

فصل ۱

فرایندهای هم دما و بی دررو

در این فصل ما برخی از خواص مربوط به گازها مانند انبساط همدم (isothermal) و انبساط بدون شارش گرما (adiabatic) را بررسی خواهیم کرد. این نتایج فرض می کنند که انبساط گازها برگشت پذیر هستند و بنابراین بخش اول این فصل، مفهوم کلیدی برگشت پذیری را بررسی می کند. این امر برای بحث ما در مورد آنتروپی در فصل های بعدی مهم خواهد بود.

۱.۱ برگشت پذیری

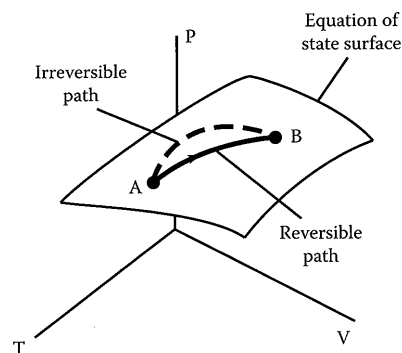
وقتی یک جسم در تعادل گرمایی است، متغیرهای ترمودینامیکی مستقل از یکدیگر نیستند و توسط معادله حالت سیستم به یکدیگر مقید هستند. برای مثال در یک سیستم ترمودینامیکی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، ارتباط بین متغیرها توسط معادله حالت بصورت $f(p, V, T) = 0$ داده می شود. در این معادله دو متغیر از سه متغیر مستقل باقی می ماند. یعنی می توان از معادله $f(p, V, T) = 0$ هر یک از حالت های زیر

$$p = p(V, T)$$

$$V = V(T, p)$$

$$T = T(p, V)$$

را بدست آورد. مطابق شکل زیر معادله حالت را می توان توسط سطحی (Equation of state surface) در فضای متغیرهای ترمودینامیکی نشان داد.



تمامی حالت‌های تعادلی فقط در روی سطح وجود دارند. همچنین تابع حالت $f(p, V, T)$ بجز نواحی خاصی تابعی پیوسته و مشتق‌پذیر است. یک تغییر در شرایط محیط، حالت تعادلی سیستم را تغییر خواهد داد. اینگونه تغییرها، که موجب تغییر حالت سیستم می‌شود، فرایند ترمودینامیکی گفته می‌شود. در یک فرایند ترمودینامیکی حالت‌های اولیه و حالت‌های نهایی، حالت‌های تعادلی هستند. اگر فرایند به اندازه کافی آهسته باشد، سیستم در طی فرایند در حالت تعادل باقی می‌ماند. به این گونه فرایندها مسیرهای برگشت‌پذیر (Reversible path) گفته می‌شود که می‌توان مطابق شکل توسط مسیری پیوسته بر روی سطح معادله حالت نشان داد. یعنی اگر عامل خارجی معکوس شود فرایند در جهت عکس دنبال خواهد شد. یک فرایند یا مسیر برگشت ناپذیر (Irreversible path) توسط یک خط‌چین بین دو نقطه تعادلی نشان داده شده است که اگر چه حالت‌های ابتدایی و نهایی روی سطح معادله حالت قرار دارند ولی مسیر فرایند آن بر روی سطح معادله حالت قرار ندارد. برای مثال اگر دیواره متحرک ظرف گاز را به آهستگی جابجا کنیم، فرایند انبساط گاز برگشت‌پذیر است و برعکس اگر دیواره متحرک را بطور ناگهانی جابجا کنیم، فرایند انبساط گاز برگشت‌پذیر نیست. در هر دو فرایند انبساط گاز حالت ابتدایی و نهایی حالت‌های تعادلی هستند و در روی سطح معادله حالت قرار دارند.

در یک سیستم ترمودینامیکی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، بطور کلی فرایندهایی که بطور متداول با آنها روبرو می‌شویم عبارتند از

- فرایند هم دما ($\Delta T = 0$)
- فرایند هم فشار ($\Delta p = 0$)
- فرایند هم حجم ($\Delta V = 0$)
- فرایند بی‌دررو ($\Delta Q = 0$)

۲.۱ فرایند هم دما

در یک فرایند هم دما (Isothermal) تغییرات دما برابر صفر است، ($\Delta T = 0$). برای یک سیستم ترمودینامیکی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) می‌توان انرژی داخلی سیستم را بصورت تابعی از دو متغیر حجم و دما بیان کرد

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

که برای تغییرات کوچک متغیرهای ترمودینامیکی می‌توان نوشت،

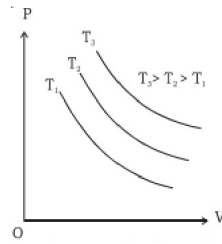
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک، تغییرات دیفرانسیلی گرما بصورت زیر داده می‌شود،

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

از آنجایی که در یک فرایند هم دما $dT = 0$ است، بنابراین

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (1.1)$$



شکل ۱.۱: نمودارهای هم دمای گاز ایده‌آل در صفحه $p - V$ ، هر نمودار مکان هندسی نقاطی است که در طول آن دما مقدار ثابتی دارد. در نمودار منحنی‌های با دمای بالا و پایین مشخص شده است.

