

# کار، گرما و قانون اول ترمودینامیک

وحیدکریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳ مهر ۱۳۹۸

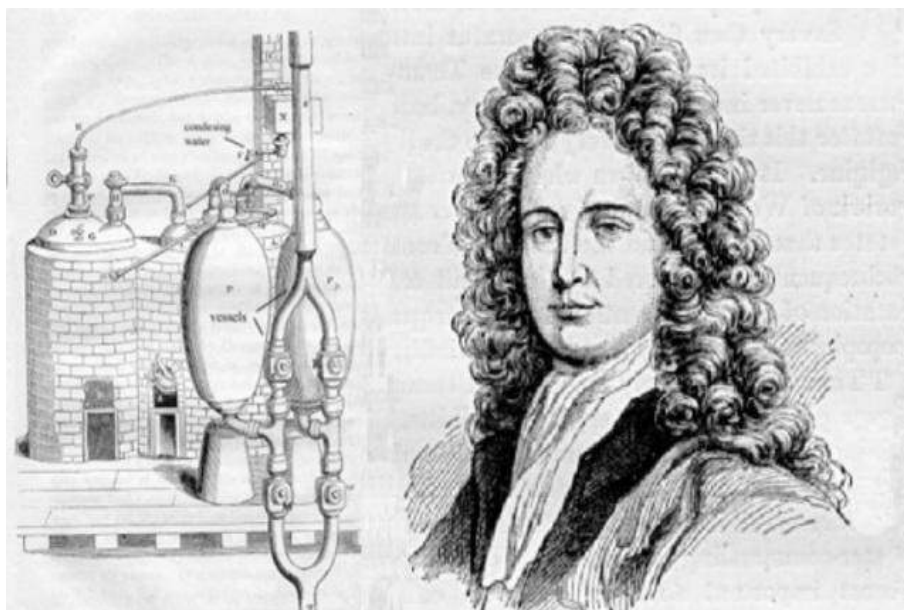
## ۱ مقدمه

« ..... مردی که نخستین بار در طرح موتور آتشین و تامین هزینه ساخت آن عملاً توفیق یافت، کاپیتان تامس سیوری<sup>۱</sup> (۱۶۵۰-۱۷۱۵) از مهندسان سلطنتی بود. همچنانکه از درخواستنامه ثبت اختراعش تحت عنوان «دوست معدنکاران» برمی آید، کاملاً از اهمیت ماشین بخار آگاه بود و بویژه می دانست که این ماشین در تخلیه آب معادن که نیازی عظیم به کار مداوم و سنگین داشت، چه نقشی دارد. در همان درخواست نامه اش می نویسد:

«حضور سروران سخت کوش معادن انگلستان:

من بخوبی آگاهم که بسیاری از شما تا کنون اختراع مرا در بالا کشیدن آب با نیروی محرکه آتش طرحی عبث خوانده اید، طرحی که هرگز به ادعاهای من جامه عمل نمی پوشد، به گمان شما امکان ندارد که چنین ماشینی زیر زمین به کار افتد، آب را بالا کشد و معادن را خشک کند. از این رو تا کنون مورد لطف و تشویق شما قرار نگرفته ام. من هرگز علاقه ای نداشته ام که اختراعی را به خود بندم و دروغ گویم و اینک نیز آماده

<sup>۱</sup>Thomas Savery



شکل ۱: توماس ساوری:

ام کار ماشین خود را عملاً عرضه دارم و استفاده ی آن را به شما بنمایم و قضاوت نهایی را در باره ارزش آن به شما می گذارم....

این ماشین با کارایی و سهولت تمام و با هزینه اندک آب را بالا می کشد و معادن را خشک می کند. شکی ندارم که ظرف چند سال آینده با استفاده از این ماشین تجارت معادن ما، که بخش عظیمی از ثروت این سرزمین را تشکیل می دهد، دو و حتی سه برابر خواهد شد. اینک با وجود تمام مشکلات و صرف هزینه های کلان و کار توانفرسای معدنچیان که یکسره صرف تخلیه آب معادن می شود، مقادیری این چنین عظیم از سرب و قلع و زغال سنگ هر ساله استخراج و صادر می شود، پس هرگاه با استفاده از این ماشین که از هر لحاظ مناسب کار معادن است، هزینه و کار کاهش عظیم یابد، از این پس استخراج و صادرات ما تا چه اندازه افزایش خواهد یافت؟ «....»<sup>۲</sup>

<sup>۲</sup> برگرفته از کتاب تاریخ علم نوشته پییر روسو، ترجمه حسن صفاری، انتشارات امیر کبیر

## ۲ کار و مفهوم ترمودینامیکی آن

خاستگاه اولیه ترمودینامیک تلاش مهندسان برای تبدیل گرما به کار بوده است. منظور از کار نیز کار ماکروسکوپی روی محیط بیرون است یعنی کاری که به واسطه آن اهرمی بچرخد، ماشینی حرکت کند، مته ای فلزی را سوراخ کند و وزنه ای بلند شود. کاری که در ترمودینامیک می شناسیم مفهوم جدیدی نیست و ناشی از همان تعریف آشنای کار در مکانیک است یعنی حاصلضرب نیرو در جابجایی. البته برای یک دستگاه ترمودینامیکی می بایست بین کار داخلی و خارجی تمیز قایل شد. کار داخلی کاری است که مولکول ها روی یک دیگر انجام می دهند یا یک قسمت از سیستم روی قسمت دیگر آن انجام می دهد. چنین کاری در ترمودینامیک جایی ندارد چرا که نمی توان از آن برای برداشتن وزنه استفاده کرد. در ترمودینامیک هر وقت صحبت از کار می کنیم منظورمان کار خارجی است یعنی کاری که سیستم روی محیط یا محیط روی سیستم انجام می دهد. به بیان بهتر وقتی می گوئیم یک سیستم بر روی بیرون کار انجام می دهد معنایش این است که می توانیم با سازوکاری از آن استفاده کنیم و مثلا وزنه ای را بلند کنیم یا چرخه را بچرخانیم. هرگاه فرایند ایستاوار باشد و فشار بیرونی تنها اندکی با فشار درونی تفاوت داشته باشد می توان کار انجام شده را بر حسب مختصات ترمودینامیکی محاسبه کرد. این کار برای هر نوع سیستمی به یک شکل محاسبه می شود ولی عموماً می توان آن را به صورت زیر بیان کرد:

$$W = \int_a^b X dY,$$

که در آن  $X$  یک مختصه ترمودینامیکی است و نقش نیروی تعمیم یافته را به عهده دارد و  $Y$  یک مختصه ترمودینامیکی است که نقش جابجایی تعمیم یافته را برعهده دارد. طبیعی است که  $X$  یک متغیر نافزونور و  $Y$  یک متغیر فزونور است. برای تعریف کار می بایست یک قرارداد را از ابتدا تا انتها رعایت کنیم و آن اینکه علامت مثبت را برای کاری که بر روی سیستم انجام می دهد. با این قرارداد کار انجام شده توسط سیستم با علامت منفی و کاری که محیط روی سیستم انجام می دهد با علامت مثبت حساب خواهد شد.

