست همان‌طور

که یک دیواره‌ی صلب در یک دستگاه هیدروستاتیکی مانع از انجام کار می‌شود. به همین ترتیب، یک دیواره‌ی گرمابرابر امکان انتقال گرما را می‌دهد، درست مثل یک دیواره‌ی متحرک (یا قابل تغییر شکل) که امکان انجام کار را می‌دهد.

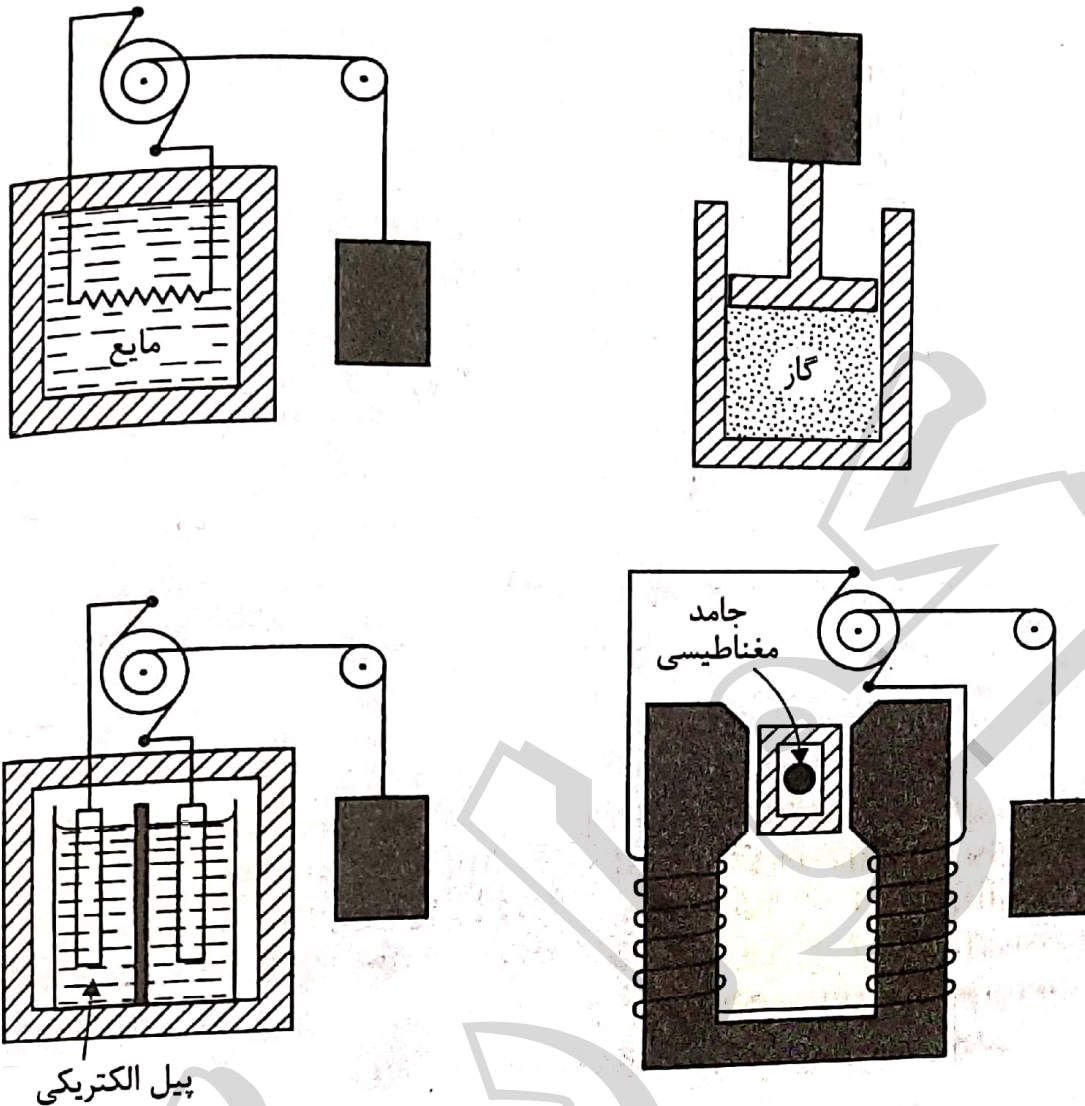
مهم است توجه داشته باشیم تصمیم در مورد این که آیا یک تغییر حالت خاص نتیجه‌ای حاصل از انجام کار یا انتقال گرما است مستلزم آن است که در ابتدا به این پرسش‌ها پاسخ روشن و واضحی بدهیم: "دستگاه چیست؟" و "محیط آن کدام است؟" مثلاً در شکل ۴-۱ (ب)، اگر مقاومت به عنوان دستگاه و آب به عنوان محیط در نظر گرفته شود، در این صورت به علت اختلاف دمای بین مقاومت و آب انتقال گرمایی از مقاومت گرم‌تر وجود دارد. همچنین اگر بخش کوچکی از آب به عنوان دستگاه و بقیه‌ی آب به عنوان محیط گرم‌تر در نظر گرفته شود، در آن صورت دوباره انتقال گرمایی خواهیم داشت. ولی اگر دستگاه مرکب شامل آب و مقاومت را در نظر بگیریم، درمی‌یابیم محیط شامل هیچ جسمی نیست که دمایش متفاوت از دستگاه باشد و بنابراین هیچ انتقال گرمایی بین این دستگاه مرکب و محیط آن رخ نمی‌دهد.

۴-۲ کار بی‌دررو

هرگاه یک دستگاه بسته توسط یک مرز بی‌دررو کاملاً احاطه شده باشد، دستگاه را هم‌چنان می‌توان به محیط مرتبط کرد تا بتواند کار انجام دهد. چهار نمونه از دستگاه‌های مختلف که در یک ظرف بی‌دررو کار، یا اصطلاحاً کار بی‌دررو، انجام می‌دهند در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. رشته‌ای از آزمایش‌ها با استفاده از یک چرخ پره‌دار، مانند آزمایش ۴-۱ (الف)، بر این حقیقت مهم صحنه گذاشت که فقط با انجام کار بی‌دررو می‌توان حالت یک دستگاه را از یک حالت اولیه‌ی معین به یک حالت نهایی یگانه تغییر داد.

ضبط و ربط دستگاه‌های مکانیکی در حین تغییر حالت یک دستگاه دشوار است و از این‌رو دستگاه الکتریکی مرکبی را در نظر می‌گیریم که از یک مقاومت غوطه‌ور در آب تشکیل شده است. حالت اولیه‌ی i با مختصات ترمودینامیکی $P_i = 1 \text{ atm}$ و $T_i = 287.7 \text{ K} (14.5^\circ\text{C})$ و حالت نهایی f با مختصات $P_f = 1 \text{ atm}$ و $T_f = 288.7 \text{ K} (15.5^\circ\text{C})$ مشخص شده است، که در شکل ۴-۳ نشان داده شده‌اند. برای آن که دستگاه صرفاً از طریق انجام کار بی‌دررو در امتداد مسیر I از i به f برود، لازم است آب با دیواره‌ای بی‌دررو احاطه شود، آب در فشار جو نگه داشته شود، و برای یک بازه‌ی زمانی مناسب جریانی در مقاومت برقرار گردد.

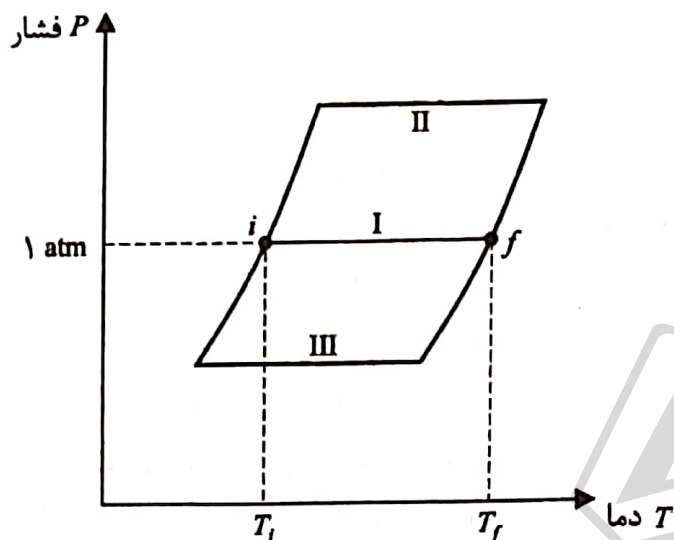
اما مسیر I تنها مسیری نیست که دستگاه می‌تواند صرفاً با انجام کار بی‌دررو از i به f تغییر کند. می‌توانیم آب را به طور بی‌دررو از i به a متراکم کنیم، سپس با استفاده از عبور جریان در مقاومت از a به b برویم، و آن‌گاه با انبساط آب از b به f برسیم. کل این رشته فرآیندها با مسیر II در شکل مشخص شده است. هم‌چنین می‌توانستیم از مسیر بی‌دررو مشابه III استفاده کنیم. تعدادی نامتناهی از مسیرها وجود دارند که از طریق آن‌ها یک دستگاه می‌تواند با انجام صرفاً کار بی‌دررو از حالتی اولیه به حالتی



شکل ۲-۴ کار بی دررو برای انواع مختلف دستگاه‌ها

نهایی برود. گرچه پس از کار پیشروانه‌ی ژول اندازه‌گیری‌های بیشتری از کار بی دررو در امتداد مسیرهای مختلف بین دو حالت یکسان به عمل نیامده است، ولی آزمایش‌های غیرمستقیم و اعتبار نتایج متعاقب آن‌ها حاکی از آن است که کار بی دررو در امتداد همه‌ی چنین مسیرهای یکسان است. تعمیم این نتیجه، بیان محدودی از قانون اول ترمودینامیک است:

هرگاه یک دستگاه بسته صرفاً به گونه‌ای بی دررو از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی تغییر داده شود، آن‌گاه کار انجام شده روی دستگاه برای تمام مسیرهای بی درروی که این دو حالت را به هم مربوط می‌کند، یکسان است.



شکل ۳-۴ تغییر حالت یک دستگاه از حالت اولیه i به حالت نهایی f در امتداد سه مسیر بی درروی متفاوت.

هرگاه معلوم شود کمیتی صرفاً به حالت‌های اولیه و نهایی بستگی دارد، و نه به مسیری که آن‌ها را به هم می‌پیوندد، می‌توان به نتیجه‌ی مهمی دست یافت. از درس مکانیک خود به یاد آورید در حرکت یک جسم از یک نقطه به نقطه‌ای دیگر در یک میدان گرانشی، در نبود اصطکاک، کار انجام شده صرفاً به مکان‌های آن دو نقطه و نه به مسیری که جسم پیموده است، بستگی دارد. از آن‌جا نتیجه گرفتیم که برای یک نیروی پایستار، تابعی از مختصات فضایی جسم وجود دارد که تفاضل مقدار نهایی و اولیه‌ی آن برابر با کار انجام شده است. این تابع، تابع انرژی پتانسیل نامیده شد. به همین ترتیب، کار انجام شده در حرکت دادن یک بار الکتریکی از نقطه‌ای به نقطه‌ای دیگر در یک میدان الکتریکی پایستار نیز مستقل از مسیر است و بنابراین آن را نیز می‌توان به صورت تفاضل مقدار تابع پتانسیل الکتریکی در حالت‌هایی نهایی و اولیه بیان کرد. بنابراین از بیان محدود قانون اول ترمودینامیک برمی‌آید که تابعی از مختصات یک دستگاه ترمودینامیکی وجود دارد که تفاضل مقدار آن در حالت‌های نهایی و اولیه برابر با کار بی درروی انجام شده در رفتن از یک حالت به حالت دیگر است. این تابع به نام تابع انرژی درونی شناخته شده است.

با نشان دادن تابع انرژی درونی با U خواهیم داشت

$$W_{i \rightarrow f}(\text{بی دررو}) = U_f - U_i \quad (1-4)$$

که در آن علامت‌ها به گونه‌ای هستند که اگر کار مثبت روی دستگاه انجام گرفته باشد، U_f بزرگتر از U_i خواهد بود. آزمایش نشان داده است که همواره ممکن نیست صرفاً با انجام کار بی دررو، یک دستگاه را از حالت اولیه i به هر حالت نهایی f برود. بعداً، وقتی که آنتروپی را معرفی کردیم، نشان خواهیم داد که اگر از این طریق نتوان به f رسید، آن‌گاه همواره ممکن است به گونه‌ای بی دررو از f به i برویم، که در این صورت تغییر انرژی درونی از i به f ، به جای این که $+W_{i \rightarrow f}$ باشد برابر با $-W_{f \rightarrow i}$ است. اهمیت معادله‌ی (۱-۴) این است که کار ترمودینامیکی، که عموماً مستقل از مسیر است، برای یک فرآیند بی دررو، وابسته به مسیر می‌شود.

۳-۴ تابع انرژی درونی

تعبیر فیزیکی اختلاف $U_f - U_i$ ، افزایش انرژی درونی دستگاه است. بنابراین، تساوی افزایش انرژی درونی و کار بی درروی بیانگر قانون پایستگی انرژی است. ولی باید تأکید شود که معادله‌ی (۱-۴) بیانگر چیزی فراتر از پایستگی انرژی است. این معادله بیان می‌دارد که یک تابع انرژی وجود دارد که اختلاف آن بین دو مقدار، برابر با تغییر انرژی دستگاه است.

انرژی درونی تابعی از آن تعداد مختصه‌ی ترمودینامیکی است که برای تعیین حالت یک دستگاه لازم است. حالت‌های تعادل یک دستگاه هیدروستاتیکی بسته، که با سه مختصه‌ی ترمودینامیکی P, V, T قابل توصیف است، را می‌توان صرفاً با دو مختصه به طور کامل تعیین کرد، زیرا مختصه‌ی سوم را معادله‌ی حالت معلوم می‌کند. بنابراین، انرژی درونی را می‌توان صرفاً تابعی از دو (هر دوتایی) از سه مختصه‌ی ترمودینامیکی پنداشت. این برای هریک از دستگاه‌های ساده‌ای که در بخش ۲ توصیف شدند برقرار است. همواره ممکن نیست تابع انرژی درونی را بتوان به شکل ریاضی ساده‌ای توصیف کرد، به خصوص اگر با مواد واقعی به جای مواد آرمانی سروکار داشته باشیم. بسیاری اوقات، شکل دقیق تابع U معلوم نیست. اما باید توجه کرد هیچ نیازی نیست که شکل واقعی تابع انرژی درونی را بدانیم و فقط کافی است بدانیم چنین تابعی به دلیل نتایج تجربی حاصل از کار بی دررو وجود دارد. اگر مختصاتی که دو حالت را مشخص می‌کنند فقط به اندازه‌ی بی‌نهایت کوچک با یکدیگر اختلاف داشته باشند، در آن صورت تغییر انرژی درونی dU است، که dU به دلیل آن که دیفرانسیل یک تابع حالت است، دیفرانسیلی کامل است. به عبارت دیگر، انتگرال dU مستقل از مسیر بین حالت‌های اولیه و نهایی است. در مورد یک دستگاه هیدروستاتیکی، اگر U به عنوان تابعی از T و V در نظر گرفته شود، داریم

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

و یا اگر U را تابعی متفاوت از T و P در نظر بگیریم

$$dU(T, P) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

توجه کنید که دو مشتق جزئی $(\partial U / \partial T)_P$ و $(\partial U / \partial T)_V$ باهم برابر نیستند، زیرا تابع U در هر دو مورد یکسان نیست. مشتق جزئی اولی تابعی از T و V است، و مشتق جزئی دومی تابعی است از T و P . این دو از لحاظ ریاضی متفاوت‌اند و معنی فیزیکی متفاوتی نیز دارند.

۴-۴ فرمول‌بندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک

تا این‌جا فرآیندهایی را در نظر گرفته‌ایم که در طی آن‌ها دستگاه صرفاً از طریق انجام کار بی دررو تغییر پیدا می‌کند. چنین آزمایش‌هایی باید برای اندازه‌گیری تغییر حاصل در تابع انرژی درونی یک دستگاه

انجام شوند، ولی آنها فرآیندهای مرسوم نیستند که در آزمایشگاه‌ها انجام می‌شوند. در شکل ۴-۴ دو نمونه اثر فرآیندهایی نشان داده شده است که شامل تغییر حالت‌هایی هستند که به طور غیربی‌دررو، خصوصاً با دیواره‌های گرمابر، انجام شده‌اند. در شکل ۴-۴ (الف) گاز در تماس گرمایی با شعله‌ای است که دمایش بالاتر از دمای گاز است؛ و همزمان، گاز متراکم می‌شود و بنابراین کار بادررو روی دستگاه انجام می‌شود. در شکل ۴-۴ (ب)، مغناطش کل یک جامد پارامغناطیسی درحالی که در تماس با هلیوم مایعی است که دمای آن کمتر از دمای جسم جامد است، افزایش یافته است. درواقع امر، بخشی از هلیوم در حین مغناطش شدیداً به جوش می‌آید.

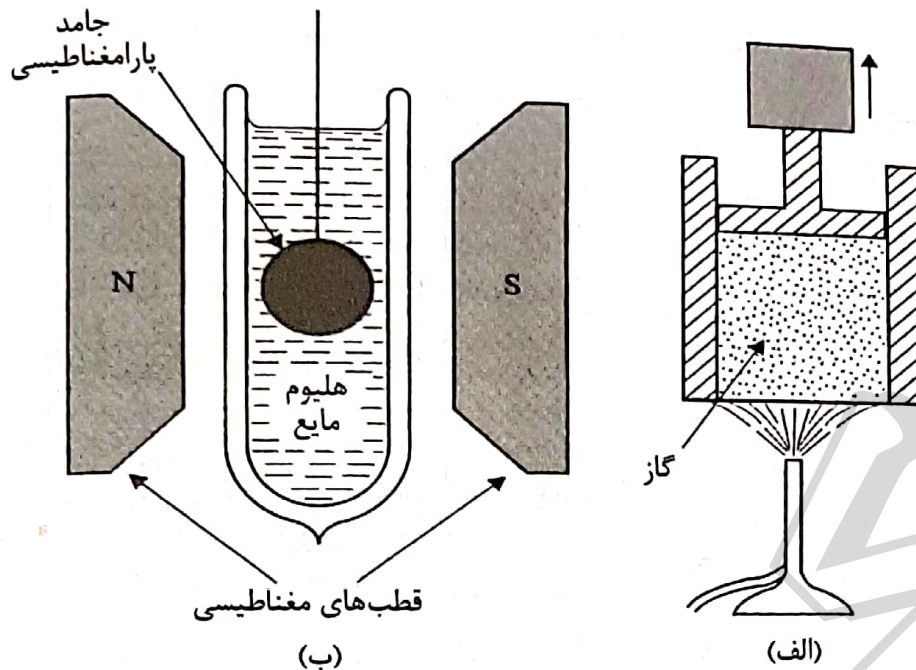
اکنون دو آزمایش مختلف را تصور کنید که روی دستگاه بسته‌ی یکسانی انجام می‌شود. در یک آزمایش، کار بی‌درروی لازم برای تغییر حالت دستگاه از i به f را برای حصول $U_f - U_i$ اندازه می‌گیریم. در آزمایش دیگر، دستگاه را وامی‌داریم که همان تغییر حالت، و در نتیجه $U_f - U_i$ یکسان، را در فرآیندی بادررو انجام دهد، و کار بادرروی W انجام شده را اندازه می‌گیریم. نتیجه‌ی همه‌ی چنین آزمایش‌هایی این است که کار غیبی‌درروی W برابر با $U_f - U_i$ نیست. برای آن‌که این نتیجه در توافق با قانون پایستگی انرژی باشد، مجبوریم نتیجه بگیریم که انرژی از طریق غیر از انجام کار منتقل شده است. این انرژی، که انتقالش بین دستگاه و محیط آن براساس قانون پایستگی انرژی لازم است و صرفاً به دلیل اختلاف دما بین دستگاه و محیط آن رخ داده است، همان چیزی است که ما قبلاً آن را گرما نامیدیم. بنابراین، برای گرما این تعریف ترمودینامیکی را به دست می‌دهیم: هرگاه دستگاه بسته‌ای که محیطش در دمای متفاوتی است و بر روی آن می‌توان کاری بادررو انجام داد دستخوش فرآیندی شود، در آن صورت انرژی‌ای که از طریق غیرمکانیکی منتقل می‌شود و برابر با اختلاف بین تغییر انرژی داخلی و کار بادررو است، گرما نامیده می‌شود. اگر گرما را با Q مشخص کنیم، داریم

$$Q = (U_f - U_i) - W \quad (\text{بادررو})$$

یا

$$U_f - U_i = Q + W \quad (۲-۴)$$

که بنا به قرارداد، Q مثبت است هرگاه وارد دستگاه شود، و منفی است هرگاه از دستگاه خارج شود. مانند انرژی درونی و کار، گرما برحسب ژول در دستگاه SI اندازه‌گیری می‌شود. معادله‌ی (۲-۴) به عنوان فرمول‌بندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک شناخته شده است. باید تأکید شود که این فرمول‌بندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک شامل سه ایده‌ی مرتبط به هم است: (۱) وجود یک تابع انرژی درونی؛ (۲) اصل پایستگی انرژی؛ (۳) تعریف گرما به عنوان انرژی که بر اثر اختلاف دما انتقال می‌یابد.



شکل ۴-۴ فرآیندهای غیربی‌دررو (بادررو).

سال‌ها طول کشید تا بفهمند گرما ربطی به انرژی دارد. نخستین گواه بسیار قاطع مبنی بر این‌که گرما نمی‌تواند شاره‌ای درون یک جسم باشد توسط بنیامین تامپسون^۱، یک آمریکایی از ویورن ماساچوست^۲، ارائه گردید که بعداً کنت رامفورد باواریا^۳ شد. در سال ۱۷۹۸، رامفورد در حین سفتن یک لوله‌ی توپ دریافت که دمای تراشه‌های برنج حاصل افزایش می‌یابد و نتیجه گرفت که عمل سفتن، و نه یک کالریک ذاتی، عامل افزایش گرما است. یک سال بعد، شیمیدان انگلیسی سیرهامفری دیوی^۴ کوشید تا نشان دهد دو قطعه یخ را می‌توان با مالش بر هم، ذوب کرد. اندیشه‌ی او آن بود که نشان دهد گرما نمودی از انرژی است، اما آزمایش او کاملاً بی‌نتیجه بود.

این ایده که گرما شکلی از انرژی است در سال ۱۸۳۹ توسط ام. سوگوین^۵، مهندس فرانسوی، مطرح شد. در سال ۱۸۴۲، مایر^۶ یک پزشک آلمانی، به هم‌ارزی کار و گرما پی برد و برای نخستین بار خبر از اصل پایستگی انرژی (قانون اول ترمودینامیک) داد. هیچ آزمایش قطعی و قانع‌کننده‌ای توسط سوگوین یا مایر انجام نشد و انجام آن بر عهده‌ی ژول، یک آزمایشگر انگلیسی با آزمایشگاهی خصوصی، گذاشته شد که در بازه‌ی زمانی ۱۸۴۰ تا ۱۸۴۹ با انجام یک رشته آزمایش ستودنی که در آن‌ها چرخ‌های پره‌دار برنجی توسط وزنه‌های در حال سقوطی به طور یکنواخت می‌چرخیدند، جهان را به این امر متقاعد ساخت. ژول هم‌چنین آزمایش‌هایی با جیوه یا روغن ماهی به جای آب، و چرخ‌های آهنی به جای چرخ‌های برنجی انجام داد. او دریافت که انجام یک مقدار مشخص کار بی‌دررو همواره تغییر یکسانی در حالت دستگاه ایجاد می‌کند، صرف‌نظر از آن‌که جنس ماده‌ای که کار انجام می‌دهد یا ماده‌ای که به عنوان دستگاه استفاده می‌شود، چه باشد.

1. Benjamin Thompson
2. Woburn, Massachusetts
3. Count Rumford of Bavaria
4. Sir Humphry Davy
5. M. Séguin
6. Mayer

هلمهولتز^۱، جراحی در ارتش پروس، اهمیت تاریخ‌ساز کار ژول را درک کرد و در سال ۱۸۴۷ مقاله‌ای درخشانی نوشت که در آن از اندیشه‌های ژول در علوم شیمی فیزیک و فیزیولوژی استفاده کرده بود. ویلیام تامسون (لرد کلونین) در همکاری با ژول به اصلاح و بهبود این آزمایش‌ها پرداخت. گرمایش فرآیندی است که در آن یک مبادله‌ی انرژی بین دستگاه و محیط آن به دلیل اختلاف دما رخ می‌دهد. اما کدام انرژی مبادله شده است؟ به این پرسش نمی‌توان پاسخ داد مگر آن‌که شرایط فرآیند گرمایش تعیین شده باشد. در هر فرآیند گرمایشی همواره اختلاف دمایی در دو سوی مرز گرمابر بین دستگاه و محیط آن وجود دارد. اما برای یک دستگاه خاص، شرایط بیشتری باید معین شود. مثلاً دستگاه هیدروستاتیکی را در نظر بگیرید. اگر مرز گرمابر یک دستگاه هیدروستاتیکی ثابت نگه داشته شود، آن‌گاه حجم دستگاه تغییر نخواهد کرد و گرمای هم‌حجم مبادله شده صرفاً انرژی درونی است. اگر مرز گرمابر یک دستگاه هیدروستاتیکی قابل حرکت باشد (یک پیستون)، آن‌گاه فشار دستگاه تغییر نخواهد کرد و گرمای هم‌فشار موسوم به آنتالپی انتقال می‌یابد، که نوعی دیگر از انرژی است که در فصل ۱۰ معرفی خواهد شد.

۴-۵ مفهوم گرما

گرما بسته به شرایط آزمایشگاهی یا انرژی درونی است و یا آنتالپی در حال گذار. در حین فرآیند گرمایش، انرژی از بخشی از دستگاه به بخش دیگر، یا از یک دستگاه به دستگاه دیگر، صرفاً به دلیل اختلاف دما جریان می‌یابد. هرگاه شارش این جریان متوقف شود، دیگر هیچ مناسبتی پیدا نمی‌کند که از واژه‌ی گرما یا نماد Q استفاده کنیم، زیرا فرآیند به اتمام رسیده است. آن‌چه که پس از پایان فرآیند گرمایش برجای می‌ماند، حالت متفاوتی از دستگاه است، یعنی مقدار تازه‌ای برای انرژی درونی یا آنتالپی. در نتیجه، این غلط است که به "گرمای موجود در جسم" اشاره کنیم، درست همان‌طور که سخن گفتن از "کار موجود در جسم" غلط است. فرآیندهای انجام کار و گرمایش، فعالیت‌هایی گذرا هستند که به تغییر انرژی دستگاه می‌انجامند. همه‌ی آن‌چه که باقی می‌ماند حالت جدید انرژی است. انرژی یک دستگاه نمی‌تواند به یک بخش مکانیکی و یک بخش گرمایی تقسیم شود، همان‌طور که شما به طور مشابه نمی‌توانید تعیین کنید که بخشی از آب داخل یک دریاچه از رودخانه نشأت گرفته است و بخشی دیگر از آب حاصل از باران. رودخانه و باران معانی خود را از دست داده‌اند و آن‌چه باقی مانده است سطح جدیدی از آب است.

قبلاً دیدیم که کار انجام شده روی یک دستگاه و یا کار انجام گرفته توسط آن، تابعی از مختصات دستگاه نیست و بنابراین محاسبه‌ی کار به مسیر انتگرال‌گیری بستگی دارد که از طریق آن دستگاه از حالت اولیه به حالت نهایی آورده می‌شود. همین اوضاع در مورد گرمای منتقل شده به دستگاه یا گرمای انتقال یافته از آن نیز برقرار است. گرمای Q تابعی از مختصات ترمودینامیکی نیست، یعنی یک تابع حالت نیست، و بنابراین محاسبه‌ی گرما به مسیر انتگرال‌گیری بستگی دارد. پس، یک مقدار

1. Helmholtz

بی نهایت کوچک گرمای dQ یک دیفرانسیل ناکامل و نه دیفرانسیل یک تابع واقعی مختصات ترمودینامیکی است.

دو دستگاه را تصور کنید: یک دستگاه A در تماس گرمایی با دستگاه B ، که این دستگاه مرکب توسط دیواره های بی دررو احاطه شده است. برای دستگاه A به تنهایی، داریم

$$U_f - U_i = Q + W$$

و برای دستگاه تنهای B

$$U'_f - U'_i = Q' + W'$$

با جمع این دو رابطه خواهیم داشت

$$(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i) = Q + Q' + W + W'$$

چون $(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i)$ تغییر انرژی دستگاه مرکب و $W + W'$ کار انجام شده روی دستگاه مرکب است، نتیجه می شود $Q + Q'$ گرمای انتقال یافته به دستگاه مرکب است. چون دستگاه مرکب توسط دیواره های بی دررو احاطه شده است، داریم

$$Q + Q' = 0$$

و

$$Q = -Q' \quad (۳-۴)$$

به عبارت دیگر، در درون یک مرز بی دررو، گرمایی که توسط دستگاه A از دست می رود (یا به دست می آید) برابر با گرمایی است که توسط دستگاه B به دست می آید (یا از دست می رود). معادله (۳-۴) مبنای محاسبه ای دمای حاصل پس از انداختن یک فلز داغ در نمونه ای آب سرد موجود در گرماسنج است. گرچه در این جا مجاز بودیم کمیت گرما را در درون ظرف بی دررو پایسته در نظر بگیریم، اما همان طور که آزمایش های رامفورد نشان داد، گرما در حالت کلی کمیتی پایسته نیست.

۴-۶ شکل دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک

فرآیندی که فقط شامل تغییرات بی نهایت کوچک در مختصات ترمودینامیکی یک دستگاه باشد، به عنوان یک فرآیند بی نهایت کوچک شناخته شده است. برای چنین فرآیندی، عبارت کلی قانون اول ترمودینامیک چنین می شود

$$dU = dQ + dW \quad (۴-۴)$$

اگر این فرآیند بی نهایت کوچک ایستاوار باشد، در آن صورت dU و dW را فقط می توان بر حسب مختصات ترمودینامیکی بیان کرد. یک فرآیند بی نهایت کوچک ایستاوار فرآیندی است که در آن دستگاه به آرامی از یک حالت تعادل اولیه به یک حالت تعادل مجاور می رسد.

معادله‌ی (۴-۴) نشان می‌دهد که دیفرانسیل کامل dU مجموع دو دیفرانسیل ناکامل dQ و dW است. عجیب است که ناکامل بودن طرف راست این معادله در طرف چپ آن ظاهر نمی‌شود. باید توجه داشت که dU به یک ویژگی در درون دستگاه اشاره دارد (انرژی داخلی)، در حالی که dQ و dW به ویژگی‌های دستگاه ربطی ندارند؛ بلکه آن‌ها اشاره به محیط دارند، که محیط از طریق فرآیندهای انتقال انرژی با دستگاه برهمکنش می‌کند. در فصل پیش دریافتیم که کمیت dW را می‌توان مانند آنچه که در جدول ۳-۱ نشان داده شده است برحسب حاصل ضرب نیروی تعمیم یافته‌ی متمرکز و جابه‌جایی تعمیم یافته‌ی گسترده بیان کرد. اما خود کمیت dQ را هنوز برحسب صرفاً مختصات ترمودینامیکی دستگاه بیان نکرده‌ایم. در این فصل، با معرفی کمیتی موسوم به ظرفیت گرمایی دستگاه، بحث خود در مورد بیان گرما برحسب مختصات دستگاه را شروع کنیم. پس از آن که قانون دوم ترمودینامیک و مفهوم آنتروپی در فصل ۸ معرفی شد، این بحث را کامل می‌کنیم و درخواستیم یافت که قانون اول را می‌توان به طور کامل برحسب صرفاً مختصات مناسب دستگاه نوشت.

برای یک فرآیند بی‌نهایت کوچک ایستاوار در دستگاهی هیدروستاتیکی، قانون اول را می‌توان چنین نوشت

$$dQ = dU + PdV \quad (۵-۴)$$

که U تابعی از هر دو مختصه از سه مختصه‌ی ترمودینامیکی P ، V و T است. البته از معادله‌ی حالت می‌دانیم که فشار P تابعی از V و T است. توجه کنید برای فرآیندی که در حجم ثابت محدود شده است، $dQ = dU|_V$ ، گرما شارشی از انرژی درونی در فرآیندی هم‌حجم است. همان‌طور که در جدول ۴-۱ نشان داده شده است، معادله‌ی مشابهی را می‌توان برای هریک دستگاه‌های ساده‌ی دیگر نیز نوشت.

برای بررسی دستگاه‌های پیچیده‌تر، صرفاً باید dW را در قانون اول با دو یا چند عبارت جایگزین کرد. مثلاً در مورد دستگاه مرکب شامل دو بخش هیدروستاتیکی که توسط یک دیواره‌ی گرمابر از یکدیگر جدا شده‌اند، dQ را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

جدول ۴-۱ قانون اول ترمودینامیک برای دستگاه‌های ساده

دستگاه ساده	قانون اول	U تابعی از هر دوتایی از این مختصات است
دستگاه هیدروستاتیکی	$dU = dQ - PdV$	P, V, T
سیم کشیده	$dU = dQ + \mathcal{F} dL$	$\mathcal{F}, L, T$
رویه	$dU = dQ + \gamma dA$	γ, A, T
پیل الکتروشیمیایی	$dU = dQ + \mathcal{E} dZ$	$\mathcal{E}, Z, T$
بره‌دی‌الکتریکی	$dU = dQ + E dP$	E, P, T
میله‌ی پارامغناطیسی	$dU = dQ + \mu_0 \mathcal{H} dM$	$\mu_0 \mathcal{H}, M, T$

$$dQ = dU + P dV + P' dV' \quad (۶-۴)$$

U تابعی از سه مختصه P, V, P', V' است. در مورد یک گاز پارامغناطیسی

$$dQ = dU + P dV - \mu_0 \mathcal{H} dm \quad (۷-۴)$$

و ν تابعی از سه مختصه $P, V, \mu_0 \mathcal{H}, M$ است.

۷-۴ ظرفیت گرمایی و اندازه گیری آن

معادله (۷-۴) نشان می دهد که انرژی درونی را می توان توسط گرما یا کار تغییر داد. از لحاظ عملی، تولید گرما از طریق احتراق یا عبور الکتریسته از یک مقاومت به مراتب آسان تر از تولید کار از طریق وزنه های در حال سقوط یا فنرهای فشرده شده است. در نتیجه، وقتی آزمایش های نظام مند و دقیقی برای اندازه گیری توانایی ذخیره ی انرژی درونی یک ماده انجام شد، از کار به جای گرما استفاده گردید و این نتایج به عنوان ظرفیت گرمایی نمونه شناخته شدند. عبارت "ظرفیت گرمایی" تلویحاً اشاره به این دارد که یک جسم می تواند گرما را در خود نگه دارد، که کاملاً غلط است. گرما تابعی از حالت ترمودینامیکی دستگاه نیست؛ در حالی که انرژی درونی چنین هست! عبارت درست و مناسب باید "ظرفیت انرژی درونی" باشد، اما برای انجام این اصلاح ماده های بی شماری باید گرد آورده شوند و کتاب های فراوانی باید نوشته شوند، و بنابراین مجبوریم از ترکیب نامتجانس^۱ ظرفیت گرمایی استفاده کنیم.

هرگاه گرما توسط یک دستگاه جذب شود، بسته به حالت دستگاهی، ممکن است یک تغییر دما رخ دهد یا ندهد. مثلاً اگر یک ماده در دمای ذوب خود گرم شود هیچ تغییر دمایی نخواهد داد، اما اگر در دمایی کمتر از نقطه ی ذوبش باشد، گرم تر خواهد شد. اگر دمای یک دستگاه در حین انتقال Q واحد گرما از T_i به T_f برسد، ظرفیت گرمایی متوسط دستگاه با نسبت زیر معرفی می شود:

$$\text{ظرفیت گرمایی متوسط} = \frac{Q}{T_f - T_i}$$

هرچه Q و $(T_f - T_i)$ کوچک تر شوند، این نسبت به یک مقدار حدی، موسوم به ظرفیت گرمایی C میل می کند، و در نتیجه داریم

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{T_f - T_i}$$

یا در دمای T_i

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (۸-۴)$$

که در یکاهای SI، ظرفیت گرمایی برحسب ژول بر کلوین (J/K) اندازه گیری می شود. توجه کنید که طرف راست معادله (۸-۴) مشتق یک تابع نیست، بلکه نسبت دو کمیت آزمایشگاهی کوچک dQ و dT است.

1. oxymoron

در بررسی کمیت‌های گسترده (بخش ۲-۱۰ را ببینید)، مانند حجم یا انرژی درونی، جرم دستگاه یا نمونه بر بزرگی آن متغیر تأثیر می‌گذارد. برای یکدست کردن نتایج، آن کمیت گسترده را بر جرم نمونه‌ی موردنظر تقسیم می‌کنیم که این به حجم در واحد جرم یا انرژی درونی بر واحد جرم می‌انجامد. به این کمیت‌ها، کمیت‌های ویژه گفته می‌شود، که صفت "ویژه" به معنی "بر واحد جرم" است. ظرفیت گرمایی، یک کمیت گسترده است، و "ظرفیت گرمایی ویژه" که به اختصار "گرمای ویژه" نیز گفته می‌شود، کمیتی متمرکز است که برحسب ژول بر کیلوگرم-کلوین ($J/kg \cdot K$) اندازه‌گیری می‌شود. هرگاه ظرفیت‌های گرمایی ویژه‌ی مواد مختلف مقایسه شوند، هیچ نظم و قاعده‌ی جالبی مشاهده نخواهد شد. ولی اگر ظرفیت‌های گرمایی برای یک مقدار از ماده (جرم متفاوتی برای هر ماده‌ی مختلف) موسوم به مول یکدست شوند، نظم و قاعده‌ی حیرت‌انگیزی (که در بخش ۵-۹ توضیح داده می‌شود) ظاهر خواهد شد.

یک مول به عنوان مقداری از ماده تعریف می‌شود که اجزای بنیادین آن (اتم‌ها، مولکول‌ها، یون‌ها، الکترون‌ها، سایر ذره‌ها) به اندازه‌ی تعداد اتم‌های موجود در 0.012 kg از ^{12}C است. این تعداد اتم‌های کربن ^{12}C عدد آووگادرو N_A خوانده می‌شود و برابر با 6.022×10^{23} ذره بر مول است. اگر جرم یک اتم m باشد، آن‌گاه جرم یک مول از اتم mN_A است. این کمیت، موسوم به جرم مولی، به نام "وزن مولکولی" نیز خوانده شده است. اگر جرم مولی را با M مشخص کنیم، آن‌گاه داریم

$$M = mN_A$$

و تعداد مول‌های n با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$n = \frac{\text{جرم کل}}{M}$$

اگر C ظرفیت گرمایی n مول باشد، آن‌گاه ظرفیت گرمایی مولی، چنین داده می‌شود

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

و برحسب ژول بر مول-کلوین ($J/mol \cdot K$) اندازه‌گیری می‌شود. گرمای ویژه و ظرفیت گرمایی مولی هر دو با حرف کوچک c نمایش داده می‌شوند، درحالی که ظرفیت گرمایی یک نمونه‌ی دلخواه با حرف بزرگ C نشان داده می‌شود. هر سه این کمیت‌ها، تابع حالت‌اند، زیرا آن‌ها معیاری از تغییر انرژی درونی در یک فرآیند هم‌حجم هستند.

ظرفیت گرمایی، بسته به فرآیندی که دستگاه در حین انتقال دما انجام می‌دهد، می‌تواند صفر، مثبت، یا نامتناهی باشد. ظرفیت گرمایی فقط برای یک فرآیند معین، مقدار معینی دارد. در مورد یک دستگاه هیدرولیکی، نسبت dQ/dT هرگاه در فشار ثابت اندازه‌گیری شود، مقدار یگانه‌ای خواهد داشت. تحت این شرایط، C ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نامیده می‌شود و با نماد C_p مشخص می‌شود، به طوری که

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (9-4)$$

در حالت کلی، C_P تابعی از T و P است. به همین ترتیب، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت نتیجه‌ای از اندازه‌گیری داده‌ها در حالی است که حجم، ثابت نگه داشته شده است؛ بنابراین

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (10-4)$$

و به هر دوی T و V بستگی دارد. در حالت کلی، C_P و C_V متفاوت‌اند. به هر دوی این‌ها به طور کامل در سرتاسر این کتاب پرداخته خواهد شد. همان‌طور که در جدول ۲-۴ نشان داده شده است، هر دستگاه ساده ظرفیت گرمایی مربوط به خود را دارد.

هر ظرفیت گرمایی یک دستگاه ساده تابعی از دو متغیر است. ولی در یک گستره‌ی کوچک از تغییرات این مختصات، ظرفیت گرمایی را می‌توان در عمل ثابت در نظر گرفت. اغلب، بدون خطای چندانی، می‌توانیم یک ظرفیت گرمایی را برابر با ظرفیت گرمایی دیگر قرار دهیم. بنابراین، C_H یک جامد پارامغناطیسی در بسیاری از موارد با تقریب بسیار خوبی برابر با C_P است.

اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی جامدات یکی از مهم‌ترین پروژه‌های آزمایشگاهی فیزیک در آغاز قرن بیستم بود، زیرا مقادیر عددی ظرفیت گرمایی یکی از سراسرترین روش‌های ارزیابی را برای اعتبار فرض‌هایی فراهم می‌آورد که در مکانیک آماری استفاده می‌شوند که تقریباً همیشه از یک روش الکتریکی برای اندازه‌گیری ظرفیت‌های گرمایی استفاده می‌شود. اگر یک سیم مقاومت به دور نمونه‌ای استوانه‌ای از ماده پیچیده شود و اگر سیم و نمونه هر دو به عنوان دستگاه در نظر گرفته شوند، در آن

جدول ۲-۴ ظرفیت گرمایی دستگاه‌های ساده

دستگاه ساده	ظرفیت گرمایی	نماد
دستگاه هیدروستاتیکی	در فشار ثابت	C_P
	در حجم ثابت	C_V
سیم کشیده	در کشش ثابت	C_F
	در طول ثابت	C_L
روی	در کشش سطحی ثابت	C_γ
	در مساحت ثابت	C_A
پیل الکتروشیمیایی	در emf ثابت	$C_{\mathcal{E}}$
	در بار ثابت	C_Z
بره‌ی دی‌الکتریک	در میدان الکتریکی ثابت	C_E
	در قطبش کل ثابت	C_P
	در میدان مغناطیسی ثابت	C_H
	در مغناطش کل ثابت	C_M

صورت انرژی الکتریکی تلف شده در سیم به عنوان کار تعبیر می‌شود. ولی هرگاه سیم را به عنوان بخشی از دستگاه تلقی نکنیم، انرژی‌ای که در درون سیم تلف می‌شود و به دلیل اختلاف دمایی بین سیم و نمونه (هرچند کوچک) جریان می‌یابد، به عنوان گرما در نظر گرفته می‌شود. به این سیم اغلب پیچ‌های گرمایی گفته می‌شود. اگر جریان در سیم I و اختلاف پتانسیل دو سر سیم $\mathcal{E}$ باشد، آنگاه گرمای dQ که از پیچ‌های گرمکن در طول زمان dt خارج می‌شود برابر است با

$$dQ = \mathcal{E} I dt$$

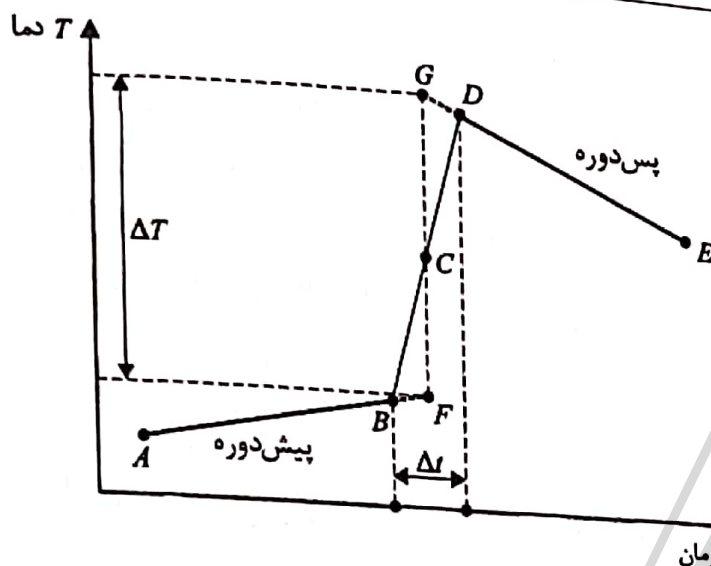
اگر $\mathcal{E}$ برحسب ولت، I برحسب آمپر، و t برحسب ثانیه اندازه‌گیری شود، گرما برحسب ژول بیان خواهد شد. شکل، اندازه، و ساختار گرماسنج (ظرف دستگاه)، پیچیدگی‌های گرمایی، دماسنج‌ها و غیره به جنس ماده‌ی مورد مطالعه و گستره‌ی دمای موردنظر بستگی دارد. ممکن نیست یک گرماسنج را تصور کرد که برای همه‌ی مقاصد مناسب باشد.

در گرماسنجی نوین، به‌خصوص در مورد جامدات واقع در دمای پایین، نمونه توسط نخ‌های نازکی از جنس نایلون یا سایر موادی که رسانش ضعیفی دارند در فضایی که به میزان زیادی تخلیه شده است، آویخته می‌شود. یک پیچ‌های گرمایی به دور نمونه پیچیده می‌شود، و یک ترموکوپل یا یک دماسنج مقاومتی (بسته به گستره‌ی دما از جنس پلاتین، کربن یا ژرمانیوم) در حفره‌ی کوچکی قرار داده می‌شود که به این منظور تعبیه شده است. سیم‌های رابط مربوط به گرمکن، مربوط به جریان دماسنج، و مربوط به اختلاف پتانسیل دو سر دماسنج بسیار نازک ساخته می‌شوند تا مانع از انتقال گرما بین نمونه و محیط آن از طریق سیم‌های رابط شود. دمای نمونه برحسب تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود؛ هرگاه این دما مانند شکل ۴-۵ رسم شود، خط AB را به دست می‌دهد که با واژه "پیش‌دوره" مشخص شده است. در لحظه‌ی مربوط به نقطه‌ی B ، کلید بسته می‌شود و همزمان با برقرار شدن جریان در گرمکن، یک زمان‌سنج الکترونیکی شروع به کار می‌کند. پس از یک بازه‌ی زمانی کوچک Δt ، کلید باز و زمان‌سنج متوقف می‌شود. آنگاه دما دوباره برحسب تابعی از زمان رسم می‌شود و خطی مانند DE را به دست می‌دهد که در شکل ۴-۵ با واژه "پس‌دوره" مشخص شده است.

معمولاً در هنگامی زمان‌سنج فعال است، یعنی از B تا D ، هیچ خوانشی از دما یا زمان صورت نمی‌گیرد. یک خط قائم از مرکز C ی خط BD رسم شده است و هر دو خط "پیش‌دوره" و "پس‌دوره" تا این خط قائم برون‌یابی شده‌اند و بدین ترتیب نقاط F و G شکل به دست آمده‌اند. آنگاه ظرفیت گرمایی مولی c_p در دمای مربوط به نقطه C با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$c_p = \frac{\mathcal{E} I \Delta t}{n \Delta T}$$

گاهی اوقات ΔT را به کوچکی 0.01°deg می‌کنند. به عبارت دقیق‌تر، نمودار نشان داده شده در شکل ۴-۵، نمودار دمای T برحسب زمان t نیست، بلکه نمودار مقاومت الکتریکی R' دماسنج مقاومتی برحسب زمان t است. معمولاً منحنی $R'(t)$ رقمی (دیجیتالی) می‌شود و ظرفیت‌های گرمایی با رایانه محاسبه می‌گردد.



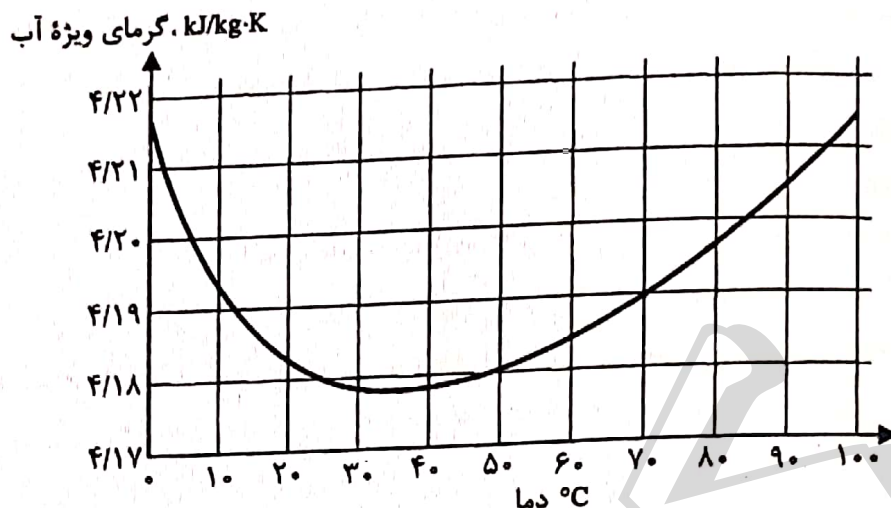
شکل ۵-۴ دما بر حسب تابعی از زمان در اندازه گیری ظرفیت گرمایی

۸-۴ گرمای ویژه آب؛ کالری

وقتی موضوع گرماسنجی در میانه‌ی قرن هجدهم نضج گرفت، اندازه‌گیری‌ها محدود به گستره‌ی دمایی بین نقاط انجماد و جوش آب بود. مناسب‌ترین یکای گرمایی که یافت شده بود کالری (به اختصار cal) نام داشت و به صورت مقدار گرمایی تعریف شد که دمای یک دستگاه یک گرمی از آب را به اندازه‌ی 1°C بالا می‌برد. برای اندازه‌گیری مقدار گرمای انتقال یافته از محیط به نمونه‌ی آب، صرفاً لازم بود دو اندازه‌گیری انجام شود؛ جرم آب و تغییر دمای آب. بعداً، هنگامی که اندازه‌گیری‌ها دقیق‌تر شد و تصحیحاتی به انجام رسید، کشف شد که گرمای لازم برای تغییر دمای 1 g آب از 0°C به 1°C متفاوت از گرمای لازم برای رفتن از مثلاً 30°C به 31°C است. سپس کالری به صورت گرمای لازم برای رفتن از $14/5^{\circ}\text{C}$ به $15/5^{\circ}\text{C}$ تعریف شد (موسوم به «کالری ۱۵ درجه»^۱).

مقدار کاری که باید بر واحد جرم آب در رفتن از $14/5^{\circ}\text{C}$ به $15/5^{\circ}\text{C}$ تلف شود - چه بر اثر برقرار شدن جریان در یک مقاومت غوطه‌ور در آب و چه بر اثر به هم زدن نامنظم آب - هم‌ارز مکانیکی گرما خوانده شد، که برابر $4/1860\text{ J/cal}$ اندازه‌گیری شد. در دهه‌ی ۱۹۲۰ دریافتند که اندازه‌گیری این هم‌ارزی مکانیکی گرما در واقع همان اندازه‌گیری گرمای ویژه‌ی آب است، وقتی یکای گرما ژول باشد. چون گرما شکلی از انرژی و ژول یکای جهانی انرژی است، یکای کالری زائد و غیرضروری شد. امروزه فیزیکدان‌ها و شیمیدان‌ها دیگر از کالری استفاده نمی‌کنند و همه‌ی کمیت‌های گرمایی بر حسب ژول بیان می‌شوند. هم‌ارز مکانیکی گرما وجود ندارد، بلکه به جای آن گرمای ویژه‌ی آب وجود دارد که تغییرات دمایی آن در گستره‌ی 0°C تا 100°C در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.

1. 15-degree calorie



شکل ۴-۶ گرمای ویژه آب در فشار ثابت جو

۹-۴ معادلات یک دستگاه هیدروستاتیکی

فرمول‌بندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک برای یک دستگاه هیدروستاتیکی چنین است

$$dQ = dU + P dV$$

که در آن U تابعی از یکی از دو متغیر P ، V و T است. با انتخاب T و V داریم

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

بنابراین، قانون اول چنین می‌شود

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (۱۱-۴)$$

با تقسیم بر dT خواهیم داشت

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (۱۲-۴)$$

این معادله برای هر فرآیندی که شامل هر تغییر دمای dT و هر تغییر حجم dV باشد، برقرار است.

۱. اگر V ثابت باشد، آن‌گاه $dV = 0$ و

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

توجه کنید جمله‌ی سمت چپ یک کمیت آزمایشگاهی است = اندازه‌گیری یک مقدار کوچک از گرما که بر اثر اختلاف کوچکی در دما بین دستگاه و محیط در حین فرآیندی که در آن حجم دستگاه ثابت نگه داشته شده، منتقل می‌شود. جمله‌ی سمت راست، مشتق تابع انرژی درونی نسبت به دما است، در

حالی که متغیر حجم در حین دیفرانسیل گیری ثابت نگه داشته شده است. جمله‌ی سمت چپ، بنا به تعریف، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت C_V است؛ بنابراین

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (۱۳-۴)$$

اهمیت معادله‌ی (۱۳-۴) این است که یک کمیت آزمایشگاهی در سمت چپ این معادله را به یک مشتق جزئی از مختصات ترمودینامیکی در سمت راست آن مربوط کرده است. مثلاً اگر U با اتخاذ فرض‌های خاصی در مورد اتم‌ها یا مولکول‌های یک ماده‌ی معین از قوانین اساسی محاسبه شود، آن‌گاه یکی از نخستین روش‌های واری این فرض‌ها مشتق گرفتن از U نسبت به T در V ی ثابت و مقایسه‌ی کمیت حاصل با مقدار اندازه‌گیری شده‌ی آزمایشگاهی C_V است. ولی اندازه‌گیری C_V ممکن است بسیار دشوار باشد، زیرا حجم باید ثابت نگه داشته شود، درحالی که دما افزایش پیدا کند. از بخش ۲-۴ فشار لازم برای ثابت نگه داشتن حجم یک نمونه جیوه در افزایش دمایی فقط به اندازه‌ی 10°C را به یاد آورید.

۲. اگر P ثابت باشد، آن‌گاه معادله‌ی (۱۲-۴) چنین می‌شود:

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

اما بنا به تعریف $(dQ/dT)_P = C_P$ و نیز از معادله‌ی (۳-۲) $(\partial V / \partial T)_P = V\beta$ است. بنابراین

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] V\beta$$

یا

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P \quad (۱۴-۴)$$

گرچه این معادله در شکل کنونی خود اهمیتی ندارد، اما مثال خوبی از معادله‌ای است که کمیت $(\partial U / \partial V)_T$ را، که معمولاً اندازه‌گیری نمی‌شود، به تابع‌های حالتی مانند C_P ، C_V و β که قابل اندازه‌گیری هستند، مربوط می‌کند.

۴-۱۰ شارش ایستوار گرما؛ منبع گرما

در فصل ۳ نشان دادیم فرآیندی که بر اثر یک نیرو یا گشتاور نیروی موازنه نشده‌ی محدود رخ داده است با پدیده‌هایی همچون شتاب یا تلاطم همراه است که نمی‌توان آن‌ها را توسط کمیت‌های ترمودینامیکی که به کل دستگاه مربوطند ضبط و ربط کرد. یک وضعیت مشابه هنگامی رخ می‌دهد که اختلاف دمای معینی بین دمای دستگاه و دمای محیط آن وجود دارد. یک توزیع نایک‌واخت دما در دستگاه ایجاد می‌شود، و در اغلب موارد محاسبه‌ی این توزیع و تغییرش نسبت به زمان یک مسئله‌ی دشوار ریاضی است. ولی در حین یک فرآیند ایستوار، اختلاف دما بین دستگاه و محیط آن بی‌نهایت

کوچک است. در نتیجه، دما در هر لحظه‌ای در سرتاسر دستگاه، یکنواخت است و تغییرات آن بی‌نهایت آرام است. شارش گرما نیز بی‌نهایت آرام است و آن را می‌توان به روش ساده‌ای برحسب مختصات ترمودینامیکی مربوط به کل دستگاه محاسبه کرد.

فرض کنید دستگاهی در تماس گرمایی مناسبی با جسمی است که جرم آن فوق‌العاده بزرگ است و یک فرآیند ایستاوار انجام می‌گیرد. اگر جرم جسم به حد کافی بزرگ باشد، یک مقدار شارش محدود گرما در این فرآیند موجب تغییر محسوسی در دمای جسم پیرامون نمی‌شود. مثلاً اگر یک قالب یخ با اندازه‌ی معمولی در آب دریا انداخته شود، باعث افتی در دمای دریا نخواهد شد. یا، به عنوان مثالی دیگر، شارش گرما از آتش یک هیزم در هوا موجب افزایش دمای جو نخواهد شد. اقیانوس و جو مثال‌هایی تقریبی از یک جسم آرمانی موسوم به منبع گرما هستند. یک منبع گرما، جسمی با جرمی چنان بزرگ است که می‌تواند مقداری نامحدود از گرما را جذب یا دفع کند بی‌آن‌که تغییر محسوسی در دما یا هر مختصه‌ی ترمودینامیکی دیگر آن ایجاد شود. البته نباید دچار این اشتباه شد که کلاً هیچ تغییری در مختصات ترمودینامیکی منبع گرما رخ نخواهد داد، وقتی مقدار محدودی گرما به منبع وارد و یا از آن خارج می‌شود. تغییری در منبع وجود خواهد داشت، ولی فوق‌العاده کوچک است، بسیار کوچک‌تر از آن که بتوان اندازه‌اش گرفت.

هر فرآیند ایستاوار دستگاهی که در تماس با یک منبع گرما است مجبور است هم‌دما باشد. برای توصیف یک شارش ایستاوار گرما که شامل تغییر دما است، می‌توانیم دستگاهی را تصور کنیم که پی‌درپی در تماس با رشته‌ای از منبع‌های گرما قرار می‌گیرد. بنابراین، رشته‌ای از منبع‌ها را با گستره‌ی دمایی از T_i تا T_f تصور کنید که پی‌درپی در تماس با دستگاهی در فشار ثابت قرار می‌گیرند، به گونه‌ای که اختلاف دما بین دستگاه و منبعی که در تماس با آن قرار گرفته‌اند بی‌نهایت کوچک باشد. شارش گرما، ایستاوار خواهد بود و آن را می‌توان از طریق زیر، با تعریف C_p ، محاسبه کرد:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

و بنابراین برای یک فرآیند هم‌فشار ایستاوار، با تعیین یک مسیر انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (15-4)$$

مثلاً گرمایی که توسط آب در حین یک فرآیند هم‌فشار ایستاوار از رشته‌ای از منبع‌هایی که دمای آن‌ها بین T_i و T_f است جذب می‌شود با استفاده از معادله‌ی ۱۵-۴ محاسبه می‌گردد. فرض کنید C_p در عمل ثابت بماند. در آن صورت، از انتگرال خواهیم داشت

$$Q_p = C_p(T_f - T_i)$$

برای یک فرآیند ایستاوار هم‌حجم با تعیین یک مسیر انتگرال‌گیری دیگر داریم

$$Q_v = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT \quad (16-4)$$

ملاحظات مشابهی برای دستگاه‌های دیگر در حین فرآیندهای ایستاوار برقرار است.

۱۱-۴ رسانش گرما

هرگاه دو بخش از یک ماده در دماهای متفاوت قرار داشته باشند و دمای هر عنصر حجمی کوچک از این ماده اندازه‌گیری شود، آزمایش توزیع یکنواختی از دما را نشان می‌دهد. انتقال انرژی بین عناصر حجمی مجاور به دلیل اختلاف دمای بین آن‌ها رسانش گرما خوانده می‌شود. قانون اصلی رسانش گرما تعمیمی از نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده در مورد شارش خطی گرما از یک بُره، عمود بر وجه‌های آن است. قطعه‌ای از ماده به شکل بره‌ای به ضخامت Δx و مساحت A ساخته می‌شود. یک وجه در دمای T و وجه دیگر در دمای $T + \Delta T$ نگه داشته می‌شود. گرمای Q که عمود بر این دو وجه شارش می‌یابد، در مدت زمان t اندازه گرفته می‌شود. آزمایش با بره‌های دیگری از همان جنس، اما با مقادیر مختلف Δx و A تکرار می‌شود. نتایج حاصل از چنین آزمایش‌هایی نشان می‌دهد که برای یک مقدار معین ΔT ، گرمای Q ی رسانش یافته متناسب با زمان و مساحت است. هم‌چنین برای یک زمان و سطح معین، Q متناسب با نسبت $\Delta T / \Delta x$ است، مشروط بر آن‌که ΔT و Δx کوچک باشند. این نتایج را می‌توان چنین نوشت

$$\frac{Q}{t} \propto A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

که اگر ΔT و Δx مقادیر محدودی داشته باشند فقط رابطه‌ای تقریبی است، ولی در حدی که ΔT و Δx به سمت صفر میل کنند، دقیقاً برقرار است. اگر این نتیجه را برای یک بره‌ی بی‌نهایت کوچک به ضخامت dx که در دو طرف آن اختلاف دمای dT وجود دارد تعمیم دهیم و ثابت تناسب K را معرفی کنیم، قانون اصلی رسانش گرما چنین می‌شود

$$\frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx} \quad (۱۷-۴)$$

dT / dx گرادیان دما خوانده می‌شود. علامت منفی به این دلیل وارد شده است که جهت مثبت شارش گرما باید منطبق بر جهت مثبت محور x باشد. برای آن‌که گرما در جهت مثبت x جریان یابد، شارش گرما باید در جهتی باشد که دمای T کاهش می‌یابد. ضریب K رسانندگی گرمایی نامیده شده است. ماده‌ای با رسانندگی گرمایی بزرگ، رسانای گرمایی و ماده‌ای با رسانندگی گرمایی کوچک، عایق گرمایی خوانده می‌شود. در بخش بعد نشان داده خواهد شد مقدار عددی K به چندین عامل بستگی دارد، که یکی از آن‌ها دما است. بنابراین عناصر حجمی یک ماده‌ی رسانا ممکن است رسانندگی‌های گرمایی متفاوتی داشته باشند. ولی اگر اختلاف دما بین بخش‌های یک ماده کوچک باشد، عملاً K را می‌توان در سرتاسر ماده ثابت در نظر گرفت. این ساده‌سازی معمولاً در مسائل عملی انجام می‌پذیرد.

۱۲-۴ رسانندگی گرمایی و اندازه‌گیری آن

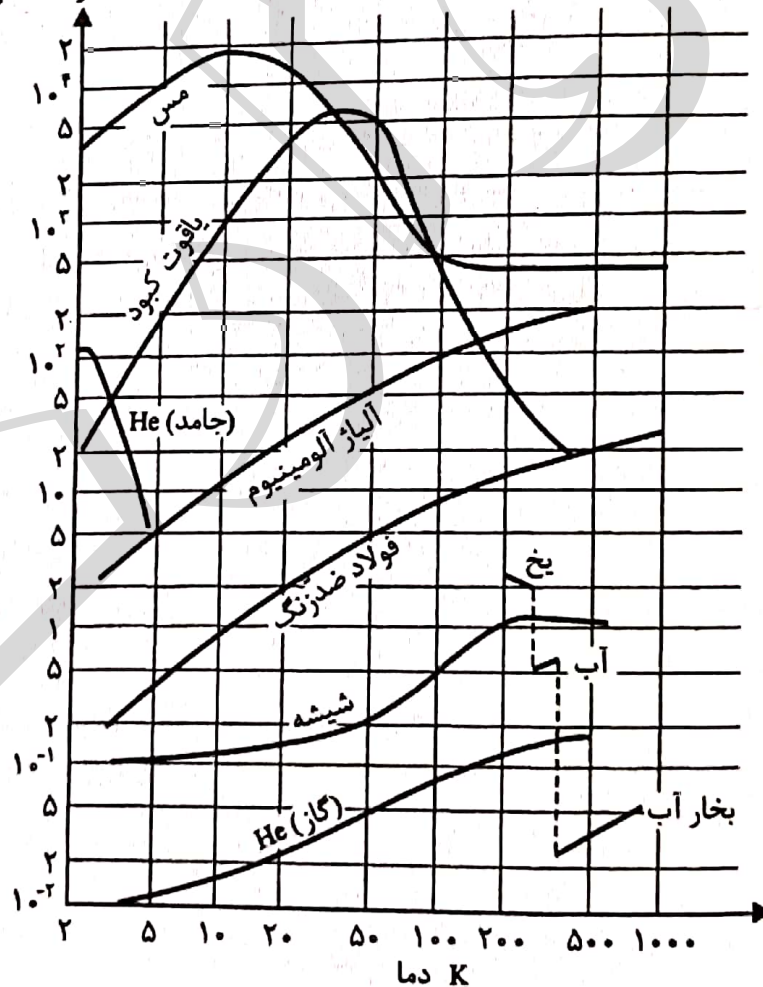
هرگاه ماده‌ای که باید بررسی شود فلز باشد، آن را به شکل یک میله درمی‌آورند و یک سر آن را به طریق الکتریکی گرم می‌کنند، در حالی که سر دیگر آن را با جریان آب، سرد نگه می‌دارند. سطح میله

از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است و اتلاف گرما از این عایق‌بندی با کم کردن آهنگی که با آن گرما وارد آب می‌شود از آهنگ تولید انرژی الکتریکی محاسبه می‌شود. در مورد بیشتر فلزات، اتلاف گرما از این سطح در مقایسه با گرمایی که در میله شارش می‌یابد بسیار کوچک است. دما با ترموکوپل‌های مناسبی در دو نقطه به فاصله‌ی L از یکدیگر اندازه گرفته می‌شود و از معادله‌ی

$$K = \frac{L}{A(T_1 - T_2)} \frac{dQ}{dt}$$

برای تعیین رسانندگی گرمایی متوسط در این گستره‌ی دمایی معین استفاده می‌گردد. اگر $T_1 - T_2$ کوچک باشد، K عملاً برابر با رسانندگی گرمایی در دمای میانگین است. یکای K ، وات بر متر-کلون (W/m·K) است. هرگاه ماده‌ی مورد بررسی غیرفلزی باشد، آن را به شکل یک قرص یا ورقه‌ای نازک درمی‌آورند و از همان روش کلی استفاده می‌شود. ماده بین دو قالب مسی قرار داده می‌شود، که یکی به طریق الکتریکی گرم و دیگری توسط آب روانی سرد می‌گردد. در بیشتر موارد، آهنگی که با آن گرما تولید می‌شود برابر با آهنگ ورود گرما به آب است، که این نشان می‌دهد اتلاف گرما از لبه‌ها ناچیز است.

رسانندگی گرمایی، W/m·K



شکل ۷-۴ چند منحنی نمونه که وابستگی رسانندگی گرمایی به دما را نشان می‌دهد.

آزمایش‌ها نشان می‌دهند که رسانندگی گرمایی یک فلز شدیداً به وجود ناخالصی‌ها حساس است. وجود کمترین مقداری از آرسنیک در مس، رسانندگی گرمایی آن را سه مرتبه کاهش می‌دهد. تغییر ساختار داخلی ناشی از گرم کردن مدام و یا افزایش زیاد فشار نیز بر مقدار K تأثیر می‌گذارد. ولی در تغییرات فشار ملایم، هیچ تغییر محسوسی در رسانندگی گرمایی جامدها و مایع‌ها رخ نمی‌دهد. میزان همواره به کاهش رسانندگی گرمایی می‌انجامد، و رسانش گرمایی یک مایع معمولاً با افزایش دما زیاد می‌شود. جامدهای غیرفلزی رفتاری مشابه مایع‌ها دارند. در دمای اتاق، آن‌ها رساناهای ضعیف گرما هستند و در حالت کلی، رسانندگی گرمایی‌شان با افزایش دما افزایش می‌یابد.^۱ ولی، همان‌طور که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است، این رفتار در گستره‌ی دماهای پایین کاملاً متفاوت است، و مثلاً از آن‌جا می‌توان مشاهده کرد که رسانندگی گرمایی یاقوت کبود در دمای 35 K به بیشینه‌ای تقریباً برابر با $6000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ افزایش می‌یابد (حدود ۱۵ برابر رسانندگی نقره در دمای اتاق). رسانش گرمایی برخی از فلزات در یک گستره‌ی دمایی وسیع نسبتاً ثابت می‌ماند. مثلاً رسانندگی گرمایی نقره، مس، و طلا در گستره‌ی دمایی از 100 K تا 1000 K عملاً ثابت می‌ماند. به عنوان یک قاعده‌ی کلی، رسانندگی گرمایی فلزات با کاهش دادن دما افزایش می‌یابد، تا این‌که یک بیشینه حاصل شود. کاهش بیشتر دما باعث کاهش رسانندگی گرمایی به سمت صفر می‌شود، که این در مورد مس در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.

گازها ضعیف‌ترین رساناهای گرما هستند. در فشارهای بالاتر از یک مقدار معین، بسته به جنس گاز و ابعاد ظرف حاوی آن، رسانندگی گرمایی مستقل از فشار است. تحت شرایط معمول آزمایشگاهی، این فشار حدی، به میزان قابل توجه‌ای پایین‌تر از فشار جو است. رسانندگی گرمایی یک گاز همواره با افزایش دما زیاد می‌شود، که این برای گاز He در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.

۴-۱۳ همرفت گرما

شارشی از مایع یا گاز که گرما را در یک مکان جذب می‌کند و سپس به مکان دیگری می‌رود که در آن‌جا با بخش سردتری از شاره مخلوط می‌شود و گرما را دفع می‌کند، جریان همرفت خوانده می‌شود. اگر حرکت شاره ناشی از اختلاف چگالی ملازم با اختلاف دما باشد، به این پدیده همرفت طبیعی می‌گویند. اگر شاره بر اثر عمل یک تلمبه یا پروانه به حرکت درآید، به آن همرفت واداشته می‌گویند.

شاره‌ای را در نظر بگیرید که در تماس با یک دیواره‌ی تخت یا خمیده است که دمای آن بیشتر از دمای توده‌ی اصلی شاره است. گرچه ممکن است شاره در حرکت باشد، با این حال لایه‌ی نسبتاً نازکی از شاره‌ی راکد در مجاورت دیواره وجود دارد که ضخامت آن به چگونگی حرکت توده‌ی اصلی شاره بستگی دارد. هرچه حرکت شاره متلاطم باشد، ضخامت لایه نازک‌تر است. گرما بر اثر ترکیبی از رسانش از طریق لانه و همرفت در شاره، منتقل می‌شود. اگر از انتقال گرما بر اثر تابش چشم‌پوشی کنیم (که در بخش ۴-۱۵ به حساب خواهد آمد)، می‌توانیم یک ضریب همرفت h را معرفی

۱. در متن اصلی به غلط آمده است که کاهش می‌یابد، ولی جمله‌ی بعد نشان می‌دهد که این اشتباه تایپی بوده است (مترجم).

کنیم که شامل مجموع اثر رسانش از طریق لایه و همرفت در شاره است. در نتیجه

$$\frac{dQ}{dt} = hA\Delta T \quad (۱۸-۴)$$

که در آن A مساحت دیواره، و ΔT اختلاف دمای بین سطح دیواره و توده‌ی اصلی شاره است. مسئله‌ی اساسی همرفت گرما یافتن مقدار h ی است که مناسب قسمت خاصی از وسیله باشد. آزمایش نشان می‌دهد که ضریب همرفت به عامل‌های زیر بستگی دارد:

۱. این که آیا سطح دیواره تخت است یا خمیده.
 ۲. این که آیا دیواره افقی است یا عمودی.
 ۳. این که آیا شارهی در تماس با دیواره یک گاز است یا مایع.
 ۴. چگالی، چسبندگی (ویسکوزیته)، گرمای ویژه، و رسانندگی گرمایی شاره.
 ۵. این که آیا سرعت شاره آن قدر کم هست که موجب یک شارش لایه‌ای شود و یا چنان بزرگ است که موجب شارش متلاطم گردد.
 ۶. این که آیا تبخیر، تقطیر، یا تشکیل رسوب رخ می‌دهد یا خیر.
- چون ویژگی‌های فیزیکی شاره به دما و فشار بستگی دارد، واضح است که محاسبه‌ی دقیق یک ضریب همرفت مناسب برای یک دیواره و شارهی معین، مسئله‌ای فوق‌العاده پیچیده است. حل این مسئله برای وضعیت‌های خاص با انتگرال‌گیری عددی حاصل می‌شود.

۴-۱۴ تابش گرمایی؛ جسم سیاه

تابش گرمایی در دماسنجی مهم است، زیرا مبنای اندازه‌گیری دقیق دماهای بالاتر از گستره‌ی دمایی دماسنج‌های گازی است. به عنوان مثالی از اثرات تابش گرمایی، در نظر بگیرید که دست‌تان را نزدیک جسم داغی گرفته‌اید و پیش از لمس جسم، گرما را حس می‌کنید. این طور که پیداست، گرما از فضای بین جسم و دست شما انتقال یافته است. این که این انتقال می‌تواند بدون مداخله‌ی ماده رخ دهد، با این حقیقت ثابت می‌شود که گرما از خورشید با طی فاصله‌ی ۹۳ میلیون مایل در فضای خالی به ما می‌رسد. انتقال گرما از طریق رسانش و همرفت در محیط ماده محقق می‌شود، و گرما به این طریق فقط تا آن جایی می‌تواند منتقل شود که ماده امتداد وارد یا خودش می‌تواند منتقل شود. ولی در فرآیند تابش، گرما از محیط همراه خود مجزا است و تا آن جایی که فضای خالی امتداد دارد می‌تواند به صورت تابش حرکت کند. در ابتدا، امواج تابش، "امواج رادیویی" نامیده شدند. اما وقتی به سرشت تابش پی بردند، این عبارت با "امواج الکترومغناطیسی" جایگزین شد.

برای گسیل امواج الکترومغناطیسی، یک ماده را به چندین روش می‌توان برانگیخت:

۱. یک رسانای الکتریکی حامل جریان متناوب با بسامد بالا، امواج رادیویی گسیل می‌کند.
۲. الکترون‌های در حال نوسان در یک لوله‌ی مگنترون-مانند، امواج میکروموج گسیل می‌کنند.

۳. یک جسم جامد یا مایع داغ، تابش گرمایی گسیل می کند که همان تابش فروسرخ است.
۴. یک گاز بر اثر تخلیه الکتریکی می تواند تابش مرئی یا فرابنفش گسیل کند.
۵. ماده ای که از یک چشمه ی خارجی در معرض تابش فرابنفش قرار گرفته است، می تواند نور فلوئورسنت گسیل کند.
۷. ماده ای که اتم هایش پرتوزا هستند می تواند پرتوهای گاما گسیل کند.

همه ی این تابش ها، امواج الکترومغناطیسی هستند که تنها تفاوتشان در بسامد (یا طول موج) در خلأ است. ما در این بخش فقط به تابش گرمایی می پردازیم، که همان تابشی است که از جسم جامد یا مایع به دلیل دمای آن گسیل می شود. مشخصه های تابشی گازها نیاز به بحث ویژه ای دارد. در این بخش، فرض خواهیم کرد که گازها نسبت به تابش گرمایی شفاف هستند.

هرگاه تابش گرمایی توسط یک منشور یا توری پراش پاشیده شود به طیف پیوسته ای از گستره ی نور مرئی و تابش فروسرخ نامرئی می رسیم. توزیع انرژی در بین طول موج های مختلف به گونه ای است که در دماهای زیر حدود 500°C ، انرژی به صورت فروسرخ گسیل می شود؛ در دماهای بالاتر، به طور فزاینده ای نور مرئی بیشتری گسیل می شود. در حالت کلی، هرچه دمای جسم بیشتر باشد، انرژی کل گسیل شده بیشتر است.

اتلاف انرژی ناشی از گسیل تابش گرمایی را می توان به روش های مختلفی جبران کرد. جسم گسیلنده ممکن است خودش یک چشمه ی گرمایی باشد، مانند خورشید؛ یا ممکن است تأمین انرژی الکتریکی ثابتی از محیط وجود داشته باشد، مانند مورد یک لامپ الکتریکی. انرژی ممکن است از طریق رسانش گرما یا توسط انجام کار روی جسم گسیلنده نیز تأمین است. در نبود این چشمه های تأمین انرژی، تنها راه دیگری که یک جسم می تواند انرژی دریافت کند از طریق جذب تابش از محیط اطراف خود است. در مورد جسمی که کاملاً از همه سو تحت تابش قرار دارد، انرژی درونی جسم ثابت می ماند هرگاه آهنگی که با آن انرژی گسیل می شود برابر با آهنگی باشد که با آن انرژی تابشی جذب می گردد؛ به عبارت دیگر، توان تابشی خروجی برابر با توان تابشی فرودی باشد.