مثال ۱: برای یک گاز ایده‌آل با معادله حالت $pV = Nk_B T$ و انرژی داخلی $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ ، تغییرات گرما به ازای تغییر حجم از V_0 به V_1 را بدست آورید. مطابق رابطه (۱.۱) و با توجه به اینکه انرژی داخلی مستقل از حجم است (یعنی $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$) داریم،

$$dQ = [0 + p] dV = \frac{Nk_B T}{V} dV. \quad (2.1)$$

با توجه به اینکه دما ثابت است، تغییرات گرما به ازای تغییر حجم از V_0 به V_1 برابر است با

$$\Delta Q = Nk_B T \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right).$$

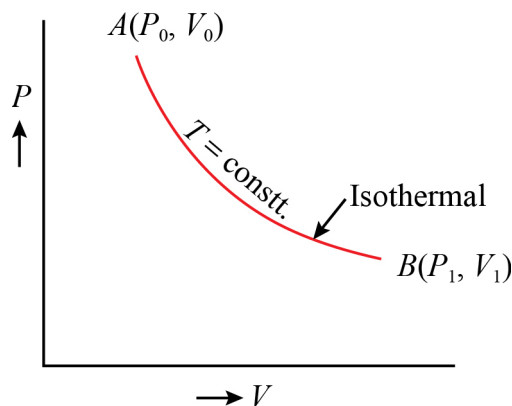
حالا اگر در روی نمودار هم دمای پایین از نقطه A به طرف نقطه B حرکت کنیم ($V_0 < V_1$). مقدار تغییرات گرما برابر است با

$$\Delta Q_{A \rightarrow B} = Nk_B T \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) > 0.$$

مقدار $\Delta Q > 0$ نشان می‌دهد در این فرایند هم دما سیستم از محیط گرما دریافت می‌کند. همچنین اگر در روی نمودار از نقطه B به طرف نقطه A حرکت کنیم. مقدار تغییرات گرما برابر است با

$$\Delta Q_{B \rightarrow A} = Nk_B T \ln \left(\frac{V_0}{V_1} \right) < 0.$$

مقدار $\Delta Q < 0$ نشان می‌دهد در این فرایند هم دما سیستم گرما از دست می‌دهد.



۳.۱ فرایند بی‌دررو

در یک فرایند بی‌دررو سیستم تحت بررسی عایق‌بندی می‌شود، بطوریکه شماره گرمایی از سیستم به محیط و از محیط به سیستم منتقل نشود. یعنی

$$\Delta Q = 0 \text{ یا } dQ = 0$$

برای یک سیستم ترمودینامیکی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) می‌توان انرژی داخلی سیستم را بصورت تابعی از دو متغیر نوشت

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

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

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

که برای تغییرات کوچک متغیرهای ترمودینامیکی می‌توان 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، $dU = dQ - pdV$ ، تغییرات کوچک گرما بصورت زیر داده می‌شود،

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

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

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

از آنجایی که در یک فرایند بی‌دررو $dQ = 0$ است، بنابراین

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV$$

$$0 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT$$

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

چون $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ و $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ پس

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV \quad (۳.۱)$$

$$0 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp + C_p dT \quad (۴.۱)$$

$$0 = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (۵.۱)$$

مثال ۲: برای یک گاز ایده‌آل با معادله حالت $pV = Nk_B T$ و انرژی داخلی $U = \frac{5}{2} Nk_B T$ ، درستی روابط زیر را در یک فرایند بی‌دررو بررسی کنید،

$$TV^{\gamma-1} = \text{ثابت}$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{ثابت}$$

$$pV^\gamma = \text{ثابت}$$

• در یک گاز ایده‌آل روابط زیر برقرار است،

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} Nk_B, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

همچنین از فصل قبل می‌دانیم، $C_p - C_V = Nk_B$ ، اگر طرفین آنرا بر C_V تقسیم کنیم

$$\frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{Nk_B}{C_V} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{Nk_B}{C_V} \Rightarrow C_V = \frac{Nk_B}{\gamma - 1}$$