برای یک سیستم سیال کار برابر است با:

$$dW = -PdV \quad (1)$$

بنابراین:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad \text{. کار انجام شده توسط سیستم} \quad (2)$$

شکل (۳) نشان می دهد که این کار چگونه محاسبه می شوند. دقت کنید که  $W$  بستگی به مسیر دارد و بنابراین یک تابع حالت نیست. به همین دلیل است که برای کار بین دو نقطه نزدیک به هم علامت  $dW$  به کار برده نمی شود، چرا که این علامت نشان دهنده ی تفاوت بین مقدار  $W$  در دو حالت است که می دانیم چنین نیست، شکل (۳).

■ مثال یک: حجم ۲ مول از یک گاز ایده آل که در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی گراد نگهداری می شود از ۴ لیتر به ۱ لیتر کاهش می یابد. چه مقدار کار برای انجام این فرایند لازم است؟

■ حل: چون در طول این فرایند داریم  $P = \frac{nRT}{V}$

$$W' = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (۳)$$

و از آنجا

$$W' = 2 \times 8.315 \times 293.16 \times \ln \frac{4}{1} = 6753 \text{ Joules.} \quad (۴)$$

■ مثال دو: بر یک قطعه مس به جرم ۱۰ گرم به طور همدمای فشار را از یک اتمسفر به ۱۰۰۰ اتمسفر افزایش می دهیم. چه مقدار کار باید انجام دهیم؟ در مورد مس داریم:

$$\rho = 8.96 \times 10^3 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}, \quad \kappa = 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}.$$

■ حل: داریم:

$$\frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \kappa. \quad (۵)$$

در دمای ثابت

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = -\kappa V dP \quad (۶)$$

در نتیجه

$$W' = \int_{V_i}^{V_f} \kappa V P dV \quad (۷)$$

چون که  $\kappa$  کوچک است می توان حجم را ثابت فرض کرد و در نتیجه بدست می آوریم

$$W = \frac{1}{2} \kappa V (P_f^2 - P_i^2). \quad (8)$$

برای بدست آوردن نتیجه نهایی باید  $V$  را بدست آوریم. داریم  $V = \frac{m}{\rho}$  و در نتیجه

$$W = \frac{1}{2} \kappa \frac{m}{\rho} (P_f^2 - P_i^2) = \frac{1}{2} \times 7.16 \times 10^{-12} \times \frac{10^{-2}}{8.96 \times 10^3} \times (10^6 - 1) \times 10^{10} = 4.08 \text{ Joules}. \quad (9)$$

برای دیگر سیستم ها نیز همواره می توان عبارت کار را با توجه به خصوصیات فیزیکی آنها نوشت. ریشه همه این عبارات ها همان تعریف بنیادی ما از کار است یعنی حاصل ضرب نیرو در جابجایی. تنها نکته ای که باید به آن دقت کنیم علامت این عبارت است زیرا از همان ابتدا و به عنوان یک قرارداد پذیرفته ایم که علامت کاری را که سیستم روی محیط انجام می دهد مثبت تلقی کنیم و کاری که محیط روی سیستم انجام می دهد منفی در نظر بگیریم. به عنوان مثال و با توجه به تعریف نیروی کشش برای یک سیم کشسان کار برابر است با:

$$dW = -\tau dL \quad (10)$$

به همین ترتیب کاری که یک غشای کشسان روی محیط انجام می دهد برابر است با

$$dW = -\sigma dA \quad (11)$$

که در آن  $\sigma$  کشش سطحی و  $A$  مساحت غشاست. در مورد یک تیغه الکتریک که در میدان الکتریکی قطبش الکتریکی پیدا می کند نیز کار برابر است با:

$$dW = E dP, \quad (12)$$

و در مورد یک ماده مغناطیسی نیز که در میدان مغناطیس قطبش مغناطیسی پیدا می کند کار برابر است با:

$$dW = H \cdot dcalM. \quad (13)$$

### ۳ گرما و کار، دو راه برای تغییر حالت یک دستگاه

برای ما که در قرن بیست و یکم به سر می بریم معادل بودن کار و گرما و انرژی از بدیهیات است. به همین ترتیب قانون اول ترمودینامیک نیز که چیزی جز قانون بقای انرژی نیست، بدیهی است. اما این درک امروزی محصول چندین دهه آزمایش های دشوار و سعی و خطا در تدوین نظریه



شکل ۲: جیمز وات:

های فیزیک بوده است. این راه طولانی تصور ما را از گرما به عنوان سیالی که از جسمی به جسمی دیگر جاری می شود به تصور امروزمین ما به عنوان انرژی جنبشی ناشی از حرکت کاتوره ای ذرات متحول کرده است. قرار است که در این درس و درس های آینده یاد بگیریم که این تحول چگونه رخ داده است. در این جا نخستین گام ها را در این راه بر می داریم اگرچه فرصت پرداختن به جزئیات تاریخی را نداریم.

ظرف آبی را در نظر می گیریم. چگونه می توانیم حالت آب درون ظرف را تغییر دهیم؟ می توانیم ظرف آب را روی اجاق گاز بگذاریم. بعد از چند دقیقه آب گرم می شود و دمای آن تغییر می کند. به این ترتیب آب تغییر حالت داده و از یک نقطه به نقطه دیگر رفته است. در اینجا هیچ کاری روی آب انجام نشده است. هیچ وزنه ای جابجا نشده است. فقط ظرف آب را روی اجاق گذاشته ایم که دمای آن بالاتر از دمای آب بوده و این کار باعث تغییر حالت آب شده است. می توانستیم ظرف آب را زیر تابش سوزان آفتاب نیز قرار دهیم تا به همان اندازه گرم شود. در قرن هفده و هجده گفته می شد که سیال کالریک از اجاق یا از خورشید به ظرف آب جاری شده است. توصیفی که برای آن زمان و حتی برای بعضی ها

امروز نیز قابل قبول است. اما بجای این کار می توانیم اب را هم بزنیم بدون آنکه ظرف آب را کنار آتشی یا چیزی با دمای بالاتر قرار دهیم. برای آنکه بتوانیم این کار را به طور مداوم انجام دهیم می توانیم سازوکاری مکانیکی تهیه کنیم. بعد از مدتی آب گرم می شود و به همان دمایی می رسد که روی اجاق به آن می رسید. در اینجا هیچ سیالی مثل کالریک از یک جسم یا محیط گرم تر به آب جاری نشده است ولی آب به همان اندازه قبلی تغییر حالت داده است. در یک روز سرد زمستانی می توانیم دستان خود را روی بخاری بگیریم یا می توانیم دستهایمان را رو به نور مستقیم آفتاب بگیریم تا گرم شوند. به جای آن می توانیم دستهایمان را به هم بمالیم تا به همان اندازه گرم شوند. بیش از یک قرن طی شده تا بفهمیم انجام کار و انتقال گرما هر دو روش هایی هستند برای تغییر انرژی درونی یک سیستم. امروزه می توانیم دانش خود را به این شکل خلاصه کنیم:

برای تغییر حالت یک سیستم دو راه وجود دارد.

