

فرایندهای ترمودینامیکی و قانون کار بیشینه

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۰ آبان ۱۴۰۳

۱ مقدمه

از نظر تاریخی ترمودینامیک را می توان علم تبادلات گرما و کار نامید. دریافت این که گرما سیالی نیست که از جسمی به جسم دیگر جریان یابد، یکی از نقاط اوج تلاش فکری دانشمندان برای غلبه بر دریافت های کهن و اینرسی عظیمی بوده است که در برابر تصحیح این دریافت های کهن مقاومت می کرده است. امروزه می دانیم که گرما چیزی نیست جز مبادله انرژی و هر جسمی و هر دستگاهی نوعی انرژی داخلی دارد و قانون بقای انرژی که از زمان نیوتن و لایب نیتز حاکم بر تبادلات سیستم های کم-ذره ای بوده است، بر تبادلات سیستم های بزرگ نیز حاکم است. یعنی برای هر دستگاهی هر چقدر هم که پیچیده باشد، قانون زیر حاکم است

$$\Delta U = Q + W \quad (1)$$

که در آن U انرژی داخلی آن دستگاه، Q گرمای داده شده به آن و W کار انجام شده بر آن دستگاه است. چنانچه منظور ما کار انجام شده توسط دستگاه بر محیط بیرون باشد، آنگاه این رابطه را به صورت زیر می نویسیم:

$$\Delta U = Q - W. \quad (2)$$

بدیهی است که هر فرآیندی می بایست قانون بقای انرژی را به صورت بالا رعایت کند. اما موضوع و سوال مهم ترمودینامیک این است که آیا هر فرآیندی که قانون بقای انرژی را رعایت کند الزاماً امکان پذیر است؟ و موفقیت بزرگ ترمودینامیک نیز این است که پاسخ دقیقی برای این سوال

فراهم می کند. ترمودینامیک به ما این امکان را می دهد که بگوییم از میان همه فرایندهایی که قانون بقای انرژی و دیگر قوانین بقا را رعایت می کنند کدام ها امکان پذیرند. به عنوان مثال می توانیم بررسی کنیم که آیا با انرژی عظیمی که هر روزه از خورشید به ما می رسد می توانیم کارخانه ها را به کار اندازیم؟ از انرژی امواج دریا چطور؟ آیا می توانیم همه گرمایی را که در یک محفظه شامل بخار داغ وجود دارد به کار تبدیل کنیم و با آن وزنه ای را بلند کنیم یا موتوری را به حرکت اندازیم؟

این فرایندها هیچکدام قانون بقای انرژی را نقض نمی کنند. همین امر و عدم آگاهی بر ترمودینامیک باعث شده که هزاران اختراع در دفاتر ثبت اختراعات بایگانی شوند و خاک بخورند. ترمودینامیک به ما یاد می دهد که از میان این فرایندها کدام یک امکان پذیرند یا اگر امکان پذیرند تا چه حد؟ به این دلیل است که ترمودینامیک یکی از بنیادهای مهم فیزیک کلاسیک و به طور کلی علوم طبیعی است. دستاورد علم ترمودینامیک را می توان به صورت زیر خلاصه کرد، فرایندی امکان پذیر است که در آن

الف: مقدار انرژی کل جهان تغییر نکند، یعنی

$$\Delta U = 0$$

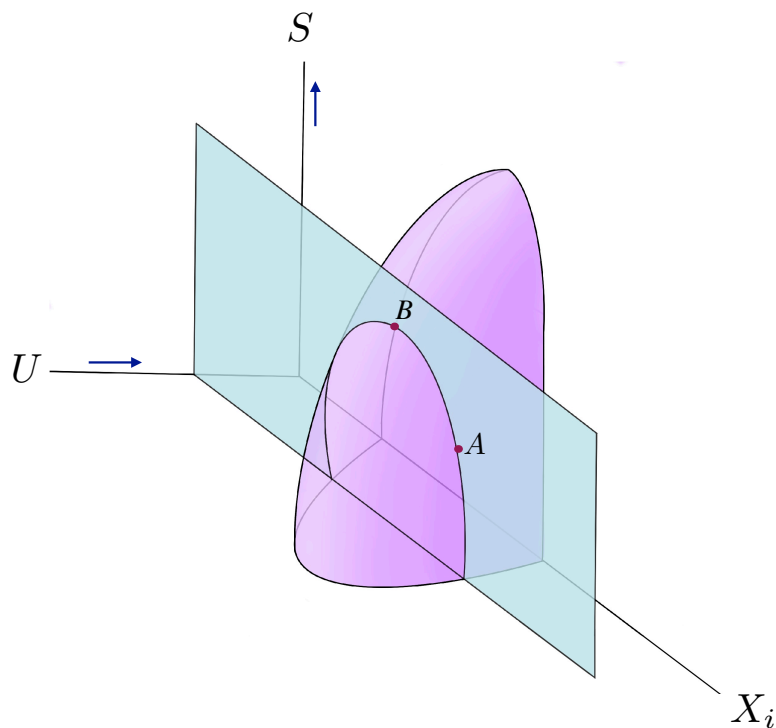
و

ب: آنتروپی کل جهان کاهش نیابد، یعنی

$$\Delta S \geq 0.$$

این دو رابطه تمامی آنچه را که نیاز داریم برای اینکه بگوییم کدام فرایندها امکان پذیر هستند یا نه به ما نشان می دهند. همین دو رابطه به ما می گویند که چه مقدار از گرما را می توانیم به کار تبدیل کنیم. هم چنین پاسخ بسیاری سوالات دیگر را در مورد پدیده های طبیعی یا صنعتی می توانیم با تجزیه و تحلیل این روابط بیابیم. برای فهم این محدودیت ها نیز به چیزی جز اصول موضوعه ای که در درس اول با آن ها آشنا شدیم نیازی نداریم. در این درس نخست با مطالعه چند مثال نشان می دهیم که اصل موضوع افزایش آنتروپی چگونه این فرایندها را محدود می کند. سپس به اثبات یک قضیه کلی در مورد استخراج کار می پردازیم.

اما قبل از مطالعه این مثال ها اصل کلی ای را که در زمینه تمام این مثال ها و همچنین کل این درس وجود دارد بیان می کنیم. می دانیم که یک سیستم ساده یا مرکب (شامل سیستم مورد علاقه ما و محیط) که ممکن است از چندین زیر سیستم تشکیل شده باشد، نهایتاً با یک تابع آنتروپی و یک انرژی کل و متغیرهای متعدد دیگر که آنها را با $\{X_1, \dots, X_r\}$ نشان می دهیم، مشخص می شود. به صورت شماتیک، تابع آنتروپی کل این سیستم مرکب، شکلی شبیه به (۱) دارد.



شکل ۱: تابع آنتروپی به صورت شماتیک. فرآیند $A \rightarrow B$ از نظر ترمودینامیکی ممکن و فرآیند $B \rightarrow A$ غیر ممکن است. هر دو فرآیند قانون بقای انرژی را رعایت می کنند.

البته این شکل فوق العاده ساده سازی شده و برای سیستم های مختلف می تواند شکل های پیچیده و غیر قابل ترسیمی داشته باشد. در این جا فقط برای بیان این اصل کلی از آن استفاده می کنیم: تمام فرایندهایی که در این سیستم مرکب صورت می گیرند روی صفحه انرژی ثابت رخ می دهند. اما از میان این فرایندها آنهایی امکان پذیرند که آنتروپی را افزایش دهند. بنابراین فرآیند $A \rightarrow B$ از نظر ترمودینامیکی ممکن و فرآیند $B \rightarrow A$ غیر ممکن است.

برای اینکه شیوه استفاده از این روابط را بیاموزیم، نخست احتیاج به چند تعریف داریم:

۲ فرآیندهای ایستاوار

^۱ فرایند $A \rightarrow B$ لزومی ندارد از همه نقاط روی سطح بگذرد. وقتی چنین اتفاقی می افتد به معنای آن است که فرایند ایستاوار بوده و در همه مراحل از حالت های تعادل عبور کرده است. در واقع این فرایندها، فرایندهایی ایده آل هستند که هیچگاه نمی توان با دقت کامل به آنها رسید اما می توان به آنها نزدیک شد. به عبارت بهتر فرایند ایستاوار یک فرایند در طول زمان نیست بلکه دنباله ای از نقاط تعادلی سیستم است که تقریب خوبی از فرایندی است که در عمل اتفاق می افتد. این تقریب وقتی خوب است که زمان واهلش ^۲ دستگاه ترمودینامیکی نسبت به زمان تغییرات اعمال شده روی سیستم فوق العاده کوتاه باشد.

■ **مثال یک:** اگر پیستونی را در یک محفظه حاوی گاز حرکت دهیم، چگالی گاز در نزدیکی پیستون تغییر می کند ولی در زمان فوق العاده کوتاهی این گرادیان چگالی از بین می رود و گاز به طور یکنواخت در محفظه پخش می شود. زمان واهلش در چنین موردی به اندازه زمانی است که طول می کشد این برآمدگی چگالی ابعاد ظرف را طی کند و بسته به شکل و جنس دیواره ها پس از چند رفت و برگشت محو شده و چگالی یکنواخت شود. از آنجا که این برآمدگی ها با سرعت صوت v_s منتشر می شوند، زمان واهلش برابر است با

$$\tau \sim \frac{l}{v}. \quad (۳)$$

چنانچه پیستون را با سرعت حرکت دهیم، یک فرایند غیرایستاوار بوجود می آید. البته در آزمایشگاه کار خیلی سختی است که چنین فرایندی را ایجاد کنیم، زیرا حرکت دادن پیستون با سرعت بیشتر از صوت دشوار است، اما وقتی که در اثر عبور یک هواپیمای مافوق صوت دیوار صوتی می شکند، در واقع یک فرایند غیرایستاوار در هوا شکل می گیرد.

■ **مثال دو:** ظرف آبی را روی اجاق گازی با شعله کم قرار می دهیم. آب به آرامی گرم می شود. ابتدا قسمتی از ظرف که در تماس با شعله آتش است گرم می شود و گرما از طریق همرفت به دیگر نقاط ظرف منتقل شده و آب را گرم می کند. در این فرایند آب همواره در تعادل است و دمای کل آن به صورت یک پارچه زیاد می شود. اگر ارتفاع ظرف خیلی زیاد باشد که همرفتی به آرامی صورت بگیرد، دمای ظرف آب یکنواخت نخواهد بود و آب یک فرایند غیرایستاوار را طی می کند.

برعکس فرایندهای ایستاوار که باید شرایط ویژه ای برای آنها فراهم کرد، اطراف ما پر است از فرایندهایی که ایستاوار نیستند. وقتی که بنزین در داخل سیلندر اتومبیل مشتعل می شود، هوای درون سیلندر فرایند ایستاوار طی نمی کند.

^۱ Quasi-Static Process
^۲ Relaxation Time

مهم است که توجه کنیم اگر فرایند $B \rightarrow A$ ایستاوار هم نباشد، بازهم اصل افزایش آنتروپی برای آن صادق است، چرا که اصل موضوع افزایش آنتروپی در مورد همه تحولات صادق است.

۳ فرآیندهای وارون پذیر

بسیاری از فرآیندهایی که در اطراف ما رخ می دهد وارون پذیر نیست و حال آنکه قوانین بنیادی فیزیک مثل مکانیک و الکترومغناطیس و گرانش همگی وارون پذیر هستند. در واقع به همین دلیل است که ما یک حس گذشت زمان داریم که وقتی فیلمی از یک پدیده می بینیم به کمک آن می توانیم بگوییم آیا این فرایند طبیعی و در جهت سپری شدن رخ داده است یا نه. ظرف آبی که می ریزد، شیشه ای که می شکند و خرد می شود، گیاهی که می روید، قطره جوهری که در آب پخش می شود، گازی که از یک روزنه در یک مخزن به بیرون نشت می کند و تمام فضای اتاق را پر می کند و هزاران پدیده دیگر همگی پدیده هایی هستند یک جهته و وارون ناپذیر. حس درونی ما همواره می تواند به درستی بگوید که چه فرایندی وارون پذیر است و کدام فرآیند وارون پذیر نیست. اصل موضوع ترمودینامیک براحتی به ما می آموزد که چه فرآیندهایی وارون پذیرند. در زیر چند توصیف ساده از وارون پذیری یک فرایند بیان می کنیم که در تحلیل نهایی همگی معادل اند، اما ما برای وضوح آن ها را به صورت جداگانه مطرح می کنیم.

الف: در یک فرایند وارون پذیر تغییرات آنتروپی کل جهان یعنی سیستم و محیط برابر با صفر است. بنابراین فرایندی که از نقطه A شروع و به نقطه B ختم می شود، می بایست چنان باشد که شرط $S_A = S_B$ برقرار شود. چرا که اگر طی این فرایند آنتروپی کل جهان زیاد شود، آنگاه در فرایند وارون می بایست آنتروپی کم شده باشد که می دانیم بنابر اصل موضوع ترمودینامیک چنین چیزی امکان پذیر نیست.

ب: در یک فرایند وارون پذیر باید هر نوع اتلاف و اصطکاکی غایب باشد، چرا که وجود اصطکاک در حرکت از نقطه A به نقطه B تولید گرما می کند، و وارون این حرکت نیز از نقطه B به نقطه A بازهم گرما تولید می کند.

ج: در یک فرایند وارون پذیر، هر نوع اختلاف دما یا فشار یا پتانسیل شیمیایی بین سیستم و محیط باید بی اندازه کوچک^۳ باشد، چرا که هر

^۳Infinitesimal

نوع اختلاف محدود از کمیت های بالا باعث ایجاد تلاطم در سیستم و افزایش آنتروپی و بی نظمی می شود.

د: در محیط های کشسان هرگاه نیروی کشش را آنقدر افزایش دهیم که محیط کشسان خاصیت ارتجاعی یا الاستیک خود را از دست بدهد، یک فرایند وارون ناپذیر را طی کرده ایم.

ه- در یک فرایند وارون پذیر که از نقطه A شروع شده و با طی کردن نقاط $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$ سرانجام به B می رسد، تنها کافی نیست که آنتروپی نقاط اول و آخر باهم مساوی باشد، بلکه آنتروپی همه نقاط با هم برابر است. چرا که اگر آنتروپی یکی از نقاط بالاتر از آنتروپی نقطه A باشد، پایین آمدن آن و رسیدن به آنتروپی نقطه B به معنای نقض اصل موضوع ترمودینامیک است.

و: یک فرایند وارون پذیر حتما ایستاوار است. یک فرایند غیرایستاوار نمی تواند وارون پذیر باشد، چرا که در چنین فرایندی حتما تلاطم و آشوب رخ می دهد و آنتروپی زیاد می شود.

■ **مثال:** مخزنی را تصور کنید که گازی را در فشار یک اتمسفر (یعنی همان فشار خارج مخزن) با دما و حجم مشخص در بر دارد. با حرکت دادن آرام دیواره مخزن یا همان پیستون، حجم مخزن را زیاد می کنیم. فشار آن ثابت مانده ولی دمای آن کاهش می یابد. در تمام لحظات فرایندی که طی می شود یک فرایند ایستاوار است. اگر بین پیستون و دیواره مخزن اصطکاک وجود داشته باشد، این فرایند وارون پذیر نیست. اگر هیچ نوع اصطکاکی وجود نداشته باشد (یعنی یک حالت ایده آل) این فرایند وارون پذیر هم هست. اگر فشار درون مخزن با فشار خارج یعنی یک اتمسفر تفاوت داشته باشد، به محض رها کردن قفلی که پیستون را ثابت نگاه داشته، پیستون به شدت پرتاب شده و باعث تخریب محیطی می شود که مخزن در آن قرار گرفته است. در این صورت، حتی اگر پیستون با دیواره هیچ اصطکاکی نداشته باشد، یک فرایند وارون ناپذیر طی شده است و آنتروپی محیط افزایش یافته است.