آزمایش نشان می دهد توان تابشی که از یک جسم به صورت تابش گرمایی خارج می شود به دما، به مساحت سطح، و به جنس سطح جسم بستگی دارد. توان تابشی کل خروجی یک عنصر بی نهایت کوچک از سطح، بخشی بر مساحت آن سطح، خروجی تابشی R^1 جسم (یا به بیان رسمی تر، گسیلندگی تابشی ϵ^2) خوانده می شود. برای مثال، خروجی تابشی تنگستن در 1000K برابر 6.46 kW/m^2 ، در 2000K برابر 236 kW/m^2 ، و در 3000K برابر 1534 kW/m^2 است.

هرگاه تابش گرمایی به طور مساوی از همه سو بر جسم فرود آمده باشد، گفته می شود که تابش همسانگرد است. بخشی از این تابش ممکن است جذب شود، بخشی بازتابیده شود، و بخشی عبور کند. در حالت کلی، تابش همسانگرد فرودی هر طول موجی که جذب شود، به دما و جنس سطح

1. radiant exitance
2. radiant emittance

ماده‌ی جذب‌کننده بستگی دارد. کسری از کل توان تابشی فرودی که جذب می‌شود، در آشامندگی^۱ (ضریب جذب) نام دارد. در تعادل گرمایی، فرایندهای جذب و گسیل توان تابشی برابر و مخالف هم هستند. بنابراین، گسیلمندی کل^۲ ϵ ، که برابر درآشامندگی است، به صورت کسری از توان داده شده به یک جسم واقعی تعریف می‌شود که از طریق سطح ماده به صورت تابش گرمایی گسیل می‌شود، و در آن واژه‌ی "کل" شامل همه‌ی طول موج‌های تابش الکترومغناطیسی می‌شود. در عمل، اندازه‌گیری گسیلمندی ساده‌تر از درآشامندگی است. به طور خلاصه:

توان تابشی کل گسیل شده از واحد سطح R گسیلمندی تابشی

و

کسری از کل توان تابشی که به صورت گرمایی گسیل می‌شود ϵ = گسیلمندی کل

گسیلمندی هم به دما و هم به جنس سطح گسیلمند بستگی دارد. وابستگی گسیل گرمایی به جنس سطوح با مقایسه‌ی گسیلمندی آن‌ها در دمای یکسان آشکار می‌شود. در دمای 300K ، وقتی همه‌ی اجسام فقط تابش فروسرخ گسیل می‌کنند، گسیلمندی فولاد صیقلی 0.09 ، فولاد اکسیده‌ی زیر^۳ 0.81 ، و آب دریا 0.96 است. چند ماده وجود دارد، از قبیل دود چراغ یا همان دوده‌ی کربن، که گسیلمندی آن‌ها تقریباً برابر واحد است، یعنی تقریباً یک گسیلمند آرمانی هستند. برای مقاصد نظری، مفید است یک ماده‌ی آرمانی را تصور کنیم که بتواند همه‌ی تابش گرمایی فرودی وارد بر آن را جذب کند و یا همه‌ی انرژی داده شده به آن را به شکل تابش گرمایی، گسیل کند. به چنین ماده‌ای، جسم سیاه گفته می‌شود. اگر جسم سیاه با شاخص پایین bb مشخص کنیم داریم

$$\epsilon_{bb} = 1$$

یک تقریب آزمایشگاهی بسیار خوب برای جسم سیاه، با کاواکی مهیا می‌شود که توسط دیواره‌های کدری با دمای بالا محصور شده است. دیواره‌های داخلی که در دمای یکنواختی نگه داشته شده‌اند، به تابش گرمایی امکان می‌دهند از حفره‌ای که در مقایسه با ابعاد کاواک کوچک است، عبور کند. هر تابشی که وارد حفره شود پس از چندین بازتاب پی‌درپی در دیواره‌ها کاملاً جذب دیواره‌ها می‌شود و فقط مقدار ناچیزی از آن سرانجام راه خروج از حفره را می‌یابد. این امر صرف‌نظر از آن‌که دیواره‌های داخلی از چه جنسی باشد، همواره برقرار است.

تابش گسیل‌یافته از دیواره‌های داخلی به گونه‌ی مشابهی جذب و یا به طور پراکنده‌ای به دفعات بسیار زیاد بازتابیده می‌شود، به طوری که کاواک پر از تابش همسانگرد جسم سیاه می‌گردد. اکنون می‌خواهیم تابیدگی^۵ را به عنوان توان تابشی تابش فرودی بر واحد مساحت سطحی در درون کاواک

1. absorptivity
2. total emissivity
3. rough oxidized steel

5. irradiance

۴. به معنی جسم سیاه black body مخفف

تعریف کنیم. فرض کنید جسم سیاهی را که دمایش برابر با دمای دیواره‌ها است، وارد کاواک کنیم. در این صورت اگر تابیدگی را با $H^\dagger$ نمایش دهیم، خواهیم داشت

$$\epsilon_{bb} H = H = \text{توان تابشی جذب شده بر واحد سطح}$$

و

$$R_{bb} = \text{توان تابشی گسیل یافته بر واحد سطح}$$

چون دمای جسم سیاه ثابت باقی می‌ماند، توان تابشی بر واحد سطحی که جذب می‌شود باید برابر با توان تابشی بر واحد سطحی باشد که از آن خارج می‌شود. بنابراین

$$H = R_{bb} \quad (۱۹-۴)$$

یا تابیدگی در درون کاواکی که دیواره‌هایش در دمای T قرار دارند برابر با گسیلندگی تابشی یک جسم سیاه در همان دما است. به این دلیل، تابش محبوس در دل یک کاواک، تابش جسم سیاه خوانده می‌شود. چنین تابشی، که تابش معیار را بر حسب طول موج‌ها و شدت‌ها مهیا می‌سازد، تابعی فقط از دما است و با امکان دادن به خروج مقدار کمی از این تابش از حفره‌ی کوچک داخل کاواک، بررسی می‌شود. چون H مستقل از جنس ماده‌ای است که دیواره‌های داخلی از آن ساخته شده‌اند، نتیجه می‌شود که گسیلندگی تابشی یک جسم سیاه فقط تابعی از دما است.

۱۵-۴ قانون کیرشهوف، گرمای تابیده

گسیلندگی تابشی یک جسم غیرسیاه، به همان اندازه‌ای که به دما بستگی دارد به جنس سطح نیز وابسته است، که این مبتنی بر قانون ساده‌ای است که آن را می‌توانیم در ادامه به دست آوریم. فرض کنید یک جسم غیرسیاه واقع در دمای T ، با گسیلندگی تابشی R ، و گسیلمندی ϵ ، وارد کاواکی شود که دیواره‌های داخلی‌اش در همان دما قرار دارد و تابیدگی آن H است. در نتیجه

$$\epsilon H = \text{توان تابشی جذب شده بر واحد سطح}$$

و

$$R = \text{توان تابشی گسیل شده بر واحد سطح}$$

چون این جسم غیرسیاه در تعادل قرار دارد

$$R = \epsilon H$$

اما از معادله‌ی (۱۹-۴) داریم $H = R_{bb}$. در نتیجه

[†] در کتاب‌های مربوط به تابش‌سنجی، گسیلندگی تابشی با نماد M و تابیدگی با نماد E مشخص می‌شود. در این جا ما نمادهای R و H را برگزیدیم تا با جرم مولی و شدت میدان الکتریکی اشتباه نشود.

$$\mathcal{R} = \epsilon \mathcal{R}_{bb}$$

(۲۰-۴)

یا گسیلمندی تابشی هر جسمی در هر دمایی برابر است با کسری از گسیلندگی تابشی یک جسم سیاه در آن دما، که این کسر برابر با گسیلمندی در آن دما است.

این معادله، که موسوم به قانون کیرشهوف است و به افتخار این فیزیکدان آلمانی نامگذاری شده است، نشان می‌دهد که گسیلمندی یک جسم را می‌توان به طور تجربی با اندازه‌گیری گسیلمندی تابشی جسم و تقسیم آن بر گسیلمندی یک جسم سیاه در همان دما تعیین کرد. مقادیر گسیلمندی از سطوح مواد مختلف که به این طریق اندازه‌گیری شده‌اند، در جدول ۳-۴ داده شده است. باید تأکید شود که مقادیر گسیلمندی مندرج در جدول مربوط به تابش گرمایی است که دمای مختص آن در ستون گستره‌ی دما داده شده است. بنابراین، گسیلمندی یخ ۰/۹۷ است، ولی نه برای تابش مرئی، بلکه برای امواج بلند فروسرخ که مربوط به ماده در $(273\text{ K}) (0^\circ\text{C})$ است.

توجه کنید واژه‌ی “گرما” هنوز ظاهر نشده است. اگر یک اختلاف دما بین جسم و محیط آن وجود داشته باشد، در آن صورت در یک بازه‌ی زمانی معین، جسم مقداری از انرژی درونی خود را از دست می‌دهد که برابر با تفاضل انرژی تابیده شده از انرژی جذب شده است، در حالی که محیط مقداری از انرژی درونی را به دست می‌آورد که برابر با تفاضل انرژی جذب شده از انرژی تابیده شده است. انرژی که محیط به دست می‌آورد برابر با انرژی است که جسم از دست می‌دهد. به دست آوردن یا از دست دادن انرژی درونی جسم، که برابر با اختلاف بین انرژی تابش گرمایی جذب شده و تابیده است، گرما نامیده می‌شود. این عبارت در توافق با تعریف اولیه‌ی گرما است، زیرا به دست آوردن یا از دست دادن انرژی درونی بر اثر تابش و جذب تنها در صورتی که یک اختلاف دما بین جسم و محیط آن وجود داشته باشد، رخ می‌دهد. اگر دو دما یکسان باشند، هیچ به دست آوردن یا از دست دادن انرژی درونی در جسم یا محیط آن وجود ندارد و بنابراین هیچ انتقال گرمایی رخ نخواهد داد.

کاواکی را تصور کنید که دیواره‌های داخلی‌اش در دمای ثابت T_W نگه داشته شده‌اند. فرض کنید یک جسم غیرسیاه با دمای T که متفاوت از دمای دیواره‌هاست در داخل کاواک قرار داده شده است. اگر اندازه‌ی جسم در مقایسه با کاواک کوچک باشد، در آن صورت مشخصات تابش در داخل کاواک بر اثر وجود این جسم کوچک، تغییر محسوسی نخواهد کرد. مانند قبل H را تابیدگی در درون کاواک، و $\mathcal{R}$ و ϵ را به ترتیب گسیلندگی تابشی و گسیلمندی جسم بگیرید. در این صورت، همچون قبل داریم

$$\epsilon H = \text{توان تابشی جذب شده بر واحد سطح}$$

و

$$\mathcal{R} = \text{توان تابشی گسیل یافته بر واحد سطح}$$

جدول ۳-۴ گسیلمندی‌های کلی سطوح مختلف، که توسط هاتل^۱ گردآوری شده است.
(مقادیر در دماهای بینابین دماهای مندرج را می‌توان با برون‌یابی خطی به دست آورد)

ماده	گستره‌ی دما	گسیلمندی
فلزات صیقلی شده:		
آلومینیوم	۵۲۵-۸۵۷	۰/۰۳۹-۰/۰۵۷
برنج	۵۲۵-۶۷۵	۰/۰۳۳-۰/۰۳۷
کروم	۳۲۵-۸۲۵	۰/۰۸-۰/۲۶
مس	۳۷۵	۰/۰۱۸
آهن	۴۲۵-۱۲۷۵	۰/۰۵-۰/۳۷
نیکل	۳۰۰-۶۲۵	۰/۰۴۵-۰/۰۸۷
روی	۵۲۵-۶۲۵	۰/۰۴۵-۰/۰۵۳
رشته‌ها:		
مولیدنم	۱۰۲۵-۲۸۷۵	۰/۰۹۶-۰/۲۹
پلاتین	۳۰۰-۱۴۷۵	۰/۰۳۶-۰/۱۹
تانتالوم	۱۵۷۵-۳۲۷۵	۰/۱۹-۰/۳۱
تنگستن	۳۰۰-۳۵۷۵	۰/۰۳۲-۰/۳۵
سایر مواد:		
پنبه‌ی نسوز	۳۲۵-۶۲۵	۰/۹۳-۰/۹۵
یخ (تر)	۲۷۳	۰/۹۷
دوده‌ی چراغ	۳۰۰-۶۲۵	۰/۹۵
لاستیک (خاکستری)	۳۰۰	۰/۸۶

اما اکنون/این دو توان بر واحد سطح با هم برابر نیستند. تفاوت بین آن‌ها، گرمای انتقال یافته بر اثر تابش بر ثانیه بر واحد سطح است. اگر dQ گرمای انتقال یافته در زمان dt به جسم غیرسیاه با مساحت A باشد، خواهیم داشت

$$\frac{dQ}{dt} = A(\epsilon H - \mathcal{R}) \quad (۲۱-۴)$$

که باید به خاطر داشت گسیلمندی ϵ و گسیلندگی $\mathcal{R}$ توابعی از دمای T جسم هستند؛ و تابیدگی H تابعی از دمای T_W دیواره است. بنابراین

$$\mathcal{R} = \epsilon(T) \mathcal{R}_{bb}(T)$$

و

$$H = \mathcal{R}_{bb}(T_W)$$

در نتیجه

$$\frac{dQ}{dt} = A\epsilon(T)[\mathcal{R}_{bb}(T_W) - \mathcal{R}_{bb}(T)] \quad (۴-۲۲)$$

یا آهنگی که با آن گرما از طریق تابش انتقال می‌یابد متناسب با اختلاف بین گسیلمندی تابشی یک جسم سیاه در دو دمای موردنظر است.

۴-۱۶ قانون استفان - بولتزمان

نخستین اندازه‌گیری‌های گرمای انتقال یافته از طریق تابش بین یک جسم و محیطش توسط تیندال^۱ انجام شد. بر مبنای این آزمایش‌ها، استفان در سال ۱۸۷۹ نتیجه گرفت که گرمای تابیده شده متناسب با اختلاف توان چهارم دماهای مطلق است. این نتیجه‌ی کاملاً آزمایشگاهی، بعدها به طور ترمودینامیکی توسط بولتزمان به دست آمد و نشان داده شد که گسیلندگی تابشی یک جسم سیاه در هر دمای T برابر است با

$$\mathcal{R}_{bb}(T) = \sigma T^4 \quad (۴-۲۳)$$

این قانون اکنون به عنوان قانون استفان - بولتزمان شناخته می‌شود، و σ (حرف یونانی سیگما) موسوم به ثابت استفان - بولتزمان است.

با رجوع به معادله‌ی (۴-۲۲) برای گرمای انتقال یافته بر اثر تابش بین یک جسم در دمای T و دیواره‌ها در دمای T_W داریم

$$\frac{dQ}{dt} = A\epsilon\sigma(T_W^4 - T^4) \quad (۴-۲۴)$$

که ϵ تابعی از دمای T است.

دو روش ساده را می‌توان برای تعیین ثابت استفان - بولتزمان به کار برد:

۱. روش عدم تعادلی. یک قرص نقره‌ای سیاه شده را در مرکز یک نیمکره‌ی مسی سیاه شده‌ی بزرگ قرار می‌دهیم. قرص نقره‌ای تا هنگامی که دمای نیمکره‌ی مسی به دمای بخار آب اشباع نرسیده است، پوشیده و به دور از تابش نگه داشته می‌شود؛ این دما با یک ترموکوپل اندازه‌گیری می‌شود. سپس پوشش قرص برداشته می‌شود، و دمای T ی آن به صورت تابعی از زمان t اندازه‌گیری می‌گردد. با استفاده از منحنی گرمایش حاصل، شیب dT/dt به دست می‌آید. با فرض آن که قرص نقره‌ای یک جسم سیاه باشد و با قرارداد $dQ = C_p dT$ در معادله‌ی (۴-۲۴)، که در آن ظرفیت گرمایی در فشار ثابت است، خواهیم داشت

$$\frac{C_P dT}{dt} = A\sigma(T_W^* - T^*)$$

و در نتیجه

$$\sigma = \frac{C_P}{A(T_W^* - T^*)} \frac{dT}{dt}$$

۲. روش تعادلی. یک کره‌ی مسی سیاه شده‌ی توخالی را که به یک گرمکن الکتریکی و یک ترموکوپل مجهز شده در داخل ظرفی می‌آویزیم که دمای دیواره‌هایش در دمای ثابت T_W نگه داشته شده است. انرژی الکتریکی با آهنگ ثابت $\mathcal{E}I$ تغذیه می‌شود تا این که کره به یک دمای تعادلی T برسد که در آن آهنگ تغذیه‌ی انرژی برابر با آهنگ گسیل تابش است. با فرض آن که کره یک جسم سیاه باشد، در حالت تعادل داریم

$$\mathcal{E}I = A\sigma(T^* - T_W^*)$$

و در نتیجه

$$\sigma = \frac{I}{4\pi r^2 (T^* - T_W^*)}$$

که در آن r شعاع کره است. بهترین اندازه‌گیری‌های ثابت استفان-بولتزمان که تاکنون انجام شده است، مقدار زیر را به دست داده است.

$$\sigma = 5.67051 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4 \quad (25-4)$$

مسئله‌ها

۱-۴ گاز موجود در استوانه‌ای محفوظ در لایه‌ای پلی‌استیرن را به سرعت متراکم می‌کنیم. دما تا چند درجه افزایش می‌یابد. آیا انتقال دمایی وجود داشته است؟ آیا "محتوای گرمایی" † گاز افزایش پیدا کرده است؟

۲-۴ یک آزمایش احتراقی با سوزاندن مخلوطی از سوخت و اکسیژن در محفظه‌ای با حجم ثابت که در داخل تشت آبی قرار گرفته شده است، انجام می‌گیرد. در حین آزمایش، دمای آب بالا می‌رود. چنانچه دستگاه را مخلوطی از سوخت و اکسیژن در نظر بگیریم:

(الف) آیا گرما انتقال یافته است؟

(ب) آیا کار انجام شده است؟

(پ) علامت ΔU چیست؟

۳-۴ مایعی در یک ظرف به‌خوبی عایق‌بندی شده، به‌طور نامنظم به هم زده می‌شود و در نتیجه دمای آن بالا می‌رود. چنانچه مایع را دستگاه در نظر بگیریم:

† . Heat content

(الف) آیا گرما انتقال یافته است؟

(ب) آیا کار انجام شده است؟

(پ) علامت ΔU چیست؟

۴-۴ مقدار آب موجود در یک دریاچه ممکن است بر اثر چشمه‌های زیرزمینی، از طریق جریان ورودی از یک رودخانه و یا بر اثر ریزش باران، افزایش یابد. این آب ممکن است از طریق جریان‌های دررفتی مختلف و بر اثر تبخیر، کاهش پیدا کند.

(الف) در مورد این پرسش اظهارنظر کنید: چقدر باران در دریاچه وجود دارد؟

(ب) در مورد این پرسش اظهارنظر کنید: چقدر از آب دریاچه ناشی از باران است؟

(پ) چه مفهومی در مشابهت با "باران در دریاچه" است؟

۵-۴ ظرفی با دیواره‌های صلب به خوبی عایق‌بندی شده توسط یک تیغه به دو بخش تقسیم شده است. یک بخش حاوی گاز است، و بخش دیگر از هوا تخلیه شده است. اگر تیغه ناگهان شکسته شود، نشان دهید که انرژی‌های درونی اولیه و نهایی گاز با هم برابرند. (توجه: به این فرآیند، انبساط آزاد بی‌دررو گفته می‌شود).

۶-۴ وقتی یک جریان الکتریکی در پیل الکترولیتی آب اسیدی رقیق برقرار شود و ۱ مول آب به هیدروژن و اکسیژن الکترولیز گردد، $2F$ (۲ فاراده) بار از طریق یک چشمه‌ی نیروی محرکه‌ی الکتریکی $\mathcal{E}$ منتقل می‌شود ($1F \approx 96,500 \text{ C/mol}$). تغییر انرژی دستگاه $+286,500 \text{ J}$ است، و $50,000 \text{ J}$ جذب شده است. $\mathcal{E}$ چقدر است؟

۷-۴ استوانه‌ای با دیواره‌های صلب به خوبی عایق‌بندی شده توسط یک جدار عایق صلب که در آن سوراخ کوچکی ایجاد شده، به دو بخش تقسیم شده است. یک پیستون عایق‌بندی شده‌ی بدون اصطکاک در برابر جدار سوراخ‌دار نگه داشته شده است و بدین ترتیب مانع از نشت گاز واقع در سمت دیگر، از طریق سوراخ می‌شود. گاز توسط پیستون عایق‌بندی شده‌ی بدون اصطکاک دیگری در فشار P_i نگه داشته شده است. تصور کنید که هر دو پیستون به طور همزمان به گونه‌ای حرکت می‌کنند که وقتی گاز از سوراخ جریان می‌یابد، فشار گاز در یک طرف جدار تقسیم‌کننده در مقدار ثابت P_i و در طرف دیگر جدار در مقدار ثابت و کوچک‌تر P_f باقی بماند، تا اینکه همه گاز مجبور به خروج از طریق حفره شود. (توجه: به این فرآیند، فرآیند خفقتاشی^۱ گفته می‌شود.) ثابت کنید

$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f$$

۸-۴ محفظه‌ای به حجم V حاوی n مول گاز در فشار بالا است. لوله‌ی موئینی به محفظه متصل است که از طریق آن گاز می‌تواند به آرامی به جو واقع در فشار P نشت کند. ظرف و لوله‌ی موئین در نشت آبی قرار گرفته‌اند که در آن یک مقاومت الکتریکی فرو برده شده است. گاز می‌تواند از

1. throttling process

طریق لوله‌ی موین به آرامی به داخل جو نشت کند، در حالی که انرژی الکتریکی در مقاومت با آهنگی مصرف می‌شود که دمای گاز، محفظه، لوله‌ی موین، و آب برابر با دمای هوای بیرون باقی بماند. نشان دهید، در طی بازه‌ی زمانی t ، پس از آن‌که بیشترین مقدار ممکن گاز به بیرون نشت کرد، تغییر انرژی درونی چنین می‌شود

$$\Delta U = \mathcal{E} I t - P_i (n_i v_i - V)$$

که در آن v_i حجم مولی گاز در فشار جو، $\mathcal{E}$ اختلاف پتانسیل دو سر مقاومت، و I جریان در مقاومت است.

۹-۴ یک اتاقک فلزی با دیواره‌های ضخیم عایق‌بندی شده حاوی n_i مول گاز هلیوم در فشار بالای P_i است. اتاقک از طریق یک دریچه به مخزن گاز بزرگ و تقریباً خالی‌ای متصل شده است که در آن فشار در مقدار ثابت P' ، بسیار نزدیک به فشار جو، نگه داشته شده است. دریچه اندکی باز می‌شود و هلیوم به آرامی و به گونه‌ای بی‌دررو به مخزن جریان می‌یابد تا این‌که فشار در دو طرف دریچه برابر شود، ثابت کنید

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{h' - u_i}{h' - u_f}$$

که در آن

n_f = تعداد مول‌های هلیوم در سمت چپ اتاقک

u_i = انرژی درونی مولی اولیه‌ی هلیوم در اتاقک

u_f = انرژی درونی مولی نهایی هلیوم در اتاقک

$h' = u' + P'v$ (که در آن u' = انرژی درونی مولی هلیوم در مخزن گاز)

v' = (حجم مولی هلیوم در مخزن گاز)

۱۰-۴ چنانچه انرژی درونی یک دستگاه هیدروستاتیکی تابعی از T و P باشد، معادلات زیر را به دست آورید:

(الف)

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

(ب)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = C_P - PV\beta$$

(پ)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = PV\kappa - (C_P - C_V) \frac{\kappa}{\beta}$$

۱۱-۴ چنانچه U تابعی از P و V باشد، معادلات زیر را به دست آورید:

$$dQ = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV \quad (\text{الف})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \frac{C_V \kappa}{\beta} \quad (\text{ب})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P \quad (\text{پ})$$

۱۲-۴ معادلات داده شده در جدول زیر را به دست آورید.

ظرفیت گرمایی در متغیر متمرکز ثابت	ظرفیت گرمایی در متغیر گستره ثابت	دستگاه
$C_F = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_F - F L \alpha$	$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_L$	سیم کشیده شده
$C_K = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_K - \frac{m^2}{C_C}$	$C_m = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_m$	جامد پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می کند

توجه: C_C ثابت کوری، و نه ظرفیت گرمایی است.

۱۳-۴ فرض کنید با استفاده از وسیله‌ی نشان داده شده در شکل ۴-۱ (الف)، موسوم به چرخ پره‌دار ژول، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت جو را تعیین می‌کنیم. چرخ پره‌دار با سقوط آرام وزنه راه می‌افتد، و هر دو در دمای $14/5^\circ\text{C}$ قرار دارند. بر اثر کار انجام شده توسط جرم $0/427 \text{ kg}$ که به اندازه‌ی $1/00 \text{ m}$ سقوط می‌کند، دمای 1 kg آب به اندازه‌ی 1°C بالا می‌رود. c_P را محاسبه کنید.

۱۴-۴ یک مول از یک گاز، از معادله‌ی حالت وان در والس پیروی می‌کند:

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

و انرژی درونی مولی آن با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$u = cT - \frac{a}{v}$$

که در آن a ، b ، c ، و R ثابت‌اند. ظرفیت‌های گرمایی مولی c_P و c_V را محاسبه کنید.

۱۵-۴ معادله‌ی حالت برای یک جامد تک‌اتمی چنین است

$$Pv + f(v) = \Gamma u$$

که در آن v حجم مولی، Γ ثابت گرونیسن^۱، و u انرژی درونی مولی ناشی از ارتعاشات شبکه است. ثابت کنید

1. Grüneisen

$$\Gamma = \frac{\beta v}{c_V \kappa'}$$

که در آن κ تراکم پذیری همدم است. این معادله، موسوم به رابطه‌ی گرونیسن، نقش مهمی در نظریه‌ی حالت جامد بازی می‌کند.

۱۶-۴ ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت C_P/n یک گاز بر طبق معادله‌ی زیر با دما تغییر می‌کند

$$\frac{C_P}{n} = a + bT - \frac{c}{T^2}$$

که در آن a ، b و c ثابت‌اند. چقدر گرما در حین یک فرآیند هم‌فشار که در آن دمای n مول گاز

از T_i به T_f می‌رسد، منتقل می‌شود؟

۱۷-۴ ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت یک فلز در دماهای پایین، طبق معادله‌ی زیر با دما تغییر می‌کند

$$\frac{C_V}{n} = \left(\frac{124/8}{\Theta} \right)^2 T^2 + \gamma T$$

که در آن Θ دمای دبی، γ یک ثابت، و C_V/n بر حسب یکای $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}$ اندازه‌گیری می‌شود. جمله‌ی اول در سمت راست، سهم ناشی از ارتعاشات شبکه و جمله‌ی دوم سهم ناشی از الکترون‌های آزاد است. برای مس Θ برابر 323 K و γ برابر $0.688 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ است. چقدر کار بر مول در حین یک فرآیند منتقل می‌شود که در آن دما از 2 K به 3 K تغییر می‌یابد؟

۱۸-۴ فرض کنید رسانش گرما با آهنگ ثابت dQ/dt در یک کره‌ی توخالی با شعاع داخلی r_1 در دمای T_1 و شعاع خارجی r_2 در دمای T_2 رخ می‌دهد. نشان دهید برای رسانندگی گرمایی ثابت K ، اختلاف دمای بین دو سطح با معادله‌ی زیر داده می‌شود

$$T_1 - T_2 = \frac{dQ/dt}{4\pi K} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

۱۹-۴ فضای بین دو پوسته‌ی کروی هم‌مرکز، با شعاع‌های 0.05 m و 0.15 m ، با زغال پر شده است. وقتی انرژی با آهنگ ثابت $10/8 \text{ W}$ به گرمکن واقع در مرکز داده می‌شود، اختلاف دمای 50°C بین کره‌ها ایجاد می‌گردد. رسانندگی گرمایی زغال را به دست آورید.

۲۰-۴ دمای هوای بالای سطح یک دریاچه‌ی آب شیرین T_A است، در حالی که آب در نقطه ذوب T_i خود قرار دارد، به طوری که $T_A < T_i$. پس از سپری شدن زمان t ، یخی به ضخامت λ تشکیل می‌شود. با فرض آن‌که گرما، که به هنگام یخ زدن آب آزاد می‌شود، نخست از طریق یخ بر اثر رسانش به بالا جریان یابد و سپس بر اثر همرفت طبیعی وارد هوا شود، ثابت کنید

$$\frac{y}{h} + \frac{y^2}{2K} = \frac{T_i - T_A}{\rho L} t$$

که در آن h ضریب همرفت بر واحد سطح است که فرض می‌شود در هنگام تشکیل یخ ثابت است، K رسانندگی گرمایی یخ، l گرمای نهان ذوب یخ، و ρ چگالی یخ است. (راهنمایی: دمای سطح بالایی متغیر است. فرض کنید ضخامت یخ l است و تصور کنید یک ضخامت بی‌نهایت کوچک dy در مدت زمان dt تشکیل می‌شود.)

۲۱-۴ یک سر یک میله‌ی مسی استوانه‌ای توپر به طول 0.10 m در دمای ثابت 20 K نگه داشته شده است. سر دیگر میله سیاه شده است و تحت تابش گرمایی حاصل از جسمی در دمای 300 K قرار گرفته است، در حالی که هیچ انرژی‌ای از اطراف استوانه نه از دست می‌رود و نه به دست می‌آید. در هنگام تعادل، اختلاف دمای بین دو سر میله چقدر است؟ (راهنمایی: به شکل ۷-۴ رجوع کنید.)

۲۲-۴ یک قوطی فلزی استوانه‌ای، که سطح بیرونی‌اش سیاه شده است، به ارتفاع 0.10 m و شعاع 0.05 m ، حاوی ^4He مایع از نقطه‌ی جوش طبیعی آن در 4.22 K است، که در این دما گرمای تبخیر 20.4 kJ/kg است. قوطی هلیوم کاملاً توسط دیواره‌هایی احاطه شده است که در دمای نیتروژن مایع ($77/35\text{ K}$) قرار دارند و فضای بین آن‌ها مدام تا فشار بسیار پایینی تخلیه می‌شود. چقدر هلیوم در هر ساعت از دست می‌رود؟

۲۳-۴ دمای عملکرد یک رشته تنگستن در یک لامپ ال‌تھابی 2460 K و گسیلمندی کل آن 0.30 است. مساحت سطح رشته‌ی لامپ 100 W را پیدا کنید.

۲۴-۴ یک سیم مسی به طول 0.317 m و قطر $3/26 \times 10^{-2}\text{ m}$ سیاه می‌شود و بر امتداد محور یک لوله‌ی شیشه‌ای تخلیه شده قرار داده می‌شود. سیم به یک باتری، یک رثوستا، یک آمپرسنج، و یک ولت‌سنج بسته شده است، و جریان آن قدر افزایش داده می‌شود تا سیم در شرف ذوب شدن قرار گیرد. در این لحظه آمپرسنج $12/8\text{ A}$ و ولت‌سنج $20/27$ را نشان می‌دهد. با فرض این‌که تمام انرژی داده شده تابیده شود و تابش حاصل از لوله‌ی شیشه‌ای ناچیز باشد، دمای ذوب مس را محاسبه کنید.

۲۵-۴ ثابت خورشیدی انرژی فرودی بر واحد زمان بر واحد مساحت یک سطح است که عمود بر تابش دور خورشید، درست بیرون جو زمین، قرار گرفته است. مقدار ثابت خورشیدی $1/37\text{ kW/m}^2$ است. مساحت یک کره به شعاع $93,000,000$ مایل برابر با $2/79 \times 10^{23}\text{ m}^2$ ، و مساحت سطح خورشید $6/09 \times 10^{18}\text{ m}^2$ است. با فرض این‌که خورشید یک جسم سیاه باشد، دمای سطح آن را محاسبه کنید.

۲۶-۴ (الف) جسم کوچکی با دمای T و گسیلمندی e در کاواک تخلیه شده‌ی بزرگی قرار داده می‌شود که دمای دیواره‌های داخلی آن در دمای T_W نگه داشته شده است. اگر $T_W - T$ کوچک باشد، نشان دهید آهنگ انتقال گرما از طریق تابش عبارت است از:

$$\frac{dQ}{dt} = \epsilon T_W^4 A \sigma (T_W - T)$$

(ب) اگر جسم در فشار ثابت باقی بماند، نشان دهید زمان لازم برای تغییر دمای جسم از T_1 به T_2 با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$t = \frac{C_P}{\epsilon T_W^4 A \sigma} \ln \frac{T_W - T_1}{T_W - T_2}$$

(پ) دو کره‌ی کوچک هم‌اندازه‌ی سیاه شده، یکی از جنس مس و دیگری از آلومینیوم، توسط نخ‌های ابریشمی به درون حفره‌ی بزرگی در یک قالب یخی در حال ذوب، آویخته می‌شود. درمی‌یابیم که ۱۰ دقیقه طول می‌کشد تا دمای آلومینیوم از ۲۷۶ K به ۲۷۴ K کاسته شود و ۱۴/۲ دقیقه طول می‌کشد تا دمای مس به اندازه‌ی همین مقدار کم شود. نسبت گرمای ویژه‌ی آلومینیوم به گرمای ویژه‌ی مس چقدر است؟ (چگالی‌های Al و Cu به ترتیب $2700 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ و $8960 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ در دمای 25°C است.)

۲۷-۴ یک کره‌ی مسی توپر سیاه شده با شعاع 0.02 m در محفظه‌ای تخلیه شده قرار داده می‌شود که دیواره‌هایش در دمای 100°C قرار دارد. در چه مدت دمای آن از 103°C به 102°C می‌رسد؟ ($c_P = 0.395 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ ؛ $\rho = 8960 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ در 25°C)

۲۸-۴ برای یک گاز پارامغناطیسی:

(الف) معادله‌ی زیر را به دست آورید

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,m} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{m,T} + P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_{T,V} - \mu \mathcal{H} \right] dm$$

(ب) رابطه‌هایی برای $C_{P,m}$ ، $C_{V,m}$ ، $C_{P,\mathcal{H}}$ و $C_{V,\mathcal{H}}$ به دست آورید.

گاز کامل

۱-۵ معادله‌ی حالت یک گاز

در فصل ۱ تأکید کردیم که یک گاز خوش‌رفتارترین ماده برای دماسنجی است که این ناشی از این حقیقت است که نسبت فشار P ی گاز در هر دمایی به فشار P_{TP} ی همان گاز در نقطه‌ی سه‌گانه، وقتی P و P_{TP} هر دو به سمت صفر میل می‌کنند، به مقداری نزدیک می‌شود که مستقل از نوع گاز است. مقدار حدی این نسبت، ضربدر $273/16\text{ K}$ ، به عنوان دمای T ی گاز کامل [آرمانی] دستگاه تعریف شد که در این دما گاز فشار P را وارد می‌کند. دلیل این رفتار منظم را می‌توان با بررسی چگونگی وابستگی حاصل ضرب PV ی گاز به P ، پی برد.

فرض کنید فشار P و حجم V ی n مول گاز که در هر دمایی ثابت نگه داشته شده است در گستره‌ی وسیعی از مقادیر فشار اندازه‌گیری شود، و حاصل ضرب PV ، که v حجم مولی برابر با V/n است، به صورت تابعی از P رسم شود. آزمایش‌هایی از این دست نخستین بار توسط آماتگات^۱ در سال ۱۸۷۰ در فرانسه انجام شد و بعداً توسط هالبورن^۲ و اوتو^۳ در برلین و کامرلینگ-اونس^۴ و کیسوم^۵ در لیدن پی گرفته شد. رابطه‌ی بین P و Pv را می‌توان برای یک گاز واقعی به کمک یک رشته‌ی توانی (یا بسط ویریال) به شکل زیر بیان کرد.

$$Pv = A(1 + BP + CP^2 + \dots) \quad (1-5)$$

که در آن A ، B ، C و غیره ضرایب ویریال خوانده می‌شوند (A نخستین ضریب ویریال، B دومین ضریب ویریال و غیره) و به دما و نوع گاز بستگی دارد. در گستره‌ی فشار از ۰ تا حدود ۴۰ اتمسفر، رابطه‌ی بین Pv و P عملاً خطی است، به طوری که فقط دو جمله‌ی اول بسط اهمیت دارند. در حالت کلی، هرچه گستره‌ی فشار بزرگتر باشد تعداد جمله‌ها بیشتری در بسط ویریال وجود خواهد داشت. ویژگی قابل توجه گازها که آن‌ها را برای دماسنجی بسیار ارزشمند می‌سازد در شکل ۱-۵ نشان

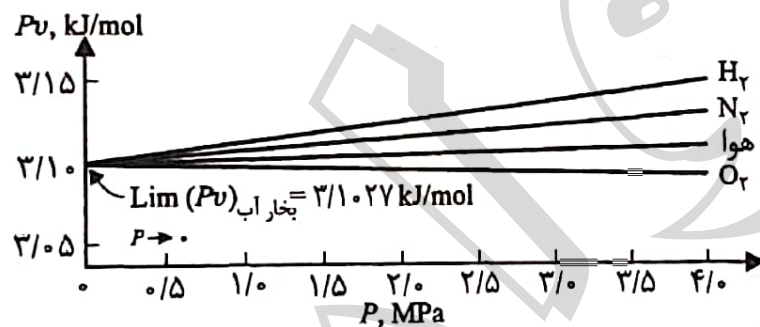
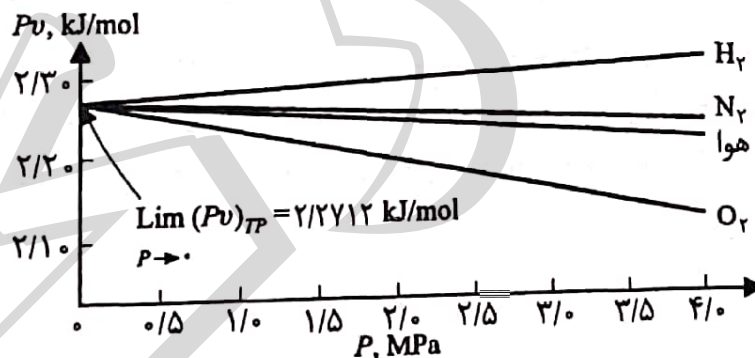
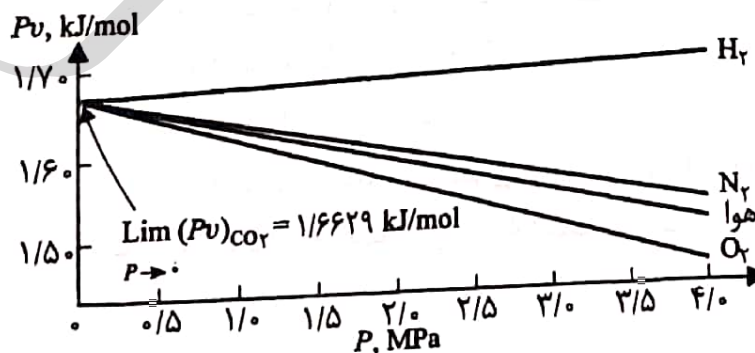
1. Amagat
2. Holborn
3. Otto
4. Kamerlingh-Onnes
5. Keesom

داده شده است، که در آن حاصل ضرب Pv بر حسب P برای چهار گاز مختلف رسم شده است، که در نمودار بالایی همگی در دمای جوش آب، در نمودار میانی همگی در دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب، و در نمودار پایینی همگی در دمای CO_2 جامد قرار دارند. در هر مورد، دیده می‌شود وقتی فشار به سمت صفر میل می‌کند، حاصل ضرب Pv برای همه‌ی گازها در دمای یکسان به مقدار یکسانی میل می‌کند. این از آن‌جا ناشی می‌شود که نخستین ضریب ویریال A مستقل از نوع گاز است و فقط به دما بستگی دارد. بنابراین

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = A = \begin{cases} \text{فقط تابع دما،} \\ \text{مستقل از نوع گاز} \end{cases}$$

دمای T ی گاز. کامل از معادله‌ی (۷-۱) به صورت زیر تعریف می‌شود

$$T = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{TP}} \right) \quad (V \text{ ثابت})$$



شکل ۱-۵ ویژگی اساسی گازها این است که $\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_T$ مستقل از جنس شیمیایی گاز است و فقط به دما بستگی دارد.

و از آنجا

$$T = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \frac{PV/n}{P_{TP}/n} = 273.16 \text{ K} \frac{\lim(Pv)}{\lim(Pv)_{TP}}$$

و در نتیجه

$$\lim(Pv) = \left[\frac{\lim(Pv)_{TP}}{273.16 \text{ K}} \right] T$$

به جمله‌ی داخل کروشه ثابت مولی گاز گفته می‌شود و آن را با R نشان می‌دهند. بنابراین

$$R = \frac{\lim(Pv)_{TP}}{273.16 \text{ K}}$$

در سال ۱۹۷۲، باتوکاس^۱ $\lim(Pv)_{\text{C}}$ را برای اکسیژن برابر با $22.4132 \text{ liter} \cdot \text{atm/mol}$ ($2/271.02 \text{ kJ/mol}$) تعیین کرد. در نتیجه، بنا بر توصیه‌های سال ۱۹۷۳ کمیته‌ی بین‌المللی داده‌ها برای علوم و تکنولوژی (CODATA)^۲ در مورد ثابت‌های فیزیکی، مقدار ثابت گاز R برابر $8.31447 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ با عدم قطعیتی برابر با ۳۱ بخش بر میلیون تعیین شد. ولی، اندازه‌گیری‌های حجم در تعیین R با روش چگالی حدی با مشکل جذب گاز بر دیواره‌ی ظرف مواجه هستند. افزون بر این، عدم قطعیت در دمای ذوب طبیعی یخ بزرگ‌تر از عدم قطعیت دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب است. به این دلایل، یک روش اصلاح شده برای تعیین مقدار دقیق‌تر ثابت مولی گاز R در بخش ۵-۷ ارائه خواهد شد.

سرانجام با قراردادن V/n به جای v ، می‌توانیم حالت یک گاز را در حد فشارهای پایین به شکل زیر بنویسیم

$$\lim(Pv) = nRT \quad (4-5)$$

که معادله‌ی تجربی حالت برای گازهای کامل است. چون $\lim(Pv) = A = RT$ است، معادله‌ی (۵-۴) چنین می‌شود

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

ضرایب ویریال نقش مهمی بازی می‌کنند، نه تنها در ترمودینامیک عملی، بلکه همچنین در فیزیک نظری، که در آن‌جا به ویژگی‌های مولکولی ربط داده می‌شوند. همان‌طور که در جدول ۵-۱ برای ضرایب ویریال نیتروژن در گستره‌ی دمایی 150 K تا 500 K نشان داده شده است، ضرایب ویریال به جز در دماهای خیلی پایین نسبتاً کوچک هستند.

1. Batuecas
2. Committee on Data for Science and Technology

جدول ۵-۱ ضرایب ویرال نیتروژن

$D,$ 10^{17} Pa^{-2}	$C,$ 10^{18} Pa^{-2}	$B,$ 10^{-9} Pa^{-1}	$T,$ K
-۹۹۹۲	-۲۴۲۵	-۵۵/۱۳	۱۵۰
۵۵۰۵۰	-۷/۸۰	-۲۰/۹۷	۲۰۰
۱۴۲۷۰	۲۲۹	-۷/۷۹	۲۵۰
۲۸۶۰	۲۰۳	-۱/۸۱	۳۰۰
-۲۰۲	۱۵۲	۱/۱۸	۳۵۰
-۹۳۲	۱۱۱	۲/۷۵	۴۰۰
-۹۹۰	۸۱/۶	۳/۵۹	۴۵۰
-۸۵۶	۶۰/۷	۴/۰۳	۵۰۰

۵-۲ انرژی درونی یک گاز واقعی

یک ظرف عایق‌بندی شده با دیواره‌های صلب را در نظر بگیرید که توسط یک تیغه به دو بخش تقسیم شده است. فرض کنید در یک بخش گاز وجود دارد و بخش دیگر خالی است. اگر تیغه برداشته شود، گاز دستخوش فرآیندی موسوم به انبساط آزاد می‌شود که در آن هیچ کاری انجام نمی‌گیرد و هیچ گرمایی منتقل نمی‌شود. چون Q و W هر دو برابر صفرند، از قانون اول ترمودینامیک نتیجه می‌شود که انرژی درونی در حین یک انبساط آزاد بدون تغییر باقی می‌ماند.

این پرسش که آیا دمای گاز در حین یک انبساط آزاد تغییر می‌کند یا نه و اگر تغییر می‌کند مقدار این تغییر دما چقدر است، بیش از صد سال است که ذهن دانشمندان را درگیر خود کرده است. تلاش‌های فراوانی، که شروع آن با ژول در ۱۸۴۳ بوده است، برای اندازه‌گیری کمیت $(\partial T / \partial V)_U$ ، موسوم به ضریب ژول، یا کمیت‌هایی مرتبط به عمل آمده است که همه‌ی آن‌ها، هر کدام به طریقی، اثری از انبساط آزاد بی‌دررو، یا آن‌چه که غالباً نامیده می‌شود، انبساط ژول، هستند.

برای مطالعه‌ی انبساط آزاد یک گاز و به منظور اندازه‌گیری $(\partial T / \partial V)_U$ ، ژول دو ظرف را با یک لوله‌ی کوتاه و یک شیر اتصال به هم مربوط کرد، در حالی که همگی در یک تشت آب غوطه‌ور بودند. یک ظرف محتوی هوا در فشار بالا بود و ظرف دیگر از هوا تخلیه شده بود. دمای آب، پیش و پس از انبساط آزاد اندازه گرفته شد. ایده آن بود که افت دمای گاز را به طور غیرمستقیم از کاهش دمای آب اندازه بگیرند. چون ظرفیت گرمایی ظرف‌ها و آب تقریباً ۱۰۰۰ بار بزرگ‌تر از ظرفیت گرمایی هوا بود، ژول نتوانست هیچ تغییر دمایی را در آب آشکار کند، گرچه نظر به دانش کنونی ما، هوا باید دستخوش کاهش دمایی به اندازه‌ی چند درجه می‌شد. اندازه‌گیری مستقیم تغییر دمای همبسته به انبساط آزاد چنان دشوار است که مجبوریم از اندازه‌گیری مستقیم ضریب ژول $(\partial T / \partial V)_U$ دست بکشیم. به جای اندازه‌گیری تغییر دما در حین یک انبساط آزاد که برای آن

انرژی درونی ثابت است، به اندازه‌گیری تغییر انرژی درونی در دمای ثابت می‌پردازیم. در حالت کلی، انرژی درونی هر گاز تابعی از هر دوتایی از مختصات P ، V و T است. مشتق U بر حسب تابعی از T ، V عبارت است از

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

اگر هیچ تغییر دمایی ($dT=0$) در یک انبساط آزاد ($dU=0$) رخ ندهد، نتیجه می‌گیریم که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

یا، به عبارت دیگر، U به V بستگی ندارد. با در نظر گرفتن U به عنوان تابعی از T و P داریم

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

اگر هیچ تغییر دمایی ($dT=0$) در یک انبساط آزاد ($dU=0$) رخ ندهد، نتیجه می‌گیریم که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$$

یا، به عبارت دیگر، U به P بستگی ندارد. بنابراین، واضح است که اگر هیچ تغییر دمایی در انبساط آزاد یک گاز رخ ندهد، U مستقل از V و P ، و بنابراین فقط تابعی از T است. در نتیجه برای تعیین این که آیا انرژی درونی تابعی از دما است، باید آزمایشی را انجام دهیم که در آن دما ثابت باشد و تعیین کنیم که آیا $(\partial U / \partial V)_T$ یا $(\partial U / \partial P)_T$ صفر هستند یا خیر.^۱

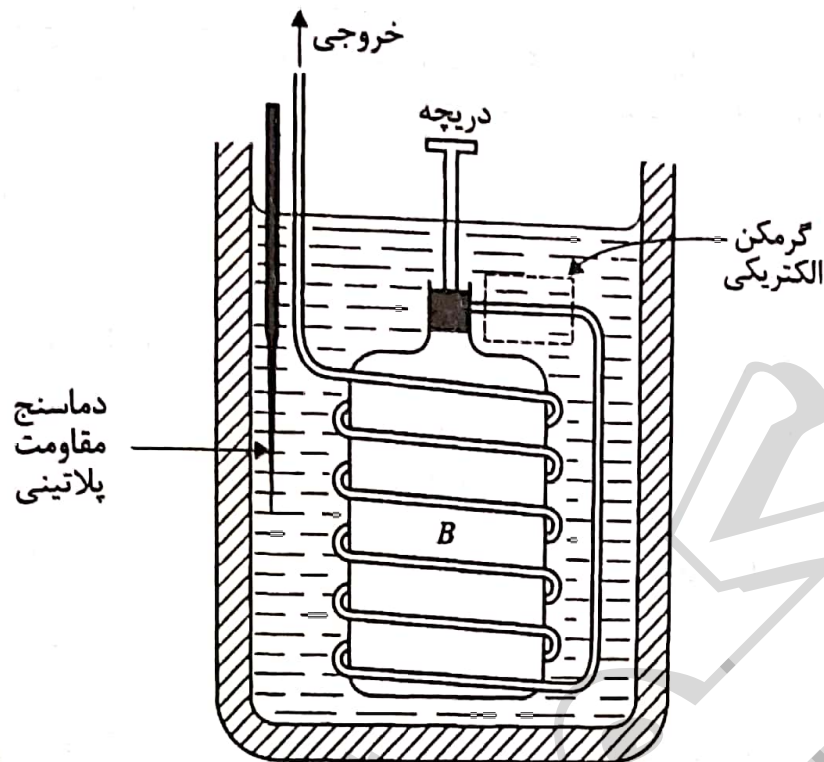
روش‌های بعدی پرداختن به مسئله‌ی وابستگی انرژی درونی یک گاز به دما شامل اندازه‌گیری کمیت $(\partial u / \partial P)_T$ ، که u انرژی مولی درونی است، از طریق واداشتن گاز به یک انبساط همدم است که در طی آن گرما منتقل و کار انجام می‌شود. جامع‌ترین رشته آزمایش‌هایی از این دست توسط روسینی^۲ و فراندسن^۳ در سال ۱۹۳۲ در اداره‌ی ملی استانداردها^۴ صورت گرفت. وسیله‌ی این آزمایش در شکل ۵-۲ نشان داده شده است. محفظه‌ی B محتوی n مول گاز در فشار P است و از طریق یک لوله‌ی مارپیچ بلند که به دور محفظه پیچیده شده است، با هوای جو در ارتباط است. کل وسیله در تشت آبی قرار گرفته است که دمای آن را می‌توان دقیقاً در همان دمای هوای جو ثابت نگه داشت.

۱. به اعتقاد مترجم بدون پرداختن به منحنی‌های انرژی پتانسیل نمی‌توان به حل نظری کامل این مسئله پرداخت. نگاه کنید به مقاله‌ی مترجم در مجله‌ی رشد آموزش فیزیک شماره ۶۶، تحت عنوان "آیا انبساط آزاد فرآیندی است همدم یا بی‌دررو؟"

2. Rossini

3. Frandsen

4. National Bureau of Standards



شکل ۵-۲ وسیله‌ی برای اندازه‌گیری $(\partial u / \partial P)_T$ برای یک گاز.

(F.D.Rossini and M.Frandsen: Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 9, pp. 733-747, 1932.)

آزمایش به این ترتیب انجام می‌گیرد. وقتی دریچه کمی باز می‌شود، گاز از طریق لوله‌ی ماریچ بلند به آرامی جریان می‌یابد و وارد هوای بیرون می‌شود. در این مدت، دمای گاز، محفظه، لوله‌های ماریچ، و آب توسط یک پیچ‌ه‌ی گرمکن الکتریکی که در داخل آب قرار گرفته است، ثابت نگه داشته می‌شود. بنابراین، انرژی الکتریکی داده شده به آب برابر با گرمای Q جذب شده توسط گاز در حین انبساط است. واضح است که کار انجام شده توسط گاز برابر است با

$$W = -P(nv, -V)$$

که در آن P فشار جو، v حجم مولی در دما و فشار جو، V حجم محفظه، و nv بزرگتر از V است. اگر $u(P, T)$ انرژی مولی درونی در فشار P و دمای T ، و $u(P, T)$ انرژی مولی درونی در فشار جو و همان دما باشد، از قانون اول ترمودینامیک درمی‌یابیم که انرژی مولی داخلی را می‌توان برحسب کمیت‌های اندازه‌گیری شده‌ی Q و W به صورت زیر بیان کرد

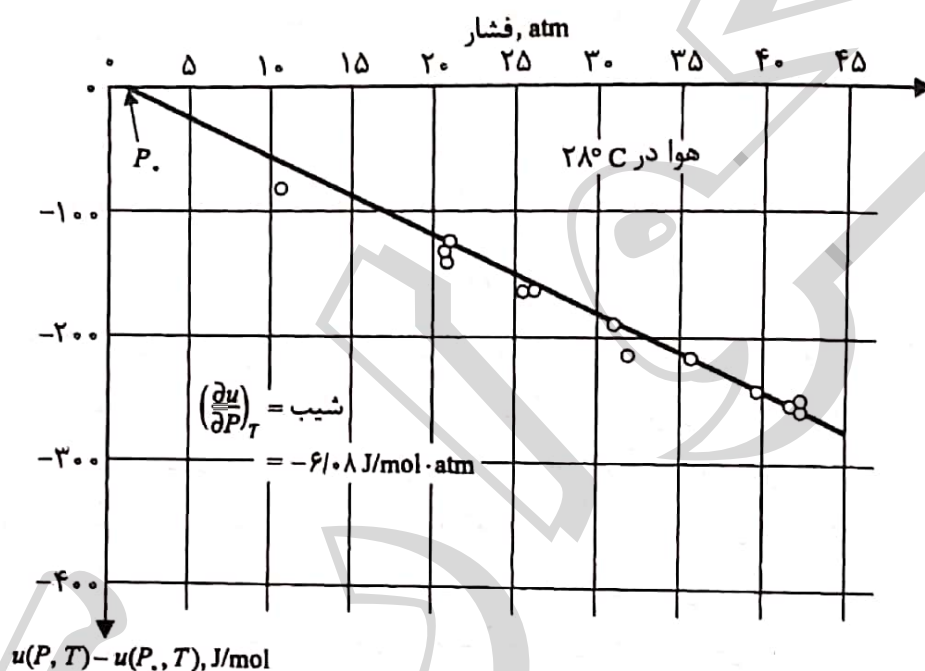
$$u(P, T) - u(P, T) = \frac{Q + W}{n}$$

مشروط بر آن که تصحیحات ناشی از انقباض دیواره‌های محفظه در تغییرات انرژی به حساب آمده باشد. به این ترتیب، تغییر انرژی مولی درونی Δu برای مقادیر مختلف فشار درونی P در دمای ثابت T اندازه‌گیری شد. مقادیر Δu بر حسب فشار متناظر P رسم شدند، که این در شکل ۵-۳ نشان داده شده است. چون $u(P, T)$ ثابت است، شیب منحنی حاصل برابر با $(\partial u / \partial P)_T$ به ازای هر مقداری از P است. در گستره‌ی فشار ۱ تا ۴۰ اتمسفر، نقاط آزمایشگاهی روی خط مستقیمی می‌افتند که به

معنی آن است که $(\partial u / \partial P)_T$ به ازای هر فشاری مقداری یکسان دارد؛ به عبارتی، $(\partial u / \partial P)_T$ مستقل از فشار است و فقط به دما بستگی دارد. بنابراین

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = f(T)$$

آزمایش‌های روسینی و فراندسن با هوا، اکسیژن، و مخلوطی از اکسیژن و کربن‌دی‌اکسید به این نتیجه انجامید که انرژی درونی یک گاز واقعی تابعی از هردوی فشار و دما است. آن‌ها دریافتند هیچ گستره‌ای از فشار یا دما وجود ندارد که در آن کمیت $(\partial u / \partial P)_T$ برابر با صفر باشد. به عبارت دیگر، گازهای واقعی آن‌ها به حد فشار پایین گازهای کامل نمی‌رسید.



شکل ۵-۳ بستگی انرژی مولی درونی یک گاز واقعی به فشار، که در آن P_0 فشار جواست.

آزمایش‌های آن‌ها تا حدی دارای همان مشکلات آزمایش اولیه‌ی ژول بود، که در آن ظرفیت گرمایی گاز بسیار کوچکتر از ظرفیت گرمایی گرماسنج و تشت آب است. برای آن‌که دمای گاز در محدوده‌ی قابل قبولی ثابت بماند، دمای آب را باید در محدوده‌ای کمتر از یک هزارم درجه ثابت نگه داشت. در اندازه‌گیری‌های روسینی و فراندسن، دقت نهایی $\frac{1}{2}\%$ درصد تخمین زده شده بود.

۵-۳ گاز کامل

تا این‌جا دیدیم که در مورد یک گاز واقعی، تنها در حدی که فشار به سمت صفر میل می‌کند معادله‌ی حالت به شکل ساده‌ی $PV = nRT$ مفروض است. افزون بر این، انرژی درونی یک گاز واقعی تابعی از فشار و نیز دما است. مفید است که در این‌جا گاز کامل [آرمانی] را تعریف کنیم که با این‌که شبیه هیچ یک از گازهای موجود نیست، ویژگی‌هایش تقریباً مانند ویژگی‌های یک گاز واقعی در فشار پایین است.

بنا به تعریف، برای گاز کامل معادلات برقرار است.

$$PV = nRT$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (\text{گاز کامل}) \quad (5-5)$$

الزام $(\partial U / \partial P)_T = 0$ را می‌توان به روش‌های دیگر نیز نوشت. مثلاً داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

و چون $(\partial P / \partial V)_T = -nRT / V^2 = -P / V$ است و بنابراین برابر صفر نیست، در حالی که $(\partial U / \partial P)_T$ مساوی صفر است، نتیجه می‌گیریم که برای یک گاز کامل

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (\text{گاز کامل}) \quad (6-5)$$

و سرانجام چون $(\partial U / \partial P)_T$ و $(\partial U / \partial V)_T$ هر دو صفر هستند، نتیجه می‌گیریم

$$U = f(T) \quad \text{فقط} \quad (7-5)$$

این‌که آیا یک گاز واقعی را می‌توان مانند یک گاز کامل در نظر گرفت بسته به خطایی دارد که می‌تواند در یک محاسبه‌ی خاص مجاز شمرده شود. یک گاز واقعی را در فشارهای زیر حدود دو فشار جوّ متعارف می‌توان بدون وارد شدن خطایی بیش از چند درصد، به صورت یک گاز کامل در نظر گرفت. حتی در مورد بخار اشباع شده‌ای که در تعادل با مایع خود قرار دارد، در صورتی که فشار بخار پایین باشد، معادله‌ی حالت گازهای کامل را می‌توان با خطای کمی به کار برد. برای یک فرآیند بی‌نهایت کوچک ایستوار دستگاهی هیدروستاتیکی، قانون اول ترمودینامیک چنین می‌شود

$$dQ = dU + PdV$$

و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

در مورد خاص گاز کامل، U فقط تابعی از T است؛ بنابراین، مشتق جزئی نسبت به T همان مشتق کامل است. در نتیجه

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

و

$$dQ = C_V dT + PdV \quad (8-5)$$

اکنون همه‌ی حالت‌های تعادل توسط معادله‌ی گاز کامل بیان می‌شود

$$PV = nRT$$

و برای یک فرآیند بی‌نهایت کوچک ایستاوار

$$P dV + V dP = nR dT$$

با جای‌گذاری رابطه‌ی بالا در معادله‌ی (۵-۸) خواهیم داشت

$$dQ = (C_V + nR) dT - V dP$$

که با تقسیم بر dT چنین به دست می‌دهد

$$\frac{dQ}{dT} = C_V + nR - V \frac{dP}{dT}$$

در فشار ثابت، جمله‌ی سمت چپ C_P ، و $dP = 0$ است؛ بنابراین

$$C_P = C_V + nR \quad (\text{گاز کامل}) \quad (9-5)$$

پس به این نتیجه می‌رسیم که ظرفیت گرمایی یک گاز کامل در فشار ثابت همواره بزرگتر از ظرفیت گرمایی در حجم ثابت است، به‌طوری که تفاضل آن‌ها ثابت و برابر با nR است. دلیل این‌که C_P همواره بزرگتر از C_V است بر این اساس است: وقتی گرما در فشار ثابت به دستگاه داده می‌شود، گاز انبساط می‌یابد و در برابر فشار خارجی کار انجام می‌دهد که البته برابر با فشار گاز در یک فرآیند ایستاوار است. بنابراین، C_P شامل کار انبساط است که در ظرفیت گرمایی حجم ثابت C_V یافت نمی‌شود ($\int P dV = 0$).

چون برای گاز کامل، U فقط تابعی از T است، نتیجه می‌شود

$$C_V = \frac{dU}{dT} = T$$

و بنابراین

$$C_P = C_V + nR = T$$

به یک معادله‌ی مفید دیگر می‌توان دست یافت، چون

$$dQ = (C_V + nR)dT - VdP$$

درمی‌یابیم

$$dQ = C_P dT - V dP \quad (10-5)$$

۴-۵ تعیین آزمایشگاهی ظرفیت‌های گرمایی

ظرفیت گرمایی گازهای کامل با روش الکتریکی اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری C_V ، گاز در فلاسکی با دیواره‌های نازک فولادی قرار داده می‌شود که به دور یک سیم گرماده پیچیده شده است.

با برقرار ساختن یک جریان الکتریکی در سیم، مقدار معادلی گرما به گاز داده می‌شود، و با اندازه‌گیری افزایش دمای گاز، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت به دست می‌آید. روش مشابهی برای اندازه‌گیری C_p به کار می‌رود با این تفاوت که به جای این که گاز در حجم ثابتی محبوس شود، به گاز امکان داده می‌شود که در فشار ثابت از یک گرماسنج جریان یابد، که در آن به طور الکتریکی گرمای معادل معلومی در واحد زمان دریافت می‌دارد. با استفاده از دمای اولیه (ورودی) و دمای نهایی (خروجی)، آهنگ تأمین گرما، و آهنگ شارش گاز، مقدار C_p محاسبه می‌شود.

نتایج آزمایش‌هایی از این دست برای گازهای در فشارهای پایین، یعنی گازهای کامل، را می‌توان به شیوه‌ی ساده‌ای بر حسب ظرفیت‌های گرمایی مولی بیان کرد.

۱. تمام گازهای کامل:

(الف) c_v تابعی فقط از T است.

(ب) c_p تابعی فقط از T ، و بزرگتر از c_v است.

(پ) $c_p - c_v$ تابعی از T نیست، بلکه برابر با R است.

(ت) نسبت $c_p / c_v = \gamma$ تابعی فقط از T ، و بزرگتر از ۱ است.

۲. گازهای تک‌اتمی، از قبیل He، Ne، Ar، و اغلب بخارهای فلزی، مانند بخارهای Na، Cd، و Hg:

(الف) c_v در گستره‌ی وسیعی از دما ثابت است و با تقریب بسیار خوبی برابر با $\frac{3}{2}R$ است.

(ب) c_p در گستره‌ی وسیعی از دما ثابت است و با تقریب بسیار خوبی برابر با $\frac{5}{2}R$ است.

(پ) نسبت $c_p / c_v = \gamma$ در گستره‌ی وسیعی از دما ثابت است و با تقریب بسیار خوبی برابر با $\frac{5}{3}$ است.

۳. گازهای مصطلح به گازهای دو اتمی دائمی، مانند H_2 ، D_2 ، O_2 ، N_2 ، و CO:

(الف) c_v در دماهای معمولی ثابت و تقریباً برابر با $\frac{5}{2}R$ است، و با افزایش دما، زیاد می‌شود.

(ب) c_p در دماهای معمولی ثابت و تقریباً برابر با $\frac{7}{2}R$ است، و با افزایش دما، زیاد می‌شود.

(پ) نسبت $c_p / c_v = \gamma$ در دماهای معمولی ثابت و تقریباً برابر با $\frac{7}{5}$ است، و با افزایش دما، کاهش می‌یابد.

۴. گازهای چنداتمی و گازهایی که از لحاظ شیمیایی فعال هستند، از قبیل CH_4 ، NH_3 ، CO_2 ، و Br_2 .

این نتایج تجربی حاکی از آن هستند که ثابت مولی گازها $R = 8.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ یک یکای طبیعی است که با آن ظرفیت گرمایی مولی یک گاز بیان می‌شود. نتیجه‌ی بسیار جالب این نظریه آن است که این ثابت جهانی گازها، یک یکای طبیعی برای جامدات نیز هست. در باقی این کتاب، نه خود ظرفیت‌های گرمایی مولی را، بلکه نسبت‌های c_p / R و c_v / R را مشخص می‌کنیم.

همان‌طور که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، رفتار گاز هیدروژن (H_2) کاملاً استثنایی است.

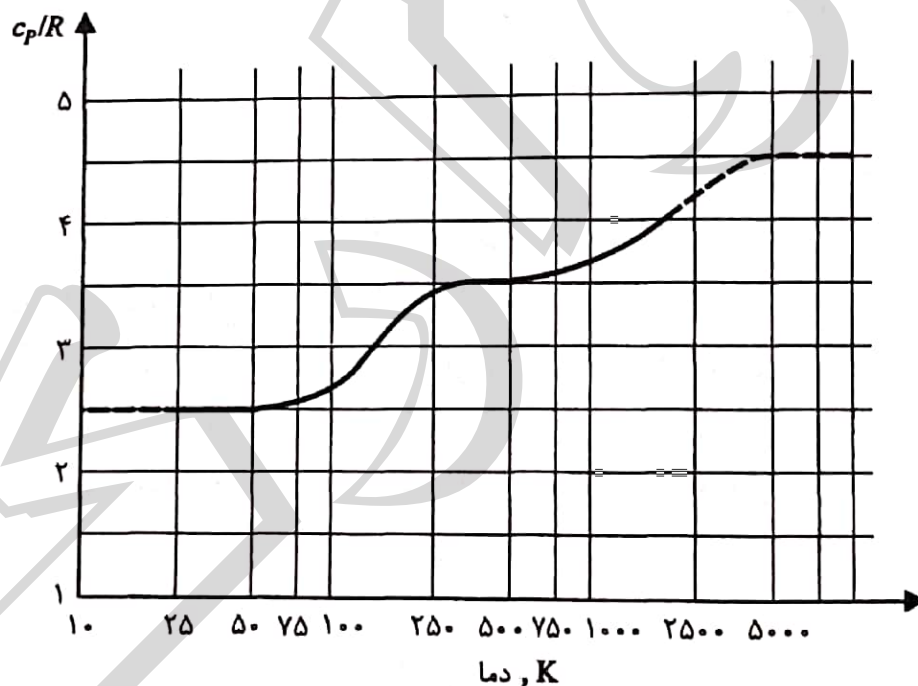
در دماهای خیلی پایین c_p/R به مقدار $\frac{5}{2}$ کاهش می‌یابد، که مربوط به گازهای تک‌اتمى است، با وجود این‌که هیدروژن یک گاز دواتمى می‌باشد. در دمای اتاق، c_p/R برای هیدروژن همان مقدار مورد انتظار $\frac{7}{2}$ را دارد. برای سایر گازهای دواتمى، c_p/R را می‌توان همواره به صورت زیر نوشت

$$\frac{c_p}{R} = \frac{7}{2} + f(T)$$

که $f(T)$ اغلب یک یا چند تابع از نوع زیر است

$$\left(\frac{b}{T}\right)^2 \frac{e^{b/T}}{(e^{b/T} - 1)^2}$$

به کار بردن معادلات دقیقی از نوع بالا دشوار است و برای محاسبات عملی دانشمندان تجربی مناسب نیست؛ در نتیجه، از معادلات تجربی تقریبی استفاده می‌شود. معادلات تجربی c_p/R برخی از مهم‌ترین گازها، که توسط ایچ.م. اسپنسر^۱ تدوین شده است، در جدول ۲-۵ برای گستره‌ی دمایی ۳۰۰ K تا ۱۵۰۰ K آورده شده است.



شکل ۲-۵ مقادیر آزمایشگاهی c_p/R برای هیدروژن به صورت تابعی از دما، که بریک مقیاس لگاریتمی رسم شده است.

جدول ۲-۵ c_p / R برای چند گاز مهم

$$c_p / R = a + bT + cT^2 \quad (\text{از } 300 \text{ K تا } 1500 \text{ K})$$

گاز	a	$b, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$c, 10^{-6} \text{ K}^{-2}$
H_2	۳/۴۹۵	-۰/۱۰۱	۰/۲۴۳
O_2	۳/۰۸۶	۱/۶۳۸	-۰/۵۱۲
Cl_2	۳/۸۱۳	۱/۲۲۰	-۰/۴۸۶
Br_2	۴/۲۴۰	۰/۴۹۰	-۰/۱۷۹
N_2	۳/۲۴۷	۰/۷۱۲	-۰/۰۴۱
CO	۳/۱۹۲	۰/۹۲۴	-۰/۱۴۱
HCl	۳/۳۸۹	۰/۲۱۸	۰/۱۸۶
HBr	۳/۳۱۱	۰/۴۸۱	۰/۰۷۹
CO_2	۳/۲۰۶	۵/۰۸۲	-۱/۷۱۴
H_2O	۳/۶۳۴	۱/۱۹۵	۰/۱۳۵
NH_3	۳/۱۱۶	۳/۹۷۰	-۰/۳۶۶
H_2S	۳/۲۱۴	۲/۸۷۱	-۰/۶۰۸
CH_4	۱/۷۰۲	۹/۰۸۳	-۲/۱۶۴

۵-۵ فرایند ایستوار بی دررو

هرگاه یک گاز کامل دستخوش فرایند ایستوار بی دررویی شود، فشار، حجم، و دما به گونه‌ای تغییر می‌کنند که با یک رابطه بین P و T ، V و T ، یا P و V بتواند توصیف شود. برای آنکه رابطه‌ای را بین P و V به دست آوریم با معادله‌های (۵-۸) و (۵-۱۰) شروع می‌کنیم. به عبارتی

$$dQ = C_V dT + PdV$$

و

$$dQ = C_P dT - V dP$$

در یک فرایند بی دررو $dQ = 0$ است و بنابراین

$$V dP = C_P dT$$

و

$$PdV = -C_V dT$$

با تقسیم معادله‌ی اول بر معادله‌ی دوم، داریم

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V}$$

و با مشخص کردن نسبت گرماهای ویژه با نماد γ ، خواهیم داشت

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

از این معادله نمی‌توان انتگرال گرفت، مگر آن‌که ساختار گاز که γ را مشخص می‌کند، معلوم باشد. برای گازهای تک‌اتمی دیدیم که γ ثابت است. برای گازهای دو و چند اتمی، γ با دما تغییر می‌کند؛ یک تغییر بسیار بزرگ دما، تغییر قابل توجه‌ای در γ ایجاد می‌کند، مثلاً در مورد کربن مونواکسید، افزایش دما از ۳۰۰ K به ۳۰۰۰ K، باعث کاهش γ از ۱/۴۰ به ۱/۲۹ می‌شود. اغلب فرایندهای بی‌دررویی که با آن‌ها برمی‌خوریم، شامل چنین تغییرات بزرگی در دما نیستند. بنابراین، در یک فرایند بی‌دررو که فقط شامل یک تغییر دمای معمولی است، مجازیم از تغییرات کوچکی که در γ حاصل می‌شود، چشم‌پوشی کنیم. بنابراین، با ثابت در نظر گرفتن γ ، و انتگرال‌گیری خواهیم داشت

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{ثابت}$$

و یا

$$PV^\gamma = \text{ثابت} \quad (11-5)$$

این معادله‌ی حالت برای تمام حالت‌های تعادلی که یک گاز کامل در حین یک فرایند ایستوار/بی‌دررو از آن‌ها می‌گذرد، برقرار است. مهم است که بدانیم یک انبساط آزاد گرچه فرایندی بی‌دررو است ولی ایستوار نیست، زیرا گاز پیش از آن‌که سرانجام به تعادل برسد با عبور از حالت‌های غیرتعادلی به خلأ هجوم می‌آورد. بنابراین، معادله‌ی (۱۱-۵) را نمی‌توان برای حالت‌هایی به کار برد که یک گاز واقعی در حین یک انبساط آزاد یا هر فرایند بی‌درروی دیگری که ایستوار نیست، از آن‌ها می‌گذرد. می‌توان با اختصاص مقادیر مختلف به ثابت معادله‌ی (۱۱-۵) رسته‌ای از منحنی‌ها را که نشان‌دهنده‌ی فرایندهای ایستوار بی‌دررو هستند، روی یک نمودار PV رسم کرد. شیب هر منحنی عبارت است از

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \quad V^{-\gamma-1} \quad (\text{ثابت})$$

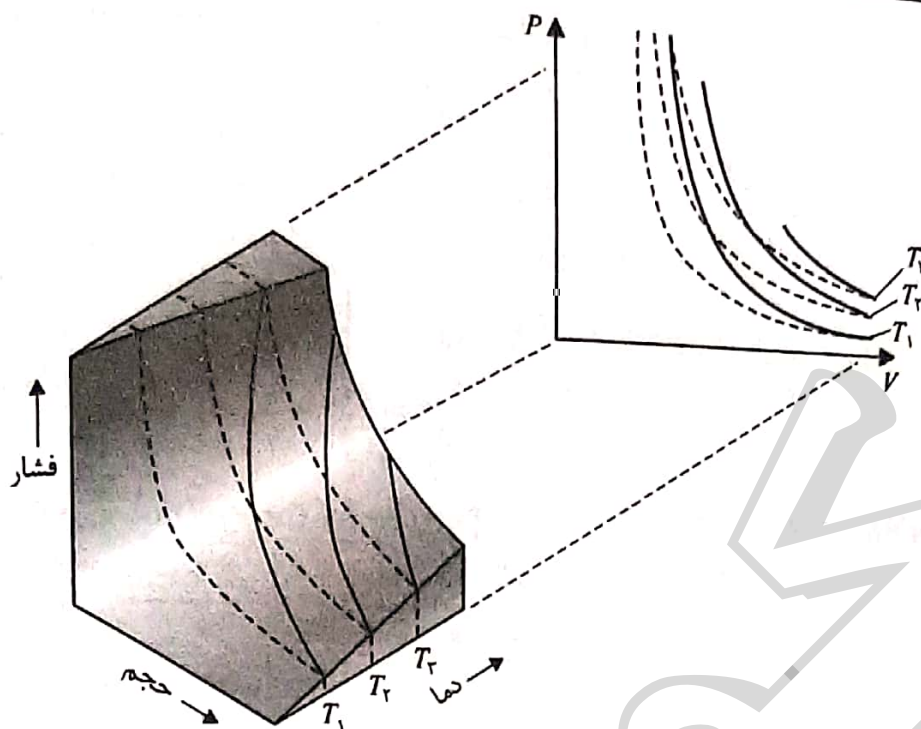
یا

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{P}{V} \quad (12-5)$$

که در آن از شاخص پایین S برای مشخص کردن یک فرایند بی‌درروی برگشت‌پذیر استفاده شده است.

فرایندهای ایستوار همدم، توسط رسته‌ای از هذلولی‌های متساوی‌الاضلاع نشان داده می‌شود که با اختصاص مقادیر مختلف T در معادله‌ی $PV = nRT$ به دست می‌آیند. چون

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V} \quad (13-5)$$



شکل ۵-۵ سطح PVT برای گاز کامل و تصویر آن بر روی یک نمودار PV (همدماها به صورت منحنی‌های خط‌چین، و بی‌درروها با منحنی‌های کامل نشان داده شده‌اند).

از این جا نتیجه می‌گیریم که منحنی بی‌دررو شیب منفی بیشتری نسبت به یک منحنی همدما در همان نقطه دارد، زیرا $\gamma > 1$ است.

منحنی‌های همدما و منحنی‌های بی‌درروی یک گاز کامل را می‌توان به روشنی بر یک سطح PVT نشان داد. اگر P ، V ، و T در امتداد محورهای متعامد رسم شوند، سطح نشان داده شده در شکل ۵-۵ حاصل می‌شود، که از آن جا می‌توان مشاهده کرد که منحنی‌های بی‌دررو، همدماها را قطع می‌کنند.