یک : انجام کار بیرونی

دو: انتقال حرارت در اثر اختلاف دما.

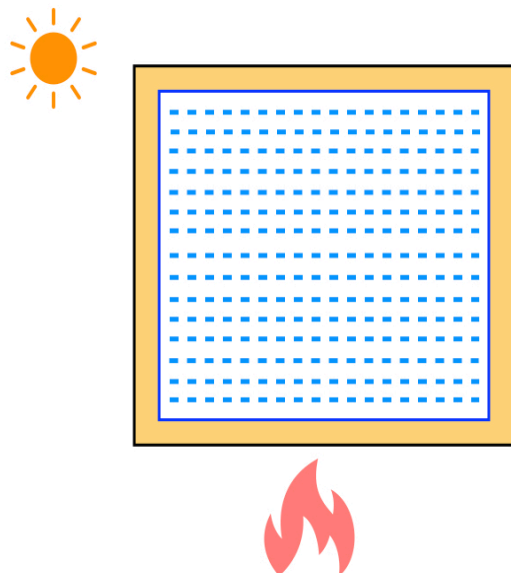
انتقال حرارت آن تغییری است که حتما در اثر اختلاف دما رخ می دهد. بنابراین اگر اختلاف دما وجود نداشته باشد، انتقال حرارتی نیز رخ نمی دهد. کار آن تغییری است که در اثر نیروی خارجی بر روی سیستم انجام می شود و راه تشخیص اش این است که به کمک آن می توان لااقل به صورت ذهنی وزنه ای را بالا برد یا چرخ را چرخاند.

جامع ترین آزمایش ها را در این مورد جیمز پرسکات ژول انجام داده است.

## ۴ کار بی درو

مجموعه پژوهش های نظری و تجربی برای شناخت گرما به عنوان شکلی از انرژی و کشف قانون اول ترمودینامیک یک فاصله زمانی ۵۰ ساله را از سالهای آخر قرن هجدهم تا نیمه اول قرن نوزدهم را در بر می گیرد. این پژوهش ها با آزمایش های اولیه سر بنجامین تامپسون (کنت رامفورد)<sup>۳</sup>

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



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

و سر هامفری دیوی<sup>۴</sup> در سال های ۱۷۹۸ آغاز شده و سپس با آزمایش های مهندس فرانسوی مارک سگوین<sup>۵</sup> و پزشک آلمانی یولیوس فون مایر<sup>۶</sup> در سال های ۱۸۳۹ تا ۱۸۴۲ و آزمایش های دقیق تر جیمز پرسکات ژول<sup>۷</sup> در سالهای ۱۸۴۰ تا ۱۸۴۹ و بالاخره پژوهش های لرد کلوین و هرمان فون هلمهولتز<sup>۸</sup> ادامه می یابد. به خصوص ژول مجموعه ای از آزمایشهای حساب شده و دقیق انجام می دهد تا مقدار کاری را که به شیوه های گوناگون روی یک سیستم انجام می شود اندازه بگیرد. در تمامی این آزمایشها او سیستم موردنظر خود را با دقت عایق بندی کرد به نحوی که هیچ نوع مبادله گرمایی با بیرون انجام ندهد. نتیجه خیلی مهمی که او از این آزمایشها گرفت این بود که تحت این شرایط کاری که انجام می شود مستقل از مسیر است و فقط به نقطه ابتدا و انتهای مسیر بستگی دارد. این یافته ها را اکنون می توانیم در این قضیه خلاصه کنیم که کار بی دررو<sup>۹</sup> بستگی به مسیر ندارد. این نتیجه به این معناست که کار انجام شده را می توان به صورت تفاضل دو کمیت در ابتدا و انتهای مسیر نوشت .

---

Davy Humphery sir<sup>۴</sup>

Seguin Marc<sup>۵</sup>

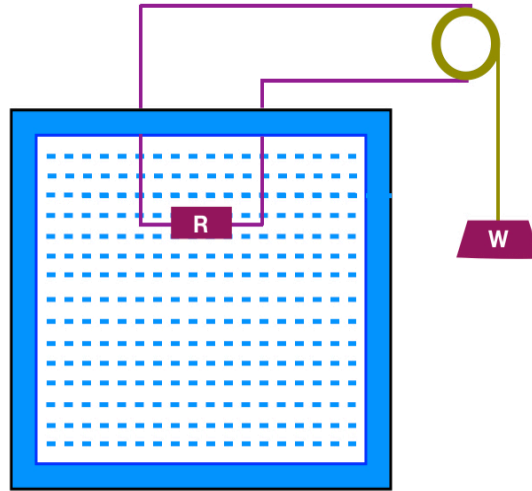
Julius von Meyer<sup>۶</sup>

James Prescut Joules<sup>۷</sup>

Hermann von Helmholtz<sup>۸</sup>

Adiabatic Work<sup>۹</sup>



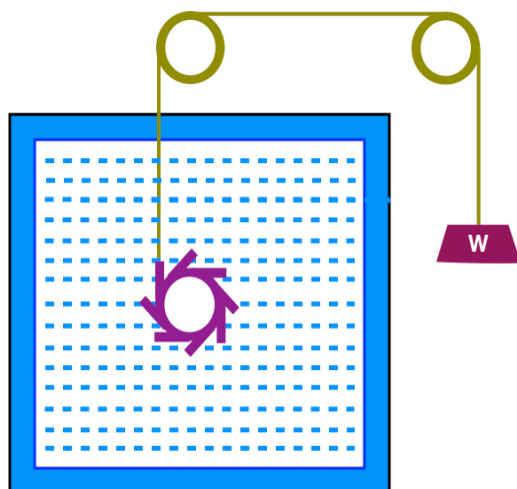


شکل ۴: یک روش دیگر برای همان تغییر حالت ظرف آب: روی آن کار انجام می دهیم. پایین آمدن وزنه نیروی محرکه الکتریکی در مدار ایجاد می کند و یک جریان الکتریکی از درون ظرف آب می گذرد. در اینجا سیستم عبارت است از آب درون ظرف بعلاوه مقاومتی که درون ظرف قرار دارد. دیوارهای ظرف عایق هستند.