۴ کدام یک صحیح است: $dQ = TdS$ یا $dQ \leq TdS$ ؟

قبل از مطالعه بیشتر فرایندها باید به یک نکته مهم توجه کنیم. در تمام طول این درس ما از تساوی $dQ = TdS$ و نامساوی $dQ \leq TdS$ استفاده می کنیم. از خود می پرسیم که بالاخره کدام یک از این دو عبارت صحیح است؟ خواستگاه و معنای آنها چیست؟ در این بخش این تفاوت مهم را روشن می کنیم. تساوی

$$dQ = TdS$$

در واقع حاصل ترکیب اصل بقای انرژی و اصل موضوع یا همان رابطه اساسی ترمودینامیک است و همواره برای بیان تغییرات بی نهایت کوچکی که در یک سیستم بین دو نقطه تعادلی اتفاق می افتد صحیح است. در واقع بنابر قانون بقای انرژی داریم:

$$dU = dQ - dW. \quad (۴)$$

از طرف دیگر اصل موضوع ترمودینامیک بیان می کند که انرژی داخلی یک سیستم را به صورت $U = U(S, V, N)$ نوشت و در فصل اول دیده ایم که تغییرات انرژی داخلی به صورت زیر است:

$$dU = TdS - PdV. \quad (۵)$$

تساوی این دو عبارت نشان می دهد که رابطه

$$dQ = TdS \quad (۶)$$

همواره بین دو حالت تعادلی نزدیک به هم برقرار است و در این رابطه T دمای سیستم و dQ نیز گرمای داده شده به سیستم است. به همین دلیل است که می توانیم بنویسیم:

$$dS = \frac{dQ}{dT} = \frac{TdS}{dT}. \quad (۷)$$

اما فرایند گرما دادن به یک جسم ممکن است برگشت پذیر نباشد، یعنی گرما از یک چشمه گرمایی با دمای T_R به جسم منتقل می شود، و دمای T_R ممکن است با دمای خود سیستم تفاوت قابل ملاحظه داشته باشد به نحوی که در حین انتقال گرما سیستم از نقاط تعادلی خود نگذرد (شکل (۲)). در این حالت، چشمه گرمایی بنابر تعریف از نقاط تعادلی خود می گذرد و یک فرایند وارون پذیر را طی می کند، بنابراین تغییر آنتروپی آن برابر است با

$$dS_R = -\frac{dQ}{T_R}$$

. اما می دانیم که آنتروپی کل می بایست ثابت مانده یا افزایش یابد. بنابراین

$$dS + dS_R \geq 0 \quad (۸)$$

در نتیجه

$$dS - \frac{dQ}{T_R} \geq 0. \quad (۹)$$

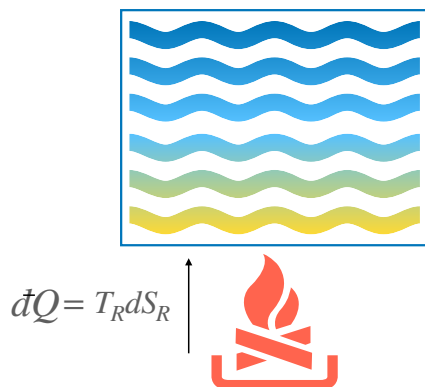
این رابطه را برای نقاط نزدیک به هم به صورت زیر می نویسیم:

$$dQ \leq T_R dS. \quad (۱۰)$$

بنابراین نکته مهم این است که دمایی که در این رابطه وارد می شود، دمای چشمه گرمایی است و نه دمای خود سیستم. اصولاً دمای سیستم ممکن است قابل تعریف نباشد چرا که سیستم در حال تعادل نیست. تفاوت مهم این رابطه با رابطه (۶) در همین نکته است. البته باید توجه کنیم که اگر چه دما یا فشار یا پتانسیل شیمایی یک سیستم در خارج از سطح تعادلی قابل تعریف نیست، آنتروپی، انرژی کل و تعداد ذرات سیستم به عنوان کمیت های فزونور همواره قابل تعریف اند. در واقع اگر سیستمی را در نظر بگیریم که از حالت تعادل خارج و بنابراین ناهمگن است همواره می توان آن را به عنوان سلول های کوچکی در نظر گرفت که در حال تعادل بوده و کمیت های فزونور آن را به صورت زیر تعریف کرد:

$$S = \int_V s(v)dv, \quad U = \int_V u(v)dv, \quad N = \int_V n(v)dv, \quad (۱۱)$$

که در آن $s(v)$ آنتروپی در واحد حجم، $u(v)$ انرژی در واحد حجم و $n(v)$ تعداد مول ها در واحد حجم است. شکل (۹۹) ظرف آبی را نشان می دهد که گرما را از یک چشمه گرمایی دریافت می کند. ظرف آب به صورت کلی در حال تعادل نیست، اما به صورت موضعی در هر تعادل است و هر المان کوچکی از آن دارای تعادل است و آنتروپی و دما و فشار برایش قابل تعریف است.



شکل ۲: انتقال گرما از چشمه گرمایی به یک سیستم. چشمه گرمایی، گرما را به صورت وارون پذیر به سیستم می دهد بنابراین رابطه $dQ = -T_R dS_R$ برای آن برقرار است، اما سیستم در یک فرایند کاملاً دلخواه (وارون ناپذیر یا حتی نایستاوار) گرما را می گیرد و ممکن است با گرفتن این گرما از حال تعادل نیز خارج شود. در شکل بالا دمای آب در پایین زیاد و در بالا کم است و آب در حال تعادل نیست. اگر چه سیستم در حال تعادل نیست اما می توان با جمع آنتروپی های موضعی در سرتاسر آن برایش یک آنتروپی تعریف کرد.

رابطه (۱۰) در واقع بیان می کند که وقتی به صورت وارون ناپذیر به جسمی گرما می دهیم، آنتروپی ایجاد شده در جسم بیشتر از آن چیزی است که در یک فرایند وارون پذیر حاصل می شد و ناشی از آشوب و تلاطمی است که در محیط ایجاد می شود.

۵ چرخه ها

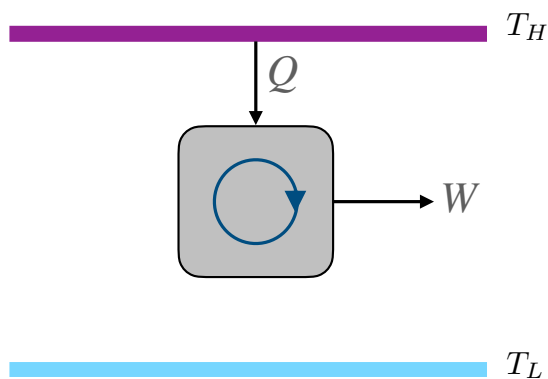
در پدیده های فیزیکی اغلب با فرایندهایی سروکار داریم که یک نقطه آغاز و یک نقطه پایان دارند و به جای منبع گرما نیز چشمه گرما داریم که دمای آن متغیر است. لیوان آبی را در دستمان می گیریم، گرما از دست ما به آب منتقل می شود و دمای دست ما نیز تغییر می کند. این یک فرایند فیزیکی است که از یک نقطه معین به یک نقطه متفاوت طی می شود. اما در مهندسی (یک کارخانه، یک نیروگاه، یک یخچال و یا پمپ حرارتی) ما همواره با فرایندهایی سروکار داریم که در یک چرخه^۴ تکرار می شوند. هم چنین یک نیروگاه گرما را از یک منبع بزرگ مثلاً دیگ های بخار بزرگ می گیرد و پس از تولید کار گرما را به اتمسفر، رودخانه یا دریاچه ای که در کنارش قرار دارد پس می دهد. بنابراین در مهندسی

^۴Thermodynamic Cycles

با چرخه ها و هم چنین با منابع گرمایی ای سروکار داریم که دمای آنها ثابت است. در این بخش آنچه را که آموخته ایم در مورد چرخه ها به کار می بریم. تفاوت چرخه ها با فرایندهای دیگری در این است که دمای منبع گرمایی آنها ثابت است و دوم اینکه سیستم اصلی از نقطه A به نقطه دیگری مثل B نمی رود بلکه به همان نقطه A باز می گردد، بنابراین هیچ کدام از متغیرهای ترمودینامیکی اش نظیر انرژی و انتروپی تغییر نمی کند. در این بخش نشان می دهیم که قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلین-پلانک و هم چنین قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس، هر دو به زیبایی و در کلیت آنها از اصل افزایش آنتروپی نتیجه می شوند.

۱.۵ قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلین-پلانک

نخست از خود سوال می کنیم که آیا چرخه نشان داده شده در شکل (۳) امکان پذیر است؟ بدیهی است که امکان پذیر نیست زیرا با گرفتن گرما از منبع گرم آنتروپی کل دنیا کاهش می یابد. در واقع اصل بقای انرژی برقرار است، زیرا $W = Q_H$ و انرژی سیستم نیز تغییر نکرده زیرا یک چرخه را طی کرده و به جای اول برگشته است. اما تغییر آنتروپی برابر است با: $\Delta S = -\frac{Q_H}{T_H} < 0$. به این ترتیب آنچه که به نام قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلین-پلانک می شناسیم نتیجه ساده ای از اصل افزایش آنتروپی است.



شکل ۳: قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلین-پلانک: این چرخه امکان پذیر نیست زیرا آنتروپی کل دنیا را کاهش می دهد.

بنابراین چرخه ای که امکان پذیر است این است که حتماً طی آن مقداری گرما به یک منبع سردتر نیز تحویل داده شود، شکل (۴). در چنین چرخه ای چون سیستم به همان نقطه ابتدایی برمی گردد، داریم:

$$W = Q_H - Q_L \quad (12)$$

از طرفی می دانیم که تغییر آنتروپی در این چرخه برابر است با:

$$\Delta S_{tot} \equiv -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \quad (۱۳)$$

بنابراین

$$W = Q_H - Q_L = Q_H - \left(\Delta S_{tot} + \frac{Q_H}{T_H}\right)T_L = Q_H\left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) - T_L\Delta S_{tot}. \quad (۱۴)$$

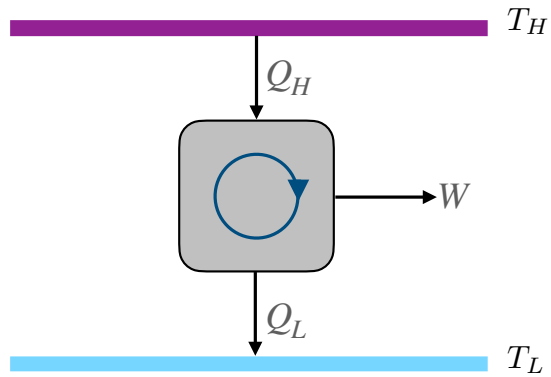
از آنجا که بنا بر اصل افزایش آنتروپی ΔS_{tot} بزرگتر یا مساوی با صفر است، نتیجه می گیریم که بیشترین مقدار کار وقتی است که ΔS_{tot} برابر با صفر باشد که در این صورت بیشترین کار استخراج شده برابر است با

$$W_{max} = Q_H\left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right).$$

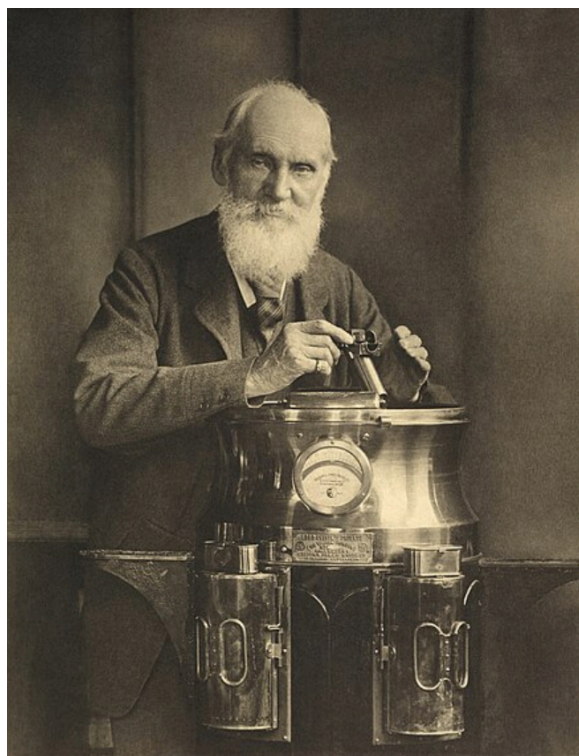
از آنجا که در این چرخه ΔS_{tot} برابر با صفر بوده، پس کل چرخه به صورت وارون پذیر طی شده است. بازده چنین ماشینی به صورت زیر تعریف می شود:

$$\eta_{eng} := \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H}. \quad (۱۵)$$

این ماشین ماشین کارنو یا چرخه کارنو نامیده می شود.



شکل ۴: یک چرخه که به صورت موتور کار می کند. منبع گرم در اینجا می تواند دیگ های بخار جوشان در یک نیروگاه و منبع سرد نیز می تواند یک رودخانه یا دریاچه یا اتمسفر باشد. سیستم اصلی نیز سیالی است که داغ شده و پره های یک توربین را به حرکت در می آورد. اما لزومی ندارد که همیشه به این مثال برای تصور یک موتور فکر کنیم، موتور می تواند حتی قسمتی از یک سلول زیستی باشد که از یک سلسله واکنش های شیمیایی انرژی گرفته و کاری درون سلول انجام می دهد، مثلاً پروتئینی را به یک نقطه دیگر حمل می کند و باقیمانده انرژی اش را نیز به جایی دیگر تحویل می دهد.



شکل ۵: ویلیام تامسون یا لرد کلونین (۱۸۲۴-۱۹۰۷)

ویلیام تامسون، یا لرد کلونین اولین دانشمندی بود که در انگلستان به عضویت مجلس اعیان برگزیده شد. به عنوان ریاضی فیزیکدان کارهای مهم او در نظریه الکترومغناطیس و در تدوین قانون اول و دوم ترمودینامیک و هم چنین اندازه گیری دمای صفر مطلق و اثر ژول-کلونین اهمیت دارد. اگر چه وجود پایین ترین دمای ممکن قبل از کلونین شناخته شده بود، اما تعیین دقیق این دما به اندازه $273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ کار کلونین است.

به عنوان مهندس نیز او نقش مهمی در توسعه تلگراف بین قاره اروپا و امریکا داشته است و همین نقش برای او ثروت و جایگاه اجتماعی به بار آورده است. به خاطر کارهای مهندسی اش در دوران ملکه ویکتوریا ملقب به سر ویلیام تامسون شده و به خاطر کارهایش در ترمودینامیک به عضویت مجلس اعیان درآمد و به لقب بارون کلونین یا لرد کلونین مفتخر شد. نام کلونین اشاره به رودخانه کلونین دارد که از کنار دانشگاه گلاسکو می گذرد. دانشگاه گلاسکو جایی است که او با وجود پیشنهادهای گوناگون از دانشگاه های معتبر دنیا، ۵۳ سال و تا زمان بازنشستگی در آن تدریس کرد.

کلوین در زمان خود یکی از پرکارترین دانشمندان بوده است و گستره کارهای او از نظریه الکترومغناطیس و الکتریسته اتمسفر تا ترمودینامیک و نظریه گردابی برای اتم ها و زمین شناسی و مهندسی برق و مخابرات را در بر می گیرد. کلوین در ۲۲ سالگی به استادی دانشگاه رسید و در طول عمرش بیش از ۶۵۰ مقاله علمی نوشت و نزدیک به ۷۰ اختراع را به ثبت رساند. گفته زیر از او در باره معنای علم و دانش آموزنده است:

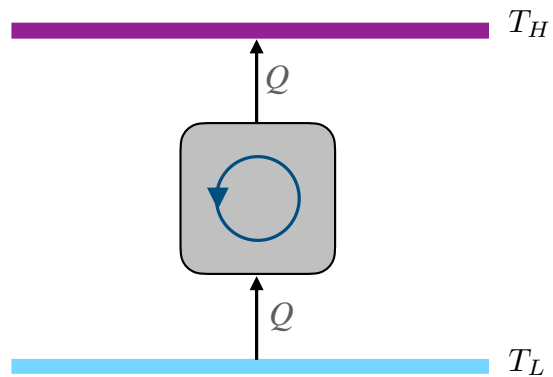
«در علوم فیزیکی اولین مرحله در یادگیری هر موضوعی این است که فهمی از اندازه کمیت ها پیدا کنیم. هرگاه بتوانیم چیزی را اندازه بگیریم و با عدد و رقم آن را بیان کنیم می توانیم بگوییم دانشی در باره آن داریم، در غیر این صورت تنها می توان گفت که شروع به آموختن کرده ایم، آموختنی که هنوز نمی توان آن را علم و دانش نامید.»

۲.۵ قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس

می توانیم فرایند معکوس این را نیز تصور کنیم که در شکل (۶) نشان داده شده است. این فرایند نیز به دلیل منافات با اصل افزایش آنتروپی امکان پذیر نیست. زیرا تغییر آنتروپی کل در این چرخه برابر است با:

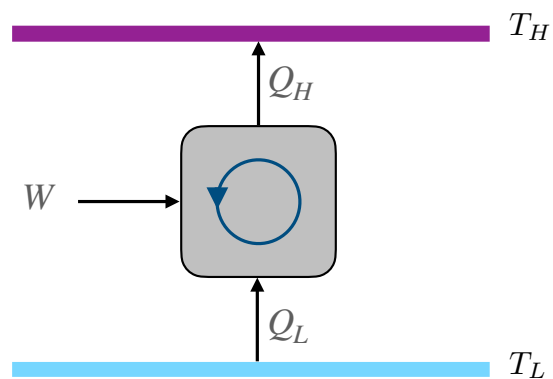
$$\Delta S_{tot} = \frac{-Q}{T_L} + \frac{Q}{T_H} \quad (۱۶)$$

و چون $T_L < T_H$ است، این تغییر آنتروپی منفی است. عدم امکان این چرخه به بیان قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس مشهور است، یعنی هیچ چرخه ترمودینامیکی ای وجود ندارد که تنها اثرش این باشد که گرما را از یک منبع سرد گرفته و تمام آن را به یک منبع در دمای بالاتر تحویل دهد.