۵-۶ روش روخاردت برای اندازه‌گیری γ

یک روش هوشمندانه برای اندازه‌گیری γ ، در سال ۱۹۲۹ توسط روخاردت^۱ ارائه شد، که در آن به جای استفاده از ترمودینامیک از مکانیک مقدماتی استفاده می‌شد. گاز در یک ظرف دهانه‌دار بزرگ به حجم V قرار دارد. یک لوله‌ی شیشه‌ای که دقیقاً مساحت مقطع آن A است بر دهانه‌ی ظرف ثابت شده است (شکل ۵-۶) و در داخل آن یک گلوله‌ی فلزی به جرم m مانند یک پیستون، منطبق بر دیواره‌ی داخلی لوله، قرار گرفته است. چون گاز در حالت تعادل [مکانیکی] خود توسط گلوله اندکی متراکم می‌شود، فشار P ی آن اندکی بیشتر از فشار جو P_0 است. بنابراین با چشم‌پوشی از اصطکاک داریم

$$P = P_0 + \frac{mg}{A}$$

اگر یک جابه‌جایی کوچک رو به پایین به گلوله وارد شود و سپس رها گردد، گلوله با دوره‌ی تناوب

τ به نوسان درخواهد آمد. سرانجام اصطکاک باعث می‌شود گلوله به سکون درآید. جابه‌جایی گلوله از مکان تعادل خود در هر لحظه را با y مشخص می‌کنیم، به طوری که y مثبت است هرگاه گلوله بالای مکان تعادل باشد و منفی است هرگاه گلوله زیر مکان تعادل باشد. یک جابه‌جایی کوچک مثبت باعث افزایش حجمی می‌شود که در مقایسه با حجم تعادلی V بسیار کوچک است و از این‌رو می‌تواند با dV مشخص شود، به طوری که

$$dV = yA$$

به همین ترتیب، یک جابه‌جایی کوچک مثبت باعث کاهش فشار می‌شود که در مقایسه با فشار تعادلی P بسیار کوچک است و از این‌رو می‌تواند با dP مشخص شود، که dP یک کمیت منفی است. اگر اصطکاک را نادیده بگیریم، نیروی برآیند F وارد بر گلوله برابر با AdP است، و یا

$$dP = \frac{F}{A}$$

توجه کنید هرگاه y مثبت باشد، dP منفی، و بنابراین F منفی خواهد بود؛ یعنی F یک نیروی بازگرداننده است.

تا وقتی که گلوله نسبتاً به سرعت نوسان می‌کند، تغییرات P و V بی‌دررو است، زیرا زمان کافی برای انتقال محسوسی گرما وجود ندارد. چون این تغییرات نیز بسیار کوچک‌اند، حالت‌هایی که گاز از آن‌ها عبور می‌کند را می‌توان تقریباً حالت‌های تعادلی در نظر گرفت. بنابراین، می‌توانیم فرض کنیم که تغییرات P و V ، یک فرآیند تقریباً ایستاوار را نشان می‌دهد و می‌توانیم بنویسیم

$$PV^\gamma = \text{ثابت}$$

و

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

با قراردادن به جای dV و dP خواهیم داشت

$$F = -\frac{\gamma PA^\tau}{V} y$$

این معادله حاکی از حقیقت است که نیروی بازگرداننده مستقیماً متناسب با جابه‌جایی و در جهت مخالف آن است، که این همان قانون هوک است. این دقیقاً شرط حرکت نوسانی ساده است، که برای آن دوره‌ی تناوب τ عبارت است از

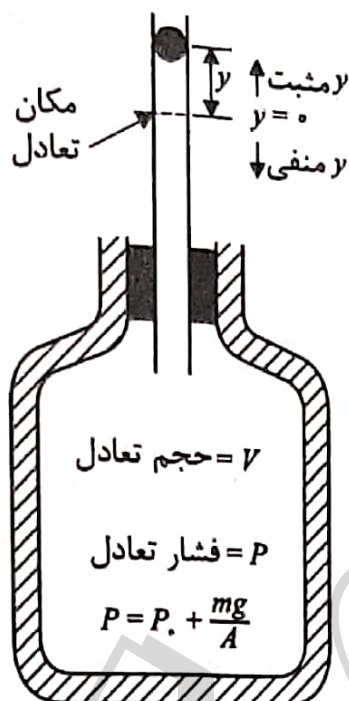
$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{-F/y}}$$

و در نتیجه

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma PA^\tau}}$$

و از آن‌جا

$$\gamma = \frac{\pi^2 m V}{A^2 P \tau^2}$$



شکل ۵-۶ ابزاری مکانیکی برای اندازه‌گیری نسبت ظرفیت‌های گرمایی γ .

(E. Ruchhardt: Physikalische Zeitschrift, vol. 30, pp. 58-59, 1929)

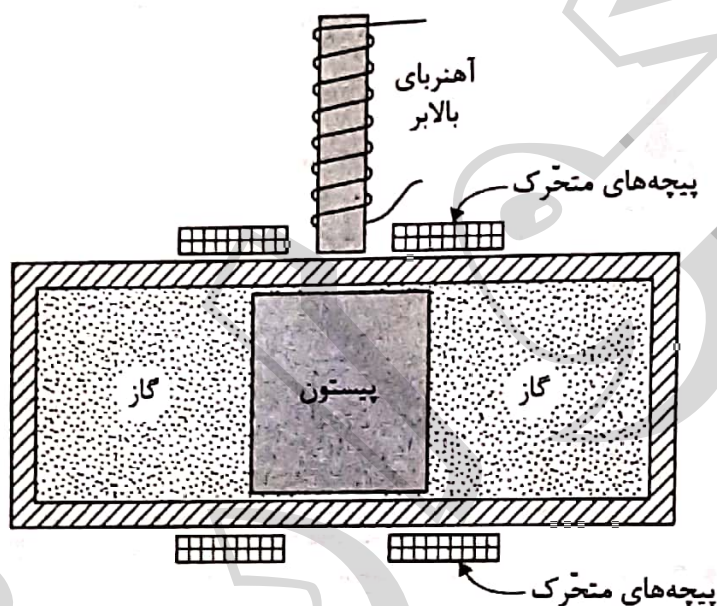
جرم گلوله، حجم، مساحت مقطع لوله، و فشار همگی از قبل معلوم‌اند، و برای به دست آوردن γ فقط دوره‌ی تناوب باید اندازه‌گیری شود. مقادیر به دست آمده از اندازه‌گیری مکانیکی روخهاردت برای هوا و CO_2 توافق خوبی با مقادیر به دست آمده از اندازه‌گیری‌های گرماسنجی ظرفیت‌های گرمایی دارد.

روش روخهاردت خطاهایی دارد که ناشی از سه فرض ساده‌کننده است: (۱) این که گاز، کامل است؛ (۲) این که اصطکاک وجود ندارد؛ و (۳) این که تغییرات حجم اکیداً بی‌دررو است. برآورد شده است که فرض دوم مسئول بیشترین خطا است، که حدود ۳ درصد است.

آزمایش اصلاح شده‌ای از روش روخهاردت در سال ۱۹۴۰ توسط کلارک^۱ و کاتز^۲ ارائه شد که در آن معادله‌ی حالت حقیقی گاز، حضور اصطکاک، و دست کشیدن از شرایط اکیداً بی‌دررو، کاملاً منظور شده بود. دی.جی. اسمیت^۳ در سال ۱۹۷۹ این روش را برای آزمایشگاه دوره‌ی کارشناسی دانشجویان متناسب‌سازی کرد. همان‌طور که در شکل ۵-۷ نشان داده شده است، یک پیستون فولادی در مرکز لوله‌ای استوانه‌ای، گاز را به دو بخش مساوی تقسیم کرده است. پیستون را می‌توان با پیچ‌هایی خارجی که در آن‌ها جریان‌ی متناوب با بسامد مناسب برقرار شده است، در هر بسامد دلخواهی به نوسان درآورد. استوانه به طور افقی نگه داشته شده است، و اصطکاک بین پیستون و استوانه با توازن

1. Clark
2. Katz
3. D.G. Smith

نیروی وزن پیستون با جاذبه‌ی حاصل از یک آهنربای الکتریکی کاهش پیدا می‌کند. دامنه‌ی نوسان پیستون با استفاده از یک میکروسکوپ که مجهز به یک چشمی میکرومتر (ریزسنج) است در چند بسامد جریان متغیر اعمال شده، اندازه‌گیری و منحنی تشدید رسم می‌شود. با استفاده از بسامد تشدید و محاسبات بسیار پیچیده و مفصل، بی‌آن‌که فرض‌های روخهاردت در نظر گرفته شود، مقدار γ محاسبه می‌گردد. چون اصطکاک توسط آهنربای بالابر تا حد بسیار زیادی کاهش یافته بود، تصحیحات مربوط به اصطکاک فقط در حدود ۱ درصد بود. نویسندگان γ را در فشارهای مختلف از ۱ تا ۲۵ فشار جو متعارف اندازه گرفتند و نتایج را مانند آنچه که در جدول ۳-۵ نشان داده شده است به صورت معادلات تجربی بیان کردند.



شکل ۵-۷ روش تشدید اندازه‌گیری نسبت ظرفیت دمای گرمایی γ یک گاز واقعی بر حسب تابعی از فشار.

(A.L. Clark and L. Katz: Canadian Journal of Research, ser. A, vol. 21, PP. 1-17, 1943.)

جدول ۳-۵ تغییرات فشار γ ($\gamma = a + bP + cP^2$)

گاز	دما، K	a	b , 10^{-9} Pa^{-1}	c , 10^{-12} Pa^{-1}	γ ، برون‌یابی شده تا فشار صفر (گاز کامل)
He	۲۹۶/۲۵	۱/۶۶۹۶	-۱/۹۷	.	۱/۶۶۷
Ar	۲۹۷/۳۵	۱/۶۶۶۷	۳۴/۸	.	۱/۶۶۷
H _۲	۲۹۶/۵۵	۱/۴۰۴۵	۲/۴۷	.	۱/۴۰۵
N _۲	۲۹۶/۱۵	۱/۴۰۰۶	۲۱/۸	.	۱/۴۰۱
CO _۲	۳۰۳/۰۵	۱/۲۸۵۷	۶۲/۱	.	۱/۲۸۶
N _۲ O	۲۹۸/۴۵	۱/۲۷۴۴	۲۲/۲	۰/۰۹۴۸	۱/۲۷۴
CH _۴	۲۹۸/۲۵	۱/۳۰۲۹	-۱۰/۴	۰/۰۴۷۲	۱/۳۰۳

۵-۷ سرعت یک موج طولی

گازی را در نظر بگیرید که در یک استوانه محبوس شده است و همان طور که در بخش بالایی شکل ۸-۵ نشان داده شده است توسط یک پیستون که فشار P را وارد می کند در جای خود نگه داشته شده است. اگر بر اثر حرکت پیستون با سرعت ثابت w به سمت راست، تراکمی رخ دهد، جبهه ی موج تب (پالس) فشار با سرعت ثابت متفاوت w حرکت خواهد کرد که بستگی به ویژگی هایی از گاز دارد که اکنون می خواهیم آن ها را تعیین کنیم. "جسم آزاد" قانون دوم نیوتون، حجم V ی گاز است که طول اولیه ی متراکم نشده ی آن $w t$ و حجم متراکم نشده ی آن $V = A w t$ است، که در آن A مساحت سطح مقطع استوانه است. اگر ρ چگالی طبیعی یا متراکم نشده ی گاز باشد، جرم این جسم آزاد $\rho A w t$ است.

اکنون فرض کنید که پیستون نشان داده شده در بخش پایینی شکل ۸-۵ با حرکت پیستون به سمت راست با سرعت w ، نیروی $A(P + \Delta P)$ را وارد کند. تراکم حاصل با سرعت ثابت w حرکت می کند، به طوری که در زمان t ، در حالی که پیستون مسافت $w t$ را پیموده است، این تراکم مسافت $w t$ را طی کرده است. در زمان t داریم

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{آهنگ افزایش جرم} \\ \text{ستون متراکم شده} \end{array} \right\} = \frac{\rho A w t}{t} = \rho A w$$

کل ستون تراکم یافته، سرعت w پیستون را دارد. بنابراین

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{آهنگ افزایش تکانه ی} \\ \text{ستون متراکم شده} \end{array} \right\} = \rho A w w.$$

جسم آزاد تحت تأثیر نیروی $A(P + \Delta P)$ رو به سمت راست و نیروی AP رو به سمت چپ قرار دارد. بنابراین

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{نیروی موازنه نشده وارد} \\ \text{بر ستون متراکم شده} \end{array} \right\} = A \Delta P$$

با استفاده از قانون دوم نیوتون، نیروی موازنه نشده برابر با آهنگ تغییر تکانه است

$$A \Delta P = \rho A w w.$$

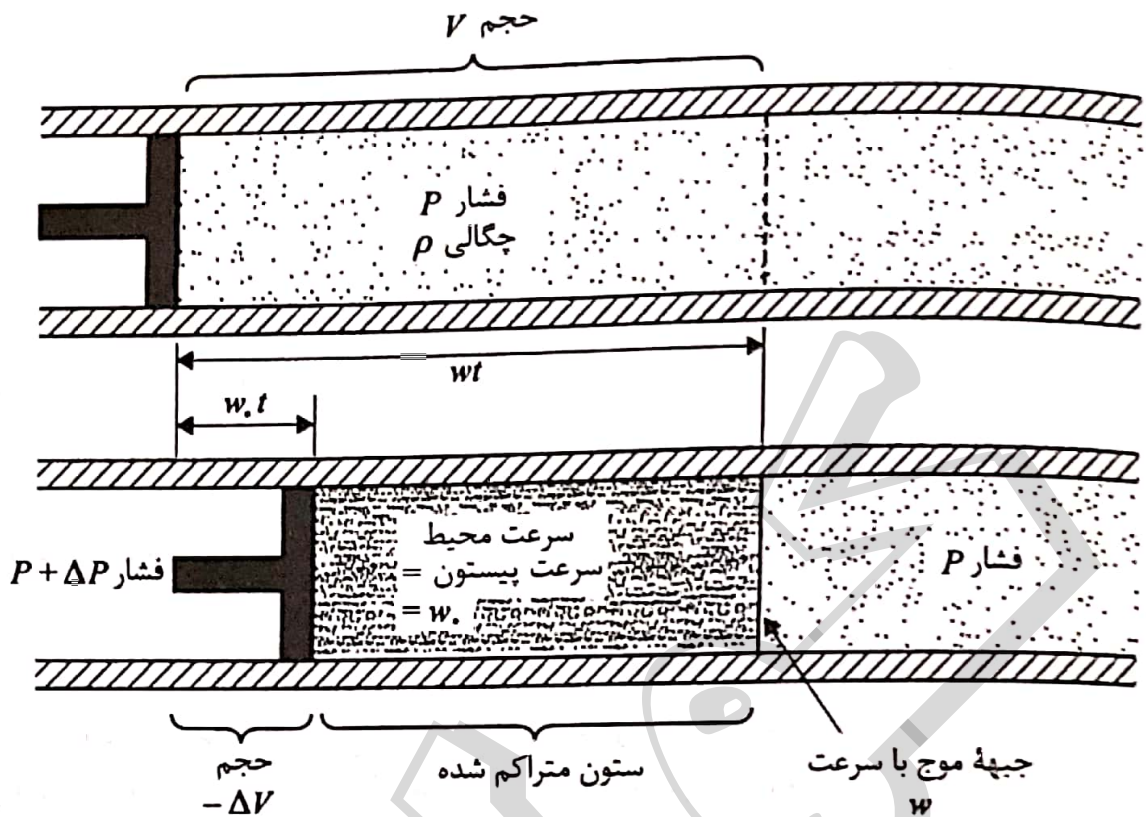
یا

$$\Delta P = \rho w^2 \frac{w_1}{w}$$

"جسم آزاد متراکم نشده"ی حجم $V = A w t$ دستخوش تراکم $(-\Delta V) = A w_1 t$ می شود. یعنی

$$-\frac{\Delta V}{V} = \frac{A w_1 t}{A w t} = \frac{w_1}{w}$$

بنابراین



شکل ۵-۱ انتشار یک تراکم با سرعت ثابت w در یک گاز که بر اثر حرکت یک پیستون با سرعت ثابت w_0 ایجاد شده است. نمودار بالا در لحظه شروع و نمودار پایین در لحظه t است.

$$\Delta P = \rho w^2 \left(-\frac{\Delta V}{V} \right)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت

$$w^2 = \frac{-1}{\frac{\rho}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)} \quad (5-15)$$

این فرمول نخستین بار توسط نیوتون به دست آمد که کمیت $(1/V)(\Delta V/\Delta P)$ را به عنوان ضریب تراکم همدم در نظر گرفت. بعداً لاپلاس نشان داد که این عبارت در واقع ضریب تراکم بی‌دررو است. برای آن که به دلیل آن پی ببریم، ستونی از گاز به مساحت مقطع A را در نظر بگیرید که بین دو صفحه محدود شده است، یکی در مرکز یک تراکم و دیگری در مرکز یک رقت^۱ به فاصله $\lambda/2$ از آن، که λ طول موج است. فرض کنید دما در مرکز تراکم به اندازه ΔT بیشتر از دما در مرکز رقت باشد. در این صورت، گرمای رسانش یافته در مسافت $\lambda/2$ در مدت زمان $\lambda/2w$ (زمان لازم برای آن که موج مسافت $\lambda/2$ را بپیماید) چنین داده می‌شود:

$$\left. \begin{array}{l} \text{گرمای رسانش یافته در زمانی که} \\ \text{موج مسافت } \lambda/2 \text{ را می‌پیماید.} \end{array} \right\} = KA \frac{\Delta T}{\lambda/2} \frac{\lambda}{2w} = KA \frac{\Delta T}{w}$$

1. rarefaction

که در آن K ضریب رسانندگی گرمایی محیط است. جرم ماده‌ی بین ناحیه‌های تراکم و رقت برابر $\rho A \lambda / 2$ است، و گرمای لازم برای افزایش دمای این جرم به مقدار ΔT عبارت است از

$$\left. \begin{array}{l} \text{گرمای لازم برای افزایش دمای} \\ \text{جرم } \rho A \lambda / 2 \text{ به اندازه } \Delta T \end{array} \right\} = \rho A \frac{\lambda}{2} c_V \Delta T$$

که در آن c_V ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت است. انتشار موج بی‌دررو خواهد بود، چنانچه گرمای رسانش یافته خیلی کوچکتر از گرمای لازم برای افزایش دمای جرم $\rho A \lambda / 2$ به اندازه‌ی ΔT باشد، یا

$$\frac{KA\Delta T}{w} \ll \rho A \frac{\lambda}{2} c_V \Delta T \quad (\text{شرایط بی‌دررو})$$

که آن را می‌توان چنین نوشت

$$\frac{2K}{w\rho c_V} \ll \lambda \quad (\text{شرایط بی‌دررو})$$

گستره‌ی معمول طول موج‌های امواج تراکمی از چند سانتی‌متر تا چند صدسانتی‌متر است. اکنون می‌خواهیم این مقادیر را با $2K/w\rho c_V$ مقایسه کنیم. اگر به عنوان یک مورد نمونه، گازی مثل هوارا در نظر بگیریم، تقریباً خواهیم داشت

$$K = 0.02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$$

$$w = 3 \times 10^2 \text{ m/s}$$

$$\rho = 1 \text{ kg/m}^3$$

$$c_V = 0.4 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

و

$$\begin{aligned} \frac{2K}{w\rho c_V} &= \frac{2(0.02 \text{ W/m}\cdot\text{K})}{(3 \times 10^2 \text{ m/s})(1 \text{ kg/m}^3)(0.4 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K})} \\ &= 33 \times 10^{-9} \text{ m} \\ &= 33 \text{ nm} \end{aligned}$$

برای یک فلز، K بسیار بزرگ‌تر است، اما این با مقادیر بزرگ‌تر w و ρ جبران می‌شود، و کمیت $2K/w\rho c_V$ هم‌چنان کوچک‌تر از 33 nm می‌ماند. بنابراین، درمی‌یابیم که این کمیت بسیار کوچک‌تر از مقدار معمول طول موج یک موج تراکمی است (330 nm ، طول موج نور فرابنفش است) که شرایط بی‌دررو کاملاً برای آن برقرار است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم با توجه به ویژگی‌های ماده‌ی معمولی، تغییرات حجمی که تحت تأثیر یک موج طولی در بسامدهای معمولی رخ می‌دهد، بی‌دررو

است، نه همدم.

اکنون با بازگشت به معادله‌ی (۵-۱۵) برای سرعت یک موج طولی و تعریف $(-1/V)(\Delta V/\Delta P)$ به عنوان ضریب تراکم بازگشت‌پذیری در $\kappa_S^\dagger$ در نهایت خواهیم داشت

$$w^2 = \frac{1}{\rho \kappa_S} \quad (۵-۱۶)$$

ضریب تراکم بی‌دررو را می‌توان با استفاده از معادله‌ی (۵-۱۲) برای یک گاز کامل محاسبه کرد؛ به عبارتی

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\gamma P}$$

چون چگالی برابر است با

$$\rho = \frac{M}{V}$$

که M جرم مولی و v حجم مولی است، معادله‌ی (۵-۱۶) چنین می‌شود

$$w^2 = \frac{\gamma P v}{M}$$

یا

$$w^2 = \frac{\gamma R T}{M} \quad (۵-۱۷)$$

معادله‌ی (۵-۱۷) به ما امکان می‌دهد γ را با اندازه‌گیری‌های تجربی w و T محاسبه کنیم. مثلاً، سرعت صوت در هوای 0°C حدود 331 m/s است. بنابراین، با استفاده از مقادیر زیر

$$w = 331 \text{ m/s}$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$M = 0.029 \text{ kg/mol}$$

چنین به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{M w^2}{R T} \\ &= \frac{(0.029 \text{ kg/mol})(331 \text{ m/s})^2}{(8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(273 \text{ K})} \\ &= 1.40 \end{aligned}$$

[†]. ضریب تراکم معرفی شده در معادله‌ی (۲-۴) ضریب تراکم همدم است.

سرعت یک موج صوتی در گاز را می‌توان به طور تقریبی توسط لوله‌ی کونت^۱ اندازه‌گیری کرد. گاز به یک لوله‌ی استوانه‌ای فقط وارد می‌شود که یک سر آن بسته است و سر دیگر آن به یک پیستون متحرک مجهز است که می‌تواند موازی لوله به ارتعاش درآید. در لوله مقدار کمی گرد سبک وجود دارد. به‌ازای یک بسامد خاص، مکانی از پیستون را می‌توان یافت که در آن امواج ایستاده ایجاد می‌شود. تحت این شرایط، تل کوچکی از گرد در محل گره‌ها توده می‌شود. فاصله‌ی بین دو گره‌ی متوالی برابر با نصف طول موج، و سرعت امواج حاصل ضرب بسامد و طول موج است. مقادیر γ که با این روش مکانیکی به دست می‌آیند در توافق خوبی با مقادیری است که از اندازه‌گیری‌های ظرفیت گرمایی به دست آمده‌اند.

دقت بسیار بیشتر هنگامی حاصل می‌شود که لوله‌ی کونت را با یک تداخل‌سنج صوتی جایگزین کنیم که در یک سر آن یک چشمه‌ی موج از قبیل بلوری پیزوالکتریک و در سر دیگر آن یک گیرنده قرار گرفته است. هرگاه فاصله‌ی بین چشمه و گیرنده ثابت نگه داشته شود و بسامد تغییر یابد، تشدیدهای گوناگون متناظر با تعداد مختلف پادگره‌ها در نظر گرفته می‌شود. بسامد امواج تراکمی را می‌توان از بسامد شنیداری به بسامد فراشنیداری تغییر داد، ولی تصحیحات خطای ناشی از چسبندگی (ویسکوزیته)، رسانش گرمایی، و جذب لایه‌ی مرزی را باید لحاظ کرد.

معادله‌ی (۵-۱۷) را می‌توان برای تعیین ثابت مولی گاز R با رسم مربع سرعت صورت بر حسب تابعی از فشار به کار برد. در این صورت، در حد فشار صفر، که شرایط گاز کامل را تضمین می‌کند، معادله‌ی (۵-۱۷) چنین می‌شود

$$R = \frac{Mw^2}{\gamma T} \quad (5-18)$$

که در آن w^2 برون‌یابی مربع سرعت صوت در فشار صفر است. در سال ۱۹۸۴، ای.آر.کال‌کولا^۲ و همکارانش در آزمایشگاه ملی علوم فیزیکی^۳ در انگلستان از یک تداخل‌سنج صوتی که در تنها دمای تعریف شده، یعنی نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب در 273.16 K ، کار می‌کرد برای تعیین w^2 برای آرگون استفاده کردند که گازی تک‌اتمی با $\gamma = \frac{5}{3}$ است. کمیتی بین‌المللی داده‌ها برای علوم و تکنولوژی از مقدار $w^2 = 94.75675\text{ m}^2/\text{s}^2$ برای محاسبه‌ی مقدار جدید ثابت مولی گاز R در جدول ثابت‌های فیزیکی بنیادی سال ۱۹۸۶ خود استفاده کرد، یعنی R برابر با $8.314515\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ، با عدم قطعیتی برابر با $8/4$ بخش بر میلیون. تمام داده‌های قبلی، از جمله توصیه‌ی سال ۱۹۷۳ مبتنی بر اندازه‌گیری باتو/کاس^۴ که بر مبنای معادله‌ی (۵-۳) بود، در تعیین آخرین مقدار ثابت مولی گازها کنار گذاشته شد. خطاهایی سیستماتیک بر اثر وجود آب جذب شده در سطح محفظه‌ی گاز وارد شده بود، که نمی‌شد آن‌ها را در یک تحلیل خطا به حساب آورد.

1. Kundt

2. A.R.Coleclough

3. National Physical Laboratory

4. Batuecas

۵-۸ دیدگاه میکروسکوپی

باید تأکید کنیم دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک کاملاً میکروسکوپی است. دستگاه‌ها توسط ویژگی‌های مشاهدپذیر یا بزرگ - مقیاس خود توصیف می‌شوند. قانون اول ترمودینامیک، رابطه‌ای بین کمیت‌های فیزیکی اصلی کار، انرژی درونی، و گرما است. هرگاه قانون اول برای دسته‌ای از دستگاه‌ها به کار رود، رابطه‌ای کلی به دست می‌آید که برای هر عضوی از این دسته برقرار است، اما شامل هیچ کمیت یا ویژگی دستگاهی خاص نیست که آن را از عضوی دیگر متمایز سازد. مثلاً، معادله‌ی (۴-۱۳)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

برای تمام دستگاه‌های هیدروستاتیکی برقرار است، چه آن دستگاه جامد است، چه مایع، و چه گاز. این به ما امکان می‌دهد C_V یک دستگاه هیدروستاتیکی را محاسبه کنیم، مشروط بر آن‌که انرژی درونی را برحسب تابعی از T و V بشناسیم. گرمای منتقل شده در حین یک فرآیند هم‌حجم، معادله‌ی (۴-۱۶)، را که عبارت است از

$$Q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

در صورتی می‌توان محاسبه کرد که C_V دستگاه خاص مورد بررسی برحسب تابعی از T معلوم باشد. اما در ترمودینامیک کلاسیک چیزی وجود ندارد که اطلاعاتی با جزئیات کامل در مورد U یا C_V را در اختیار بگذارد.

مثالی دیگر از محدودیت ترمودینامیک کلاسیک، ناتوانی آن در ارائه‌ی معادله‌ی حالت برای هر دستگاه دلخواه است. برای آن‌که از هر معادله‌ی ترمودینامیکی‌ای استفاده کنیم که شامل T, V, P ، و مشتق‌های $(\partial P / \partial V)_T$ ، $(\partial V / \partial T)_P$ ، و $(\partial T / \partial P)_V$ است، باید یک معادله‌ی حالت داشته باشیم. مقادیر تجربی اغلب اوقات مفیدند، اما گاهی پیش می‌آید که نمی‌توان برخی از آزمایش‌های ضروری را انجام داد. اگر آزمایشی مثلاً بر روی اکسیژن انجام شود، فقط ثابت‌های عددی مربوط به معادله‌ی حالت اکسیژن به دست می‌آید و هیچ سرنخی در ارتباط با مقادیر این ثابت‌ها برای هر گاز دیگری به دست داده نمی‌شود.

برای به دست آوردن اطلاعاتی با جزئیات کامل در ارتباط با مختصات ترمودینامیکی و ویژگی‌های گرمایی دستگاه‌ها، بی‌آن‌که متوسل به اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی شویم، نیاز به محاسباتی مبتنی بر ویژگی‌ها و رفتار ذرات دستگاه داریم. در این مورد دو نظریه‌ی میکروسکوپی وجود دارد: یکی موسوم به نظریه‌ی جنبشی است، و دیگری مکانیک آماری. هر دو نظریه، با ذره‌ها، حرکت داخلی و خارجی آن‌ها، برخورد آن‌ها با یکدیگر و هر دیواره‌ی موجود، و نیروهای برهمکنش آن‌ها سروکار دارند. نظریه‌ی جنبشی به منظور محاسبه‌ی معادله‌ی حالت گازهای کامل، با استفاده از قوانین مکانیک و حساب احتمالات حرکت متوسط اتم‌ها و برخوردشان با دیواره‌ها و سایر اجسام می‌پردازد. مکانیک

آماري از پرداختن به جنبه‌های مکانیکی ذرات پرهیز می‌کند و تنها به جنبه‌های انرژی انبوهش^۱ یا هنگرد^۲ ذرات می‌پردازد. مکانیک آماری شدیداً متکی بر حساب احتمالات و مکانیک کوانتومی است. فقط حالت‌های تعادل را می‌توان بررسی کرد - اما به روشی یکسان و سراسر - به طوری که وقتی ترازهای انرژی اتم یا دستگاهی از اتم‌ها دانسته شود، یک برنامه‌ی محاسباتی معادله‌ی حالت، انرژی، و سایر تابع‌های ترمودینامیکی را نیز به دست می‌دهد.

در این فصل، خود را به بخش کوچکی از نظریه‌ی جنبشی گازهای کامل محدود می‌کنیم. مکانیک آماری در فصل ۱۲ ارائه خواهد شد.

۵-۹ نظریه‌ی جنبشی گازهای کامل

نظریه‌ی جنبشی گازهای نتیجه‌ای از کار آووگادرو^۳ و لوشمیت^۴ در اوایل قرن نوزدهم بود که تعداد اتم‌ها یا مولکول‌ها را در حجم مولی یک گاز محاسبه کردند. در یک کار چاپ نشده واترستون^۵ اذعان داشت که دما تابعی از حرکت ذرات یک گاز است، اما عموماً کرونیک^۶ را به عنوان مبدع نظریه‌ی جنبشی گازها در سال ۱۸۵۶ می‌دانند. فرمول‌بندی یک نظریه‌ی میکروسکوپی گازها، که محدود به گازهای تک‌اتمی خواهد بود، مبتنی بر چند فرض ساده‌کننده درباره‌ی رفتار اتم‌های گاز کامل است:

۱. هر نمونه‌ی کوچکی از گاز شامل تعداد بی‌شماری از N ذره است. برای هر نوع ماده‌ی شیمیایی، تمام اتم‌ها یکسان و بدون جنبش‌اند. اگر m جرم هر اتم باشد، آنگاه جرم کل mN است. اگر M نشان‌گر جرم مولی بر حسب کیلوگرم بر مول باشد (که قبلاً وزن اتمی یا وزن مولکولی نامیده می‌شد)، در آن صورت تعداد مول‌های n با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$n = \frac{mN}{M}$$

تعداد ذرات بر مول گاز، عدد آووگادرو N_A خوانده می‌شود، به طوری که

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{M}{m} = 6.0221 \times 10^{23} \frac{\text{ذره}}{\text{مول}}$$

چون یک مول گاز کامل در نقطه‌ی انجماد و در فشار جو متعارف حجمی برابر $22.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ را اشغال می‌کند، تقریباً 3×10^{19} اتم در حجم فقط 1 cm^3 ، 3×10^{16} اتم در یک میلی‌مترمکعب وجود دارد و حتی حجمی به کوچکی یک میکرومتر مکعب شامل 3×10^7 اتم است.

۲. فرض می‌شود اتم‌های گاز کامل شبیه کره‌های سخت کوچکی هستند که مدام در حرکت کاتوره‌ای هستند. در محدوده‌ی گستره‌ی دما و فشار یک گاز کامل، فاصله‌ی متوسط بین اتم‌های مجاور در مقایسه با اندازه‌ی یک اتم، بزرگ است. قطر یک اتم از مرتبه‌ی $2 \times 10^{-10} \text{ m}$ یا $3 \times 10^{-11} \text{ m}$ است.

1. aggregates
2. ensembles
3. Avogadro
4. Loschmidt
5. Waterston
6. Kronig

تحت شرایط متعارف، فاصله‌ی متوسط بین اتم‌ها حدود ۵۰ برابر قطرشان است.
۳. فرض می‌شود اتم‌های یک گاز کامل هیچ نیروی جاذبه یا دافعه‌ای بر اتم‌های دیگر وارد نمی‌کنند، به جز هنگامی که با یکدیگر و با یک دیواره برخورد می‌کنند. بنابراین بین برخوردها، آن‌ها حرکت مستقیم‌الخط یکنواختی دارند.

۴. بخشی از دیواره که اتم با آن برخورد می‌کند صاف در نظر گرفته می‌شود، و فرض می‌شود برخورد کاملاً کشسان است. اگر w سرعتی باشد که اتم با آن به دیواره می‌رسد، فقط مؤلفه‌ی قائم $w_{\perp}$ سرعت بر اثر برخورد با دیواره تغییر می‌کند، از $w_{\perp}$ به $-w_{\perp}$ ، یا با تغییر کل $w_{\perp}$ به $-w_{\perp}$.

۵. هرگاه هیچ میدان یا نیروی خارجی‌ای وجود نداشته باشد، اتم‌ها به طور یکنواختی در سرتاسر محفظه توزیع می‌شوند. چگالی عددی N/V ثابت فرض می‌شود، به طوری که در هر عنصر دیفرانسیلی کوچک به حجم dV تعداد dN اتم وجود دارد، که

$$dN = \frac{N}{V} dV$$

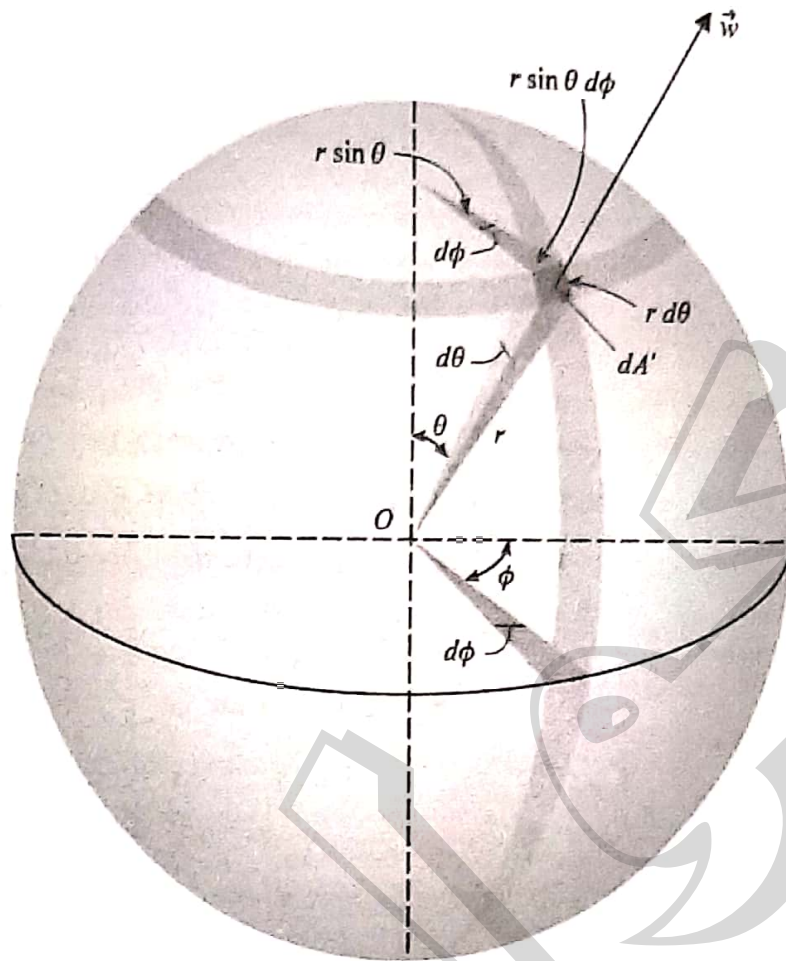
در نظریه‌ی انرژی جنبشی، برای عنصر بی‌نهایت کوچک dV باید همان شرایطی برقرار باشد که در ترمودینامیک برقرار است، یعنی در مقایسه با V کوچک باشد، اما آنقدر بزرگ نیز باشد که dN را عددی بزرگ سازد. مثلاً اگر یک حجم 1 cm^3 شامل 10^{19} اتم باشد، در این صورت یک-میلیونیوم یک سانتی‌متر مکعب هم شامل 10^{13} اتم است و هم شرط یک عنصر حجمی دیفرانسیلی را برآورده می‌کند.

۶. برای سرعت هر اتم هیچ جهتی بر جهت دیگر ترجیح ندارد، به طوری که در هر لحظه به همان تعداد اتم‌هایی که در یک جهت حرکت می‌کنند، اتم‌هایی در جهت دیگر نیز حرکت می‌کنند.

۷. همه‌ی اتم‌ها سرعت یکسانی ندارند. در هر لحظه تعدادی از اتم‌ها آهسته و تعدادی دیگر به سرعت حرکت می‌کنند، به طوری که گستره‌ی سرعت‌ها را می‌توان از صفر تا سرعت نور در نظر گرفت. چون اغلب سرعت‌های اتمی بسیار کمتر از سرعت نور هستند، هیچ خطایی در انتگرال‌گیری سرعت از ۰ تا ∞ وارد نمی‌شود. اگر dN_w تعداد اتم‌هایی را مشخص کند که سرعت آن‌ها بین w و $w + dw$ است، فرض می‌شود که dN_w در حالت تعادل ثابت باقی می‌ماند، با وجود این که اتم‌ها دائماً در حال برخوردند و سرعت‌هایشان مدام تغییر می‌کند.

چون بردارهای سرعت اتم‌های گاز هیچ جهت قابل ترجیحی ندارند، بردار سرعت دلخواه $\vec{w}$ را در نظر بگیرید که جهت آن از نقطه‌ی O در شکل ۵-۹ تا عنصر سطحی dA' است. مهم است بدانیم چه تعداد از اتم‌ها دارای بردارهای سرعت در حوالی $\vec{w}$ هستند. محاسبه‌ی این کمیت نیاز به مفهوم زاویه‌ی فضایی دارد. با در نظر گرفتن O به عنوان مبدا مختصات قطبی r ، θ ، و ϕ ، کره‌ای به شعاع r بنا می‌کنیم. مساحت dA' روی سطح این کره که با دو دایره با اختلاف عرضی $d\theta$ و دو دایره با اختلاف عرضی $d\phi$ تشکیل می‌شود، بزرگی زیر را دارد

$$dA' = (r d\theta)(r \sin \theta d\phi)$$



شکل ۹-۵ زاویه‌ی فضایی $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$

زاویه‌ی فضایی $d\Omega$ ، که با خطوط پخش شده از O و منتهی به لبه‌ی dA' تشکیل شده است، چنین تعریف می‌شود

$$d\Omega = \frac{dA'}{r^2} = \frac{(r d\theta)(r \sin \theta d\phi)}{r^2}$$

یا

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi \quad (۱۹-۵)$$

چون بزرگ‌ترین مساحت روی سطح کره، مساحت کل $4\pi r^2$ کره است، زاویه‌ی فضایی بیشینه برابر 4π استرادیان (sr) است.

کسری از اتم‌ها با بردارهای سرعت در حول و حوش $\vec{w}$ ، سرعت‌هایی بین w و $w + dw$ و جهت‌هایی درون زاویه‌ی فضایی $d\Omega$ حول $\vec{w}$ خواهند داشت. اگر dN_w تعداد اتم‌ها با سرعت‌های بین w و $w + dw$ باشد، آن‌گاه کسری از این اتم‌ها که جهت آن‌ها درون زاویه‌ی فضایی $d\Omega$ قرار دارد برابر $d\Omega / 4\pi$ می‌شود، به طوری که تعداد اتم‌های موجود درون گستره‌ی سرعت dw ، در گستره‌ی $d\theta$ از θ و گستره‌ی $d\phi$ از ϕ چنین داده می‌شود

$$d^3 N_{w,\theta,\phi} = dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (20-5)$$

معادله‌ای که حاکی از این حقیقت است که سرعت‌های اتمی هیچ جهت قابل ترجیحی ندارند. اکنون این گروه از اتم‌ها را در نظر بگیرید که به مساحت کوچک dA از دیواره‌ی محفظه نزدیک می‌شوند. بسیاری از این اتم‌ها در طی مسیر خود دچار برخوردهایی می‌شوند، اما اگر ما فقط اعضای از این گروه را در نظر بگیریم که در درون استوانه‌ای قرار دارند که طول یال آن $w dt$ است (شکل ۵-۱۰) که dt چنان بازه‌ی زمانی کوتاهی است که در آن هیچ برخوردی رخ نمی‌دهد، آن‌گاه همه‌ی $d^3 N_{w,\theta,\phi}$ اتم‌های درون این استوانه با dA برخورد خواهند کرد. حجم dV ی این استوانه برابر است با

$$dV = w dt \cos \theta dA \quad (21-5)$$

و اگر V حجم کل محفظه باشد، فقط کسر dV/V این اتم‌ها در درون استوانه خواهند بود. بنابراین تعداد اتم‌ها (در گستره‌ی سرعت dw ؛ گستره‌ی $d\theta$ از θ ؛ گستره‌ی $d\phi$ از ϕ) که در مدت زمان dt یا dA برخورد می‌کنند چنین بیان می‌شود

$$d^3 N_{w,\theta,\phi} \frac{dV}{V} = \text{تعداد اتم‌های } w, \theta, \phi \text{ که در مدت } dt \text{ با } dA \text{ برخورد می‌کنند} \quad (22-5)$$

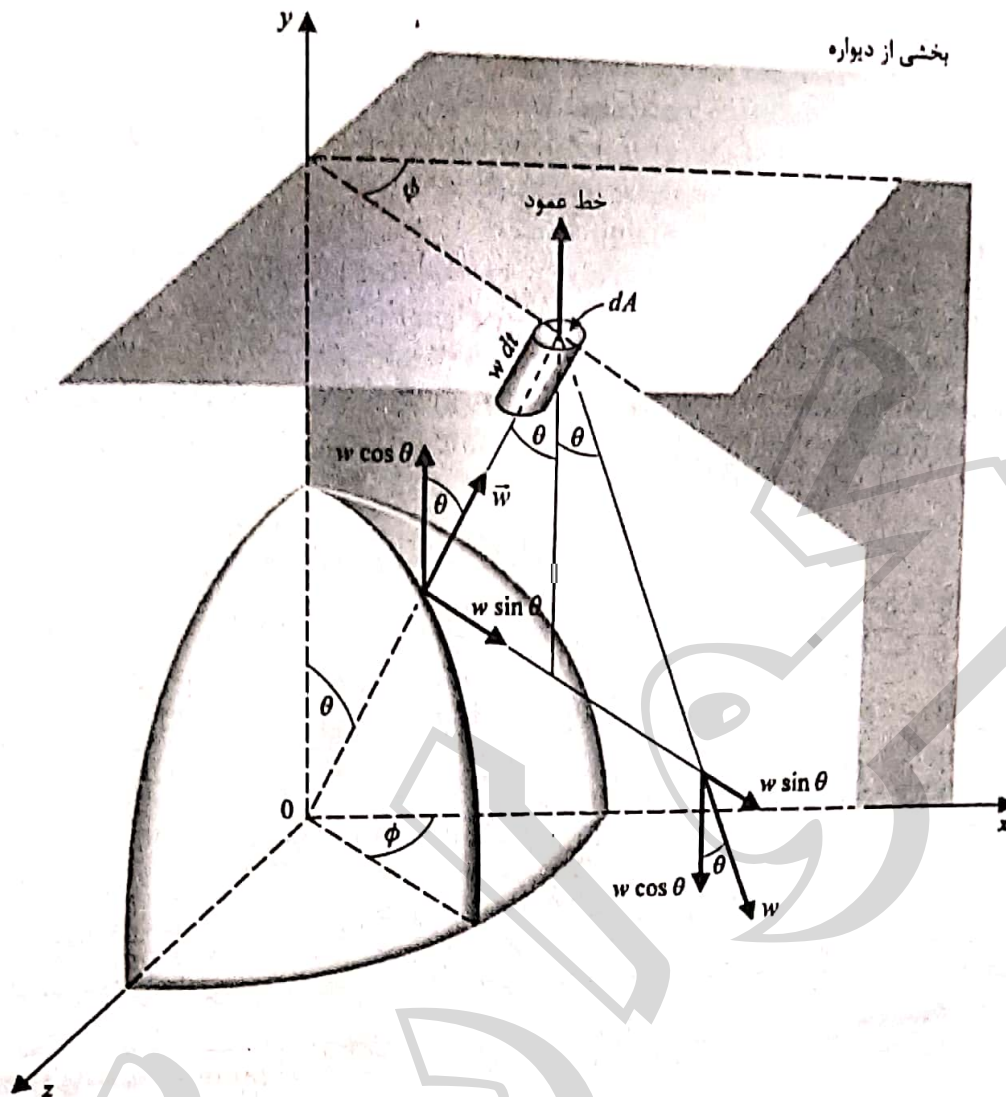
که حاکی از این حقیقت است که اتم‌ها هیچ مکان قابل ترجیحی ندارند. بنا به فرض‌های اساسی خود، یک برخورد اتمی، برخوردی کاملاً کشسان است. بنابراین نتیجه می‌گیریم اتمی که با سرعت w در جهتی حرکت می‌کند که با خط عمود بر دیواره زاویه‌ی θ می‌سازد فقط دستخوش تغییری در مؤلفه‌ی قائم سرعت خود خواهد شد، که این در شکل ۵-۱۰ نشان داده شده است. افزون بر این، نتیجه می‌شود که تغییر کل تکانه در هر برخورد برابر است با

$$\text{تغییر تکانه در هر برخورد} = -2mv \cos \theta \quad (23-5)$$

$$\begin{aligned} \text{تغییر تکانه در هر برخورد} &= \left[\begin{array}{c} \text{کسری از این اتم‌ها که} \\ \text{در مدت زمان } dt \text{ با } dA \\ \text{برخورد می‌کنند} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{تعداد اتم‌های با} \\ \text{سرعت } w \text{ در} \\ \text{زاویه‌ی فضایی } \Omega \end{array} \right] \\ &= \left(dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{dV}{V} \right) (-2mv \cos \theta) \\ &= \left(\frac{dN_w}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \right) \left(\frac{1}{V} w dt \cos \theta dA \right) (-2mw \cos \theta) \end{aligned}$$

$$[\text{معادله (۲۳-۵)}] [\text{معادله (۲۱-۵)}] [\text{معادله (۱۹-۵)}]$$

تغییر تکانه در واحد زمان در واحد سطح ناشی از برخوردهای حاصل از همه‌ی جهت‌ها، فشار dP_w است که از دیواره به dN_w اتم‌های گاز وارد می‌شود. با معکوس کردن علامت تغییر تکانه، به فشار dP_w حاصل از dN_w اتم بردیواره می‌رسیم:



شکل ۵-۱۰ تمام اتم‌های موجود در استوانه‌ای به طول $w dt$ تحت زاویه‌ی θ نسبت به خط عمود به سطح dA برخورد می‌کنند. مؤلفه‌ی قائم سرعت $w \cos \theta$ معکوس می‌شود، اما مؤلفه‌ی موازی سرعت $w \sin \theta$ بدون تغییر باقی می‌ماند.

$$dP_w = mw^2 \frac{dN_w}{V} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) \quad (۲۴-۵)$$

از کمیت داخل پرانتز می‌توان انتگرال گرفت و بلافاصله دریافت که برابر $\frac{1}{3}$ می‌شود، و در نتیجه فشار کل ناشی از اتم‌ها با تمام سرعت‌هایشان با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$PV = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} w^2 dN_w$$

متوسط مربع سرعت‌های اتمی $\langle w^2 \rangle$ چنین تعریف می‌شود

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} w^2 dN_w \quad (۲۵-۵)$$

بنابراین داریم

$$PV = \frac{Nm}{3} \langle w^2 \rangle$$

از دیدگاه ماکروسکوپی، که در ابتدای این فصل به آن پرداختیم، دریافتیم که معادله‌ی حالت تجربی گازهای کامل با معادله‌ی (۴-۵) داده می‌شود

$$PV = nRT$$

از دیدگاه میکروسکوپی نظریه‌ی جنبشی گازهای کامل، به معادله‌ی (۵-۲۶) رسیدیم. مقایسه‌ی بین این دو معادله به رابطه‌ی زیر می‌انجامد

$$\frac{Nm}{3} \langle w^2 \rangle = nRT$$

انرژی جنبشی متوسط اتم‌های گاز برابر $\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle$ است. با حل آن برای T ، خواهیم داشت

$$T = \frac{2N}{3nR} \left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \right) \quad (۵-۲۷)$$

معادله‌ی (۵-۲۷) تعبیری از دما را مبتنی بر نظریه‌ی جنبشی ارائه می‌کند: دما متناسب با انرژی جنبشی متوسط اتم‌ها در گاز کامل است.

در نظریه‌ی جنبشی، فرق بر آن است که اتم‌ها مانند ذرات بدون برهم‌کنش رفتار می‌کنند و بنابراین می‌توان انرژی پتانسیل برهم‌کنش آن‌ها را نادیده گرفت. تنها نوعی از انرژی که این ذرات می‌توانند دارا باشند، انرژی جنبشی انتقالی است. مثلاً آن‌ها نمی‌توانند انرژی‌های چرخشی یا ارتعاشی داشته باشند. بنابراین، انرژی درونی U ی گاز کامل تک‌اتمی مجموع انرژی‌های جنبشی همه‌ی این اتم‌ها است:

$$U = \sum_j \frac{1}{2} m w_j^2 = N \left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \right)$$

اگر از معادله‌ی (۵-۲۷) برای جایگزینی انرژی جنبشی استفاده کنیم، به رابطه‌ای برای انرژی درونی یک گاز کامل تک‌اتمی می‌رسیم:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (۵-۲۸)$$

تعبیر معادله‌ی (۵-۲۸) این است که انرژی درونی یک گاز کامل تک‌اتمی، که از نظریه‌ی جنبشی گازها محاسبه شده است، فقط متناسب با دمای ترمودینامیکی T است، که این در توافق با نتایج آزمایشگاهی است که در معادله‌ی (۵-۷) بیان شده است. در نظریه‌ی جنبشی گازها، مفهوم دما اساساً یک عنصر بیگانه است، زیرا در واقع، تک‌اتم‌ها صرفاً با سرعتشان مشخص می‌شوند. اما این حکایت از آن دارد که باید دمای T ی گاز کامل را برحسب میانگین انرژی جنبشی تعریف کرد. اهمیت معادله‌ی (۵-۲۸) در این است که از قوانین فیزیک و حساب آمار و احتمالات به دست آمده است، به جای آن‌که براساس داده‌های آزمایشگاهی فرمول‌بندی شده باشد.

یک نتیجه از معادله‌ی (۵-۲۸)، آن است که تابع محاسبه شده‌ی صریحی برای $U(T)$ یک گاز تک‌اتمی کامل وجود دارد. اکنون می‌توانیم C_V را از معادله‌ی (۴-۱۳) محاسبه کنیم که به $C_V = \frac{3}{2}nR$ می‌انجامد، یعنی C_V مستقل از دما است. از معادله‌ی (۵-۹) درمی‌یابیم C_P نیز مستقل از دما است، و برای یک گاز یک‌اتمی $C_P = \frac{5}{2}nR$.

معادله‌ی (۵-۲۸) را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی تعداد ذره‌ها بر مول، $n = N / N_A$ ، که در آن N_A عدد آوودگادرو است، بازنویسی کرد. به عبارتی با

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

که در آن k ثابت بولتزمن است، خواهیم داشت

$$U = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} RT = \frac{3}{2} NkT$$

بنابراین، معادله‌ی (۵-۲۷) را می‌توانیم برای جنبشی متوسط بر ذره چنین بنویسیم:

$$\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (۵-۲۹)$$

در این محاسبه، انرژی متوسط بر اتم، $\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle$ ، تماماً انرژی جنبشی انتقالی است. این تنها نوعی از انرژی است که یک اتم کروی سخت، که تحت تأثیر اتم‌های مجاور یا میدان‌ها نیست، می‌تواند داشته باشد. بنابراین، خود را صرفاً به گازهای تک‌اتمی محدود می‌کنیم. مولکول‌های دو اتمی و چند اتمی می‌توانند چرخش و ارتعاش نیز داشته باشند و بنابراین می‌توان انتظار داشت که انرژی‌های چرخشی و ارتعاشی نیز داشته باشند، با وجود این که هیچ نیرویی بین مولکول‌های برهم‌کنش‌کننده وجود ندارد. در این جا خوب است نمادهایی که در بررسی نظریه‌ی جنبشی به کار بردیم را با نمادهای مورد استفاده در ترمودینامیک مقایسه کنیم. این مقایسه در جدول ۵-۴ نشان داده شده است. معادله‌ی حالت برای گاز تک‌اتمی به شکل ساده‌ای است، یعنی

$$PV = nKT \quad (۵-۳۰)$$

البته، فرض‌های سخت‌گیرانه‌ی مبنی بر این که اتم‌ها جرم نقطه‌ای دارند و بدون برهم‌کنش‌اند در قدیمی‌ترین نوع نظریه‌ی جنبشی گازها، به عنوان نقایصی در بحث گازهای واقعی مطرح شد. بنابراین در سال ۱۸۸۱، وان در والس معادله‌ی حالتی را پیشنهاد کرد در آن حجم متناهی خود اتم‌ها و برهم‌کنش‌های بین آن‌ها به حساب آمده بود:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

که در آن a ثابتی برای به حساب آوردن نیروهای بین اتم‌ها است که به کاهش مقدار اندازه‌گیری شده‌ی

P می‌انجامد، و b ثابتی برای به حساب آوردن حجم اشغال شده توسط خود اتم‌ها در داخل دستگاهی به حجم V است.

نظریه‌ی جنبشی	ترمودینامیک
m = جرم ذره	m = جرم دستگاه
N = تعداد ذرات	n = تعداد مول‌ها
$N/n = N_A$ = ذره بر مول (عدد آووگادرو)	$m/n = M$ = جرم بر مول (وزن مولی؛ جرم مولی)
$R/N_A = k$ = ثابت بولتزمان	R = ثابت مولی گاز
V = حجم	V = حجم
N/V = چگالی عددی	$m/V = \rho$ = چگالی جرمی

مسئله‌ها

۱-۵ جریان از هوا با تندی w حرکت می‌کند. فرض کنید هوایی به جرم m به طور بی‌دررو توسط یک مانع متوقف می‌شود.

(الف) ثابت کنید افزایش دمای این جرم از هوا با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\Delta T = \frac{w^2 M}{5R}$$

که در آن M جرم مولی هوا است.

(ب) وقتی $w = 600 \text{ miles/h}$ است، ΔT را محاسبه کنید.

(پ) معادله‌ی قسمت (الف) را برای شهاب‌سنگی که با سرعت 20 miles/s از میان جو ساکنی عبور می‌کند، به کار بگیرید. چه رخ خواهد داد؟

۲-۵ مخزن قائمی به طول بیشتر از 0.76 m از سر بالای خود توسط پیستون بدون اصطکاکی با وزن ناچیز کاملاً بسته شده است. هوای درون استوانه در فشار مطلق $1 \text{ atm} (101,325 \text{ Pa})$ قرار دارد. پیستون با ریختن جیوه بر روی آن به آرامی پایین می‌رود، به طوری که دمای هوا ثابت باقی می‌ماند. ارتفاع ستون هوا، وقتی جیوه شروع به سرریز شدن از بالای استوانه می‌کند، چقدر است؟

۳-۵ با ریختن جیوه به انتهای باز یک لوله‌ی شیشه‌ای L شکل که از سر کوتاه خود بسته شده است، هوا در این سر لوله محبوس می‌شود. چقدر جیوه می‌توان به داخل لوله ریخت، پیش از آن‌که سرریز شود؟ فرض کنید هوا مانند یک گاز کامل عمل می‌کند. طول بازوهای بلند و کوتاه لوله به ترتیب 1 m و 0.5 m هستند، و از اثرهای ناشی از خمیدگی پایین لوله می‌توان چشم‌پوشی کرد. فشار جو را 76 cm Hg در نظر بگیرید.

۴-۵ یک لیوان بزرگ استوانه‌ای به ارتفاع 15 cm و سطح مقطع 35 cm^2 حاوی آب تا ارتفاع 10 cm است. کارتی را بالای لیوان می‌گذاریم و در حالی که لیوان را برمی‌گردانیم، آن را هم‌چنان نگه می‌داریم. وقتی دست اتکای خود را از کارت برداریم، با فرض آن‌که وزن کارت قابل چشم‌پوشی

باشد، چه جرمی از آب باید از لیوان خارج شود تا بقیه‌ی آب در لیوان باقی بماند؟ (هشدار: این کار را روی سینک ظرف‌شویی انجام دهید.)

۵-۵ دو حباب شیشه‌ای حاوی هوا، که حجم یکی سه برابر دیگری است، با لوله‌ای به حجم ناچیز به هم متصل شده‌اند و در ابتدا دمای یکسانی دارند. هوای داخل حباب بزرگ‌تر تا چه دمایی باید افزایش یابد تا فشار دو برابر گردد؟ رسانش گرما از طریق هوای داخل لوله‌ی رابط را نادیده بگیرید.

۶-۵ معادله‌های زیر را به شکل

$$Pv = RT(1 + BP + CP^2 + \dots)$$

بسط دهید و ضریب ویرال دوم B را در هر مورد تعیین کنید:

(الف) (معادله‌ی حالت وان‌در‌والس) $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$

(ب) (معادله‌ی حالت دیتریچی^۱) $\left(Pe^{a/RTv}\right)(v-b) = RT$

(پ) (معادله‌ی حالت برتلولت^۲) $\left(P + \frac{a}{v^2T}\right)(v-b) = RT$

(ت) (معادله‌ی کلاسیوس) $\left[P + \frac{a}{(v+c)^2T}\right](v-b) = RT$

(ث) (نوع دیگری از بسط ویرال) $Pv = RT\left(1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} + \dots\right)$

۷-۵ گاز کاملی در استوانه‌ای قرار دارد که مجهز به پیستون بدون نشت و بدون اصطکاکی با مساحت مقطع A است. هرگاه فشار در فشار جو P باشد، رخ پیستون به فاصله‌ی l از انتهاب بسته‌ی استوانه قرار دارد. با حرکت پیستون به اندازه‌ی مساحت x ، گاز متراکم می‌گردد. ثابت فنر F/x را برای گاز (الف) تحت شرایط همدمای و (ب) تحت شرایط بی‌دررو محاسبه کنید. (پ) یک بالشتک گازی از چه لحاظ بر یک فنر فلزی ترجیح دارد؟ (ت) با استفاده از معادله‌ی (۴-۱۴) نشان دهید که برای گازهای کامل $C_P - C_V = nR$ است.

۸-۵ دمای یک گاز کامل در لوله‌ای بسیار کوتاه 0 با مساحت مقطع ثابت، به طور خطی از یک سر لوله $(x=0)$ تا سر دیگر آن $(x=L)$ طبق معادله‌ی زیر تغییر می‌کند

$$T = T_1 + \frac{T_L - T_1}{L}x$$

اگر حجم لوله V و فشار P در سرتاسر لوله یکنواخت باشد، نشان دهید که معادله‌ی حالت برای n مول گاز با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$PV = nR \frac{T_L - T_1}{\ln(T_L/T_1)}$$

1. Dieterici
2. Berthelot

نشان دهید، هرگاه $T_L = T_i = T_f = T$ باشد، این معادله‌ی حالت به معادله‌ی مشهور $PV = nRT$ تبدیل می‌شود.

۹-۵ ثابت کنید کار انجام شده توسط یک گاز کامل با ظرفیت‌های گرمایی ثابت در حین یک انبساط ایستوار بی‌دررو برابر است با

$$W = -C_V (T_i - T_f) \quad (\text{الف})$$

$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} \quad (\text{ب})$$

$$W = \frac{P_f V_f}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (\text{ت})$$

۱۰-۵ (الف) نشان دهید که گرمای منتقل شده در حین یک فرآیند بی‌نهایت کوچک ایستوار یک گاز کامل را می‌توان چنین نوشت

$$dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} P dV$$

با به کار بردن این معادله برای یک فرآیند بی‌دررو، نشان دهید: ثابت PV^γ است.

(ب) یک گاز کامل به جسم 0.05 ft^3 و فشار 120 lb/in^2 کاهش پیدا کند. با فرض آن‌که γ در مقدار $1/4$ ثابت باقی بماند، حجم نهایی و کار را محاسبه کنید.

۱۱-۵ (الف) فرمول زیر را برای یک فرآیند ایستوار بی‌درروی گازی کامل، با فرض ثابت بودن γ ، به دست آورید:

$$TV^{\gamma-1} = \text{ثابت}$$

(ب) در حدود 0.1 ms پس از انفجار یک بمب شکافت هسته‌ای 20 کیلو تنی، "گوی آتشی" از کره‌ای از گاز به شعاع حدود 40 ft و دمای یکنواخت $300,000 \text{ K}$ تشکیل می‌شود. با در نظر گرفتن چند فرض تقریبی، شعاع این گوی در دمای 3000 K را تخمین بزنید.

۱۲-۵ (الف) فرمول زیر را برای یک فرآیند ایستوار بی‌درروی گازی کامل، با فرض ثابت بودن γ ، به دست آورید

$$\frac{T}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{ثابت}$$

(ب) هلیوم $\left(\gamma = \frac{5}{3} \right)$ در 300 K و فشار 1 atm به طور ایستوار و بی‌دررو تا فشار 5 atm متراکم می‌شود. با فرض آن‌که هلیوم مانند یک گاز کامل رفتار کند، دمای نهایی را محاسبه کنید.

۱۳-۵ استوانه‌ی افقی قائمی شامل یک پیستون نارسانای بدون اصطکاک است. در هر طرف این پیستون، 54 لیتر گاز کامل خنثی ثابت تک اتمی در فشار 1 atm و دمای 273 K قرار داد. گرما به آرامی به گاز سمت چپ داده می‌شود تا این‌که پیستون گاز سمت راست را تا $7/59 \text{ atm}$

متراکم سازد.

(الف) چقدر کار روی گاز سمت راست انجام شده است؟

(ب) دمای نهایی گاز سمت راست چقدر است؟

(پ) دمای نهایی گاز سمت چپ چقدر است؟

(ت) چقدر گرما به گاز سمت چپ افزوده شده بود؟

۱۴-۵ یک بطری تخلیه شده از هوا با دیواره‌های نارسا از طریق یک شیر اتصال به یک منبع گاز بزرگ متصل شده است، که در فشار P_i و دمای T_i قرار دارد. شیر به آرامی باز می‌شود، و هلیوم به بطری جریان می‌یابد تا این که فشار داخل بطری برابر P_f شود. با فرض این که هلیوم مانند گازی کامل با ظرفیت‌های گرمایی ثابت رفتار می‌کند، نشان دهید که دمای نهایی هلیوم در بطری برابر با γT_i است.

۱۵-۵ اتاقک عایق‌بندی شده‌ای با دیواره‌های ضخیم شامل n_i مول هلیوم در دمای P_i است. اتاقک از طریق یک شیر اتصال به یک محفظه‌ی بزرگ و تقریباً خالی از هلیوم متصل شده است که در فشار ثابت P_f ، بسیار نزدیک به فشار جو، قرار دارد. شیر به آرامی باز می‌شود، و هلیوم به آهستگی و به طور بی‌دررو به محفظه جریان می‌یابد تا این که فشار دو طرف شیر برابر شوند. با فرض این که هلیوم مانند یک گاز کامل با ظرفیت‌های گرمایی ثابت عمل کند، نشان دهید

(الف) دمای نهایی گاز داخل اتاقک برابر است با

$$T_f = T_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

(ب) تعداد مول‌های گاز باقی مانده در اتاقک برابر است با

$$n_f = n_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{1/\gamma}$$

(پ) دمای نهایی گاز در محفظه برابر است با

$$T_f = \frac{T_i}{\gamma} \frac{1 - P_f/P_i}{1 - (P_f/P_i)^{1/\gamma}}$$

(راهنمایی: مسئله‌ی ۴-۹ را ببینید.)

۱۶-۵ (الف) اگر y ارتفاع بالای سطح دریا باشد، نشان دهید که کاهش فشار جو ناشی از افزایش dy با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dy$$

که در آن M جرم مولی هوا، g شتاب گرانی، و T دما در ارتفاع y است.

(ب) اگر کاهش فشار در قسمت (الف) ناشی از انبساط بی‌دررو باشد، نشان دهید

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

(پ) با استفاده از قسمت‌های (الف) و (ب)، و به کار بردن داده‌های عددی از بخش ۵-۷، dT/dy را برحسب کلوین بر کیلومتر محاسبه کنید.

۱۷-۵ یک گلوله‌ی فولادی به جرم 10 g در لوله‌ی با مساحت مقطع 1 cm^2 یک دستگاه آزمایش روخهاردت قرار داده می‌شود. لوله به ظرف هوا که گنجایش آن 5 لیتر است و در فشار هوای 76 cm Hg قرار دارد، متصل شده است.

(الف) دوره‌ی تناوب ارتعاش گلوله چقدر است؟

(ب) اگر گلوله ابتدا در مکانی نگه داشته شود که در آن فشار گاز دقیقاً برابر فشار جو است و سپس رها شود، پیش از آن که شروع به بالا آمدن کند، چه مسافتی را خواهد پیمود؟

۱۸-۵ دستگاه روخهاردتی به حجم 5270 cm^3 حاوی گاز کربن دی‌اکسید است. گلوله‌ای به جرم $16/65\text{ g}$ که در لوله‌ی با سطح مقطع $2/01\text{ cm}^2$ قرار داده شده است، با دوره‌ی تناوب $0/834\text{ s}$ ارتعاش می‌کند. وقتی جوسنج عدد $72/3\text{ cm}$ را نشان می‌دهد، γ چقدر است؟

۱۹-۵ درون یک لوله‌ی U شکل که هردو سرش باز است، آنقدر جیوه ریخته می‌شود تا این که طول کل جیوه h بشود.

(الف) اگر سطح جیوه در یک طرف لوله به پایین فشرده شود و به جیوه امکان داده شود که با دامنه‌ای کوچک نوسان کند، نشان دهید با چشم‌پوشی از اصطکاک دوره‌ی تناوب τ_1 با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$\tau_1 = 2\pi \sqrt{\frac{h}{2g}}$$

(ب) سپس یک سر لوله‌ی U شکل بسته می‌شود به طوری که طول ستون هوای مجبوس شده L گردد، و دوباره جیوه به نوسان واداشته می‌شود. با فرض نادیده انگاشتن اصطکاک و کامل بودن هوا، و این که تغییرات حجم بی‌دررو باشد، نشان دهید که دوره‌ی تناوب τ_2 اکنون چنین می‌شود

$$\tau_2 = 2\pi \sqrt{\frac{h}{2g + \gamma h g / L}}$$

که در آن h ارتفاع ستون جوسنج است.

(پ) نشان دهید

$$\gamma = \frac{2L}{h} \left(\frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} - 1 \right)$$

۲۰-۵ ثابت کنید رابطه‌ی سرعت موج طولی در یک گاز کامل را می‌توان چنین نوشت

$$w = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S}$$

۲۱-۵ سرعت یک موج طولی در گاز آرگون، در دمای 293 K چقدر است؟

۲۲-۵ یک موج ایستاده با بسامد 1100 Hz در ستونی از متان در 293 K ، گره‌هایی ایجاد می‌کند که به

فاصله‌ی ۲۰ cm از هم هستند. γ چقدر است؟
 ۲۳-۵ سرعت یک موج طولی در مخلوطی از گازهای هلیوم و نئون در دمای ۳۰۰ K برابر ۷۵۸ m/s به دست آمده است. ترکیب گازها در این مخلوط چگونه است؟
 ۲۴-۵ جرم مولی ی‌د برابر ۱۲۷ g است. یک موج ایستاده در بخار ی‌د در دمای ۴۰۰ K گره‌هایی ایجاد می‌کند که وقتی بسامد برابر ۱۰۰۰ Hz است به فاصله‌ی ۶۷۷ cm از هم قرار دارند. آیا بخار ی‌د، تک‌اتمی است یا دو اتمی؟

۲۵-۵ یک لوله‌ی شیشه‌ای دو سر باز با مقطع یکنواخت را به شکل یک L درمی‌آوریم. یک بازوی لوله را در مایعی با چگالی ρ فرو می‌بریم، و بازوی دیگر به طول l در هوا به صورت افقی باقی می‌ماند. لوله با سرعت زاویه‌ای ثابت ω حول محور بازوی قائم چرخانده می‌شود. ثابت کنید ارتفاع مایع در بازوی قائم بالا می‌رود برابر است با

$$y = \frac{P(1 - e^{-\omega^2 l^2 M / 2RT})}{g\rho}$$

که در آن P فشار جو، M جرم مولی هوا، و g شتاب گرانی است.
 ۲۶-۵ یک مول از یک گاز پارامغناطیسی کامل از قانون کوری، با ثابت کوری C_C ، پیروی می‌کند. فرض کنید انرژی درونی U فقط تابعی از T است، به طوری که $dU = C_{V,m} dT$ ، که در آن $C_{V,m}$ یک ظرفیت گرمایی ثابت است.

(الف) نشان دهید معادله‌ی رسته‌ای از سطوح بی‌دررو عبارت است از

$$\frac{C_{V,m}}{nR} \ln T + \ln V = \frac{\mu, m^2}{2nRC_C} + \ln A$$

که در آن A ثابتی برای یک تک‌سطح [بی‌دررو] است.

(ب) یکی از این سطوح را بر یک نمودار TV رسم کنید.

۲۷-۵ تعریف سرعت میانگین یک ذره در گازی کامل عبارت است از

$$\langle w \rangle = \frac{\sum_j w_j}{N}$$

ثابت کنید تعداد ذراتی که در واحد زمان به واحد سطح دیواره‌ی محفظه برخورد می‌کند برابر است با

$$\frac{N \langle w \rangle}{4V}$$

۲۸-۵ سرعت ریشه‌ی میانگین مجذوری w_{rms} به صورت $\sqrt{\langle w^2 \rangle}$ تعریف می‌شود. نشان دهید

$$w_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (\text{الف})$$

$$w_{rms} = \left(\sqrt{3/\gamma} \right) \text{ضربدر} \quad (\text{ب})$$

قانون دوم ترمودینامیک

۶-۱ تبدیل کار به گرما و برعکس

هرگاه دو سنگ در زیر آب به یکدیگر مالش داده شوند، کار انجام شده در برابر نیروی اصطکاک به انرژی درونی تبدیل می‌شود که می‌کوشد دمای سنگ‌ها را افزایش دهد. ولی به محض این‌که دمای سنگ‌ها از دمای آب اطراف آن‌ها بالاتر برود، گرمایش آب شروع می‌شود. اگر جرم آب به حد کافی زیاد باشد، در آن صورت هیچ افزایش دمای قابل توجهی رخ نخواهد داد، و همان‌طور که در بخش ۴-۱۰ توضیح داده شد، آب را می‌توان به عنوان یک منبع گرما در نظر گرفت. چون حالت سنگ‌ها در انتهای این فرآیند همچون ابتدای آن است، نتیجه‌ی نهایی این فرآیند صرفاً تبدیل کار مکانیکی به گرما است. به همین ترتیب، هرگاه جریان الکتریکی در یک مقاومت فروخته درآبی جاری یا آبی با جرم بسیار زیاد برقرار شود، تبدیل کار الکتریکی به گرما وجود خواهد داشت، بی‌آن‌که تغییری در مختصات ترمودینامیکی سیم رخ دهد. در حالت کلی، کار W از هر نوعی می‌تواند روی دستگاهی که در تماس با یک منبع است انجام شود و بی‌آن‌که دستگاه تغییر حالت دهد، موجب خروج گرمای Q از دستگاه شود. دستگاه صرفاً به عنوان یک واسطه عمل می‌کند. از قانون اول ترمودینامیک واضح است که کار برابر با گرما است $W = Q$ ؛ به عبارت دیگر، تبدیل کار به گرما به طور صددرصد انجام می‌گیرد. وانگهی، این تبدیل می‌تواند به طور نامحدود ادامه یابد.

برای مطالعه‌ی فرآیند معکوس، یعنی تبدیل گرما به کار، باید یک فرآیند یا رشته‌ای از فرآیندها داشته باشیم که از طریق آن‌ها بتوان چنین تبدیلی را به طور نامحدود ادامه داد، بی‌آن‌که هیچ تغییری در حالت دستگاه رخ دهد. در نگاه اول، ممکن است این‌طور به نظر برسد که فرآیند همدمای یک گاز کامل را می‌توان به عنوان فرآیندی مناسب برای بحث تبدیل گرما به کار در نظر گرفت. در این فرآیند، هیچ تغییر انرژی درونی‌ای نداریم، زیرا دما ثابت باقی می‌ماند، و بنابراین $Q = W$ است و یا گرما کاملاً به کار تبدیل می‌شود. ولی در این فرآیند حالت گاز تغییر می‌کند. حجم زیاد می‌شود و فشار کاهش می‌یابد تا این‌که به فشار جو برسد، که در این نقطه فرآیند متوقف می‌شود. بنابراین، فرآیند انبساط همدمای را نمی‌توان به طور نامحدود ادامه داد.

آنچه که لازم است رشته‌ای از فرآیندهایی است که دستگاه را به حالت اولیه‌ی خود بازمی‌گرداند،

یعنی به یک چرخه نیاز است. هریک از فرآیندهایی که یک چرخه را تشکیل می‌دهند شامل انجام کار یا جریانی از گرما بین دستگاه و محیط آن است، که متشکل از منبع گرمایی در دمایی بالاتر از دمای دستگاه (یک "منبع دما- بالا") و منبع گرمایی در دمایی پایین‌تر از دمای دستگاه (یک "منبع دما- پایین") است. برای یک چرخه‌ی کامل، موارد زیر را در نظر بگیرید

نماد $|Q_H|$ دمای مبادله شده بین منبع دما- بالا و دستگاه را نشان می‌دهد.

نماد $|Q_L|$ دمای مبادله شده بین منبع دما- پایین و دستگاه را نشان می‌دهد.

نماد $|W|$ کار مبادله شده بین دستگاه و محیط را نشان می‌دهد.

هر سه کمیت $|Q_H|$ ، $|Q_L|$ و $|W|$ به صورت قدر مطلق بیان می‌شوند، یعنی صرفاً عددهای مثبت هستند. در تمام فصل‌های این کتاب، به جز این فصل و فصل بعد، نمادهای Q و W کمیت‌هایی جبری هستند که می‌توانند مقادیر مثبت یا منفی اختیار کنند. در این دو فصل، ما با ماشین‌ها و یخچال‌ها سروکار داریم، و بنابراین همواره جهت جریان Q و W را می‌شناسیم و صرفاً علاقه‌مندیم قدر مطلق Q و W را بدانیم.

اگر $|Q_H|$ بزرگ‌تر از $|Q_L|$ و اگر $|W|$ کار انجام شده توسط دستگاه باشد، در این صورت ماشینی که دستگاه را به پیمودن یک چرخه وامی‌دارد، ماشین گرمایی خوانده می‌شود. مقصود یک ماشین گرمایی تحویل دائمی کار به محیط با پیمودن پی‌درپی یک چرخه‌ی یکسان است. کار خالص در چرخه، خروجی و گرمای جذب شده از منبع دما- بالا توسط دستگاه، ورودی آن است. بازدهی گرمایی ماشین گرمایی، که با نماد η (حرف یونانی اِتا) نشان داده می‌شود، چنین تعریف می‌شود

$$\text{بازده گرمایی} = \frac{\text{کار خروجی}}{\text{گرمای ورودی}}$$

یا

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} \quad (1-6)$$

که در آن $|W|$ و $|Q_H|$ برحسب ژول اندازه‌گیری می‌شود. با به‌کاربردن قانون اول ترمودینامیک برای یک چرخه‌ی کامل، با توجه به این که هیچ تغییر انرژی درونی‌ای نداریم، خواهیم داشت

$$|Q_H| - |Q_L| = |W|$$

و بنابراین

$$\eta = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|}$$

یا

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad (2-6)$$

از این معادله درمی‌یابیم که ۱۷ در صورتی برابر واحد خواهد بود (بازدهی ۱۰۰ درصد) که Q_L برابر صفر باشد. به عبارت دیگر، اگر بتوان ماشین ساخت که در چرخه‌ای عمل کند که در آن هیچ خروج گرمایی از ماده‌ی کاری به منبع دما-پایین وجود نداشته باشد، در این صورت تبدیل گرما از منبع دما-بالا به کار ۱۰۰ درصد خواهد بود. اما همان‌طور که در بخش ۶-۶ خواهیم دید، همواره باید یک خروجی گرما از ماشین وجود داشته باشد، و بنابراین بازدهی یک ماشین گرمایی همواره کمتر از ۱۰۰ درصد است.