این کمیت را انرژی داخلی دستگاه می نامیم و می نویسیم:

$$W \equiv \int_a^b Y dX = U(b) - U(a). \quad (14)$$

به یک معنا می توان همین اصل ناشی از تجربه را به مثابه قانون اول ترمودینامیک گرفت. این اصل در واقع بیان می کند که چیزی به نام انرژی داخلی یک دستگاه ترمودینامیکی وجود دارد. وقتی روی دستگاهی که کاملاً عایق بندی شده و هیچ گونه گرمایی به آن راه ندارد، کاری که روی آن انجام می دهیم به صورت این انرژی داخلی ذخیره می شود و وقتی نیز که دستگاه روی محیط بیرون کار انجام می دهد انرژی لازم را از ذخیره همین انرژی داخلی تامین می کند. با انتخاب یک نقطه به عنوان نقطه مرجع در فضای حالت های یک دستگاه می توانیم انرژی داخلی همه نقاط فضای حالت ها را مشخص کنیم. به این ترتیب انرژی داخلی نیز یک تابع حالت خواهد شد و می توانیم این تابع حالت را بر حسب هرکدام از دو متغیر مستقل مربوط به آن دستگاه بنویسیم. مثلاً برای یک سیستم هیدروودینامیک می توانیم بنویسیم  $U = U(P, V)$  یا  $U = U(P, T)$ . حتی می توانیم انرژی داخلی را به عنوان یک متغیر تلقی کنیم و حجم را بر حسب انرژی داخلی و دما بنویسیم، اگر چه ممکن است چنین چیزی مفید نباشد.

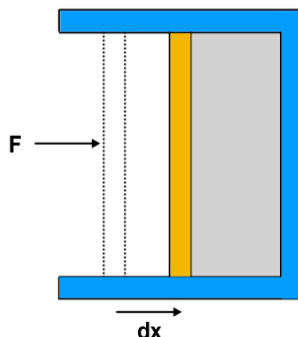


شکل ۵: روی ظرف آب به طرق متفاوتی می توانیم کار انجام دهیم. در این جا سقوط وزنه باعث چرخاندن پره درون آب می شود و بعد از مدتی آب درون ظرف به همان اندازه روش های قبلی تغییر حالت می دهد. دیواره های ظرف عایق هستند.

این مشاهده در عین حال این امکان را فراهم می آورد که بتوانیم گرما را به طور دقیق تعریف کنیم. دقت کنید که گرما نیز مثل کار یک تابع حالت نیست و نمی توانیم از مقدار گرمای موجود در یک دستگاه صحبت کنیم بلکه تنها می توانیم از گرمای مبادله شده بین یک دستگاه و محیط حرف بزنیم. تجربیات بالا نشان می دهد که چگونه می توانیم مفهوم حسی خود از گرما را به صورت کمی و دقیق درآوریم. فرض کنید که در شرایط دلخواه، یعنی وقتی که دستگاه ترمودینامیکی ما از نظر گرمایی ایزوله نیست، روی آن به مقدار  $W$  کار انجام دهیم و در این فرایند سیستم از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  برود. می دانیم که هر نقطه یک انرژی داخلی دارد و در نتیجه  $U(a)$  و  $U(b)$  معین هستند. در این شرایط متوجه می شویم که کاری که انجام داده ایم برابر با تفاضل انرژی داخلی نیست. یعنی

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

اما به اصل بقای انرژی معتقدیم چرا که درستی آن را در بسیاری از زمینه ها سنجیده ایم. هر گاه که دیده ایم این اصل نقض شده متوجه شده ایم که نوعی از انرژی را، مثل انرژی شیمیایی، الکتریکی و مغناطیسی و نظایر آن در نظر نگرفته ایم. با در نظر گرفتن این انواع جدید انرژی یا در واقع



شکل ۶: روی ظرف آب به طرق متفاوتی می توانیم کار انجام دهیم. در این جا سقوط وزنه باعث چرخاندن پره درون آب می شود و بعد از مدتی آب درون ظرف به همان اندازه روش های قبلی تغییر حالت می دهد. دیواره های ظرف عایق هستند.

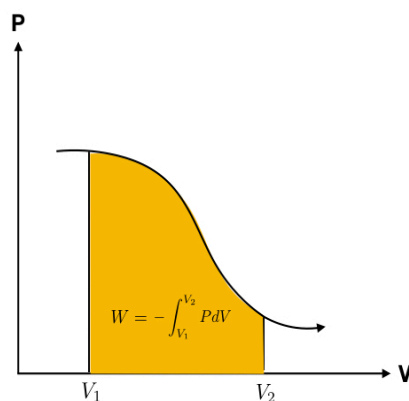
با تعریف این انواع جدید انرژی همواره دریافته ایم که قانون بقای انرژی دوباره برقرار شده است. در اینجا هم همین روش را در پی می گیریم و تفاوتی را که در افیایش انرژی داخلی سیستم و کار انجام شده بر روی سیستم وجود دارد به حساب نوعی از انرژی می گذاریم که از طریق دیواره ها غیرعایق به سیستم وارد شده است. این نوع جدید انرژی را گرما می نامیم. به این ترتیب گرما به صورت زیر تعریف می شود.

$$Q := U(b) - U(a) - W. \quad (15)$$

به عبارت دیگر گرما نوعی از انرژی است و واحد آن نیز با واحدکار یا انرژی داخلی یکی می شود و قانون اول ترمودینامیک به این ترتیب متولد می شود:

$$\Delta U = W + Q. \quad (16)$$

در این جا نیز قرارداد این است که جهت کار یا گرمایی که به سیستم وارد می شود مثبت است. هم چنین با توجه به این که کار به مسیر بستگی دارد ولی انرژی داخلی مستقل از مسیر است، از رابطه (۱۵) معلوم می شود که گرما نیز بستگی به مسیر دارد و تابع حالت نیست. به این می توان گفت که قانون اول ترمودینامیک سه دستاورد یا مفهوم را در خود جای داده است: نخست اینکه مفهوم انرژی داخلی را پدید آورده است، دوم