شکل ۶: قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس. هیچ چرخه ای وجود ندارد که تنها اثرش این باشد که تمام گرما را از یک منبع سرد تحویل گرفته و تمام آن را به یک منبع در دمای بالاتر تحویل دهد.

اما چرخه نشان داده شده در شکل (۷) امکان پذیر است، به این معنا که با انجام کار می توان گرما را از یک منبع سرد به منبع گرم منتقل کرد. این کاری است که یک یخچال یا یک پمپ حرارتی انجام می دهد.



شکل ۷: چرخه ای که به صورت یک سردکننده کار می کند.

اگر این چرخه را به صورت یک سردکننده در نظر بگیریم می توانیم بازدهی آن را به شکل زیر تعریف کنیم:

$$\eta_{rfg} := \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}. \quad (17)$$

در این چرخه میزان تغییر آنتروپی برابر است با:

$$\Delta S_{tot} \equiv \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \quad (18)$$

بنابراین

$$\frac{Q_H}{Q_L} \geq \frac{T_H}{T_L} \quad (19)$$

که در آن تساوی فقط وقتی برقرار می شود که کل چرخه برگشت پذیر باشد. برای یک سرد کننده بازدهی را به شکل متفاوتی تعریف می کنیم. در واقع هدف ما این است که با انجام کار هر چه کمتر، میزان بیشتری حرارت را از منبع سرد گرفته و آن را به منبع گرم منتقل کنیم. بنابراین بازده یک سرد کننده را به صورت

$$\eta_{rfg} = \frac{Q_L}{W}$$

تعریف می کنیم. به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\eta_{rfg} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \quad (20)$$

می توانیم Q_H را برحسب Q_L از رابطه (18) بنویسیم:

$$\eta_{rfg} = \frac{Q_L}{T_H(\Delta S_{tot} + \frac{Q_L}{T_L}) - Q_L}, \quad (21)$$

و این رابطه نشان می دهد که بیشترین بازدهی در حالتی حاصل می شود که $\Delta S_{tot} = 0$ باشد. بنابراین خواهیم داشت:

$$(\eta_{rfg})_{max} = \frac{T_L}{T_H - T_L}. \quad (22)$$

چرخه نشان داده شده در شکل (7) را می توان به عنوان یک پمپ گرمایی نیز در نظر گرفت که کارش گرم کردن یک منبع است. در این صورت بازدهی را به صورت متفاوتی باید تعریف کنیم یعنی به صورت زیر:

$$\eta_{heat\ pump} := \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} \quad (23)$$

■ **تمرین:** نشان دهید که برای یک پمپ گرمایی:

$$(\eta_{heat\ pump})_{max} = \frac{T_H}{T_H - T_L} \quad (24)$$

۶ مطالعه چند فرایند ساده ترمودینامیکی

در این بخش چند فرایند ساده ترمودینامیکی را بررسی می‌کنیم. این فرایندها نشان می‌دهند که چگونه اصل بقای انرژی و اصل افزایش انتروپی نه تنها می‌توانند فرآیندهای ممنوع را مشخص کنند بلکه می‌توانند حدی را که یک فرایند پیش می‌رود نیز مشخص کنند. قبل از این که به مثال‌های کلی بپردازیم، چند مثال خاص را بررسی می‌کنیم:

مثال یک: محفظه‌ای را که محتوی n مول از یک گاز ایده آل است در نظر بگیرید. این گاز را از نقطه اولیه (v_i, T_i) به نقطه نهایی (v_f, T_f) می‌بریم. مسیری که اختیار می‌کنیم چنین معادله‌ای دارد:

$$T = \alpha v^n + \beta$$

که در آن n یک عدد صحیح است. کار انجام شده روی گاز را برای این مسیر حساب کنید.

حل: از آنجا که مسیر گفته شده می‌بایست از نقاط ابتدا و انتها بگذرد، ثابت‌های α و β بدست می‌آیند و خواهیم داشت:

$$\alpha = \frac{T_f - T_i}{v_f^n - v_i^n} \quad \beta = \frac{T_i v_f^n - T_f v_i^n}{v_f^n - v_i^n}.$$

بنابراین کار انجام شده برابر خواهد بود با:

$$W = \int_{T_i}^{T_f} P dv = nR \int_{T_i}^{T_f} \frac{T(v)}{v} dv = nR \int_{T_i}^{T_f} \left(\alpha v^{n-1} + \frac{\beta}{v} \right) dv \quad (25)$$

با محاسبه این انتگرال و جایگذاری α و β بدست می‌آوریم:

$$W = R(T_f - T_0) + nR \frac{T_i v_f^n - T_f v_i^n}{v_f^n - v_i^n} \ln \frac{v_f}{v_i}. \quad (26)$$

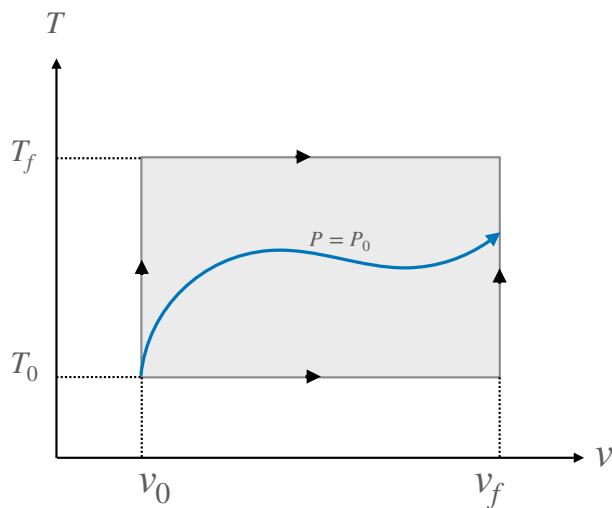
■ **مثال دو: محاسبه کار در یک فرایند.** یک مول از گاز واندروالس از نقطه اولیه (v_0, T_0) به نقطه نهایی (v_f, T_f) برده می

شود. در هر کدام از مسیرهای زیر مقدار کار انجام شده توسط این گاز چقدر است؟

الف- نخست مسیر دما ثابت و سپس مسیر حجم ثابت،

ب- نخست مسیر حجم ثابت و سپس مسیر دما ثابت،

پ- نخست مسیر فشار ثابتی که برابر با P_0 است و سپس مسیر حجم ثابت. فرض می کنیم که در طول مسیر هیچ وقت دمای گاز به T_f نمی رسد و تنها در انتهای مسیر دمای گاز به این مقدار می رسد.



شکل ۸: سه مسیر متفاوت برای انجام کار توسط یک گاز واندروالس. مسیر منحنی مسیر فشار ثابت است.

حل: می دانیم که کار انجام شده توسط هر گازی برابر است با:

$$W = \int_0^f P dV. \quad (27)$$

برای یک مول از گاز وندروالس می توانیم این رابطه را به شکل های زیر بنویسیم:

$$W = \int_i^f \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv \quad (28)$$

الف: با توجه به این که وقتی حجم ثابت است گاز کاری انجام نمی دهد و با توجه به شکل (۸) در این مسیر مقدار کار برابر است با:

$$W_1 = \int_{v_0}^{v_f} \left(\frac{RT_0}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT_f \ln \left(\frac{v_f-b}{v_0-b} \right) + a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_0} \right). \quad (29)$$

ب- در این مسیر با توجه به همان شکل، مقدار کار برابر است با:

$$W_2 = \int_{v_0}^{v_f} \left(\frac{RT_f}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT_0 \ln \left(\frac{v_f-b}{v_0-b} \right) + a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_0} \right). \quad (30)$$

پ- این مسیر منحنی نشان داده شده روی شکل است. می دانیم که روی این منحنی

$$RT = (v-b) \left(P_0 + \frac{a}{v^2} \right). \quad (31)$$

که در آن P_0 برابر با همان فشار اولیه است، یعنی: $P_0 = \left(\frac{RT_0}{v_0-b} - \frac{a}{v_0^2} \right)$.

براین مقدار کار انجام شده در این مسیر برابر است با:

$$W_3 = \left(\frac{RT_0}{v_0-b} - \frac{a}{v_0^2} \right) (v_f - v_0) \quad (32)$$

پس از این مقدمات می توانیم به مطالعه گروه هایی از فرایندهای ساده بیردازیم و کار برد اصل افزایش آنتروپی را ببینیم.

۱.۶ مثال یک: محاسبه حداکثر کار در یک فرایند ساده

فرض کنید که مخزنی از یک ماده با دمای بالای T_1 داریم. مخزنی از همان ماده با دمای پایین T_2 نیز داریم. ماده ای که در هر دو مخزن است، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت اش برابر با C است. قرار است از گرمای موجود در مخزن با دمای بالا استفاده کنیم و با مکانیزمی که تعبیه می کنیم (مثلا موتور که گرما را می گیرد) کار استخراج کنیم. فرض هم می کنیم که ظرفیت گرمایی C با دما ثابت است و تغییر نمی کند. با این

فرض که حجم دو مخزن تغییر نمی کنند، ماکزیمیم کاری که می توانیم از چنین فرایند ایستاواری استخراج کنیم چقدر است؟

برای پاسخ به این سوال توجه می کنیم که بیشینه کار وقتی صورت می گیرد که هر دو مخزن دمایشان برابر شود، چرا که اگر دمای نابرابر داشته باشند، با ادامه فرایند بازهم می توانیم کار بیشتری استخراج کنیم. دمای نهایی را با T_f نشان می دهیم. هم چنین توجه می کنیم که چون حجم

مخزن ها تغییر نمی کند پس تغییر انرژی آنها تنها ناشی از مبادله گرماست: بنابراین داریم:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2) \quad (33)$$

در نتیجه مقدار کار حاصل شده برابر است با:

$$W = -\Delta U = C(T_1 + T_2 - 2T_f). \quad (34)$$

بنابراین ماکزیمم کار حاصل شده وقتی است که T_f کمترین مقدار خود را پیدا کند. اما T_f محدودیت هایی دارد. تغییر آنتروپی کل برابر است با:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{CdT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}. \quad (35)$$

از آنجا که ΔS می بایست مثبت باشد، نتیجه می گیریم که $T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$. به این ترتیب مقدار کمینه T_f بدست می آید و از آنجا مقدار ماکزیمم کار حساب می شود:

$$W_{max} = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}). \quad (36)$$

حال فرض می کنیم که ظرفیت گرمایی دو مخزن با هم مساوی نیست. این دو ظرفیت گرمایی را با C_1 و C_2 نشان می دهیم. در این صورت محاسبه بالا را می توانیم تکرار کنیم. از اصل بقای انرژی بدست می آوریم:

$$W = C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2) T_f. \quad (37)$$

میزان تغییر آنتروپی نیز برابر خواهد شد با:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_1 dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_2 dT}{T} = \ln \frac{T_f^{C_1 + C_2}}{T_1^{C_1} T_2^{C_2}}. \quad (38)$$

در نتیجه مقدار کار ماکزیمم برابر خواهد شد با:

$$W_{max} = C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2) \sqrt{T_1^{C_1} T_2^{C_2}}. \quad (39)$$

در حالت حدی که مخزن سرد، هیچ گونه مبادله گرمایی نداشته باشد یعنی داشته باشیم $C_2 = 0$ رابطه بالا تبدیل می شود به

$$W_{max} = 0.$$

در چنین حالتی نمی توان هیچ کاری از مخزن گرم استخراج کرد. به عبارت بهتر نمی توان همه گرمایی را که در یک مخزن وجود دارد به کار تبدیل کرد. این نتیجه اصطلاحاً قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلونین-پلانک نامیده می شود که در اینجا به عنوان یک نتیجه از اصل افزایش آنتروپی بدست آمده است.

■ **تمرین:** مقدار ماکزیمم کار را وقتی که سه مخزن با دماهای T_1, T_2 و T_3 و با ظرفیت های گرمایی مختلف داریم، حساب کنید. نتیجه خود را به وقتی که به طول کلی n مخزن متفاوت داریم، تعمیم دهید.

۲.۶ مثال دو: انتقال گرما از جسم گرم به جسم سرد

فرض کنید قطعه فلزی داغی با دمای T_1 را درون یک مخزن آب سرد با دمای T_2 فرو می بریم. از خود می پرسیم که دمای نهایی آب و فلز چقدر خواهد بود؟ پاسخ این سوال بسیار ساده است. از قانون بقای انرژی می توانیم پاسخ این سوال را پیدا کنیم. برای سادگی فرض می کنیم که حجم دو سیستم (یعنی فلز و آب) ثابت است و ظرفیت های گرمایی آنها هم با دما تغییر نمی کند. می دانیم که وقتی به حال تعادل می رسند، دمای آنها با هم برابر است. بنابراین، از آنجا که به دلیل ثابت بودن حجم ها هیچ کاری انجام نمی شود، می دانیم که

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) = 0. \quad (40)$$

از این رابطه دمای نهایی بدست می آید که برابر است با:

$$T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}. \quad (41)$$

این تمام آن چیزی است که ما می توانیم از قانون بقای انرژی و مفهوم تعادل بدست آوریم. در واقع یاد گرفتیم که وقتی دو سیستم به حال تعادل می رسند دمای آنها با هم مساوی است و از این مساوی بودن دما در استخراج رابطه بالا استفاده کردیم. مساوی بودن دما در حال تعادل خود نتیجه ای از اصل افزایش آنتروپی بود. اما می توانیم از این هم فراتر برویم و از خود پرسیم که در مراحل میانی دماها چگونه تغییر می کنند. آیا ممکن است که در مراحل میانی فلز مقدار ی داغ تر شود به بهای اینکه مخزن آب سردتر شود (که البته بنابر قانون بقای انرژی چنین چیزی مجاز است) و سپس نهایت به تعادل برسند؟ برای پاسخ به این سوال باز هم به اصل افزایش آنتروپی توجه می کنیم. می دانیم که در هر مرحله نامساوی زیر باید برقرار باشد:

$$dS = dS_1 + dS_2 = C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} \geq 0. \quad (42)$$

اما از قانون بقای انرژی هم می دانیم که

$$C_1 dT_1 + C_2 dT_2 = 0. \quad (43)$$

با ترکیب این دو رابطه به نامساوی زیر می رسم:

$$dS \equiv C_1 dT_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0. \quad (44)$$

که معنایش این است که تا وقتی که T_1 از T_2 بیشتر است، dT_1 منفی است، یعنی همواره جریان گرما از جسم گرم تر به جسم سرد تر رخ می دهد. آیا مطمئن هستیم که در حالت نهایی آنتروپی کل بیشتر از آنتروپی اولیه است؟ به عبارت بهتر آیا مطمئن هستیم که نامساوی زیر برقرار است؟

$$C_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_2} \geq 0. \quad (45)$$

و یا با بازنویسی آن آیا مطمئن هستیم که رابطه زیر برقرار است؟

$$(C_1 + C_2) \ln T_f \geq C_1 \ln T_1 + C_2 \ln T_2. \quad (46)$$

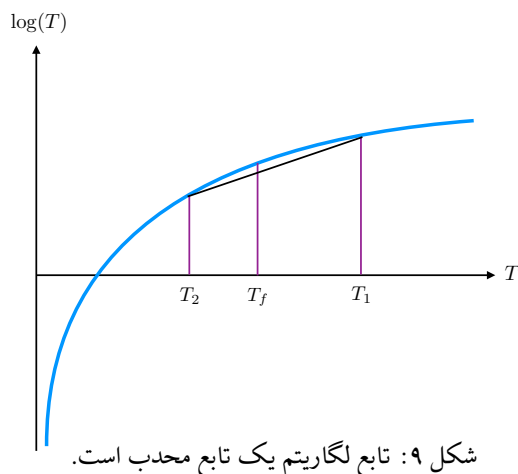
با تقسیم طرفین بر $C_1 + C_2$ این رابطه را می توانیم به صورت زیر بنویسیم:

$$\ln(\lambda T_1 + (1 - \lambda) T_2) \geq \lambda \ln T_1 + \lambda_2 \ln T_2, \quad (47)$$

که در آن

$$\lambda = \frac{C_1}{C_1 + C_2}, \quad 1 - \lambda = \frac{C_2}{C_1 + C_2}. \quad (48)$$

اما با نگاهی به شکل تابع لگاریتم بلافاصله متوجه می شویم که این شرط چیزی نیست جز شرط محدب بودن تابع لگاریتم. بنابراین محدب بودن تابع لگاریتم همواره تضمین می کند که دمای در حال تعادل دمایی است بین حالت های اولیه و نهایی به نسبت ظرفیت های گرمایی ویژه.