تبدیل گرما به کار معمولاً در عمل توسط دو نوع کلی ماشین‌های گرمایی انجام می‌گیرد: ماشین درون‌سوز، مانند ماشین بنزینی و ماشین دیزل، و ماشین برون‌سوز، مانند ماشین بخار و ماشین استرلینگ. در هر دو نوع، یک گاز یا مخلوطی از گازها در فضای بین یک سیلندر- که یک سرش بسته است- و یک پیستون قرار دارد. گاز در این فضای محدود شده همان دستگاه است که یک چرخه را می‌پیماید و در نتیجه باعث می‌شود یک پیستون رفت و برگشتی، حرکت یا چرخشی به یک میله (شافت) بدهد، که در برابر یک نیروی مخالف عمل می‌کند. برای همه‌ی ماشین‌ها لازم است که گاز محبوس شده، در لحظه‌ای از چرخه، به دمای بالا و فشار بالایی برسد، فشاری که نیروی لازم برای انجام کار خارجی را فراهم می‌سازد. در ماشین‌های بنزینی و دیزلی، انتقال سریع سوخت و اکسیژن حاصل از هوا در فضای محدودی موسوم به *اتاقک احتراق* رخ می‌دهد که این به افزایش دما و فشار دستگاه می‌انجامد. در ماشین‌های بخار و استرلینگ، افزایش دما و فشار گاز توسط محیط دما-بالایی انجام می‌پذیرد که گرما را به دستگاه داخلی اتاقک انتقال می‌دهد.

۶-۲ ماشین بنزینی

در ماشین‌های بنزینی، چرخه شامل انجام شش فرآیند است که چهارتای آن‌ها نیاز به حرکت قائم پیستون دارد، و ضربه نامیده می‌شوند:

۱. ضربه‌ی مکش. دستگاه مخلوطی از بخار بنزین و هواست که با پایین رفتن پیستون و افزایش حجم قابل دسترس، بر اثر مکش به داخل سیلندر آورده می‌شود. فشار بیرون بزرگ‌تر از فشار داخل سیلندر است و بنابراین مخلوط به داخل اتاقک احتراق هجوم می‌آورد.
۲. ضربه‌ی تراکم. مخلوط بخار بنزین و هوا تراکم می‌شود تا این‌که فشار و دما به میزان قابل توجه‌ای افزایش یابد. این ضربه با بالا رفتن پیستون، که حجم اتاقک احتراق را کم می‌کند، انجام می‌شود.
۳. احتراق. اشتعال مخلوط داغ، به طور خیلی سریع پس از آتش حاصل از یک جرقه‌ی الکتریکی رخ می‌دهد. محصولات احتراق حاصل به فشار و دمای بسیار بالایی می‌رسند، ولی حجم در طی این بازه‌ی زمانی بسیار کوتاه، بدون تغییر باقی می‌ماند. پیستون در حین این فرآیند بسیار سریع، اساساً بی‌حرکت می‌ماند.
۴. ضربه‌ی قدرت. محصولات احتراق داغ منبسط می‌شوند و بر پیستون رو به عقب فشار می‌آورند و بدین ترتیب حجم را افزایش و فشار و دما را کاهش می‌دهند. دستگاه از طریق پیستون، روی محیط (میل‌لنگ، دنده و غیره) کار انجام می‌دهد.
۵. خروج گاز. محصولات احتراق در پایان ضربه‌ی قدرت هم‌چنان در فشار و دمای بالاتری از محیط

هستند. یک دریچه (سوپاپ) خروج به بخشی از گاز امکان خروج می دهد تا این که فشار تقریباً به فشار جو کاهش پیدا کند. پیستون در حین این فرآیند، اساساً بدون حرکت باقی می ماند.

۶. ضربه‌ی خروج. پیستون تقریباً همه‌ی محصولات احتراق باقی مانده را با وارد آوردن فشاری بسیار بزرگ‌تر از فشار جو است، به بیرون سیلندر می راند.

در فرآیندهای بالا، چندین پدیده وجود دارند که باعث می شوند یک تحلیل ریاضی دقیق بسیار دشوار گردد. اصطکاک، تلاطم، اتلاف گرما بر اثر رسانش، و واکنش شیمیایی بین بخار بنزین و اکسیژن از این جمله‌اند. یک ساده‌سازی اساسی ولی سودمند با حذف این اثرهای دردسرزا انجام می گیرد. هرگاه این ساده‌سازی صورت گیرد، یک ماشین بنزینی آرمانی خواهیم داشت که چرخه‌ای موسوم به چرخه‌ی اُتو را می پیماید. این چرخه به افتخار مهندس آلمانی نیکلاس اُتو^۱ به خاطر اختراعش در سال ۱۸۷۶ نامگذاری شده است، اما ایده‌ی یک ماشین چهارضربه‌ای متعلق به شخصی فرانسوی به نام آلفونس بو دو روکاس^۲ در سال ۱۸۶۲ بوده است.

رفتار یک ماشین بنزینی را می توان با فرض مجموعه‌ای از شرایط آرمانی تقریب زد، که این شرایط عبارتند از: (۱) ماده‌ی کاری همیشه هواست، که مانند یک گاز کامل با ظرفیت‌های گرمایی ثابت رفتار می کند؛ (۲) تمام فرآیندها، ایستاوارند؛ (۳) هیچ اصطکاک یا تلاطمی وجود ندارد؛ (۴) هیچ اتلاف گرمایی از دیواره‌های اتاقک احتراق وجود ندارد؛ و (۵) فرآیندها، برگشت پذیرند. این فرض‌ها به چرخه‌ی آرمانی هوا-ایستاوارد اُتو^۳ انجامید که از شش فرآیند ساده‌ی گاز کامل تشکیل شده است؛ این فرآیندها که بر نمودار PV ی شکل ۶-۱ رسم شده‌اند در پایین توضیح داده می شود.

فرآیند ۱ → ۵ یک ضربه‌ی مکش ایستاوار را در فشار ثابت جو نشان می دهد. حجم اتاقک احتراق با افزایش تعداد مول‌ها از صفر به n ، طبق معادله‌ی

$$PV = nRT_1$$

از صفر به V_1 می رسد، که در آن P فشار جو و T_1 دمای هوای بیرون است.

فرآیند ۱ → ۲ یک ضربه‌ی تراکم بی درروی ایستاوار را نشان می دهد. هیچ اصطکاکی وجود ندارد، و هیچ گرمایی از دیواره‌ی سیلندر تلف نمی شود. دما طبق معادله‌ی

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

از دمای محیط T_1 به دمای T_2 افزایش می یابد، که در آن V_1 حجم بزرگ‌تر به هنگامی است که پیستون در پایین ضربه‌ی تراکم است و V_2 حجم کوچک‌تر به هنگامی است که پیستون در بالا قرار دارد. فرض می شود که نسبت ظرفیت‌های گرمایی ثابت است.

فرآیند ۲ → ۳ یک افزایش دما و فشار هم حجم ایستاوار n مول هوا را نشان می دهد، که تصور

1. Nikolaus Otto
2. Alphonse Beau de Rochas
3. idealized air- standard Otto cycle

می‌شود با جذب گرمای $|Q_H|$ از دنباله‌ای از منبع‌های دما-بالای خارجی که دمایشان در گستره‌ی T_1 تا T_2 است، ایجاد شده است. اگر فقط یک منبع در دمای T_2 موجود می‌بود، آنگاه شارش گرما ایستاوار نمی‌بود، زیرا در آن صورت تفاوت دمای زیادی بین دستگاه و تک‌منبع واقع در دمای T_2 وجود می‌داشت. این فرآیند می‌خواهد تقریبی از اثر احتراق در ماشین بنزینی باشد وقتی پیستون در انتهای ضربه اساساً بدون حرکت است.

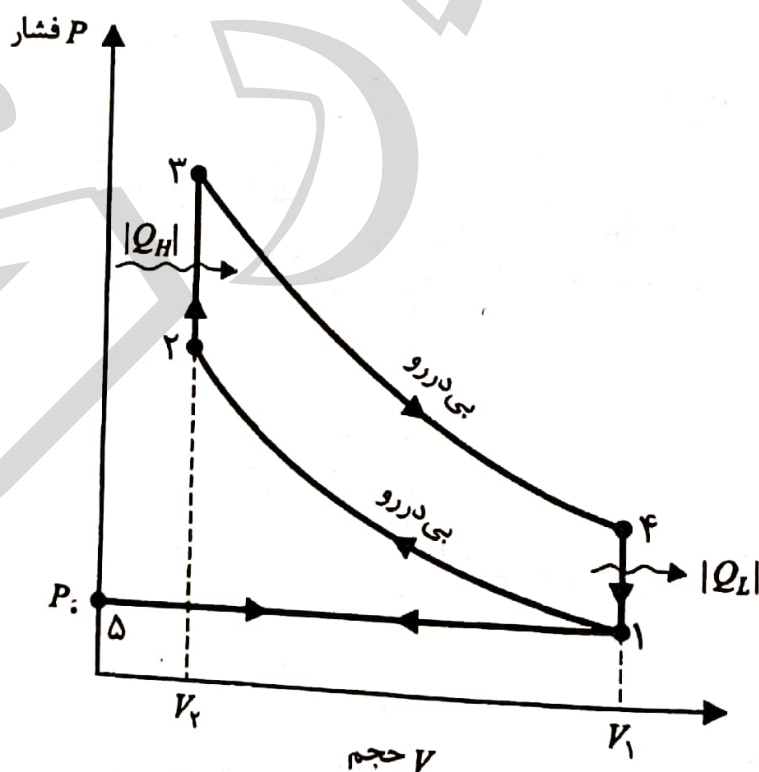
فرآیند $3 \rightarrow 4$ یک ضربه‌ی قدرت هم‌حجم ایستاوار را نشان می‌دهد که طبق معادله‌ی

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_1^{\gamma-1}$$

شامل یک افت دما از T_2 به T_3 است، که در آن V_1 بزرگتر از V_2 است. این فرآیند، ضربه‌ی قدرت را نشان می‌دهد.

فرآیند $4 \rightarrow 1$ یک افت دما و فشار هم‌حجم ایستاوار n مول هوا را نشان می‌دهد که با دفع گرمای $|Q_L|$ به دنباله‌ای از منبع‌های دما-پایین خارجی با دماهایی در گستره‌ی T_1 تا T_2 ، ایجاد می‌شود که در آن دمای هوای بیرون است. این فرآیند می‌خواهد تقریبی از افت فشار تا فشار جو بر اثر باز شدن دریچه (سوپاپ) خروجی باشد، اما درواقع امر، دمای هوا در هنگام خروج از دریچه (سوپاپ) خروجی تا دمای هوای بیرون کاهش پیدا نمی‌کند.

فرآیند $1 \rightarrow 5$ یک ضربه‌ی خروجی ایستاوار را در فشار ثابت جو نشان می‌دهد. با کاهش تعداد مول‌های گاز از n به صفر، حجم گاز از V_1 به صفر می‌رسد، درحالی که دما در مقدار T_1 ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۶-۱ چرخه‌ی آرمانی اتو برای ماشین‌های بنزینی که بر یک نمودار PV نشان داده شده است.

واضح است که دو فرآیند هم فشار $۵ \rightarrow ۱$ و $۱ \rightarrow ۵$ همدیگر را خنثی می کنند و لازم نیست در نظر گرفته شوند. از چهار فرآیند باقیمانده، فقط دوتای شان شامل شارش گرما هستند. همان طور که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است، یک جذب $|Q_H|$ واحد گرما در دماهای بالا از $۲ \rightarrow ۳$ ، و یک دفع $|Q_L|$ واحد گرما در دماهای پایین تر از $۴ \rightarrow ۱$ ، وجود دارد.

با فرض ثابت بودن C_V در خط $۲ \rightarrow ۳$ ، برای گرمای ورودی به دستگاهی داریم

$$|Q_H| = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

به همین ترتیب، برای فرآیند $۴ \rightarrow ۱$ ، برای گرمای خروجی از دستگاه داریم

$$|Q_L| = - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

بنابراین بازدهی گرمایی چنین می شود

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \quad (۳-۶)$$

دو فرآیند بی دررو در حین ضربه‌ی تراکم و ضربه‌ی قدرت با رابطه‌های زیر داده می شوند

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

و

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$$

که پس از تقسیم چنین به دست می دهد

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2}{T_3} \quad (۴-۶)$$

با تغییر علامت ها و افزودن واحد خواهیم داشت

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{T_3 - T_2}{T_2}$$

یا

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} = \frac{T_2}{T_2}$$

با ترکیب این نتیجه با معادله‌ی (۴-۶) و معادله‌ی (۳-۶) به بازدهی گرمایی η یک ماشین بنزینی آرمانی می رسیم

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (۵-۶)$$

که در آن T_2 و T_1 دماها در ابتدا و انتهای ضربه‌ی تراکم است. این مهم ترین عبارت در خصوص ماشین های بنزینی است. این رابطه نشان می دهد که بازدهی گرمایی یک ماشین بنزینی که در یک چرخه‌ی اُتو کار می کند به دمای پیش و پس از تراکم بستگی دارد. در یک ماشین بنزینی با دماهای

$T_1 = 300\text{K}$ و $T_2 = 580\text{K}$ ، بازده ۴۸ درصد می‌شود.

این بیشترین حد بازده برای یک ماشین بنزینی است که در یک چرخه‌ی ایستوار آرمانی اُتو برای دماهای مذکور عمل می‌کند. همه‌ی اثرهای مزاحم موجود در یک ماشین بنزینی واقعی، از قبیل اصطکاک، تلاطم، رسانش گرمایی از دیواره‌های ماشین، و چیزهایی از این دست، بازده را کمتر از چرخه‌ی آرمانی اُتو می‌کند. بازده‌ی گرمایی واقعی یک ماشین بنزینی حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد است.

۳-۶ ماشین دیزل

در ماشین دیزل، در ضربه‌ی مکش فقط به هوا امکان ورود داده می‌شود. هوا به طور بی‌دررو متراکم می‌شود تا این که دمایش پس از تراکم چنان زیاد شود که برای اشتعال گازوئیلی که به داخل سیلندر پاشیده می‌شود، کافی باشد. آهنگ تزریق گازوئیل طوری تنظیم می‌شود که احتراق تقریباً به طور هم فشار رخ دهد، در حالی که پیستون در حین احتراق به سمت خارج حرکت می‌کند. بقیه‌ی چرخه، یعنی ضربه‌ی قدرت، خروج گاز، و ضربه‌ی خروج، دقیقاً مانند ماشین بنزینی است. اثرهای دردسرزای معمولی که در ماشین دیزل رخ می‌دهد همان اثرهای مزاحم ماشین بنزینی است. با حذف این اثرها با همان فرض‌هایی که پیشتر اختیار کردیم، یک ماشین دیزل آرمانی خواهیم داشت که چرخه‌ی موسوم به چرخه‌ی هوا-استاندارد دیزل^۱ را می‌پیماید که به افتخار رودلف دیزل^۲ نامگذاری شده است، کسی که نخستین ماشین دیزل موفق را با استفاده از سوخت مایع در سال ۱۸۹۷ ساخت. اگر خط ۳→۲ در شکل ۶-۱ به جای آن که قائم باشد افقی فرض شود، چرخه‌ای حاصل می‌شود که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است.

خط ۳→۲ در شکل ۶-۲ جذب هم فشار ایستوار گرما را از دنباله‌ای از منبع‌های خارجی نشان می‌دهد که در گستره‌ی دمایی از T_2 تا T_3 قرار دارند. این فرآیند می‌خواهد تقریبی از اشتعال هم فشار گازوئیل باشد. بقیه‌ی منحنی‌های دیگر همان معنی منحنی‌های چرخه‌ی هوا-استاندارد اُتو را دارند. با فرض آن که C_p در امتداد خط ۳→۲ ثابت باشد، خواهیم داشت

$$|Q_H| = \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = C_p(T_3 - T_2)$$

و مانند مورد چرخه‌ی اُتو

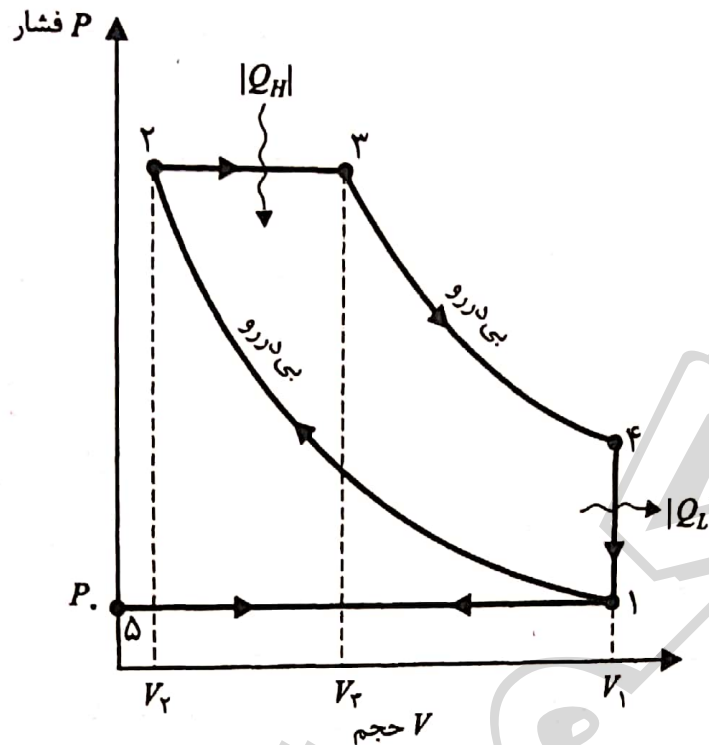
$$|Q_L| = C_v(T_3 - T_1)$$

بنابراین، بازده‌ی گرمایی یک ماشین دیزل آرمانی چنین داده می‌شود

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(T_3 - T_1)}{(T_2 - T_1)}$$

توجه کنید که برخلاف بازده‌ی گرمایی چرخه‌ی اُتو که با معادله‌ی (۳-۶) بیان شد، بازده‌ی چرخه‌ی دیزل به γ ، یعنی نسبت ظرفیت‌های گرمایی، بستگی دارد. این رابطه را می‌توان به شکل زیر تبدیل کرد

1. Air- standard Diesel cycle
2. Rudolf Diesel



شکل ۲-۶ چرخه‌ی دیزل آرمانی برای ماشین‌های گازوئیلی که بر یک نمودار PV نشان داده شده است.

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(r_E^\gamma - 1) T_1}{(r_E - 1) T_2} \quad (6-6)$$

که نسبت انبساط r_E (که در مهندسی "نسبت قطع" نیز خوانده می‌شود) با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$r_E = \frac{V_1}{V_2}$$

و T_1 و T_2 به ترتیب دماها در ابتدا و انتهای ضربه‌ی تراکم هستند. جالب این‌که بازدهی چرخه‌ی دیزل که با معادله‌ی (۶-۶) بیان شده است به نسبت تراکم r_C بستگی ندارد که با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$r_C = \frac{V_1}{V_3}$$

مثلاً به ازای $r_E = 5$ ، $\gamma = 1.4$ ، $T_1 = 300\text{ K}$ و $T_2 = 990\text{ K}$ داریم

$$\eta = 1 - \frac{(5^{1.4} - 1) 300\text{ K}}{(1.4)(5 - 1) 990\text{ K}}$$

درصد ۵۴

البته بازدهی گرمایی ماشین‌های دیزل واقعی به همان دلایلی که برای ماشین بنزینی بیان کردیم از این مقدار کمتر است و نوعاً بین ۳۰ تا ۳۵ درصد است.

در ماشین دیزل که در بالا بررسی شد، برای پیمودن کامل یک چرخه به چهار ضربه‌ی پیستون نیاز است، و فقط یکی از آن‌ها ضربه‌ی قدرت است. چون در یک ماشین دیزل فقط هوا متراکم می‌شود،

می‌توان ضربه‌های خروج و مکش را حذف کرد و بنابراین چرخه را با دو ضربه پیمود. در ماشین دیزل با چرخه‌ی دو ضربه‌ای، هر ضربه‌ی دیگر یک ضربه‌ی قدرت است، و بنابراین توان دو برابر می‌شود. قاعده‌ی کلی بسیار ساده است: در پایان ضربه‌ی قدرت، وقتی سیلندر پر از محصولات احتراق است، دریچه (سوپاپ) باز می‌شود، خروج گاز تا زمانی که محصولات احتراق به فشار جو برسند ادامه می‌یابد و سپس به جای استفاده از خود پیستون برای خروج گازهای باقیمانده، هوای تازه به داخل سیلندر دمیده و جایگزین محصولات احتراق می‌شود. به این منظور از یک دمنده، که توسط خود ماشین عمل می‌کند استفاده می‌شود و بنابراین آنچه را که قبلاً به دو ضربه‌ی پیستون مجزا نیاز داشت، در یک عمل ساده انجام می‌دهد.

۴-۶ ماشین بخار

ماشین بخار از لحاظ تاریخی بسیار مهم است، زیرا نخستین ماشینی بود که به جای حیوانات، آب، یا باد توسط گرما راه می‌افتاد. کارکرد ابتدایی ماشین بخار، تلمبه کردن آب معادن در انگلستان بود. نخستین ماشین بخار عملی و ایمن، یک ابزار پیستون-سیلندر رفت و برگشتی بود که توسط توماس نیوکامن^۱ در سال ۱۷۱۲ اختراع شد و بیشترین تأثیر را در رخ دادن انقلاب صنعتی گذاشت. جیمز وات ماشین بخار را در سال ۱۷۶۲ به میزان زیادی بهبود بخشید و ویلیام رانکین نخستین کسی بود که یک چرخه‌ی ترمودینامیکی را برای توصیف ماشین‌های بخار بی‌دررو در سال ۱۸۵۹ رسم کرد. امروزه از ماشین‌های بخار در نیروگاه‌های الکتریکی، و در ناوهای هواپیمابر و زیردریایی‌های هسته‌ای استفاده می‌شود.

نموداری طرح‌وار از یک ماشین بخار ابتدایی در شکل ۶-۳ (الف) نشان داده شده است. طرز کار چنین ماشینی را می‌توان با پی گرفتن تغییرات فشار و حجم جرم ثابت کوچکی از آب فهمید، وقتی از چگالنده، از طریق دیگ بخار، به داخل اتاقک انبساط می‌رسد و دوباره به چگالنده بازمی‌گردد. آب درون چگالنده در فشاری کمتر از فشار جو و در دمایی کمتر از نقطه‌ی جوش طبیعی قرار دارد. این آب توسط یک تلمبه وارد دیگ بخار می‌شود، که در دما و فشار بسیار بالاتری قرار دارد. در دیگ بخار، آب نخست تا نقطه‌ی جوش خود گرم و سپس تبخیر می‌شود، که هر دو فرآیند تقریباً در فشار ثابت بالایی رخ می‌دهند. سپس دمای بخار به دمایی بالاتر از نقطه‌ی جوش طبیعی آن در همان فشار می‌رسد و آن‌گاه به آن امکان داده می‌شود که به درون یک سیلندر جریان یابد، که در آن‌جا به طور تقریباً بی‌دررو در برابر یک پیستون یا دسته‌ای از پره‌های توربین آن‌قدر انبساط می‌یابد تا این‌که فشار و دمای آن تا فشار و دمای چگالنده کاهش یابد. سرانجام در چگالنده، بخار در همان دما و فشار اولیه به آب تبدیل می‌شود و بدین ترتیب چرخه کامل می‌گردد.

در طرز کار واقعی ماشین بخار چندین فرآیند وجود دارد که تحلیل دقیق آن را مشکل می‌سازد: تلاطم حاصل از اختلاف فشار لازم برای آن‌که بخار از یک بخش دستگاه به بخش دیگر جریان یابد،

اصطکاک، رسانش گرما از طریق دیواره‌ها در حین انبساط بخار، و انتقال‌های گرمای ناشی از اختلاف دمای محدود بین کوره و دیگ بخار.

تقریب اولیه برای توضیح ماشین بخار را می‌توان با ارائه فرض‌های ساده‌کننده‌ای انجام داد، گرچه به هیچ عنوان در عمل امکان‌پذیر نیستند، ولی دست‌کم حدّ بالایی را برای بازدهی چنین ماشینی به دست می‌دهند و چرخه‌ای آرمانی، موسوم به چرخه‌ی رانکین را معرفی می‌کنند که بر مبنای آن می‌توان رفتار واقعی یک ماشین بخار را توضیح داد.

در چرخه‌ی رانکین، فرض می‌شود همه‌ی فرآیندها خوش‌رفتار هستند؛ بنابراین مشکلات ناشی از تلاطم، اصطکاک، و اتلاف‌های گرمایی نادیده گرفته می‌شود. با شروع از نقطه‌ی ۱ در شکل ۶-۳(ب)، آب مایعی در دما و فشار چگالنده داریم. چرخه‌ی رانکین شامل چهار فرآیند زیر است:

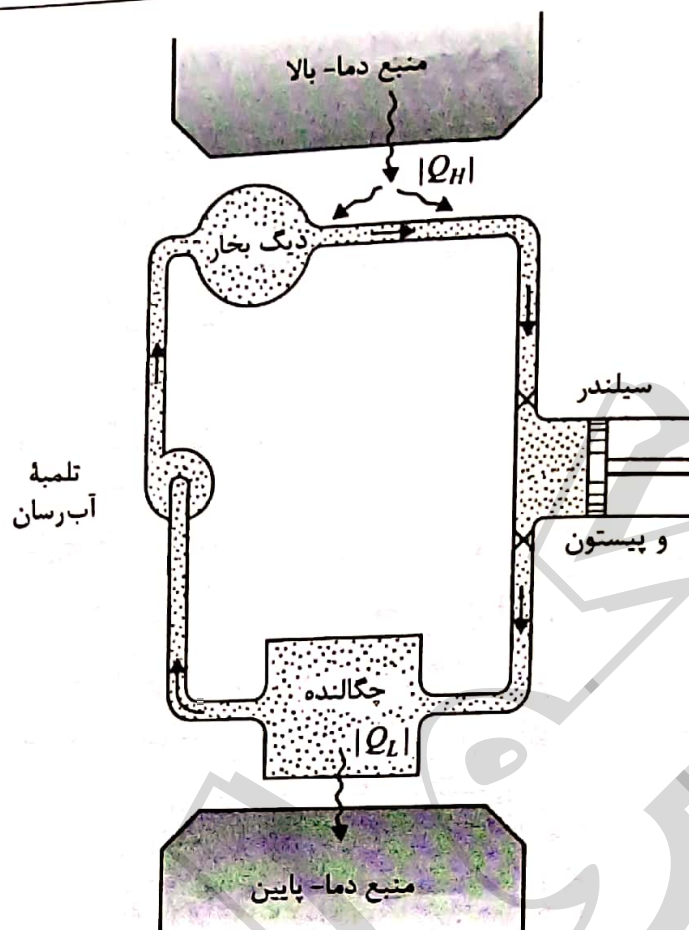
۱ → ۲ تراکم بی‌درروی آب در فشار دیگ بخار (فقط تغییرات بسیار کوچک دما و حجم در این فرآیند رخ می‌دهد).

۲ → ۳ گرم کردن هم‌فشار آب تا نقطه‌ی جوش، تبخیر آب به بخار اشباع شده، و آب‌ر گرم شدن بخار به دمای T_H بالاتر از نقطه‌ی جوش.

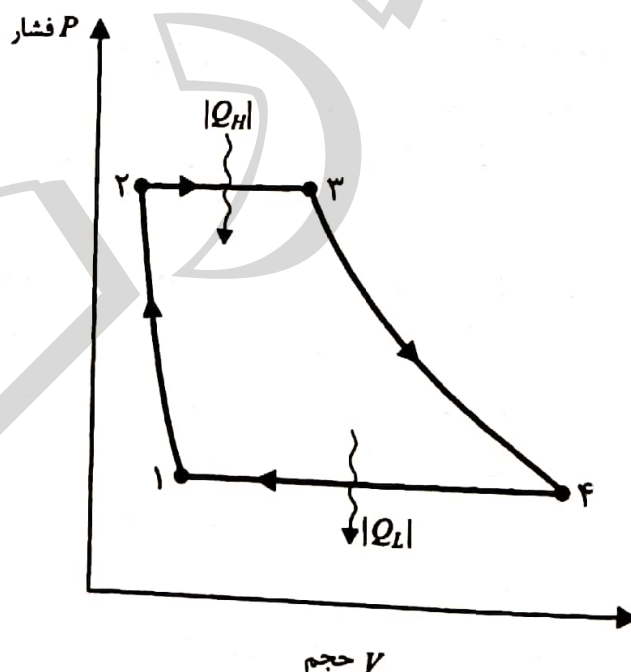
۳ → ۴ انبساط بی‌درروی بخار آب‌ر گرم شده به بخار مرطوب.

۴ → ۱ چگالش هم‌فشار و هم‌دمای بخار به آب اشباع شده در دمای T_L .

در حین فرآیند ۲ → ۳، گرمای $|Q_H|$ از یک منبع داغ به دستگاه وارد می‌شود؛ درحالی که در حین فرآیند چگالش ۴ → ۱، گرمای $|Q_L|$ توسط دستگاه به جو، یعنی منبعی در دمای T_L ، داده می‌شود. این فرآیند چگالش باید وجود داشته باشد تا دستگاه دوباره به حالت اولیه‌ی خود بازگردد. چون در حین چگالش آب، گرما همواره دفع می‌شود، $|Q_L|$ نمی‌تواند برابر صفر شود و بنابراین $|Q_H|$ ورودی نمی‌تواند کاملاً به کار تبدیل گردد. در نتیجه بازدهی یک ماشین بخار آرمانی همواره کمتر از ۱۰۰ درصد است. بازدهی لوکوموتیوهای بخار قدیمی چنان کم بود که به ساخت لوکوموتیوهای دیزل-الکتریکی انجامید. در هر حال، بازدهی گرمایی عملکرد یک ماشین بخار در گستره‌ای بین ۳۰ تا ۴۰ درصد است.



شکل ۳-۶ (الف) نموداری طرح وار از یک ماشین بخار ساده



شکل ۳-۶ (ب) نمودار PV ی چرخه‌ی رانکین برای یک ماشین بخار. فرآیند $1 \rightarrow 2$ یک تراکم هم‌حجم بخار نیست، بلکه تراکم بی‌درروی آب است، که یک خط نسبتاً قائم را به دست می‌دهد. فرآیند $3 \rightarrow 4$ یک انبساط بی‌درروی بخار است. برای جزئیات بیشتر، شکل ۷-۲ را ببینید.

۵-۶ ماشین استرلینگ

در سال ۱۸۱۶، به دلیل انفجارهای ماشین‌های بخار و تلفات حاصل از آن، کشیشی اسکاتلندی به نام رابرت استرلینگ^۱، یک ماشین هوای داغ را طراحی و به نام خود ثبت کرد که می‌توانست مقداری از انرژی آزاد شده توسط یک سوخت مشتعل را به کار تبدیل کند. ماشین استرلینگ برای سال‌ها در مصارفی که فقط نیاز به چند اسب بخار داشت سودمند و مورد استفاده‌ی عموم باقی ماند، تا این‌که با توسعه‌ی ماشین‌های درون‌سوز، منسوخ شد.

مراحل عمل یک ماشین استرلینگ آرمانی به طور طرح‌وار در شکل ۴-۶ (الف) نشان داده شده است. دو پیستون، یک پیستون انبساط در سمت چپ و یک پیستون تراکم در سمت راست، به یک میله (شافت) متصل شده‌اند. با چرخش میله، این پیستون‌ها به کمک اتصالات رابط مناسب، در فاز مخالف هم به حرکت درمی‌آیند. فضای بین این دو پیستون با مقدار ثابتی گاز، معمولاً هیدروژن یا هلیوم، پر شده است که از سیلندر مربوط به پیستون دیگر بازیافت می‌شود. بخش سمت چپ این فضا در تماس با یک منبع دما-بالا (سوخت مشتعل) است، درحالی فضای سمت راست آن در تماس با یک منبع دما-پایین (جو) قرار دارد. بین این دو سیلندر، وسیله‌ی R موسوم به بازموگد^۲ قرار دارد که از بسته‌ای از سیم‌های ظریف مشبک، چیزی شبیه به یک اسفنج فلزی، تشکیل شده است. بازموگد مانند یک منبع داخلی عمل می‌کند که با رفت و برگشت گاز، با آن گرما مبادله می‌کند.

چرخه‌ی استرلینگ از چهار فرآیند شامل تغییرات فشار و حجم تشکیل شده است که (با فرض وجود شرایط آرمانی) بر نمودار PV ی شکل ۴-۶ (ب) رسم شده است. در حین فرآیند ۱→۲، پیستون سمت چپ در بالای سیلندر باقی می‌ماند. در این مدت، پیستون سمت راست تا نیمه‌ی راه در سیلندر خود بالا می‌رود، گاز با دمای پایین را که در تماس با منبع دما-پایین است متراکم می‌کند و بنابراین باعث خروج گرمای $|Q_L|$ می‌شود. این یک تراکم تقریباً همدماست که به صورت یک فرآیند کاملاً همدمای T_L رسم شده است.

برای فرآیند ۲→۳، پیستون سمت چپ به پایین و پیستون سمت راست به بالا حرکت می‌کند، به طوری که هیچ تغییری در حجم پر شده از گاز رخ نمی‌دهد. ولی گاز از طریق بازموگد، از بخش با دمای پایین به بخش با دمای بالا رانده می‌شود و وارد بخش سمت چپ می‌شود که در دمای بالاتر T_H قرار دارد. برای بالا بردن دمای گاز، بازموگد گرمای $|Q_R|$ را به گاز می‌دهد. توجه کنید فرآیند ۲→۳ در شکل ۴-۶ (ب) در حجم ثابت است.

در فرآیند ۳→۴ پیستون سمت راست ساکن باقی می‌ماند. پیستون سمت چپ در حالی که در تماس با منبع دما-بالا است به حرکت رو به پایین خود ادامه می‌دهد، که باعث انبساط تقریباً همدمای گاز می‌شود. گرمای اضافی $|Q_H|$ از بیرون در دمای T_H جذب می‌شود.

در حین فرآیند ۴→۱، هر دو پیستون در جهت مخالف هم حرکت می‌کنند و در نتیجه گاز از

1. Robert Stirling
2. regenerator

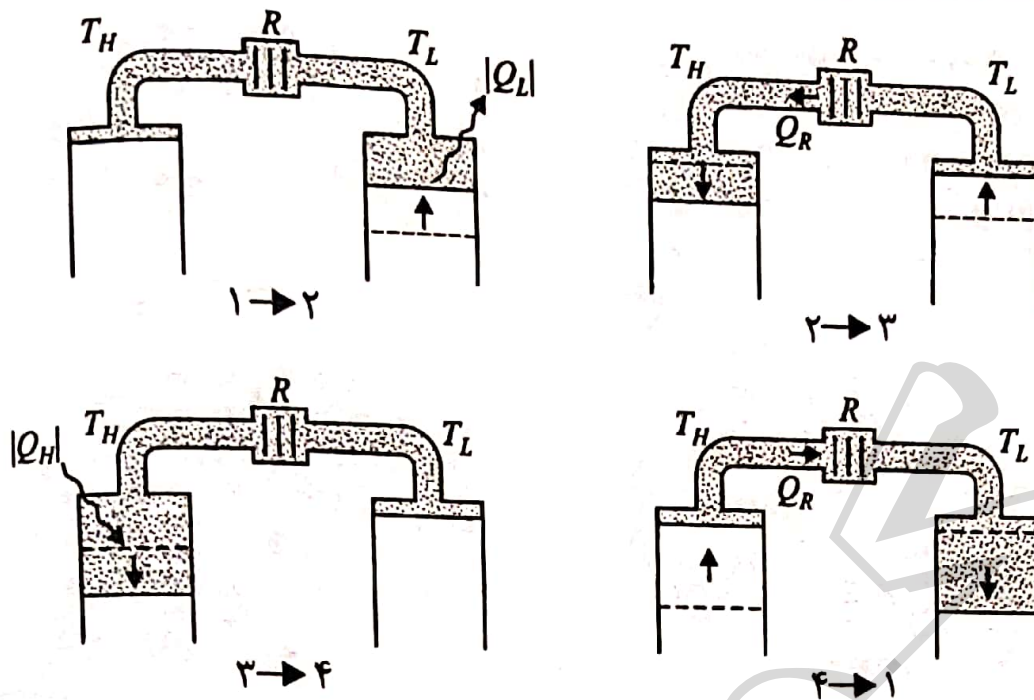
طریق بازموگد از سمت دمای بالا به سمت دمای پایین رانده می‌شود و تقریباً همان مقدار گرمای $|Q_R|$ را که در فرآیند $2 \rightarrow 3$ جذب کرده است به بازموگد می‌دهد. این فرآیند عملاً در حجم ثابت رخ می‌دهد.

نتیجه‌ی خالص چرخه‌ی استرلینگ جذب گرمای $|Q_H|$ در دمای بالای T_H ، دفع گرمای $|Q_L|$ در دمای پایین T_L ، و تحویل کار $|W| = |Q_H| - |Q_L|$ به محیط است، به طوری که هیچ گرمای خالصی بر اثر دو فرآیند هم‌حجم انتقال نمی‌یابد. باید تأکید شود که شکل ۶-۴ (ب) مبتنی بر این فرض‌هاست که گاز کامل است، هیچ نشت گازی رخ نمی‌دهد، هیچ گرمایی از طریق دیواره‌های سیلندر از دست نمی‌رود یا به دست نمی‌آید، و هیچ اصطکاکی وجود ندارد. حتی اگر ممکن بود این شرایط آرمانی برآورده شود، در عمل همچنان مقدار گرمای $|Q_L|$ در دمای پایین‌تر دفع می‌شد و بنابراین همگی $|Q_H|$ ورودی نمی‌توانست به کار تبدیل شود، که این موجب بازدهی کمتر از ۱۰۰ درصد می‌شود. بازدهی گرمایی عملکرد واقعی ماشین‌های استرلینگ در گستره‌ی بین ۳۵ تا ۴۵ درصد است.

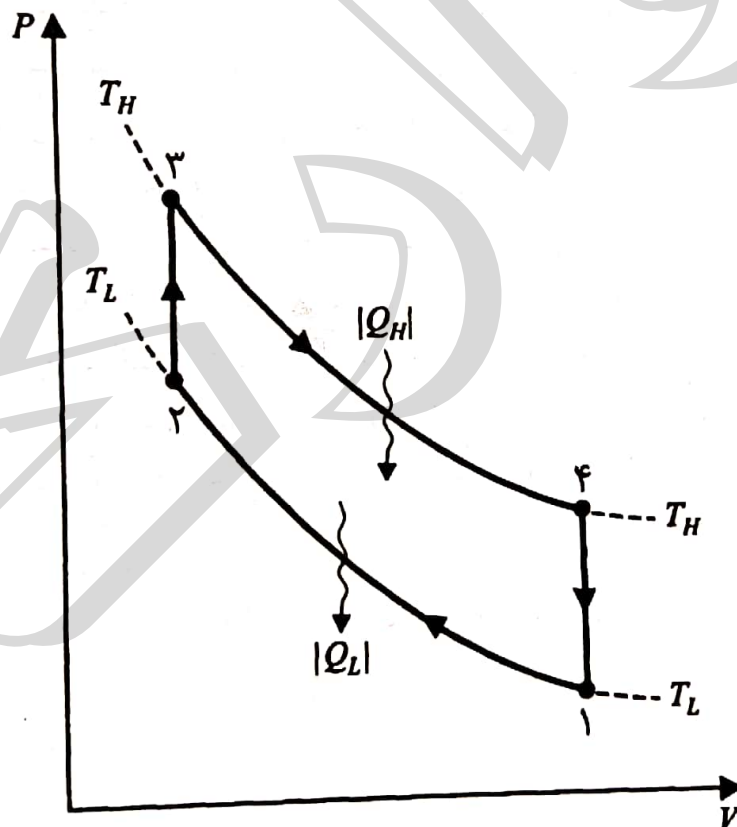
ماشین استرلینگ در مقایسه با ماشین‌های گرمایی دیگر مزیت‌های ویژه‌ای دارد. در این ماشین از هر چشمه‌ی گرمایی‌ای می‌توان استفاده کرد، از گرمایش ناشی از پرتوایی گرفته تا احتراق فضولات زیست‌توده (بیومس). با استفاده از احتراق در فضای باز، این ماشین هیچ خروجی سمی‌ای تولید نمی‌کند. به علاوه، بی‌سروصدا کار می‌کند. از ماشین‌های استرلینگ در اتومبیل‌ها نیز می‌توان استفاده کرد، ولی تاکنون ماشین‌های درونسوز برای این مصرف به حد کافی خوب بوده‌اند. یک کاربرد جالب، قراردادن ماشین استرلینگ به جای منبع توان قلب مصنوعی است که در مرکز مشترک مطالعات تحصیلات تکمیلی دانشگاه واشینگتن^۱ ساخته شده است.

در یک نوع اصلاح شده از ماشین استرلینگ، موسوم به ماشین استرلینگ رینگبوم^۲ که به افتخار مخترعش/شین رینگبوم^۳ نامگذاری شده است، فقط از یک پیستون رفت‌وبرگشتی به جای دو پیستون استفاده می‌شود. مولد یا جابه‌جاگر^۴ بین انتهای بسته‌ی سیلندر و پیستون نوسان می‌کند. در نتیجه، موتور استرلینگ رینگبوم به میزان چشمگیری ساده‌تر از همگی ماشین‌های استرلینگ متقدم آن است.

1. Joint Center for Graduate study
2. Ringbom
3. Ossian Ringbom
4. displacer



شکل ۴-۶ (الف) نمودار طرح وار مراحل عمل یک ماشین استرلینگ آرمانی. عددهای زیر هر نمودار، مربوط به فرآیندهایی است که در شکل ۴-۶ (ب) نشان داده شده‌اند.



شکل ۴-۶ (ب) نمودار PV برای یک ماشین استرلینگ که نشان می‌دهد گرما بین دستگاه و محیط در حین فرآیندهای همدمای مبادله شده است. در حین فرآیندهای هم‌حجم، گرما بین بازموکد داخلی و دستگاه مبادله می‌شود، ولی این گرماها نشان داده نشده است.

۶-۶ ماشین گرمایی؛ بیان کلوین - پلانک قانون دوم

در بخش‌های قبل، چهار ماشین گرمایی را به طور خلاصه بررسی کردیم. البته انواع بیشتری ماشین‌های گرمایی و تعداد فراوانی جزئیات ساختاری، روش‌های افزایش بازدهی گرمایی، تحلیل‌های ریاضی و غیره وجود دارند که مبحث ترمودینامیک مهندسی را می‌سازند. خاستگاه ترمودینامیک مدیون پیش‌بینی تبدیل گرما به کار و ساختن نظریه‌ای برای عمل ماشین‌ها بدین منظور بوده است. بنابراین پذیرفتنی است که یکی از قوانین بنیادی ترمودینامیک مبتنی بر عمل ماشین‌های گرمایی باشد. مهم‌ترین مشخصه‌های چرخه‌ی یک ماشین گرمایی را می‌توان به ساده‌ترین بیان، چنین خلاصه کرد:

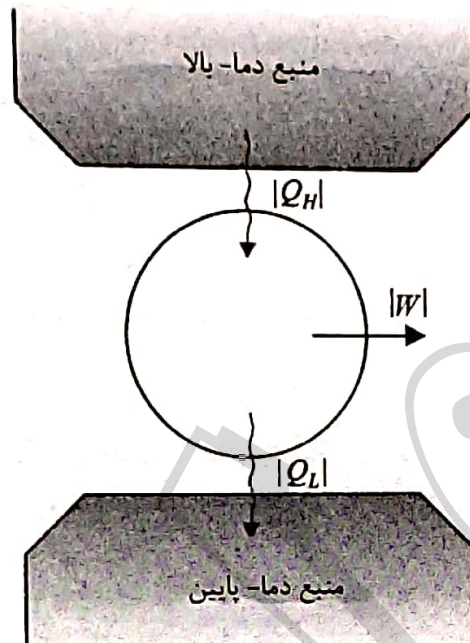
۱. یک فرآیند یا رشته‌ای از فرآیندها وجود دارد که در حین آن‌ها گرما از منبعی خارجی در دمایی بالاتر جذب می‌شود.
۲. یک فرآیند یا رشته‌ای از فرآیندها وجود دارد که در حین آن‌ها گرما به یک منبع خارجی در دمایی پایین‌تر دفع می‌شود.

این‌ها به طور طرح‌وار در شکل ۶-۵ نشان داده شده است. این واقعیتی حاصل از تجربه است که هرگز هیچ ماشین گرمایی‌ای ساخته نشده است که گرمای گرفته شده از یک منبع در دمایی بالاتر را به کار تبدیل کند بی‌آن‌که مقداری از گرما را به منبعی در دمایی پایین‌تر دفع کند. این گزاره منفی، که نتیجه‌ای از تجربه‌ی روزمره است، قانون دوم ترمودینامیک را می‌سازد و به روش‌های مختلفی فرمول‌بندی شده است. بیان اولیه‌ی ویلیام تامسون (کلوین) این است: "غیرممکن است که به وسیله‌ی یک عامل مادی بی‌جان بتوان با سرد کردن بخشی از ماده تا دمایی زیر دمای سردترین اجسام اطراف آن، به اثری مکانیکی دست یافت." به بیان ماکس پلانک، مبدع نظریه‌ی مکانیک کوانتومی، "غیرممکن است بتوان ماشینی ساخت، که با عمل در یک چرخه‌ی کامل، هیچ اثری غیر از بلند کردن یک وزنه و سرد کردن یک منبع گرمایی ایجاد نکند." می‌توانیم این دو شیوه بیان را در یک بیان معادل ترکیب کنیم که از این پس به آن با عنوان بیان کلوین - پلانک قانون دوم اشاره خواهیم کرد، بدین ترتیب که:

غیرممکن است ماشینی بسازیم، که با عمل در یک چرخه، هیچ اثری به جز گرفتن گرما از یک منبع و انجام دادن مقدار کاری معادل، ایجاد نکند.

اگر قانون دوم درست نبود، در آن صورت ممکن بود بتوان یک کشتی را با گرفتن گرما از آب دریا به حرکت واداشت و یا یک نیروگاه را با گرفتن گرما از هوای محیط اطراف به کار انداخت. توجه کنید که هیچ یک از این "امکان‌ناپذیرها" قانون اول ترمودینامیک را نقض نمی‌کنند. با این وجود، هم دریا و هم هوای محیط شامل ذخیره‌ی بسیار زیادی انرژی درونی است، که می‌توانید امیدوار باشید بخشی از آن را بتوان به شکل شارش گرما استخراج کرد. هیچ چیزی در قانون اول وجود ندارد که مانع احتمال تبدیل کامل این گرما به کار باشد. بنابراین، قانون دوم استتاجی از قانون اول نیست، بلکه به خودی خود قانون طبیعی مجزایی است که اشاره به جنبه‌ای از طبیعت دارد که متفاوت از چیزی

است که توسط قانون اول توصیف می‌شود. قانون اول امکان خلق یا از بین رفتن انرژی را نفی می‌کند؛ قانون دوم امکان بهره‌گیری از انرژی را به روشی خاص نفی می‌کند. ماشینی که به طور پیوسته خودش انرژی خود را به وجود می‌آورد و بنابراین قانون اول را نقض می‌کند، ماشین حرکت دائمی از نوع اول نامیده می‌شود. ماشینی که از انرژی درونی فقط یک منبع گرمایی بهره می‌گیرد و بنابراین قانون دوم را نقض می‌کند، ماشین حرکت دائمی از نوع دوم نامیده می‌شود.

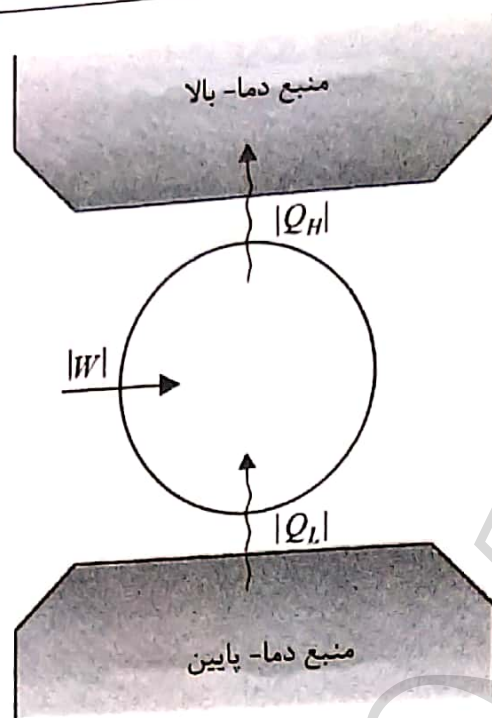


شکل ۵-۶ نمایش طرح‌واری از یک ماشین گرمایی در حالت کلی.

۶-۷ یخچال؛ بیان کلاسیوس قانون دوم

تا این‌جا دیدیم که ماشین گرمایی ماشینی است که توسط آن یک ماده‌ی کاری چرخه‌ای را در دنباله‌ای از فرآیندها می‌پیماید به طوری که مقداری گرما از منبع گرمایی دما- بالا جذب، و مقدار کمتری گرما به منبع گرمایی دما- پایین دفع می‌شود، و مقدار کار خالصی توسط دستگاه روی محیط انجام می‌گیرد. اگر چرخه‌ای را تصور کنیم که در دنباله‌ای از فرآیندها برخلاف جهت یک ماشین عمل کند، در آن صورت مقداری گرما توسط دستگاه از منبع گرمایی در دمای پایین جذب می‌شود، و مقدار بزرگ‌تری گرما به منبع گرمایی در دمای بالا دفع می‌گردد، و مقدار کار خالصی روی دستگاه توسط محیط انجام می‌گیرد. ماشینی که توسط آن یک چرخه در این جهت پیموده می‌شود، یخچال نامیده می‌شود، و به ماده‌ی کاری (دستگاه) سردکننده^۱ گفته می‌شود. یخچال‌هایی که از آن‌ها برای کنترل وضعیت هوا استفاده می‌شود، دستگاه تهویه‌ی هوا و پمپ گرمایی هستند. شکل ۶-۶ نمودار طرح‌واری از یک یخچال را نشان می‌دهد.

1. refrigerant



شکل ۶-۶ نمایش طرح‌واری از یک یخچال در حالت کلی

نمادگذاری زیر را برای اشاره به یک چرخه‌ی کامل در نظر بگیرید (همه‌ی کمیت‌ها مثبت هستند):

$|Q_H|$ مقدار گرمای دفع شده توسط سردکننده به منبع دما- بالا را نشان می‌دهد؛

$|Q_L|$ مقدار گرمای جذب شده توسط سردکننده از منبع دما- پایین را نشان می‌دهد؛ و

$|W|$ کار خالص انجام شده روی سردکننده توسط محیط را نشان می‌دهد.

چون سردکننده یک چرخه را می‌پیماید، هیچ تغییری در انرژی درونی نداریم و قانون اول چنین می‌شود

$$|Q_L| - |Q_H| = |W|$$

یا

$$|Q_H| = |Q_L| + |W|$$

یعنی گرمای دفع شده به منبع دما- بالا، به اندازه‌ی مقدار کار انجام شده روی سردکننده، بزرگتر از گرمای گرفته شده از منبع دما- پایین است.

هدف یک یخچال گرفتن بیشترین مقدار ممکن گرمای $|Q_L|$ از منبع دما- پایین با صرف کمترین مقدار ممکن کار $|W|$ است. برای انتقال گرما از یک منبع دما- پایین به یک منبع دما- بالا همواره به کار نیاز داریم، زیرا این واقعیتی از طبیعت است گرما نمی‌تواند به طور خودبه‌خودی از منبعی با دمای پایین‌تر به منبعی با دمای بالاتر جریان یابد. این گزاره منفی ما را به بیان کلاسیوس قانون دوم رهنمون می‌سازد:

غیرممکن است یخچالی بسازیم، که با عمل در یک چرخه، هیچ اثری به جز انتقال گرما از یک منبع با دمای پایین‌تر به منبعی با دمای بالاتر، ایجاد نکند.

در نگاه اول، به نظر می‌رسد که بیان‌های کلین-پلانک و کلاسیوس اصلاً ربطی به هم ندارند، ولی به زودی خواهیم دید که آن‌ها از هر نظر معادل یکدیگر هستند.

۸-۶ هم‌ارزی بیان‌های کلین-پلانک و کلاسیوس

نمادگذاری زیر را اختیار می‌کنیم:

K = درستی بیان کلین-پلانک

$-K$ = نادرستی بیان کلین-پلانک

C = درستی بیان کلاسیوس

$-C$ = نادرستی بیان کلاسیوس

دو گزاره یا بیان را هم‌ارز می‌گویند، هرگاه درستی اولی مستلزم درستی دومی باشد، و درستی دومی مستلزم درستی اولی. با استفاده از نماد $\supset$ به معنای "مستلزم است" و نماد $\equiv$ برای نشان دادن "هم‌ارزی"، می‌خواهیم ثابت کنیم

$$K \equiv C$$

هرگاه بیان‌های درست مستلزم دیگری باشد، یعنی

$$K \supset C, \quad C \supset K$$

روش دیگر آن است که هم‌ارزی را وقتی می‌توان ثابت کرد که عبارت‌های نادرست مستلزم یکدیگر باشند، یعنی

$$-K \supset -C, \quad -C \supset -K$$

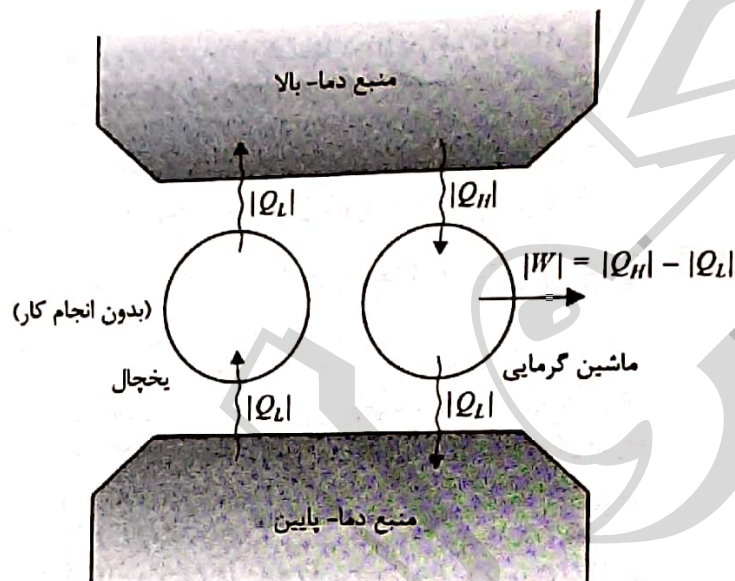
در نتیجه، برای نشان هم‌ارزی K و C ، از این راه‌کار آخر که نادرستی یک بیان مستلزم نادرستی بیان دیگر است و برعکس، استفاده می‌کنیم.

۱. برای اثبات $-C \supset -K$ ، یک یخچال را که در سمت چپ شکل ۶-۷ نشان داده شده است، در نظر بگیرید که برای انتقال $|Q_L|$ واحد گرما از یک منبع دما-پایین به یک منبع دما-بالا نیاز به هیچ کاری ندارد و بنابراین بیان کلاسیوس را نقض می‌کند. فرض کنید یک ماشین گرمایی (واقع در سمت راست) نیز بین همان دو منبع به روشی کار می‌کند که همان گرمای $|Q_L|$ را به منبع دما-پایین تحویل می‌دهد. البته این ماشین هیچ قانونی را نقض نمی‌کند، اما یخچال و ماشین با یکدیگر وسیله‌ی مستقلی را می‌سازند که گرمای $|Q_H| - |Q_L|$ را از منبع دما-بالا می‌گیرد و همه‌ی این گرما را به کار تبدیل می‌کند، بی‌آن‌که هیچ تغییری در منبع دما-پایین ایجاد کند. بنابراین، یخچال و ماشین توأمان بیان کلین-پلانک را نقض می‌کنند.

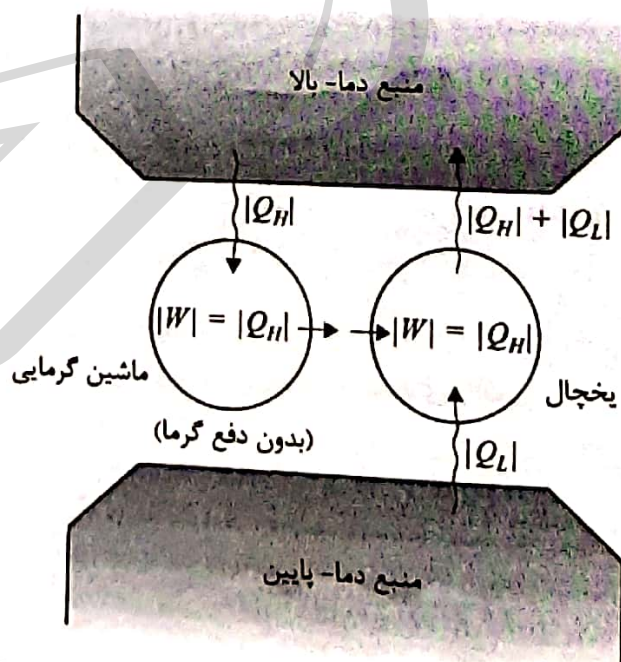
۲. برای اثبات $-K \supset -C$ ، یک ماشین را که در سمت چپ شکل ۶-۸ نشان داده شده است، در نظر بگیرید که هیچ گرمایی را به منبع دما-پایین دفع نمی‌کند و بنابراین بیان کلین-پلانک را نقض

می‌کند. فرض کنید یخچال (واقع در سمت راست) نیز بین همان دو منبع کار می‌کند و همهی کاری را که توسط ماشین ایجاد شده است، مصرف می‌کند. این یخچال هیچ قانونی را نقض نمی‌کند، اما ماشین و یخچال با یکدیگر وسیله‌ی مستقلی را می‌سازند که گرمای $|Q_L|$ را از منبع دما-پایین به منبع دما-بالا منتقل می‌کند، بی‌آن‌که هیچ تغییری در جای دیگر ایجاد کنند. بنابراین، ماشین و یخچال توأمان بیان کلاسیوس را نقض می‌کنند.

بنابراین به این نتیجه می‌رسیم که هر دو بیان قانون دوم هم‌ارزند. مهم نیست که در یک بحث خاص از کدام یک استفاده کنیم.



شکل ۶-۷ اثبات $-C \supset -K$. یخچال در سمت چپ ناقض C است؛ ماشین گرمایی باهم که کار کنند، C را نقض می‌کنند.



شکل ۶-۸ اثبات $-K \supset -C$. ماشین گرمایی سمت چپ ناقض K است؛ ماشین گرمایی و یخچال باهم که کار کنند، C را نقض می‌کنند.

۹-۶ برگشت پذیری و برگشت ناپذیری

در ترمودینامیک، کار یک مفهوم ماکروسکوپی است. انجام کار را همواره می توان برحسب بالا یا پایین آمدن یک جسم یا باز و بسته شدن یک فنر توصیف کرد، یعنی با عمل یک ماشین که برای افزایش یا کاهش انرژی پتانسیل یک دستگاه مکانیکی به کار می رود. برای سادگی، یک جسم آویخته را در نظر بگیرید که توسط قرقه های مناسبی به یک دستگاه متصل شده است، به طوری که هرکار انجام شده توسط دستگاه یا روی آن را بتوان بر مبنای بالا یا پایین رفتن جسم توصیف کرد. همچنین دنباله ای از منبع ها را در نظر بگیرید که می توان آن ها را در تماس با دستگاه قرار داد و هر شارش گرمایی به دستگاه یا از دستگاه را بتوان بر مبنای آن ها توصیف کرد. ما از جسم آویزان و دنباله ای منبع ها به عنوان محیط محلی^۱ دستگاه یاد خواهیم کرد. بنابراین محیط محلی آن بخشی از محیط است که مستقیماً با دستگاه برهم کنش دارد. سایر ماشین ها و منبع های در دسترس که می توانند با دستگاه برهم کنش داشته باشند، محیط جنبی^۲ دستگاه یا به بیانی بهتر، بقیه عالم را تشکیل می دهند. واژه ی "عالم" در این جا به یک معنای فنی بسیار محدود شده به کار رفته، نه به معنای کیهانی یا سماوی آن. عالم صرفاً به معنای بخش محدودی از جهان، شامل دستگاه و آن محیطی است که می تواند با دستگاه برهم کنش داشته باشد.

اکنون فرض کنید فرآیندی رخ می دهد که در آن: (۱) دستگاه از حالت اولیه ی i به حالت نهایی f می رود؛ (۲) جسم آویزان را به حدی پایین می کشیم که W واحد کار روی دستگاه انجام شود؛ و (۳) انتقال گرمای $|Q|$ از دستگاه به دنباله ای از منبع ها رخ می دهد. اگر در پایان این فرآیند، دستگاه به حالت اولیه ی i خود بازگردد، جسم تا ارتفاع قبلی اش بالا رود و موجب شود منبع ها همان مقدار گرمای $|Q|$ را از دست بدهند، بی آن که هیچ تغییری در هر وسیله ی مکانیکی با منبع دیگری در عالم ایجاد شود، گفته می شود فرآیند اصلی برگشت پذیر است. به عبارت دیگر، یک فرآیند برگشت پذیر فرآیندی است که به گونه ای انجام می پذیرد که در پایان فرآیند، دستگاه و محیط محلی هر دو می توانند به حالت های اولیه ی خود بازگردند، بی آن که هیچ تغییری در بقیه ی عالم رخ دهد. به فرآیندی که این الزامات محدودکننده را برآورده نکند، برگشت ناپذیر گفته می شود. اهمیت جمله ای که با قلم پررنگ نوشته شده این است که همه ی حالت های اولیه را باید بتوان دوباره به دست آورد.

پرسشی که بی درنگ مطرح می شود این است که آیا فرآیندهای طبیعی، یعنی فرآیندهای آشنای طبیعت، برگشت پذیر هستند یا خیر. چون در تمام فرآیندهای واقعی اتلاف وجود دارد، نتیجه می گیریم همه ی فرآیندهای طبیعی برگشت ناپذیرند. با در نظر گرفتن نمونه های فراگیری از فرآیندهای طبیعی و مطالعه ی مشخصه هایی که مسئول برگشت ناپذیری این فرآیندها هستند، خواهیم توانست شرایط لازم برای آن که یک فرآیند به گونه ای برگشت پذیر رخ دهد را بیان کنیم.

1. local surroundings
2. auxillary surroundings

۶-۱۰ برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی

رسته‌ی بزرگی از فرآیندها وجود دارد که شامل تبدیل همدمای کار از طریق یک دستگاه (که بدون تغییر باقی می‌ماند) به انرژی درونی یک منبع است. این نوع از فرآیندها به طور طرح‌وار در شکل ۶-۹ نشان داده شده است و با پنج نمونه‌ی زیر توضیح داده می‌شوند:

۱. اصطکاک حاصل از مالش دو جسم جامد که در تماس با یک منبع هستند.
۲. به هم زدن نامنظم مایعی غلیظ که در تماس با یک منبع است.
۳. تغییر شکل ناکشسان جسمی جامد که در تماس با یک منبع است.
۴. انتقال بار از طریق مقاومتی که در تماس با یک منبع است.
۵. پس‌ماند مغناطیسی ماده‌ای [مغناطیسی] که در تماس با یک منبع است.

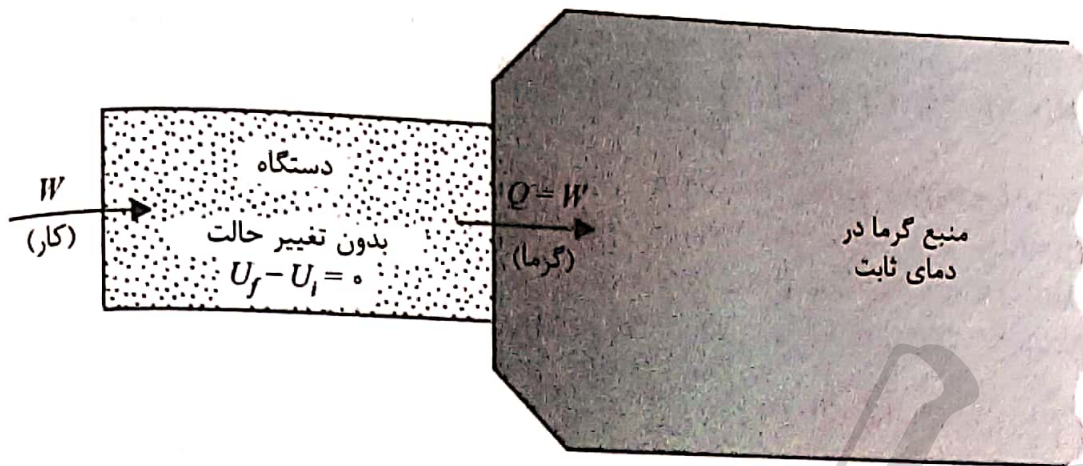
برای آن‌که دستگاه و محیط محلی آن را به حالت‌های اولیه‌ی خود بازگردانیم بی‌آن‌که در جایی دیگر تغییراتی ایجاد شود، باید $|Q|$ واحد گرما از منبع گرفته شود و کاملاً به کار تبدیل گردد. چون این موجب نقض قانون دوم (بیان کلوسین) می‌شود، بنابراین تمام فرآیندهای از نوع بالا برگشت‌ناپذیرند.

دسته‌ای دیگری از فرآیندها شامل انتقال بی‌دررویی کار به انرژی درونی یک دستگاه هستند. این نوع از فرآیندها به طور طرح‌وار در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است و در تشابه با فهرست قبلی با نمونه‌های زیر توضیح داده می‌شوند:

۱. اصطکاک حاصل از مالش دو جسم جامد که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده‌اند.
۲. به هم زدن نامنظم مایعی غلیظ که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.
۳. تغییر شکل ناکشسان جسمی جامد که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.
۴. انتقال بار از طریق مقاومتی که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.
۵. پس‌ماند مغناطیسی ماده‌ای [مغناطیسی] که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.

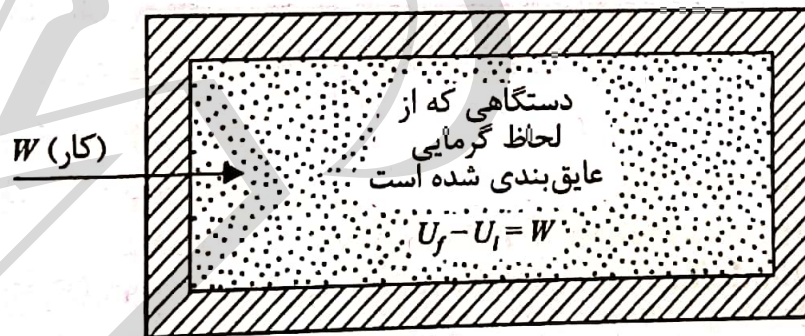
فرآیندی از این نوع با افزایش دمای دستگاه، مثلاً، از T_i به T_f همراه است. برای آن‌که دستگاه و محیط محلی آن را به حالت‌های اولیه‌ی خود بازگردانیم بی‌آن‌که در جایی دیگر تغییراتی ایجاد شود، باید انرژی درونی دستگاه با خروج $U_i - U_f$ واحد گرما کاهش یابد و بدین ترتیب دما از T_f به T_i کاهش پیدا کند، و این گرما به طور کامل به کار تبدیل گردد. چون این امر موجب نقض قانون دوم می‌شود، تمام فرآیندهایی از نوع بالا برگشت‌ناپذیرند.

دیدیم که تبدیل کار به انرژی درونی یک دستگاه یا یک منبع به واسطه‌ی پدیده‌هایی مانند اصطکاک، چسبندگی، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی، و پس‌ماند مغناطیسی صورت می‌گیرد. این اثرها موسوم به آثار اتلافی هستند و گفته می‌شود که کار تلف شده است. در مورد فرآیندهایی که شامل اتلاف کار به انرژی درونی هستند، گفته می‌شود از خود برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی نشان می‌دهند. تجربه‌ی روزمره



شکل ۹-۶ تبدیل همدمای کار از طریق یک دستگاه (که بدون تغییر باقی می ماند) به انرژی داخلی یک منبع.

نشان می دهد که آثار اتلافی، به خصوص اصطکاک، همواره در همه ی ماشین ها حضور دارند. البته اصطکاک را می توان با روغن کاری مناسب تا حد قابل توجه ای کاهش داد، اما تجربه نشان داده است که آن را هرگز نمی توان کاملاً حذف کرد. اگر می شد اصطکاک را حذف کرد، در آن صورت یک ماشین می توانست بی آن که هیچ یک از دو قانون ترمودینامیک را نقض کند، به طور نامحدود عمل کند؛ یعنی عمل کند، بی آن که اتلاف کار داشته باشیم. عمل یک ماشین که هیچ اتلاف کاری نداشته باشد و در نتیجه این حقیقت را نقض کند که همه ی فرایندهای طبیعی برگشت ناپذیرند، ماشین حرکت دائمی از نوع سوم خوانده می شود. اصطکاک موجب فرآیندی برگشت ناپذیر می شود، زیرا گرما در هر جهتی که فرایند طی کند بر اثر اصطکاک ایجاد می شود. به این دلیل، همه ی چرخه های مورد بحث در این فصل با فرض بدون اصطکاک بودن فرایندها، آرمانی شده اند.



شکل ۱۰-۶ تبدیل بی درونی کار به انرژی درونی یک دستگاه

این فصل در استفاده از گزاره های منفی برای فرمول بندی قانون بنیادی دوم ترمودینامیک کاملاً منحصر به فرد است. بیان کلونین-پلانک و بیان کلاسیوس هر کدام به طور مستقل و به گونه ای معادل، قانون دوم را بنا می کنند. افزون بر این، عدم امکان ایجاد ماشین های حرکت دائمی از نوع سوم ممکن است در فرمول بندی قانون های اول و دوم ترمودینامیک و تعریف برگشت پذیری به کار آید. اگر قوانین بسیار جامع ترمودینامیک را در گزاره ای مثبت بیان می کردیم، در آن صورت اصولاً نیاز به آزمایش های بسیار زیادی برای تأیید این قوانین داشتیم. از طرف دیگر، با بیان دست کم قانون دوم ترمودینامیک در

گزاره‌ای منفی، تأکید می‌شود که اگر بتوان یک نقض مستدل از این بیان یافت، آن‌گاه این قانون برقرار نیست. درواقع امر، هیچ نقضی از قوانین ترمودینامیک در محدوده‌ی کاربردی آن‌ها یافت نشده است.

۶-۱۱ برگشت‌ناپذیری داخلی مکانیکی

فرآیندهای طبیعی بسیار مهم زیر شامل تبدیل‌های انرژی درونی یک دستگاه به انرژی مکانیکی و سپس تبدیل دوباره‌ی آن به انرژی درونی است:

۱. هجوم ناگهانی گاز به درون خلأ (انبساط آزاد، یا همان انبساط ژول).
۲. شارش گاز از میان یک درپوش متخلخل (فرآیند خفقانشی، یا همان انبساط ژول-تامسون)
۳. پاره شدن صدا دار یک سیم کشیده شده پس از بریده شدن آن.
۴. ترکیدن یک حباب صابون پس از سوراخ شدن آن.

ما فقط برگشت‌ناپذیری فرآیند اول را بررسی خواهیم کرد.

در حین یک انبساط آزاد، هیچ برهم‌کنشی رخ نمی‌دهد، و بنابراین هیچ محیط محلی‌ای نداریم. تنها اثر حاصل، تغییر حالت یک گاز کامل از حجم V_i و دمای T به حجم بزرگتر V_f در همان دمای T است. برای آن‌که گاز به حالت اولیه‌ی خود بازگردد، باید به طور همدما به حجم V_i متراکم شود. اگر تراکم به طور ایستوار انجام می‌شد و هیچ اصطکاکی بین پیستون و سیلندر وجود نمی‌داشت، باید مقداری کار W توسط یک وسیله‌ی مکانیکی انجام می‌شد، و بایستی مقدار یکسانی گرما از گاز خارج و به درون منبعی در دمای T وارد می‌شد. اگر وسیله‌ی مکانیکی و منبع بدون تغییر نگه داشته شوند، گرما باید از منبع گرفته شود و کاملاً به کار تبدیل گردد. چون این مرحله‌ی آخر غیرممکن است، این فرآیند برگشت‌ناپذیر است.

در یک انبساط آزاد، بلافاصله پس از باز شدن دریچه، مقداری از انرژی درونی به انرژی جنبشی "حرکت جرم" یا "جاری شدن" تبدیل می‌شود، و سپس این انرژی جنبشی بر اثر چسبندگی تلف شده و دوباره به انرژی درونی تبدیل می‌شود. به همین ترتیب، وقتی یک سیم کشیده بریده می‌شود، نخست انرژی درونی به انرژی جنبشی حرکت نامنظم و ارتعاش تبدیل می‌شود، و سپس این انرژی بر اثر ناکشسانی تلف شده و دوباره به انرژی داخلی تبدیل می‌شود. در تمام این فرآیندها، نخستین تبدیل انرژی در نتیجه‌ی ناپایداری مکانیکی و دومین تبدیل انرژی بر اثر یک عامل اتلافی رخ می‌دهد. به فرآیندی از این نوع گفته می‌شود رفتار برگشت‌ناپذیری داخلی مکانیکی از خود نشان می‌دهد.

۶-۱۲ برگشت‌ناپذیری گرمایی خارجی و داخلی

فرآیندهای زیر را که شامل انتقال گرما بین یک دستگاه و یک منبع بر اثر یک اختلاف دمای محدود است، در نظر بگیرید:

۱. رسانش یا تابش گرما از یک دستگاه به منبعی سردتر.
۲. رسانش یا تابش گرما از طریق یک دستگاه (که بدون تغییر می‌ماند) از یک منبع گرم به منبعی سردتر.

اگر در پایان چنین فرآیندهایی تلاش شود هم دستگاه و هم محیط محلی آن به حالت‌های اولیه‌ی خود بازگردانده شوند بی‌آن‌که تغییری در جایی دیگر ایجاد شود، گرما باید توسط یک وسیله‌ی خودکار از یک جسم سردتر به جسمی گرم‌تر انتقال یابد. چون این عمل قانون دوم (بیان کلاسیوس) را نقض می‌کند، همهی فرآیندهایی از این نوع برگشت‌ناپذیرند. به چنین فرآیندهایی گفته می‌شود رفتار برگشت‌ناپذیر خارجی گرمایی از خود بروز می‌دهند.

واضح است فرآیندی که به دلیل نایکخواختی دما شامل انتقال دما بین اجزای همان دستگاه است نیز به دلیل بیان کلاسیوس قانون دوم، برگشت‌ناپذیر است. به چنین فرآیندی گفته می‌شود رفتار برگشت‌ناپذیر داخلی گرمایی از خود نشان می‌دهد.

۱۳-۶ برگشت‌ناپذیری شیمیایی

برخی از جالب‌ترین فرآیندهایی که در طبیعت رخ می‌دهند شامل تغییر خودبه‌خود ساختار داخلی، ترکیب شیمیایی، چگالی، شکل بلوری و غیره است. چند نمونه‌ی مهم عبارت‌اند از

تشکیل پیوندهای شیمیایی جامد:

۱. تمام واکنش‌های شیمیایی

مخلوط شدن دو ماده‌ی مختلف:

۲. پخش دو گاز کامل بی‌اثر متفاوت در هم.

۳. مخلوط شدن الکل و آب.

تغییر ناگهانی فاز:

۴. انجماد مایع آبر سرد.

۵. چگالش بخار فوق اشباع.

انتقال مواد بین فازهای در تماس با یکدیگر:

۶. حل یک جامد در آب.

۷. پدیده‌ی آسمز.

بررسی چنین فرآیندهایی فوق‌العاده مشکل است و اصولاً باید به روش‌های ویژه‌ای مورد مطالعه قرار گیرند. چنین روش‌هایی، آن‌چه را که موسوم به ترمودینامیک شیمیایی است تشکیل می‌دهند و در فصل‌های ۱۵، ۱۶ و ۱۷ مطرح خواهند شد. می‌توان نشان داد که پخش دو گاز کامل بی‌اثر متفاوت در یکدیگر معادل با دو انبساط آزاد مستقل است. چون انبساط آزاد برگشت‌ناپذیر است، نتیجه می‌شود که پخش نیز برگشت‌ناپذیر است. فعلاً، برگشت‌ناپذیر بودن سایر فرآیندهای بالا را بدون اثبات می‌پذیریم. به فرآیندهایی که شامل یک تغییر خودبه‌خودی ساختار شیمیایی، چگالی، فاز، و غیره هستند، گفته می‌شود رفتار برگشت‌ناپذیر شیمیایی از خود بروز می‌دهند.