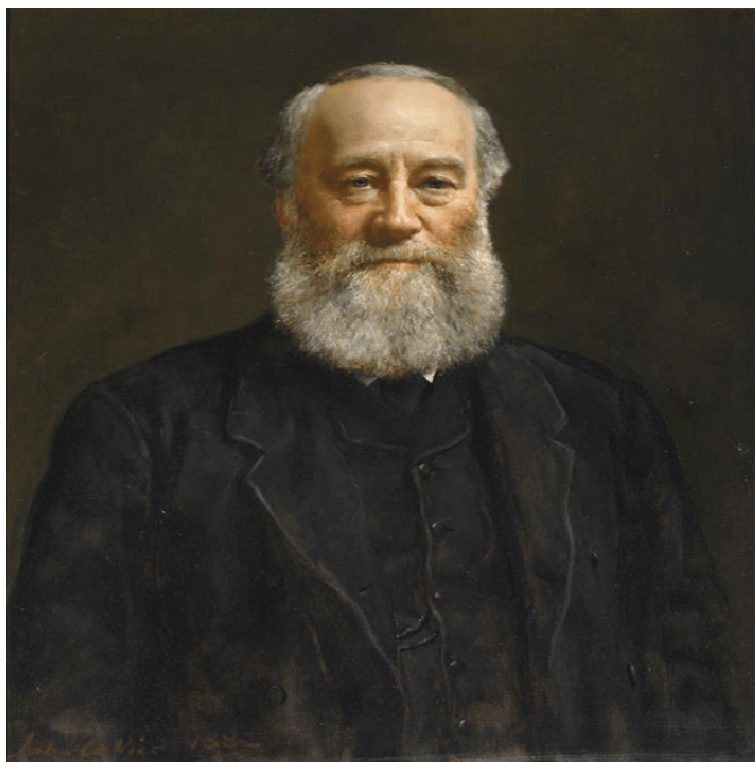
شکل ۷: روی ظرف آب به طرق متفاوتی می توانیم کار انجام دهیم. در این جا سقوط وزنه باعث چرخاندن پره درون آب می شود و بعد از مدتی آب درون ظرف به همان اندازه روش های قبلی تغییر حالت می دهد. دیواره های ظرف عایق هستند.

اینکه قانون بقای انرژی را در دل خود دارد و سوم اینکه یک تحول اساسی در دریافت ما از گرما بوجود آورده است و آن را به عنوان صورتی از انرژی به رسمیت شناخته است. در نگاه نخستین این قانون ساده به نظر می رسد ولی اگر به این سه جنبه از قانون اول ترمودینامیک نگاه کنیم و دقت کنیم که چه مقدار وقت و آزمایش صرف شده تا تصورات نادرست ما از گرما کنار گذاشته شود تا به این مفهوم درست از گرما برسیم و آن را در قانون اول بیان کنیم متوجه اهمیت تاریخی و مفهومی آن خواهیم شد.

آیا واقعا گرما بین اجسام مبادله می شود و از جسمی به جسم دیگر منتقل می شود؟ برای پاسخ به این سوال به شکل (۴) توجه می کنیم که دو سیستم  $A$  و  $B$  را در تماس با هم نشان می دهد. مجموع این دو سیستم یعنی سیستم  $AB$  با دیواره های عایق از محیط پیرامون خود جدا شده است. بنابراین هیچ نوع گرمایی با بیرون مبادله نمی شود. برای سیستم  $A$  مطابق با قانون اول داریم:

$$\Delta U_A = Q_A + W_A, \quad (17)$$

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



شکل ۸: جیمز پرسکات ژول:

داریم:

$$\Delta U_B = Q_B + W_B. \quad (18)$$

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

$$\Delta U_{AB} = (Q_A + Q_B) + (W_A + W_B). \quad (19)$$

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

$$\Delta U_{AB} = W_A + W_B. \quad (20)$$

مقایسه این دو رابطه نشان می دهد که

$$Q_B = -Q_A. \quad (21)$$

این رابطه به این معناست که گرمایی که سیستم  $B$  بدست آورده دقیقا همان گرمایی است که سیستم  $A$  از دست داده است یا بلعکس. به این ترتیب قانون اول ترمودینامیک نه تنها گرما را به عنوان نوعی از انرژی به رسمیت می شناسد بلکه نشان می دهد که گرما نوعی از انرژی است که بین اجسام مبادله می شود و جریان می یابد.

قانون اول ترمودینامیک را به صورت دیفرانسیلی نیز می توان نوشت ، یعنی برای وقتی که سیستم به اندازه خیلی کمی تغییر می کند. در این حالت باید بنویسیم:

$$dU = dW + dQ. \quad (22)$$

دراین رابطه  $dU$  یک دیفرانسیل دقیق<sup>۱۰</sup> و  $dW$  و  $dQ$  دیفرانسیل های غیر دقیق هستند به این معنا که تفاوت دو مقدار نیستند. نکته مهم این است که جمع این دو دیفرانسیل غیر دقیق یک دیفرانسیل دقیق است که تفاوت دو مقدار از انرژی داخلی است. از آنجا که انرژی داخلی یک تابع حالت است می توان آن را به عنوان تابعی از هر دو متغیر مستقلی گرفت. مثلا می توان نوشت:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad (23)$$

و یا

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP, \quad (24)$$

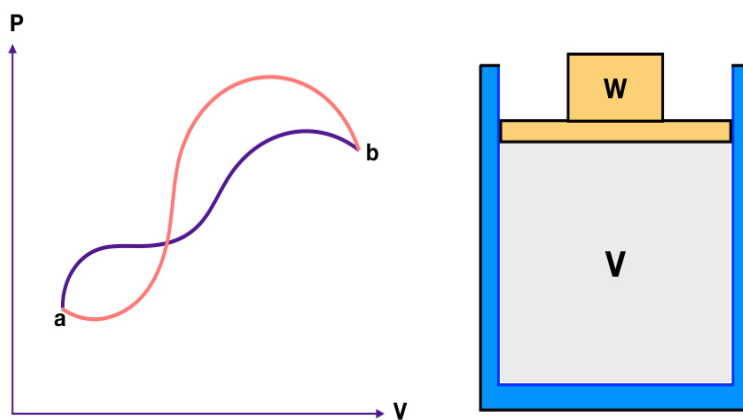
و یا

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP. \quad (25)$$

هر سه این رابطه ها از یک درجه اعتبار برخوردارند. اینکه کدام یک را می بایست در یک موقعیت خاص استفاده کنیم بستگی به شرایط آزمایشگاهی دارد.

---

<sup>۱۰</sup>differential Iexact



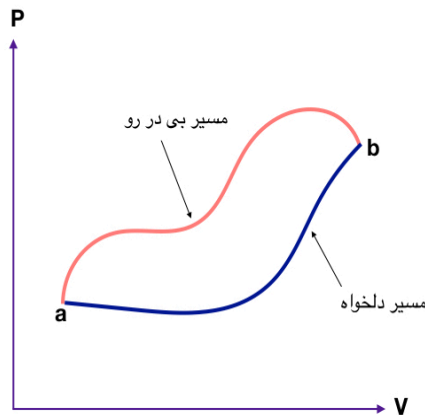
شکل ۹: با تغییر مقدار وزنه روی دربپوش ظرف می توانیم فشار روی گاز را تغییر دهیم و از مسیرهای متفاوتی حالت گاز را از یک نقطه به یک نقطه دیگر ببریم. مقدار کاری که در تمام این مسیرها انجام می دهیم مستقل از مسیر است و تنها به نقطه ابتدا و انتها بستگی دارد.