۳.۶ مثال ۳: انتقال گرما از جسم سرد به جسم گرم

فرض کنید که سه جسم با دماهای $T_1 = 400\text{ K}$, $T_2 = 350\text{ K}$, و $T_3 = 300\text{ K}$ را در تماس با یکدیگر قرار می دهیم. حجم این سه سیستم نیز هیچ تغییر نمی کند ظرفیت گرمایی هر سه سیستم با هم مساوی است و با دما هم تغییر نمی کند. هیچ گونه کاری هم در کل انجام نمی شود. آیا امکان دارد که جسم شماره یک که دمایش 400 درجه است گرم تر شود؟ طبیعا و بنا بر قانون بقای انرژی این کار به بهای سردتر شدن یکی از دو جسم دیگر امکان پذیر خواهد شد. آیا در این صورت قانون افزایش آنتروپی نقض نشده است؟ پاسخ اش این است که خیر، چرا که اصل افزایش آنتروپی بیان می کند که آنتروپی کل سیستم می بایست افزایش یابد و آنتروپی زیربخش هایی از یک سیستم می تواند کاهش یابد. در نهایت از خود می پرسیم که حداکثر دمایی که این سیستم می تواند به آن برسد چقدر است؟

برای پاسخ به این سوال فرض می کنیم که در نهایت دمایی که سیستم شماره یک به آن می رسد برابر با T_h و دمایی که دو سیستم دیگر به آن می رسند برابر با T_c باشد. اگر دو سیستم دیگر بازهم اختلاف دما می داشتند می توانستیم از این اختلاف دما استفاده کنیم و دمای سیستم یک را بازهم بالاتر ببریم. بنابراین برای رسیدن به حداکثر T_h می بایست دمای دو سیستم دیگر را با هم مساوی بگیریم. با توجه به این که ظرفیت گرمایی هر سه سیستم یکی است، اصل بقای انرژی لازم می دارد که :

$$T_1 + T_2 + T_3 = 2T_c + T_h \quad (49)$$

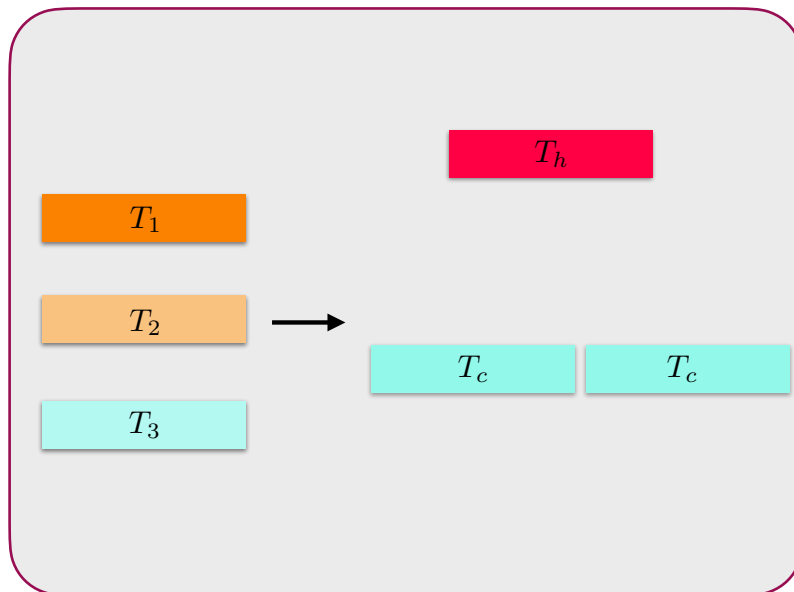
میزان تغییر انتروپی برابر خواهد بود با:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_c}{T_1} + C \ln \frac{T_c}{T_2} + C \ln \frac{T_h}{T_3} \quad (50)$$

و یا پس از ساده کردن

$$\Delta S = C \ln \frac{T_c^2 T_h}{T_1 T_2 T_3} \quad (51)$$

و پس از استفاده از اصل بقای انرژی



شکل ۱۰: اصل موضوع افزایش انتروپی اجازه می دهد که انتروپی یک زیر سیستم مثل سیستم شماره دو، کاهش یابد ولی آنچه که مهم است این است که انتروپی کل سیستم افزایش یابد.

$$\Delta S = C \ln \frac{(s - T_h)^2 T_h}{4T_1 T_2 T_3} \quad (52)$$

که در آن $s = T_1 + T_2 + T_3$ است. تمام محدوده دمایی از T_h که عبارت بالا را بزرگتر یا مساوی با صفر کند، محدوده ای است که توسط فرایندهای ترمودینامیکی علی الاصول امکان پذیرند، یعنی نه قانون بقای انرژی و نه اصل افزایش انتروپی این فرایندها را منع نمی کنند. برای این کار تابع $f(T_h) = (s - T_h)^2 T_h$ را رسم می کنیم و محدوده ای را مشخص می کنیم که این تابع بزرگتر از $p := 4T_1 T_2 T_3$ است. این تابع در شکل (۱۱) نشان داده شده است. ماکزیمم این تابع در نقطه $T_{eq} = \frac{s}{3} = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3}$ رخ می دهد. در این نقطه مقدار تابع f برابر است با

$$f_{max} = f(T_{eq}) = \frac{4}{27} s^3 = \frac{4}{27} (T_1 + T_2 + T_3)^3 \quad (53)$$

این مقدار حتما از p بزرگتر است. بنابراین چنین محدوده ای حتما وجود دارد. یعنی رابطه زیر حتما برقرار است:

$$(T_1 T_2 T_3)^{\frac{1}{3}} \leq \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3}. \quad (54)$$

در واقع این رابطه یک نامساوی ساده در مورد متوسط حسابی و متوسط هندسی است و در حالت کلی هم برقرار است به این معنا که برای هر مجموعه ای از اعداد مثبت داریم:

$$(T_1 T_2 \cdots T_n)^{\frac{1}{n}} \leq \frac{1}{n} (T_1 + T_2 + \cdots + T_n) \quad (55)$$

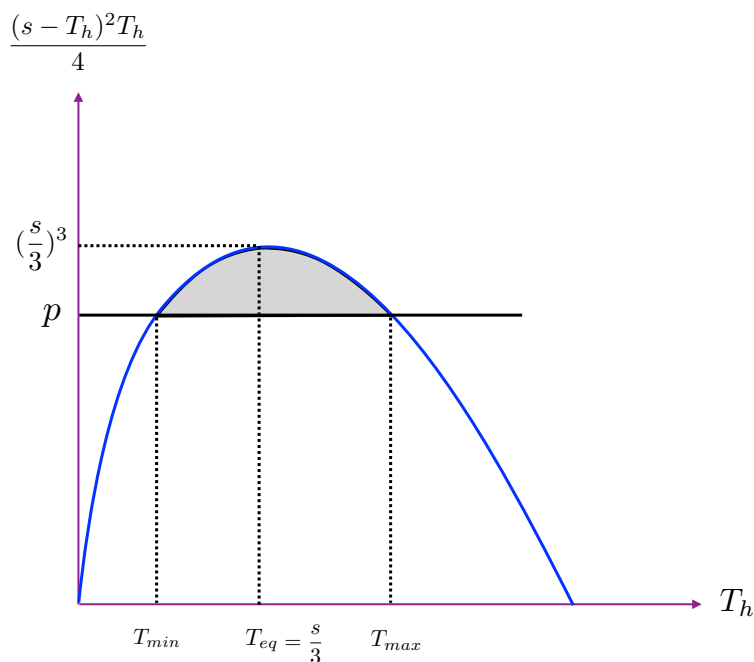
■ **تمرین:** رابطه بالا را ثابت کنید. (راهنمایی: از محدب بودن تابع لگاریتم استفاده کنید.)

این محدوده در شکل (۱۱) نشان داده شده است. مقدار بیشینه دمای T_h را از روی شکل می توان بدست آورد. این مقدار را با T_{max} نشان می دهیم. آیا این مقدار از T_1 بالاتر است؟ یعنی آیا ما به هدف خود رسیده ایم؟ با مطالعه مثالهای عددی می دانیم که پاسخ این سوال می تواند مثبت باشد. مثلا اگر قرار دهیم

$$T_1 = 400 \text{ K}, \quad T_2 = 350 \text{ K}, \quad T_3 = 300 \text{ K}. \quad (56)$$

آنگاه با رسم شکل بدست می آوریم:

$$T_{max} = 409.5 \text{ K}. \quad (57)$$



شکل ۱۱: حل گرافیک برای پیدا کردن محدوده مجاز برای دمای T_h .

اما آیا همواره و برای هر سه دمای اولیه ای به این نتیجه می‌رسیم؟ در واقع نقاط تقاطع T_{min} و T_{max} که روی شکل (۱۱) مشخص شده اند حل های معادله زیر هستند:

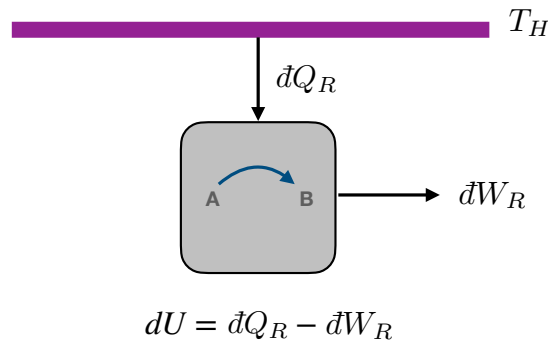
$$(T_1 + T_2 + T_3 - x)^2 x = 4T_1 T_2 T_3. \quad (58)$$

سوالی که طرح کرده ایم این است که آیا همواره جواب این معادله از T_1 بزرگتر است یا بسته به مقادیر اولیه دماها ممکن است این اتفاق بیفتد. جستجوی پاسخ این سوال را بر عهده خواننده می‌نهیم.

■ **تمرین:** مسئله فوق را بررسی کنید.

۷ قضیه کار بیشینه

آنچه که تا کنون یافته ایم این است که گرما و کار تبدیل به انرژی داخلی یک دستگاه می شوند و قانون بقای انرژی بر همه تحولات یک دستگاه مرکب حاکم است و در هر فرایندی نیز آنتروپی کل یک دستگاه مرکب کم نمی شود. تا کنون از این دو اصل برای استخراج آنچه که اصطلاحاً قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلونین-پلانک یا کلازیوس خوانده می شوند استفاده کردیم. دقت کنید که این قانون چیز جدیدی نیست و نتیجه ای است از اصل افزایش آنتروپی. اما تا کنون خود را به چرخه های ترمودینامیکی محدود کردیم که در آن ها سیستم اصلی (یعنی سیستمی که گرما را از چشمه گرمایی می گیرد و کاری را انجام می دهد) به جای اول خود بازمی گردد. چرخه های ترمودینامیکی بیشتر در کاربردهای مهندسی مورد علاقه هستند، زیرا در مهندسی و در ساختن موتورها و سردکننده هاست که می خواهیم یک سیکل یا چرخه مرتباً تکرار شود. اما در طبیعت الزاماً چنین نیست و یک فرایند یک نقطه شروع و یک نقطه پایان متفاوت دارد. نکته مهم این است که اصل افزایش آنتروپی بسیار قدرتمند است و می تواند به ما برای مطالعه گستره وسیعی از فرایندهای ترمودینامیکی کمک کند، یعنی فرایندهایی که الزاماً سیستم اصلی به جای خود بر نمی گردد بلکه از یک نقطه به نقطه دیگر تغییر می کند. شکل (۱۲) به صورت شماتیک نشان می دهد.



شکل ۱۲: نمای شماتیک از یک فرایند ترمودینامیکی که چرخه نیست. در این جا گرما از چشمه گرمایی گرفته شده و انرژی داخلی سیستم تغییر می کند و کاری نیز انجام می شود.

مطابق با اصل افزایش آنتروپی در این فرایند نیز آنتروپی کل دستگاه مرکب زیاد می شود. دقیقاً با تکیه بر همین اصل، قضیه کار بیشینه^۵

پاسخ سوالی را که پرسیده ایم بدست می دهد:

Maximum Work Principle^۵

■ **قضیه کار بیشینه:** در تمامی فرایندهایی که سیستم اصلی را از نقطه A به نقطه B می‌برند، فرایندی منجر به بیشترین تحویل کار به چشمه کار می‌شود که آنتروپی کل دستگاه مرکب را افزایش ندهد. میزان کار تحویل داده شده برای تمامی فرایندهای این چینی یکسان است.

با توجه به طبقه بندی ای که از فرایندها در همان ابتدای این درس کردیم، معنای این قضیه این است که بیشترین کار وقتی تولید می‌شود که کل فرایند در هر سه قسمت برگشت پذیر باشد. این قضیه هم چنین یک راه عملی ساده برای محاسبه کار بیشینه بدست می‌دهد:

■ **برای محاسبه کار بیشینه نخست تغییرات آنتروپی کل را محاسبه کنید و آن را برابر با صفر قرار دهید.** میزان کار تولید شده همان کار بیشینه است.

اثبات قضیه کار بیشینه: یک فرایند بی نهایت کوچک را در نظر می‌گیریم که در آن dU تغییر انرژی سیستم اصلی، dQ_R میزان گرمای داده شده به چشمه گرما و dW_R میزان کار تحویل داده شده به چشمه کار باشند. بنابر قانون بقای انرژی داریم:

$$dU = dQ_R - dW_R \quad (59)$$

اما در بخش قبلی دیدیم که

$$dQ_R \leq T_R dS \quad (60)$$

که در آن dS تغییر آنتروپی سیستم است و بنابر رابطه (۸) تساوی وقتی حاصل می‌شود که تغییر آنتروپی کل برابر با صفر باشد. بنابراین

$$dU \leq T_R dS - dW_R \quad (61)$$

و از آنجا

$$dW_R \leq T_R dS - dU, \quad (62)$$

و در نتیجه

$$W_{max} = U_A - U_B + \int T_R dS \quad (63)$$

دقت کنید که در اینجا T_R دمای لحظه ای چشمه گرمایی است، این دما می تواند تغییر کند و لازم نیست ثابت باشد. این رابطه در واقع چیزی نیست جز همان اصل بقای انرژی. یعنی کاری که انجام شده از محل کاهش انرژی داخلی سیستم بعلاوه گرمایی که به آن وارد شده انجام شده و وقتی که این گرما به صورت برگشت پذیر به سیستم داده شود، بیشترین مقدار کار انجام می شود.

■ **مثال یک:** یک مول از یک گاز ایده آل تک اتمی، را در دمای ثابت از حجم V_0 به حجم $V_1 = \kappa V_0$ می رسانیم. یک منبع گرمایی در دمای T_R نیز در فرایند شرکت می کند. می خواهیم مقدار بیشینه کاری را که از این فرایند استخراج می شود حساب کنیم. **حل:** از آنجا که گاز ایده آل است و دمای آن ثابت است، انرژی گاز نیز ثابت خواهد بود. یعنی $U_0 = U_1$. بنابراین میزان کار بیشینه برابر است با:

$$W_{max} = \int_0^1 T_R dS = T_R(S_1 - S_0). \quad (64)$$

انترپیی یک گاز ایده آل برابر است با:

$$S(U, V) = \ln U^{cR} V^R + S_0 \quad (65)$$

بنابراین

$$S_1 - S_0 = \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^R = R \ln \kappa. \quad (66)$$

بنابراین میزان کار بیشینه برابر است با:

$$W_{max} = RT_R \ln \kappa. \quad (67)$$

به عنوان مثال اگر داشته باشیم: $T_R = 300 \text{ K}$, $\kappa = 2$, آنگاه مقدار کار بیشینه برابر است با: $W = 300R \ln 2 = 1728 \text{ Joule}$.