۶-۱۴ شرایط لازم برای برگشت پذیری

بیشتر فرآیندهایی که در طبیعت رخ می دهند در میان انواع کلی فرآیندهایی قرار دارند که در بخش های قبل بیان شدند. حتی فرآیندهای زیستی، از قبیل تقسیم سلول، رشد بافت و غیره نیز از قاعده مستثنی نیستند. اگر همه ی برهم کنش هایی ملازم فرآیندهای زیستی را به حساب آوریم، درمی یابیم چنین فرآیندهایی برگشت ناپذیر هستند. این نتیجه ای مستقیم از قانون دوم ترمودینامیک است که همه ی فرآیندهای خود به خودی طبیعی، برگشت ناپذیر هستند.

یک واریسی دقیق انواع فرآیندهای طبیعی مختلف نشان می دهد که همه ی آنها، یک یا دو مشخصه ی زیر را دارند:

۱. شرایط لازم برای تعادل مکانیکی، گرمایی، و شیمیایی، یعنی تعادل ترمودینامیکی، برقرار نیست.
۲. آثار اتلافی، از قبیل اصطکاک، چسبندگی، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی، و پسماند مغناطیسی، وجود دارد.

برای آن که یک فرآیند برگشت پذیر باشد، نباید این مشخصه ها را داشته باشد. اگر فرآیندی به طور ایستوار انجام شود، دستگاه از حالت های تعادل ترمودینامیکی می گذرد، که می تواند علاوه بر یک جهت، در جهت مخالف هم پیموده شود. اگر هیچ آثار اتلافی وجود نداشته باشد، تمام کار انجام شده توسط دستگاه در حین انجام یک فرایند در یک جهت می تواند در حین فرآیند معکوس به دستگاه برگردانده شود. بنابراین به این نتیجه می رسیم که یک فرآیند هنگامی برگشت پذیر است که: (۱) به طور ایستوار انجام شود؛ و (۲) همراه با هیچ اثر اتلافی ای نباشد.

چون برآورده کردن کامل این دو شرط ناممکن است، بدیهی است که یک فرآیند برگشت پذیر مطلقاً یک اندیشه ی مجرد آرمانی است که گرچه (همان طور که خواهیم دید) برای محاسبات نظری فوق العاده سودمند است، ولی کاملاً به دور از واقعیت است. به یک معنا، فرض برگشت پذیر بودن یک فرآیند در ترمودینامیک مشابه فرض هایی است که اغلب در مکانیک اتخاذ می شود، از قبیل مواردی که به بی وزنی نخ ها، بدون اصطکاک بودن قرقره ها، و جرم های نقطه ای اشاره می شود.

یک منبع گرما به عنوان جسمی با جرم بسیار زیاد تعریف می شود که می تواند مقداری نامتناهی از گرما را جذب یا دفع کند، بی آن که تغییر محسوسی در مختصات ترمودینامیکی آن رخ دهد. تغییراتی که رخ می دهد چنان آهسته و چنان ناچیز است که عوامل اتلافی هرگز ایجاد نمی شوند. بنابراین، مرگه گرما به یک منبع وارد شود و یا از آن خارج گردد، تغییراتی که در منبع رخ می دهد درست مانند تغییراتی است که اگر همان مقدار گرما به طور برگشت پذیر انتقال می یافت، رخ می داد.

ممکن است در آزمایشگاه بتوان شرایط لازم برای انجام فرآیندهای برگشت پذیر را به طور تقریبی مهیا ساخت. مثلاً گازی که در سیلندری مجهز به پیستونی به خوبی روغن کاری شده محبوس شده باشد و بتواند در برابر نیرویی مخالف که توسط جسمی آویزان از یک قرقره ی بدون اصطکاک یا فنری کشان مهیا شده، به آرامی انبساط یابد، دستخوش فرآیند تقریباً برگشت پذیری می شود. ملاحظات مشابهی برای یک سیم و یا یک رویه به کار می رود.

انتقال برگشت پذیر بار از یک الکتروود به الکتروود دیگر یک پیل الکتروشیمیایی (باتری) را می توان به این صورت تصور کرد؛ فرض کنید یک موتور که پیچیه هایش مقاومت ناچیزی دارند آن قدر به چرخش واداشته می شود تا این که نیروی ضد محرکه ی الکتریکی آن فقط اندکی متفاوت از نیروی محرکه ی الکتریکی پیل گردد. هم چنین فرض کنید موتور به یک جسم آویزان از قرقره ای بدون اصطکاک یا یک فنر کشسان متصل شده است. اگر خود پیل و سیم های رابط آن به موتور مقاومت قابل توجه ای نداشته باشند، انتقال برگشت پذیری از بار رخ خواهد داد.

برای رسیدن به نتایجی در مورد حالت های تعادلی دستگاه های ترمودینامیکی، اغلب لازم است به نوعی فرآیند متوسل شویم که در آن دستگاه از این حالت ها می گذرد. صرفاً این فرض که فرآیند ایستاوار است، اغلب کفایت نمی کند؛ اگر آثار اتلافی وجود داشته باشند، ممکن است باعث شارش گرما یا تغییر انرژی درونی دستگاه های مجاور (درپوش ها، محفظه ها، و محیط) شود که این اعتبار بحث را محدود می کند. برای آن که مطمئن شویم فقط حالت های تعادلی دستگاه در نظر گرفته شده است، بی آن که اثر کار تلف شده در خود دستگاه یا جسم مجاور دیگری را به حساب آوریم، خوب است به مفهوم فرآیند برگشت پذیر متوسل شویم، حتی اگر این فرض گاهی اوقات زمخت به نظر رسد. توجه کنید یک فرآیند ایستاوار تنها در صورتی برگشت پذیر است که آثار اتلافی حضور نداشته باشند؛ در غیر این صورت، فرآیند ایستاوار در حضور اثرهای اتلافی، برگشت ناپذیر است. بنابراین، فرآیندها در هر چهار چرخه ی آرمانی معرفی شده در این فصل ایستاوار و بدون اتلاف، یعنی برگشت پذیر، فرض شده بودند.

ترمودینامیک به هیچ عنوان تنها علمی نیست که در معرفی مفاهیم خود از دستگاه های آرمانی استفاده می کند. مکانیک با جرم های نقطه ای و برخورد های کشسان سروکار دارد؛ الکتریسیته با سیم های بدون مقاومت و باتری های با ولتاژ ثابت سروکار دارد. مکانیک کوانتومی مسئله ی اتم هیدروژن را با برهم کنش های کولنی حل می کند. یک مبحث به سه دلیل با شرایط آرمانی معرفی می شود: نخست این که، مسئله ها را می توان به روش ساده و تحلیلی حل کرد. دوم آن که نتایج، حد مطلوبی است که می تواند به دست آید و به عنوان موارد حدی در نظر گرفته می شوند. و سرانجام، حل های مربوط به وضعیت های آرمانی مبنایی مناسب برای روش های تقریبی یا اختلالی هستند، وقتی در مواجهه با وضعیت های واقعی پیچیدگی های زیادی ظاهر می شود.

مسئله ها

۱-۶ نشان دهید بازدهی گرمایی یک چرخه ی آرمانی اتو با رابطه ی زیر داده می شود

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

که در آن نسبت $r = V_1 / V_2$ ، نسبت تراکم یا نسبت انبساط برای ماشین بنزینی خوانده می شود. در عمل، r نمی تواند بزرگتر از حدود ۱۰ باشد، زیرا اگر r بزرگتر باشد، در آن صورت افزایش دما بر اثر تراکم مخلوط بنزین و هوا چنان زیاد می شود که پیش از آن که شمع جرقه بزند، احتراق

صورت می گیرد. به این پیش/اشتعال^۱ گفته می شود. با فرض این که r برابر ۹ و γ تقریباً برابر ۱٫۳ باشد (زیرا یک مخلوط است)، بازدهی گرمایی را محاسبه کنید.

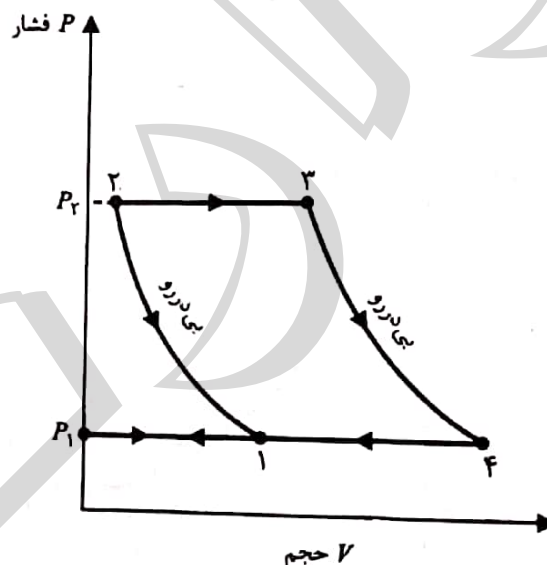
۲-۶ نشان دهید بازدهی گرمایی یک چرخه‌ی آرمانی دیزل با رابطه‌ی زیر داده می شود

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(1/r_E)^\gamma - (1/r_C)^\gamma}{(1/r_E) - (1/r_C)}$$

که در آن نسبت $r_C = V_1/V_2$ نسبت تراکم و نسبت $r_E = V_3/V_2$ نسبت انبساط ماشین دیزل خوانده می شود. نسبت تراکم یک ماشین دیزل بسیار بزرگتر از این نسبت برای یک ماشین بنزینی است، زیرا وقتی فقط هوا دارد متراکم می شود، هیچ پیش/اشتعالی رخ نمی دهد. $r_C = 20$ ، $r_E = 5$ ، $\gamma = 1.4$ در نظر بگیرید و بازدهی گرمایی را محاسبه کنید.

۳-۶ شکل م ۱-۶، یک نمودار PV ساده شده از چرخه‌ی گاز کامل ژول است. همه‌ی فرآیندها ایستاوارند، و C_p ثابت است. ثابت کنید بازدهی گرمایی ماشینی که این چرخه را انجام می دهد عبارت است از

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

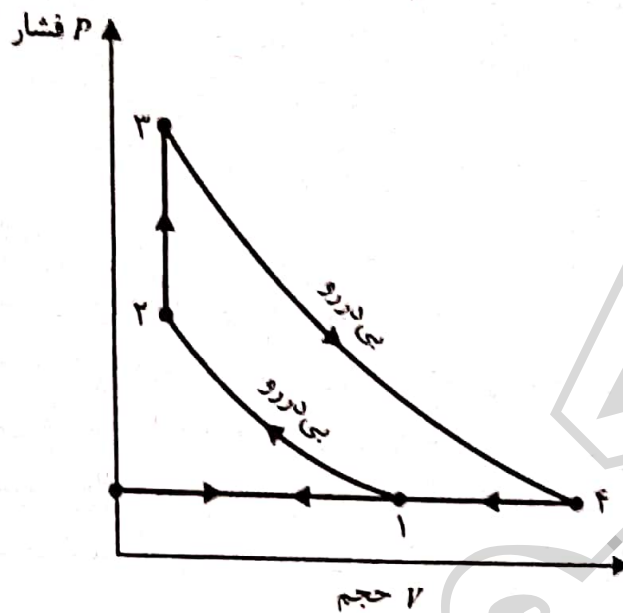


شکل م ۱-۶ چرخه‌ی گاز کامل ژول

۴-۶ شکل م ۲-۶ یک نمودار PV ساده شده از چرخه‌ی گاز کامل سارجنت^۲ است. همه‌ی فرآیندها ایستوار، و ظرفیت‌های گرمایی ثابت اند. ثابت کنید بازدهی گرمایی ماشینی که این چرخه را انجام می دهد عبارت است از

1. preignition
2. Sargent

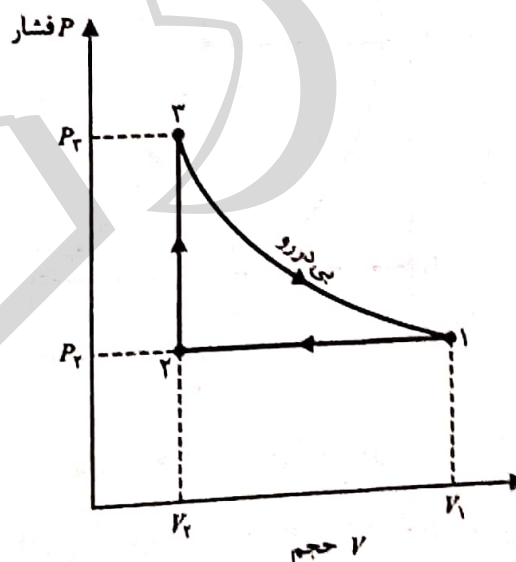
$$\eta = 1 - \gamma \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1}$$



شکل م ۲-۶ چرخه‌ی گاز کامل سارجنت.

۵-۶ شکل م ۳-۶ یک چرخه‌ی فرضی گاز کامل را نشان می‌دهد. با فرض ثابت بودن ظرفیت‌های گرمایی، نشان دهید بازدهی گرمایی عبارت است از

$$\eta = 1 - \gamma \frac{(V_1/V_2) - 1}{(P_1/P_2) - 1}$$



شکل م ۳-۶ یک چرخه‌ی فرضی گاز کامل.

۶-۶ یک ماشین فرضی گاز کامل در چرخه‌ای عمل می‌کند که به شکل مستطیلی با اضلاع موازی با محورهای یک نمودار PV است. فشارهای پایین‌تر و بالاتر را به ترتیب P_1 و P_2 ، و حجم‌های پایین‌تر و بالاتر را به ترتیب V_1 و V_2 بنامید.

(الف) کار انجام شده در یک چرخه را محاسبه کنید.

(ب) تعیین کنید کدام بخش‌های چرخه شامل شارش گرما به گاز می‌شود، و مقدار گرمایی را در یک چرخه وارد گاز می‌شود محاسبه کنید. (فرض کنید ظرفیت‌های گرمایی ثابت‌اند.)
(پ) نشان دهید بازدهی این ماشین عبارت است از

$$\eta = \frac{\gamma - 1}{\frac{\gamma P_r}{P_r - P_1} + \frac{V_1}{V_r - V_1}}$$

۷-۶ ظرفی حاوی 10^{-3} m^3 گاز هلیوم در دمای 3 K و فشار 10^2 Pa است. صفر انرژی درونی هلیوم را در این حالت اختیار کنید.

(الف) دما در حجم ثابت به 300 K افزایش داده می‌شود. با فرض این‌که هلیوم مانند یک گاز تک‌اتمی رفتار کند، چقدر گرما جذب می‌شود، و انرژی درونی هلیوم چقدر است؟ آیا این انرژی را می‌توان به عنوان نتیجه‌ای از گرم شدن یا انجام کار در نظر گرفت؟

(ب) اکنون هلیوم به طور بی‌دررو تا 3 K منبسط می‌شود. چقدر کار انجام شده است، و انرژی درونی جدید چقدر است؟ آیا گرما بی‌آن‌که جبران شود به کار تبدیل شده است، و بنابراین قانون دوم نقض گردیده است؟

(پ) اکنون هلیوم به طور هم‌دما تا حجم اولیه خود متراکم می‌شود. مقادیر گرما و کار در این فرآیند چقدرند؟ بازدهی چرخه چیست؟ این چرخه را بر یک نمودار PV رسم کنید.

۸-۶ در مناطق استوایی، آب نزدیک به سطح دریا گرم‌تر از آب‌های عمیق است. آیا ماشینی که بین این دو سطح کار می‌کند، قانون دوم را نقض می‌کند؟ چرا؟

۹-۶ آیا یک نیروگاه هسته‌ای قانون اول یا دوم ترمودینامیک را نقض می‌کند؟ توضیح دهید.

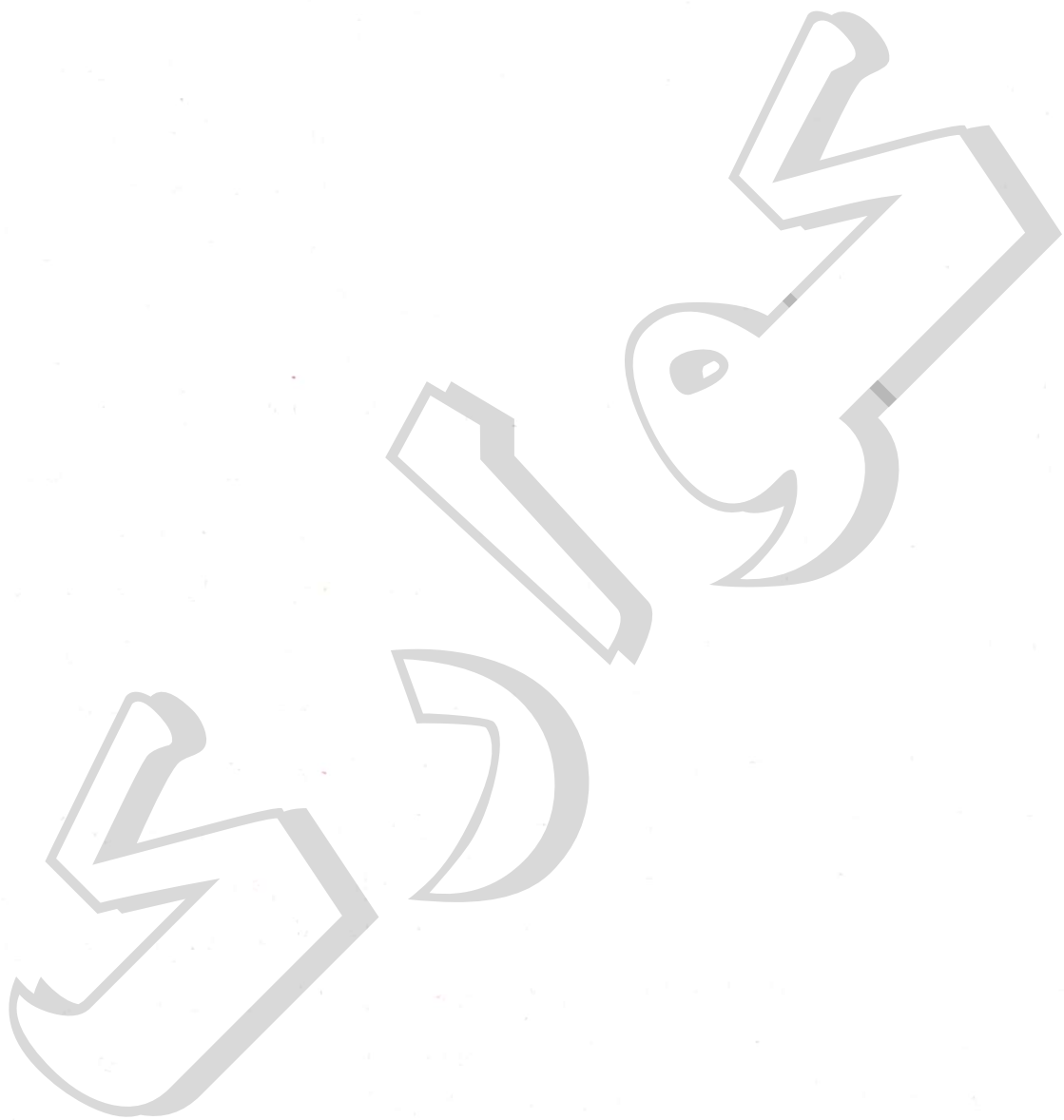
۱۰-۶ یک باتری انبارشی به موتوری متصل شده است که از آن برای بالا بردن یک وزنه استفاده می‌شود. این باتری با دریافت گرما از هوای بیرون، در دمای ثابت باقی می‌ماند. آیا این قانون دوم را نقض می‌کند؟ چرا؟

۱۱-۶ یک معیار مناسب برای کارایی یک یخچال با ضریب عملکرد ω بیان می‌شود، که نسبت گرمای جذب شده از منبع دما-پایین به کار انجام شده روی یخچال است. برخلاف بازدهی گرمایی η ، ضریب ω می‌تواند به میزان قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از واحد باشد. رابطه‌ای برای گرمای دفع شده به منبع دما-بالا به دست آورید. چنین یخچالی، "تلمبه‌ی گرمایی" نامیده می‌شود و می‌تواند با سرد کردن زمین، هوای بیرون، یا آبی که به مجراهای اصلی وارد می‌شود، خانه را در زمستان گرم کند. با فرض مقدار ۵ برای ضریب عملکرد، درباره‌ی کارایی یک پمپ گرمایی اظهار نظر کنید.

۱۲-۶ جامدهای پارامغناطیسی زیادی وجود دارند که انرژی درونی آن‌ها، همچون یک گاز کامل، فقط به دما بستگی دارد. در یک کاهش هم‌دما، میدان مغناطیسی، گرما از یک منبع جذب و به طور

کامل به کار تبدیل می شود. آیا این قانون دوم را نقض می کند؟ توضیح دهید.

۱۳-۶ ثابت کنید دو خم بی درروی برگشت پذیر نمی توانند یکدیگر را قطع کنند. (راهنمایی: فرض کنید آن ها یکدیگر را قطع می کنند و با یک خم همدم، چرخه ای را کامل می کنند. نشان دهید انجام این چرخه، قانون دوم را نقض می کند.)



چرخه‌ی کارنو و مقیاس ترمودینامیکی دما

۱-۲ چرخه‌ی کارنو

در حین بخشی از چرخه‌ای که توسط ماده‌ای کاری در یک ماشین انجام می‌شود، مقداری گرما از یک منبع گرم‌تر جذب می‌شود؛ در حین بخشی دیگر از این چرخه، مقدار کمتری گرما به یک منبع سردتر دفع می‌شود. بنابراین، گفته می‌شود ماشین بین این دو منبع عمل می‌کند. چون این حقیقت را به تجربه می‌دانیم که مقداری گرما همواره به منبع سردتر دفع می‌شود، بازدهی یک ماشین واقعی هرگز ۱۰۰ درصد نیست. اگر فرض کنیم دو منبع در دماهایی معلوم در اختیار داریم، مهم است که به این پرسش‌ها پاسخ دهیم: (۱) با توجه این که بنا بر قانون دوم ترمودینامیک بازدهی ۱۰۰ درصد امکان‌پذیر نیست، بیشترین بازدهی گرمایی ممکن برای ماشینی که بین این دو منبع عمل می‌کند چقدر است؟ (۲) مشخصه‌های چنین ماشینی چیست؟ (۳) جنس ماده‌ی کاری چه تأثیری دارد؟

به اهمیت این پرسش‌ها یک مهندس جوان هوشمند فرانسوی به نام نیکلاس لئونارد سدی کارنو^۱ پی برد، کسی که در ۱۸۲۴، پیش از آن که قانون اول ترمودینامیک جداً به رسمیت شناخته شود، در مقاله‌ای با عنوان "تأملاتی در باب قدرت محرکه‌ی آتش"^۲ ماشینی آرمانی را توصیف کرد که در چرخه‌ی ساده‌ای که امروزه چرخه‌ی کارنو خوانده می‌شود، عمل می‌کرد.

در توصیف و توضیح رفتار یک ماشین گرمایی آرمانی، کارنو از سه واژه‌ی *chaleur*، *feu*، و *calorique* استفاده کرد. منظور او از *feu*، آتش یا شعله بود، و وقتی این واژه ترجمه شد، هیچ بدفهمی‌ای پیش نیامد. ولی کارنو هیچ تعریفی برای *chaleur* و *calorique* به دست نداد، اما در پانوشتی اشاره کرد که آن‌ها به معنی یکسانی هستند. هر دوی این واژه‌ها، گرما ترجمه شده‌اند و بنابراین استدلال کارنو در مغایرت با قانون اول ترمودینامیک است. ولی با این وجود، شواهدی در دست است که به رغم این پانوشت نامناسب، منظور کارنو از *chaleur* و *calorique* یک چیز نبوده است. کارنو از *chaleur* به هنگام اشاره به گرما در حالت کلی استفاده می‌کند، ولی وقتی به قدرت محرکه‌ی آتش اشاره می‌کند که با ورود گرما به ماشین در دمای بالا و خروج گرما در دمای پایین رخ می‌دهد، او از عبارت *chute de chaleur* و نه *chule de calorique* استفاده می‌کند. به اعتقاد برخی از

1. Nicolas Léonard Sadi Carnot

2. *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* (Reflections on the Motive Power of Fire)

دانشمندان، در پس ذهن کارنو مفهوم آنتروپی بود، که به آن واژه‌ی *calorique* را اختصاص داد. این به نظر باور نکردنی می‌رسد، و با این حال شرایط جالبی پیش می‌آید اگر عبارت *chute de chaleur* به "فروکش آنتروپی"^۱ ترجمه شود، زیرا در آن صورت ایراداتی که کلوین، کلاپیرون، کلاسیوس و سایرین به کار کارنو وارد کردند، دیگر معتبر نخواهد بود. به‌رغم امکان ترجمه‌ی نادرست، کلوین به اهمیت اندیشه‌های کارنو پی برد و آن‌ها را به شکلی که امروزه منتشر می‌شود، ارائه کرد.

یک چرخه‌ی کارنو مجموعه فرآیندهایی است که می‌تواند توسط هر نوع دستگاه ترمودینامیکی‌ای انجام گیرد، چه هیدروستاتیکی باشد، چه شیمیایی، چه الکتریکی، چه مغناطیسی، و چه هر نوع دیگر. دستگاه یا ماده‌ی کاری، در ابتدا در تعادل گرمایی با منبعی در دمای پایین T_L در نظر گرفته می‌شود. سپس چهار فرآیند، به ترتیب زیر انجام می‌گیرد:

۱. یک فرآیند بی‌درروی برگشت‌پذیر در جهتی انجام می‌گیرد که دما به دمای T_H منبع دما-بالا افزایش یابد.

۲. ماده‌ی کاری در تماس با منبع واقع در T_H نگه داشته می‌شود، و یک فرآیند همدمای برگشت‌پذیر در جهتی انجام می‌گیرد که مقدار گرمای $|Q_H|$ از این منبع جذب شود.

۳. یک فرآیند بی‌درروی برگشت‌پذیر در جهتی مخالف فرآیند ۱ انجام می‌گیرد تا این که دما تا دمای T_L منبع دما-پایین کاهش یابد.

۴. ماده‌ی کاری در تماس با منبع واقع در T_L نگه داشته می‌شود، و یک فرآیند همدمای برگشت‌پذیر در جهتی مخالف فرآیند ۲ انجام می‌گیرد تا این که ماده‌ی کاری و محیط به حالت‌های اولیه‌ی خود برسند. در حین این فرآیند، گرمای $|Q_L|$ به منبع دما-پایین دفع می‌شود.

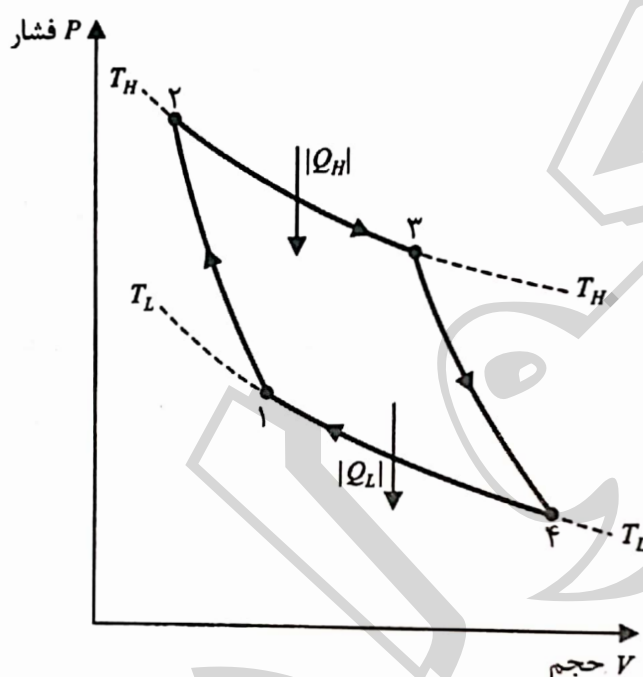
ماشینی که در یک چرخه‌ی کارنو عمل می‌کند، ماشین کارنو خوانده می‌شود. یک ماشین کارنو بین دو منبع به روش فوق‌العاده ساده‌ای عمل می‌کند. تمام گرمای جذب شده در دمای ثابت بالایی، یعنی دمای منبع گرم‌تر، وارد دستگاه می‌شود. همچنین همه‌ی گرمای دفع شده، دستگاه را در دمای ثابت پایینی، یعنی دمای منبع سردتر، ترک می‌کند. توجه کنید که مبادله‌ی گرما در چرخه‌ی کارنو شباهتی به این وضعیت برای ماشین‌های گرمایی آرمانی ندارد که در آن‌ها به دنباله‌ای از منابع برای مبادله‌ی گرما در حین فرآیندهای هم‌حجم یا هم‌فشار نیاز است تا برگشت‌پذیری حاصل شود. در چرخه‌ی کارنو، یک تک منبع، گرما را در حین فرآیندی هم‌دما مبادله می‌کند. چون هر چهار فرآیند برگشت‌پذیرند، ماشین کارنو ماشینی برگشت‌پذیر است.

۲-۷ نمونه‌هایی از چرخه‌ی کارنو

ساده‌ترین مثال یک چرخه‌ی کارنو، مثال یک گاز است (نه لزوماً گاز کامل) که نمودار PV آن در شکل ۱-۷ رسم شده است. خطوط خط‌چین که با T_H و T_L مشخص شده‌اند، منحنی‌های هم‌دما هستند. گاز در ابتدا در حالتی است با نقطه‌ی ۱ نشان داده شده است. سپس چهار فرآیند انجام می‌گیرد:

۱. فرآیند $1 \rightarrow 2$ ، تراکم بی‌درروی برگشت‌پذیر تا این‌که دما به T_H افزایش یابد.
۲. فرآیند $2 \rightarrow 3$ ، انبساط همدمای برگشت‌پذیر تا این‌که نقطه‌ی دلخواهی مانند ۳ به‌دست آید.
۳. فرآیند $3 \rightarrow 4$ ، انبساط بی‌درروی برگشت‌پذیر تا این‌که دما به T_L کاهش یابد.
۴. فرآیند $4 \rightarrow 1$ ، تراکم همدمای برگشت‌پذیر تا این‌که حالت اولیه به‌دست آید.

در حین انبساط همدمای $2 \rightarrow 3$ ، گرمای $|Q_H|$ از منبع گرم‌تر واقع در T_H جذب می‌شود. در حین تراکم همدمای $4 \rightarrow 1$ ، گرمای $|Q_L|$ به منبع سردتر واقع در T_L دفع می‌شود.

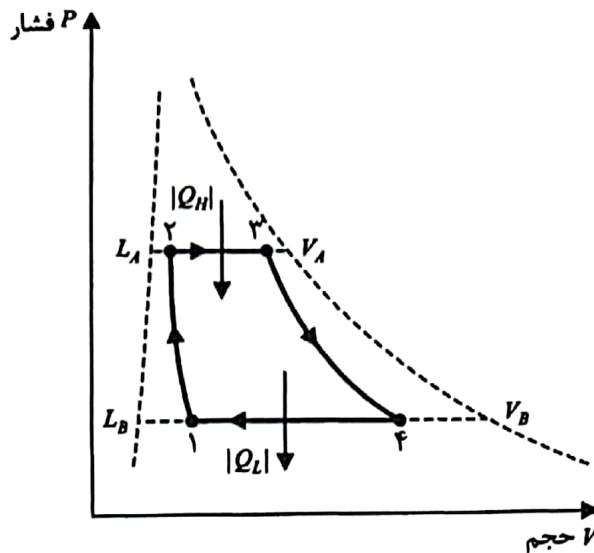


شکل ۷-۱ چرخه کارنو برای یک گاز واقعی

برای یک دستگاه دوحالتی، مانند بخار و آب، چرخه کارنو شکل کاملاً متفاوتی از یک دستگاه گازی دارد. این چرخه بر نمودار PV ی شکل ۷-۲ نشان داده شده است. خط‌چین $L_A V_A$ تبخیر همدمای و هم‌فشار مایع در دمای بالاتر T_H را مشخص می‌کند. خط‌چین $L_B V_B$ چگالش همدمای و هم‌فشار بخار در دمای پایین‌تر T_L را مشخص می‌کند. هر نقطه‌ای بین خط‌چین‌های L و V مخلوطی از مایع و بخار را نشان می‌دهد. با شروع از نقطه‌ی ۱، چهار فرآیند در چرخه کارنو عبارتند از:

۱. فرآیند $1 \rightarrow 2$ ، تراکم بی‌درروی برگشت‌پذیر تا این‌که دما به T_H افزایش یابد.
۲. فرآیند $2 \rightarrow 3$ ، تبخیر هم‌فشار همدمای برگشت‌پذیر تا این‌که هر نقطه‌ی دلخواهی مانند ۳ به‌دست آید.

۳. فرآیند $3 \rightarrow 4$ ، انبساط بی‌درروی برگشت‌پذیر تا این‌که دما به T_L کاهش یابد.
 ۴. فرآیند $4 \rightarrow 1$ ، چگالش هم‌فشار همدمای برگشت‌پذیر تا این‌که حالت اولیه به‌دست آید.
- در حین تبخیر همدمای $2 \rightarrow 3$ ، گرمای $|Q_H|$ از منبع گرم‌تر واقع در T_H جذب می‌شود. در حین چگالش همدمای $4 \rightarrow 1$ ، گرمای $|Q_L|$ به منبع سردتر واقع در T_L دفع می‌شود.



شکل ۲-۷ چرخه‌ی کارنوی مخلوطی از مایع و بخار، مانند آب، که در آن فشار به صورت تابعی از حجم رسم شده است. در سمت چپ خط چینی که با $L_A L_B$ مشخص شده است، ماده کاملاً مایع شده است؛ در سمت راست خط چینی که با $V_A V_B$ مشخص شده است، ماده کاملاً بخار شده است.

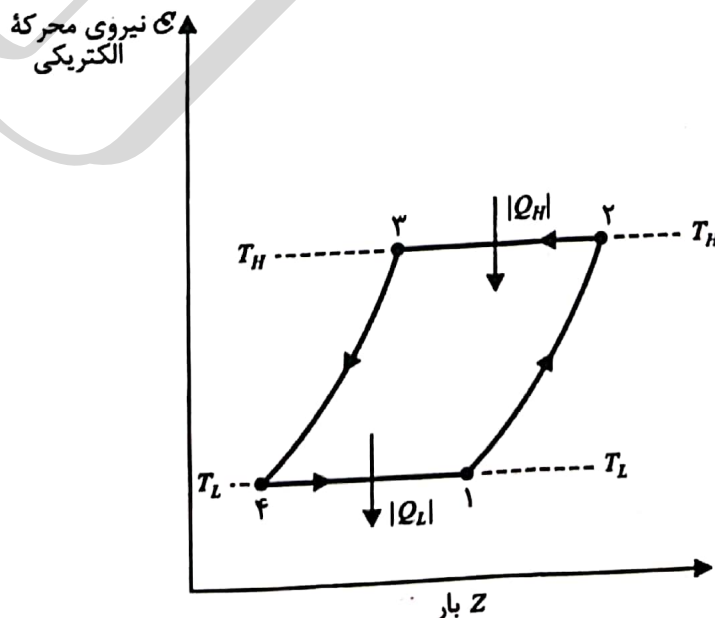
یک چرخه‌ی کارنو با استفاده از یک پیل الکتروشیمیایی (باتری اسیدی) بر نمودار $\mathcal{E}$ - Z شکل ۳-۷ رسم شده است. خط چین‌های T_H و T_L منحنی‌های همدمای و emf ثابت را در دو دمای منبع مشخص می‌کنند. نقطه‌ی ۱ حالتی را نشان می‌دهد که پیل کاملاً پر شده است. چهار فرآیند عبارتند از:

۱. فرآیند $1 \rightarrow 2$ ، شارش بی‌درروی برگشت پذیر بار از $-$ به $+$ در مدار خارجی تا این که دما به T_H افزایش یابد.

۲. فرآیند $2 \rightarrow 3$ ، شارش همدمای برگشت پذیر بار از $+$ به $-$ در مدار خارجی تا این که نقطه‌ی دلخواه ۳ به دست آید.

۳. فرآیند $3 \rightarrow 4$ ، شارش بی‌درروی برگشت پذیر بار تا این که دما به T_L کاهش یابد.

۴. فرآیند $4 \rightarrow 1$ ، شارش همدمای برگشت پذیر بار تا این که حالت اولیه دوباره به دست آید.

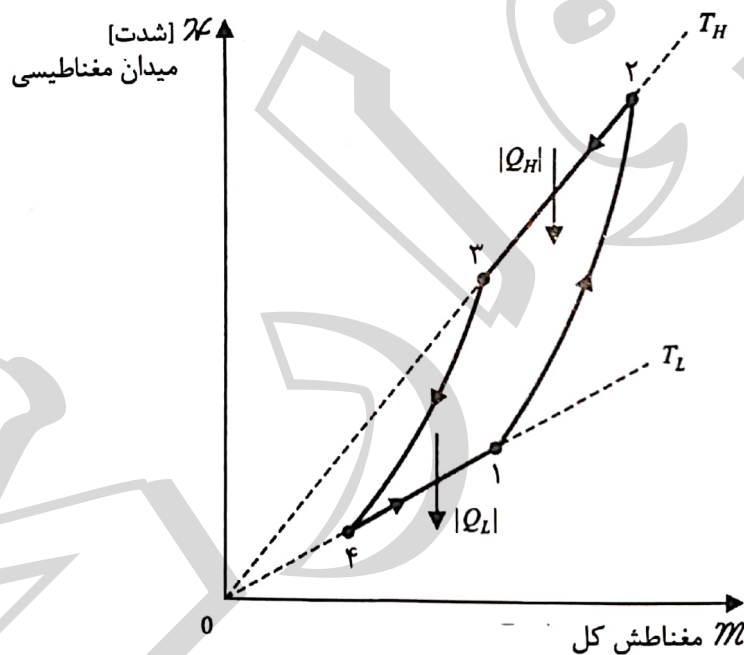


در حین فرآیند همدمای $2 \rightarrow 3$ ، گرمای $|Q_H|$ از منبع گرم‌تر واقع در T_H جذب می‌شود. در حین فرآیند $4 \rightarrow 1$ ، گرمای $|Q_L|$ به منبع سردتر واقع در T_L دفع می‌شود.

به عنوان آخرین مثال از یک چرخه‌ی کارنو، چرخه‌ی کارنوی ماده‌ای پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می‌کند، در شکل ۴-۷ بر یک نمودار $\mathcal{H}M$ رسم شده است. خطوط خط‌چین T_H و T_L ، به ترتیب خط‌های هم‌دما در دماهای T_H و T_L هستند. با شروع از نقطه‌ی ۱، چهار فرآیند عبارتند از:

۱. فرآیند $1 \rightarrow 2$ ، مغناطش بی‌درروی برگشت‌پذیر تا این‌که دما به T_H افزایش یابد.
۲. فرآیند $2 \rightarrow 3$ ، مغناطش همدمای برگشت‌پذیر تا این‌که نقطه‌ی دلخواه ۳ به دست آید.
۳. فرآیند $3 \rightarrow 4$ ، مغناطش بی‌درروی برگشت‌پذیر تا این‌که دما به T_L کاهش یابد.
۴. فرآیند $4 \rightarrow 1$ ، مغناطش همدمای برگشت‌پذیر تا این‌که حالت اولیه به دست آید.

در حین مغناطش همدمای $2 \rightarrow 3$ ، گرمای $|Q_H|$ از منبع گرم‌تر واقع در T_H جذب می‌شود. در حین مغناطش همدمای $4 \rightarrow 1$ ، گرمای $|Q_L|$ به منبع سردتر واقع در T_L دفع می‌شود.



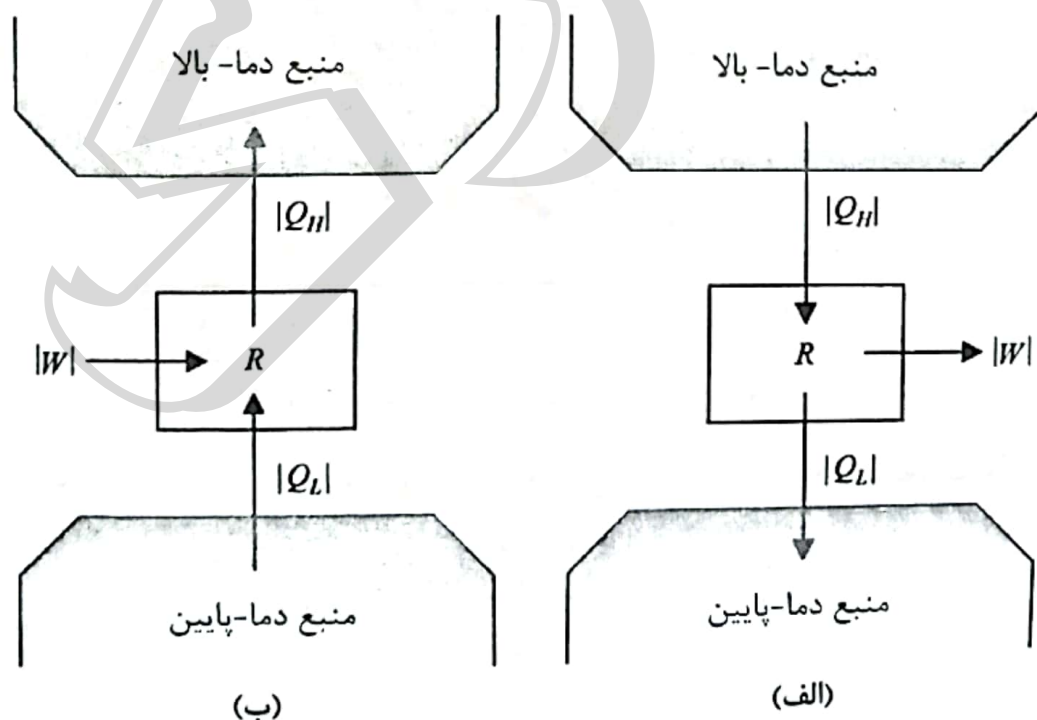
شکل ۴-۷ چرخه‌ی کارنوی یک ماده‌ی پارامغناطیسی.

کار خالص انجام شده در یک چرخه توسط دو ماشین کارنو را می‌توان با انتخاب مکان نقطه‌ی ۳، در هر مقدار دلخواهی تنظیم کرد؛ یعنی با تنظیم وسعت فرآیند $2 \rightarrow 3$ ، که مقدار گرمای $|Q_H|$ حاصل از منبع دما-بالا را کنترل می‌کند. جنس ماده‌ی کاری، مختصات ترمودینامیکی مورد استفاده در رسم یک چرخه‌ی کارنو را علاوه بر شکل چرخه تعیین می‌کند. ولی در فصل بعد نشان داده خواهد شد که می‌توان دو مختصه‌ی ترمودینامیکی یافت که با هر ماده‌ی کاری شکلی مستطیلی را برای نمودار یک چرخه‌ی کارنو به دست دهند. در نتیجه، همان‌طور که در شکل ۵-۷ (الف) نشان داده شده است، یک ماشین کارنو را می‌توان به طور نمادین با یک مستطیل نشان داد. حرف R داخل مستطیل نشان می‌دهد که چرخه‌ی کارنو، چرخه‌ای برگشت‌پذیر است.

اگر یک ماشین بین فقط دو منبع عمل کند و نیز در یک چرخه‌ی برگشت پذیر عمل کند، در آن صورت باید یک ماشین کارنو باشد. مثلاً اگر یک چرخه‌ی اوتو بین فقط دو منبع انجام می‌گرفت، انتقال‌های گرما در دو فرآیند هم‌حجم شامل اختلاف دماهای محدودی می‌شد و بنابراین نمی‌توانست برگشت پذیر باشد. به طور معکوس، اگر چرخه‌ی اوتو به طور برگشت پذیری انجام می‌شد، به دنباله‌ای از منابع نیاز بود، نه صرفاً دو منبع در دماهای متفاوت. بنابراین، عبارت "ماشین کارنو" به معنی "یک ماشین آرمانی است که به طور برگشت پذیری بین دو منبع کار می‌کند، بی‌آن‌که نیازی به انجام کار روی دستگاه باشد."

۳-۷ یخچال کارنو

چون یک چرخه‌ی کارنو شامل فرآیندهای برگشت پذیر است، می‌تواند در هر جهتی انجام گیرد. هرگاه این چرخه در جهتی مخالف آن‌چه که در مثال‌های بخش پیش نشان داده شد انجام گیرد، یک چرخه‌ی سردسازی است. یک یخچال کارنو به طور نمادین در شکل ۵-۷ (ب) نشان داده شده است. مشخصه‌ی مهم یک چرخه‌ی سردسازی کارنو که آن را از هر چرخه‌ی ماشین برگشت پذیر عمومی متمایز می‌سازد، این است که کمیت‌های $|Q_H|$ ، $|Q_L|$ و $|W|$ از لحاظ عددی برابر با مقادیر آن‌ها در هنگامی است که چرخه در جهت مخالف انجام می‌گیرد. مثلاً، دقیقاً همان مقدار گرمایی که توسط ماشین کارنو از منبع دما-بالا جذب می‌شود، هنگامی که چرخه معکوس گردد به منبع دما-پایین دفع می‌شود. اگر چرخه برگشت ناپذیر می‌بود، این وضعیت به دلیل آثار اتلافی، رخ نمی‌داد.



شکل ۵-۷ نمایش طرح‌وار (الف) ماشین کارنو، و (ب) یخچال کارنو.

۴-۷ قضیه کارنو و پیامد آن

اکنون آماده اثبات قضیه کارنو هستیم، که به این قرار است: هیچ ماشین گرمایی که بین دو منبع معین عمل می‌کند نمی‌تواند بازدهی بیش از ماشین کارنویی داشته باشد که بین همان دو منبع عمل می‌کند. ماشین کارنوی R را در نظر بگیرید، که برگشت پذیر است، و هر نوع ماشین دیگر I ، که برگشت پذیر نیست، و بین دو منبع یکسان کار می‌کنند و چنان تنظیم شده‌اند که هر دو مقدار کار یکسان $|W|$ را تحویل می‌دهند. بدین ترتیب داریم

ماشین کارنوی R ماشین برگشت‌ناپذیر I

۱. گرمای $|Q_H|$ را از منبع دما- بالا جذب می‌کند.
 ۲. کار $|W|$ را انجام می‌دهد.
 ۳. گرمای $|Q_H| - |W|$ را به منبع دما- پایین دفع می‌کند.
 ۴. بازده برابر است با $\eta_R = |W| / |Q_H|$
۱. گرمای $|Q'_H|$ را از منبع دما- بالا جذب می‌کند.
 ۲. کار $|W|$ را انجام می‌دهد.
 ۳. گرمای $|Q'_H| - |W|$ را به منبع دما- پایین دفع می‌کند.
 ۴. بازده برابر است با $\eta_I = |W| / |Q'_H|$

حال بیا فرض کنید که بازدهی ماشین I بیشتر از بازدهی ماشین R است. در این صورت داریم

$$\eta_I > \eta_R$$

یا

$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|}$$

و در نتیجه

$$|Q_H| > |Q'_H|$$

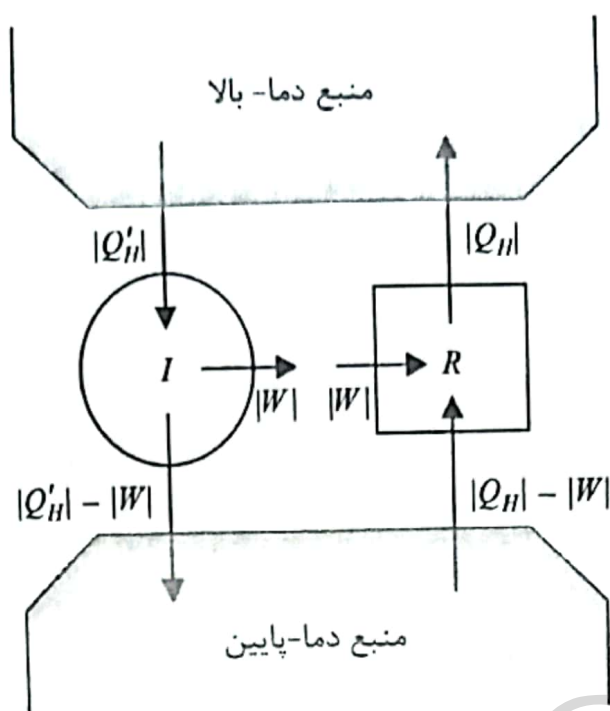
اکنون فرض کنید ماشین I ، ماشین کارنوی R را در جهت معکوس، مانند یک یخچال کارنو راه می‌اندازد. این به طور نمادین در شکل ۷-۶ نشان داده شده است. ماشین و یخچال که به این ترتیب به یکدیگر جفت شده‌اند، یک ماشین خودکار را می‌سازند، زیرا همه‌ی کار لازم برای عمل یخچال توسط ماشین تأمین می‌شود. گرمای خالص خارج شده از منبع دما- پایین برابر است با

$$(|Q_H| - |W|) - (|Q'_H| - |W|) = |Q_H| - |Q'_H|$$

که مثبت است. گرمای خالص داده شده به منبع دما- بالا نیز برابر $|Q_H| - |Q'_H|$ است. بنابراین، اثر این ماشین خودکار انتقال $|Q_H| - |Q'_H|$ واحد گرما از یک منبع دما- پایین به یک منبع دما- بالا است، بی‌آن‌که کاری توسط محیط انجام شده باشد. چون این وسیله قانون دوم ترمودینامیک (بیان کلاسیوس) را نقض می‌کند، فرض اولیه‌ی ما که $\eta_I > \eta_R$ نادرست است و بدین ترتیب قضیه کارنو ثابت می‌شود. می‌توانیم این نتیجه را به شکل نمادی هم بنویسیم؛ یعنی:

$$\eta_I \leq \eta_R$$

(۱-۷)



شکل ۶-۷ ماشین برگشت‌ناپذیر I ، یخچال کارنوی R را راه می‌اندازد.

پیامد منطقی قضیه‌ی کارنو را که در پی می‌آید می‌توان به آسانی اثبات کرد: همه‌ی ماشین‌های کارنویی که بین دو منبع یکسان عمل می‌کنند، بازدهی یکسانی دارند. دو ماشین کارنوی R_1 و R_2 را در نظر بگیرید که بین دو منبع یکسان عمل می‌کنند. اگر تصور کنیم R_1 ماشین R_2 را در جهت معکوس راه می‌اندازد، در این صورت قضیه‌ی کارنو بیان می‌دارد

$$\eta_{R_1} \leq \eta_{R_2}$$

اگر R_2 ماشین R_1 را در جهت معکوس راه اندازد، داریم

$$\eta_{R_2} \leq \eta_{R_1}$$

اما بازدهی ماشین برگشت‌پذیر اول نمی‌تواند هم کوچک‌تر و مساوی بازدهی ماشین برگشت‌پذیر دوم، و هم بزرگ‌تر و مساوی بازدهی ماشین برگشت‌پذیر دوم باشد. بنابراین نتیجه می‌گیریم که بازده‌ها فقط می‌توانند برابر با یکدیگر باشند:

$$\eta_{R_1} = \eta_{R_2} \quad (۲-۷)$$

از نتیجه‌ی بالا واضح است که جنس ماده‌ی کاری که در چرخه‌ی کارنو عمل می‌کند هیچ تأثیری بر بازدهی ماشین کارنو ندارد.

به طور خلاصه، بیشترین بازدهی گرمایی که می‌تواند توسط ماشین گرمایی‌ای حاصل می‌شود که بین دو منبع گرما در دماهای مختلف عمل می‌کند، بازدهی ماشین کارنویی است که بین همان دو منبع عمل می‌کند. مشخصه‌ی اصلی یک ماشین کارنو این است که برگشت‌پذیر است و بین دو منبع عمل می‌کند، به جای این‌که بین دو رشته منبع عمل کند. این بازدهی حداکثری چرخه‌ی کارنو ناشی از این امر است که همه‌ی گرما در بالاترین دما جذب، و همه‌ی گرما را در پایین‌ترین دما دفع می‌کند. افزون بر این، ماشین کارنو مستقل از ماده‌ی کاری دستگاه است.

۵-۷ مقیاس دمای ترمودینامیکی

در فصل ۱ اشاره شد که قانون صفرم ترمودینامیک مبنایی را برای اندازه‌گیری دما پی می‌ریزد، اما یک مقیاس دمای تجربی باید مبتنی بر ویژگی دماسنجی یک ماده و دماسنج خاصی تعریف شود، مانند مقیاس دمای گاز کامل که با استفاده از دماسنج گازی حجم- ثابت تعریف می‌شود. یک مقیاس دمای مستقل از جنس ماده‌ی کاری، که مقیاس دمای مطلق یا ترمودینامیکی نامیده می‌شود، مطلوب‌ترین است. در بخش ۷-۴، ثابت شد که بازدهی یک ماشین کارنو مستقل از ماده‌ی کاری است و فقط به دما بستگی دارد. ماشین کارنو مبنایی برای مقیاس دمای ترمودینامیکی فراهم می‌آورد.

یک ماشین کارنو که $|Q_H|$ واحد گرما را از یک منبع در دمای بالاتر T_H جذب و $|Q_L|$ واحد گرما را به یک منبع در دمای پایین‌تر T_L دفع می‌کند، بازدهی η_R دارد که مستقل از جنس ماده‌ی کاری است. بازدهی گرمایی با معادله‌ی (۶-۲) داده می‌شود، یعنی

$$\eta_R = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

بازده فقط به دماهای دو منبع بستگی دارد

$$\eta_R = \phi(T_H, T_L)$$

که $\phi(T_H, T_L)$ تابعی نامعلوم از آن دو دما است. با مرتب کردن دو معادله‌ی بالا خواهیم داشت

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{1}{1 - \phi(T_H, T_L)} = f(T_H, T_L) \quad (۷-۳)$$

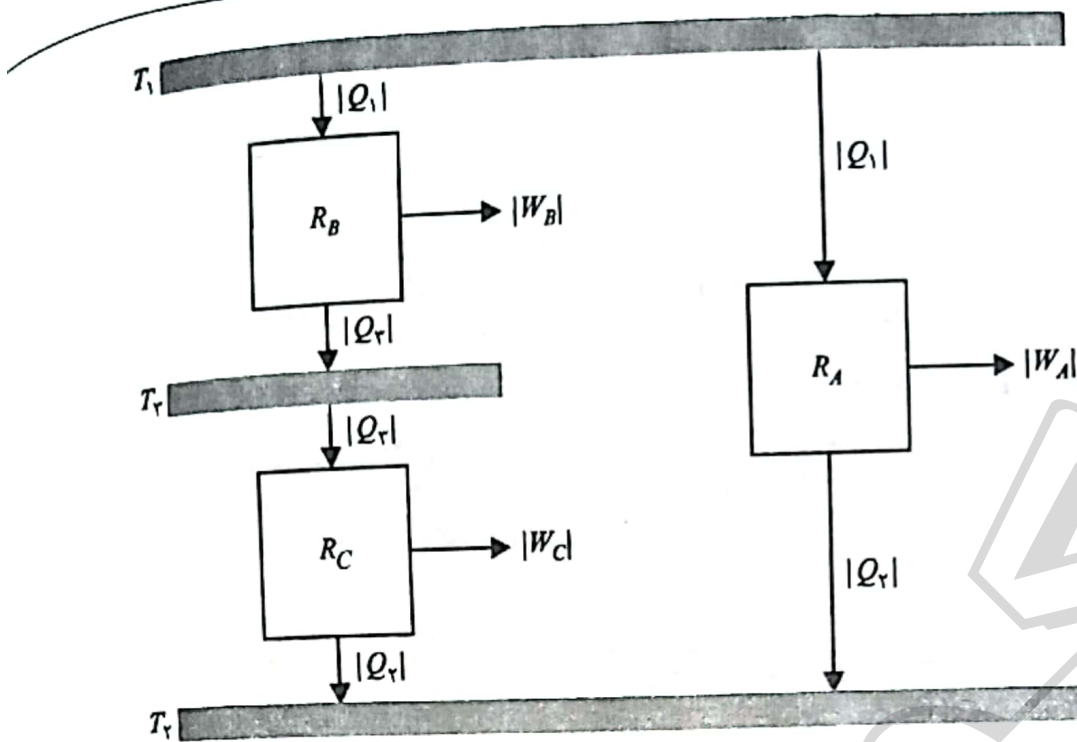
که در آن $f(T_H, T_L)$ نیز تابعی نامعلوم از آن دو دما است. می‌خواهیم معادله‌ی (۷-۳) را برای سه ماشین کارنویی به کار بندیم که بین سه منبع نشان داده شده در شکل ۷-۷ عمل می‌کنند، به طوری که $T_1 > T_3 > T_2$. برای ماشین R_A داریم

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(T_1, T_2)$$

اکنون ماشین کارنوی دوم R_B و ماشین کارنوی سوم R_C را در نظر بگیرید. چون گرمای $|Q_3|$ که توسط ماشین کارنوی دوم R_B دفع می‌شود و توسط ماشین کارنوی سوم R_C جذب می‌گردد، کار هر دو ماشین با هم معادل با ماشین کارنوی اول R_A است. بدین ترتیب، ماشین R_B همان گرمای $|Q_1|$ را از منبع واقع در T_1 جذب می‌کند که ماشین R_A جذب می‌کند. بنابراین برای ماشین R_B داریم

$$\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = f(T_1, T_3)$$

ماشین R_A گرمای $|Q_2|$ را به منبع دما- پایین دفع می‌کند و بنابراین ماشین R_C نیز باید گرمای $|Q_2|$ را به منبع دما- پایین دفع کند. بدین ترتیب برای ماشین R_C داریم



شکل ۷-۷ نمودار طرح وار ماشین های کارنو که برای توضیح مقیاس دمای ترمودینامیکی استفاده شده است.

$$\frac{|Q_r|}{|Q_1|} = f(T_1, T_2)$$

چون

$$\frac{|Q_1|}{|Q_r|} = \frac{|Q_1| / |Q_r|}{|Q_r| / |Q_r|}$$

به این نتیجه می رسیم که

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_2)}{f(T_2, T_2)} \quad (۴-۷)$$

در این جا دمای T_2 به طور اختیاری انتخاب شده است؛ و چون در سمت چپ معادله ی (۴-۷) ظاهر نمی شود، بنابراین T_2 باید از نسبت سمت راست کنار گذاشته شود. پس از حذف آن، صورت کسرها می توان $\psi(T_1)$ و مخرج آن را $\psi(T_2)$ نوشت که ψ تابع نامعلوم دیگری از یک دما است. بدین ترتیب داریم

$$\frac{|Q_1|}{|Q_r|} = \frac{\psi(T_1)}{\psi(T_2)} \quad (۵-۷)$$

نسبت سمت راست به عنوان نسبت دو دمای ترمودینامیکی تعریف و با T_1/T_2 نمایش داده می شود. بنابراین، سرانجام داریم

$$\frac{|Q_1|}{|Q_r|} = \frac{T_1}{T_2} \quad (۶-۷)$$

بدین ترتیب، نسبت دو دما در مقیاس ترمودینامیکی مانند نسبت قدرمطلق های گرمای جذب شده و

گرمای دفع شده توسط یک ماشین کارنو است که بین منبع‌ها در آن دو دما عمل می‌کنند. از این‌جا درمی‌یابیم که مقیاس‌های دمای ترمودینامیکی مستقل از مشخصه‌های ویژه هر ماده‌ی خاصی است. بدین ترتیب، ماشین کارنو به گونه‌ای جهان‌شمول آن‌چه را که مقیاس دمای گاز کامل فاقد آن است، فراهم می‌کند. دست آخر این‌که، دماهای ترمودینامیکی دماهای "مطلق" نامیده می‌شوند، زیرا آن‌ها مستقل از جنس ماده هستند.

معادله‌ی (۷-۵) رابطه‌ای بنیادی مبتنی بر قانون دوم ترمودینامیک و چرخه‌ی کارنو است. تمام آن‌چه که تابع/اختیاری $1/\gamma$ لازم است باشد این است که تابعی از دمای ترمودینامیکی باشد؛ حالا هر تابعی که می‌خواهد باشد. کلوین در سال ۱۸۴۸ مجبور به انتخاب تابعی خطی از دما در معادله‌ی (۷-۶) شد، زیرا همه‌ی داده‌های علمی و مهندسی از دماسنج جیوه‌ای به دست آمده بود که اساساً در گستره‌ی مفید خود خطی است. در نتیجه، امروزه در مقیاس‌های ترمودینامیکی مورد استفاده (کلوین و رانکین) دما برای دستگاه‌های معمولی از ۰ تا $+\infty$ تغییر می‌کند. کلوین متوجه بی‌تفاوتی نقطه‌های پایانی در مقیاس خطی بود و به عنوان نخستین انتخاب پیشنهاد کرد که $1/\gamma$ تابعی لگاریتمی از دمای ترمودینامیکی باشد، در مقیاس لگاریتمی، دما از $-\infty$ تا $+\infty$ تغییر می‌کند. مزیت مقیاس لگاریتمی این است که صفر مطلق تفاوت فاحشی با نقطه‌ی انجماد طبیعی آب دارد، در حالی که در یک مقیاس خطی، صفر مطلق "صرفاً" چند صد درجه زیر نقطه‌ی یخ است.

در نگاه اول، ممکن است این‌طور به نظر برسد که اندازه‌گیری نسبت دو دمای کلوین ناممکن است، زیرا ماشین کارنو یک ماشین آرمانی است که ساختن آن کاملاً غیرممکن است. ولی این وضعیت، به آن بدی‌ها هم که به نظر می‌رسد، نیست. نسبت دو دمای کلوین برابر با نسبت دو گرمایی است که در حین دو فرآیند همدمای محدود شده توسط دو منحنی بی‌درروی یکسان، منتقل شده است. محل‌های دو مرز بی‌دررو را می‌توان به‌طور تجربی تعیین کرد، و گرماهایی که در حین دو فرآیند همدمای "کم‌ویش برگشت‌پذیر" منتقل می‌شود را می‌توان با دقت بالایی اندازه گرفت. درواقع، این یکی از روش‌هایی است که در اندازه‌گیری دماهای زیر ۱ K استفاده می‌شود.

برای تکمیل تعریف مقیاس ترمودینامیکی، مانند فصل ۱ مقدار دلخواه 273.16 K را به دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب T_{TP} اختصاص می‌دهیم. بدین ترتیب داریم

$$T_{TP} = 273.16\text{ K}$$

برای یک ماشین کارنو که بین دو منبع در دماهای T و T_{TP} عمل می‌کند، داریم

$$\frac{|Q|}{|Q_{TP}|} = \frac{T}{T_{TP}}$$

یا

$$T = 273.16\text{ K} \frac{|Q|}{|Q_{TP}|}$$

(۷-۷)

با مقایسه معادله‌ی (۷-۷) با معادله‌ی متناظر آن برای دمای گاز کامل، یعنی معادله‌ی (۷-۱)

$$T = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{TP}} \right)$$

درمی‌یابیم که در مقیاس ترمودینامیکی، $|Q|$ نقش "خاصیت دماسنجی" را برای یک چرخه‌ی کارنو بازی می‌کند، درست مثل فشار که خاصیت دماسنجی برای یک دماسنج گازی حجم- ثابت است. ولی ایراد وارد به مختصه‌ی ترمودینامیکی فشار یک دماسنج گازی که به طور دلخواه، انتخاب شده است، برای گرما صادق نیست، زیرا رفتار ماشین کارنو مستقل از جنس ماده‌ی کاری آن است.

۷-۶ صفر مطلق و بازدهی کارنو

از معادله‌ی (۷-۷) نتیجه می‌گیریم

$$T = 273.16 \text{ K} \frac{|Q|}{|Q_{TP}|}$$

هرچه مقدار $|Q|$ کوچک‌تر باشد، دمای T متناظر آن کمتر است. کوچک‌ترین مقدار ممکن $|Q|$ صفر است، و دمای T متناظر آن صفر مطلق است. بدین ترتیب، چنانچه دستگاهی بدون انتقال گرما دستخوش فرآیند همدمای برگشت‌پذیری شود، دمایی که در آن این فرآیند رخ می‌دهد، صفر مطلق نامیده می‌شود. به عبارت دیگر، در صفر مطلق، همدمای و بی‌دررو یکسان‌اند.

باید توجه داشت که تعریف صفر مطلق برای همه‌ی مواد برقرار است و بنابراین مستقل از ویژگی‌های خاص ماده‌ای است که به طور دلخواه انتخاب شده است. در ضمن، این تعریف صرفاً بر مبنای مفاهیم ماکروسکوپی است. هیچ اشاره‌ای به اتم‌ها یا مولکول‌ها نشده است. این که آیا می‌توان به صفر مطلق رسید، پرسشی است که آزمایش باید نشان دهد.

یک ماشین کارنو که گرمای $|Q_H|$ را از یک منبع گرم‌تر واقع در T_H جذب و گرمای $|Q_L|$ را به یک منبع سردتر واقع در T_L دفع می‌کند، بازدهی زیر را دارد

$$\eta_R = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

و چون داریم

$$\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H}$$

نتیجه می‌گیریم که بازدهی یک ماشین کارنو را می‌توان برحسب دماهای مطلق دو منبع گرمایی آن بیان کرد، یعنی

$$\eta_R = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (۸-۷)$$

واضح است برای آن که یک ماشین کارنو بازدهی ۱۰۰ درصد داشته باشد، T_L باید صفر باشد. تنها در صورتی منبع پایین تر در دمای صفر مطلق است که همه‌ی گرما به کار تبدیل گردد. چون طبیعت برای ما منبعی در دمای صفر مطلق فراهم نمی‌آورد، یک ماشین گرمایی با بازدهی ۱۰۰ درصد عملاً غیرممکن است.

۷-۲ تساوی دماهای گاز کامل و ترمودینامیکی

در فصل ۱، دمای گاز کامل بر مبنای نسبت فشار P به فشار دستگاه در نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب P_{TP} در حدی که P_{TP} به سمت صفر می‌رود، تعریف شد. پیش از این فصل، دمای گاز کامل با نماد T برای دمای ترمودینامیکی مشخص شده بود، اما در این جا می‌خواهیم به نماد قدیمی‌تر θ برگردیم و تساوی آن‌ها را ثابت کنیم.

چرخه‌ی کارنوی یک گاز کامل بر نمودار PV ی شکل ۷-۸ نشان داده شده است.[†] دو فرآیند همدمای ۲→۳ در دمای θ_1 و ۴→۱ در دمای θ_2 با هذلولی‌های متساوی‌الاضلاعی نشان داده شده است که معادله‌های آن‌ها به ترتیب عبارتند از

$$PV = nR\theta_1$$

و

$$PV = nR\theta_2$$

برای هر فرآیند برگشت‌پذیر بی‌نهایت کوچک یک گاز کامل، قانون اول ترمودینامیک را می‌توان چنین نوشت

$$dQ = C_V d\theta + P dV$$

با به کار بردن این معادله برای فرآیند همدمای ۲→۳، درمی‌یابیم که گرمای جذب شده برابر است با

$$\begin{aligned} |Q_1| &= \int_{V_2}^{V_3} P dV \\ &= nR\theta_1 \ln \frac{V_3}{V_2} \end{aligned}$$

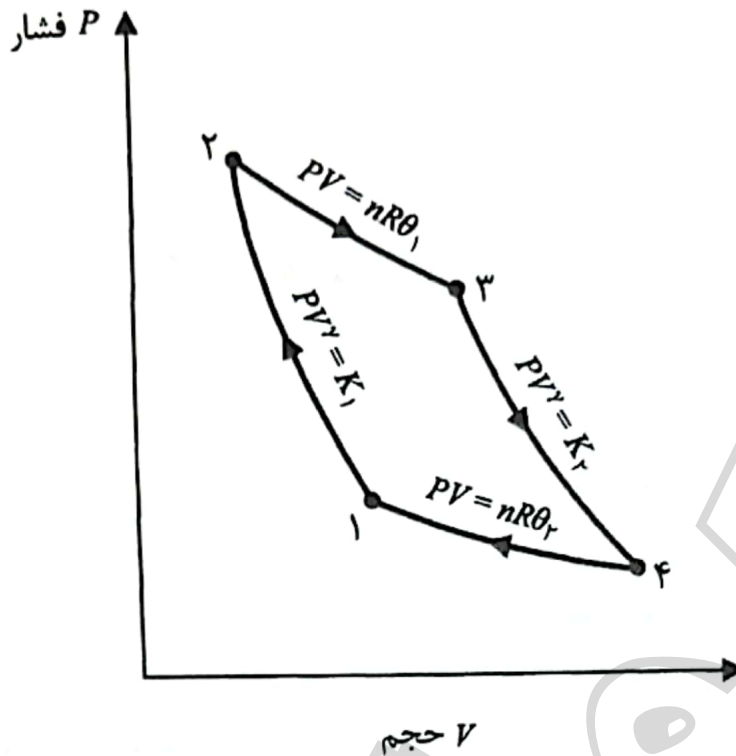
به همین ترتیب، برای فرآیند همدمای ۴→۱، گرمای دفع شده برابر است با

$$|Q_2| = nR\theta_2 \ln \frac{V_4}{V_1}$$

که در آن دفع دما، کران انتگرال را عوض کرده است. بنابراین داریم

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\theta_1 \ln(V_3/V_2)}{\theta_2 \ln(V_4/V_1)}$$

[†] مرسوم است در اغلب کتاب‌های ترمودینامیک به تفاوت بین فرآیندهای بی‌دررو و همدمای، با تغییر شکل این فرآیندها، مانند آنچه که در شکل ۷-۸ نشان داده شده است، تأکید شود. شکل‌های دقیق چرخه‌ی کارنوی گاز کامل در مسئله‌های انتهای این فصل رسم شده‌اند.



شکل ۷-۸ چرخه‌ی کارنوی یک گاز کامل. (توجه: برای آن که منحنی‌های بی‌دررو از منحنی‌های همدمای کاملاً متمایز شود این فرآیندها را به‌طور اغراق آمیزی نشان داده شده‌اند.)

چون فرآیند $1 \rightarrow 2$ بی‌دررو است، برای هر بخش بی‌نهایت کوچک می‌توانیم چنین بنویسیم

$$-C_V d\theta = PdV$$

یا

$$-C_V d\theta = \frac{nR\theta}{V} dV$$

با انتگرال‌گیری از $1 \rightarrow 2$ چنین به دست می‌آوریم

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

به همین ترتیب، برای فرآیند بی‌درروی $3 \rightarrow 4$ داریم

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta_4} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_4}{V_3}$$

و بنابراین

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_4}{V_3}$$

یا

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (10-7)$$

با ترکیب معادله‌های (۷-۹) و (۷-۱۰) چنین به دست می‌آوریم

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad (۱۱-۷)$$

مقیاس دمای ترمودینامیکی، که با معادله‌ی (۷-۶) تعریف شده است، به ما امکان می‌دهد نسبت گرماها را با نسبت دماهای ترمودینامیکی عوض کنیم و چنین به دست آوریم

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

اگر θ_1 و T_1 مربوط به هر دمایی، و θ_2 و T_2 مربوط به دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب باشند، در این صورت معادله‌ی بالا چنین می‌شود

$$\frac{\theta}{\theta_{TP}} = \frac{T}{T_{TP}}$$

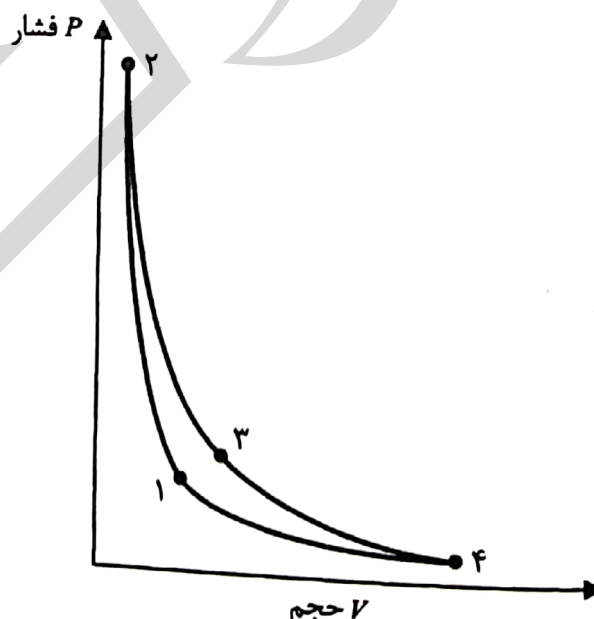
چون $\theta_{TP} = T_{TP} = ۲۷۳/۱۶\text{K}$ ، نتیجه می‌گیریم

$$\theta = T$$

بنابراین دمای ترمودینامیکی از لحاظ عددی برابر با دمای گاز کامل است و در گستره‌ای مناسب می‌تواند توسط یک دماسنج گازی اندازه‌گیری شود.

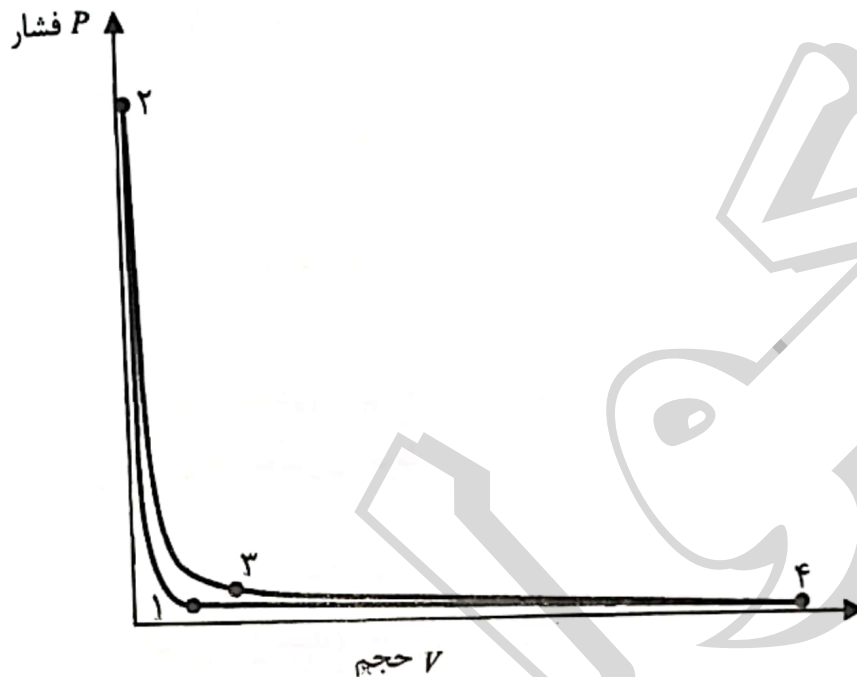
مسئله‌ها

۱-۷ یک گاز کامل تک‌اتمی ($\gamma = \frac{۵}{۳}$) را در یک چرخه‌ی کارنو در نظر بگیرید، که در آن $T_H = ۶۰۰\text{K}$ و $T_L = ۳۰۰\text{K}$ است. نقطه‌ی ۱ در شروع تراکم بی‌دررو، فشار (فشار جو) $P_1 = P_2$ و حجم $V_1 = ۵۰\text{liters}$ را دارد. نقطه‌ی ۳ حجم $V_3 = ۷۵\text{liters}$ را دارد. چرخه‌ی کارنوی حاصل در شکل م ۱-۷ نشان داده شده است. مقادیر حجم و فشار را در هر چهار نقطه، که همان معنی نقطه‌های شکل ۸-۷ را دارند، محاسبه کنید.



شکل م ۱-۷ یک چرخه‌ی کارنوی به دقت رسم شده برای گازی کامل با نسبت $V_3/V_1 = \frac{۳}{۲}$.

۲-۷ یک گاز کامل تک اتمی ($\gamma = 5/3$) را در یک چرخه‌ی کارنو در نظر بگیرید، که نقطه‌ی ۱ در شروع تراکم بی‌دررو، فشار (فشار جو) $P_1 = P_2$ ، حجم $V_1 = 13 \text{ Liters}$ ، و دمای $T_1 = 300 \text{ K}$ را دارد. نقطه‌ی ۳ فشار $P_3 = 2P_2$ و حجم $V_3 = 26 \text{ liters}$ را دارد. چرخه‌ی کارنوی حاصل در شکل م ۲-۷ نشان داده شده است. مقادیر حجم و فشار را در هر چهار نقطه، که همان معنی نقطه‌های شکل ۸-۷ را دارند، محاسبه کنید.



شکل م ۲-۷ یک چرخه‌ی کارنوی به دقت رسم شده برای گازی کامل با نسبت $V_3/V_1 = 2$

۳-۷ مخترعی ادعا می‌کند ماشینی ساخته است که $100,000 \text{ Btu}$ را در دمای 400 K جذب و $40,000 \text{ Btu}$ را در دمای 200 K دفع می‌کند، و $15 \text{ kW}\cdot\text{h}$ کار تحویل می‌دهد. آیا شما پیشنهاد سرمایه‌گذاری در مورد این ماشین را می‌دهید؟

۴-۷ یک ماشین کارنو 100 J گرما را از منبعی در دمای نقطه‌ی جوش طبیعی آب جذب و گرما را به منبعی در دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب دفع می‌کند. گرمای دفع شده، کار انجام شده توسط ماشین، و بازدهی گرمایی را به دست آورید.

