

فصل ۱

انرژی

در این فصل ما خیال داریم روی مفاهیم کلیدی فیزیک حرارت، یعنی انرژی، متمرکز شویم. چه اتفاقی می افتد وقتی انرژی از یک شکلی به شکل دیگر تغییر داده می شود؟ چه مقدار کار می توان از یک کمیت گرمایی استخراج کرد؟ اینها سوالات کلیدی هستند که باید پاسخ داده شوند. در این فصل قانون اول ترمودینامیک را معرفی خواهیم کرد. قبل از بررسی قانون اول، چند مفهوم اضافی معرفی خواهد شد.

در ترمودینامیک سیستم را به عنوان بخشی از دنیا تعریف می کنیم که قصد مطالعه آنرا داریم. قسمت باقیمانده دنیا که سیستم را احاطه کرده است محیط نامیده می شود. یک سیستم وقتی در تعادل گرمایی است که کمیتها مشاهده پذیر ماکروسکوپی (مانند فشار، دما، حجم و انرژی داخلی) با زمان تغییر نکنند. به این کمیتها مشاهده پذیر، متغیرهای حالت سیستم یا متغیرهای ترمودینامیکی سیستم گفته می شود. تابع حالت سیستم تابعی از متغیرهای ترمودینامیکی سیستم است که یک مقدار خوش تعریف برای هر حالت تعادلی سیستم دارد.

فرض کنید حالت یک سیستم بوسیله متغیرهای $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$ و تابع $f(\mathbf{x})$ توصیف می شود. اگر پارامترهای سیستم از \mathbf{x}_i به \mathbf{x}_f تغییر کنند و تغییر در تابع حالت بصورت

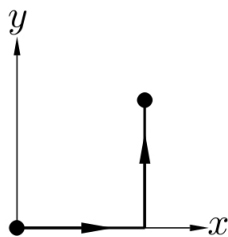
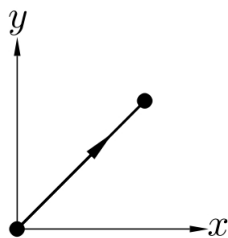
$$\Delta f = \int_{\mathbf{x}_i}^{\mathbf{x}_f} df = f(\mathbf{x}_f) - f(\mathbf{x}_i)$$

باشد. به این صورت از نقطه نظر ریاضی توضیح داده می شود که انتگرال بالا فقط به نقاط ابتدایی \mathbf{x}_i و انتهایی \mathbf{x}_f بستگی دارد و مستقل از هر مسیر انتگرالگیری بین دو نقطه \mathbf{x}_i و \mathbf{x}_f است. در چنین شرایطی کمیت df یک دیفرانسیل کامل است و $f(\mathbf{x})$ تابع حالتی از سیستم است. در مقابل کمیتی که بوسیله دیفرانسیل غیر کامل توصیف می شود (یعنی انتگرال تغییرات آن بین هر دو نقطه به مسیر انتگرالگیری بستگی داشته باشد) یک تابع حالت نیست.

مثال ۱: سیستمی با دو متغیر x و y و تابع حالت $f(x, y) = xy$ دارای دیفرانسیلی df بصورت زیر است،

$$\begin{aligned} df &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \\ &= ydx + xdy \end{aligned}$$

مقدار تغییرات تابع حالت را به ازای مسیرهای زیر بدست آوردید. الف) اگر (x, y) روی خط $y = x$ از نقطه $(0, 0)$ به نقطه $(1, 1)$ تغییر کند. ب) اگر (x, y) روی محور x از نقطه $(0, 0)$ به نقطه $(1, 0)$ تغییر کند و بعد موازی با محور y از نقطه $(1, 0)$ به نقطه $(1, 1)$ تغییر کند.



(الف)

$$\Delta f = \int_{(0,0)}^{(1,1)} df = \int_{(0,0)}^{(1,1)} (ydx + xdy)$$

اگر $y = x$ بنابراین $dy = dx$

$$\Delta f = \int_0^1 (xdx + xdx) = 2 \int_0^1 (xdx) = 1$$

(ب)

$$\begin{aligned} \Delta f &= \int_{(0,0)}^{(1,0)} df + \int_{(1,0)}^{(1,1)} df \\ &= \int_{(0,0)}^{(1,0)} (ydx + xdy) + \int_{(1,0)}^{(1,1)} (ydx + xdy) \end{aligned}$$