■ **مثال دو:** یک مول از یک گاز ایده آل تک اتمی، را از دما و حجم (T_0, v_0) به دما و حجم (T_f, v_f) می بریم. این کار گرفتن گرما از یک چشمه گرمایی انجام می شود که دمای اولیه اش برابر با $T_{2,0}$ است و ظرفیت گرمایی ویژه اش نیز به صورت خطی با دما افزایش می یابد، یعنی $C = DT$. کار بیشینه ای که در این فرایند تولید می شود چقدر است؟

حل: میزان کار انجام شده همواره از رابطه $W = -\Delta U - \Delta U_R$ محاسبه می شود که در آن ΔU تغییر انرژی سیستم (یعنی همان گاز) و ΔU_R تغییر انرژی چشمه گرمایی است. این کار وقتی بیشینه است که تغییرات آنتروپی کل برابر با صفر باشد. بنابراین روش محاسبه خیلی ساده است. نخست تغییرات انرژی را حساب می کنیم. برای گاز داریم:

$$\Delta U = \frac{3}{2}R(T_f - T_0). \quad (68)$$

برای چشمه گرمایی داریم:

$$\Delta U_R = \int dQ = \int_{T_{2,0}}^{T_{2,f}} C dT = \frac{1}{2}D(T_{2,f}^2 - T_{2,0}^2). \quad (69)$$

دقت کنید که دمای چشمه گرمایی ثابت باقی نمی ماند و نهایتاً به مقداری مثل $T_{2,f}$ می رسد که باید آن را حساب کنیم. این در واقع تنها مجهول ماست و این دما با قرار دادن تغییر آنتروپی کل برابر با صفر بدست می آید:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_R \quad (70)$$

می دانیم که برای یک مول گاز ایده آل تک اتمی

$$S = S_0 + \frac{3}{2}R \ln U + R \ln V \quad (71)$$

و در نتیجه

$$\Delta S = \frac{3R}{2} \ln \frac{U_f}{U_0} + R \ln \frac{V_f}{V_0} = \frac{3R}{2} \ln \frac{T_f}{T_0} + R \ln \frac{v_f}{v_0}. \quad (72)$$

برای چشمه گرمایی داریم:

$$\Delta S_R = \int_{T_{2,0}}^{T_{2,f}} \frac{C(T)dT}{T} = D(T_{2,f} - T_{2,0}). \quad (73)$$

بنابراین تغییر آنتروپی کل وقتی برابر با صفر است که:

$$\Delta S_{tot} = R \ln \left(\frac{v_f}{v_0} \right) + \frac{3}{2}R \ln \frac{T_f}{T_0} + D(T_{2,f} - T_{2,0}) \quad (74)$$

در نتیجه دمای نهایی چشمه گرمایی برابر خواهد بود با:

$$T_{2,f} = T_{2,0} - \frac{R}{D} \ln\left(\frac{v_f}{v_0}\right) - \frac{3R}{2D} \ln\frac{T_f}{T_0} \quad (75)$$

در نتیجه کار بیشینه برابر است با:

$$W_{max} = - \left[\frac{1}{2} D (T_{2,f}^2 - T_{2,0}^2) \right] - \frac{3}{2} (T_f - T_0) \quad (76)$$

که در آن می بایست به جای $T_{2,f}$ از رابطه (75) جایگذاری کنیم.

■ **توضیح:** این دو مثال نشان می دهند که حتی وقتی که مسیر تحول یک سیستم ترمودینامیکی را از یک نقطه به نقطه دیگر تعیین می کنیم باز هم می توانیم از کار بیشینه صحبت کنیم. مسئله این است که در همین مسیر از قبل تعیین شده، می توان با اتلاف گرما و افزایش آنتروپی کل جهان، سیستم را به پیش برد یا با اتلاف گرما. در همین مسیر بیشترین کار وقتی استخراج می شود که هیچ نوع اتلافی وجود نداشته باشد. البته در یک سطح دیگر نیز می توان از بین تمام مسیرهایی که یک نقطه ابتدایی را به نقطه انتهایی متصل می کنند، کار بیشینه (یعنی کار بدون اتلاف) روی هر مسیر را حساب کرد و سپس پرسید که بین تمام این مسیرها کدام مسیر کار بیشتری را تولید می کند. برای پاسخ به این سوال راهی جز محاسبه کار بیشینه در تمام مسیرها و سپس مقایسه آنها با هم وجود ندارد. پاسخ این سوال را نمی توان با اتکا به یک اصل ترمودینامیک داد.

۸ اندازه گیری آنتروپی

تا کنون به این اکتفا کرده ایم که در هر سیستمی یک تابع آنتروپی با مشخصات گفته شده در اصول موضوع وجود دارد. اکنون می خواهیم نشان دهیم که این تابع یک کمیت اندازه پذیر است که می توان در آزمایشگاه آن را اندازه گیری کرد. در واقع اگر آنتروپی یک حالت مرجع را تعیین کنیم آنتروپی همه حالات مشخص خواهند شد. برای این کار به رابطه زیر توجه می کنیم که روی یک مسیر دلخواه بین دو نقطه نوشته شده است. متغیرهای مستقل را در این جا دما و فشار گرفته ایم ولی مشابه این رابطه را برای هر دو متغیر مستقل دیگری نیز می توان نوشت.

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \int_{T_0, P_0}^{T, P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP. \quad (77)$$

قدم بعدی این است که مشتقات درون انتگرال را بر حسب کمیت های اندازه پذیر در آزمایشگاه بنویسیم. برای این کار از رابطه زیر استفاده می کنیم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1 \quad (78)$$

که نتیجه می دهد.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S. \quad (79)$$

با جایگذاری این رابطه در انتگرال بدست می آوریم:

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \int_{T_0, P_0}^{T, P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dT + dP \right]. \quad (80)$$

عبارت $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$ در آزمایشگاه قابل اندازه گیری است. کافی است که سیستم را با دیواره های عایق بپوشانیم طوری که گرمایی با بیرون مبادله نکند و تغییرات فشار آن را در اثر تغییرات دما اندازه بگیریم. باقی می ماند مشتق دیگری که در انتگرال وجود دارد. برای این کار می بایست تمرین زیر را حل کنیم:

■ تمرین:

نشان دهید که رابطه زیر برقرار است:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha \quad (81)$$

که در آن α ضریب انبساط حجمی در فشار ثابت است. (راهنمایی. تابعی مثل $G = U - TS + PV$ تعریف کنید و نشان دهید که

$$dG = -SdT + VdP \quad (82)$$

سپس از اتحاد $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ استفاده کنید.)

به این ترتیب به رابطه نهایی می رسیم که تغییرات آنتروپی را بر حسب کمیت های اندازه پذیر بدست می دهد.

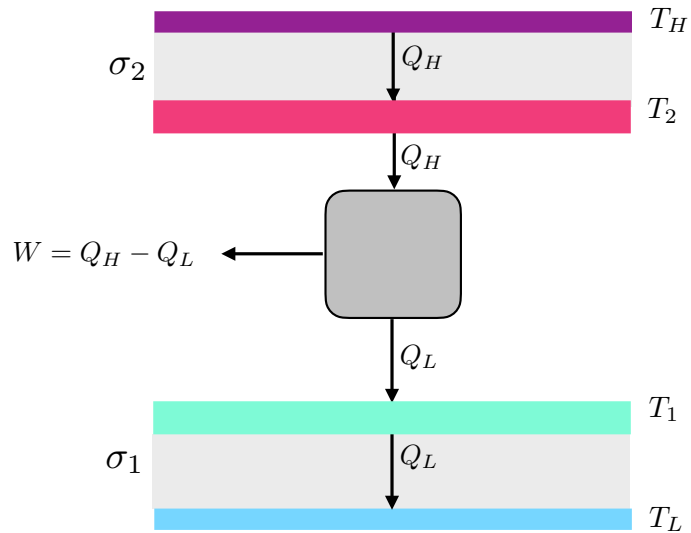
$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \int_{T_0, P_0}^{T, P} V\alpha \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dT + dP \right]. \quad (83)$$

۱۰۸ موتورهای شبه برگشت پذیر

معمولا ملاک کارکرد موتورها را بازدهی آنها یعنی نسبت کار انجام شده به گرمای گرفته شده از منبع گرم می گیریم. ماشین کارنو که بیشترین بازدهی را دارد ماشینی است که گرما را از منبع گرم به صورت برگشت پذیر گرفته و بخشی از آن را بازم به صورت برگشت پذیر به منبع سرد می دهد و بقیه را به صورت برگشت پذیر به کار تبدیل می کند. ولی یک فرایند انتقال گرما از منبع گرم (دیگ جوشان بخار) به سیستم (سیال درون موتور) چه موقع برگشت پذیر است؟ وقتی که تفاوت دمای منبع و سیستم بی نهایت کوچک باشد. اما بی نهایت کوچک بودن این اختلاف دما به این معناست که این فرایند خیلی آهسته انجام می شود و در نتیجه توان موتور یعنی مقدار کار انجام شده در واحد زمان کاهش می یابد که دلخواه ما نیست. در واقع برای یک موتور خوب تنها ملاک بازدهی نیست بلکه سادگی طراحی، صرفه اقتصادی، و توان موتور نیز از عوامل خیلی مهم هستند و معمولا این عوامل ممکن است با هم ناسازگار باشند. اولین ناسازگاری همین است که به آن اشاره کردیم. برای رفع آن یا حداقل برای کاستن از اثر آن نوعی از موتورها طراحی می شود که آن ها را موتورهای شبه برگشت پذیر^۶ می نامیم. برای فهم این مسئله فرض کنید که نیروگاه قرار است از یک رودخانه به عنوان منبع سرد خود استفاده کند و توسط آن سیال درون لوله های نیروگاه سرد شود. رودخانه در دمای T_L قرار دارد ولی سیال در چرخه ای که طی می کند به دمایی به سردی T_L نمی رسد. بلکه به دمای بالاتری مثل T_1 می رسد. اگر قرار باشد که سیال را با همین دما با آب رودخانه سرد کنیم حتما یک فرایند متلاطم و برگشت ناپذیر ایجاد خواهد شد و بازدهی نیروگاه پایین می آید. اگر هم بخواهیم سیال را در درون لوله ها نگاه داریم تا به اندازه کافی سرد شود و به دمای T_L برسد توان خروجی نیروگاه را پایین آورده ایم. برای ایجاد یک توازن بین این دو خواسته سعی می کنیم که گرما را با قرار دادن یک لایه با رسانایی حرارتی σ_1 بین لوله های حاوی سیال در دمای T_1 و رودخانه در دمای T_L قرار دهیم. در این صورت گرمای سیال درون لوله ها به آرامی در زمان

t_1 به رودخانه تخلیه می شود. همین ملاحظات در مورد منبع گرم نیز وجود دارد. وضعیت این موتور جدید در شکل (۱۳) نشان داده شده است. بنابراین مثل این است که یک ماشین کارنو بین دماهای T_1 و T_2 کار می کند که بازدهی حداکثری دارد. در عین حال ما می خواهیم زمان مبادله گرما از منابع گرمایی یعنی $t = t_1 + t_2$ به حداقل برسد. هدف ما این است که میزان هدایت گرمایی لایه های عایق را پیدا کنیم. به یک شیوه دیگر هم می توانیم به این مسئله فکر کنیم و آن اینکه بین منبع داغ در دمای T_H و سیستم یک منبع گرم با دمای T_2 قرار می دهیم. هم چنین بین سیستم و منبع سرد با دمای T_L یک منبع خنک با دمای T_1 قرار می دهیم. چرخه ای که بین سیستم و این منابع گرم و خنک طی می شود یک چرخه کارنوست. حال توجه می کنیم که:

^۶Endoreversible Engines



شکل ۱۳: شمایی از یک موتور واقعی

در انتقال حرارت از منبع داغ به منبع گرم رابطه زیر وجود دارد.

$$\frac{Q_H}{t_2} = \sigma_2 \cdot (T_H - T_2) \quad (۸۴)$$

در انتقال حرارت از منبع خنک به منبع سرد نیز رابطه زیر وجود دارد:

$$\frac{Q_L}{t_1} = \sigma_1 \cdot (T_1 - T_L) \quad (۸۵)$$

کل زمان انتقال حرارت برابر است با:

$$t = t_2 + t_1 = \frac{1}{\sigma_2} \frac{Q_H}{T_H - T_2} + \frac{1}{\sigma_1} \frac{Q_L}{T_1 - T_L} \quad (۸۶)$$

از طرفی چون چرخه وسطی یک چرخه کارنوست داریم:

$$\frac{Q_H}{W} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad \frac{Q_L}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (۸۷)$$

که از آن نتیجه می شود:

$$Q_H = \frac{T_2}{T_2 - T_1} W \quad Q_L = \frac{T_1}{T_2 - T_1} W. \quad (88)$$

با قرار دادن این روابط در زمان کل خواهیم داشت:

$$t = t_2 + t_1 = \left[\frac{1}{\sigma_2} \frac{T_2}{T_H - T_2} + \frac{1}{\sigma_1} \frac{T_1}{T_1 - T_C} \right] \frac{W}{T_2 - T_1} \quad (89)$$

توان خروجی کل برابر است با

$$P = \frac{W}{t} \quad (90)$$

هدف ما کمینه کردن عکس توان یا تابع زیر است:

$$P^{-1} = \frac{t}{W} = \left[\frac{1}{\sigma_2} \frac{T_2}{T_H - T_2} + \frac{1}{\sigma_1} \frac{T_1}{T_1 - T_C} \right] \frac{1}{T_2 - T_1} \quad (91)$$

برای سادگی نمادها قرار می دهیم:

$$x := T_2, \quad y := T_1. \quad (92)$$

بنابراین باید تابع زیر را کمینه کنیم:

$$f(x, y) = \left[\frac{1}{\sigma_2} \frac{x}{T_H - x} + \frac{1}{\sigma_1} \frac{y}{y - T_C} \right] \frac{1}{x - y} \quad (93)$$

■ تمرین: نشان دهید که کمترین مقدار تابع $f(x, y)$ و در نتیجه بیشترین مقدار توان در نقاط زیر حاصل می شود:

$$x = \alpha \sqrt{T_H} \quad y = \alpha \sqrt{T_L} \quad (94)$$

که در آن

$$\alpha = \frac{\sqrt{\sigma_2 T_H} + \sqrt{\sigma_1 T_L}}{\sqrt{\sigma_2} + \sqrt{\sigma_1}}. \quad (95)$$

با جایگذاری این مقادیر در عبارت (۹۰) بیشترین مقدار توان را بدست آورید و نشان دهید که :

$$P_{max} = \sigma_1 \sigma_2 \left[\frac{\sqrt{T_H} - \sqrt{T_L}}{\sqrt{\sigma_1} + \sqrt{\sigma_2}} \right]^2 \quad (96)$$

هم چنین نشان دهید که بازدهی موتور برابر است با:

$$\eta_{end} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}}. \quad (97)$$

۹ تحول تاریخی ترمودینامیک

در این درس ما از اصول موضوع ترمودینامیک شروع کردیم. مثل هر شاخه دیگری از علم اصول موضوع مدتها پس از تولد یک علم و پس از گذشتن از فراز و نشیب های بسیار تدوین می شوند. تحول تاریخی شاخه های مختلف علم مثل ترمودینامیک یا مکانیک کوانتومی داستان جداگانه ای دارد که آشنا شدن با آن به خودی خود آموزنده است. توجه به این نکته مهم است که هر آنچه از این پس می آید همه از همان اصول چهارگانه ای که در ابتدای این فصل بیان کردیم قابل استخراج است. آوردن آنها از این جهت مفید است که با شیوه دیگری از فکر کردن در باره ترمودینامیک که به تحول تاریخی آن نزدیک تر است آشنا شویم. این شیوه فکر کردن در باره ترمودینامیک به دلایل تاریخی ناشی از توجه به جنبه های مهندسی موتورهای احتراق است. به همین دلیل است که چرخه های ترمودینامیکی در آن اهمیت دارند.



شکل ۱۴: سادی کارنو: ۱۷۹۶-۱۸۳۲ میلادی.

روز ۲۶ ماه مارس ۱۸۳۲ دشمن مهیبی که از سواحل رود گنگ در هند حرکت کرده و در مدت پانزده سال آسیا و نیمی از اروپا را قتل عام کرده بود به پایتخت فرانسه هجوم آورد: ویا. در ۳۱ مارس سیصد نفر به این مرض مبتلا شدند و در ۳۱ آوریل بیش از ۲۰ هزار نفر. در اولین روزهای ماه اوت تعداد کل تلفات به بیش از ۱۸ هزار نفر رسید. سپس بلا کم کم تخفیف یافت. دیگر هجوم مریض ها به مریض خانه ها زیاد نبود و پاریس زندگی از سر گرفت. در ۲۴ ماه اوت آخرین قربانی این حادثه که مهندس جوان ۳۶ ساله ای بود جان سپرد. این مرد گمنام که معاصرینش اطلاعی از احوال او نداشتند سادی کارنو^۷ بود که یک کتابچه صد صفحه ای و چندین یادداشت خطی از خود به میراث گذاشت که لُرد کلونین در باره آنها گفته است: « در تمام قلمرو علم چیزی بزرگ تر از آن وجود ندارد.»^۸

Sadi Carnot^۷

^۸برگرفته از کتاب تاریخ علم نوشته پییر روسو، ترجمه حسن صفاری، انتشارات امیر کبیر.

همه ما این تجربه را داشته ایم که در یک روز سرد زمستانی دستهای خود را با مالیدن به یکدیگر گرم کنیم. هر چقدر که بخواهیم می توانیم این کار را ادامه دهیم و کار را تبدیل به گرما کنیم. انسانهای اولیه با همین روش یعنی چرخاندن یک قطعه چوب در یک سوراخ تعبیه شده در یک قطعه سنگ، می توانستند آتش درست کنند. قبایل ابتدایی هنوز هم از همین روش برای برافروختن آتش و ایجاد گرما استفاده می کنند.