۵-۷ کدام یک از دو روش زیر برای افزایش بازدهی گرمایی یک ماشین کارنو مؤثرتر است: افزایش T_H با ثابت نگه داشتن T_C ؛ یا کاهش T_C با ثابت نگه داشتن T_H ؟

۶-۷ یک ماشین برگشت‌ناپذیر I و یک ماشین کارنوی R را تصور کنید که بین دو منبع یکسان عمل می‌کنند. فرض کنید آن‌ها مقدارهای مختلفی گرما را از منبع دما-بالا جذب می‌کنند، مقدارهای مختلفی کار انجام می‌دهند، ولی مقدارهای یکسانی گرما را به منبع دما-پایین دفع می‌کنند. به کمک بیان کلین-پلانک قانون دوم ترمودینامیک، قضیه‌ی کارنو را ثابت کنید.

۷-۷ در بخش ۴-۷، تصور کنید ماشین I چرخه‌ی برگشت‌ناپذیری را انجام می‌دهد، و فرض کنید $\eta_I = \eta_R$. نشان دهید این فرض به نتیجه‌ای می‌انجامد که مغایر با برگشت‌ناپذیری I است، و

بنابراین $\eta_I < \eta_R$.

۸-۷ یک نمودار نمادی از مجموعه‌ای از ماشین‌های کارنو با مشخصات زیر را رسم کنید: هر ماشین گرمای دفع شده توسط ماشین قبلی در دمایی که دفع شده بود را جذب می‌کند و هر ماشین مقدار کار یکسانی را تحویل می‌دهد. نشان دهید بازه‌های دمایی که بین آن‌ها این ماشین‌ها عمل می‌کنند یکسان است.

۹-۷ گازی را که معادله‌ی حالتش $P(v-b) = R\theta$ و ظرفیت گرمایی C_V ی آن فقط تابعی از θ است در یک چرخه‌ی کارنو در نظر بگیرید، و ثابت کنید $\theta = T$ است.

۱۰-۷ حالت اولیه‌ی 1 mol از یک گاز کامل تک‌اتمی $P_1 = 32 \text{ Pa}$ و $V_1 = 8 \text{ m}^3$ است. حالت نهایی $P_2 = 1 \text{ Pa}$ و $V_2 = 64 \text{ m}^3$ است. فرض کنید گاز فرآیندی را در امتداد خط مستقیمی که این دو حالت را با معادله‌ی $P = aV + b$ به هم می‌پیوندد انجام می‌دهد، که در آن $a = -31/56$ و $b = 255/7$ است. این خط مستقیم را به مقیاس بر یک نمودار PV رسم کنید. مطلوب است محاسبه:

(الف) دمای T بر حسب تابعی از V در امتداد خط مستقیم.

(ب) مقدار V ی که در آن T بیشینه است.

(پ) مقادیر T ، $T_{\max}$ و T_1 .

(ت) گرمای Q ی انتقال یافته از حجم V_1 به هر حجم دیگر V در امتداد خط مستقیم.

(ث) مقادیر P و V که در آن Q بیشینه است.

(ج) گرمای انتقال یافته در امتداد خط از V_1 به V_2 ، وقتی Q بیشینه است.

(چ) گرمای انتقال یافته از V در بیشینه‌ی Q به V_1 .

۱۱-۷ نشان دهید دو حالت مشخص شده در مسئله‌ی ۷-۱۰ بر خمی بی‌دررو واقع‌اند. یک چرخه که

توسط جی. ویلیس^۱ و دی. کیروان^۲ توصیف شد و چرخه‌ی "سدلی کن‌نات"^۳ نامیده می‌شود، با

پیش رفتن از حالت اولیه به حالت نهایی در امتداد خط مستقیم مشخص شده در مسئله‌ی

۷-۱۰ و برگشتن به حالت اولیه در امتداد خمی بی‌دررو حاصل می‌شود. مطلوب است محاسبه:

(الف) کار انجام شده روی گاز در حین فرآیند بی‌دررو.

(ب) کار خالص انجام شده در چرخه.

(پ) گرمای خالص انتقال یافته به گاز.

(ت) بازدهی گرمایی چرخه.

(ث) بازدهی گرمایی چرخه‌ی کارنویی که بین یک منبع در دمای بیشینه در چرخه و یک منبع

در دمای کمینه در چرخه، عمل می‌کند.

1. J. Willis

2. D. Kirwan

۳. Sadly Cannot به معنی متأسفانه امکان ندارد. درواقع در تشابه با چرخه‌ی سدی کارنو این نام به مزاح اختیار شده است. (مترجم)

۱۲-۷ یک مقیاس دمای ترمودینامیکی لگاریتمی که می‌توان در توافق با مقیاس سلسیوس در $NMP-H_2O$ و $NBP-H_2O$ بنا کرد، با فرمول زیر به مقیاس سلسیوس مربوط می‌شود:

$$L = (99/974) \frac{\log T - \log 273/15}{\log 373/124 - \log 273/15}$$

که در آن L هر دمایی در مقیاس لگاریتمی و T دمای کلوین متناظر آن بر مقیاس‌های خطی است. این فرمول به رابطه زیر کاهش می‌یابد.

$$L = 738/08 \log T - 1798/26$$

(الف) دماهای لگاریتمی را برای چند دمای منتخب بین $10^{-3} K$ و $15 \times 10^6 K$ محاسبه کنید.
 (ب) دو گستره‌ی دمایی مختلف را بر مقیاس خطی در نظر بگیرید که بازدهی گرمایی یکسانی برای یک چرخه‌ی کارنو به دست می‌دهند. این گستره‌های دمایی را در مقیاس لگاریتمی محاسبه کنید و به نتیجه‌ای برای بازده در مقیاس لگاریتمی برسید.

آنتروپی

۱-۸ بخش برگشت پذیر قانون دوم

از نمودارهای کار که در آن یک نیروی تعمیم یافته مانند P ، $\mathcal{F}$ ، γ ، $\mathcal{E}$ ، یا $\mu_0\mathcal{H}$ برحسب جابه جایی تعمیم یافته‌ی متناظر V ، L ، A ، Z یا m رسم می‌شود برای نشان دادن فرآیندهای دستگاه‌های مختلف استفاده شده است. یک فرآیند همدمای یا یک فرآیند بی‌دررو با خمی متفاوت بر هر نمودار نمایش داده می‌شود. در این فصل می‌خواهیم اصول کلی‌ای را فرمول‌بندی کنیم که برای همه‌ی دستگاه‌ها به کار می‌آید. اگر از نماد Y برای مشخص کردن هر نیروی تعمیم یافته و نماد X برای مشخص کردن جابه جایی متناظر آن استفاده کنیم، از یک نمودار کار تعمیم یافته که در آن Y برحسب X رسم شده است می‌توان برای مجسم کردن فرآیندهایی که برای همه‌ی دستگاه‌ها مشترک‌اند و بنابراین برای بحث‌های کلی مناسب‌اند، استفاده کرد.

یک فرآیند برگشت پذیر را در نظر بگیرید که با منحنی یکدست $i \rightarrow f$ بر نمودار کار تعمیم یافته‌ی نشان داده شده در شکل ۱-۸ نمایش داده شده است. جنس دستگاه اهمیتی ندارد. منحنی‌های خط‌چین عبوری از i و f ، بخش‌های فرآیندهای بی‌دررو را نشان می‌دهند. اکنون یک منحنی $a \rightarrow b$ را که نشان‌دهنده‌ی فرآیندی همدماست را رسم کنید، به ترتیبی که مساحت زیر منحنی یکدست if برابر با مساحت زیر دنباله‌ی زیگ‌زاگ فرآیندها در مسیر $iabf$ باشد. بنابراین کار انجام شده در پیمودن هر دو مسیر یکسان است و یا

$$W_{if} = W_{iabf}$$

از قانون اول ترمودینامیک داریم

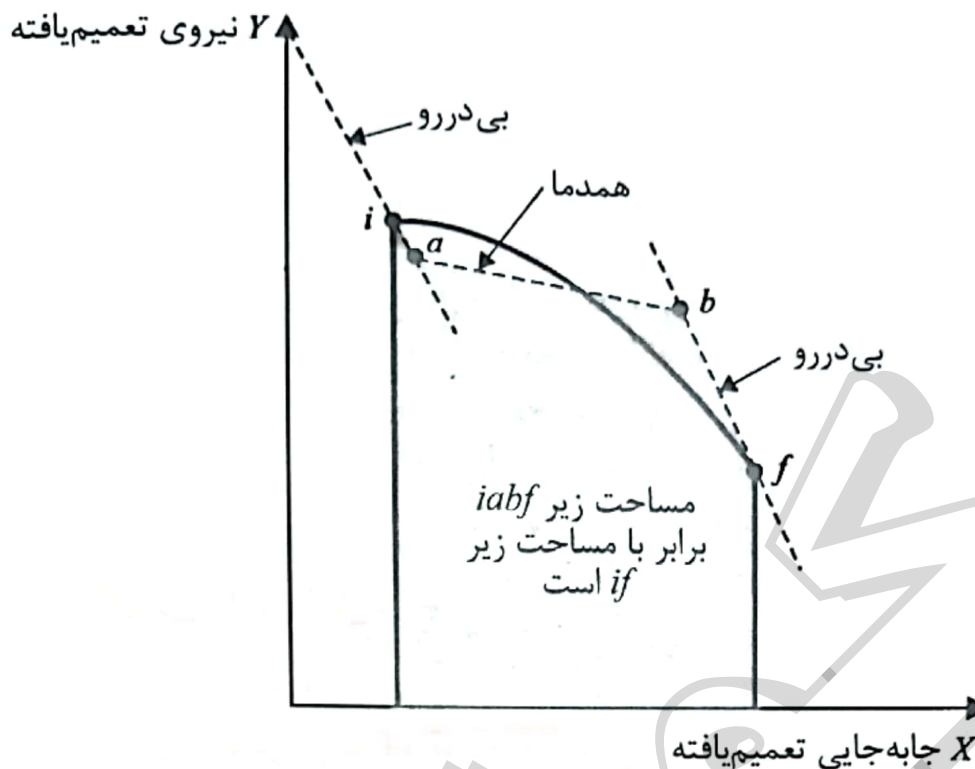
$$Q_{if} = U_f - U_i - W_{if}$$

و

$$Q_{iabf} = U_f - U_i - W_{iabf}$$

بنابراین

$$Q_{if} = Q_{iabf}$$



شکل ۸-۱ نمودار کار تعمیم یافته، که در آن $i \rightarrow f$ هر فرآیند برگشت پذیری است؛ $i \rightarrow a$ یک فرآیند بی دررو برگشت پذیر است؛ $a \rightarrow b$ یک فرآیند همدمای برگشت پذیر است؛ و $b \rightarrow f$ یک فرآیند بی دررو برگشت پذیر است.

اما چون هیچ گرمایی در دو فرآیند بی دررو ia و bf منتقل نمی شود، داریم

$$Q_{if} = Q_{ab} \quad (۸-۱)$$

بنابراین، اگر یک فرآیند برگشت پذیر داشته باشیم که در آن دما ممکن است به هر طریقی تغییر کند، همواره ممکن است یک مسیر زیگزاگ برگشت پذیر بین همان دو حالت پیدا کنیم، متشکل از یک فرآیند بی دررو که متعاقب آن یک فرآیند همدا و متعاقب آن یک فرآیند بی دررو است، به طوری که گرمای انتقال یافته در حین بخش همدا همان گرمای انتقال یافته در حین فرآیند اصلی است.

اکنون منحنی بسته‌ی یکدست واقع بر نمودار کار تعمیم یافته‌ی نشان داده شده در شکل ۸-۲ را در نظر بگیرید. چون هیچ دو خم بی درروی نمی توانند یکدیگر را قطع کنند (مسئله‌ی ۶-۱۳ را ببینید)، تعدادی خم بی دررو می توان کشید که چرخه را به تعدادی نوار هم جوار تقسیم می کنند. اکنون می توان یک مسیر بسته‌ی زیگزاگ رسم کرد که شامل بخش های یکی در میان بی دررو و همدا است، به طوری که گرمای انتقال یافته در حین همه‌ی بخش های همدا مساوی با گرمای انتقال یافته در چرخه‌ی اصلی است. دو فرآیند همدمای ab در دمای T_1 ، که در حین آن گرمای Q_1 جذب می شود و cd در دمای T_2 ، که در حین آن گرمای Q_2 دفع می شود، را در نظر بگیرید. چون ab و cd توسط منحنی های بی درروی یکسانی محدود شده اند، $abcd$ چرخه‌ای کارنو است، و معادله‌ی (۷-۶) را می توانیم چنین بنویسیم

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

برای درک بهتر و سادگی کار، ما فقط قدرمطلق‌های گرمای ورودی یا خروجی از دستگاه را در نظر گرفته‌ایم و بنابراین از قرارداد علامت معرفی شده در بخش ۴ چشم‌پوشی کرده‌ایم. اکنون می‌خواهیم به قرارداد علامت‌ها بازگردیم و هر Q را به صورت نمادی جبری، مثبت برای گرمای جذب شده توسط دستگاه و منفی برای گرمای دفع شده از دستگاه، در نظر بگیریم. در این صورت معادله‌ی بالا را می‌توانیم چنین بنویسیم

$$\frac{Q_1}{T_1} \neq \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

که در آن Q_1 یک عدد مثبت و Q_2 یک عدد منفی است. چون منحنی‌های همدمای ef و gh با دو منحنی بی‌درروی یکسان محدود شده‌اند، $efgh$ نیز یک چرخه‌ی کارنو است، و در نتیجه

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$

اگر یک معادله‌ی مشابه برای هر جفت منحنی همدمای محدود شده توسط دو منحنی بی‌درروی یکسان نوشته شود و اگر همه‌ی این معادله‌ها جمع گردند، در آن صورت نتیجه‌ی زیر حاصل می‌شود

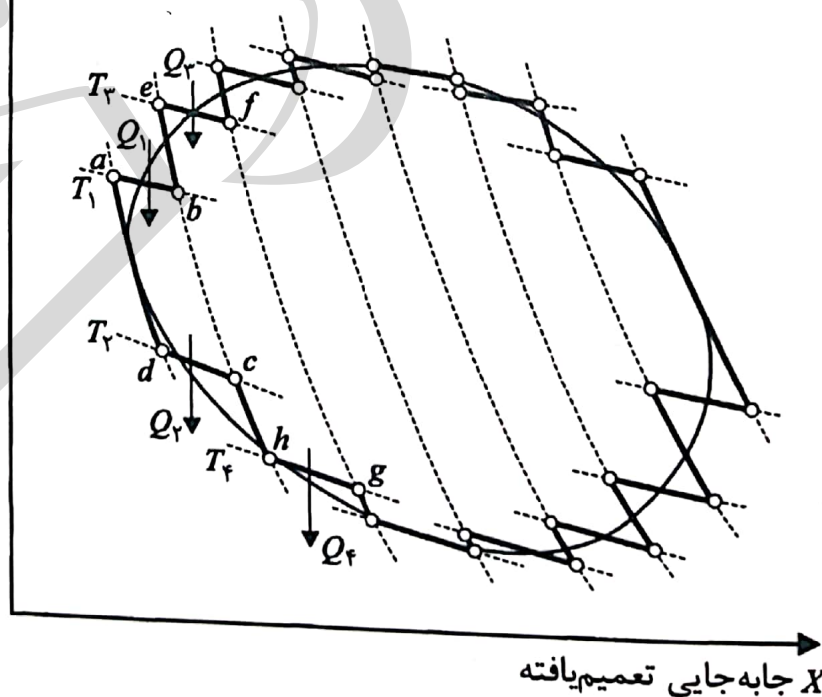
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \dots = 0$$

چون در حین بخش‌های بی‌درروی چرخه‌ی زیگزاگ هیچ گرمایی منتقل نشده است، می‌توانیم چنین بنویسیم

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} = 0 \quad (2-8)$$

که جمع روی کل چرخه‌ی زیگزاگ، متشکل از زتعداد چرخه‌ی کارنو، گرفته شده است.

Y نیروی تعمیم‌یافته



شکل ۲-۸ نمودار کار تعمیم‌یافته، که در آن منحنی بسته‌ی یکدست، یک چرخه‌ی برگشت‌پذیر و مسیر بسته‌ی زیگزاگ متشکل از فرآیندهای برگشت‌پذیر یکی در میان همدمای بی‌دررو است.

اکنون تصور کنید که چرخه را با رسم تعداد زیادی منحنی‌های بی‌دررویی که تنگ هم قرار گرفته‌اند به تعداد بسیار زیادی نوار باریک تقسیم کرده‌ایم. اگر این منحنی‌های بی‌دررو را، به روشی که قبلاً توضیح دادیم، توسط منحنی‌های همدمای کوچکی به هم وصل کنیم، در این صورت می‌توان یک مسیر زیگزاگ را معلوم کرد که می‌تواند چرخه‌ی اصلی را تا حد مطلوبی تقریب بزند. وقتی این فرآیندهای بی‌دررو، بی‌نهایت کوچک شوند، نسبت dQ/T برای یک همدمای بینهایت کوچک بین دو منحنی بی‌درروی مجاور برابر با نسبت dQ/T برای بخش بی‌نهایت کوچکی از چرخه‌ی اصلی است که توسط همان دو منحنی بی‌دررو محدود شده است. بنابراین، در این حد می‌توانیم هر چرخه‌ی برگشت‌پذیری را به جای معادله‌ی (۸-۲) بنویسیم

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad (۸-۳)$$

دایره‌ی روی علامت انتگرال حاکی از آن است که انتگرال روی یک دایره‌ی کامل گرفته شده است، و حرف R تأکیدی بر این حقیقت است که این معادله فقط برای یک چرخه‌ی برگشت‌پذیر صادق است. این نتیجه، که موسوم به قضیه‌ی کلاسیوس است، بخشی از بیان ریاضی کلاسیوس برای قانون دوم است. بخش دیگر که برای چرخه‌های برگشت‌ناپذیر به کار می‌آید، در بخش ۸-۸ معرفی خواهد شد.

۸-۲ آنتروپی

یک حالت تعادل اولیه از هر دستگاه ترمودینامیکی را در نظر بگیرید که با نقطه‌ی i روی هر نمودار داده شده، از قبیل نمودار کار-تعمیم یافته‌ی شکل ۸-۳، مشخص می‌شود. حالت تعادل نهایی را با نقطه‌ی f مشخص کنید. چون i و f حالت‌های تعادلی هستند، می‌توان دستگاه را در امتداد هر تعداد مسیر برگشت‌پذیر مختلف از i به f برد. فرض کنید دستگاه در امتداد مسیر برگشت‌پذیر R_1 از i به f برده شود و سپس در امتداد مسیر برگشت‌پذیر دیگر R_2 دوباره به i بازگردانده شود. این دو مسیر تشکیل یک چرخه‌ی برگشت‌پذیر را می‌دهند، و با استفاده از قضیه‌ی کلاسیوس می‌توانیم چنین بنویسیم

$$\oint_{R_1 R_2} \frac{dQ}{T} = 0$$

انتگرال بالا را می‌توان به صورت مجموع دو انتگرال بیان کرد، یکی برای مسیر R_1 و دیگری برای مسیر R_2 . بنابراین، داریم

$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} + \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = - \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} \quad \text{یا}$$

چون R_2 یک مسیر برگشت‌پذیر است، داریم

$$-\int_{R_f}^i \frac{dQ}{T} = \int_{R_i}^f \frac{dQ}{T}$$

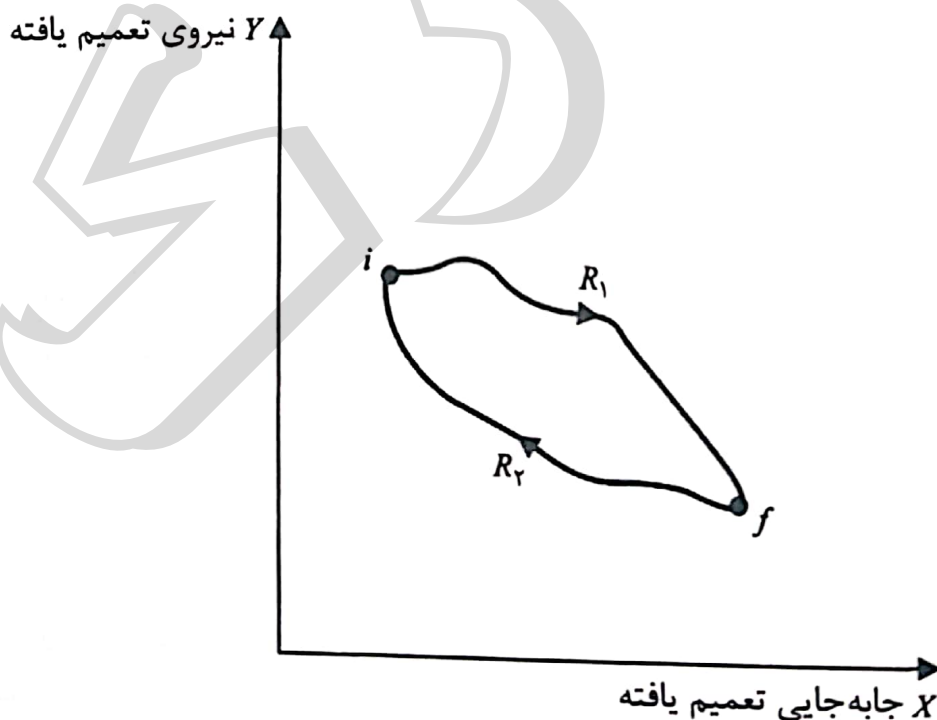
و سرانجام

$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = \int_{R_2}^f \frac{dQ}{T} \quad (4-8)$$

چون R_1 و R_2 به طور تصادفی انتخاب شده‌اند و هر دو، مسیر برگشت پذیری را نشان می‌دهند، معادله‌ی بالا حاکی از این حقیقت مهم است که $\int_i^f \frac{dQ}{T}$ مستقل از مسیر برگشت پذیری است که i و f را به هم وصل می‌کند. بنابراین، از معادله‌ی (۴-۸) نتیجه می‌گیریم تابعی از مختصات ترمودینامیکی دستگاه وجود دارد که مقدار آن در حالت نهایی منهای مقدارش در حالت اولیه برابر با انتگرال $\int_i^f \frac{dQ}{T}$ است. این تابع حالت توسط رودلف کلاسیوس^۱ در سال ۱۸۶۵ به نام آنتروپی خوانده شود و با S نمایش داده شد. اگر S_i آنتروپی در حالت اولیه و S_f آنتروپی در حالت نهایی باشد، در این صورت یک تغییر آنتروپی محدود $S_f - S_i$ از حالت i به حالت f داریم که چنین داده می‌شود

$$S_f - S_i = \int_R \frac{dQ}{T} \quad (5-8)$$

که در آن مسیر از حالت i به حالت f هر مسیر برگشت پذیر R است. بدین ترتیب، تغییر آنتروپی دستگاه بین حالت‌های i و f مستقل از مسیر است. این نتیجه بسیار مهمی است. گرچه گرمای ورودی به دستگاه به مسیر بین حالت‌های i و f بستگی دارد، اما تغییر آنتروپی به مسیر بستگی ندارد.



شکل ۸-۳ دو مسیر برگشت پذیر که دو حالت تعادلی یک دستگاه را به هم وصل می‌کنند.

1. Rudolf Clausius

وجود یک تابع آنتروپی S به همان روشی استنتاج می‌شود که تابع انرژی درونی U استنتاج می‌گردد، یعنی با نشان دادن این که کمیت معینی، مستقل از انتخاب فرآیند برگشت‌پذیری است که حالت تعادل اولیه را به حالت تعادل نهایی مرتبط می‌کند. U و S هر دو تابع‌های حالت هستند، به این معنی که اختلاف هر دو تابع محاسبه شده در حالت‌های تعادل نهایی و اولیه مستقل از مسیری است که این دو حالت را به هم می‌پیوندد. ولی هیچ کدام از این دو تابع، معادله‌ای را تعریف نمی‌کند که به جز اختلاف دو مقدار، بتواند مقدار واحدی را برای هر تابع محاسبه کند.

اگر دو حالت تعادلی i و f به میزان بی‌نهایت کوچکی به هم نزدیک باشند، در آن صورت علامت انتگرال را می‌توان حذف کرد و $S_f - S_i$ برابر dS می‌شود، که یک تغییر بی‌نهایت کوچک آنتروپی دستگاه است. آن‌گاه معادله‌ی (۵-۸) چنین می‌شود

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (۶-۸)$$

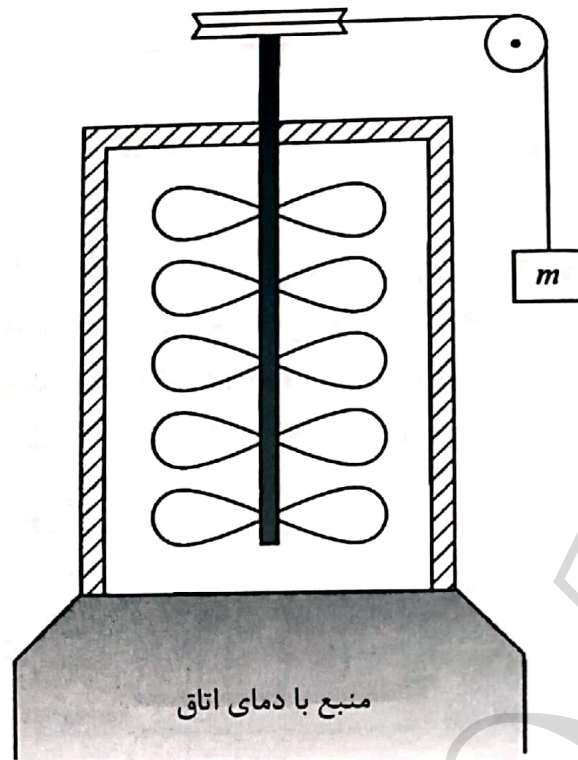
که در آن dS یک دیفرانسیل کامل است، زیرا دیفرانسیل یک تابع واقعی و نه دیفرانسیل یک کمیت ناکامل کوچک مانند dQ یا dW . شاخص پایین R در dQ حاکی از آن است که این معادله فقط در صورتی برقرار است که مقدار گرمای کوچک dQ به طور برگشت‌پذیری انتقال یابد.

هرگاه معادله‌ی (۶-۸) را به شکل $dQ_R = T dS$ بنویسیم، درمی‌یابیم که مشکل استفاده از دیفرانسیل ناکامل گرما با جایگزین کردن آن با حاصل ضرب دما و دیفرانسیل کامل آنتروپی برطرف می‌شود. این یک پیشبرد مهم در صورت‌بندی ترمودینامیک و قابل مقایسه با جایگزینی dW با $-P dV$ در یک دستگاه هیدروستاتیکی است. آنتروپی S به عنوان یک متغیر ترمودینامیکی که P ، V و T را به هم می‌پیوندد در گسترش صورت‌بندی و روش‌های ریاضیاتی ترمودینامیک استفاده می‌شود.

آموزنده است برای این که به حسی از این متغیر جدید برسیم، یک واحد آنتروپی، یعنی یک ژول بر کلون، را محاسبه کنیم. اسباب چرخ پره‌دار ژول را که در شکل ۸-۴ نشان داده شده است، در نظر بگیرید. دستگاه، یک کیلوگرم آب در دمای T اتاق است. محیط شامل دیواره‌ی استوانه‌ای و سقف بی‌دررو، کف گرمابر در تماس با یک منبع گرمایی آن نیز در دمای T ، و چرخ‌های پره‌دار است. با سقوط آرام جرم m ، چرخ‌های پره‌دار می‌چرخند، و بدین ترتیب بخش مرزی آب اطراف چرخه‌های پره‌دار به حرکت درمی‌آید. جرم در حال سقوط روی دستگاه کار انجام می‌دهد و می‌کوشد موجب افزایش دمای آب شود، ولی کف گرمابر با انتقال انرژی از دستگاه به شکل گرما، مانع از افزایش دما می‌شود. تغییر آنتروپی ΔS منبع چنین داده می‌شود

$$\Delta S = \int \frac{dQ_R}{T} = \frac{Q}{T}$$

که تغییر کل آنتروپی برای دستگاه مرکب مایع و منبع نیز هست، زیرا حالت آب در اسباب ژول در پایان فرآیند تغییر نمی‌کند. بدین ترتیب، کار انجام شده توسط جرم در حال سقوط برابر با گرمایی است که وارد منبع می‌شود. اگر چرخ پره‌دار با یک جرم $۲۹/۹ \text{ kg}$ (تقریباً ۶۶ lb) با سقوط به اندازه‌ی ۱ m ، به حرکت درآید، در آن صورت تغییر آنتروپی چنین داده می‌شود



شکل ۸-۴ اسباب چرخ پره‌دار ژول، یک "مولد آنتروپی".

$$\Delta S = \frac{W}{T} = \frac{(29/9 \text{ kg})(9/8 \text{ N/kg})(1 \text{ m})}{293 \text{ K}}$$

$$= 1/00 \text{ J/K}$$

در حین این فرآیند، آنتروپی جرمی که چرخ‌های پره‌دار را می‌چرخاند افزایش نمی‌یابد، زیرا هیچ گرمایی وارد این جرم نمی‌شود یا آن را ترک نمی‌کند. بلکه، آنتروپی با تبدیل کار (انجام شده توسط جرم) به گرما (که به منبع وارد می‌شود) تولید می‌گردد. بنابراین، اسباب چرخ پره‌دار به عنوان یک مولد آنتروپی عمل می‌کند.

۳-۸ اصل کارآنتودوری

تا این‌جا به فرمول‌بندی ریاضی قانون دوم با روشی تاریخی رسیدیم که با مهندسی به نام کارنو شروع شد و توسط فیزیکدانانی به نام‌های کلون و کلاسیوس گسترش یافت. آن‌ها در مورد ماشین‌های عملی، ماشین‌های آرمانی، و مدل‌های فیزیکی اندیشیدند. با شروع با عبارتی که حاکی از امکان‌ناپذیری تبدیل کامل گرما به کار، یا امکان‌ناپذیری شارش خود به خودی گرما از جسمی با دمای بالا به جسمی با دمای پایین است، آن‌ها به فکر ماشین کارنوی آرمانی افتادند که بیشترین بازدهی گرمایی را دارد. به کمک این ماشین آرمانی، یک مقیاس دمای ترمودینامیکی مطلق تعریف شد، و قضیه‌ی کلاسیوس ثابت شد. براساس قضیه‌ی کلاسیوس، وجود یک تابع آنتروپی استنتاج شد. از دیدگاهی مبتنی بر ریاضیات، این روش قدری زمخت و نامقبول است. ریاضیدانان اغلب یک "روش مبتنی بر اصول موضوعه" را

ترجیح می‌دهند، یعنی بیان تعداد حداقلی از اصول موضوعه‌ی بنیادی و سپس یک استنتاج کاملاً ریاضیاتی از این اصول.

در سال ۱۹۰۹، ریاضیدانی به نام کاراتئودوری^۱ کوشید بیانی از قانون دوم را بیابد که بدون استفاده از ماشین‌ها و یخچال‌های کارنو و فقط به کمک استنتاجی ریاضیاتی، به وجود یک تابع آنترپزی بیانجامد که در معادله‌ی $dQ_R = T dS$ صدق کند. او با اثبات یک قضیه‌ی ریاضی که می‌توان آن را به شکل ساده‌ای که در پی می‌آید بیان کرد[†]، به فرمول‌بندی خود از قانون دوم رسید.

فضایی سه‌بعدی با مختصات راستگوشه‌ی x, y, z را در نظر بگیرید. قضیه‌ی کاراتئودوری بیان می‌دارد که در همسایگی هر نقطه‌ی دلخواه P ، نقاطی وجود دارد که نمی‌توان آن‌ها را از P در امتداد منحنی‌های حاصل از حل معادله‌ی زیر به دست آورد

$$A(x, y, z) dx + B(x, y, z) dy + C(x, y, z) dz = 0.$$

اگر و فقط اگر، این معادله انتگرال‌پذیر باشد. به یک معادله انتگرال‌پذیر گویند اگر توابع $\lambda(x, y, z)$ و $F(x, y, z)$ وجود داشته باشند، به طوری که

$$A dx + B dy + C dz = \lambda dF$$

اثبات این قضیه مطلقاً ریاضیاتی قدری دشوار است و در این جا ارائه نخواهد شد. این قضیه برای هر تعداد متغیر برقرار است.

اکنون می‌خواهیم بررسی کنیم این قضیه چگونه به ترمودینامیک مربوط می‌شود. دستگاهی را در نظر بگیرید که حالت‌هایش به فرض با سه مختصه‌ی ترمودینامیکی x, y, z و z معین شده‌اند. در این صورت، قانون اول به شکل دیفرانسیلی را می‌توان چنین نوشت

$$dQ = A dx + B dy + C dz$$

که در آن A, B و C توابعی از x, y و z هستند. گذارهای بی‌درروی برگشت‌پذیر این دستگاه از شرط زیر پیروی می‌کنند

$$dQ = A dx + B dy + C dz = 0.$$

اکنون بیان کاراتئودوری قانون دوم نیوتون را به صورت زیر در نظر بگیرید

در همسایگی هر حالت اولیه‌ی دلخواه P یک دستگاه فیزیکی، حالت‌های همسایه‌ای وجود دارد که نمی‌توان آن‌ها را از P در امتداد مسیرهای بی‌درروی ایستوار به دست آورد.

از قضیه‌ی کاراتئودوری نتیجه می‌شود که بیان او از قانون دوم در صورتی ممکن است که اگر و فقط اگر تابع‌های T و S وجود داشته باشند، به طوری که

1. Caratheodory

†. برای یک بحث کامل نگاه کنید به

H.A. Buchdahl: Twenty Lectures on Thermodynamics, Pergamon, Elmsford, NY, 1975.

$$dQ = Adx + Bdy + Cdz = T dS$$

بدین ترتیب، کاراتئودری با بیان قانون دوم بر مبنای دسترس ناپذیری حالت‌هایی معین از طریق مسیرهای بی‌دررو، و با استفاده از یک قضیه ریاضی، وجود یک تابع آنتروپی و یک عامل انتگرال‌گیری مربوط به دمای کلون را استنتاج کرد، که این به ما اطمینان خاطر مجددی بر صحت قضیه کلاسیوس می‌دهد. مشکل بیان کاراتئودری قانون دوم این است که برخلاف مطالعه‌ی مشخصه‌های یک ماشین گرمایی، هیچ حس فیزیکی را القا نمی‌کند.

۴-۸ آنتروپی گاز کامل

اگر یک دستگاه در حین فرآیندی برگشت‌پذیر، مقدار گرمای بی‌نهایت کوچک dQ_R را جذب کند، تغییر آنتروپی دستگاه با معادله (۶-۸) داده می‌شود.

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

جالب است توجه کنیم که گرچه dQ_R یک دیفرانسیل ناکامل است، ولی نسبت dQ_R/T کامل است. بنابراین، معکوس دمای مطلق ترمودینامیکی، عامل انتگرال‌گیری dQ_R است. اگر dQ_R به صورت مجموعی از دیفرانسیل‌های شامل مختصات ترمودینامیکی بیان شود، در آن صورت پس از تقسیم آن بر T ، می‌توان از عبارت حاصل انتگرال‌گیری کرد و آنتروپی دستگاه را به دست آورد. به عنوان مثالی از این روش، یکی از عبارت‌های dQ_R گاز کامل، مثلاً معادله (۵-۱۰)، را در نظر بگیرید

$$dQ_R = C_P dT - V dP$$

با تقسیم بر T ، خواهیم داشت

$$\frac{dQ_R}{T} = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

یا

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (۷-۸)$$

اکنون می‌خواهیم تغییر آنتروپی ΔS گاز کامل را بین یک حالت مرجع دلخواه r با مختصات T_r ، P_r ، و هر حالت دیگری با مختصات T و P محاسبه کنیم. انتگرال‌گیری بین این دو حالت چنین به دست می‌دهد

$$\Delta S = \int_{T_r}^T C_P \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_r}$$

فرض کنید به حالت مرجع آنتروپی S_r را اختصاص دهیم و هر مقدار عددی دلخواه را برای این کمیت اختیار کنیم. در این صورت، آنتروپی S را می‌توان به حالت دیگر مربوط کرد به طوری که $S - S_r = \Delta S$. برای ساده کردن بحث، C_P را ثابت در نظر می‌گیریم. آن‌گاه داریم

$$S - S_r = C_p \ln \frac{T}{T_r} - nR \ln \frac{P}{P_r}$$

که این را می‌توان چنین نوشت

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + (S_r - C_p \ln T_r + nR \ln P_r)$$

اگر کمیت داخل پرانتز را با ثابت S_r نشان دهیم، سرانجام خواهیم داشت

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + S_r \quad (۸-۸)$$

که در آن S_r ثابت انتگرال‌گیری است. این نتیجه دقیقاً معادله (۸-۸) است که قبلاً با در نظر گرفتن حالت مرجع به دست آمد. می‌بینیم که با گرفتن انتگرال نامعین از dS ، یک "آنتروپی مطلق" به دست نمی‌آید، بلکه صرفاً یک آنتروپی به دست می‌آید که مربوط به یک حالت مرجع نامشخص است که مختصاتش در ثابت انتگرال‌گیری نهفته شده است. معمولاً برای سادگی کار و در نظر گرفتن جنبه‌های عملی، تابع مرجع به طور اختیاری انتخاب می‌شود. بدین ترتیب، شیمیدان‌ها از 0.1 MPa و 25°C (298 K) به عنوان حالت مرجع برای واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌کنند؛ مهندسان از نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب برای فرآیندهای مربوط به بخار استفاده می‌کنند؛ و فیزیکدان‌ها از 0.1 MPa و صفر مطلق برای محاسبات مربوط به دماهای پایین استفاده می‌کنند. وقتی حالت مرجع انتخاب شد، می‌توان ثابت انتگرال‌گیری S_r را محاسبه کرد و جدول‌های آنتروپی را بنا نهاد.

اکنون می‌خواهیم تغییر آنتروپی گاز کامل را برحسب تابعی از T و V با استفاده از رابطه‌ی dQ_R برای گاز کامل، یعنی معادله‌ی (۸-۵)، به دست آوریم. بنابراین داریم

$$\frac{dQ_R}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

و

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

که C_V ظرفیت گرمایی در حجم ثابت است. با انتگرال‌گیری از dS خواهیم داشت

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + nR \ln V + S_r \quad (۹-۸)$$

برحسب گرمای ویژه مولی در حجم ثابت C_V ، تغییر آنتروپی گاز کامل بین حالت اولیه و حالت نهایی چنین داده می‌شود

$$\Delta S = n \int_i^f c_V \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (۱۰-۸)$$

به همین ترتیب، برای تغییر آنتروپی یک گاز کامل برحسب تابعی از T و P ، از معادله‌ی (۷-۸) استفاده می‌کنیم و چنین به دست می‌آوریم

$$\Delta S = n \int_i^f c_p \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (۸-۱۱)$$

که در آن c_p گرمای ویژه‌ی مولی در فشار ثابت است.

۸-۵ نمودار TS

برای هر مقدار بی‌نهایت کوچک گرما که در حین بخش بی‌نهایت کوچکی از یک فرآیند برگشت‌پذیر به یک دستگاه وارد می‌شود، معادله‌ی زیر برقرار است

$$dQ_R = T ds$$

بنابراین نتیجه می‌گیریم که مقدار کل گرمای انتقال یافته در یک فرآیند برگشت‌پذیر با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$Q_R = \int_i^f T ds$$

این انتگرال را می‌توان به طور ترسیمی به عنوان مساحت زیر یک منحنی در نموداری تعبیر کرد که در آن T در امتداد محور y و S در امتداد محور x رسم شده‌اند، نموداری که اصطلاحاً "نمودار TS" خوانده می‌شود. شکل منحنی در نمودار TS با نوع فرآیند برگشت‌پذیری که دستگاه انجام می‌دهد مشخص می‌شود. واضح است که فرآیند همدمای یک خط افقی است، اما برای یک فرآیند بی‌درروی برگشت‌پذیر داریم

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

و نیز برای یک فرآیند بی‌دررو

$$dQ = 0$$

بنابراین اگر T صفر نباشد، خواهیم داشت

$$dS = 0$$

و در نتیجه S ثابت است. بنابراین، در حین یک فرآیند بی‌درروی برگشت‌پذیر، آنتروپی یک دستگاه ثابت می‌ماند، یا به عبارت دیگر، دستگاه دستخوش فرآیند هم‌آنتروپی^۱ می‌شود. واضح است که یک فرآیند هم‌آنتروپی در یک نمودار TS خطی قائم می‌شود، که اصطلاحاً "هم‌آنتروپ^۲" خوانده می‌شود. همچنین واضح است که یک فرآیند همدمای یک نمودار TS خطی افقی می‌شود که اصطلاحاً "همدمای" خوانده می‌شود.

واضح است دو فرآیند همدمای و بی‌درروی که هر چرخه‌ی کارنویی را می‌سازند، تشکیل یک مستطیل را در نمودار TS می‌دهند، صرف‌نظر از آن‌که جنس ماده‌ی کاری چه باشد، برخلاف بسیاری از

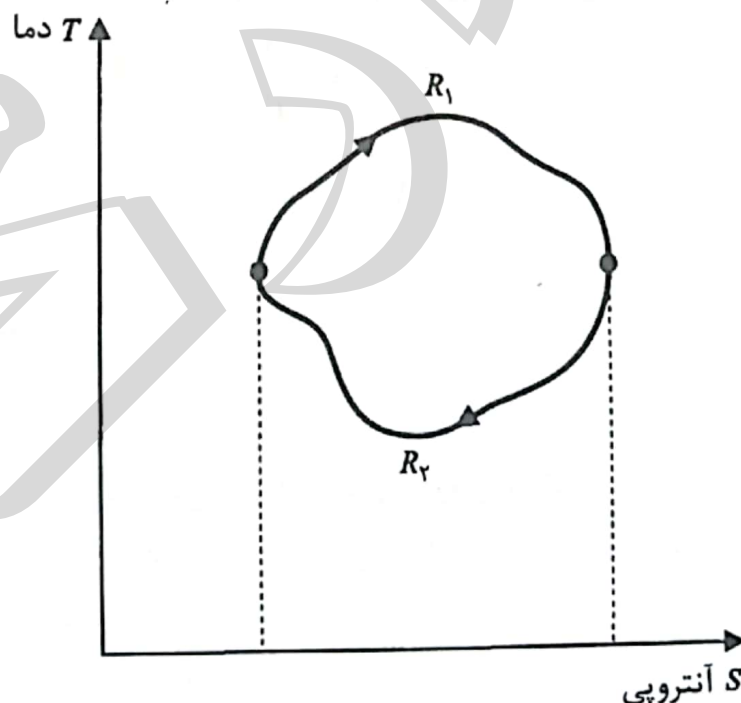
1. isentropic process
2. isentrope

شکل‌هایی که در نمودارهای کار برای ماشین‌های گرمایی در فصل‌های ۶ و ۷ به دست آمد. با اطلاع از این دانش بود که ما به طور نمادی یک ماشین کارنو را به صورت یک مستطیل در شکل‌های ۵-۷ و ۷-۷ نشان دادیم. فقط فرآیندهای برگشت‌پذیر را می‌توانیم در یک نمودار TS رسم کنیم که این به تعریف آنتروپی در معادله‌ی (۸-۶) برمی‌گردد. نمودار TS خصوصاً مناسب نمایش همه‌ی چرخه‌های برگشت‌پذیر آرمانی برای انواع ماشین‌های گرمایی است. منحنی بسته‌ی نشان داده شده در شکل ۵-۸ که شامل یک بخش بالایی R_1 و یک بخش پایینی R_2 است، هر چرخه‌ی برگشت‌پذیر ماشین را که یک چرخه‌ی کارنو نیست نشان می‌دهد. مساحت زیر R_1 (مساحت مثبت) برابر با گرمای مثبت Q_1 جذب شده توسط دستگاه است، و مساحت زیر R_2 (مساحت منفی) برابر با گرمای منفی Q_2 دفع شده توسط دستگاه است. بنابراین، مساحت داخل منحنی بسته، $Q_1 - Q_2$ و یا W است. بازدهی گرمایی این ماشین W/Q است که آن را می‌توان مستقیماً از نمودار اندازه گرفت.

فرآیندهای دیگر نیز در نمودار TS رسم می‌شوند. برای یک فرآیند هم‌فشار برگشت‌پذیر، منحنی شیبی دارد که با اعمال شرط فشار ثابت از معادله (۸-۷) به دست می‌آید؛ بدین ترتیب داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} \quad (۸-۱۲)$$

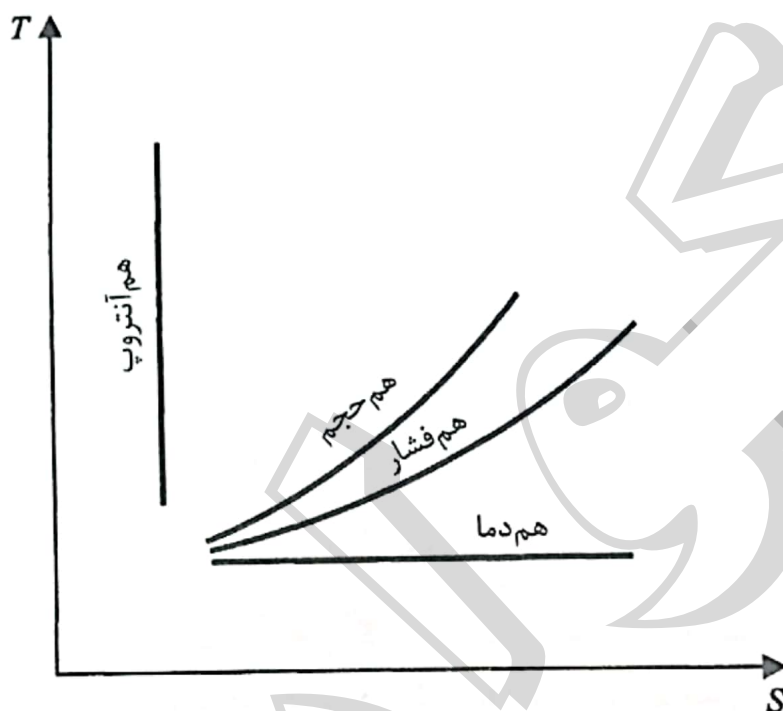
به همین ترتیب، با اعمال شرط حجم ثابت بر معادله‌ی (۸-۹)، شیب یک فرآیند هم‌حجم برگشت‌پذیر با رابطه‌ی زیر داده می‌شود



شکل ۵-۸ یک چرخه‌ی برگشت‌پذیر دلخواه در یک نمودار TS . مساحت زیر بخش بالایی R_1 برابر با گرمای مثبت Q_1 جذب شده توسط دستگاه است؛ مساحت زیر بخش پایینی R_2 برابر با گرمای منفی Q_2 دفع شده توسط دستگاه است. چرخه‌ی کارنو برای همین دستگاه با یک مستطیل که منحنی بسته‌ای را در بر گرفته، نشان داده می‌شود.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (۸-۱۳)$$

شیب‌های داده شده با معادله‌های (۸-۱۲) و (۸-۱۳) مستقل از جنس دستگاه هیدروستاتیکی هستند، زیرا الزامات فشار ثابت و حجم ثابت، معادله‌ی حالت گاز کامل مورد استفاده در معادله‌های (۸-۷) و (۸-۱۰) را کنار می‌گذرد. منحنی‌هایی که انواع مختلف فرآیندهای یک دستگاه هیدروستاتیکی را نشان می‌دهند در نمودار TS شکل ۸-۶ نشان داده شده است.



شکل ۸-۶ منحنی‌هایی که فرآیندهای برگشت‌پذیر یک دستگاه هیدروستاتیکی را در یک نمودار TS نشان می‌دهند.

۸-۶ آنتروپی و برگشت‌پذیری

برای آن‌که به درکی از معنای فیزیکی آنتروپی و اهمیت آن برسیم، لازم است تمام تغییرات آنتروپی را که برای یک دستگاه در حین فرآیندی برگشت‌پذیر رخ می‌دهد، مطالعه کنیم. اگر تغییر آنتروپی دستگاه را محاسبه کنیم و تغییر آنتروپی محیط را به آن بیفزاییم، در آن صورت مجموع تغییرات آنتروپی حاصل از این فرآیند خاص به دست می‌آید. می‌توانیم این مجموع را تغییر آنتروپی عالم ناشی از فرآیند موردنظر بنامیم.

هرگاه مقدار معینی گرما توسط یک منبع جذب یا دفع شود، تغییرات بی‌نهایت کوچکی در مختصات هر واحد جرم منبع رخ می‌دهد. بنابراین، تغییر آنتروپی یک واحد جرم بسیار کوچک است. ولی چون جرم کل یک منبع، بزرگ است، تغییر آنتروپی کل محدود است. فرض کنید یک منبع در تماس با یک دستگاه باشد و گرمای Q توسط منبع در دمای T جذب می‌شود. منبع تغییرات بدون اتلافی پیدا می‌کند که این تغییرات کاملاً توسط مقدار گرمای جذب شده تعیین می‌شود. اگر همین

مقدار گرمای Q به طور برگشت پذیری منتقل می شود، دقیقاً همین تغییرات در منبع رخ می داد. در نتیجه، تغییر آنتروپی منبع Q/T است. بنابراین، هرگاه منبعی گرمای Q را در دمای T از هر دستگاهی در حین هر نوع فرآیندی جذب کند، تغییر آنتروپی منبع برابر Q/T می شود.

اکنون تغییر آنتروپی عالم را که بر اثر انجام هر فرآیند برگشت پذیری ایجاد شده است در نظر بگیرید. این فرآیند، در حالت کلی، با شارشی از گرما بین یک دستگاه و مجموعه ای از منابع که دمای آن ها در گستره ای از T_i تا T_f است، همراه خواهد بود. در حین هر بخش بی نهایت کوچکی از این فرآیند، مقدار گرمای dQ_R بین دستگاه و یکی از منابع در دمای T منتقل می شود. اگر dQ_R توسط دستگاه جذب شده باشد، در آن صورت

$$dS = + \frac{dQ_R}{T} \quad \text{دستگاه}$$

$$dS = - \frac{dQ_R}{T} \quad \text{منبع}$$

و تغییر آنتروپی عالم، که برابر مجموع این دو تغییر است، برابر صفر است. اگر dQ_R توسط دستگاه دفع شده باشد، در این صورت واضح است

$$dS = - \frac{dQ_R}{T} \quad \text{دستگاه}$$

$$dS = + \frac{dQ_R}{T} \quad \text{منبع}$$

و تغییر آنتروپی عالم دوباره صفر است. اگر هیچ گرمایی منتقل نشود، در آن صورت dQ_R صفر است. نه دستگاه و نه منبع تغییر آنتروپی نخواهند داشت، و تغییر آنتروپی عالم همچنان برابر صفر است. چون هیچ تغییر آنتروپی بی نهایت کوچکی برای هر بخش بی نهایت کوچک این فرآیند برگشت پذیر وجود ندارد، بنابراین هیچ تغییر آنتروپی ای برای کل چنین بخش هایی وجود ندارد. در حالت کلی، تغییر آنتروپی عالم برای یک فرآیند برگشت پذیر برابر صفر است. به عبارت دیگر، هرگاه فرآیندی برگشت پذیر انجام گیرد، آنتروپی عالم بدون تغییر باقی می ماند. ولی تمام فرآیندهای طبیعی، برگشت ناپذیرند و صرفاً فرآیندهای آرمانی، برگشت پذیرند.

۷-۸ آنتروپی و برگشت ناپذیری

در حین یک فرآیند برگشت ناپذیر، وضعیت متفاوتی برای تغییر آنتروپی عالم پیش می آید. هرگاه دستگاهی دستخوش فرآیند برگشت ناپذیری بین یک حالت تعادل اولیه و یک حالت تعادل نهایی شود، این فرآیند برگشت ناپذیر با یک فرآیند برگشت پذیر جایگزین می شود. این جایگزینی در صورتی امکان پذیر است که حالت های اولیه و نهایی دستگاه، حالت های تعادلی باشند. هیچ انتگرال گیری ای بر مسیر برگشت ناپذیر اصلی انجام نمی شود، زیرا این مسیر نامعلوم است. تغییر آنتروپی دستگاه برابر است با

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

که در آن R نشان‌دهنده‌ی هر فرآیند برگشت‌پذیری است که به طور اختیاری انتخاب شده است و توسط آن دستگاه از حالت اولیه‌ی معلوم به حالت نهایی معلوم فرآیندی برگشت‌ناپذیر برده می‌شود. هرگاه حالت اولیه یا حالت نهایی، حالت تعادلی نباشد، روش‌های خاصی را باید به کار برد که در بخش ۸-۱۰ مورد بحث قرار خواهد گرفت. فعلاً خود را به فرآیندهای برگشت‌ناپذیر محدود می‌کنیم که همگی آن‌ها شامل حالت‌های اولیه و نهایی تعادلی هستند.

فرآیندهایی که از خود برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی نشان می‌دهند

(الف) مثال‌ها، فرآیندهایی شامل اتلاف همدمای کار در یک دستگاه (که بدون تغییر باقی می‌ماند) به انرژی درونی یک منبع هستند، مانند:

۱. اصطکاک حاصل از مالش دو جسم جامد که در تماس با یک منبع هستند.
۲. به هم زدن نامنظم مایعی غلیظ که در تماس با یک منبع است (مثلاً اسباب چرخ پره‌دار ژول).
۳. تغییر شکل ناکشسان جسمی جامد که در تماس با یک منبع است.
۴. انتقال بار از طریق مقاومتی که در تماس با یک منبع است.
۵. پسماند مغناطیسی ماده‌ای [مغناطیسی] که در تماس با یک منبع است.

در مورد هر فرآیندی که شامل تبدیل همدمای کار W انجام شده توسط یک دستگاه به انرژی درونی یک منبع است، هیچ تغییر آنتروپی‌ای برای دستگاه وجود ندارد، زیرا همان‌طور که در بخش ۶-۱۰ بیان شد، مختصات ترمودینامیکی دستگاه تغییر نمی‌کند. گرمای Q توسط منبع جذب می‌شود، که در آن $Q = W$ حاصل از کار انجام شده روی منبع است. چون منبع Q واحد گرما را در دمای T جذب می‌کند، تغییر آنتروپی منبع Q/T یا W/T است. بنابراین، تغییر آنتروپی عالم نیز W/T است، که مقداری مثبت است.

(ب) مثال‌های دیگر، فرآیندهایی شامل اتلاف بی‌درروی کار به انرژی درونی دستگاهی در معرض جو است، مانند:

۱. اصطکاک حاصل از مالش دو جسم جامد^۱ که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده‌اند.
۲. به هم زدن نامنظم مایعی غلیظ که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.
۳. تغییر شکل ناکشسان جسمی جامد که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.
۴. انتقال بار از طریق مقاومتی که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.
۵. پسماند مغناطیسی ماده‌ای [مغناطیسی] که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است.

در مورد هر فرآیندی که شامل تبدیل بی‌درروی کار W به انرژی درونی دستگاهی باشد که دمایش در فشار جو ثابت از T_i به T_f افزایش می‌یابد، هیچ شارش گرمایی به داخل محیط و یا از محیط به خارج آن نداریم و بنابراین تغییر آنتروپی محیط محلی برابر صفر است. برای محاسبه‌ی تغییر آنتروپی

۱. در متن اصلی مایع آمده که یقیناً اشتباه چاپی بوده است (مترجم).

دستگاه، فرآیند برگشت‌ناپذیر اصلی را باید با یک فرآیند برگشت‌پذیر جایگزین کرد که دستگاه را از حالت اولیه‌ی معین (با دمای T_i ، فشار P) به حالت نهایی (با دمای T_f ، فشار P) می‌برد. حال می‌خواهیم انجام کار برگشت‌ناپذیر را توسط شارش گرمای هم‌فشار برگشت‌پذیر حاصل از رشته منابعی در گستره‌ی دمایی از T_i تا T_f جایگزین کنیم. در این صورت، تغییر آنتروپی دستگاه چنین خواهد شد

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} \quad (\text{دستگاه})$$

برای یک فرآیند هم‌فشار داریم

$$dQ = C_p dT$$

و بنابراین

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} \quad (\text{دستگاه})$$

سرانجام، اگر فرض شود C_p تابعی از دما نیست، آنگاه تغییر آنتروپی دستگاه چنین می‌شود

$$S_f - S_i = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (\text{دستگاه}) \quad (۸-۱۴)$$

بدین ترتیب، تغییر آنتروپی عالم نیز برابر $C_p \ln(T_f / T_i)$ می‌شود، که مقداری است مثبت.

فرآیندهایی که از خود برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی نشان می‌دهند.

مثال‌های این فرآیندها شامل تبدیل انرژی درونی یک دستگاه در برگرفته شده با دیواره‌های بی‌دررو به انرژی مکانیکی و سپس تبدیل مجدد آن به انرژی درونی است، مانند:

۱. هجوم ناگهانی گاز کامل به درون خلأ (انبساط آزاد، یا همان انبساط ژول).
۲. شارش گاز از میان یک درپوش متخلخل (فرآیند خفقانشی، یا همان انبساط ژول تامسون).
۳. پاره شدن صدا دار یک سیم کشیده شده پس از بریده شدن آن.
۴. ترکیدن یک حباب صابون پس از سوراخ شدن آن.

در مورد انبساط آزاد گاز کامل، تغییر آنتروپی محیط محلی برابر صفر است، زیرا هیچ انتقال گرمایی از دیواره‌های بی‌دررو نداریم. برای محاسبه‌ی تغییر آنتروپی دستگاه، انبساط آزاد باید با فرآیند برگشت‌پذیری جایگزین شود که گاز را از حالت اولیه‌ی خود (با حجم V_i ، دمای T) به حالت نهایی (با حجم V_f ، دمای T) ببرد، به‌طوری که دما در حین انبساط گاز کامل تغییر نکند. واضح است، مناسب‌ترین فرآیند برگشت‌پذیر برای جایگزین کردن این فرآیند برگشت‌ناپذیر، انبساط همدمای برگشت‌پذیری در دمای T از حجم V_i به حجم V_f است. در این صورت، تغییر آنتروپی دستگاه چنین می‌شود

$$S_f - S_i = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T} \quad (\text{دستگاه})$$

برای یک فرآیند همدمای گاز کامل داریم

$$dQ_R = P dV$$

و

$$\frac{dQ_R}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

که برای تغییر آنتروپی دستگاه چنین به دست می‌دهد

$$S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{دستگاه}) \quad (۸-۱۵)$$

بنابراین، تغییر آنتروپی عالم $nR \ln(V_f / V_i)$ می‌شود، که مقداری مثبت است.

دوباره درمی‌یابیم که آنتروپی عالم، که همان آنتروپی دستگاه است، افزایش یافته است، با وجود این که هیچ گرمایی به دستگاه وارد و یا از آن خارج نشده است. این نتیجه ممکن است سوال برانگیز به نظر برسد، زیرا آنتروپی بر حسب گرمای ورودی به دستگاه یا گرمای خروجی از آن تعریف می‌شود. این معما با درک این موضوع که انبساط آزاد گاز کامل درون یک ظرف بی‌دررو فرآیندی برگشت‌پذیر نیست، حل می‌شود. در حین یک فرآیند برگشت‌ناپذیر، تغییر آنتروپی عالم، حتی اگر فرآیند بی‌دررو باشد، همواره مثبت است.

فرآیندهایی که از خود برگشت‌ناپذیری گرمایی خارجی نشان می‌دهند.

مثال‌های این فرآیندها شامل انتقال گرما بر اثر یک اختلاف دمای محدود است، مانند:

۱. رسانش یا تابش گرما از یک دستگاه به محیط سردتر آن.
۲. رسانش یا تابش گرما از طریق یک دستگاه (که بدون تغییر می‌ماند) از یک منبع گرم به منبعی سردتر.

در مورد رسانش Q واحد گرما از یک سر به سر دیگر دستگاه (که بدون تغییر می‌ماند)، از یک منبع گرم‌تر در دمای T_1 به یک منبع سردتر در دمای T_2 ، مرحله‌های زیر واضح است:

$$S_f - S_i = 0 \quad (\text{دستگاه})$$

$$S_f - S_i = -\frac{Q}{T_1} \quad (\text{منبع گرم‌تر})$$

$$S_f - S_i = +\frac{Q}{T_2} \quad (\text{منبع سردتر})$$

$$(۱۶-۸) \quad S_f - S_i = \frac{Q}{T_f} - \frac{Q}{T_i} \quad (\text{عالم})$$

تغییر آنتروپی عالم مثبت است، زیرا T_f کمتر از T_i است.

فرآیندهایی که از خود برگشت‌ناپذیری شیمیایی نشان می‌دهند.

مثال‌های این فرآیندها شامل تغییر خودبه‌خودی ساختار داخلی، چگالی، ترکیب شیمیایی و غیره است، مانند:

۱. پخش دو گاز کامل بی‌اثر متفاوت درهم.
۲. مخلوط شدن الکل و آب.
۳. پدیده‌ی اُسمز.
۴. انجماد مایع آب سرد.
۵. چگالش بخار فوق اشباع.
۶. حل شدن یک جامد در آب.
۷. واکنش شیمیایی.

فرض کنید پخش دو گاز کامل بی‌اثر متفاوت، معادل با دو انبساط آزاد جداگانه در یک حصار بی‌دررو با اتاقک‌هایی با حجم یکسان باشد. برای یکی از گازها، تغییر آنتروپی با معادله‌ی (۸-۱۵) داده می‌شود

$$S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{دستگاه})$$

که به معنی آن است که

$$S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{یک گاز})$$

که مقداری مثبت است، زیرا $V_f/V_i > 1$. نیمه‌ی دیگر دستگاه دستخوش همین تغییر آنتروپی می‌شود. چون هیچ تغییر آنتروپی برای منبع نداریم، تغییر آنتروپی عالم چنین می‌شود

$$(۱۷-۸) \quad S_f - S_i = 2nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{عالم})$$

که مقداری مثبت است. در حالت کلی، تغییر آنتروپی برای هر فرآیند برگشت‌ناپذیر مثبت است. تمام نتایج این بخش در جدول ۸-۱ خلاصه شده است.

جدول ۸-۱ تغییر آنتروپی عالم بر اثر فرآیندهای طبیعی

تغییر آنتروپی عالم	تغییر آنتروپی محیط محلی	تغییر آنتروپی دستگاه	فرایند برگشت پذیر	نوع برگشت پذیری
$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$	۰	اتلاف همدمای کار درون یک دستگاه به انرژی درونی یک منبع	برگشت ناپذیری مکانیکی خارجی
$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	۰	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	اتلاف بی درروی کار به انرژی درونی یک دستگاه	برگشت ناپذیری مکانیکی داخلی
$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	۰	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	انبساط آزاد یک گاز کامل	برگشت ناپذیری گرمایی خارجی
$\frac{Q}{T_r} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_r} - \frac{Q}{T_1}$	۰	انتقال گرما از طریق یک واسطه از منبع گرم تر به منبع سردتر	برگشت ناپذیری شیمیایی
$\gamma nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	۰	$\gamma nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	پخش دو گاز کامل بی اثر متفاوت	

۸-۸ بخش برگشت ناپذیر قانون دوم

بخش اول قانون دوم فقط فرآیندهای برگشت پذیر را در نظر می گیرد. بخش دوم این قانون به فرآیندهای برگشت ناپذیر می پردازد. به یاد آورید که برای یک چرخه ی برگشت پذیر، معادله ی (۸-۳) بیان می دارد

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{برگشت پذیر}) \quad (8-3)$$

اکنون می خواهیم یک چرخه ی برگشت ناپذیر را در نظر بگیریم و انتگرال بسته ی آن را محاسبه کنیم. شکل ۸-۷ یک منبع دما- بالا در دمای T_1 را نشان می دهد که مقدار گرمای کوچک dQ_1 را به یک ماشین برگشت پذیر جنبی R می دهد. هدف R فراهم ساختن گرمای برگشت پذیر برای ماشین برگشت ناپذیر I است. ماشین R مقدار گرمای کوچک dQ را در دمای T دفع می کند که به ماشین برگشت ناپذیر I داده می شود. ماشین I در حین یک چرخه ی برگشت ناپذیر مقدار کار کوچک dW را انجام می دهد و بنابراین دستگاه مرکب ماشین R و ماشین I نیز یک چرخه ی برگشت ناپذیر را انجام می دهند. کار خالص این دستگاه مرکب، بنا به قانون اول ترمودینامیک، برابر با $\oint dQ_1$ است. اما این کار خالص، بنا بر بیان کلوین - پلانک قانون دوم ترمودینامیک، نمی تواند مثبت باشد، زیرا این دستگاه مرکب گرما را با یک تک منبع مبادله می کند. بنابراین، $\oint dQ_1$ نمی تواند مثبت باشد. وانگهی اگر $\oint dQ_1$ برابر صفر باشد، در آن صورت در پایان چرخه، ماشین I و محیط آن به حالت اولیه ی خود بازمی گردند. ولی این نتیجه در مغایرت با برگشت ناپذیری ماشین I است. بنابراین، نتیجه می گیریم

$$\oint_R dQ_1 < 0 \quad (18-8)$$

یعنی ماشین I گرمایی را تولید می کند که از دستگاه خارج می شود. از تعریف مقیاس دمای ترمودینامیکی، معادله ی (۶-۷)، برای ماشین برگشت پذیر R در شکل دیفرانسیلی داریم

$$\frac{dQ_1}{T_1} = -\frac{dQ}{T}$$

و با انتگرال گیری به دور یک چرخه

$$\oint_R \frac{-dQ}{T} = \oint_R \frac{dQ_1}{T_1}$$

ولی T_1 دمای ثابت منبع است و بنابراین

$$-\oint_R \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \oint_R dQ_1 \quad (19-8)$$

گرمای dQ دفع شده از R توسط I جذب می شود و بنابراین $-dQ_R = -dQ_I$. با قرار دادن این عبارت در معادله ی (۱۹-۸) و تشخیص این که انتگرال سمت چپ اکنون برای دستگاه برگشت ناپذیر به کار می رود، چنین به دست می آوریم

$$\oint_I \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \oint_R dQ_1$$

یا

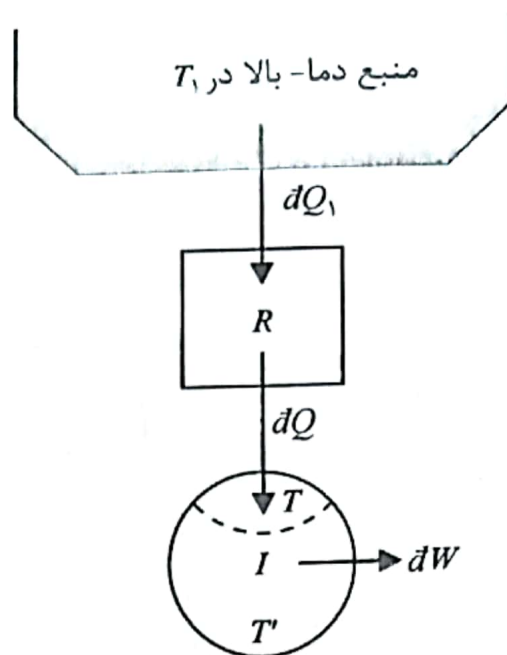
$$T_1 \oint \frac{dQ}{T} = \oint_R dQ_1 < 0$$

که در آن از معادله ی (۱۸-۸) استفاده کردیم. چون $T_1 > 0$ ، نتیجه می شود

$$\oint_I \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{برگشت ناپذیر}) \quad (20-8)$$

معادله ی (۲۰-۸) بخش دوم قانون دوم ترمودینامیک را فراهم می آورد و به نام نامعادله ی کلاسیوس خوانده می شود. این معادله بیان می دارد که برای یک چرخه با برگشت ناپذیری داخلی، انتگرال $\oint \frac{dQ}{T}$ نسبت گرمای جذب شده توسط یک دستگاه به دمایی که در آن گرما دریافت شده است همواره کمتر از صفر است. معادله ی (۲۰-۸) را با معادله ی (۳-۸) مقایسه کنید و توجه کنید که انتگرال بسته برای یک چرخه ی برگشت ناپذیر کوچک تر از صفر و برای یک چرخه ی برگشت پذیر برابر صفر است. با ترکیب این دو معادله، عبارت ریاضیاتی کلاسیوس برای قانون دوم به دست می آید:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (21-8)$$



شکل ۸-۷ یک منبع دما - بالا در دمای T_1 ، گرمای dQ_1 را برای ماشین برگشت پذیر R تأمین می کند. ماشین برگشت ناپذیر I گرمای dQ را در دمای T دریافت می کند، به رغم این که دستگاه در ابتدا در دمای T' بوده است.

برای اجتناب از فهم نادرست معادله‌ی (۸-۳)، تساوی برای چرخه‌های برگشت پذیر، و معادله‌ی (۸-۲۰)، ناتساوی برای چرخه‌های برگشت ناپذیر، باید خاطرنشان کنیم T دمای منبع یا ماشین برگشت پذیر جنبی را مشخص می کند که مقدار گرمای کوچک dQ را فراهم می سازد، و لازم نیست برابر با دمای T' دستگاه (یا بخشی از دستگاه) باشد که گرمای dQ را دریافت می کند. درواقع، اگر چرخه برگشت ناپذیر باشد، در آن صورت $T' \leq T$ است هرگاه dQ مثبت باشد، زیرا گرما نمی تواند به طور خودبه خودی از یک جسم سردتر به جسمی گرم تر برود. به همین ترتیب، $T' \geq T$ است هرگاه dQ منفی باشد. از طرف دیگر، اگر چرخه برگشت پذیر باشد، در آن صورت همواره باید داشته باشیم $T' = T$ ، زیرا یک مبادله‌ی گرما بین دو جسم در دماهای مختلف، برگشت پذیر نیست. در معادله‌ی (۸-۳) می توان T را دمای منبع یا محیط جنبی و نیز دمای بخشی از دستگاه در نظر گرفت که گرمای dQ را جذب می کند. در معادله‌ی (۸-۳)، همه‌ی کمیت ها اشاره به خود دستگاه دارند و انتگرال برای یک مسیر بسته که توسط دستگاه برگشت پذیر پیموده شده است محاسبه می شود. در معادله‌ی (۸-۲۰)، همه چیز مربوط به منبع های جنبی است، و انتگرال برای گستره‌ی بسته‌ای از دماهای منبع که با عبور از آنها دستگاه برگشت ناپذیر به طور اتفاقی به حالت اولیه‌ی خود آورده می شود، محاسبه می گردد.

۸-۹ گرما و آنتروپی در فرآیندهای برگشت ناپذیر

برای آن که در فرآیندهای برگشت ناپذیر، تغییر آنتروپی را به گرما ربط دهیم، چرخه‌ای را در نظر بگیرید که در آن، همان طور که در شکل ۸-۸ نشان داده شده است، یک دستگاه از حالت تعادل اولیه‌ی

i شروع می‌کند و با عبور از یک فرآیند برگشت‌ناپذیر I به حالت تعادل نهایی f می‌رسد، و سپس از طریق یک فرآیند برگشت‌پذیر R به حالت اولیه i بازمی‌گردد. چون آنتروپی یک تابع حالت است، انتگرال بسته‌ی آن همواره صفر است:

$$\oint dS = \int_I^f dS + \int_R^i dS = 0. \quad (22-8)$$

از معادله‌ی (۲۰-۸) چنین به دست می‌آوریم

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_I^f \frac{dQ}{T} + \int_R^i \frac{dQ}{T} < 0. \quad (23-8)$$

با استفاده از معادله‌ی (۶-۸)، یعنی تعریف آنتروپی، می‌توانیم چنین بنویسیم

$$\int_R^i \frac{dQ}{T} = \int_R^i dS$$

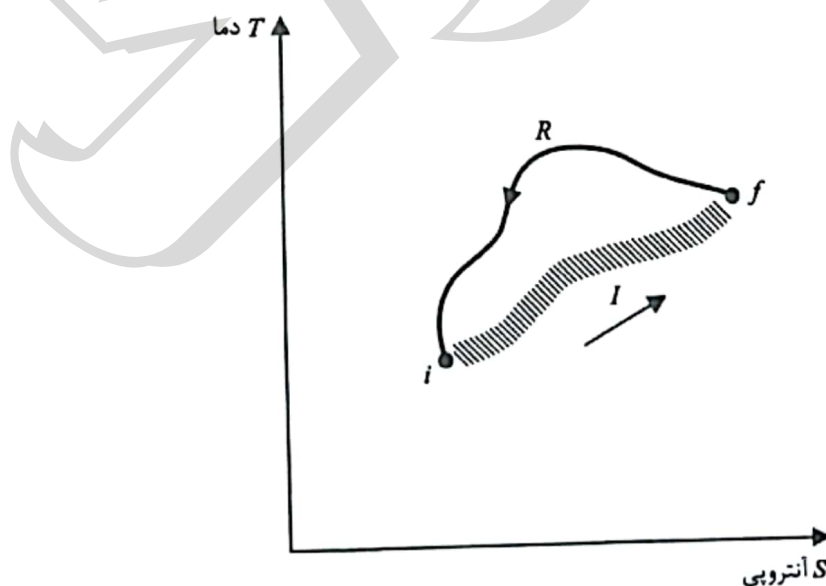
اگر معادله‌ی (۲۳-۸) را از معادله‌ی (۲۲-۸) کم کنیم و معادله‌ی بالا را در آن اثر دهیم خواهیم داشت

$$\int_I^f dS - \int_I^f \frac{dQ}{T} > 0.$$

یا

$$\int_I^f dS > \int_I^f \frac{dQ}{T} \quad (24-8)$$

که بدین معنی است که تغییر آنتروپی در حین یک فرآیند برگشت‌ناپذیر بزرگتر از انتگرال گرما بخش بر دمای منبع‌های جنبی است.



شکل ۸-۸ یک فرآیند برگشت‌ناپذیر که در پی آن فرآیند برگشت‌پذیری رخ می‌دهد تا یک چرخه‌ی بازگشت‌ناپذیر کامل شود.

برای تغییرات حالت کوچک، معادله‌ی (۸-۲۴) را می‌توان چنین نوشت

$$dS_I > \left(\frac{dQ}{T} \right)_I \quad (۸-۲۵)$$

در حالت کلی داریم

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (۸-۲۶)$$

که تساوی برای فرآیندهای برگشت‌پذیر و نامتساوی برای فرآیندهای برگشت‌ناپذیر به کار می‌آید. عبارت‌های مختلف برای قیود متضمن آنتروپی نیاز به بررسی دقیق دارد. طبق تعریف آنتروپی در معادله‌ی (۸-۶)

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

تغییر آنتروپی در یک فرآیند برگشت‌پذیر و بی‌دررو ($dQ_R = 0$) برابر صفر است. بدین ترتیب، واژه‌ی بی‌درروی برگشت‌پذیر تلویحاً اشاره به اصطلاح هم‌آنتروپی دارد. ولی هم‌آنتروپی لزوماً حاکی از بی‌درروی برگشت‌پذیر نیست. در حالت کلی، برای یک فرآیند هم‌آنتروپی داریم

$$dS = 0$$

با جای‌گذاری معادله‌ی (۸-۲۶) در این رابطه خواهیم داشت

$$\frac{dQ}{T} \leq 0$$

از این جا نتیجه می‌گیریم که برای یک فرآیند هم‌آنتروپی، یا

$$dQ = 0 \quad (\text{برگشت‌پذیر})$$

و یا

$$dQ < 0 \quad (\text{برگشت‌ناپذیر})$$

بدین ترتیب، هم‌آنتروپی برگشت‌پذیر به معنی بی‌دررو، و بی‌درروی هم‌آنتروپی به معنی برگشت‌پذیر است. اما هم‌آنتروپی برگشت‌ناپذیر، بی‌دررو نیست ($dQ < 0$) و حاکی از آن است گرما از دستگاه خارج می‌شود. البته اگر فرآیند بی‌درروی برگشت‌ناپذیر باشد، در این صورت هم‌آنتروپی نیست (T ثابت نیست) و حکایت از آن دارد که دما افزایش می‌یابد. سرانجام، اگر فرآیند بی‌درروی هم‌آنتروپی باشد، در این صورت برگشت‌ناپذیر نیست ($dQ_R = 0$) و حکایت از آن دارد که فرآیند برگشت‌پذیر است.