## ۵ رابطه گرما و دما

حال که می دانیم گرما نوعی از انرژی است که از جسم گرم به جسم سرد منتقل می شود طبیعی ترین سوالی که با آن مواجه می شویم این است که رابطه میزان اختلاف دما را با میزان گرمای انتقال یافته چیست. این سوال را در دو جهت می توانیم بررسییم. نخست می توانیم بررسییم که چه مقدار گرما باید به جسمی منتقل کنیم تا دمای آن به مقدار معینی بالا برود. این سوال ما را به مفهوم ظرفیت گرمایی<sup>۱۱</sup> هدایت می کند. سپس می توانیم بررسییم که چه مقدار تفاوت دما می بایست بین دو جسم وجود داشته باشد تا مقدار معینی گرما از جسم گرم به جسم سرد منتقل شود. این سوال ما را به سوی مسئله انتقال گرما<sup>۱۲</sup> هدایت می کند. طبیعی است که در هر دو مورد باید بتوانیم سوال خود را به صورت دقیق صورت بندی کنیم تا بتوانیم پاسخ مشخصی به سوال پرسیده شده بدهیم.

<sup>۱۱</sup> Heat Capacity

<sup>۱۲</sup> Heat Transfer



شکل ۱۰: تغییر حالت یک سیستم از دو طریق متفاوت که یکی بی دررو و دیگری دلخواه است.

## ۱.۵ ظرفیت گرمایی

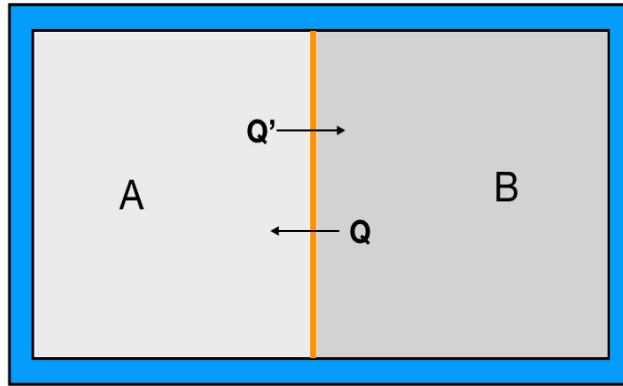
یک سیستم ساده ترمودینامیکی که تعداد ذرات آن ثابت است، دو متغیر مستقل دارد. آن‌ها را با  $X$  و  $Y$  نشان می‌دهیم. تحت شرایط آزمایشگاهی معمولاً می‌توانیم یکی از این متغیرها را ثابت نگاه داریم و سپس جریان گرما را به سیستم وارد کنیم و از خود بپرسیم که دمای سیستم چه مقدار بالا می‌رود. به این ترتیب دو نوع ظرفیت گرمایی می‌توانیم تعریف کنیم:

$$C_X := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_X, \quad C_Y := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_Y. \quad (26)$$

این دو کمیت را ظرفیت گرمایی آن سیستم در  $X$  ثابت و  $Y$  ثابت می‌خوانیم. واحد این دو کمیت نیز ژول بر کلوین است. هرگاه این دو کمیت را برای واحد جرم اندازه‌گیری کنیم آنها را ظرفیت‌های گرمایی ویژه خواهیم خواند که واحدشان ژول بر کلوین بر کیلوگرم خواهد بود. مشهورترین ظرفیت‌های گرمایی که اندازه‌گیری آنها برای گستره وسیعی از مواد انجام شده ظرفیت گرمایی یک گاز در حجم ثابت یعنی  $C_V$  و در فشار ثابت یا  $C_P$  است. برای یک گاز قانون اول ترمودینامیک چنین نوشته می‌شود:

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV. \quad (27)$$





شکل ۱۱: دیواره های آبی رنگ نشان دهنده دیواره های بی در رو هستند. روی کل سیستم AB هیچ کاری انجام نمی شود، گرمایی نیز به آن وارد نمی شود. بنابراین انرژی کل آن ثابت است. کار و گرما فقط بین دو قسمت A و B مبادله می شود.

حال اگر حجم را ثابت نگاه داریم، با توجه به این رابطه خواهیم داشت:

$$C_V \equiv \frac{dQ}{dT}_V = \frac{dU}{dT}_V, \quad (28)$$

و در نتیجه

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (29)$$

به این ترتیب ظرفیت گرمایی ویژه نیز به صورت یک تابع حالت در می آید که می توان آن را محاسبه کرد. کافی است که انرژی داخلی را به عنوان تابعی از مختصات ترمودینامیکی داشته باشیم. آیا ظرفیت گرمایی در فشار ثابت را نیز می توانیم به صورت یک تابع حالت بنویسیم؟ پاسخ این سوال نیز مثبت است. کافی است باز هم به قانون اول ترمودینامیک یعنی همان رابطه (۲۷) نگاه کنیم و آن را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$d(U + PV) = dQ + VdP \quad (30)$$

حال اگر فشار ثابت باشد خواهیم داشت  $dP = 0$  و در نتیجه

$$C_P \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{d(U + PV)}{dT}\right)_P. \quad (31)$$

کمیت  $U + PV$  یک تابع حالت است و انتالپی<sup>۱۳</sup> نامیده می شود و با  $H$  نشان داده می شود:

$$H := U + PV.$$

در نتیجه ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت به شکل زیر در می آید:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \quad (32)$$

البته می توان رابطه ای کلی بین این دو نوع ظرفیت گرمایی پیدا کرد. با توجه به تعریف تابع انتالپی می توانیم بنویسیم:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (33)$$

جمله دوم را می بایست با دانستن معادله حالت گاز بدست بیاوریم. برای این که جمله اول را به ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت ربط دهیم دقت می کنیم که انرژی را هم می توان به صورت تابعی از زوج  $(T, P)$  نوشت، چنانچه در تعریف بالا نوشته شده است و هم می توان به عنوان تابعی از زوج  $(T, V)$  نوشت چنانکه در تعریف ظرفیت گرمایی در حجم ثابت به آن نیاز داریم. بنابراین می نویسیم:

$$U(T, P) = U(T, V(T, P)). \quad (34)$$

این رابطه نشان می دهد که وقتی در طرف دوم  $V$  را به عنوان تابعی از  $T, P$  بنویسیم، انرژی داخلی به عنوان تابعی از  $(T, P)$  در می آید. از این نوع تغییر متغیرهای مستقل در ترمودینامیک در جاهایی مختلف استفاده می کنیم. در نتیجه

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (35)$$

با تعریفی که از ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و هم چنین ضریب انبساط گرمایی داریم این رابطه به صورت زیر در می آید:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + V\beta \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \quad (36)$$

<sup>۱۳</sup> Entalpy

اما طرف چپ هنوز ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نیست. برای تبدیل آن به ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به رابطه (۳۳) نگاه می کنیم و در نتیجه به رابطه زیر می رسم:

$$C_P = C_V + V\beta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\frac{\partial V}{\partial T}_P \quad (37)$$