در زندگی صنعتی امروز نیز این کار به شیوه های گوناگون و در مقیاس وسیع انجام می شود. در همه وسایل گرماسازی که در خانه و کارخانه استفاده می کنیم، کاری که سبب چرخاندن توربین های الکتریکی شده تبدیل به گرما می شود. در همه این موارد قانون بقای انرژی به صورت کامل رعایت می شود. هم چنین همه ما می دانیم که مخلوط کردن یک ظرف آب گرم با آب سرد یک ظرف آب ولرم تولید می کند. می دانیم که یخ در لیوان نوشیدنی مان ذوب شده و آب ولرم را سرد می کند. باز هم در همه این موارد قانون بقای انرژی یا قانون اول ترمودینامیک با دقت تمام رعایت می شود. اما هرگز معکوس این فرایندها را ندیده ایم. هیچ وقت نشده که گرما به تمامی تبدیل به کار شود. اگر می شد می توانستیم ذخیره بی نهایی از انرژی گرمایی ای را که در آب اقیانوس ها وجود دارد تبدیل به کار کنیم و نیروگاه های عظیم برقی را راه بیندازیم. هیچ وقت نشده که گرما از آب سرد به آب گرم منتقل شود و ظرف سرد، سردتر و ظرف گرم گرم تر شود. هیچ کدام از این فرایندها قانون بقای انرژی را نقض نمی کنند. با این وجود به نظر می رسد که در تبدیلات انرژی جهتی وجود دارد که تعیین می کند چه نوع فرایندهایی قابل انجام هستند و چه نوع فرایندهایی امکان پذیر نیستند. قانون دوم ترمودینامیک آن قانونی است که تعیین می کند این جهت کدام است و هر فرایندی دقیقاً به چه میزان و در چه جهتی می تواند انجام شود. به این جهت است که این قانون که تکمیل کننده قانون اول ترمودینامیک یا همان قانون بقای انرژی است، یکی از مهم ترین قوانین فیزیک کلاسیک است.

برای فهمیدن این موضوع مهم ترین کار این است که فرایند تبدیل کار به گرما و گرما به کار را به صورت مجرد و مستقل از هر نوع وسیله و روشی که اینجا و آنجا به کار می رود، بررسی کنیم. می بایست خود را از قید جزییات و مثال ها رها کنیم تا بتوانیم به کنه موضوع پی ببریم. این کاری است که در هر گام مهمی در دانش فیزیک برداشته شده و این بار هم توسط سادی کارنو برداشته شد.

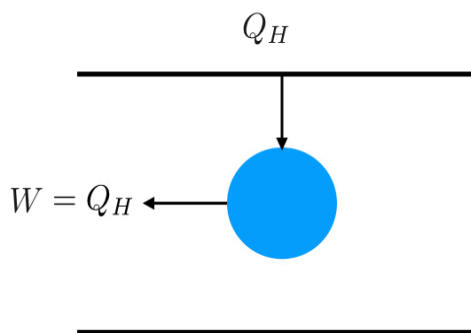
سادی کارنو در سال ۱۸۱۹ خدمت نظام را ترک گفت و چون شوق علوم در سر داشت در سوربون و کولژدوفرانس رفت و آمد می کرد. در این اوقات بود که جیمز وات ماشین بخار را اختراع کرده و قبل از اینکه در خطوط راه آهن معمول شود در صنعت مقام مهمی را حایز شده بود. چگونه ممکن بود مهندس تیزهوشی مثل کارنو به این موضوع علاقمند نشود؟ پس با خود گفت: به نظر من بسیار لازم است قوانین دقیقی در باره آن ترتیب دهیم و به مدد این قوانین ماشین را اصلاح کنیم طوری که بازده آن بیشتر شود. اما هدف ماشین بخار عبارت از تولید نیروی محرک به وسیله حرارت است. بنابراین باید ابتدا تئوری این موضوع را بررسی کنیم که چگونه حرارت می تواند نیروی محرک ایجاد کند. کارنو خود را از مقام یک مهندس به مقام یک دانشمند بالا برد و در یادداشت های خود چنین نوشت: « برای اینکه اصل ایجاد حرکت به وسیله حرارت را در نهایت کلیت مسئله مورد مطالعه قرار دهیم باید آن را مستقل از هر نوع دستگاهی در نظر بگیریم و هیچ وسیله خاصی را وارد نکنیم. »

۷

نخستین چیزی که توجه ما را به خود جلب می کند این است که کار را می توان به صورت مداوم به گرما تبدیل کرد. معنای این حرف این است که می توانیم یک چرخه^۸ را بارها و بارها طی کنیم و در هر بار طی کردن کار را به گرما تبدیل کنیم. در همه مثالهایی که در ابتدا نام بردیم چنین وضعیتی برقرار است. وقتی که دست هایمان را به هم می مالیم یا وقتی که قطعه چوبی را در شیار داخل سنگ حرکت می دهیم در واقع در حال طی کردن یک چرخه به دفعات هستیم و در هر بار طی کردن این چرخه کار خود را به گرما تبدیل می کنیم، گرمایی که به محیط اطراف جریان پیدا می کند. در این فرایندها دست ما گرم می شود و دمای آن بالا می رود، یا چوب بالاخره می سوزد و خاکستر می شود. اما نکته مهم این است که این ها همه جزییات است و می بایست از آنها صرف نظر کرد. آنچه که مهم است این است که محیط را می توان آنقدر بزرگ گرفت که عملاً دمایش تغییر نکند و چرخه را نیز ایده آل گرفت که بدون تغییر می تواند تکرار شود.

حال که خود را جزییات بی اهمیت رها کرده ایم سوال اساسی باوضوح تمام خود را به ما می نمایاند؟ آیا عکس این عمل نیز امکان پذیر است؟ آیا مطابق با شکل (۹) می توان چرخه ای را طی کرد و طی آن مقداری گرما را از یک منبع گرفت و تمام آن به کار تبدیل کرد؟ آیا می

^۷ برگرفته از کتاب تاریخ علم، نوشته پبیر روسو، ترجمه حسن صفاری، انتشارات امیرکبیر.
cycle^۸



شکل ۱۵: آیا می توان ماشینی ساخت که در یک چرخه تمام گرما را به کار تبدیل کند؟

توانیم یک موتور احتراق درست کنیم که تمام گرمای گرفته شده را به کار تبدیل کند؟ آیا تبدیل گرما به کار با بازدهی صد در صد امکان پذیر است؟

ممکن است بلافاصله به یک مثال ساده فکر کنیم که نشان می دهد پاسخ این سوال مثبت است. یک سیلندر محتوی گاز را در تماس با یک منبع گرمایی قرار می دهیم. گرما به داخل گاز جاری می شود و گاز را داغ می کند. این گاز داغ سپس منبسط شده و پیستون انتهایی سیلندر را حرکت می دهد و کار انجام می دهد. به این ترتیب تمام گرما را به کار تبدیل می کنیم. مگر نه این است که تمام موتورهای احتراق در ماشین ها و لکوموتیوها به همین شیوه کار می کنند؟ پاسخ این است که در این جا یک چرخه طی نشده است. پیستونی را که حرکت کرده کسی می بایست به سرجایش برگرداند تا چرخه کامل شود و برای این منظور باید کار انجام دهیم. در یک چرخه نمی توانیم تمام گرما را به کار تبدیل کنیم. ممکن است به اندازه کافی خلاقیت به خرج نداده باشیم، ممکن است افراد دیگری بتوانند مکانیزم های جدیدی طراحی کنند که طی آنها در یک چرخه تمام گرما به کار تبدیل شود. این همان سوالی است که بخش بزرگی از قرن نوزدهم را در بر گرفته است. یعنی قرنی که انقلاب صنعتی چهره اش را به کلی دگرگون کرده بود. باید خود را در بطن آن دوران تصور کنیم تا اهمیت چنین سوالی را به درستی درک کنیم. دورانی که هر روز خبری از یک اختراع جدید، یک نوع موتور احتراق جدید، یک ماشین جدید، و یک کاربرد جدید از این ماشین ها می رسد. کارخانه ها یکی پس از دیگری تاسیس می شوند، لکوموتیوها و قطارها حمل و نقل را به کلی متحول می کنند، موتورها در انبوهی از معادن شروع به کار می کنند و در همه جا مهندسان و صنعتگران با یک سوال اساسی روبرو هستند: چگونه بازدهی این ماشین ها را زیادتیر کنیم؟ چه کنیم تا بیشترین مقدار نیروی آتش را به کار تبدیل کنیم؟

پاسخ مهندسان به این سوال آن چیزی است که همه انتظارش را داریم: اصطکاک پیستون و سیلندر را کم کنید، چرخ دنده ها و هر قسمت متحرکی را روغن کاری کنید، تا اتلاف انرژی به حداقل برسد، زیرا پیستونی که گرمای آتش یا بخار را به کار تبدیل می کند دارای اصطکاک با دیواره ها باشد طبیعتاً مقدار زیادی از انرژی گرمایی را هدر می دهد. اگر چرخ ها اصطکاک داشته باشند، اگر دنده ها خوب روغن کاری نشده باشند، به جای تولید کار گرمای بیشتر تولید می کنند. هر نوع اتلافی باعث کاهش بازده ماشین می شود. به اینجا که می رسیم فکر می کنیم به پاسخ نهایی رسیده ایم ولی یک بار دیگر بیایید سوال و جواب بالا را مرور کنیم:

سوال: چه ماشینی بازدهی بالا تری دارد؟

پاسخ: آن ماشینی که در فرایند تبدیل گرما به کار اتلاف کمتری داشته باشد؟

سوال: اتلاف کمتر یعنی چه؟

پاسخ: یعنی اینکه در فرایند تبدیل گرما به کار، گرمای کمتری ایجاد کند و بیشتر گرما را به کار تبدیل کند.

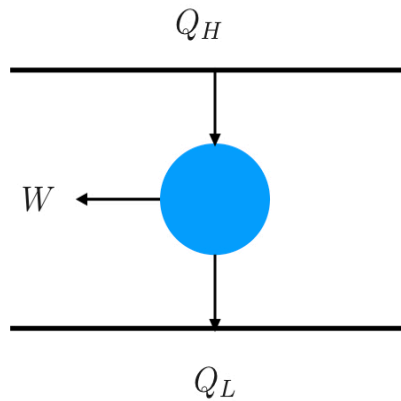
سوال: آیا این همان معنای داشتن بازدهی بالاتر نیست؟ آیا این یک دور بیهوده نیست؟

پاسخ: چرا هست!.

به این ترتیب معلوم می شود که با تعاریف شهودی ای که ما از اتلاف داریم نمی توانیم پاسخی دقیق برای سوال اولیه فراهم کنیم. چگونه می توانیم بدون این که در دور و تسلسل گرفتار شویم پاسخی برای سوال فوق بیابیم؟. در اینجا کارنو از مقام یک مهندس و صنعتگر به مقام یک دانشمند ارتقا می یابد که قادر است مستقل از جزئیات، مستقل از نوع ماشین ها مسئله ای را به صورت کلی و انتزاعی مطالعه کند و از این مطالعه اصول موضوع یک علم کاملاً جدید یعنی ترمودینامیک را بنا کند. چنین کاری در قرن بیستم نیز تکرار شده است وقتی که در سال ۱۹۴۸ مهندس میخبرات، کلاود شانون^۹ با گذر از مثال های خاص اصول موضوع علم کاملاً جدیدی یعنی نظریه اطلاعات را بنا نهاد. اتفاقاً این علم جدید نیز با مطالعه عمیق تریبی نظمی یا آنتروپی به درک بهتر ما از ترمودینامیک منجر شد.

روش کارنو برای مطالعه این مسئله و پاسخ به سوال فوق چیست؟ روش او ابداع یک مفهوم ذهنی و انتزاعی از یک ماشین ایده ال و سپس مطالعه خصوصیات این ماشین است. چنین ماشینی تعریف فوق العاده ساده ای دارد و با ماشین های واقعی تفاوت دارد، از آن رو که تمامی پیچیدگی های مهندسی و تمامی جزئیات دست و پا گیر در آن به کناری نهاده شده اند تا ایده اصلی و مرکزی یعنی تبدیل گرما به کار به بهترین

^۹Claude Shannon

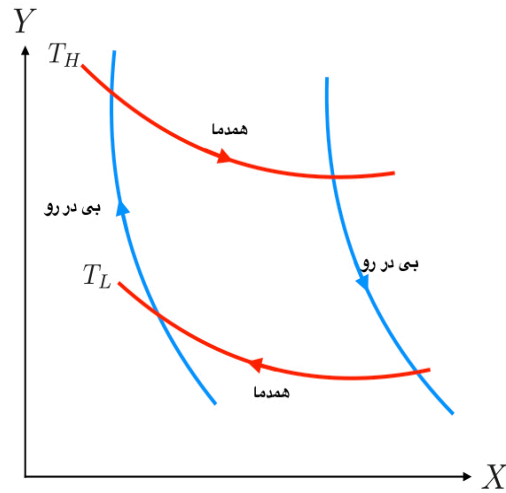


شکل ۱۶: ماشین کارنو. گرما را از یک منبع گرم می‌گیرد و مقداری از آن را به یک منبع سرد منتقل می‌کند و بقیه را به کار تبدیل می‌کند. تمامی چرخه به صورت برگشت پذیر طی می‌شود.

شکل ممکن فهمیده شود. نبوغ کارنو نیز دقیقاً در همین ساده سازی است. این ماشین ایده آل که به افتخار خود وی ماشین کارنو نامیده می‌شود چنین تعریف می‌شود.

تعریف: ماشین کارنو ماشینی است که گرمای Q_H را از یک منبع در دمای T_H می‌گیرد، و مقداری از آن یعنی Q_L را به یک منبع در دمای T_L تحویل می‌دهد و تفاوت این دو یعنی $Q_H - Q_L$ را کاملاً به کار $W = Q_H - Q_L$ تبدیل می‌کند. این ماشین یک چرخه را به صورت برگشت پذیر طی می‌کند و در هیچ مرحله دیگری گرما مبادله نمی‌کند. شکل های (۱۶) و (۱۷) این ماشین را به صورت شماتیک نشان می‌دهند.

آیا ماشینی ساده تر از این قابل تصور هست؟ بدیهی است که خیر و تمام نبوغ کارنو نیز در سادگی همین تعریف و بخصوص در مفهوم برگشت پذیری این چرخه نهفته است. یعنی این ماشین می‌تواند همان چرخه را به صورت معکوس طی کند و گرمای Q_L را از منبعی در دمای T_L بگیرد و با انجام کار $W = Q_H - Q_L$ گرمای Q_H را به منبع در دمای T_H تحویل دهد. در حالت اول ماشین مثل یک موتور و در حالت دوم مثل یک یخچال کار می‌کند.، شکل (۹) چرا این ماشین دوم را یخچال نامیده ایم؟ برای پاسخ به این سوال توجه به نکته زیر ضروری است.

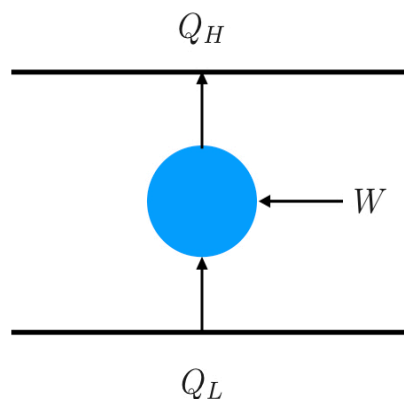


شکل ۱۷: ماشین کارنو در دیاگرام متغیرهای ترمودینامیکی برای یک سیستم دلخواه. در یک چرخه که به صورت برگشت پذیر طی می شود، گرما از یک منبع گرم گرفته می شود، مقداری از آن به یک منبع سرد منتقل می شود و بقیه آن به کار تبدیل می شود.

■ دمای بالاتر یعنی چه؟ ما فقط می توانیم با استفاده از مفهوم تعادل همدمایی را تعریف کنیم و بر اساس آن دماسنجهایی بسازیم که به بنابر قرارداد دمای محیط های گوناگون را بسنجیم. هیچ چیز بیشتری وجود ندارد که به طور اصولی دمای سردو گرم را تعریف کند. دمای سردو گرم تنها با احساس ما تعیین می شود. اما برای ساختن بنای ترمودینامیک نیازمند تعریف دقیقی از جهت دما هستیم. اکنون می توانیم این تعریف را ارائه دهیم.

■ **تعریف:** اگر یک دستگاه با دمای T_1 را در کنار یک دستگاه با دمای T_2 قرار دهیم و بدون اینکه هیچ تغییر دیگری در محیط پیرامون رخ دهد گرما (یعنی انرژی) از دستگاه با دمای T_1 به دستگاه با دمای T_2 انتقال یابد، آنگاه

$$T_1 > T_2.$$



شکل ۱۸: ماشین کارنو وقتی به صورت معکوس کار می کند و مثل یک یخچال عمل می کند. این مقداری کار انجام می دهد و گرما را از یک منبع سرد گرفته و به منبع گرم منتقل می کند.