۸-۱۰ آنتروپی و حالت‌های ناعادلی

محاسبه‌ی تغییرات آنتروپی مربوط به فرآیندهای برگشت‌ناپذیر که در بخش ۸-۷ مورد بررسی قرار گرفت هیچ مشکل خاصی را پیش نیاورد، زیرا در همه‌ی موارد، دستگاه یا اصلاً تغییر نمی‌کرد (در این

مورد، فقط تغییرات آنتروپی منبع باید محاسبه می‌شد) یا حالت‌های اولیه و نهایی دستگاه هر دو حالت‌های تعادلی بودند که می‌شد آن‌ها را با یک فرآیند برگشت‌پذیر مناسب به هم مربوط کرد. ولی اکنون فرآیندی را در نظر بگیرید که شامل برگشت‌ناپذیری گرمایی داخلی است که فقط حالت نهایی در تعادل است. یک میله‌ی رسانای گرمایی با اتصال یک سر آن به منبعی دما- بالا و سر دیگر آن به منبعی دما- پایین، توزیع دمای نایک‌نواختی دارد. میله از منبع‌ها جدا می‌شود و سپس با جدادهایی بی‌دررو در فشار ثابت عایق‌بندی می‌شود. شارش داخلی گرما سرانجام میله را به دمایی یکنواخت می‌رساند، و بنابراین فرآیند برگشت‌ناپذیر از حالت ناعادلی اولیه به حالت تعادلی نهایی خواهد بود. واضح است که ممکن نیست این فرآیند برگشت‌ناپذیر را با فرآیندی برگشت‌پذیر جایگزین کرد، زیرا حالت اولیه یک حالت ناعادلی است. بنابراین چه مفهومی را می‌توان به تغییر آنتروپی مربوط به این فرآیند برگشت‌ناپذیر نسبت داد؟

میله‌ای را در نظر بگیرید که از تعدادی نامتناهی بخش‌های نازک بی‌نهایت کوچک (عناصر حجمی) تشکیل شده است، که هریک از آن‌ها دمای اولیه‌ی متفاوتی دارند اما دمای نهایی همه‌ی آن‌ها یکسان است. تصور کنید همه‌ی این بخش‌ها از بخشی دیگر عایق‌بندی شده‌اند و همه‌ی آن‌ها در فشار یکسانی قرار دارند، و سپس هریک‌پی‌درپی در تماس با دنباله‌ای از منبع‌ها قرار می‌گیرد که گستره‌ی دمایی آن‌ها از دمای اولیه‌ی آن بخش خاص تا دمای نهایی مشترک است. این مدل تعدادی نامتناهی از فرآیندهای هم‌فشار برگشت‌پذیر را برای هر بخش تعریف می‌کند، که می‌تواند برای بردن هر بخش دستگاه از حالت ناعادلی اولیه‌ی آن به حالت تعادل نهایی آن استفاده شود. اکنون تغییر آنتروپی را به عنوان نتیجه‌ای از انتگرال‌گیری dQ/T روی همه‌ی این فرآیندهای برگشت‌پذیر تعریف می‌کنیم. به عبارت دیگر، در نبود یک فرآیند برگشت‌پذیر که دستگاه را از i به f ببرد، تعدادی نامتناهی از فرآیندهای برگشت‌پذیر را برای هر عنصر حجمی تصور می‌کنیم.

میله‌ای یکنواخت به طول L را که در شکل ۸-۹ نشان داده شده است در نظر بگیرید. یک عنصر حجمی نوعی در x ، حجم زیر را دارد

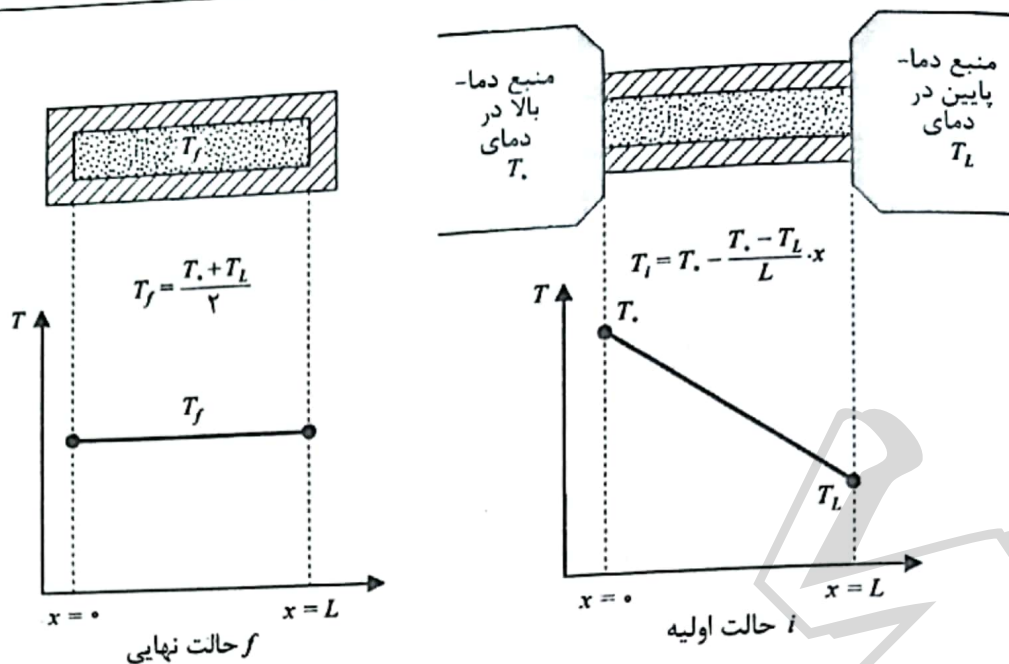
$$dm = \rho A dx$$

که در آن ρ چگالی و A مساحت مقطع میله است. ظرفیت گرمایی این عنصر حجمی برابر است با

$$c_p dm = c_p \rho A dx$$

اکنون فرض کنید که توزیع دمای اولیه در راستای طول میله خطی است و بنابراین عنصر حجمی در α دمای اولیه‌ی زیر را دارد

$$T_i = T_f - \frac{T_f - T_i}{L} x$$



شکل ۸-۹ فرآیندی که برگشت‌ناپذیری گرمایی داخلی از خود نشان می‌دهد.

که در آن دما در $x=0$ برابر T_i و در $x=L$ برابر T_L است. اگر هیچ اتلاف گرمایی وجود نداشته باشد و اگر برای سادگی کار فرض کنیم رسانندگی گرمایی، چگالی، و ظرفیت گرمایی همه‌ی عنصرهای حجمی ثابت باقی می‌ماند، در آن صورت دمای نهایی کل طول میله چنین خواهد شد

$$T_f = \frac{T_i + T_L}{2}$$

با انتگرال‌گیری dQ/T بر روی یک انتقال هم‌فشار برگشت‌پذیر گرما بین یک عنصر حجمی خاص و دنباله‌ای از منابع با گستره‌ی دمایی از T_i به T_f ، برای تغییر آنتروپی این تک‌عنصر حجمی چنین به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= c_p \rho A \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \quad (\text{عنصر حجمی}) \\ &= c_p \rho A \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= c_p \rho A \ln \frac{T_f}{T_i - \frac{T_i - T_L}{L} x} \\ &= -c_p \rho A \ln \left(\frac{T_i}{T_f} - \frac{T_i - T_L}{L T_f} x \right) \end{aligned}$$

با انتگرال‌گیری بر روی کل میله، تغییر آنتروپی کل دستگاه چنین می‌شود

$$S_f - S_i = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left(\frac{T_i}{T_f} - \frac{T_i - T_L}{L T_f} x \right) dx$$

که پس از انتگرال گیری[†] و ساده سازی چنین به دست می دهد

$$S_f - S_i = C_p \left[1 - \ln \left(\frac{T_L}{T_f} \right) + \frac{T_*}{T_* - T_L} \ln \left(\frac{T_L}{T_*} \right) \right] \quad (\text{دستگاه})$$

چون دستگاه توسط یک جدار بی دررو محصور شده است، محیط هیچ تغییر آنتروپی ای ندارد. بنابراین، تغییر آنتروپی عالم همواره با معادله ی (۸-۲۷) داده می شود. برای آن که نشان دهیم تغییر آنتروپی مثبت است، بیایید یک مورد عددی مناسب را در نظر بگیریم، مانند $T_* = 400\text{K}$ و $T_L = 200\text{K}$ ؛ بنابراین $T_f = 300\text{K}$ می شود و در نتیجه

$$S_f - S_i = C_p \left(1 - \ln \frac{2}{3} + 2 \ln \frac{1}{3} \right) = C_p (1 + \ln 3 - 3 \ln 2) \\ = 0.18 C_p$$

همین روش را می توان برای محاسبه ی تغییر آنتروپی یک دستگاه در حین یک فرآیند از یک حالت ناعادلی اولیه، که با توزیع فشار نایکنواختی مشخص شده است، به یک حالت تعادل نهایی که در آن فشار یکنواخت است، به کار برد. مثال هایی از چنین فرآیندهایی در مسئله های پایان فصل آورده شده است.

۸-۱۱ اصل افزایش آنتروپی

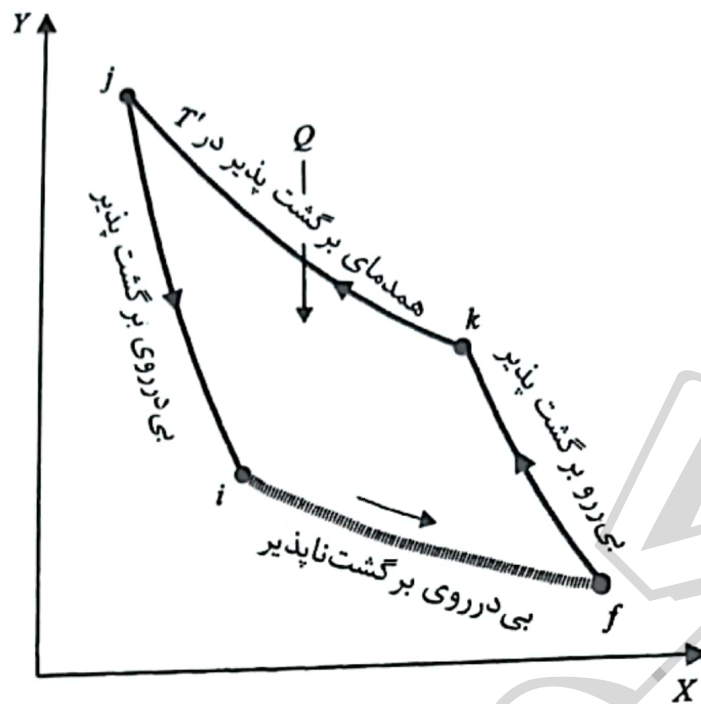
دیدیم که تغییر آنتروپی عالم برای تمام فرآیندهای برگشت پذیری که تاکنون بررسی کرده ایم، مثبت بوده است. بنابراین از این جا به این نتیجه می رسیم که هرگاه فرآیندی برگشتناپذیر رخ دهد، آنتروپی عالم افزایش می یابد. برای اثبات این گزاره، که موسوم به اصل آنتروپی است، در حالت کلی کافی است که توجه خود را صرفاً معطوف به فرآیندهای بی دررو بکنیم، زیرا تا این جا دیده ایم که اصل آنتروپی برای همه ی فرآیندهایی که شامل انتقال برگشتناپذیر گرما است، برقرار است. اثبات خود را با در نظر گرفتن مورد خاص یک فرآیند برگشتناپذیر بی دررو بین دو حالت تعادلی دستگاه، آغاز می کنیم.

۱. حالت اولیه ی دستگاه را با نقطه ی i روی نمودار کار تعمیم یافته ی شکل ۸-۱۰ نشان می دهیم، و فرض می کنیم که دستگاه دستخوش یک فرآیند بی درروی برگشتناپذیر تا حالت f شود. در این صورت، تغییر آنتروپی برابر است با

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (۸-۲۸)$$

ممکن است تغییر دمایی صورت گرفته باشد، یا خیر. در هر دو حالت، دستگاه را وامی داریم که یک فرآیند بی درروی برگشت پذیر $k \rightarrow f$ را در دنباله ای از مرحله ها طی کند که دمای آن را به دمای هر منبع دلخواهی، مثلاً T' ، برساند. آن گاه، چون $S_f = S_k$ است، معادله ی (۸-۲۸) چنین می شود

[†] $\int \ln(a + bx) dx = \frac{1}{b} (a + bx) [\ln(a + bx) - 1]$



شکل ۸-۱۰ چرخه‌ای که قانون دوم را نقض می‌کند، مگر آن که $S_f > S_i$ باشد.

$$\Delta S = S_k - S_i \quad (۲۹-۸)$$

اکنون فرض کنید دستگاه در تماس با منبع در T' قرار گرفته است و دستگاه دستخوش یک فرآیند همدمای برگشت پذیر $k \rightarrow j$ می‌شود تا این که آنتروپی در حالت j برابر آنتروپی اولیه در حالت i شود. اکنون یک فرآیند بی‌درونی برگشت پذیر $j \rightarrow i$ دستگاه را بدون تغییر آنتروپی دوباره به حالت اولیه‌اش می‌رساند؛ و چون $S_f = S_i$ است، معادله‌ی (۲۹-۸) چنین می‌شود

$$\Delta S = S_k - S_j \quad (۳۰-۸)$$

تنها انتقال گرمای Q_R که در چرخه رخ داده است، در حین فرآیند همدمای برگشت پذیر $k \rightarrow j$ بوده است، به طوری که

$$Q_R = T'(S_j - S_k)$$

مقدار کار خالص W در چرخه انجام شده است، به طوری که

$$W = Q_R$$

از قانون دوم ترمودینامیک واضح است که گرمای Q_R نمی‌تواند وارد دستگاه شده باشد، یعنی Q_R نمی‌تواند مثبت باشد، زیرا در آن صورت یک فرآیند چرخه‌ای داشتیم که تنها نتیجه‌ی آن جذب گرما از یک تک‌منبع و انجام مقدار معادلی کار بود. بنابراین $Q_R \leq 0$ و

$$T'(S_j - S_k) \leq 0$$

و سرانجام، چون فرآیند از حالت k به حالت j زرفته است

$$T'(S_k - S_j) \geq 0.$$

ولی $T' \geq 0$ ، و بنابراین

$$S_k - S_j = \Delta S \geq 0. \quad (۳۱-۸)$$

۲. اگر فرض کنیم فرآیند بی‌درروی برگشت‌پذیر اولیه بدون هیچ تغییر آنتروپی رخ داده است، در این صورت باید بتوانیم دستگاه را از طریق یک فرآیند بی‌درروی برگشت‌پذیر به حالت i بازگردانیم. وانگهی، چون گرمای خالص منتقل شده به این چرخه برابر صفر است، کار خالص نیز برابر صفر می‌شود. بنابراین، تحت این شرایط، دستگاه و محیط آن بدون ایجاد هیچ تغییری در جای دیگر به حالت‌های اولیه‌ی خود بازمی‌گردند، که این حاکی از برگشت‌پذیر بودن فرآیند اصلی است. چون این در تناقض با تأکید اولیه‌ی ما مبنی بر برگشت‌ناپذیر بودن فرآیند است، آنتروپی دستگاه نمی‌تواند بدون تغییر بماند. بنابراین

$$\Delta S > 0. \quad (۳۲-۸)$$

زیرا تغییر آنتروپی نمی‌تواند کاهش یابد.

۳. اکنون فرض کنید که دستگاه همگن نیست و دما و فشار یکنواختی ندارد و دستخوش فرآیند بی‌درروی برگشت‌ناپذیری می‌شود که در آن ممکن است اختلاط و واکنش شیمیایی رخ دهد. نخست، فرض می‌کنیم که دستگاه می‌تواند تقسیم‌پذیر باشد (در صورت لزوم، به بخش‌هایی بی‌نهایت کوچک) و این که به هر قسمت آن می‌توان دما، فشار، ترکیب و ... مشخصی اختصاص داد، به‌طوری‌هر بخش آن بسته به مختصاتش، آنتروپی معینی دارد و بنابراین تغییر آنتروپی کل دستگاه را می‌توان به صورت مجموع تغییرات آنتروپی بخش‌های آن تعریف کرد. دوم این که اگر فرض کنیم بتوان هر بخش را توسط فرآیندهای برگشت‌پذیر توصیف شده در بند ۱، با استفاده از منبع یکسانی برای هر بخش، به حالت اولیه‌ی خود بازگرداند، در آن صورت نتیجه می‌گیریم ΔS کل دستگاه، مثبت است.

باید تأکید شود که لازم بود دو فرض زیر را اختیار کنیم. (۱) تغییر آنتروپی دستگاه را می‌توان با تقسیم دستگاه به چندین بخش و جمع کردن تغییرات آنتروپی این بخش‌ها تعریف کرد؛ و (۲) فرآیندهای برگشت‌پذیری را می‌توان یافت یا تصور کرد که از طریق آن‌ها مخلوط‌ها می‌توانند به اجزای خود جدا شوند و واکنش‌ها می‌توانند در جهت معکوس انجام گیرند. توجیه این فرض‌ها تا حدی مبتنی بر زمینه‌های آزمایشگاهی است. بنابراین، در یکی از فصل‌های بعد، وسیله‌ای را توضیح خواهیم داد که دارای غشاهای نیمه‌تراوا است که از طریق آن‌ها مخلوطی از دو گاز کامل بی‌اثر متفاوت را می‌توان به طور برگشت‌پذیر جدا کرد. وسیله‌ی مشابهی را می‌توان تصور کرد که از طریق آن یک واکنش شیمیایی می‌تواند با عبور از هر مجموعه از حالت‌های تعادلی به‌طور برگشت‌پذیری انجام گیرد. با این وجود، توجیه اصلی این فرض‌ها این است که آزمایش کاملاً در توافق با اصل آنتروپی است که بیان می‌دارد تغییر آنتروپی عالم در یک فرآیند برگشت‌ناپذیر افزایش می‌یابد.

رفتار آنتروپی عالم در نتیجه‌ی هر نوع فرآیندی را اکنون می‌توان به شکل ساده‌ای نشان داد:

$$\Delta S \geq 0 \text{ (عالم)}$$

که در آن علامت مساوی به فرآیندهای برگشت پذیر و علامت نامساوی به فرآیندهای بازگشت ناپذیر مربوط است. معادله (۸-۳۳) عبارت موجزی از قانون دوم ترمودینامیک است.

۸-۱۲ کاربرد اصل آنتروپی

تا این جا دیدیم هرگاه فرآیندهای برگشت ناپذیر رخ دهند، آنتروپی عالم افزایش می یابد. در عملکرد واقعی وسایلی مانند ماشین یا یخچال، اغلب می توان مجموع همه ی تغییرات آنتروپی را محاسبه کرد. این حقیقت که این مجموع، مقداری مثبت است به ما امکان می دهد به نتایج مفیدی در ارتباط با رفتار ماشین ها برسیم. مثال مهمی از حوزه فیزیک دماهای پایین، توانایی و سادگی اصل آنتروپی را نمایان می سازد. فرض کنید می خواهیم جسمی را توسط یک یخچال تا یک دمای پایین دلخواه، سرد کنیم؛ یعنی دمای یک جسم متناهی را از دمای T_1 محیط آن تا هر دمای پایین دلخواه T_2 کم کنیم. یک یخچال در چرخه ای بین منبعی در دمای T_1 و خود جسم به کار گرفته می شود و پس از انجام چند چرخه ی کامل، همان طور که در شکل ۸-۱۱ نشان داده شده است، مقداری گرمای Q از جسم خارج می شود، مقداری کار W به یخچال داده می شود، و مقداری گرمای $Q + W$ به منبع دفع می گردد. با فهرست کردن تغییرات آنتروپی خواهیم داشت

$$\Delta S = S_2 - S_1 \text{ جسم}$$

$$\Delta S = 0 \text{ ماده سردکننده}$$

$$\Delta S = \frac{Q + W}{T_1} \text{ منبع}$$

با به کار بردن اصل آنتروپی، چنین به دست می آوریم

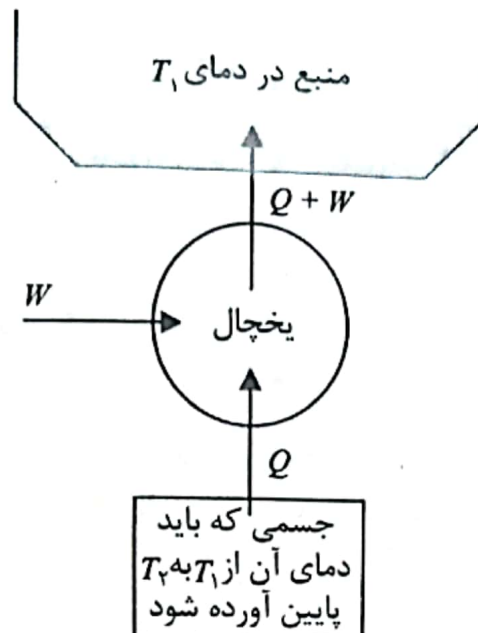
$$S_2 - S_1 + \frac{Q + W}{T_1} \geq 0$$

با ضرب T_1 و جابه جا کردن، خواهیم داشت

$$W \geq T_1(S_2 - S_1) - Q$$

که این نتیجه می دهد کوچک ترین مقدار ممکن W برابر است با

$$W(\min) = T_1(S_2 - S_1) - Q$$



شکل ۸-۱۱ عمل یک یخچال در پایین آوردن دمای یک جسم از دمای محیطش در T_1 به هر دمای دلخواه T_2 .

اگر جدول ویژگی‌های ترمودینامیکی مواد در دسترس باشد، در آن صورت تنها چیزی که لازم است دانستن حالت‌های اولیه و نهایی است برای خواندن از جدول مقادیر $S_1 - S_2$ ، و اگر جسم دستخوش فرآیندی هم‌فشار شود، برای خواندن مقادیر Q . مقدار محاسبه شده‌ی W (min) برای تخمین کمترین هزینه‌ی عمل یخچال به کار می‌رود.

۸-۱۳ آنتروپی و بی‌نظمی

وقتی معادله‌ی (۸-۳۳) برای یک فرآیند برگشت‌ناپذیر به کار رود، به دلیل داشتن یک نامتساوی بسیار نامعمول می‌شود. برخلاف اغلب کمیت‌ها در فیزیک و شیمی، تغییر آنتروپی دستگاه و محیط آن پایسته نیست، بلکه افزایش می‌یابد. برای آن‌که مفهوم آنتروپی را درک کنیم، می‌خواهیم چند فرآیند طبیعی مختلف را در نظر بگیریم و به بینشی دست یابیم که در توافقی با محاسبه‌ها باشد.

تغییر فازهای مرتبه‌ی اول برگشت‌ناپذیرند،[†] فرآیندهایی هم‌دما که کاملاً مناسب توصیف آنتروپی هستند. مثلاً تغییر فاز تصعیدی را در نظر بگیرید که در آن گذار فاز جامد به بخار در یخ خشک رخ می‌دهد. تغییر آنتروپی، که مقدار گرمای جذب شده در حین تصعید بخش بر دمای تصعید است، بنا به انتظار افزایش می‌یابد. اما در مورد تغییرات میکروسکوپی مولکول‌های کربن دی‌اکسید یخ خشک که در هنگام فرار از حالت جامد به بخار رخ می‌دهد، چه می‌توان گفت؟

یک جامد می‌تواند خودش را ثابت نگه دارد، چه در حالت بلوری و چه در حالت آمورف. افزون

†. معمولاً یک اختلاف دمای محدود بین منبع و دستگاهی که دستخوش تغییر فاز می‌شود، وجود دارد؛ بنابراین، معادله‌ی (۸-۱۶) به کار می‌آید و فرآیند برگشت‌ناپذیر است. اگر تفاوت دما به طور فزاینده‌ای کوچک‌تر و کوچک‌تر شود، در این صورت فرآیند به فرآیندی برگشت‌پذیر بسیار نزدیک می‌شود، اما به قیمت کندشدن آهنگ شارش گرما بین منبع و دستگاه، که آهنگ گذار از یک فاز به فاز دیگر را آهسته می‌کند.

بر این، ماده در فاز جامد، اندازه و شکلش را حفظ می‌کند، که بدین معنی است که اجزای میکروسکوپی (ذرات) دستگاه یک ساختار صلب را تشکیل می‌دهند. به بیان ساده، هر ذره در مکان خود در یک ساختار نظام‌مند باقی می‌ماند؛ یعنی، جامد در یک حالت نظم است.

وقتی گرمای نهان به جامد داده می‌شود، فرآیند تصعید، بدون هیچ تغییر دمایی جامد را به بخار تبدیل می‌کند. بخار، اندازه و شکل ثابتی ندارد؛ در واقع، بخار می‌تواند در یک محفظه‌ی بسته بماند یا از دست برود. ذرات موجود در بخار، به طور مجزا به یک ساختار نظام یافته محدود نیستند؛ بلکه ذرات بخار می‌توانند آزادانه به طور مستقل در سرتاسر حجم ظرف حرکت کنند. به عبارت دیگر، بخار نسبت به فاز جامد خود، در یک حالت بی‌نظمی است. افزایش آنتروپی دستگاه را می‌توان به عنوان افزایش بی‌نظمی دستگاه توصیف کرد. توجه کنید که مفهوم بی‌نظمی نسبت به یک حالت مرجع است، درست همان‌طور که آنتروپی چنین است.

همان‌طور که مثال‌های زیر نشان می‌دهد، استفاده از بی‌نظمی به عنوان واژه‌ی مترادف آنتروپی را می‌توان به فراتر از گذارهای فاز تعمیم داد.

۱. در حین یک انبساط آزاد، دمای گاز کامل تغییر نمی‌کند و گرما به دستگاه افزوده نمی‌شود، ولی با این وجود، همان‌طور که از معادله‌ی (۸-۱۵) دیده می‌شود، آنتروپی افزایش می‌یابد. تنها تفاوت بین حالت اولیه و حالت نهایی گاز کامل، افزایش حجم است، که فضای بیشتری را برای حرکت ذرات گاز مهیا می‌سازد. در این مورد، برخلاف تصعید، بی‌نظمی به یک تغییر ساختار که به آزادی حرکت می‌انجامد مربوط نیست، بلکه آزادی حرکت بیشتر ناشی از فضای بزرگ‌تری است که مهیا شده است.

۲. هرگاه دمای یک ماده‌ی فرومغناطیس به بالای نقطه‌ی کوری آن برسد، ماده ناگهان خاصیت فرومغناطیس خود را از دست می‌دهد و پارامغناطیس می‌شود. در تصویر میکروسکوپی، گشتاورهای مغناطیسی ماده‌ی فرومغناطیسی اغلب در یک جهت هم‌ردیف (منظم) شده‌اند. در دمای بالای نقطه‌ی کوری، گشتاورهای مغناطیسی به طور کاتوره‌ای سمت‌گیری کرده‌اند (بی‌نظم شده‌اند) تا رفتار پارامغناطیسی را ایجاد کنند. از دیدگاه ترمودینامیک، آنتروپی در گذار از حالت فرومغناطیس به پارامغناطیس، افزایش می‌یابد.

۳. در مورد رسانش گرما در یک میله‌ی فلزی از منبعی با دمای بالا به منبعی با دمای پایین، هیچ تغییر فاز، تغییر حجم، یا تغییر دمای فلز را نداریم، ولی همان‌طور که از معادله‌ی (۸-۱۶) دیده می‌شود، آنتروپی عالم افزایش می‌یابد. انرژی درونی در عبور خود بین منبع‌ها بی‌نظم می‌شود، زیرا انرژی درونی در منبع با دمای پایین تلف شده است و نمی‌تواند برای راه انداختن یک ماشین گرمایی به کار رود.

۴. در تبدیل همدمای کار به انرژی درونی که سپس به یک منبع گرما وارد می‌شود، مانند آنچه که در چرخ پره‌دار ژول در شکل ۸-۴ نشان داده شده است، آنتروپی افزایش می‌یابد. تأکید کرده‌ایم که کار مفهومی ماکروسکوپی است. [پس] باید تغییراتی داشته باشیم که با مختصات ماکروسکوپی خارج از دستگاه قابل توصیف باشند، گرچه وضعیت داخلی را، دست‌کم در حالت تعادل، می‌توان مورد بررسی قرار داد. حرکت‌های تصادفی ذرات مجزا، موجب انجام کار نمی‌شود. بنابراین، در

حین اتلاف کار به گرما، حرکت نامنظم ذرات در منبع افزایش می‌یابد. این فرآیند، آنتروپی منبع را افزایش می‌دهد، زیرا آنتروپی دستگاه تغییر نکرده است.

همه‌ی این مثال‌ها، که شامل فرآیندهای برگشت‌ناپذیر بودند، نشان می‌دهد که آنتروپی عالم افزایش می‌یابد. می‌توان تمام فرآیندهای طبیعی را از دیدگاه نظم و تربیت ارزیابی کرد، و در تمام موارد، نتیجه‌ی حاصل این است که دستگاه‌های منزوی یا دستگاه‌ها و محیطشان دستخوش فرآیندهایی برگشت‌ناپذیر می‌شوند که به سمت حالتی با بی‌نظمی بیشتر پیش می‌روند. افزایش آنتروپی عالم در حین فرآیندهای طبیعی نمودی از این تمایل است. فرآیندهای زیستی، مانند رشد و نمو یا فساد و پژمردگی، فرآیندهایی طبیعی هستند که بی‌نظمی را افزایش می‌دهند، هرگاه دستگاه و محیط هر دو در نظر گرفته شوند؛ اما محاسبه‌ی افزایش آنتروپی ساده نیست، حتی در مواردی که آرمانی فرض شده‌اند. مفهوم آنتروپی در توصیف زمان اهمیت دارد، موضوعی که معمولاً ترمودینامیک از آن می‌پرهیزد. افزایش آنتروپی (بی‌نظمی) یک دستگاه و محیط آن در همه‌ی فرآیندهای رو به زوال^۱ رخ می‌دهد، چه موجود زنده‌ای باشد و چه یک دستگاه بی‌جان. در این‌که کدام شرایط زمانی متقدم است هیچ شکی نیست: جوانی یا پختگی، سبب سبز یا سبب رسیده، به سامان بودن یا فرسودگی. یک شرط همواره مقدم بر دیگری است؛ نظم پیش از بی‌نظمی قرار دارد. در حین فرآیند زوال، آنتروپی همواره افزایش می‌یابد. بنابراین، در یک مفهوم استعاری، آنتروپی فلش زمان است. وانگهی، فلش فقط یک جهت دارد: به سمت آینده است. درست است که نسبت خاص تصریح می‌کند روند پیشروی در زمان با نزدیک شدن جرم به سرعت نور، کند می‌شوند. اما، تاکنون، هیچ اتفاق نظری در این مورد وجود نداشته است که زمان را می‌توان برگرداند تا رو به گذشته حرکت کرد.

۸-۱۴ دیفرانسیل‌های کامل

آزمایش نشان می‌دهد که انرژی درونی مطابق معادله‌ی زیر به گرما و کار مربوط است

$$dU = dW + dQ$$

که البته همان قانون اول ترمودینامیک است. سوای این مشاهده‌ی واضح که انرژی در تمام شکل‌های خود پایسته است، دو بینش دیگر وجود دارد که برای ترمودینامیک مهم است. نخست این‌که، کمیت‌های کوچک گرما و کار، دیفرانسیل‌های یک تابع ریاضی نیستند؛ یعنی، آن‌ها دیفرانسیل‌های ناکامل‌اند. اما، مهم‌تر آن‌که، مجموع دو دیفرانسیل ناکامل، یک دیفرانسیل کامل را به دست می‌دهد! مشکل از لحاظ ریاضی، تبدیل دیفرانسیل‌های ناکامل به دیفرانسیل‌های کامل است.

مشکل dW در مکانیک حل می‌شود، که در آن‌جا کار تعمیم یافته حاصل ضرب نیروی تعمیم یافته و جابه‌جایی تعمیم یافته است، همان‌طور که در جدول ۳-۱ نشان داده شده است. مشکل dQ پیچیده‌تر است.

برای توضیح مفهوم گرما، نخست باید مفهوم دما اصلاح شود. این نیاز به بحث جامعی در مورد دماسنج‌ها، دمای تجربی، و به کار بستن قانون دوم ترمودینامیک برای یک چرخه‌ی کارنو دارد. به عنوان یک نتیجه، مفهوم دما از آزمایش منفک شده بود تا تبدیل به دمای ترمودینامیکی مطلق نظری شود. افزون بر این، کلاسیوس مفهوم کاملاً تازه‌ای را مبتنی بر تحلیل خود از یک چرخه‌ی کارنو متشکل از تعدادی چرخه‌ی کارنوی بی‌نهایت کوچک ارائه کرد که همان مفهوم آنتروپی است. پیوند مفاهیم دما و آنتروپی راهی را برای بیان دیفرانسیل ناکامل گرما برحسب دیفرانسیل‌های کامل ایجاد کرد

$$dQ = T dS$$

اکنون، قانون اول ترمودینامیک را می‌توان به شکل ریاضی قابل استفاده‌ای نوشت. مثلاً برای یک دستگاه هیدروستاتیکی داریم

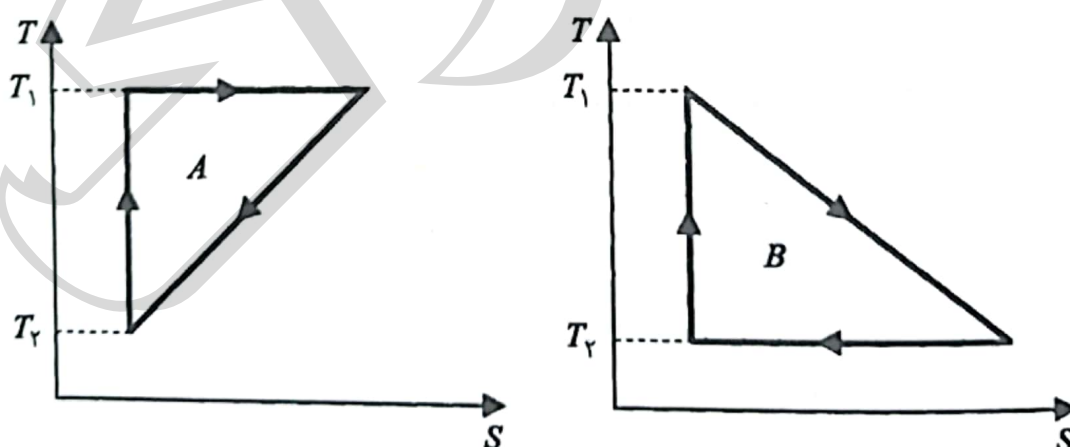
$$dU = P dV + T dS$$

به جهاتی، اکنون که دیفرانسیل‌های ناکامل کار و گرما با دیفرانسیل‌های کامل جایگزین شده‌اند، ترمودینامیک کامل است. تنها قانون بنیادی دیگر ترمودینامیک قانون سوم است، که آنتروپی را در صفر مطلق و نه در حالتی دلخواه، صفر اختیار می‌کند. بقیه‌ی این کتاب به بسط و گسترش روش‌ها و توابع ریاضی بیشتر که در محاسبه‌ی کمیت‌های ترمودینامیکی به کار می‌آیند و وارد کردن مکانیک کوانتومی در محاسبه‌ی کمیت‌های مکانیکی آماری، اختصاص یافته است.

مسئله‌ها

۸-۱ (الف) عبارت بازدهی یک ماشین کارنو را مستقیماً از نمودار TS به دست آورید.

(ب) بازدهی چرخه‌های A و B ی شکل ۸-۱ را مقایسه کنید.



شکل ۸-۱

۸-۲ ثابت کنید شیبی در نمودار TS

(الف) یک منحنی هم‌حجم برابر T/C_V است.

(ب) یک منحنی هم‌فشار برابر T/C_P است.

۳-۸ نشان دهید که مشتقات جزئی داده شده در معادله‌های (۸-۱۲) و (۸-۱۳) مستقل از معادله‌ای حالت دستگاه هیدروستاتیکی است.

۴-۸ چرا شیب یک منحنی هم‌حجم رسم شده بر نموداری TS بزرگتر از شیب منحنی‌ای هم‌فشار در همان دما است؟

۵-۸ نمودار TS را برای چهار چرخه‌ی گاز کامل زیر رسم کنید: اُتو؛ دیزل؛ یک مستطیل در یک نمودار PV ؛ و یک "مثلث قائم‌الزاویه" در یک نمودار PV که قاعده‌ی آن یک هم‌فشار، ارتفاع آن یک هم‌حجم، و "وتر" آن یک بی‌دررو است.

۶-۸ جریان 10 A به مدت 1 s در مقاومتی $25\ \Omega$ برقرار می‌شود، در حالی که دمای مقاومت در 27°C ثابت نگه داشته شده است.

(الف) تغییر آنتروپی مقاومت چقدر است؟

(ب) تغییر آنتروپی عالم چقدر است؟

همین جریان به همین مدت در همان مقاومت برقرار می‌شود که البته اکنون با همان دمای اولیه از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده است. اگر جرم مقاومت 10 g و گرمای ویژه آن $836\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ باشد:

(پ) تغییر آنتروپی مقاومت چقدر است؟

(ت) تغییر آنتروپی عالم چقدر است؟

۷-۸ (الف) یک کیلوگرم آب با دمای 273 K را در تماس با یک منبع گرما در دمای 273 K قرار

می‌دهیم. وقتی دمای آب به 273 K برسد، تغییر آنتروپی آب، منبع گرما، و عالم چقدر می‌شود؟

(ب) اگر دمای آب را نخست با تماس با یک منبع 323 K و سپس با تماس با یک منبع 273 K ،

از دمای 273 K به دمای 273 K برسانیم، تغییر آنتروپی عالم چقدر می‌شود؟

(پ) توضیح دهید چگونه می‌توان آب را از 273 K تا 273 K گرم کرد، به طوری که آنتروپی عالم تقریباً بدون تغییر بماند.

۸-۸ جسمی با ظرفیت گرمایی ثابت C_p و دمای T_i با یک منبع در دمای بالاتر T_f تماس داده

می‌شود. فشار در مدت زمانی که جسم به حالت تعادل گرمایی با منبع می‌رسد، ثابت می‌ماند.

نشان دهید تغییر آنتروپی عالم برابر است با

$$\Delta S = C_p [x - \ln(1+x)]$$

که در آن $x = -(T_f - T_i)/T_f$. ثابت کنید تغییر آنتروپی، مثبت است.

۹-۸ ظرفیت گرمایی مولی در میدان مغناطیسی ثابت یک جامد پارامغناطیسی در دماهای پایین، با دما

و میدان مطابق رابطه‌ی زیر تغییر می‌کند

$$c_{\mathcal{H}} = \frac{B + C\mathcal{H}^2}{T^2} + DT^2$$

که در آن B ، C ، و D ثابت‌اند. تغییر آنتروپی n مول از ماده وقتی دما از T_i به T_f تغییر

می‌کند، در حالی که $\mathcal{H}$ در مقدار $\mathcal{H}$ ثابت باقی می‌ماند، چقدر است؟
۱۰-۸ طبق قانون دبی^۱، ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت برای الماس با رابطه‌ی زیر تغییر می‌کند:

$$c_V = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

تغییر آنتروپی برحسب R برای الماسی به جرم $1/2 \text{ g}$ وقتی در حجم ثابت از دمای 10 K تا 350 K گرم می‌شود، چقدر است؟ جرم مولی الماس 12 g ، و Θ برابر 2230 K است.

۱۱-۸ در یک سیلندر که از لحاظ گرمایی عایق‌بندی شده و دو سر آن بسته است، پیستون بدون اصطکاک و رسانای گرمایی قرار دارد که سیلندر را به دو بخش مساوی تقسیم می‌کند. در ابتدا، پیستون در مرکز ثابت می‌شود به طوری که 1 لیتر هوا در دمای 300 K و فشار 2 atm در یک طرف، و 1 لیتر هوا در دمای 300 K و فشار 1 atm در طرف دیگر آن قرار دارد. سپس پیستون رها می‌شود تا در یک مکان جدید از لحاظ فشار و دما به تعادل برسد. فشار و دمای نهایی و افزایش آنتروپی را محاسبه کنید، با فرض این که هوا گاز کامل باشد. چه فرآیند برگشت‌ناپذیری رخ داده است؟

۱۲-۸ در یک سیلندر بی‌دررو که هر دو سر آن بسته است، پیستون بی‌درروی بدون اصطکاک قرار دارد که میله را به دو بخش تقسیم کرده است. در ابتدا فشار، حجم، و دما در دو طرف پیستون یکسان است (T_0, V_0, P_0) . گاز کامل است، با C_V مستقل از دما و $\gamma = 1/5$. توسط یک پیچ‌های گرم‌کن که در گاز سمت چپ قرار دارد، گرما به آرامی به گاز سمت چپ داده می‌شود تا این که فشار به $27P_0/8$ برسد. برحسب nR ، V_0 و T_0 :

(الف) حجم نهایی سمت راست چقدر است؟

(ب) دمای نهایی سمت راست چقدر است؟

(پ) دمای نهایی سمت چپ چقدر است؟

(ت) چقدر گرما باید به گاز سمت چپ داده شود؟ (توجه: از پیچ‌های گرم‌کن چشم‌پوشی کنید.)

(ث) چقدر کار روی گاز سمت راست انجام شده است؟

(ج) تغییر آنتروپی گاز سمت راست چقدر است؟

(چ) تغییر آنتروپی گاز سمت چپ چقدر است؟

(ح) تغییر آنتروپی عالم چقدر است؟

۱۳-۸ مسئله‌ی میله‌ی یکنواخت نشان داده شده در شکل ۸-۹ را با فرض برداشتن منبع گرم حل کنید و نشان دهید تغییر کل عالم چنین می‌شود

$$\Delta S = C_P \left(1 + \frac{T_0 - T_L}{2T_L} - \frac{T_0}{T_0 - T_L} \ln \frac{T_0}{T_L} \right)$$

۱۴-۸ تغییر آنتروپی عالم را در نتیجه‌ی فرآیندهای زیر محاسبه کنید:

(الف) یک قالب مسی به جرم 0.2 kg با ظرفیت گرمایی در فشار ثابت 150 J/K و دمای 100°C در دریاچه‌ای با دمای 10°C قرار داده می‌شود.

(ب) همان قالب مس در دمای 10°C از یک بلندی به ارتفاع 100 m به داخل دریاچه انداخته می‌شود.

(پ) دو تا از همان قالب مسی با دماهای 100°C و 0°C به هم متصل می‌شوند.

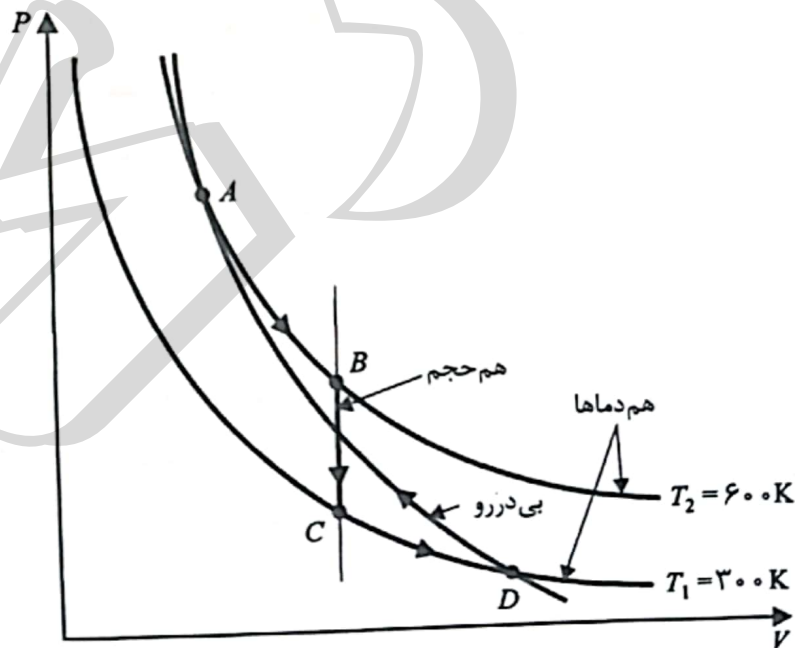
۱۵-۸ تغییر آنتروپی عالم در نتیجه‌ی فرآیندهای زیر چقدر است؟

(الف) یک خازن $1 \mu\text{F}$ به یک پیل الکتروشیمیایی 100 V در دمای 0°C متصل شده است.

(ب) همان خازن، پس از باردار شدن تا 100 V ، از طریق مقاومتی که در دمای 0°C نگه داشته شده، تخلیه می‌شود.

۱۶-۸ یک چرخه‌ی گاز کامل که توسط ای.اس. آروت^۱ از بریتیش کلمبیای کانادا پیشنهاد شد در شکل

۸-۲ نشان داده شده است، که در آن برای ۱ مول گاز کامل تک‌اتمی بر یک نمودار PV ، دو منحنی همدمای نشان داده شده است که توسط یک منحنی بی‌دررو قطع شدند. یک فرآیند، گاز را از نقطه‌ی تقاطع بالایی A به طور همدمای در 600 K انبساط می‌دهد و آن را به حالت بسیار متفاوت B می‌برد. سپس گاز در تماس با یک منبع دما-پایین در دمای 300 K قرار داده می‌شود تا این‌که به طور هم‌حجم تا حالت C سرد شود. آن‌گاه انبساط همدمای دیگری از C تا نقطه‌ی تقاطع پایینی D انجام می‌گیرد. باقیمانده‌ی این چرخه‌ی صفر^۲ توسط یک تراکم بی‌دررو از D به A باز می‌گردد. فرآیند هم‌حجم BC انتخاب شده است تا شرط صفر بودن کار خالص در چرخه را برآورده کند.



شکل ۸-۲ چرخه‌ی صفر برای یک مول گاز کامل تک‌اتمی.

(A.S.Arrott. American Journal of Physics, vol 45, PP.672-673, 1977.

همچنین ببینید

R.H. Dickerson and J.Mottmann. American Journal of Physics, vol 62, pp. 558-562, 1994)

(الف) کار W_{DA} را محاسبه کنید.

(ب) گرمای Q_{BC} را محاسبه کنید.

(پ) تغییر آنتروپی خالص گاز (نه منبع‌ها) را محاسبه کنید و رابطه‌ی زیر را به دست آورید.

$$\frac{Q_{AB}}{600K} + \frac{Q_{CD}}{300K} = 8.64 \frac{J}{K}$$

(ت) کار W_{AB} را محاسبه کنید.

(ث) کار W_{CD} را محاسبه کنید.

(ج) تغییر آنتروپی خالص منبع‌ها را محاسبه کنید.

(چ) نمودار TS را رسم کنید.

۱۷-۸ (الف) ثابت کنید دو منحنی هم‌آنتروپی برای دستگاه‌هایی با دو متغیر مستقل، همدیگر را قطع نمی‌کنند.

(ب) نشان دهید منحنی‌های هم‌آنتروپی برای دستگاه‌هایی با بیش از دو متغیر مستقل، عموماً یکدیگر را قطع می‌کنند.

مواد خالص

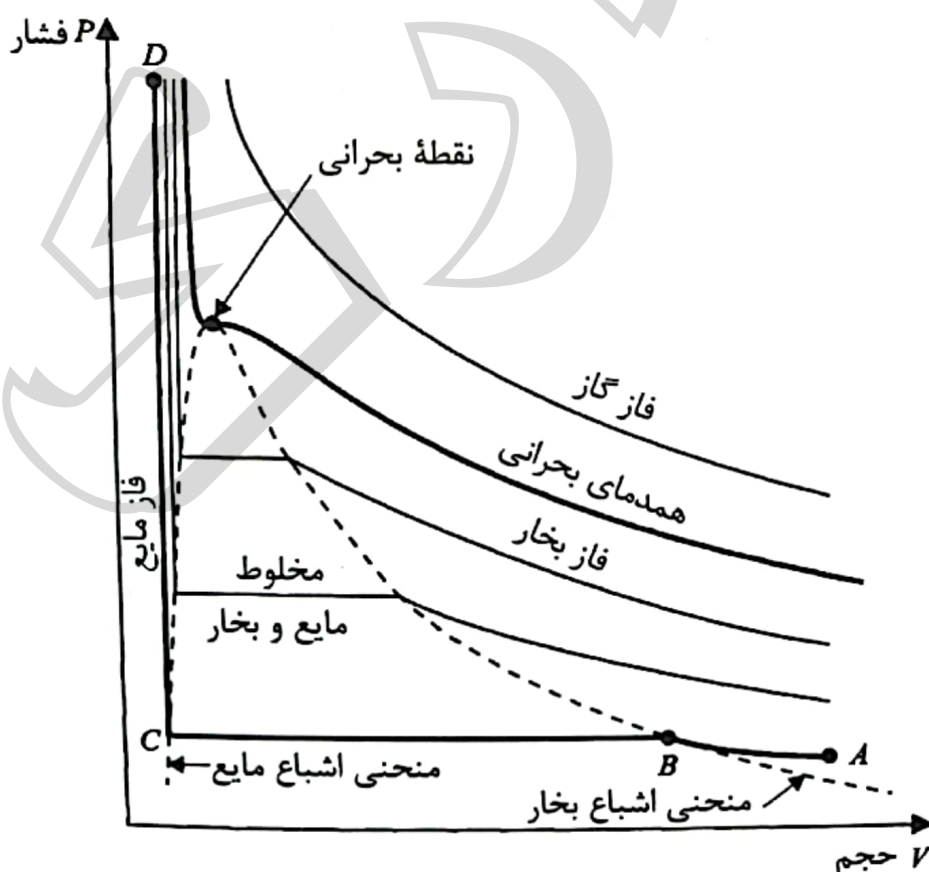
۹-۱ نمودار PV برای یک ماده‌ی خالص

چون نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب مبنای مقیاس دمای ترمودینامیکی است، می‌خواهیم آب خالص را به عنوان نمونه‌ای از یک ماده‌ی خالص بررسی کنیم. آزمایش شامل اندازه‌گیری حالت‌های تعادل P و V برای H_2O یا به عنوان یک فاز منفرد و یا به عنوان فازهای همزیست چندگانه است. نمونه داخل یک سیلندر گذاشته می‌شود که یک سر آن بسته است و توسط یک پیستون محصور شده است. هیچ جرمی امکان فرار ندارد. اجاق‌ها و یخچال‌ها دمای دستگاه را کنترل می‌کنند. حرکت پیستون، کنترل حجم دستگاه را به طور مستقل مهیا می‌سازد. فشار توسط یک فشارسنج اندازه‌گیری می‌شود. یک دریچه‌ی کوچک امکان مشاهده‌ی حالت ماده را می‌دهد.

اگر 1 g آب در دمای حدود 94°C درون سیلندری به حجم 2 لیتر که هوای داخل آن کاملاً تخلیه شده است، ریخته شود آب از طریق تبخیر سطحی کاملاً تبخیر می‌شود و دستگاه در وضعیتی موسوم به بخار/اشباع نشده قرار خواهد گرفت، که در آن فشار بخار کمتر از فشار جو متعارف است. روی نمودار PV نشان داده شده در شکل ۹-۱، این حالت با نقطه‌ی A مشخص شده است. اگر آن‌گاه بخار به آهستگی و به طور همدم‌متراکم شود، واضح است که حجم کاسته می‌شود، اما مهم‌تر از آن فشار است که افزایش خواهد یافت تا این‌که دستگاه به حالت بخار/اشباع شده برسد که با نقطه‌ی B روی منحنی همدم‌متراکم مشخص شده است. اگر تراکم ادامه یابد، چگالش رخ می‌دهد تا قطرات آب تشکیل شوند. در حین تراکم، تا وقتی که دما ثابت باشد فشار ثابت باقی می‌ماند (فرآیند هم‌فشار). پاره‌خط افقی BC چگالش هم‌فشار و همدمای بخار آب با کاهش حجم را نشان می‌دهد، که این فشار ثابت فشار بخار نامیده می‌شود. و یا به بیانی دیگر می‌توانیم بگوییم وقتی حجم افزایش می‌یابد، خط تبخیر BC ، تبخیر سطحی هم‌فشار و همدمای بخار آب را نشان می‌دهد. در هر نقطه‌ی میان B و C ، آب و بخار در تعادل با یکدیگرند. در نقطه‌ی C ، نمونه فقط آب مایع، یا مایع/اشباع شده است.

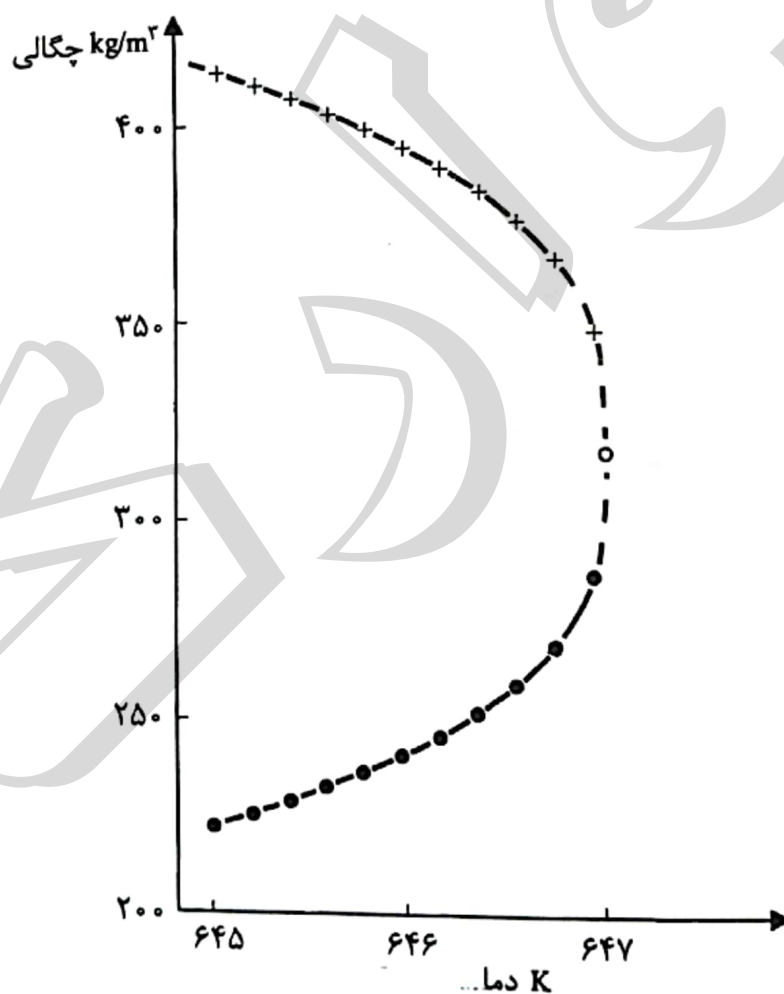
برای آن‌که آب مایع اندکی متراکم شود، لازم است فشار به میزان بسیار زیادی افزایش یابد؛ بنابراین، خط CD تقریباً عمودی است. در هر نقطه‌ای روی خط CD ، گفته می‌شود که آب در فاز مایع قرار دارد؛ در هر نقطه‌ای روی AB آب در فاز بخار قرار دارد؛ در هر نقطه‌ای روی خط BC ، میان دو منحنی اشباع،

همان‌طور که در شکل ۹-۱ نشان داده شده است، در دماهای دیگر، منحنی‌های همدمای در ناحیه مایع-بخار مشخصه‌ی مشابهی دارند. دیده می‌شود خطوط تبخیر که نشان‌دهنده‌ی تعادل بین فازهای هم‌زیست بخار و مایع هستند، با افزایش دما کوتاه‌تر می‌شوند و سرانجام در دمای معینی موسوم به دمای بحرانی ناپدید می‌شوند. منحنی همدمای بحرانی، منحنی همدمای بحرانی، و نقطه‌ای که کرانه‌ی خطوط تبخیر را نشان می‌دهد نقطه‌ی بحرانی خوانده می‌شود. دیده می‌شود که نقطه‌ی بحرانی، نقطه‌ی عطف منحنی همدمای بحرانی است. فشار و حجم در نقطه‌ی بحرانی، به ترتیب فشار بحرانی و حجم بحرانی نامیده می‌شوند. همه‌ی نقاطی که در آن‌ها مایع اشباع شده است، روی منحنی اشباع مایع قرار دارند، و همه‌ی نقاطی که بخار اشباع شده را نشان می‌دهند روی منحنی اشباع بخار واقع‌اند. دو منحنی اشباع که با خط چین مشخص شده‌اند در نقطه‌ی بحرانی با همدیگر تلاقی می‌کنند. در بالای نقطه‌ی بحرانی، همدمای منحنی‌های پیوسته‌ای هستند که در حجم‌های زیاد و فشارهای پایین، نقاط عطف خود را از دست می‌دهند و به هذلولی‌های متساوی‌الاضلاع یا همان همدمای یک گاز کامل میل می‌کنند. در دماهای بالای نقطه‌ی بحرانی، دیگر هیچ تمایزی میان مایع و بخار وجود ندارد که این بدین معنی است که سطح هلالی بین مایع و بخار ناپدید می‌شود. برای H_2O ، دمای بحرانی $647/067 K$ ، فشار بحرانی $22/046 MPa$ ، حجم بحرانی برای $1 kg$ برابر $0/00309 m^3$ ، و چگالی بحرانی $322/778 kg/m^3$ است.



شکل ۹-۱ منحنی های همدمای یک ماده ی خالص مانند H_2O . فاز جامد، که باید در کف شکل باشد، نشان داده نشده است.

واضح است نقطه‌ی بحرانی یک نقطه‌ی حدی است که در آن حجم ویژه یک مایع برابر با حجم جرم معادلی از بخار است، یا به عبارت دیگر در آن نقطه چگالی مایع برابر با چگالی بخار است. اگر چگالی‌های مایع و بخار H_2O هر دو برحسب توابعی از دما اندازه‌گیری شوند و نتایج مانند شکل ۲-۹ رسم شود، دماهای بحرانی را می‌توان از نقطه‌ی تلاقی این دو منحنی تعیین کرد. در دماهای زیر نقطه‌ی بحرانی، چگالی‌های مایع و بخار فقط اندکی با دما تغییر می‌کنند و تفاوت فاحشی با یکدیگر دارند. جالب است که در هیچ دمایی نزدیک دمای بحرانی، سطح هلالی بین مایع و بخار قابل مشاهده نیست. قبلاً گمان می‌رفت که این ناپدید شدن سطح هلالی معیاری برای دسترسی به نقطه‌ی بحرانی است. در دماهای درست زیر نقطه‌ی بحرانی، دو فاز متمایز با چگالی‌های مختلف وجود دارد، اما آن‌ها را نمی‌توان به طور دیداری از هم تمیز داد. دماها، فشارها و چگالی‌های بحرانی برای مواد مختلف در جدول ۱-۹ داده شده است. گرچه نقطه‌ی بحرانی، دمای یگانه‌ای را نشان می‌دهد، اما به آسانی به دست نمی‌آید و یا حفظ نمی‌شود؛ بنابراین در دماسنجی به عنوان یک دمای مرجع استفاده نمی‌شود. بلکه، نقطه‌ی سه‌گانه‌ی فشار-پایین آب مبنای آزمایشگاهی مقیاس دمای کلوین است.



شکل ۲-۹ منحنی‌های چگالی مایع و بخار H_2O در نقطه‌ی سه‌گانه تلاقی دارند (+، مایع؛ •، بخار؛ o، نقطه بحرانی).

در نمودار PV نشان داده شده در شکل ۹-۱، ناحیه‌ی دما-پایین که نشان‌دهنده‌ی فاز جامد در کف شکل است، برای وضوح بیشتر شکل حذف شده است، اما بعداً در فصل بعد بررسی خواهد شد. به این بسنده می‌کنیم که بگوییم یک ناحیه‌ی جامد-بخار زیر ناحیه‌ی مایع-بخار شکل ۹-۱ وجود دارد. در ناحیه‌ی جامد-بخار نمودار PV ، همدم‌ها مانند خطوط تبخیر در ناحیه‌ی مایع-بخار مشخصه‌ای کلی دارند. این پاره‌خط‌های افقی، گذار هم‌فشار از جامد به بخار، یا تصعید را نشان می‌دهند. یک چنین خطی وجود دارد که ناحیه‌ی جامد-بخار در پایین را از ناحیه‌ی مایع-بخار در بالا جدا می‌کند. این خط مربوط به همزیستی هر سه فاز با یکدیگر، یعنی نقطه‌ی سه‌گانه است. در مورد آب معمولی، نقطه‌ی سه‌گانه دمای یگانه‌ی $273/16\text{ K}$ و فشار یگانه‌ی $611/73\text{ Pa}$ را دارد. ولی خطی که حالت‌های هم‌فشار و هم‌دمای نقطه‌ی سه‌گانه را مشخص می‌کند، تا گستره‌ی وسیعی از حجم‌های ویژه‌ی 1 kg از $1/00 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ (مایع اشباع شده) تا $2/06 \times 10^{-2}\text{ m}^3$ (بخار اشباع شده) ادامه دارد. خط نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب با تفصیل بیشتری در بخش ۹-۳ بررسی خواهد شد.

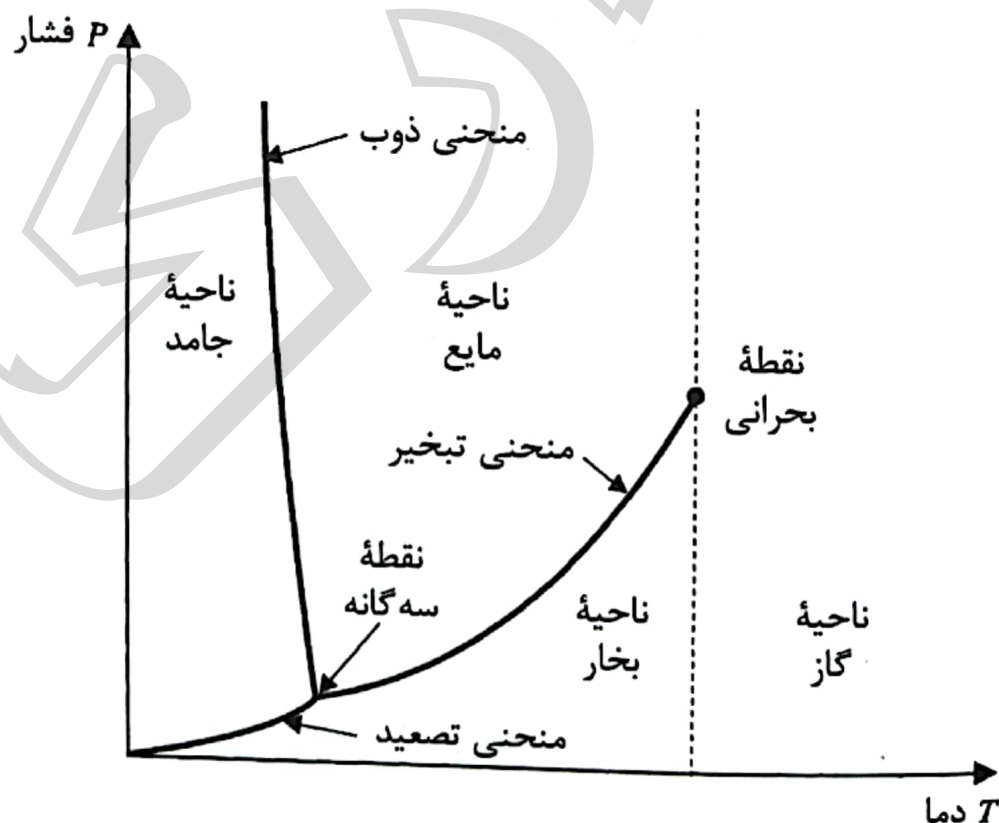
هرگاه یک مایع یا جامد با بخار خود در دمای معینی در تعادل باشد، بخار فشاری را وارد می‌کند که فقط به دما بستگی دارد. در حالت کلی، دمای بالاتر مترادف با فشار بخار بیشتر است. وقتی دمای یک مایع پایین آورده می‌شود، حالتی به دست می‌آید که در آن بخشی از مایع شروع به انجماد می‌کند، که همان نقطه‌ی سه‌گانه است. دما و فشار بخار مربوط به حالتی است که در آن جامد، مایع و بخار در کنار هم در تعادل قرار دارند. در دماهای پایین‌تر، فقط جامد و بخار موجودند. فشار بخار اغلب جامد‌ها بسیار کوچک است.

جدول ۹-۱ داده‌های مربوط به نقطه‌ی بحرانی

ماده	دما، K	فشار، MPa	چگالی، kg/m^3
هلیوم - ۳	۳/۳۲۴	۰/۱۱۵	۴۱/۳
هلیوم - ۴	۵/۱۹۵	۰/۲۲۷۵	۶۹/۶۴
هیدروژن (طبیعی)	۳۲/۹۸	۱/۲۹۳	۳۱/۱
نیتروژن	۱۲۶/۲۰	۳/۳۹۰	۳۱۳
اکسیژن	۱۵۴/۵۸	۵/۰۴۳	۴۳۶
آمونیاک	۴۰۵/۵	۱۱/۳۵	۲۳۶/۴
کربن دی‌اکسید	۳۰۴/۱۴	۷/۳۷۵	۴۶۷/۳
آب	۶۴۷/۰۶۷	۲۲/۰۴۶۰	۳۲۲/۷۷۸

۹-۲ نمودار PT برای یک ماده‌ی خالص؛ نمودار فاز

جسم جامدی را در دمای خیلی کم در نظر بگیرید. اگر فشار این جامد در دماهای مختلف تا رسیدن به نقطه‌ی سه‌گانه اندازه‌گیری شود، و اگر فشار بخار مایع آن برحسب دما تا رسیدن به دمای بحرانی اندازه گرفته شود، آن‌گاه نتایج را می‌توان بر یک نمودار PT رسم کرد، مانند شکل ۹-۳، که عموماً نمودار فاز خوانده می‌شود. اگر یک ماده در نقطه‌ی سه‌گانه‌ی خود آن‌قدر متراکم شود که هیچ بخاری باقی نماند و فشار وارد بر مخلوط مایع و جامد حاصل افزایش یابد، در آن صورت برای آن‌که بین جامد و مایع تعادل به‌وجود آید، باید دما تغییر پیدا کند. اندازه‌گیری فشارها و دماهای این جامد و مایع همزیست به منحنی سومی در نمودار فاز می‌انجامد که از نقطه‌ی سه‌گانه شروع می‌شود و به طور نامحدودی بالا می‌رود. داده‌ها نشان می‌دهد که همزیستی: (۱) جامد و بخار روی منحنی تصعید قرار دارد، که توسط صفر مطلق و نقطه‌ی سه‌گانه محدود شده است؛ (۲) جامد و مایع روی منحنی گداز قرار دارد، که از نقطه‌ی سه‌گانه شروع می‌شود و نامحدود است؛ (۳) مایع و بخار روی منحنی تبخیر قرار دارد، که توسط نقطه‌ی سه‌گانه و نقطه‌ی بحرانی محدود شده است. در مورد خاص آب، منحنی تصعید، خط یخ‌ریزه، منحنی گداز، خط یخ، و منحنی تبخیر، خط بخار آب خوانده می‌شود. دماها در طول منحنی تبخیر، نقاط جوش برحسب تابعی از فشار هستند. در نقطه‌ی جوش طبیعی، فشار بخار، فشار متعارف جو یا $101/325 \text{ Pa}$ است. برای آب، دمای جوش طبیعی $373/124$ است که در بخش ۱-۱۱ توضیح داده شد.



شکل ۹-۳ نمودار فاز برای H_2O .

در شکل ۹-۳، هیچ ناحیه‌ی دوفازی‌ای مانند آن‌چه که در نمودار PV ی شکل ۹-۱ دیده می‌شود، نشان داده نشده است. بلکه همه‌ی حالت‌های دوفازی به یکی از سه منحنی روی نمودار PT می‌افتند. بیرون این منحنی‌ها، فقط حالت تعادلی تک-فاز وجود دارد. ماده‌ای بدون سطح آزاد (سطح هلالی) و با حجمی که توسط ظرف آن تعیین می‌شود، گاز خوانده می‌شود، هرگاه دمای آن بالای دمای بحرانی باشد. در غیر این صورت، بخار نامیده می‌شود. واژه‌ی "بخار" معمولاً برای گاز در حالت تعادل با مایع خود (یک بخار/اشباع شده) یا به گازی که در دمایی پایین دمای بحرانی خود است، به کار می‌رود. ویژگی‌های بخار همان ویژگی‌های گاز است، به جز این که بخار را می‌توان با یک افزایش همدمای فشار ناشی از تراکم مایع کرد، در حالی که گاز را نمی‌توان مایع کرد، حالا هر چقدر که فشار هم زیاد باشد. ولی هلیوم مورد منحصربه‌فردی است که گازش می‌تواند تحت فشار زیاد، قوام یابد.^۱

شیب منحنی‌های تصعید و تبخیر برای همه‌ی مواد مثبت است. ولی شیب منحنی گداز می‌تواند مثبت یا منفی باشد. منحنی گداز بیشتر مواد، شیبی مثبت دارد. آب یکی از استثنای مهم است. وقتی معادله‌ای موسوم به معادله‌ی کلاسیوس-کلاپیرون^۲ را در فصل ۱۱ به دست آوردیم، خواهیم دید که موادی نظیر آب که بر اثر انجماد، انبساط می‌یابند، دارای منحنی گدازی با شیب منفی هستند، در حالی که برای موادی مانند کربن دی‌اکسید که بر اثر انجماد، انقباض می‌یابند، شیب منحنی گداز مثبت است. نقطه‌ی سه‌گانه، صرفاً نقطه‌ی تلاقی منحنی‌های تصعید، گداز، و تبخیر است. باید توجه داشت که فقط بر یک نمودار فاز، نقطه‌ی سه‌گانه با یک نقطه مشخص می‌شود. بر یک نمودار PV ، حالت فاز سه‌گانه، یک خط است. داده‌های مربوط به نقطه‌ی سه‌گانه برای چند ماده‌ی متداول در جدول ۹-۲ داده شده است.

مشخصه‌ی اساسی یک نقطه‌ی سه‌گانه آن است که در آن سه فاز به طور همزیست در تعادل‌اند. در رایج‌ترین آن، سه فاز عبارتند از جامد، مایع و بخار. ولی می‌توان نقطه‌ی سه‌گانه را به صورت حالتی تعریف کرد که در آن دو فاز جامد مختلف با یک مایع همزیست‌اند، یا سه فاز جامد مختلف با

جدول ۹-۲ نقطه‌ی سه‌گانه‌ی مواد مختلف

ماده	دما، K	فشار، MPa	چگالی مایع، kg/m^3
هیدروژن (طبیعی)	۱۳/۸۰	۷/۰۴۲	۷۷
نئون	۲۴/۵۶	۵۰	۱۲۵۱
اکسیژن	۵۴/۳	۰/۱۴۶	۱۳۰۶
نیتروژن	۶۳/۱۵	۱۲/۴۶	۸۷۰
کربن دی‌اکسید	۲۱۶/۶	۵۱۸	۱۱۷۹
آب (H_2O)	۲۷۳/۱۶	۰/۶۱۲	۹۹۹/۷۸
آب سنگین (D_2O)	۲۷۶/۹۷	۰/۶۶۱	۱۱۰۵/۵

یکدیگر همزیست‌اند. مثلاً بررسی خط یخ آب در دماهای پایین یا فشارهای بسیار بالا تغییرات گوناگونی (موسوم به ریخت^۱ در ژئوفیزیک) را در فاز جامد نشان می‌دهند. ریخت‌های H_2O ، ساختار بلوری، چگالی، یا آنتروپی پروتون‌های هیدروژن متفاوتی دارند. یخ معمولی به صورت یخ I نشان داده می‌شود، و در آزمایش‌ها تا هشت ریخت دیگر تا یخ IX در گستره‌ی دمایی از -200°C تا 440°C و فشار از فشار خلأ تا فشار $170,000\text{ atm}$ (17 GPa)، یافت شده است. شرایط تعادل بین این ریخت‌های یخ و مایع به هشت نقطه‌ی سه‌گانه‌ی پایدار می‌انجامد که همراه با نقطه‌ی سه‌گانه‌ی فشار-پایین ترمودینامیکی در $273/16\text{ K}$ ، در جدول ۳-۹ داده شده است. یخ‌های IV و IX ناپایدارند و بنابراین در جدول نیامده‌اند. جالب این‌که، آب بزرگ‌ترین عدد نقطه‌ی سه‌گانه را نسبت به هر ماده‌ی شناخته شده‌ای دارد.

جدول ۳-۹ نقطه‌های سه‌گانه‌ی در حال تعادل آب

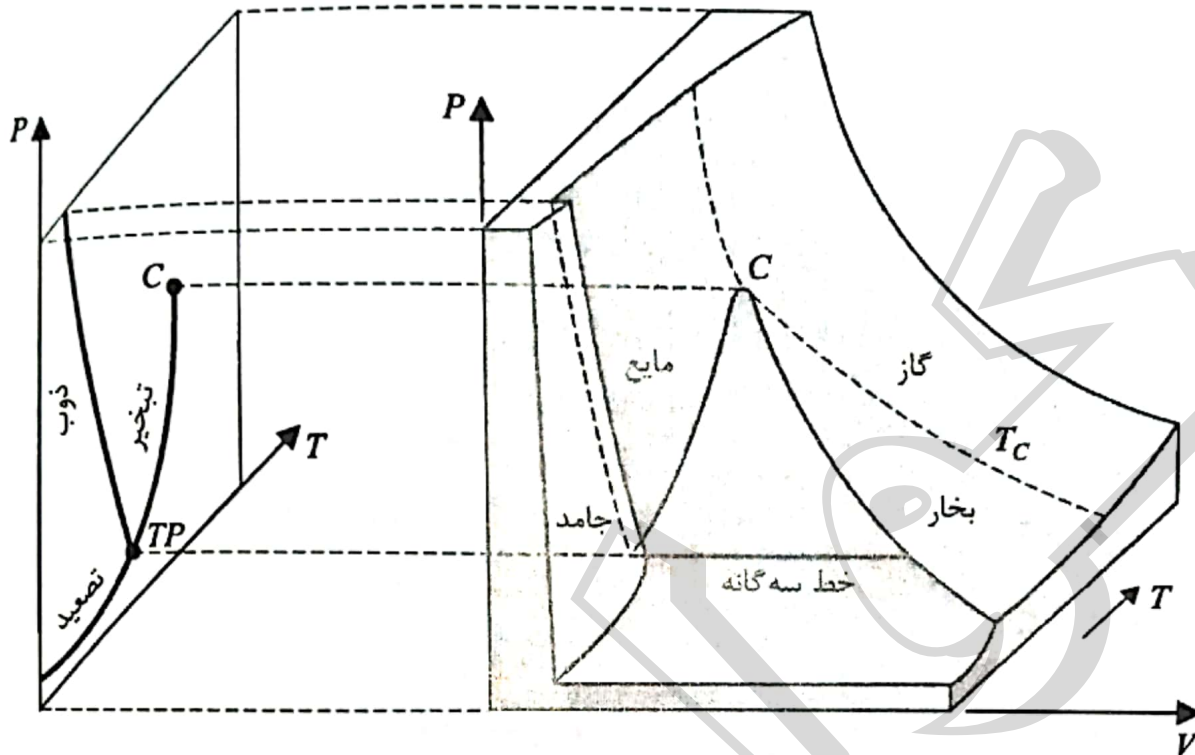
فاز در حال تعادل	دما، K	فشار، MPa	دما، $^\circ\text{C}$
یخ I، مایع، بخار	273/16	0/000612	+0/01
یخ I، مایع، یخ III	251/15	207/4	-22/0
یخ I، یخ II، یخ III	238/45	212/8	-34/7
یخ II، یخ III، یخ V	248/85	344/2	-24/3
یخ III، مایع، یخ V	256/15	346/2	-17/0
یخ V، مایع، یخ VI	273/31	625/7	+0/16
یخ VI، مایع، یخ VII	354/75	2199	+81/6
یخ VI، یخ VII، یخ VIII	274	2077	+1

۳-۹ سطح PVT

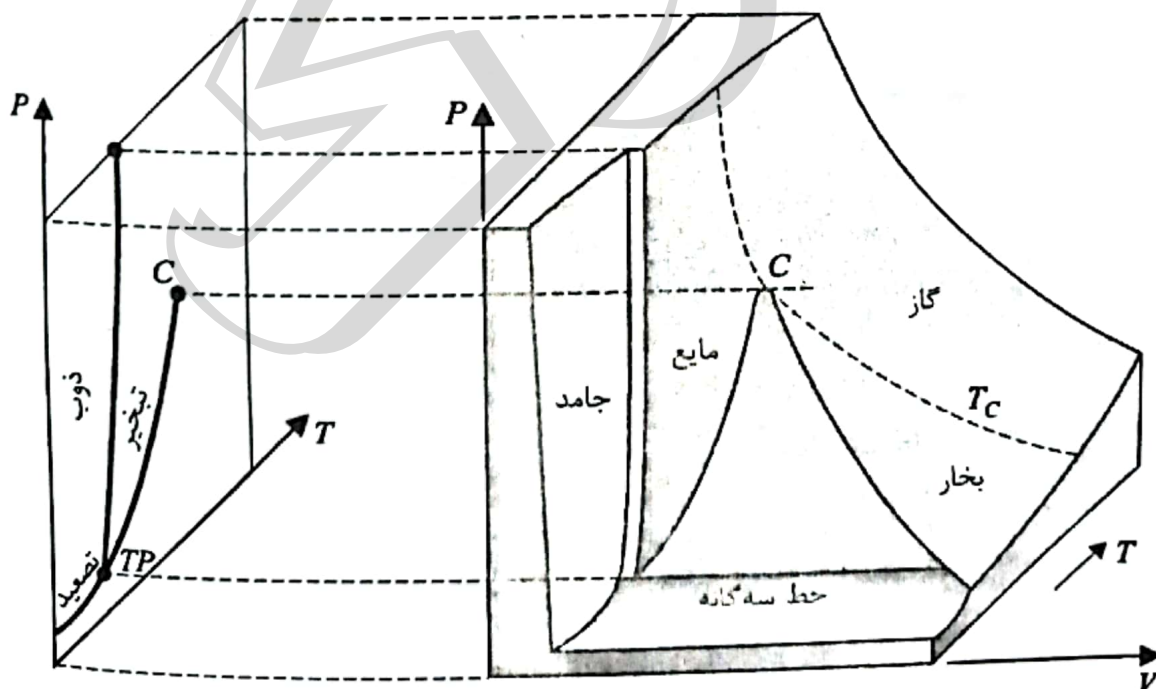
همه‌ی داده‌هایی که در هر دو نمودار PV و PT نشان داده شده‌اند را می‌توان بر یک نمودار نمایش داد، در صورتی که سه مختصه‌ی P ، V ، و T بر محورهای متعامد رسم شوند. نتیجه، سطح PVT خوانده می‌شود. دو تا از چنین سطح‌هایی در شکل‌های ۴-۹ و ۵-۹ نشان داده شده‌اند، که اولی مربوط به یک کیلوگرم از ماده‌ای نامعمول مانند آب است که بر اثر ذوب منقبض می‌شود، و دومی مربوط به یک کیلوگرم از ماده‌ای معمولی مانند کربن دی‌اکسید است که بر اثر ذوب منبسط می‌شود. نقطه‌ی بحرانی با حرف C و نقطه‌ی سه‌گانه با TP مشخص شده است. همدمای بحرانی با T_C نشان داده شده است. این نمودارها به مقیاس رسم نشده‌اند، محور حجم به میزان قابل توجهی کوتاه شده است. هر نقطه روی سطح PVT یک حالت تعادل را برای ماده نشان می‌دهد. اگر سطح PVT روی صفحه‌ی PV تصویر شود، آنگاه نمودار معمولی PV دیده خواهد شد. با تصویر سطح PVT بر صفحه‌ی PT ، تمام ناحیه‌ی جامد-بخار بر منحنی تصعید، تمام ناحیه‌ی مایع-بخار بر منحنی تبخیر، تمام ناحیه‌ی جامد-بخار بر منحنی

1. polymorph

گداز، و سرانجام خط نقطه‌ی سه‌گانه بر نقطه‌ی سه‌گانه‌ی روی نمودار فاز تصویر می‌شود. تمام نقطه‌های سه‌گانه‌ی در حال تعادل برای یک کیلوگرم آب، که در جدول ۹-۳ ارائه شده است، بر سطح PVT ی شکل ۹-۶ نشان داده شده‌اند. دو ریخت ناپایدار نشان داده نشده‌اند: یخ IV که توسط



شکل ۹-۴ سطح PVT برای H_2O ، که در حین ذوب شدن منقبض می‌شود.