و پس از ساده کردن

$$C_P = C_V + V\beta\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]. \quad (38)$$

به این ترتیب به رابطه مشخصی بین این دو نوع ظرفیت گرمایی می رسم. این رابطه نتایج متعددی دارد. نخست دقت می کنیم که جمله  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  مثبت است. استدلال اش خیلی ساده است. دمای یک گاز را ثابت نگاه داشته ایم و حجم اش را زیاد می کنیم بنابراین طبیعی است که انرژی اش باید زیاد شود زیرا همان انرژی جنبشی حالا در حجم زیادتری باید وجود داشته باشد. در نتیجه این رابطه نشان می دهد که ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت همواره از ظرفیت گرمایی در حجم ثابت بیشتر است:

$$C_P \geq C_V. \quad (39)$$

نسبت این دو ظرفیت گرمایی را با  $\gamma$  نشان می دهیم:

$$\gamma := \frac{C_P}{C_V}. \quad (40)$$

برای یک گاز دلخواه این ضریب می تواند بستگی به مختصات ترمودینامیکی داشته باشد، یعنی  $\gamma = \gamma(P, V)$  و یا هر زوج متغیر مستقل دیگری. بعدها یاد خواهیم گرفت که در یک گاز ایده آل انرژی داخلی تنها به دما بستگی دارد و به هیچ متغیر دیگری بستگی ندارد. برای چنین گازی ضریب گاما تنها بستگی به دما دارد و حتی یک عدد ثابت است. در نتیجه عبارت  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  برای گاز ایده آل برابر با صفر است. در نتیجه برای گاز ایده آل داریم:

$$C_P = C_V + \beta VP \quad (41)$$

اما از معادله حالت گاز ایده آل ( $PV = nRT$ ) می دانیم که

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}. \quad (42)$$

بنابراین از معادله (۳۸) برای گاز ایده آل بدست می آوریم:

$$C_P = C_V + \beta VP = C_V + \frac{1}{T} nRT = C_V + nR. \quad (۴۳)$$

برای ظرفیت های گرمایی ویژه یعنی ظرفیت های گرمایی در واحد مول (آنهم برای گاز ایده آل) رابطه ساده زیر را بدست می آوریم:

$$c_p = c_v + R. \quad (۴۴)$$

برای اینکه نتیجه دیگر رابطه (۳۸) را بفهمیم، این رابطه را به صورت زیر می نویسیم:

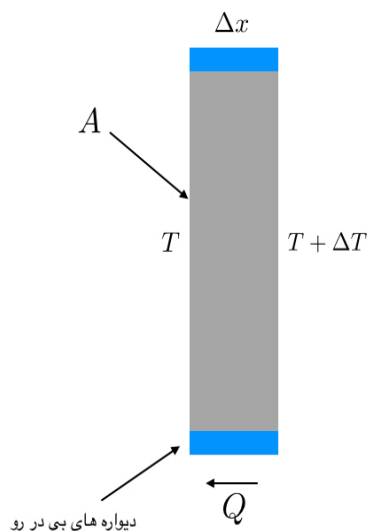
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V} - P. \quad (۴۵)$$

این رابطه نشان می دهد که چگونه یک کمیت که اندازه گیری اش دشوار و دور از دسترس است مثل  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  را می توانیم به کمک اندازه گیری کمیت های دیگر که اندازه گیری شان آسان است مثل ظرفیت های گرمایی، بسنجیم.

## ۲.۵ انتقال حرارت

رابطه گرما و دما را از جهت دیگر نیز می توانیم بررسی کنیم. اختلاف دما بین جسم گرم و جسم سرد چقدر باشد تا منجر به انتقال گرما به مقدار مشخص شود؟. این سوال را می بایست به صورت دقیق طرح کنیم. یک تیغه استوانه ای شکل با سطح مقطع  $A$  و ضخامت  $\Delta x$  در نظر می گیریم. بین دو سطح مقطع آن اختلاف دمایی به اندازه  $\Delta T$  ایجاد می کنیم. این اختلاف دما را در طول زمان ثابت نگاه می داریم. به عبارت دیگر سطوح جانبی استوانه مطابق شکل (۲.۵) به دو منبع گرمایی با دمای ثابت متصل هستند. سطوح جانبی استوانه را کاملاً عایق می کنیم تا هیچ گونه گرمایی از این سطوح هدر نرود. تحت این شرایط گرما از سطح گرم به سطح سرد انتقال پیدا می کند. می توانیم این گرما را اندازه بگیریم. طبیعی است که هر چه سطح مقطع استوانه بیشتر باشد و یا هرچه زمان بیشتری صبر کنیم مقدار گرمای انتقال داده شده بیشتر است. بنابراین کمیت زیر را اندازه می گیریم  $\frac{Q}{A\Delta t}$  که در آن  $\Delta t$  مدت زمان آزمایش است. آزمایش نشان می دهد که این کمیت متناسب است با شیب تغییرات دما بین دو سطح مقطع استوانه یعنی:

$$\frac{Q}{A\Delta t} \propto \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (۴۶)$$



شکل ۱۲: آزمایش اندازه گیری ضریب انتقال حرارت برای یک ماده.

این ضریب تناسب تنها به نوع ماده ای که اختلاف دما در آن ایجاد شده بستگی دارد و ضریب انتقال حرارتی آن ماده نام دارد. این ضریب را

با  $K$  نشان می دهیم. واحد ضریب انتقال حرارت عبارت است از:  $\frac{Joule}{Kelvin\ meter\ second}$ . بنابراین

$$\frac{Q}{A\Delta t} = -K \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (47)$$

و یا

$$\frac{dQ}{A dt} = -K \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (48)$$

علامت منفی به این دلیل به کار برده شده است که گرما در جهت عکس شیب دما و از جسم گرم به جسم سرد جریان پیدا می کند. این رابطه را می توان به صورت کلی تر و برای جریان گرما در سه بعد نوشت: برای این منظور بردار چگالی جریان گرمای  $\mathbf{J}_Q$  را به صورت زیر تعریف می کنیم.