در روی محور $y = 0$ از نقطه $(0,0)$ به نقطه $(1,0)$ جابجا می‌شویم. یعنی $dy = 0$ و $0 \leq x \leq 1$ است،

$$\int_{(0,0)}^{(1,0)} (ydx + xdy) = 0$$

در روی محور $x = 1$ از نقطه $(1,0)$ به نقطه $(1,1)$ جابجا می‌شویم. یعنی $dx = 0$ و $0 \leq y \leq 1$ است،

$$\int_{(1,0)}^{(1,1)} (ydx + xdy) = \int_0^1 dy = 1$$

مشخص می‌شود که Δf به مسیر انتگرالگیری بستگی ندارد. بنابراین df یک دیفرانسیل کامل است و $f(x, y)$ یک تابع حالت است.مثال ۲: سیستمی با دو متغیر x و y و تابع حالت $g(x, y)$ دارای دیفرانسیلی بصورت زیر است،

$$\bar{d}g = ydx$$

مقدار تغییرات تابع حالت را به ازای مسیرهای زیر بدست آورید. الف) اگر (x, y) روی خط $y = x$ از نقطه $(0,0)$ به نقطه $(1,1)$ تغییر کند. ب) اگر (x, y) روی محور x از نقطه $(0,0)$ به نقطه $(1,0)$ تغییر کند و بعد موازی با محور y از نقطه $(1,0)$ به نقطه $(1,1)$ تغییر کند.

(الف)

$$\Delta g = \int_{(0,0)}^{(1,1)} dg = \int_{(0,0)}^{(1,1)} y dx.$$

اگر $y = x$ بنابراین $dy = dx$

$$\Delta g = \int_0^1 (x dx) = \frac{1}{2}.$$

(ب)

$$\begin{aligned} \Delta g &= \int_{(0,0)}^{(1,0)} dg + \int_{(1,0)}^{(1,1)} dg \\ &= \int_{(0,0)}^{(1,0)} y dx + \int_{(1,0)}^{(1,1)} y dx \end{aligned}$$

در روی محور $y = 0$ از نقطه $(0,0)$ به نقطه $(1,0)$ جابجا می‌شویم. یعنی $dy = 0$ و $0 \leq x \leq 1$ است،

$$\int_{(0,0)}^{(1,0)} y dx = 0.$$

در روی محور $x = 1$ از نقطه $(1,0)$ به نقطه $(1,1)$ جابجا می‌شویم. یعنی $dx = 0$ و $0 \leq y \leq 1$ است،

$$\int_{(1,0)}^{(1,1)} y dx = 0.$$

مشخص می‌شود که Δg به مسیر انتگرالگیری بستگی دارد. بنابراین dg یک دیفرانسیل ناکامل است و $g(x,y)$ یک تابع حالت نیست.

بطور کلی، اگر سیستمی با دو متغیر x و y و تابع حالت $f = f(x,y)$ دارای دیفرانسیلی df بصورت زیر باشد،

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

وقتی df دیفرانسیل کامل است که شرط زیر برقرار باشد،

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x.$$

تابع حالت سیستم می‌تواند تابعی از هر دو متغیر حجمی (انرژی، حجم مغناطش، جرم و غیره) و شدتی (دما، فشار، میدان مغناطیس، چگالی انرژی و غیره) باشد. بطور کلی معادله‌ی حالت یک گاز می‌تواند شکلی بصورت $f(p, V, T) = 0$ داشته باشد. برای مثال گاز ایده‌آل $f(p, V, T) = pV - Nk_B T = 0$ است.

۱.۱ قانون اول ترمودینامیک

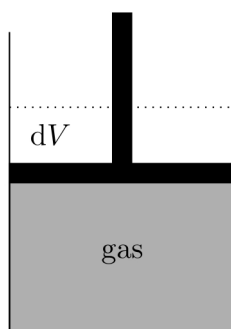
هر سیستم یک انرژی داخلی U دارد که جمع انرژی تمامی درجات آزادی داخل سیستم است. انرژی داخلی یک تابع حالت سیستم است و یک مقدار خوش تعریف برای هر حالت تعادلی سیستم دارد. می‌توان انرژی داخلی سیستم را بوسیله گرم کردن سیستم یا بوسیله انجام کار روی سیستم تغییر داد. گرما Q و کار W توابع حالت سیستم نیستند چون به نحوی انتقال (یا دریافت) انرژی به (یا از) سیستم مربوط می‌شوند. تغییر در انرژی داخلی سیستم را می‌توان بصورت

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

نوشت. بطور قراردادی ΔQ مثبت است وقتی گرما به سیستم اعمال شود و ΔQ منفی است وقتی گرما از سیستم استخراج شود. همچنین ΔW مثبت است وقتی محیط کار روی سیستم انجام می‌شود و ΔW منفی است وقتی سیستم کار روی محیط انجام می‌دهد. برای یک تغییر دینامیکی معادله‌ی $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ را بصورت

$$dU = \delta Q + \delta W$$

داده می‌شود که δQ و δW دینامیک‌های ناکامل هستند.