شکل ۹-۵ سطح PVT برای CO_2 ، که در حین ذوب شدن منبسط می‌شود.

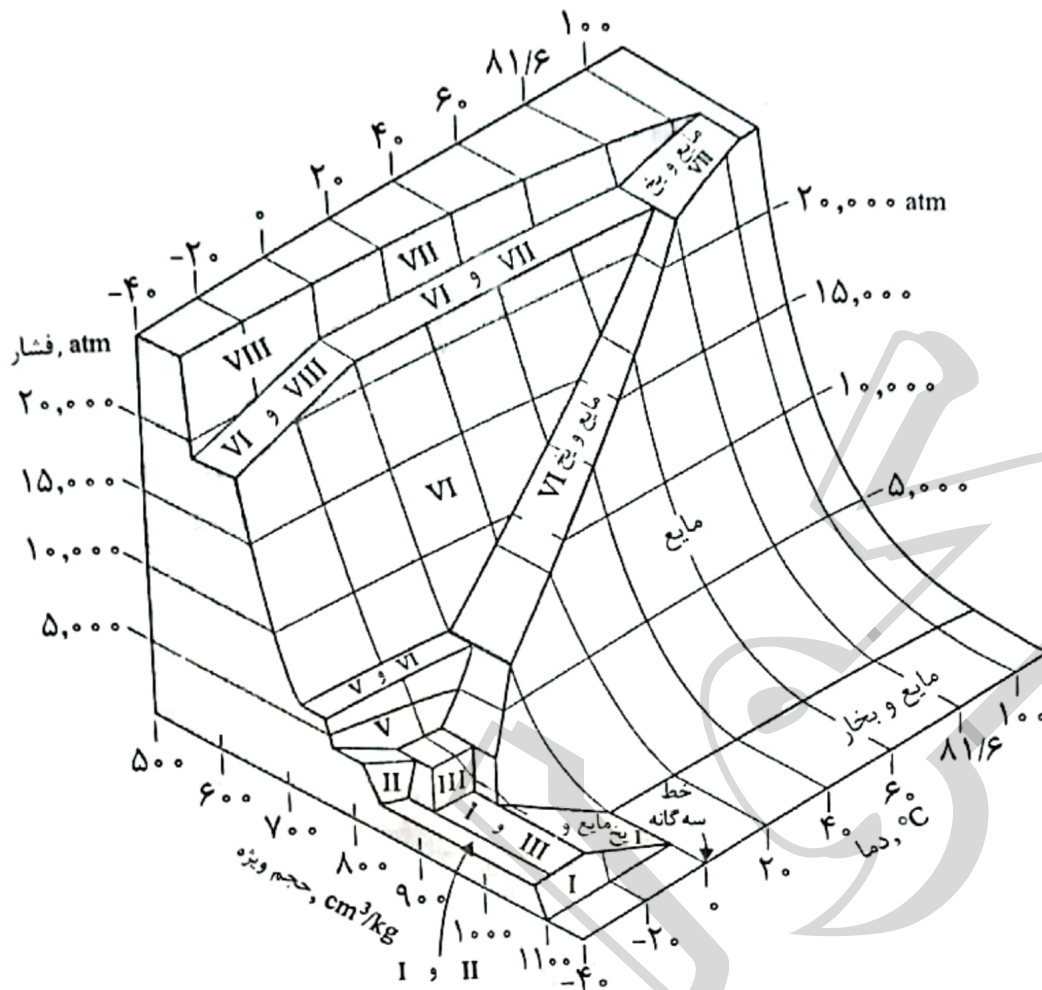
بریجمن^۱ در سال ۱۹۳۵ کشف شد، و یخ IX، که توسط والی^۲، هیت^۳، و دیویدسون^۴ (*Journal of Chemical Physics*, vol 48, pp. 2362-2370) در سال ۱۹۶۸ کشف شد. در سال ۱۹۶۳، کورت ونگات^۵ در رمان خود تحت عنوان *گهواره‌ی کربه*^۶ ویژگی‌های یک شکل خیالی یخ را، که او آن را یخ IX نامید، توصیف کرد که از قرار معلوم می‌توانست همه‌ی آب جهان را بلوری کند. ویژگی‌های گزارش شده برای یخ IX واقعی، شگفتی کمتری دارد.

یک ماده‌ی جالب توجه دیگر با نقاط سه‌گانه‌ی پایدار نامعمول، ایزوتوپ ${}^4\text{He}$ است. سطح PVT برای یک کیلوگرم ${}^4\text{He}$ و تصویر PT ی ملازم آن در شکل ۹-۷ نشان داده شده است، که نشان می‌دهد ${}^4\text{He}$ چند ویژگی قابل توجه دارد. اگر از نقطه‌ی بحرانی شروع کنیم ($T_C = 5/2014\text{K}$, $P_C = 2/2746 \times 10^5\text{Pa}$) و دما را پایین آوریم، در حالی که مایع در تعادل با بخار خود باقی می‌ماند، یک نقطه‌ی سه‌گانه به دست می‌آید (موسوم به نقطه‌ی λ) که در آن سه فاز مختلف در تعادل‌اند. در این نقطه‌ی λ ی پایینی، جامدی وجود ندارد. به جای هلیوم جامد، تغییر دیگری از هلیوم مایع، موسوم به هلیوم II، پیدا می‌شود. مختصات این نقطه‌ی λ ی پایینی برای همزیستی هلیوم I، هلیوم II، و بخار هلیوم عبارتند از $T = 2/1720\text{K}$ و $P = 0/50399 \times 10^5\text{Pa}$. با کاهش بیشتر دما (از طریق تبخیر سطحی سریع‌تر) همچنان فاز جامد ایجاد نمی‌شود. برای ایجاد هلیوم جامد چه از مایع I و چه از مایع II، فشار باید تا بالای ۲۹ atm افزایش یابد، که در این حالت نقطه‌ی سه‌گانه‌ی دیگری به دست می‌آید (نقطه‌ی λ ی بالایی در $T = 1/7633\text{K}$, $P = 30/13 \times 10^5\text{Pa}$) که در آن هر دو مایع‌ها و جامد در تعادل‌اند. خط λ اند نقطه‌های λ ی پایینی و بالایی را به هم وصل می‌کند و مرز بین He I و He II است. هیچ نقطه‌ی سه‌گانه‌ای برای جامد، مایع، و بخار در ${}^4\text{He}$ وجود ندارد.

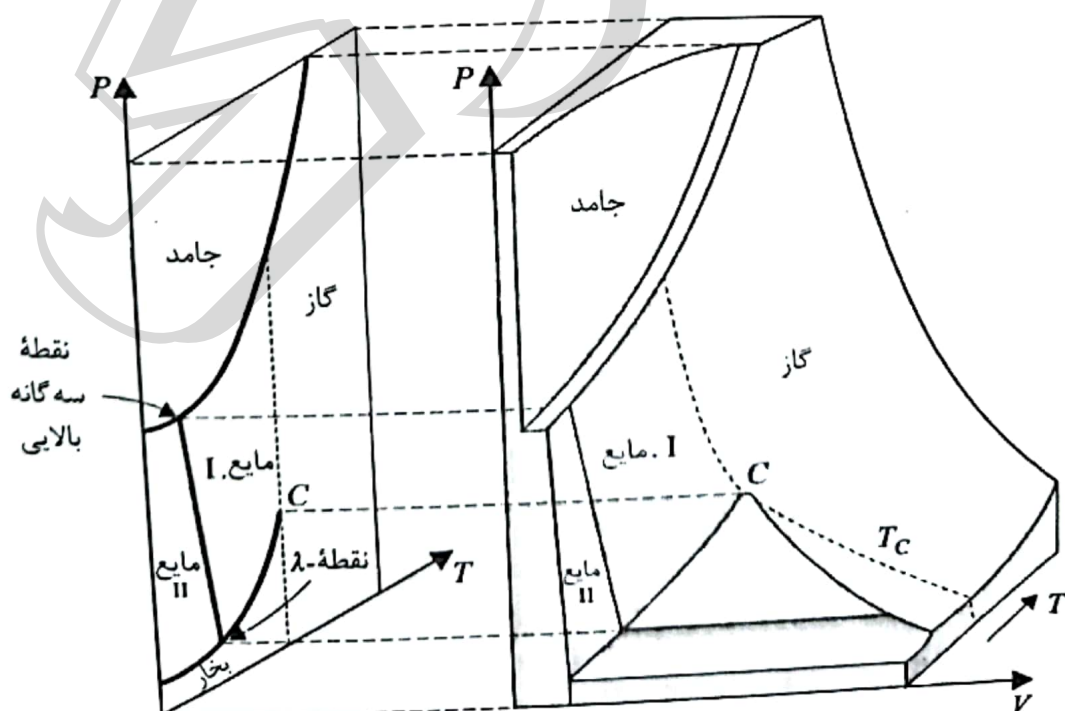
گذار از مایع I به مایع II در دما و فشار ثابت بدون گرمای "نهان" و بدون تغییر حجم رخ می‌دهد. چنین گذاری موسوم به تغییر فاز مرتبه‌ی دوم است و در فصل ۱۴ به تفصیل به آن پرداخته خواهد شد. هرگاه دو مایع ${}^4\text{He}$ در تعادل باشد، هر دو در یک دمای معین چگالی یکسانی دارند. ولی ویژگی‌های دیگر، به میزان قابل توجه‌ای متفاوت است. مثلاً رسانندگی گرمایی هلیوم مایع II بسیار بزرگ‌تر از رسانندگی گرمایی هلیوم مایع I است؛ درواقع این تفاوت به حدی است که یک گرادیان دما، که به جوشیدن مایع I می‌انجامد، در مایع II وجود ندارد و بنابراین با ملاحظه این که مایع ناگهان از غلیان بازمی‌ایستد می‌توانیم بگوییم مایع II در چه زمانی تشکیل می‌شود. شاید جالب‌ترین ویژگی مایع II، چسبندگی بسیار پایین آن باشد. این مایع یا سرعت زیادی از لوله‌های موئین جریان می‌یابد و طوری از مواد متخلخل سفت و سخت می‌گذرد که گویی از یک آب‌پاش عبور می‌کند. ویژگی‌های دیگر هلیوم II عبارتند از این که بین نقطه‌ی λ و تقریباً $1/9\text{K}$ ، نسبت به آب در فشار ثابت ظرفیت

1. P.W. Bridgman
2. E. Whalley
3. J.B.R. Heath
4. D.W. Davidson
5. Kurt Vonnegut
6. Cat's Cradle

گرمایی بزرگتری دارد و بین نقطه‌ی ۱ و تقریباً $1/2 K$ ضریب انبساط حجمی آن منفی است.



شکل ۶-۹ سطح PVT برای H_2O که تمامی حالت‌های تعادل را نشان می‌دهد. یک خط سه‌گانه، خطی موازی محور حجم ویژه است.



شکل ۷-۹ سطح PVT و نمودار فاز برای $He-4$.

۴-۹ معادله‌های حالت

رفتار یک ماده را نمی‌توان در کل گستره‌ی مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی P ، V ، و T با یک معادله‌ی ساده بیان کرد. از چندین معادله‌ی حالت، نظیر قانون گاز کامل و آن‌هایی که در مسئله‌ی ۵-۶ دیدیم، می‌توان برای مطالعه‌ی فاز بخار استفاده کرد.

چون نقطه‌ی بحرانی مکان حدی در یک نمودار PV است وقتی دو نقطه‌ی انتهایی (مایع اشباع شده و بخار اشباع شده) بر منحنی همدمای یکسانی به هم می‌رسند، نتیجه می‌شود که شیب منحنی همدمای عبوری از نقطه‌ی بحرانی (منحنی همدمای بحرانی) برابر صفر است، و یا

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_C} = 0 \quad (1-9)$$

همچنین، نقطه‌ی بحرانی یک نقطه‌ی عطف بر منحنی همدمای بحرانی است، زیرا این منحنی همدمای حجم‌های کمتر از حجم بحرانی، تفرع رو به بالا و در حجم‌های ویژه‌ای بیشتر از حجم بحرانی، تفرع رو به پایین دارد؛ بنابراین

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_C} = 0 \quad (2-9)$$

معادله‌های (۱-۹) و (۲-۹) به همراه خود معادله‌ی حالت، به ما امکان می‌دهد P ، V ، و T بحرانی را که با P_C ، V_C ، و T_C نشان داده می‌شوند، محاسبه کنیم. برای مثال، معادله‌ی حالت وان در والس را در نظر بگیرید، که آن را می‌توان چنین نوشت

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

که در آن $v = V/n$ ، حجم مولی است. این معادله با تقریب خوبی در ناحیه‌ی بخار نزدیک و بالای نقطه‌ی بحرانی برقرار است. معادله‌های (۱-۹) و (۲-۹) برای حجم مولی، به ترتیب چنین به دست می‌دهند

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_C} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (3-9)$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_C} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad (4-9)$$

معادله‌های (۳-۹) و (۴-۹) را می‌توان چنین نوشت

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2}$$

و

$$\frac{2a}{v^4} = \frac{RT}{(v-b)^3}$$

با تقسیم معادله اول بر معادله دوم، حجم مولی بحرانی به دست می‌آید

$$v_C = 3b \quad (5-9)$$

با قرار دادن این مقدار به جای v در معادله اول، به رابطه‌ی زیر برای دمای بحرانی می‌رسیم

$$T_C = \frac{8a}{27bR} \quad (6-9)$$

و سرانجام، با قرار دادن این دو مقدار در معادله‌ی وان در والس، فشار بحرانی به دست می‌آید

$$P_C = \frac{a}{27b^2} \quad (7-9)$$

از این جا نتیجه می‌گیریم که برای معادله‌ی حالت وان در والس داریم

$$\begin{aligned} \frac{RT_C}{P_C v_C} &= \frac{R \cdot \frac{8a}{27bR}}{\frac{a}{27b^2} \cdot 3b} \\ &= 2/67 \end{aligned}$$

اگر یک ماده در نقطه‌ی سه‌گانه مانند گازی کامل رفتار کند، در آن صورت $RT_C / P_C v_C$ باید برابر واحد باشد. اگر آن از معادله‌ی وان‌در‌والس پیروی کند، آن‌گاه این نسبت باید برابر ۲/۶۷ شود که معیاری از انحراف گاز وان‌در‌والس از گاز کامل است. در جدول ۹-۴، مقادیر محاسبه شده‌ی $RT_C / P_C v_C$ برای تعدادی از گازهای جالب توجه داده شده است، و در هیچ موردی این نسبت برابر ۲/۶۷ و یا حتی نزدیک به آن نیست. در بالای نقطه‌ی بحرانی، در فشاری بالاتر، معادله‌ی وان‌در‌والس نسبتاً قابل قبول و در بسیاری موارد سودمند است. سایر معادله‌های حالت، مقادیر بهتری برای $RT_C / P_C v_C$ به دست می‌دهند، اما در توصیف سایر ویژگی‌های گاز بهتر نیستند.

جدول ۹-۴ مقادیر محاسبه شده‌ی $RT_C / P_C v_C$

ماده	$RT_C / P_C v_C$
آب	۴/۳۶
آمونیاک	۴/۱۳
کربن دی‌اکسید	۳/۶۴
اکسیژن	۳/۴۹
نیتروژن	۳/۴۴
هلیوم	۳/۳۴
هیدروژن	۳/۲۶
گاز وان‌در‌والس	۲/۶۷
گاز کامل	۱/۰۰

۵-۹ ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت

از دما که بگذریم، ظرفیت گرمایی قدیمی‌ترین ویژگی گرمایی مواد خالص است که بیش از هر ویژگی گرمایی دیگری، از زمان کارهای اولیه جوزف بلک^۱ در سال ۱۷۶۰، مورد بررسی قرار گرفته است. ظرفیت گرمایی برای واحد جرم، پذیرفته شده بود- یعنی گرمای ویژه اندازه‌گیری می‌شد. افزون بر این، آزمایش‌ها در فضای باز انجام می‌شد؛ در نتیجه، ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت بود. اندازه‌گیری گرمای ویژه در حجم ثابت بسیار دشوارتر است، زیرا فرایند گرم کردن یک نمونه موجب انبساط گرمایی و یا تغییر حجم می‌شود. به این دلیل، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت معمولاً اندازه‌گیری نمی‌شود، بلکه آن را از داده‌های دیگر محاسبه می‌کند، همان‌طور که بعداً در این فصل خواهیم دید.

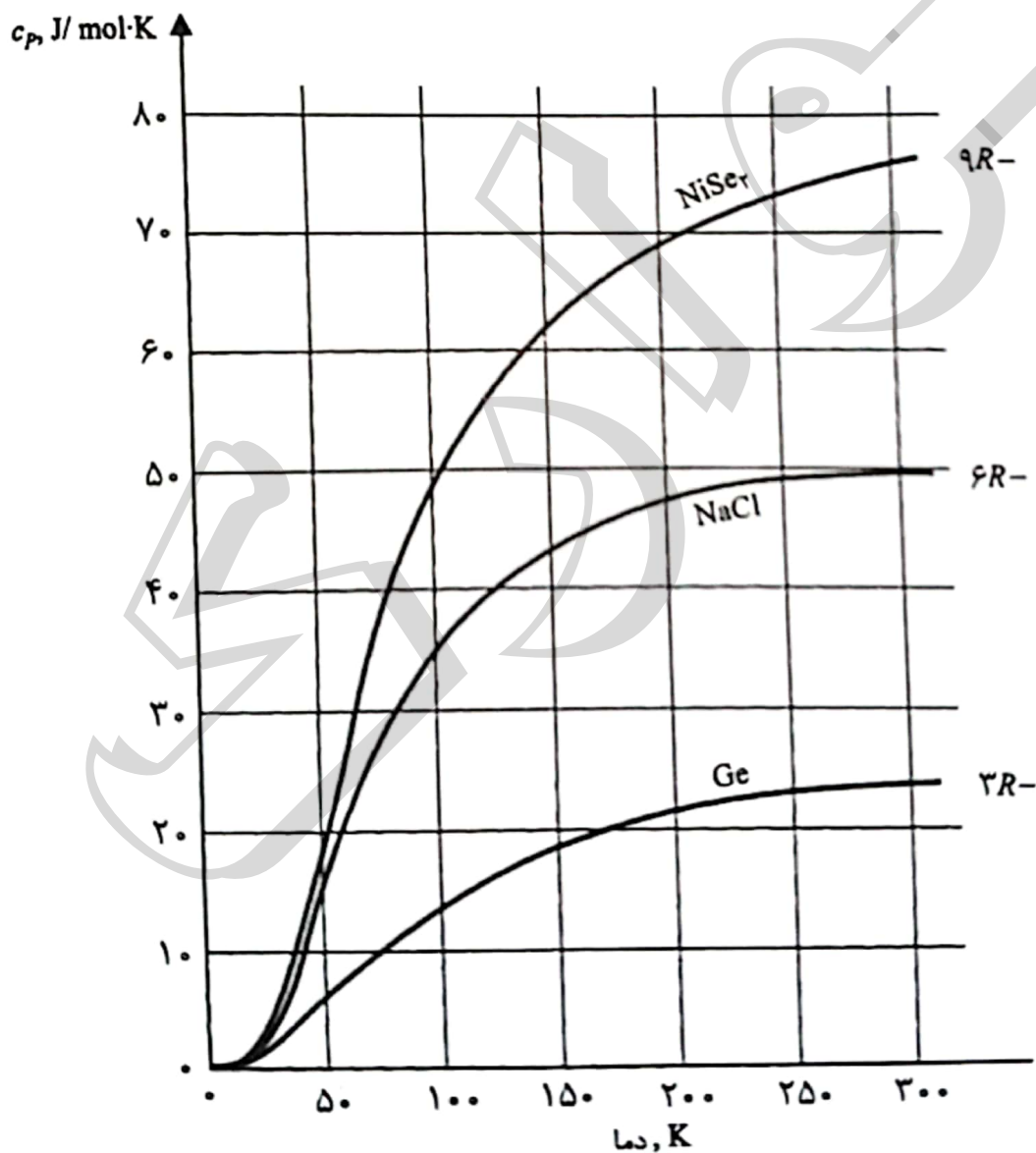
قبلاً اندازه‌گیری تجربی ظرفیت گرمایی در فشار ثابت C_p در بخش ۷-۴ بررسی شد، و مشخصات کلی نوعی گرماسنج مناسب برای چنین اندازه‌گیری‌هایی به همراه برخی از جزئیات فنی آن توضیح داده شد. داده‌های مربوط به ظرفیت‌های گرمایی عناصر، آلیاژها، ترکیبات، پلاستیک‌ها و غیره که در گستره‌ترین بازه‌ی دمایی ممکن به دست آمده‌اند، اهمیت شایانی در علوم محض و مهندسی دارند. بسیاری از پدیده‌های جالب در گستره‌ی دمایی از صفر مطلق تا حدود دمای اتاق (۳۰۰K) رخ می‌دهند. در این گستره‌ی دمایی، بیشتر مواد در فاز جامدند، که در بقیه‌ی این فصل به آن‌ها پرداخته خواهد شد. ما خود را به جامدات در شکل بلور مکعبی، ساده‌ترین ساختار جامد، محدود می‌کنیم؛ حالا چه یک بلور منفرد باشد و چه یک میله یا پودر شامل تعداد زیادی از بلورها. به علاوه، برای آن‌که مقایسه مواد مختلف را تسهیل بکنیم، ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت $c_p = C_p / n$ را مطالعه خواهیم کرد، که C_p ظرفیت گرمایی یک جرم دلخواه و n تعداد مول‌های جرم است. درواقع، ظرفیت گرمایی مولی، ظرفیت گرمایی ماده‌ای با تعداد معینی ذره، یعنی به تعداد عدد آووگادرو را اندازه می‌گیرد.

رفتار سه غیرفلز بلوری مختلف در شکل ۸-۹ نشان داده شده است. (فلزات به دلیل اثر الکترون‌های آزاد، رفتار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند؛ چنین رفتاری در فصل ۱۳ بررسی خواهد شد.) وقتی T به صفر میل کند، ظرفیت گرمایی مولی c_p ی‌همه‌ی مواد به سمت صفر میل خواهد کرد. بین ۲۵K و ۱۰۰K، c_p به سرعت افزایش می‌یابد، ولی سپس خم می‌شود و در نزدیکی دمای اتاق شروع به تخت شدن می‌کند. ولی در هیچ‌یک از این سه بلور، منحنی عملاً افقی نمی‌شود.

در بلور ژرمانیوم (Ge)، ساختار بلوری به گونه‌ای است که هر موضع مشابه که با یک تک‌اتم Ge اشغال شده است، و بنابراین ۱ مول بلور ژرمانیوم شامل N_A ذره‌ی مرتعش است، که N_A عدد آووگادرو است. مقدار c_p در دمای اتاق بسیار نزدیک به $3R$ است، ولی همچنان با دما افزایش می‌یابد. برای بلورهای سدیم کلراید (NaCl)، هر موضع شبکه یک‌درمیان با یک یون سدیم یا یک یون کلر، در یک آرایش مکعبی مرکز رُخ پر اشغال شده است. بنابراین، ۱ مول NaCl شامل N_A یون سدیم

به علاوه N_A یون کلر است، به طوری که روی هم رفته $2N_A$ ذره‌ی مرتعش وجود دارد. مقدار c_p در دمای اتاق بسیار نزدیک به $6R$ است. در نیکل (سلناید IV) (NiSe_2)، مواضع شبکه‌ای با اتم‌های نیکل و اتم‌های سلنیوم اشغال شده‌اند، به طوری که مرکز خطی که دو اتم سلنیوم و اتم نیکل را به هم می‌پیوندد یک شبکه‌ی مکعبی مرکز رُخ‌پر، مشابه شبکه‌ی NaCl را تشکیل می‌دهد. در ۱ مول NiSe_2 ، $2N_A$ ذره وجود دارد که در مواضع شبکه‌ای خود در ارتعاش‌اند، و مقدار c_p در دمای اتاق بسیار نزدیک به $9R$ است. در تمام موارد، ظرفیت گرمایی مولی c_p در دمای اتاق، مربوط به دقیقاً N_A اتم یا یون، تقریباً برابر $3R$ ، یعنی حدود $25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ است.

منحنی‌های شکل ۸-۹ مربوط به بلورهای هستند که عامدانه طوری انتخاب شده‌اند که یک نظم را در دمای اتاق نشان دهند. ولی هیچ نظم خاصی در مورد دمای 300 K وجود ندارد. مقادیر c_p همگی بلورها این طور نیست که افزایش سریعشان در 300 K کند شود. مثلاً c_p ی الماس چنان به آرامی



شکل ۸-۹ ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت برای سه غیرفلز بلوری.

(Ge: P.H. Keesom and G. Seidel: *Physical Review*, Vol 113, PP. 33-39, 1959. NaCl : K. clausius, J. Goldmann and A. Perlick: *Zeitschrift fur Naturforschung*, vol. 4a, PP. 424-432, 1949. NiSe_2 : F.Gronvold and E. F. Westrum: *Inorganic Chemistry*, vol. 1, pp. 36-48, 1967.)

افزایش می‌یابد که در 300 K همچنان از مقدار $3R$ کاملاً دور است. یک دمای مشخصه که در بالای آن c_p نزدیک به $3R$ است و در پایین آن c_p به سرعت با دما افزایش پیدا می‌کند، دمای دبی نامیده شده است. بلورها در شکل ۸-۹ دماهای دبی زیر 300 K دارند، در حالی که الماس دمای دبی بزرگی دارد (2230 K)، و بنابراین c_p آن همچنان بسیار کمتر از $3R$ در دمای اتاق است. افزون بر این، c_p هرگز به طور مجانبی به یک مقدار نزدیک نمی‌شود، بلکه در همه‌ی دماها به بالا رفتن ادامه می‌دهد. قوانین حاکم بر تغییر دمای ظرفیت گرمایی مولی را نمی‌توان به سادگی برحسب c_p بیان کرد. برای بیان نتایج تجربی به گونه‌ای سرراست‌تر، و نیز برای درک رابطه‌ی بین آزمایش و نظریه لازم است نخست تغییر دمایی انبساط‌پذیری و تراکم‌پذیری گرمایی، و سپس روش‌های ریاضی (فصل ۱۰ را ببینید) مطالعه شود.

۹-۶ انبساط‌پذیری حجمی؛ ضریب انبساط حجمی

ضریب انبساط حجمی $\beta = \frac{1}{V}(\partial V / \partial T)_P$ برای گاز یا مایع به طور مستقیم اندازه‌گیری می‌شود. اما در آزمایش‌های انبساط جامدات، ضریب انبساط خطی α ، که در فصل ۲ معرفی شد، کمیتی است که اندازه‌گیری می‌شود و معمولاً در کتاب‌های مرجع در زیر عنوان ثابت‌های کشسان مواد گزارش می‌شود. با دانستن ضریب انبساط خطی α ، می‌توان ضریب انبساط حجمی β را، که برای سادگی آن را انبساط‌پذیری حجمی می‌خوانیم، به دست آورد. برای دیدن رابطه‌ی بین دو ضریب انبساط، جسم جامدی با سه بعد متعامد L_1 ، L_2 ، و L_3 را در نظر بگیرید؛ در این صورت داریم

$$V = L_1 L_2 L_3$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = L_2 L_3 \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + L_1 L_3 \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + L_1 L_2 \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P ,$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{L_1} \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_2} \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_3} \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P$$

و

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (9-9)$$

که در آن α_1 ، α_2 ، و α_3 ضریب انبساط خطی در راستای سه محور، و همان‌طور که در فصل ۲ معرفی شد β ضریب انبساط حجمی است که آن را انبساط‌پذیری حجمی، یا به سادگی انبساط‌پذیری می‌نامند. در مورد بلور کوارتز، دو ضریب انبساط خطی عمود بر محور z یکسان‌اند، به طوری که $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$. اگر جامد مانند مورد یک بلور مکعبی، همسانگرد باشد، در آن صورت

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \quad \text{و در نتیجه}$$

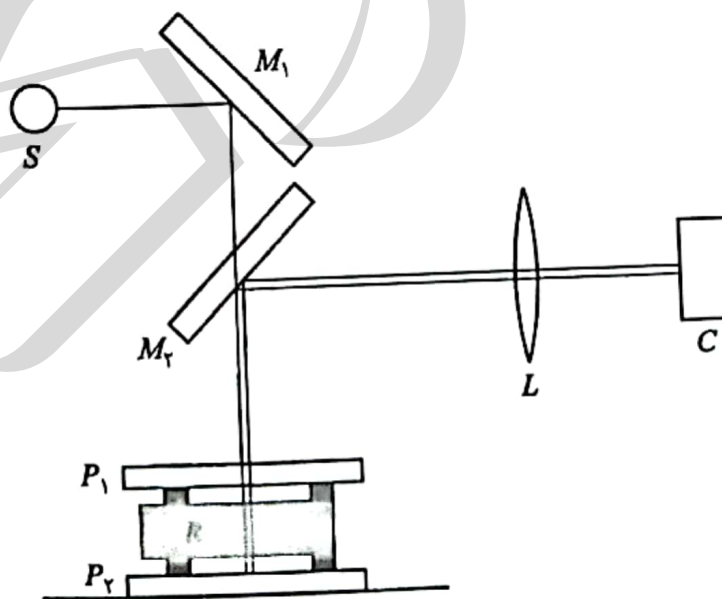
$$\beta = 3\alpha \quad (10-9)$$

چند روش مطلق برای اندازه‌گیری ضریب انبساط خطی جامدات وجود دارد، اما مهم‌ترین آن‌ها مبتنی بر فریزهای تداخلی نور مرئی و تغییر ظرفیت الکتریکی است. اندازه‌گیری‌ها در گستره‌ی ۰ تا ۵۰K شامل تجهیزات کمکی سرمازا است، ولی اصول فیزیکی اندازه‌گیری ضرایب انبساط خطی در هر گستره‌ی دمایی به آسانی قابل درک است.

روش نوری از یک تداخل‌سنج استفاده می‌کند - نمودار طرح‌وار آن در شکل ۹-۹ نشان داده شده است - که نمونه‌ای اصلاح شده توسط واترهاوس^۱ و بیتس^۲ از تداخل‌سنج فیزو^۳ است. نور تک‌فام حاصل از یک لیزر با بازتاب از آینه‌ی M_1 به صفحه‌های P_1 و P_2 می‌افتد که توسط یک حلقه یا استوانه‌ی R از جنس ماده‌ای که ضریب انبساط خطی و در نتیجه انبساط‌پذیری آن قرار است مطالعه شود، از هم جدا شده‌اند. حلقه و صفحه‌ها در کف یک سرماپا^۴ قرار گرفته‌اند، که در آن از نیتروژن مایع یا هلیوم مایع برای ایجاد دماهای پایین که اندازه‌گیری‌ها اغلب در آن دماها صورت می‌گیرد، استفاده می‌شود. در شکل ۹-۹ همه‌ی جزئیات سرماپا، گرمکن، دماسنج، لوله‌های تخلیه، سیم‌های الکتریکی و غیره حذف شده‌اند. تداخل بین پرتوهای نور بازتابیده از کف P_1 و بالای P_2 رخ می‌دهد، و از یک دوربین C برای عکس‌برداری از فریزهای تداخلی استفاده می‌شود. دما به آرامی از مثلاً ۴K تا دمای اتاق تغییر می‌کند، و از دستگاه فریز در بازه‌های منظمی عکس‌برداری می‌شود.

اگر حین تغییر دما از T_1 به T_2 فریز در میدان دید حرکت کند، در این صورت اختلاف راه نوری به‌اندازه‌ی $N\lambda$ ، که λ طول موج نور است، و ضخامت فضای هوا به اندازه‌ی $N\lambda/2$ تغییر می‌کند. اگر L_1 طول نمونه در دمای T_1 و L_2 طول آن در T_2 باشد، در این صورت داریم

$$\frac{L - L_1}{L_1} = \frac{N\lambda}{2L_1}$$



شکل ۹-۹ نوع اصلاح شده‌ی تداخل‌سنجی که برای اندازه‌گیری ضریب انبساط خطی استفاده می‌شود.

1. Waterhouse
2. Yates
3. Fizeau
4. cyrostat

بنابراین، اگر $N\lambda/2L$ برحسب T رسم شود و شیب منحنی حاصل در دماهای مختلف تعیین شود، ضریب انبساط خطی حاصل می‌شود. در نتیجه

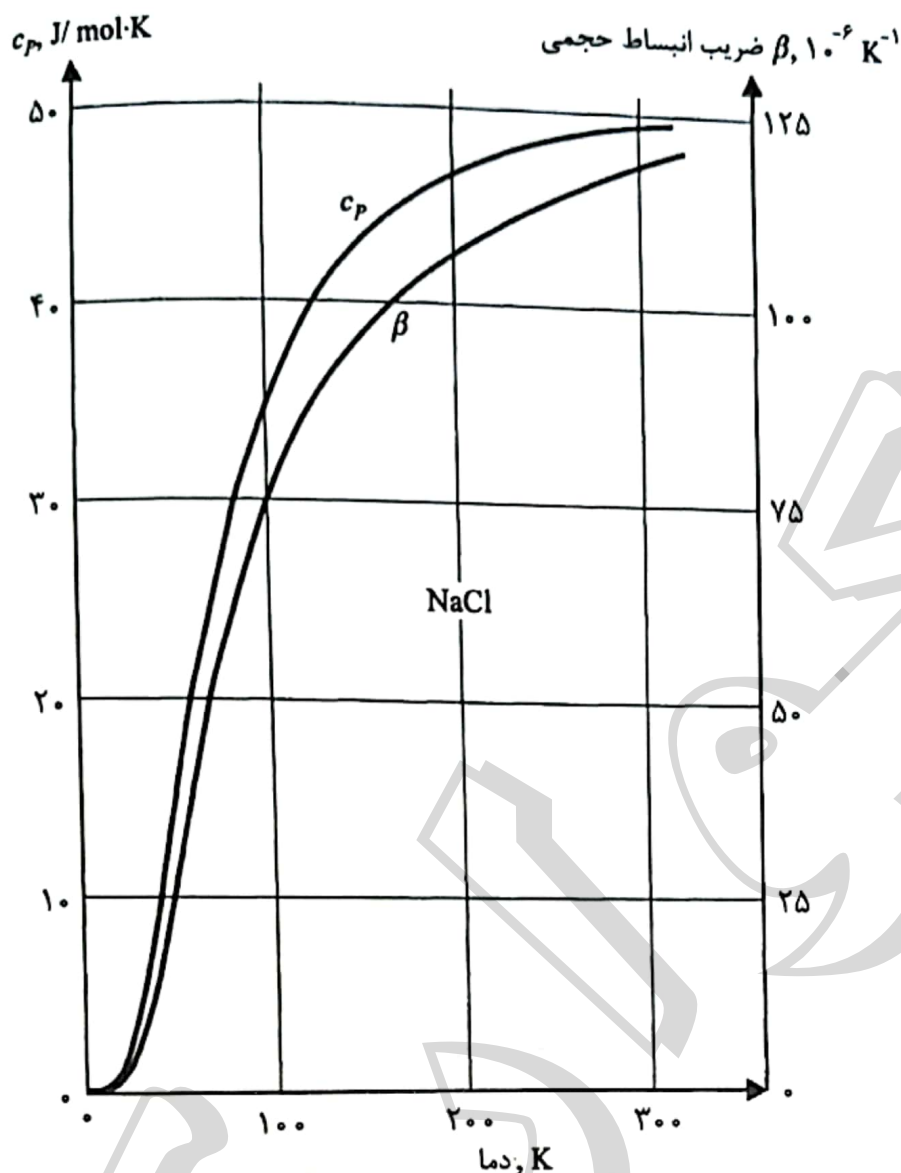
$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{N\lambda}{2L} \right)$$

برای آن‌که داده‌ها به‌طور خودکار به دست آیند، یک تداخل‌سنج فوتوالکتریک، حرکت فریزهای تداخلی را توسط یک لامپ تکثیرکننده فوتونی آشکارسازی می‌کند. تعداد فریزها به‌طور خودکار برحسب تابعی از دمای نمونه اندازه گرفته می‌شود. بدین ترتیب، داده‌ها که به شکل دیجیتال ثبت شده‌اند برای محاسبه‌ی ضریب‌های انبساط خطی و حجمی مناسب‌اند. حساسیت $\Delta L/L$ این آزمایش برابر 10^{-7} است.

در روش الکتریکی، انبساط نمونه به یکی از صفحات خازن، که صفحه‌ی دیگرش ثابت نگه داشته شده است، منتقل می‌شود. تغییر ظرفیت ناشی از انبساط نمونه توسط یک پل فوق‌العاده حساس اندازه‌گیری می‌شود؛ و در آزمایش‌های انجام شده توسط کار^۱ و همکارانش، ثابت شده است که این روش می‌تواند حساسیت‌های تا 2×10^{-10} داشته باشد. این روش مبنای بیشتر اندازه‌گیری‌های ضریب‌های انبساط در دماهای زمزائیک^۲ [بسیار پایین] است.

وابستگی ضریب انبساط حجمی β به دما برای بسیاری از مواد مانند NaCl است که در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است؛ یعنی β در صفر مطلق برابر صفر است، در بازه‌ی از ۰ تا ۵۰ K به سرعت بالا می‌رود، سپس خم و تخت می‌شود، البته بی‌آن‌که کاملاً افقی گردد. بنابراین تغییرات دمایی β تقریباً مشابه c_p است، که این نیز در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است.

تشابه دیگر بین β و c_p عدم حساسیت هر دو کمیت به تغییرات فشار است. مثلاً β برای NaCl بین فشار جو و ۷۰۰۰ برابر فشار جو در دمای اتاق فقط از $119 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ تا $96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ تغییر می‌کند. گرونساین^۳ در سال ۱۹۰۸ برای نخستین بار متوجه شد که نسبت $\beta/c_p|_T$ تقریباً در تمام دماها ثابت است.



شکل ۹-۱۰ تغییرات دمایی ظرفیت گرمایی مولی c_p و ضریب انبساط حجمی β برای NaCl، که وابستگی آنها به دما تقریباً یکسان است.

(c_p : K. Clusius, J. Goldmann, and A. Perlick: *Zeitschrift für Naturforschung*, vol. 4a, pp. 424-432, 1949. β : P.P.M. Meincke and G. M. Graham: *Canadian Journal of Physics*, vol. 43, pp. 1853-1866, 1965.)

۹-۷ تراکم‌پذیری

اندازه‌گیری‌های ضریب تراکم برای تعیین تراکم‌پذیری تحت دو شرایط مختلف به دو روش متفاوت صورت می‌گیرد. تجهیزات مورد استفاده می‌توانند جامدهای مورد آزمایش را تا فشارهای هیدروستاتیکی عظیمی در دمای ثابت قرار دهند و می‌توانند مقادیر عددی ضریب تراکم همدمای κ را به دست دهند، که از فصل ۲ می‌دانیم

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (9-11)$$

که همچنین معکوس مدول حجمی همدمای است. ضرایب تراکم همدمای، که در فشارهای ثابت تا چند ده هزار برابر فشار جو اندازه‌گیری می‌شوند، در مطالعه‌ی گذارهای فاز، تغییرات ساختار بلوری، و دیگر

تغییرات درونی جامدات و مایعات، مانند ریخت‌های مختلف یخ، به کار می‌روند. این‌ها، اندازه‌گیری‌های ایستا هستند. اندازه‌گیری‌های سرعت امواج طولی در مایعات و امواج طولی و عرضی در جامدات، در فشار جو یا فشارهای معتدل، اندازه‌گیری‌های پویا هستند، که مقادیر عددی ضریب تراکم بی‌درروی κ_S را به دست دهند، که چنین تعریف می‌شود

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (۱۲-۹)$$

که شاخص پایین S به معنی هم‌آنترپوی است، یعنی بی‌دررو و برگشت‌پذیر. در فصل ۵ نشان داده شد که سرعت موج طولی w در یک شاره با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_S}} \quad (۱۳-۹)$$

که در آن ρ چگالی شاره است. اندازه‌گیری‌های w و ρ برای تعیین κ_S شاره کافی است، ولی اندازه‌گیری κ_S یک جامد بلوری دشوارتر است. برای یک بلور مکعبی، لازم است سرعت موج برشی در جهت $[۱۱۰]$ و نیز سرعت موج طولی را در جهت $[۱۰۰]$ اندازه‌گیری کنیم و از این دو اندازه‌گیری، دو ثابت کشسانی مختلف را محاسبه کنیم. در مورد NaCl ، این کمیت‌ها با $c_{۱۱}$ و $c_{۱۲}$ نشان داده می‌شوند، و از نظریه‌ی کشسانی معلوم شده است که κ_S را می‌توان از رابطه‌ی زیر محاسبه کرد

$$\kappa_S = \frac{3}{c_{۱۱} + 2c_{۱۲}} \quad (۱۴-۹)$$

وقتی ضریب تراکم بی‌درروی κ_S به دست آمد، چه از معادله‌ی (۱۳-۹) برای شاره‌ها و چه از معادله‌ی (۱۴-۹) برای جامدهای مکعبی، ضریب تراکم همدمای κ را می‌توان با استفاده از دو معادله که در فصل بعد به دست می‌آیند محاسبه کرد، یعنی اختلاف بین ظرفیت‌های گرمایی مولی در فشار و حجم ثابت

$$c_P - c_V = \frac{T_V \beta^2}{\kappa} \quad (۱۵-۹)$$

و نسبت ظرفیت‌های گرمایی مولی

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{\kappa}{\kappa_S} \quad (۱۶-۹)$$

با حذف ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت c_V از معادله‌های (۱۵-۹) و (۱۶-۹)، خواهیم داشت

$$c_P - \frac{c_P \kappa_S}{\kappa} = \frac{T_V \beta^2}{\kappa}$$

که به رابطه‌ی زیر کاهش می‌یابد

$$\kappa - \kappa_S = \frac{T_V \beta^2}{c_P} \quad (۱۷-۹)$$

معادله‌ی (۱۷-۹) به ما امکان می‌دهد که ضریب تراکم همدمای κ را با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی κ_S ، T ، β ، و c_P محاسبه کنیم.

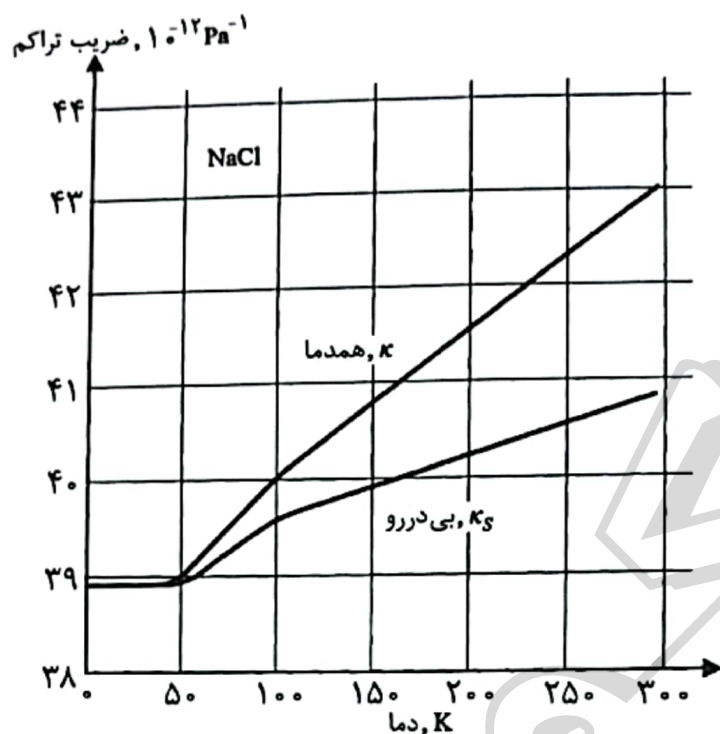
آن روش اندازه‌گیری سرعت امواج که برای جامدهای بلورین از همه مناسب‌تر است، مبتنی بر تکنیک تپ-پژواک^۱ است. تپ‌های فراصوتی کوتاه با طول مدت حدود $1/\mu s$ از یک گسیلنده^۲ که امواج صوتی گسیل می‌کند به داخل بلور فرستاده می‌شوند. پس از بازتاب از یک سر بلور، تپ‌های فراصوتی توسط همان گسیلنده دریافت می‌شوند. تپ و پژواک آن روی یک اسیلوسکوپ [نوسان‌نما] دیده می‌شوند، و سرعت موج از روی ابعاد بلور و تأخیر زمانی بین تپ و بازتاب آن محاسبه می‌شود. تفکیک‌پذیری این روش در اندازه‌گیری سرعت موج 10^{-5} و در تغییرات سرعت موج 10^{-7} است. اورتون^۳ و سویم^۴ از این روش برای به دست آوردن مقادیر κ_S استفاده کردند، که در جدول ۹-۵ آورده شده است.

تغییر κ_S و κ ی NaCl با دما در شکل ۹-۱۱ نشان داده شده است، که از آن‌جا می‌توان دریافت κ_S و κ ، برخلاف c_p و β ، با نزدیک شدن T به صفر، به سمت صفر میل نمی‌کنند. از ۰ تا ۴۰ K، ضریب‌های تراکم هم‌دما و بی‌دررو تقریباً برابرند. در دماهای بالاتر، همان‌طور که معادله‌ی (۹-۱۷) لازم می‌دارد، κ ی هم‌دما بزرگ‌تر از κ_S بی‌دررو است.

جدول ۹-۵ ویژگی‌های گرمایی NaCl (گردآوری شده توسط

P.P.M.Meinke and G.M. Graham, *Canadian Journal of physics*, vol. 43, pp. 1853-1866, 1965).

κ_S , 10^{-12} Pa^{-1}	c_V , $\text{J/mol} \cdot \text{K}$	ν , kmol^{-1}	κ , 10^{-12} Pa^{-1}	β , 10^{-6} K^{-1}	c_p , $\text{J/mol} \cdot \text{K}$	T , K
۳۸/۹	۰/۱۵۱	۲۶/۴	۳۸/۹	۰/۱۸	۰/۱۵۱	۱۰
۳۸/۹	۱/۳۰	۲۶/۴	۳۸/۹	۱/۶۸	۱/۳۰	۲۰
۳۸/۹	۴/۷۶	۲۶/۴	۳۸/۹	۷/۵۰	۴/۷۶	۳۰
۳۸/۹	۹/۹۷	۲۶/۴	۳۸/۹	۱۷/۰	۹/۹۸	۴۰
۳۸/۹	۱۵/۷	۲۶/۴	۳۹/۰	۲۸/۸	۱۵/۷	۵۰
۳۹/۱	۲۰/۹	۲۶/۴	۳۹/۲	۴۰/۹	۲۱/۰	۶۰
۳۹/۲	۲۵/۳	۲۶/۴	۳۹/۴	۵۱/۸	۲۵/۵	۷۰
۳۹/۳	۲۹/۱	۲۶/۵	۳۹/۶	۶۱/۰	۲۹/۳	۸۰
۳۹/۴	۳۲/۰	۲۶/۵	۳۹/۸	۶۹/۱	۳۲/۳	۹۰
۳۹/۶	۳۴/۷	۲۶/۵	۴۰/۰	۷۵/۹	۳۵/۰	۱۰۰
۳۹/۸	۳۹/۵	۲۶/۶	۴۰/۴	۸۷/۱	۴۰/۱	۱۲۵
۳۹/۹	۴۲/۴	۲۶/۶	۴۰/۷	۹۵/۱	۴۳/۳	۱۵۰
۴۰/۰	۴۴/۲	۲۶/۷	۴۱/۱	۹۶/۳	۴۵/۵	۱۷۵
۴۰/۶	۴۶/۶	۲۶/۹	۴۲/۳	۱۱۵	۴۸/۶	۲۵۰
۴۰/۸	۴۶/۷	۲۷/۰	۴۳/۰	۱۱۹	۴۹/۲	۲۹۰



شکل ۹-۱۱ تغییر ضریب‌های تراکم همدم و بی درروی NaCl با دما.

(W.C. Overton and R.T. Swim: *Physical Review*, vol.84, pp 758-762, 1951.)

سرعت امواج طولی در یک مایع یا یک گاز معمولاً به کمک یک تداخل‌سنج صوتی اندازه‌گیری می‌شود، از قبیل آن‌چه که در بخش ۵-۷ توضیح داده شد، که در آن از گاز آرگون برای اندازه‌گیری ثابت گازی مولی R استفاده شده بود. نتایج اندازه‌گیری‌های ضرایب تراکم همدم و بی درروی آب در جدول ۹-۶ فهرست و در شکل ۹-۱۲ نشان داده شده است. کمینه‌ی منحنی ضریب تراکم همدمای آب در دمای حدود ۵۰°C کاملاً ناهنجار است. علی‌القاعده، ضریب تراکم همدمای بیشتر مایعات با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد و کاملاً از یک معادله‌ی ساده‌ی نمایی پیروی می‌کند:

$$\kappa = \kappa_0 e^{aT} \quad (۹-۱۸)$$

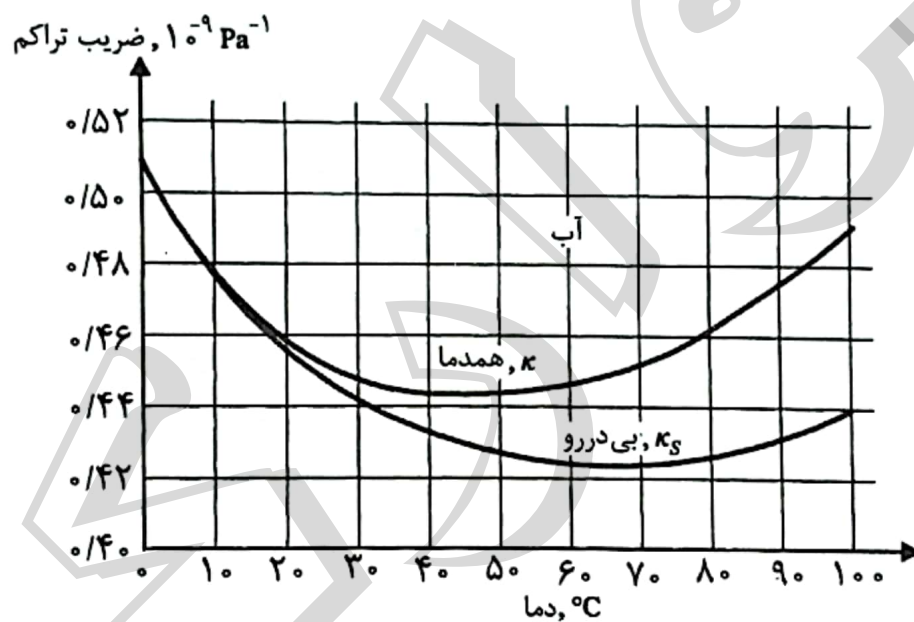
که در آن κ و a ثابت‌اند. ثابت a برای جیوه برابر $۱/۳۷ \times ۱۰^{-۳} \text{K}^{-۱}$ است. تمام مایعات، از جمله آب، هرچه بیشتر فشرده می‌شوند، کمتر تراکم‌پذیر می‌شوند؛ معکوس ضریب تراکم همدم به طور خطی با فشار افزایش می‌یابد؛ یعنی

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} = bP \quad (۹-۱۹)$$

که در آن κ ضریب تراکم همدم در فشار صفر، و ضریب b برای آب برابر $۶/۷$ و برای جیوه برابر $۸/۲$ است.

جدول ۹-۶ ویژگی‌های گرمایی آب

$\kappa_S,$ 10^{-10} Pa^{-1}	$\kappa,$ 10^{-10} Pa^{-1}	$\beta,$ 10^{-6} K^{-1}	$c_p,$ $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$	$\rho,$ kg/m^3	$w,$ m/s	T $^{\circ}\text{C}$
۵/۰۸۵۵	۵/۰۸۸۵	-۶۷/۸۹	۴/۲۱۷۶	۹۹۹/۸۴	۱۴۰۲/۴	۰
۴/۷۷۵۸	۴/۷۸۱۰	۸۷/۹۶	۴/۱۹۲۱	۹۹۹/۷۰	۱۴۴۷/۲	۱۰
۴/۵۵۹۱	۴/۵۸۹۱	۲۰۶/۸۰	۴/۱۸۱۸	۹۹۸/۲۱	۱۴۸۲/۳	۲۰
۴/۴۱۰۰	۴/۴۷۷۰	۳۰۳/۲۳	۴/۱۷۸۴	۹۹۵/۶۵	۱۵۰۹/۱	۳۰
۴/۳۱۱۹	۴/۴۲۴۰	۳۸۵/۳۰	۴/۱۷۸۵	۹۹۲/۲۲	۱۵۲۸/۸	۴۰
۴/۲۵۳۶	۴/۴۱۷۴	۴۵۷/۶۰	۴/۱۸۰۶	۹۹۸/۰۳	۱۵۴۲/۵	۵۰
۴/۲۲۸۱	۴/۴۴۹۶	۵۲۳/۰۷	۴/۱۸۴۳	۹۸۳/۲۰	۱۵۵۰/۹	۶۰
۴/۲۳۰۷	۴/۵۱۶۱	۵۸۳/۷۴	۴/۱۸۹۵	۹۷۷/۷۸	۱۵۵۴/۷	۷۰
۴/۲۵۸۴	۴/۶۱۴۳	۶۴۱/۱۱	۴/۱۹۶۳	۹۷۱/۸۲	۱۵۵۴/۴	۸۰
۴/۳۰۹۳	۴/۷۴۳۰	۶۹۶/۲۴	۴/۲۰۵۰	۹۶۵/۳۵	۱۵۵۰/۴	۹۰
۴/۳۸۱۹	۴/۹۰۱۸	۷۵۰/۳۰	۴/۲۱۵۹	۹۵۸/۴۰	۱۵۴۳/۲	۱۰۰

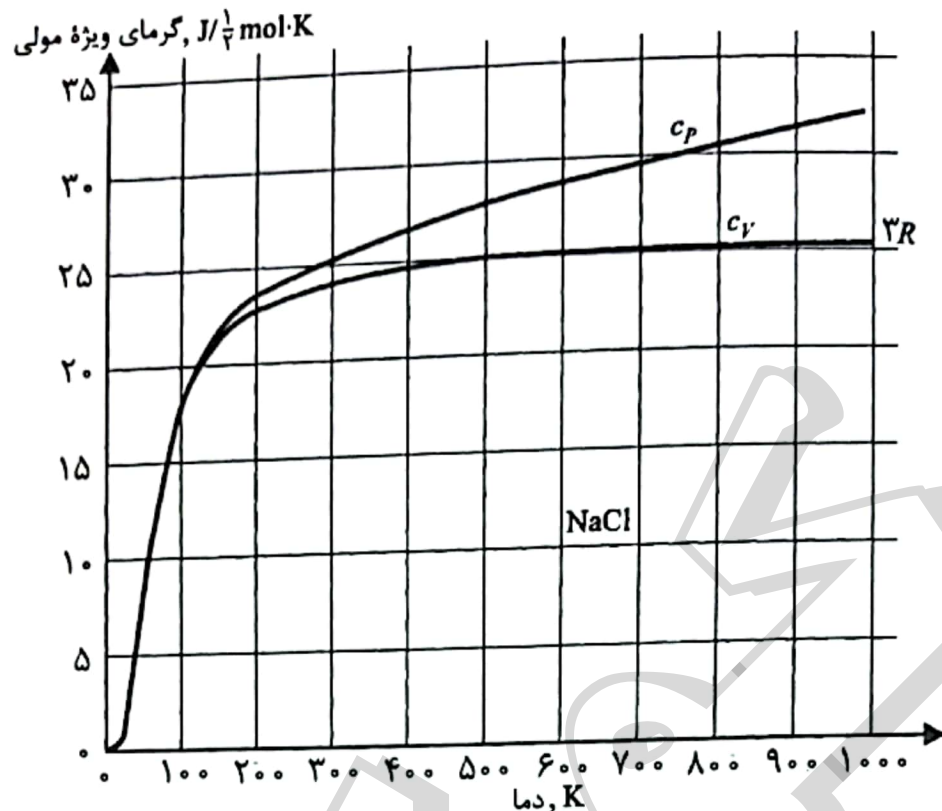


شکل ۹-۱۲ ضریب‌های تراکم همدما و بی درروی آب.

۹-۸ ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت

اندازه‌گیری c_p ، β و κ ی جامدهای بلورین، چه فلزی و چه غیرفلزی، به‌خصوص در دماهای پایین، در پیشرفت نظریه‌ی حالت جامد مهم است. در این جا هدف ما این است که از این اندازه‌گیری‌ها، به همراه معادله‌ی (۹-۱۵)

$$c_p - c_v = \frac{T \nu \beta^2}{\kappa}$$

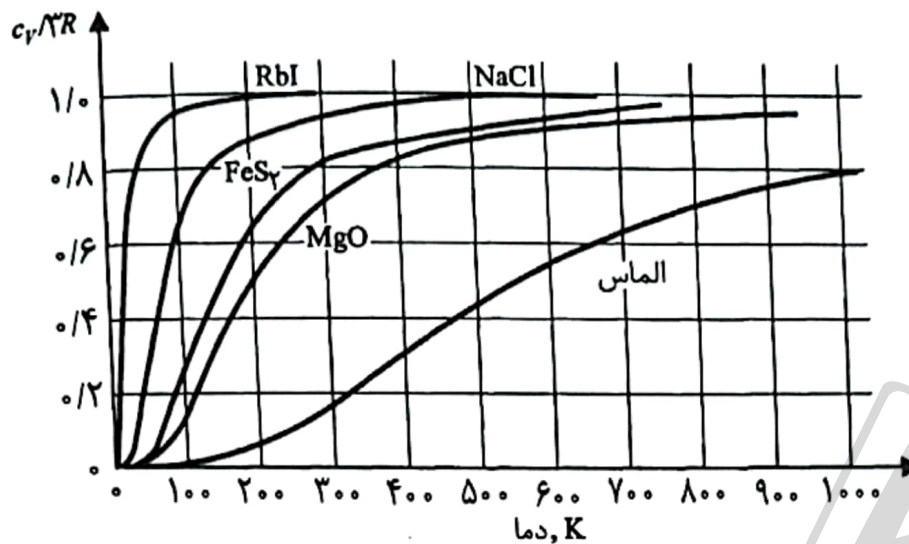


شکل ۹-۱۳ تغییرات دمایی C_p و C_v برای $\frac{1}{4}$ مول NaCl مقدار C_v در دماهای بالا به $3R$ نزدیک می‌شود.

برای یافتن وابستگی کامل C_v به دما استفاده کنیم. تمام اندازه‌گیری‌ها برای NaCl در جدول ۹-۵، همراه با مقادیر اندازه‌گیری شده C_v ، در جدول ۹-۵ داده شده است، و C_p و C_v هر دو برحسب تابعی از T تا 1000 K در شکل ۹-۱۳ رسم شده است. چون ۱ مول NaCl شامل $2N_A$ یون است، ظرفیت‌های گرمایی مربوط به $\frac{1}{4}$ مول یا N_A یون است.

در دماهای پایین، زیر 100 K ، C_p و C_v عملاً یکسان‌اند. در همه‌ی دماهای بالاتر، در حالی که C_p همچنان افزایش می‌یابد، C_v به مقدار ثابت $3R$ ، موسوم به مقدار دولون و پتی^۱ میل می‌کند که این نام به افتخار دو دانشمندی نامگذاری شده است که برای نخستین بار مشاهده کردند C_p در دمای اتاق به این مقدار نزدیک می‌شود. اکنون می‌بینیم که در واقع C_v است که به این مقدار میل می‌کند و تنها در شرایط خاصی از آن فزونی می‌گیرد. وابستگی $C_v / 3R$ به دما برای پنج غیرفلز نمونه در شکل ۹-۱۴ نشان داده شده است، که در آن می‌توانیم ببینیم RbI حتی پیش از دمای اتاق به مقدار دلون و پتی می‌رسد، در حالی که الماس فقط به یک‌پنجم این مقدار در دمای اتاق رسیده است. در واقع امر، به دمایی بیشتر از 2000 K نیاز است تا C_v ی الماس به $3R$ نزدیک شود.

گرچه پنج منحنی شکل ۹-۱۴ در دمایی که $C_v \rightarrow 3R$ میل می‌کند، تفاوت قابل توجه‌ای دارند، ولی شکل این منحنی‌ها همچنان بسیار شبیه به هم است. یک آزمایشگر مجرب از این جا بو می‌برد که پارامتری وجود دارد - دمای دبی Θ - که برای RbI کوچک و برای الماس بزرگ است، به طوری که C_v تابعی عمومی از نسبت T / Θ است، که این را در فصل ۱۳ خواهیم دید.



شکل ۹-۱۴. تغییر $c_v / 3R$ غیرفلزات با دما. (یک مول الماس، $\frac{1}{2}$ مول RbI ، NaCl ، MgO و $\frac{1}{3}$ مول FeS_2).

۹-۹ نمودار TS برای یک ماده‌ی خالص

آنتروپی یک دستگاه تابعی از مختصات ترمودینامیکی است، که تغییر آن در حین فرآیندی که دستگاه از یک حالت تعادل i به حالت تعادل نهایی f می‌رسد، برابر است با

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

که در آن نماد R نشان‌دهنده‌ی آن است که انتگرال روی هر مسیر برگشت‌پذیری گرفته شده است که i را به f متصل می‌کند. اگر دو حالت تعادلی، به مقدار بی‌نهایت کوچکی نزدیک هم باشد، در آن صورت

$$dQ = TdS$$

و

$$\frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

از فشار ثابت

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (۹-۲۰)$$

و در حجم ثابت

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (۹-۲۱)$$

معادله‌های درون کادر، مشتقات جزئی تابع حالت، یعنی $(\partial S / \partial T)_P$ و $(\partial S / \partial T)_V$ ، را که آن‌ها نیز تابع حالت‌اند به کمیت‌هایی مربوط می‌کنند که می‌توانند به‌طور آزمایشگاهی اندازه گرفته شوند، یعنی

C_p ، C_v و T . مثلاً وقتی c_p در دماهای مختلف اندازه‌گیری شود، C_p/T را می‌توان در هر معادله‌ای که در آن $(\partial S / \partial T)_p$ ظاهر می‌شود به جای آن قرار داد، حتی اگر در حالت کلی، آن معادله مربوط به فرآیندی باشد که در آن فشار ثابت نیست، یا مربوط به فرآیندی باشد که برگشت‌ناپذیر است. چون $(\partial S / \partial T)_p$ یک تابع حالت دستگاه است، C_p/T نیز یک تابع حالت است و مقدار آن با تغییرات دما و فشار تغییر خواهد کرد.

اگر تغییر دمای C_v معلوم باشد، تغییر آنتروپی در حین یک فرآیند هم‌فشار را می‌توان از معادله‌ی زیر محاسبه کرد

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{هم‌فشار})$$

و به همین ترتیب، برای یک فرآیند هم‌حجم

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_v}{T} dT \quad (\text{هم‌حجم})$$

معادله‌های بالا، روشی کلی را برای محاسبه تغییر آنتروپی به دست می‌دهند، اما برای محاسبه‌ی آنتروپی مطلق یک دستگاه در یک حالت معین هیچ راهی وجود ندارد. اگر برای محاسبه‌ی تغییر آنتروپی، و نه آنتروپی مطلق، نیاز به یک مجموعه از جداول باشد، در این صورت روش مناسب آن است که یک حالت معیار دلخواه را برگزینیم و اختلاف آنتروپی همه‌ی حالت‌های دستگاه را نسبت به این حالت محاسبه کنیم. مثلاً، در مورد آب، حالت معیار آب در نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آن واقع در ۲۷۳/۱۶K انتخاب شده است و همه‌ی آنتروپی‌های آب نسبت به این حالت محاسبه می‌شوند.

نمودار TS برای نمونه‌ای از کربن دی‌اکسید در شکل ۹-۱۵ نشان داده شده است. منحنی بخش‌بندی شده‌ی از A تا F نمونه‌ای از یک هم‌فشار نوعی است که دنباله‌ای از فرآیندهای هم‌فشار برگشت‌پذیر را نشان می‌دهد که در پی آن‌ها سرانجام جامد به بخار تبدیل می‌شود. به عبارتی،

AB = گرم شدن هم‌فشار جسم جامد تا نقطه‌ی ذوب آن

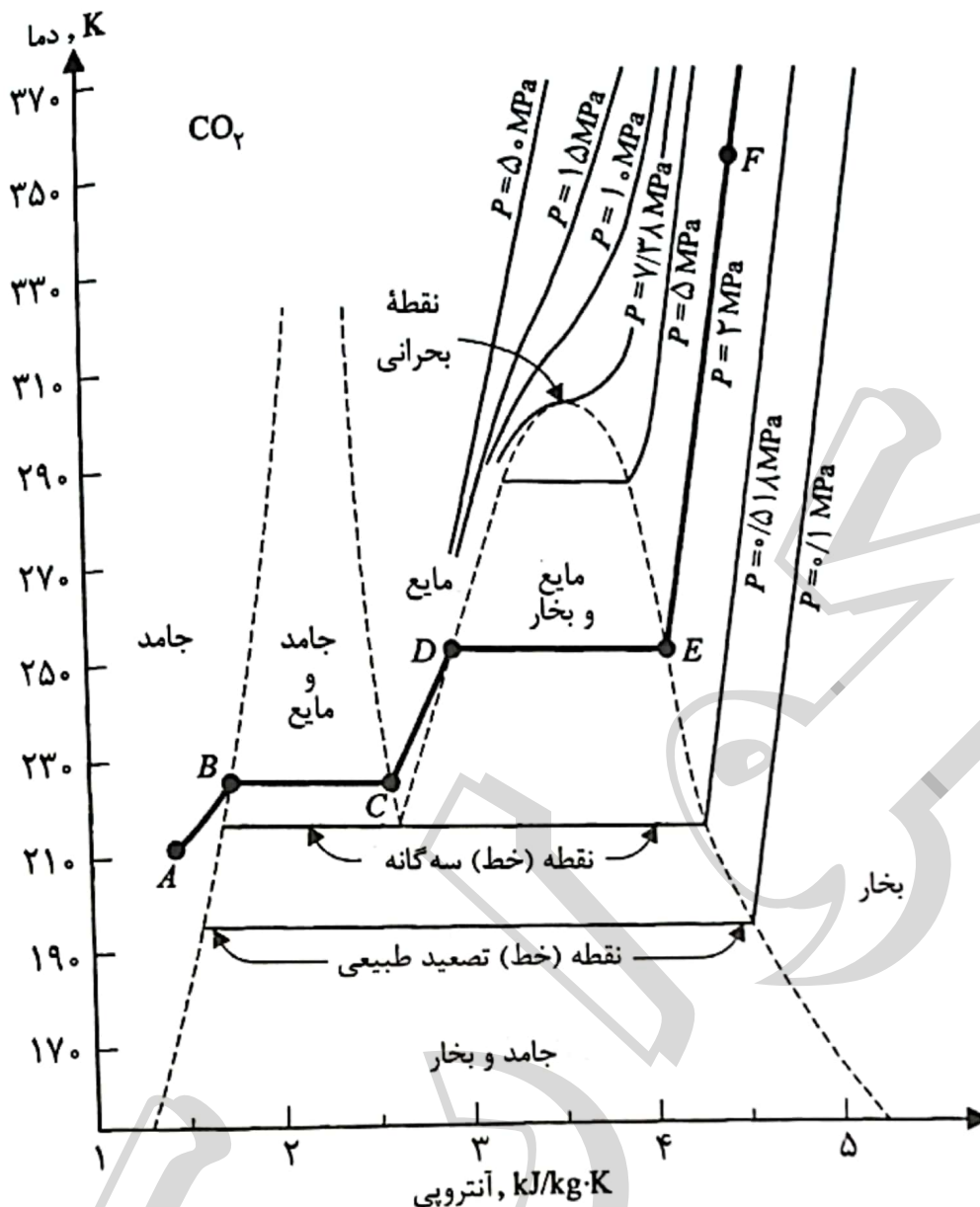
BC = ذوب شدن هم‌دما و هم‌فشار

CD = گرم شدن هم‌فشار مایع تا نقطه‌ی جوش آن

DE = تبخیر هم‌دما و هم‌فشار

EF = گرم شدن هم‌فشار بخار (ابرگرمایش)

مساحت زیر خط BC گرمای نهان ذوب را در دمایی خاص، و مساحت زیر خط DE گرمای نهان تبخیر را نشان می‌دهد. به همین ترتیب، گرمای نهان تصعید با مساحت زیر هر خط تصعید نشان داده می‌شود. از این نمودار واضح است که گرمای نهان تبخیر با افزایش دما کاهش می‌یابد و در نقطه‌ی بحرانی به صفر می‌رسد. در نقطه‌ی سه‌گانه، و نه در حالت کلی، گرمای نهان تصعید برابر با مجموع گرمای نهان ذوب و گرمای نهان تبخیر است.



شکل ۹-۱۵ نمودار TS برای CO_2 که فرآیند هم فشار ABCDEF را نشان می دهد.

مسئله‌ها

- ۱-۹ کپسولی که حاوی یک مایع است شکسته می شود، در حالی که داخل یک اتاقک خلاء کوچک است. رفتار سطح هلالی مایع را هرگاه دمای دستگاه تحت شرایط زیر بالا رود، توصیف کنید:
 - (الف) حجم اتاقک بسیار بزرگتر از حجم بحرانی است.
 - (ب) حجم اتاقک بسیار کوچکتر از حجم بحرانی است.
 - (پ) حجم اتاقک فقط اندکی با حجم بحرانی تفاوت دارد.
- ۲-۹ (الف) وقتی گاز هلیوم به طور همدم تا بالای دمای بحرانی متراکم شود، چه رخ می دهد؟
 (ب) اگر بخار آب به طور همدم تا بالای دمای بحرانی متراکم شود، آیا یخ I تشکیل خواهد شد؟
 آیا ممکن است یخ VII تشکیل شود؟
- ۳-۹ با استفاده از معادله‌ی حالت دیتیریچی

$$P = \frac{RT}{v-b} e^{-a/RTv}$$

نشان دهید

$$P_C = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad v_C = 2b, \quad T_C = \frac{a}{4Rb}$$

و مقدار $RT_C / P_C v_C$ را با مقادیر جدول ۹-۴ مقایسه کنید.

۹-۴ با استفاده از معادله‌ی حالت برتلوت^۱

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2}$$

نشان دهید

$$P_C = \frac{1}{12b} \sqrt{\frac{2aR}{3b}}, \quad v_C = 3b, \quad T_C = \sqrt{\frac{8a}{27bR}}$$

و مقدار $RT_C / P_C v_C$ را با مقادیر جدول ۹-۴ مقایسه کنید.

۹-۵ اگر P, v و T به ترتیب فشار، حجم مولی، و دمای گاز، و P_C, v_C و T_C به ترتیب فشار بحرانی، حجم مولی بحرانی، و دمای بحرانی باشد، در این صورت فشار کاهش یافته‌ی P_R ، حجم مولی کاهش یافته‌ی v_R و دمای کاهش یافته‌ی T_R چنین تعریف می‌شود

$$P_R = \frac{P}{P_C}, \quad v_R = \frac{v}{v_C}, \quad T_R = \frac{T}{T_C}$$

(الف) نشان دهید، برحسب این کمیت‌های کاهش یافته، معادله‌ی وان در والس چنین می‌شود

$$\left(P_R + \frac{3}{v_R^2} \right) \left(v_R - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_R$$

هرگاه معادله‌ی وان در والس به این شکل باشد، ثابت‌های وابسته به ماده‌ی a و b به طور مشخص ظاهر نمی‌شوند. بدین ترتیب، اگر مقادیر P_R, v_R و T_R برای همه‌ی گازهایی که از معادله‌ی وان در والس پیروی می‌کنند یکسان باشند، می‌توان همه‌ی این گازها را در حالت یکسانی در نظر گرفت. (یعنی، هر گاز در یکاهای مقادیر خاص P_C, v_C و T_C آن اندازه‌گیری می‌شود). این اصل حالت‌های متناظر^۲، که یک اصل تشابه عمومی است، نخستین بار توسط وان در والس بنا نهاده شد.

(ب) سه منحنی P_R را برحسب تابعی از v_R یکی به ازای $T = \frac{1}{4} T_C$ ، یکی به ازای $T = T_C$ و یکی به ازای $T = 2 T_C$ رسم کنید. هرگاه معادله به ازای یک P_R و T ی منفرد، سه مقدار

1. Berthelot

2. principle of corresponding states

مجاز برای v_R نشان دهد، از لحاظ فیزیکی چه رخ می‌دهد؟

۶-۹ (الف) آنتروپی ویژه ی آب اشباع شده در دمای 100°C برابر $1/307 \text{ kJ/kg}\cdot\text{deg}$ و برای بخار اشباع شده در همان دما برابر $7/355 \text{ kJ/kg}\cdot\text{deg}$ است. آنتالپی ویژه ی تبخیر در این دما چقدر است؟

۷-۹ ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت بخار آب در فشار جو با رابطه ی زیر داده می‌شود

$$c_p = a + bT + cT^2$$

که در آن

$$a = 1/912 \text{ kJ/kg}\cdot\text{deg}$$

$$b = 1/727 \times 10^{-3} \text{ kJ/kg}\cdot\text{deg}^2$$

$$c = -4/667 \times 10^{-6} \text{ kJ/kg}\cdot\text{deg}^3$$

اگر آنتالپی ویژه بخار آب اشباع شده در 100°C برابر 2676 kJ/kg باشد، آنتالپی ویژه ی بخار آب اشباع شده در همان فشار و در دمای 300°C چقدر است؟