هرگاه یک سطح کوچک  $dA$  را در نظر بگیریم، مقدار حرارتی که در واحد زمان از این سطح می گذرد برابر است با:

$$dQ \equiv \mathbf{J}_Q \cdot dA.$$

تعمیم رابطه (۴۸) به سه بعد عبارت خواهد بود از:

$$\mathbf{J}_Q = -K\nabla T. \quad (۴۹)$$

## ۶ تحول بی در روی یک گاز ایده آل

گاز ایده آل یعنی گازی که معادله حالت اش  $PV = nRT$  است و انرژی داخلی اش تنها تابعی از دماست یعنی  $U = U(T)$ . گاز ایده آل تقریب خیلی خوبی از همه گازها در شرایط معمول یعنی فشارهای نه خیلی زیاد و دماهای نه خیلی کم یا خیلی زیاد است. وقتی که فشار یا چگالی آنقدر زیاد باشد که مولکولهای گاز یک دیگر را ببینند و برهم کنش کنند یا وقتی که دما آنقدر کم باشد که سرعت کم مولکولها باعث پهن شدن طول موج دوبروی آنها شود و آثار کوانتومی در گاز بروز کند، گاز دیگر ایده آل نیست ولی در غیراین صورت خیلی از گازها را با تقریب خوب می توان گاز ایده آل در نظر گرفت. تازه آن وقت هم می توان اثرات برهم کنش ها را به صورت اختلالی در گاز ایده آل در نظر گرفت و تقریب های بهتری برای مطالعه گازی که دیگر ایده آل نیست بدست آورد. هر چه که هست، نشان می دهد که گاز ایده آل را می بایست به شیوه های گوناگون مطالعه کرد و آن را فهمید تا بتوانیم از این طریق گازهای واقعی را نیز بهتر بفهمیم. به همین دلیل در این بخش به این سوال مهم می پردازیم که یک گاز ایده آل اگر تحول بی دررو انجام دهد مختصات ترمودینامیکی اش یعنی حجم، دما و فشارش چگونه تغییر می کنند. این که چرا به این تحول علاقه داریم یکی از دلایلش این است که خیلی از اوقات تحول یک گاز چنان سریع است که هیچ فرصتی برای مبادله گرما با بیرون از خود پیدا نمی کند و تحولش عملاً بی درروست اگرچه با هیچ دیواره بی در رویی احاطه نشده است. مثلاً وقتی صوت به صورت یک موج در هوا دیگر منتشر می شود، در هر ناحیه ای از هوا تغییرات چگالی چنان سریع است که هیچ گرمایی به آن ناحیه وارد یا خارج نمی شود. برای چنین تحولاتی است که به تحول بی در روی یک گاز و مسیر آن روی سطح حالت علاقمندیم. البته باید قید کنیم که این تحول انقدر سریع نیست که گاز را دچار تلاطم کند و آن را از سطحی که نشان دهنده حالت های تعادلی است دور کند. برای چنین تحولی می توانیم از قانون اول ترمودینامیک استفاده کنیم و بنویسیم:

$$dQ = dU + PdV \quad \longrightarrow \quad dQ = C_V dT + PdV. \quad (۵۰)$$

اما همین رابطه را به شکل دیگری نیز می توان نوشت:

$$dQ = dU + d(PV) - VdP \quad \longrightarrow \quad dQ = dH - VdP = C_P dT - VdP. \quad (۵۱)$$

اگر تحول بی در رو باشد سمت چپ هر دو عبارت فوق برابر با صفر خواهد بود و در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$\begin{aligned} C_V dT &= -PdV \\ C_P dT &= VdP \end{aligned} \quad (52)$$

با تقسیم این دو رابطه بر هم بدست می آوریم:

$$-\frac{V dP}{P dV} = \frac{C_V}{C_P} = \gamma \quad (53)$$

و یا

$$VdP + \gamma PdV = 0 \quad (54)$$

این رابطه برای هرگازی درست است زیرا از خصوصیات گاز ایده آل استفاده نکرده ایم. برای گاز ایده آل  $\gamma$  یک ضریب ثابت است و در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$d(PV^\gamma) = 0 \quad (55)$$

که به معنای این است که برای یک گاز ایده آل روابط زیر برقرارند:

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma, \quad (56)$$

و یا

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad (57)$$

و یا

$$P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma. \quad (58)$$

از این استفاده می کنیم که

$$dT = nR(VdP + PdV)$$

و اینکه هر دو نوع ظرفیت گرمایی کمیت هایی ثابت اند که فقط به دما بستگی دارند. بنابراین به نتیجه زیر می رسم:

(۵۹)

...

در اینجا بحث ما درباره قانون اول ترمودینامیک به پایان می رسد. تاکنون دو قانون مهم از ترمودینامیک را بیان کرده ایم: قانون صفرم که ما را قادر می کند مفهوم همدمایی و در نهایت دما را تعریف کنیم و قانون اول که گرما را به طور دقیق به عنوان نوعی از انرژی معرفی می کند که قانون بقای انرژی بر آن حاکم است. کار به گرما تبدیل می شود و بالعکس گرما به کار تبدیل می شود، و هر دو نیز به انرژی داخلی یک دستگاه تبدیل می شوند. گرما یک سیال نیست، بلکه گرما نوعی انرژی است که از جسم گرم به جسم سرد منتقل می شود. اما بزودی معلوم شد که چیزی در این میان کم است. این موضوعی است که در فصل بعد به آن می پردازیم:

« ... به این طریق دانش ترمودینامیک بوجود آمد و دانشمندان از دارا بودن چنین وسیله پر قدرتی شادمان گشتند. اما طولی نکشید که ملاحظه کردند یکی از چرخ های اساسی این دستگاه کم است. در واقع اصل بقای انرژی اعلام می داشت که گرچه انرژی از لحاظ شکل و صورت ظاهر تغییر می کند، اما از لحاظ کمیت همواره یکی است. آنگاه فیزیکدان ها چنین استدلال کردند: فرض کنیم یک کاسه آب گرم و یک کاسه آب سرد برداریم و با هم مخلوط کنیم. آب گرم انرژی بیشتر و آب سرد انرژی کمتر دارد. اصل بقای انرژی به ما چنین می فهماند که باید حرارت چنان توزیع شود که مجموع این دو مقدار انرژی ثابت بماند. از نظر قانون بقای انرژی امکان پذیر است که ثابت ماندن انرژی به وسیله انتقال مقداری انرژی از آب سرد به آب گرم انجام پذیرد، یعنی آب سرد سردتر شود و آب گرم گرم تر. پس چگونه است که هرگز چنین نمودی مشاهده نمی شود؟ مسلماً اصل بقای انرژی وسیله بسیار خوبی است اما چیزی کم دارد، مثلاً علامت خاصی که بیان کند انتقال انرژی همواره در جهت معینی انجام می گیرد و در جهت دیگر ممکن نیست. مدت ها بود که این علامت خاص وجود داشت ولی در زیر غبار فراموشی گم شده بود. این علامت اصل کارنو بود فقط یک ربع قرن پس از او ویلیام تامسون<sup>۱۴</sup> و رودلف کلازیوس<sup>۱۵</sup> با هیجان بسیار آن را کشف کردند و گرد و خاکی را که در اطراف آن بود زدودند و سطح درخشانش را هویدا کردند. ... »<sup>۱۶</sup>

<sup>۱۴</sup>William Thompson

<sup>۱۵</sup>Clausius Rudolph

<sup>۱۶</sup>برگرفته از کتاب تاریخ علم نوشته پیر روسو، ترجمه حسن صفاری، انتشارات امیر کبیر