برای یک سیستم ترمودینامیکی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، کار انجام شده بوسیله‌ی فشرده کردن یک گاز (در فشار p و حجم V) بوسیله یک پیستون می‌تواند محاسبه می‌شود. طبق تعریف کار $\delta W = F dx$ و فشار $F = pA$ که A مساحت پیستون است و اینکه $Adx = dV$ است. کار انجام شده برابر است با

$$\delta = pdV.$$

چون بطور قراردادی کار روی سیستم مثبت است ($\Delta W > 0$)، مطابق شکل، وقتی حجم سیستم بوسیله عامل محیطی کاهش می‌یابد ($\Delta V < 0$) فشار مخزن افزایش پیدا می‌کند ($\Delta p > 0$) تغییرات کار منفی می‌شود ($\Delta W < 0$). برای این منظور عبارت بالا را در یک منفی ضرب می‌کنیم،

$$\delta = -pdV.$$

۲.۱ ظرفیت گرمایی

از فصول قبل ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت را بصورت زیر تعریف کردیم،

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p.$$

برای سیستم ترمودینامیکی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، می‌توان انرژی داخلی سیستم را (بخاطر قیدی که معادله حالت سیستم اعمال می‌کند) بصورت تابعی از دو متغیر نوشت. یعنی

$$U = U(p, V),$$

$$U = U(p, T),$$

$$U = U(V, T).$$

که بر اثر تغییر خیلی کوچک متغیرها می توان نوشت

$$dU(p, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV,$$

$$dU(p, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT,$$

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

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک، $dU = \delta Q - p\delta v$ ، تغییرات کوچک گرما بصورت زیر داده می شود

$$\delta Q = dU + p dV$$

که برای dU های مختلف داریم

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV \quad (1.1)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + p dV \quad (2.1)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (3.1)$$

در معادله (۲.۱)، باید نهایتاً dV را بصورت دیفرانسیلهای dp و dT نوشت. برای این منظور از معادله حالت سیستم استفاده می کنیم. برای $V = V(p, T)$ و تغییرات کوچک متغیرها می توان نوشت

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT. \quad (4.1)$$

با جایگزینی dV در معادله (۲.۱) داریم

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT. \quad (5.1)$$

در دو عبارت (۲.۱) و (۵.۱) می توان تغییرات گرما، δQ ، را نسبت به دما، dT ، بررسی کنیم،

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}$$

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \frac{dp}{dT} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

اگر عبارت اول در معادله بالا را در حجم ثابت بررسی کنیم (بنابراین $dV/dT = 0$) و عبارت دوم را در فشار ثابت بررسی می کنیم (بنابراین $dp/dT = 0$).

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

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

بدین ترتیب ظرفیت گرمایی در حجم و فشار ثابت بصورت زیر داده می شود،

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (6.1)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]. \quad (7.1)$$

شکل دیگر از ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، برای این منظور تغییرات گرما را از عبارت (۲.۱) در نظر می‌گیریم،

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

چون نیاز به تغییرات فشار است، تغییرات dV را می‌توان مطابق قدمهای قبلی از معادله (۴.۱) بصورت زیر نوشت،

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT.$$

از تلفیق دو عبارت بالا تغییرات گرما بصورت زیر داده می‌شود،

$$dQ = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \right\} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dp.$$

در فشار ثابت ($dp/dT = 0$) ظرفیت گرمایی بصورت زیر داده می‌شود،

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]. \quad (۸.۱)$$

• اگر دو رابطه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت یعنی

$$C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

را مقایسه کنیم. اتحاد زیر را داریم

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

• اگر دو رابطه ظرفیت گرمایی در فشار (۸.۱) و حجم (۶.۱) ثابت یعنی

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

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

را مقایسه کنیم داریم

$$C_p = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \quad (۹.۱)$$

• در ظرفیت گرمایی فشار ثابت

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

می‌توان با توجه به ثابت بودن فشار آنرا بصورت زیر نوشت

$$C_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right)_p$$

که $H = U + PV$ یک پتانسیل ترمودینامیکی است که آنتالپی نامیده می‌شود. بنابراین

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10.1)$$

• در اینجا شاخص یا فاکتور بی‌دررویی (Adiabatic Index) را بصورت زیر تعریف می‌کنیم،

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (11.1)$$

با استفاده از معادله‌های (۶.۱) و (۹.۱) داریم،

$$\gamma = 1 + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \quad (12.1)$$

مثال ۳: برای یک گاز ایده‌آل با انرژی داخلی $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ و معادله حالت $pV = Nk_B T$ ، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و فاکتور بی‌دررویی را بدست آورید. با استفاده از معادله (۶.۱)، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت بصورت زیر داده می‌شود،

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

با استفاده از معادله (۹.۱)، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت بصورت زیر داده می‌شود،

$$C_p = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = \frac{3}{2} Nk_B + \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{Nk_B T}{p} \right)_p [0 + p] = \frac{5}{2} Nk_B$$

نهایتاً فاکتور بی‌دررویی برابر است با

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$