طبیع است که بازدهی یک ماشین کارنو را وقتی به صورت یک موتور کار می کند به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\eta_M := \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}. \quad (98)$$

بنابراین هر چقدر که ماشین کارنو کسر کمتری از گرمای گرفته شده از منبع در دمای بالا را به منبع در دمای پایین تحویل دهد بازدهی بیشتری خواهد داشت و تنها در صورتی بازدهی آن به یک می رسد که تمامی گرمای گرفته شده را به کار تبدیل کند. برای یک موتور کارنو داریم:

$$0 \leq \eta_M < 1. \quad (99)$$

ایا این تعریف برای بازدهی یخچال کارنو هم مناسب است؟ پاسخ این سوال منفی است. یخچال ایده آل می بایست تمام گرما را از منبع سرد بگیرد و بدون نیاز به انجام کار خارجی تمام آن را به منبع در دمای بالا تحویل دهد. بنابراین تعریف مناسب برای بازدهی یخچال کارنو عبارت است از:

$$\eta_R := \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}. \quad (100)$$

برای یخچال کارنو نیز داریم:

$$0 \leq \eta_R < \infty. \quad (1.01)$$

به این ترتیب هر چه که ضریب فوق بیشتر باشد به این معناست که با کار کمتری توانسته ایم جسمی را سرد کنیم ولی آنچه که مسلم است این است که بدون انجام کار قادر به انجام این کار نیستیم. در هر شاخه ای از علم می توان مجموعه متفاوتی را به عنوان اصول موضوع آن شاخه برگزید. در این درس اصول موضوعی که ما به پیروی از کتاب هربرت کالن^{۱۰} انتخاب کردیم آنهایی بودند که در ابتدای این درس بیان کردیم. از نظر تاریخی و در بسیاری از کتاب های دیگر اصول موضوع به نام های قانون های چهارگانه ترمودینامیک شناخته می شوند. قانون صفرم ترمودینامیک بیان می کند که هر دو جسمی که با یک جسم سوم به تعادل رسیده باشند، هرگاه با یکدیگر در تماس قرار داده شوند با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود. این همان چیزی است که به ما اجازه تعریف دما و دماسنجی را می دهد. قانون اول همان رابطه بقای انرژی یا رابطه $\Delta U = Q - W$ است که در واقع همان به رسمیت شناختن انرژی داخلی U و گرما به عنوان نوعی جریان انرژی است. قانون سوم نیز همان اصلی است که می گوید آنتروپی در دمای صفر به صفر می رسد. قانون دوم را اینک بیان می کنیم.

۱۰ قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم ترمودینامیک حاصل تجربه های بیشمار است و می توان آن را به شکل های گوناگون بیان کرد. حاصل این تجربه های بیشمار این است که نمی توان همه گرما را به کار تبدیل کرد. در هر چرخه ای هرچقدر هم که هوشمندانه طراحی شده باشد، حتما مقداری از گرما باقی می ماند که به کار تبدیل نمی شود و این گرما طبیعتا می بایست به منبعی در دمای پایین تر تحویل داده شود. این یکسویه بودن تبدیل انرژی ها به یک دیگر علیرغم آنکه توسط قانون بقای انرژی مجاز شمرده است، قانون دوم ترمودینامیک است. این قانون را می توان به شیوه های متفاوت بیان کرد که همه با هم معادل اند. دو بیان مهم عبارتند از بیان کلوین – پلانک و بیان کلازیوس.

■ بیان کلازیوس از قانون دوم ترمودینامیک

هیچ چرخه ای وجود ندارد که تنها اثر آن گرفتن گرما از یک منبع در دمای بالا و تبدیل همه آن به کار باشد.

^{۱۰}Herbert Callen

■ بیان کلوین-پلانک از قانون دوم ترمودینامیک هیچ چرخه ای وجود ندارد که تنها اثر آن گرفتن گرما از یک منبع در دمای پایین تر و انتقال همه آن به یک منبع در دمای بالاتر باشد.



شکل ۱۹: رودولف کلازیوس: (۱۸۲۲-۱۸۸۸).

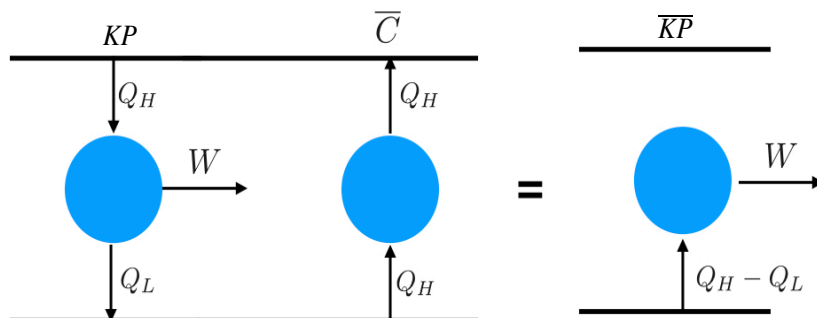
رودولف ژولیوس امانوئل کلازیوس ریاضیدان و فیزیکدان آلمانی و یکی از بنیان گزاران ترمودینامیک است. وی با فرمول بندی جدیدی از چرخه کارنو ترمودینامیک را بر پایه محکم تری بنا کرد. هم چنین او واضح مفهوم آنتروپی در ترمودینامیک است. اثر مهم او در این باره «در باره نیروی محرکه آتش» نام دارد. مفهوم آنتروپی را او در سال ۱۸۶۵ و قضیه ویریا را در ۱۸۷۰ وارد فیزیک کرده است. وی هم چنین نقش مهمی در توسعه نظریه جنبشی گازها و نظریه گذار فاز مواد داشته. تعریف پویش آزاد میانگین و معادله کلازیوس-کلاپیرون از اوست.

براحتی می توان فهمید که این دو بیان هم ارز هستند. برای اثبات این هم ارزی نشان می دهیم که هر وقت یکی از این دو بیان نقض شود بیان

دیگ هم نقض خواهد شد. برای سادگی بیان کلازیوس را با C و بیان کلونین-پلانک را با KP نشان می دهیم. نقیض این دو بیان را نیز به ترتیب با \bar{C} و با \overline{KP} نشان می دهیم. حال ثابت می کنیم که

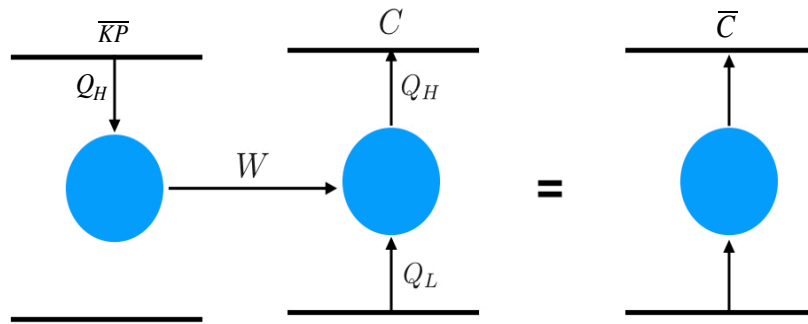
$$\bar{C} \rightarrow \overline{KP} \quad , \quad \overline{KP} \rightarrow \bar{C}. \quad (102)$$

برای اثبات رابطه $\bar{C} \rightarrow \overline{KP}$ به شکل (۲۰) توجه می کنیم. در این شکل نشان داده شده که هرگاه قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس نقض شود، یعنی \bar{C} برقرار باشد، می توان با ترکیب آن با یک موتور کارنو، ماشینی ساخت که تمام گرما را به کار تبدیل کند، یعنی قانون دوم ترمودینامیک را به بیان کلونین-پلانک نقض کند که به معنای \overline{KP} است.



شکل ۲۰: اگر قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس نقض شود، می توان ماشینی که این کار را می کند با ماشین دیگر ترکیب کرد. برآیند این دو ماشین کل گرمای گرفته شده از یک منبع را به کار تبدیل می کند که به معنای نقض قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلونین پلانک است.

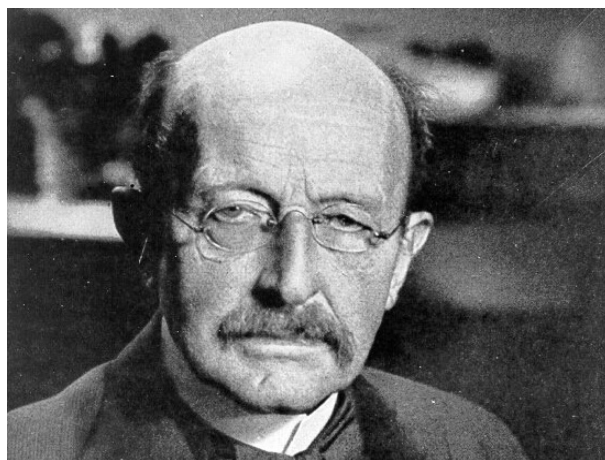
برای اثبات رابطه $\overline{KP} \rightarrow \bar{C}$ به شکل (۲۱) توجه می کنیم. در این شکل نشان داده شده که هرگاه قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلونین-پلانک نقض شود، یعنی \overline{KP} برقرار باشد، می توان با ترکیب آن با یک یخچال کارنو، ماشینی ساخت که بدون انجام کار خارجی گرما از منبع سرد به منبع گرم منتقل کند، یعنی قانون دوم ترمودینامیک را به بیان کلازیوس نقض کند که به معنای \bar{C} است. حال می توانیم قضیه مهمی را ثابت کنیم که راه را برای تعریف یک مقیاس دمای مطلق که مستقل از هر نوع سیستمی است هموار می کند.



شکل ۲۱: اگر قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلونین پلانک نقض شود، می توان گرما را از یک منبع گرم گرفت و کل آن را به کار تبدیل کرد. سپس این کار را می توان به یک یخچال داد و گرما را از یک منبع سرد گرفت به منبع گرم تر داد. براینند این دو ماشین این خواهد بود که بدون انجام کاری گرما را از منبع سرد گرفته و آن را به منبع گرم داده ایم که قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس را نقض می کند.

■ **قضیه:** بین دو گرمایی یکسان بازده ماشین کارنو از بازده تمامی ماشین های دیگر بیشتر است.

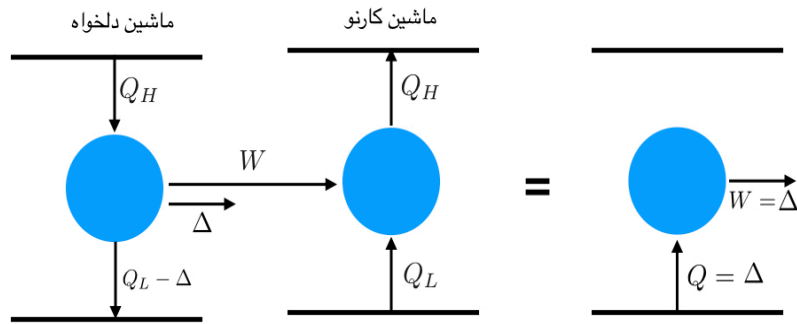
از نظر شهودی این قضیه بدیهی است چرا که ما فکر می کنیم ماشینی که به صورت برگشت پذیر کار می کند حتما اتلاف ندارد و طبیعتا بازدهی اش از ماشین های دیگری که اتلاف دارند بیشتر است، اما همه نکته همین جاست، چرا که دقیقا به واسطه همین قضیه است که ما ثابت می کنیم برگشت پذیری به معنای نبود اتلاف است. در واقع همانطور که در صفحات قبلی گفتیم، از نظر منطقی و اصولی راهی بدون افتادن در دور تسلسل برای تعریف اتلاف نداریم.



شکل ۲۲: ماکس پلانک، ۱۸۵۸-۱۹۴۷.

ماکس پلانک، هم از نظر علمی و هم از نظر اخلاق و راه و روش علمی یکی از بزرگترین دانشمندان قرن بیستم است. او بود که پس از تحمل رنج های فراوان و از دست دادن فرزندان و نزدیکان اش فیزیک آلمان را پس از سلطه نازی ها دوباره ساخت. در ۱۹۴۸ انجمن قیصر ویلهلم که او دوبار ریاست آن را به عهده داشت به افتخار او انستیتوی ماکس پلانک نامیده شد که اکنون ۸۳ موسسه مختلف در رشته های گوناگون دارد. او نقش مهمی در توسعه ترمودینامیک داشت اما بیشتر او را به خاطر نقش یگانه اش در ابداع مفهوم کوانتوم انرژی شناخته می شود که منجر به یک انقلاب بزرگ در فیزیک و به تبع آن در نحوه نگرش ما به دنیای میکروسکوپی شد. موقع انتخاب رشته تحصیلی استاد فیزیک دانشگاه مونیخ به نام فیلیپ فون ژولی به او گفته بود که در فیزیک جایی برای کشفیات جدید باقی نمانده و تنها جزییات بی اهمیت باقی مانده است و او پاسخ داده بود که در پی کشف چیزهای جدید نیست و تنها می خواهد مفاهیم اصلی را که همه می دانند به خوبی بفهمد.

■ **اثبات:** از برهان خلف استفاده می کنیم و فرض می کنیم ماشین کارنو از یک ماشین دلخواه دیگر بازدهی کمتری دارد و نشان می دهیم که در این صورت قانون دوم ترمودینامیک نقض می شود. به شکل (۲۳) نگاه می کنیم. فرض کرده ایم که یک موتور معمولی بازدهی اش از بازدهی یک موتور کارنو بیشتر است. یعنی وقتی که هر دو ماشین گرمای Q_H را از منبع گرم می گیرند، ماشین کارنو مقدار گرمای Q_L را به منبع سرد پس می دهد و کار $W = Q_H - Q_L$ را تولید می کند، اما ماشین معمولی گرمای $Q_L - \Delta$ را به منبع سرد پس می دهد و مقدار کار $W' = W + \Delta$ را تولید می کند. حال ماشین کارنو را چون که برگشت پذیر است در جهت معکوس با ماشین معمولی به صورت نشان داده شده متصل می کنیم. نتیجه این است که این ماشین ترکیبی، گرمای Δ را از منبع سرد می گیرد و تمام آن را به صورت



شکل ۲۳: هرگاه ماشینی بازدهی اش از ماشین کارنو بیشتر باشد، می توانیم با ترکیب آن با یک ماشین کارنو ماشینی بسازیم که قانون دوم ترمودینامیک را به بیان کلوین-پلانک نقض کند.

کار $w = \Delta$ به دنیای بیرون تحویل می دهد. به این ترتیب این ماشین مرکب، قانون بقای ترمودینامیک را به بیان کلوین-پلانک نقض می کند.

■ تمرین: در اثبات بالا فرض کرده ایم که بازده یک موتور دلخواه از بازدهی یک موتور کارنو بیشتر باشد و به نقض قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلوین-پلانک منجر می شود. فرض کنید که یک یخچال دلخواه بازدهی بیشتری از یخچال کارنو دارد و نشان دهید که این بار هم قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس نقض می شود.

■ نتیجه: بازدهی همه ماشین های کارنویی که بین دو منبع مشخص کار می کنند یکسان است.