بدین ترتیب رابطه (۵.۱) را بصورت

$$\left(\frac{Nk_B}{\gamma - 1} \right) dT = - \left[0 + \frac{Nk_B T}{V} \right] dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

باز نویسی می‌کنیم. با انتگرالگیری از رابطه نهایی داریم،

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = -\ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{ثابت}$$

• در یک گاز ایده‌آل روابط زیر برقرار است،

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} Nk_B, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

همچنین از فصل قبل می‌دانیم، $C_p - C_V = Nk_B$ ، اگر طرفین آنرا بر C_p تقسیم کنیم

$$\frac{C_p - C_V}{C_p} = \frac{Nk_B}{C_p} \Rightarrow \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \frac{Nk_B}{C_p} \Rightarrow C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} Nk_B$$

بدین ترتیب رابطه (۴.۱) را بصورت

$$\left[0 - \frac{Nk_B T}{p} \right] dp = -\frac{\gamma}{\gamma - 1} Nk_B dT \Rightarrow (\gamma - 1) \frac{dp}{p} = \gamma \frac{dT}{T}$$

باز نویسی می‌کنیم. با انتگرالگیری از رابطه نهایی داریم،

$$\gamma \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \Rightarrow \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^\gamma = \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T^\gamma p^{1-\gamma} = T_0^\gamma p_0^{1-\gamma} = \text{ثابت}$$

• در یک گاز ایده‌آل روابط زیر برقرار است،

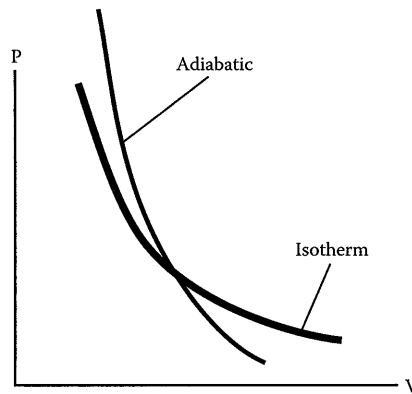
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \frac{5}{2} V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = \frac{5}{2} p, \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

در ادامه رابطه (۳.۱) را بصورت

$$\frac{3}{2}Vdp = -\frac{5}{2}pdV \Rightarrow \frac{3}{2}Vdp = -\frac{5}{2}pdV \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{5}{3}\frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\gamma\frac{dV}{V}$$

بازنویسی می‌کنیم. با انتگرالگیری از رابطه نهایی داریم،

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\gamma \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^\gamma \Rightarrow pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = \text{ثابت}$$



شکل ۲.۱: منحنی‌های بی دررو و هم دما بطور همزمان در یک نمودار $p - V$ نمایش داده شده‌اند. منحنی بی دررو مکان هندسی نقاطی است که در آن هر نقطه (p, V) روی منحنی دارای pV^γ ثابتی است. منحنی بی دررو نسبت به منحنی هم دما شیب تندتری دارد.

۴.۱ اتمسفر هم دما و اتمسفر بی دررو

فشار هیدرواستاتیکی یک لایه نازک اتمسفر به ضخامت dz و چگالی ρ بوسیله رابطه‌ی

$$dp = -\rho g dz$$

داده می‌شود. چون $p = nk_B T$ و $\rho = nm$ که m جرم یک مولکول است، می‌توان چگالی را بصورت

$$\rho = \frac{mp}{k_B T}$$

نشان داد. بنابراین

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{m g p}{k_B T} \quad (۶.۱)$$

• فرایند هم دما (ثابت T)

$$\frac{dp}{p} = -\frac{m g}{k_B T} dz \Rightarrow p(z) = p_0 e^{-\frac{m g z}{k_B T}}$$

● فرایند بی‌دررو (ثابت $T^\gamma p^{1-\gamma}$)

$$d [T^\gamma p^{1-\gamma}] = 0 \Rightarrow \gamma T^{\gamma-1} p^{1-\gamma} dT + (1-\gamma) T^\gamma p^{-\gamma} dp = 0$$

اگر طرفین رابطه بالا را بر $T^\gamma p^{1-\gamma}$ تقسیم کنیم، داریم

$$\gamma \frac{dT}{T} + (1-\gamma) \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{dT}{T}$$

اگر معادله بالا را با معادله (۶.۱) تلفیق کنیم، داریم

$$-\frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{dT}{T} = -\frac{mg}{k_B T} dz \Rightarrow \frac{dT}{dz} = \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{mg}{k_B}$$

دانشگاه قم

مظفری