این نتیجه بسیار مهم است. اگر بازده ماشین کارنو به هیچ وجه به جزئیات و دیگر خواص ماشین بستگی ندارد پس این بازده تابع چیست؟ پاسخ آن است که این بازدهی تنها تابعی از دماهای منبع هاست یعنی

$$\eta = \eta(T_H, T_C). \quad (۱۰۳)$$

این مسئله باعث می شود که ما بتوانیم یک مقیاس دمایی بسازیم که به کلی مستقل از هر نوع ماده ای باشد. این مقیاس، مقیاس ترمودینامیکی دما خوانده می شود. نخست یک خاصیت را در مورد تابع $\eta(T_H, T_C)$ بدست می آوریم. داریم

$$\eta(T_3, T_2) = \frac{Q_3 - Q_2}{Q_3}, \quad \eta(T_2, T_1) = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}, \quad \eta(T_3, T_1) = \frac{Q_3 - Q_1}{Q_3}. \quad (104)$$

از این روابط نتیجه می گیریم

$$\frac{Q_2}{Q_3} = 1 - \eta(T_3, T_2), \quad \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \eta(T_2, T_1), \quad \frac{Q_1}{Q_3} = 1 - \eta(T_3, T_1), \quad (105)$$

و یا

$$[1 - \eta(T_3, T_2)][1 - \eta(T_2, T_1)] = [1 - \eta(T_3, T_1)]. \quad (106)$$

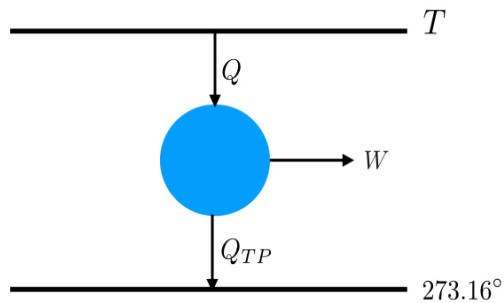
این رابطه به نتیجه زیر می رسد

$$1 - \eta(T_2, T_1) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}. \quad (107)$$

می توانیم قرار بگذاریم که $f(T)$ را همان T بگیریم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\eta(T_2, T_1) = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (108)$$

از آنجا که $1 - \eta(T_3, T_2) = \frac{Q_1}{Q_2}$ نتیجه می گیریم که $\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$ این امر به این معناست که نسبت دمای دو منبع برابر است با نسبت گرمایی که این دو منبع به یک ماشین کارنو می دهند و از آن می گیرند. از آنجا که همه ماشین های کارنو بازدهی یکسان دارند، یعنی نسبت گرمایی که این دو منبع با ماشین کارنو مبادله می کنند، مستقل از نوع ماشین کارنوست و ربطی به این ندارد که آن ماشین چه چرخه ای را طی می کند، از چه چیز ساخته شده است، ماده اش چیست، و سازوکارش کدام است، نسبت دمایی که بدست می آوریم یک نسبت کاملاً مطلق و مستقل از نوع ماده است. به همین دلیل است که آن را مقیاس دمای مطلق می نامیم. این رابطه هم چنین نشان می دهد که چرا دمای صفر مطلق نداریم، زیرا رسیدن به صفر مطلق به معنای ساختن یک ماشین کارنوست که هیچگونه گرمایی را به منبع سرد تحویل ندهد و این به معنای نقض قانون دوم ترمودینامیک است. چگونه به هر منبع گرمایی یک دما نسبت می دهیم؟ راه اش این است که یک ماشین کارنو بین آن منبع و منبعی که در تعال گرمایی با آب در نقطه سه گانه اش هست برقرار کنیم. شکل (۲۴). به منبعی که در تعادل گرمایی با آب در نقطه سه گانه اش است، دمای 273.16 درجه نسبت می دهیم و سپس بازده این ماشین تعیین می کند که دمای آن منبع چقدر است. به عبارت دیگر دمای آن منبع از رابطه زیر تعیین می شود:

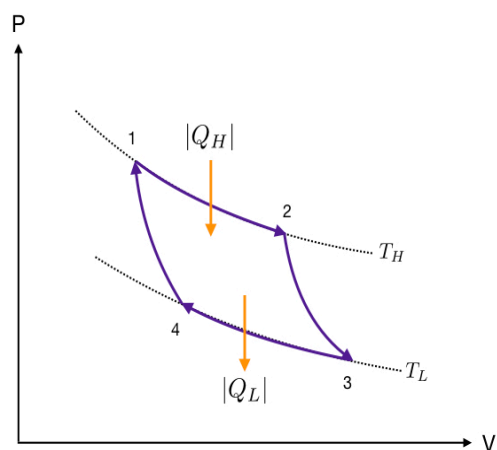


شکل ۲۴: هرگاه به نقطه سه گانه آب دمای 273.16 درجه کلوین را نسبت دهیم، ماشین کارنو می تواند یک دمای مطلق را به هر منبع دیگری نسبت دهد.

$$T := 273.16 \times \frac{Q}{Q_{TP}}, \quad (109)$$

که در آن Q_{TP} گرمایی است که به منبع سرد (در دمای نقطه سه گانه آب تحویل داده می شود) و Q گرمایی است که از منبع ناشناخته گرفته می شود. باید تاکید کنیم که در عمل از این روش استفاده نمی شود. اهمیت این تعریف این است که نشان می دهد می توان دما را مستقل از هر نوع ماده ای بر اساس قانون اساسی ترمودینامیک و به صورت مجرد تعریف کرد.

حال می توانیم بررسی کنیم که رابطه این مقیاس دما با مقیاس دمای گاز ایده آل چیست؟ کمی بعد با انجام محاسبه نشان خواهیم داد که این دو مقیاس دما یکسان هستند. در واقع یک ماشین کارنوی بخصوص که ماده آن یک گاز ایده آل است در نظر خواهیم گرفت که بین دو منبع با دماهایی که در مقیاس گاز ایده آل به ترتیب θ_H و θ_L هستند، کار می کند. حال نشان می دهیم که دمایی که در مقیاس مطلق و مطابق با تعریف بالا به این دو منبع نسبت می دهیم همان دماهای بالاست. برای این کار ماشین کارنویی در نظر می گیریم که ماده آن یک گاز ایده آل باشد. بقیه جزئیات یعنی این که شکل ظرف در بردارنده این گاز و این که چگونه مختصات ترمودینامیکی این گاز مثل حجم، دما و فشار را تغییر می دهیم در این استدلال اهمیت ندارند. البته مهم است که بتوانیم همه این تغییرات را به صورت برگشت پذیر انجام دهیم. (یادآوری می کنیم که ماشین



شکل ۲۵: یک ماشین کارنو که ماده اش یک گاز ایده آل است.

کارنو یک ماشین ایده آل و ذهنی است. این گاز در تماس با یک منبع گرمایی در دمای θ_1 قرار می گیرد و گرمای Q_1 را جذب می کند. سپس به صورت بی در رو به دمای θ_2 رسانده می شود (حجم آن زیاد و فشار آن کم می شود). در این دما گرمای Q_2 را به منبع پس می دهد. سپس دوباره با افزایش فشار و کاهش حجم آن هم به صورت بی در رو به نقطه اولیه می رسد و چرخه کامل می شود. این مراحل در شکل (۱۰) نشان داده شده است.

می بایست چهارضلع این چرخه را به دقت مطالعه کنیم و مقدار گرماهای مبادله شده با دو منبع را حساب کنیم. نخست ضلع ۱ به ۲ را در نظر می گیریم. گاز ایده آل است و در دمای ثابت θ_1 قرار دارد. چون گاز ایده آل است انرژی داخلی اش فقط بستگی به دما دارد و در نتیجه در طول این فرایند انرژی داخلی اش ثابت باقی می ماند. هم چنین واضح است که در طول این فرایند که حجم گاز در حال افزایش است، گاز روی محیط بیرون کار انجام می دهد. پس این کار را به بهای گرمایی که دریافت کرده است انجام می دهد. از اینجا می توانیم میزان گرما را حساب کنیم:

$$|Q_1| = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR\theta_1}{V} dV = nR\theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (110)$$

به همین ترتیب دانیم که در فرایند ۳ به ۴، روی گاز کار انجام می شود زیرا حجم گاز کم شده و در عین حال انرژی آن ثابت مانده (چون گاز

ایده آل انرژی داخلی اش تنها به دما بستگی دارد)، بنابراین از گاز گرما گرفته شده است. مقدار این گرما برابر است با:

$$|Q_2| = \int_{V_4}^{V_3} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR\theta_2}{V} dV = nR\theta_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (111)$$

اما برای اینکه نسبت این دو مقدار گرما را به طرز معناداری حساب کنیم می بایست رابطه بین حجم های گوناگونی را که در این دو رابطه وجود دارند بفهمیم. برای این کار از این نکته استفاده می کنیم که فرایندهای ۲ به ۳ و هم چنین ۴ به ۱ هر دو فرایندهای بی در رو هستند. در هر فرایندی بی درویی برای گاز ایده آل می دانیم که روابط زیر برقرارند:

$$PV^\gamma = P'V'^\gamma, \quad (112)$$

از آنجا که با گاز ایده آل سروکار داریم می توانیم این رابطه را با معادله حالت گاز ایده آل یعنی $PV = nR\theta$ ترکیب کنیم تا به رابطه زیر

برسیم:

$$\theta V^{\gamma-1} = \theta' V'^{\gamma-1}. \quad (113)$$

به این ترتیب برای فرایندهای ۲ به ۳ داریم:

$$\theta_1 V_2^{\gamma-1} = \theta_2 V_3^{\gamma-1} \quad (114)$$

و هم چنین برای فرایند ۴ به ۱ داریم:

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_4^{\gamma-1} \quad (115)$$

با تقسیم این دو رابطه بر هم بدست می آوریم:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (116)$$

با ترکیب این رابطه با روابط (۱۱۰) و (۱۱۱) بدست می آوریم:

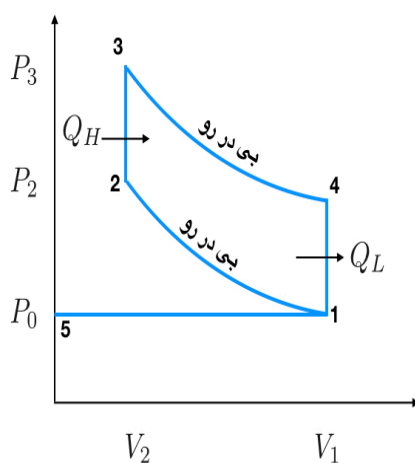
$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{nR\theta_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{nR\theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{\theta_1}{\theta_2}. \quad (117)$$

این رابطه نشان می دهد که این دو مقیاس دمایی با هم متناسب اند.

۱۱ مثالهای مهندسی از چرخه های ترمودینامیکی

نخست چند مثال ساده از ماشین های مختلف را بررسی می کنیم. حتما نام هایی مثل موتورهای احتراق خارجی: یا موتورهای احتراق داخلی را شنیده اید. موتورهای احتراق خارجی آنهایی هستند که ماده ای که در چرخه حرکت می کند، از بیرون گرم می شود، مثل توربین بخار. موتورهای احتراق داخلی آنهایی هستند که احتراق در درون ماده ی موتور صورت می گیرد، مثل موتور ماشین و اتومبیل. در توصیف مثالهای زیر از اثرات جنبی مثل اصطکاک، تلاطم، هدایت گرما از دیواره ها و نظایر آن که بحث دقیق و تحلیلی را دشوار می سازد صرف نظر می کنیم. در درسهای مهندسی مکانیک وقتی که این موتورها را مطالعه می کنند حتما خیلی از این جزئیات را بررسی می کنند، اما در این درس چندان علاقه ای به این کار نداریم. در فیزیک آنچه که برای ما مهم است استخراج قوانین کلی است و به مطالعه جزئیات موارد خاص آنهم از نوع کاربردی آنها چندان علاقمند نیستیم. بنابراین مثال های زیر را تنها برای آشنایی کلی با نحوه مطالعه این موتورها ذکر می کنیم.

۱.۱۱ چرخه اوتو



شکل ۲۶: چرخه اوتو.

این موتورها که به آنها موتور گازویلی نیز می گویند، در چرخه ای موسوم به چرخه اوتو^{۱۱} کار می کنند، و این چرخه دارای شش مرحله

^{۱۱}Otto Cycle

مشخص است:

مرحله اول: ورود بنزین و هوا به درون سیلندر^{۱۲}

مرحله دوم: تراکم (افزایش دما و فشار). این مرحله به دلیل سریع بودن یک فرایند بی دروست.

مرحله سوم: احتراق^{۱۴} انفجار و افزایش بازهم بیشتر فشار

مرحله چهارم: انجام کار^{۱۵}

مرحله پنجم: افت فشار و سرد شدن در اثر باز شدن یک سوپاپ و خروج کمی از گاز

مرحله ششم: خارج شدن تمام گاز توسط پیستون^{۱۶}

■ محاسبه بازده موتور گازوئیلی:

روی منحنی ۱ داریم:

$$P_0 V_1 = nRT_1 \quad (118)$$

روی منحنی ۲ داریم:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (119)$$

روی منحنی ۴ داریم:

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \quad (120)$$

ولی می بایست Q_H و Q_L را پیدا کنیم. داریم:

$$Q_H = \int_{T_2}^{T_3} C_V dT = C_V(T_3 - T_2),$$

$$Q_L = \int_{T_1}^{T_4} C_V dT = C_V(T_4 - T_1).$$

Intake^{۱۲}
Compression^{۱۳}
Combustion^{۱۴}
Power Stroke^{۱۵}
Exhaust^{۱۶}

نتیجه می گیریم:

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (121)$$

از ۱ و ۲ نتیجه می گیریم

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} \quad (122)$$

و در نتیجه

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (123)$$

در یک موتور گازوئیلی داریم $T_1 = 300^\circ C$ و $T_2 = 580^\circ C$ و در نتیجه $\eta = 48/100$.

۲.۱۱ موتور دیزلی

در موتور دیزلی در فاز (۱) ^{۱۷} تنها هوا وارد سیلندر می شود و این هوا به طور بی در رو فشرده می شود تا جاییکه آنقدر بالا رود که برای انفجار آماده شود. گازوئیل یا بنزین با نرخ معینی روی هوای فشرده و داغ پاشیده می شود به نحوی که در موقع انبساط فشار ثابت بماند. بقیه مراحل مثل موتور گازوئیلی است.

محاسبه بازده برای موتور دیزلی:

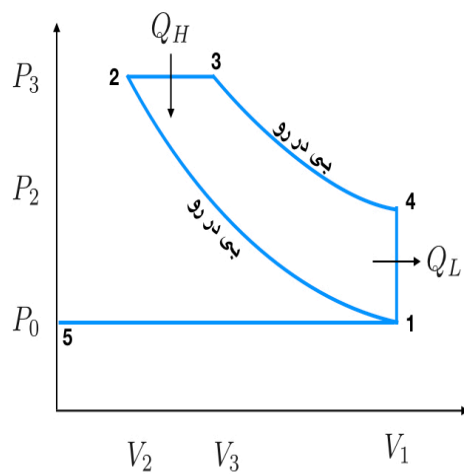
$$Q_H = \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = C_p(T_3 - T_2) \quad (124)$$

$$Q_L = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v(T_2 - T_1). \quad (125)$$

از این دو رابطه نتیجه می گیریم که:

$$\eta = 1 - \frac{C_v T_2 - T_1}{C_p T_3 - T_2}. \quad (126)$$

Intake^{۱۷}



شکل ۲۷: چرخه دیزلی.

اما می دانیم که :

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}. \quad (127)$$

برای استفاده از این دو رابطه می بایست رابطه بین V_3 و V_2 را نیز پیدا کنیم. چون فشار ثابت است داریم:

در نتیجه خواهیم داشت:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\lambda_1 T_1 - T_1}{(\lambda^{\frac{1}{\gamma}} - 1) T_2} \quad (128)$$

و از آنجا

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(\lambda - 1) T_1}{(\lambda^{\frac{1}{\gamma}} - 1) T_2}. \quad (129)$$

اما می دانیم که

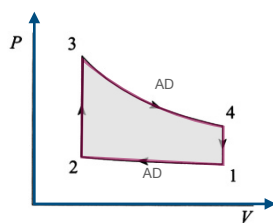
$$\lambda = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^\gamma, \quad \rightarrow \quad \lambda^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{V_3}{V_2} =: r_E, \quad (130)$$

و در نتیجه

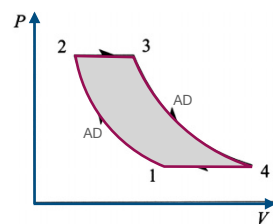
$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(r_E^\gamma - 1) T_1}{(r_E - 1) T_2}. \quad (131)$$

۱۲ مسئله ها

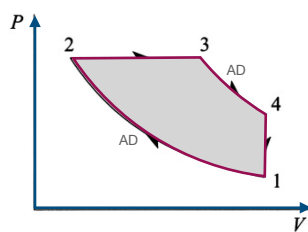
■ یک- بازده ماشین هایی را که در چرخه های نشان داده شده در شکل (۲۸) نشان داده شده اند، حساب کنید.



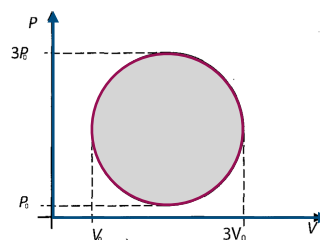
مسئله یک - الف



مسئله یک - ب



مسئله یک - پ



مسئله یک - ت

شکل ۲۸: موتورهای مربوط به مسئله یک: علامت AD به معنای آدیباتیک یا بی در رو است.

■ دو- یک سیستم از معادلات حالت زیر پیروی می کند:

$$T = A \frac{s}{v^{1/2}}, \quad P = \frac{T^2}{4Av^{1/2}}, \quad (132)$$

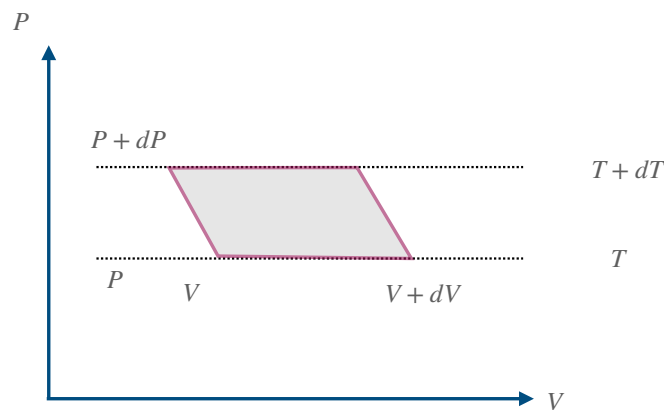
که در آنها A یک ثابت است. یک مول از این سیستم ابتدا در دمای T_1 و حجم V_1 قرار دارد. قصد داریم این سیستم را با فشرده کردن آن تا حجم V_2 تا دمای T_2 سرد کنیم ($T_2 < T_1; V_2 < V_1$). سیستم دومی با دمای اولیه T_c ($T_c < T_2$) وجود دارد. حجم آن در تمام فرایند ثابت است و ظرفیت گرمایی آن از رابطه زیر پیروی میکند:

$$C_v = BT^{1/2} \quad (B = \text{constant}). \quad (133)$$

حداقل کاری که عامل خارجی باید برای برآورده کردن هدف ما انجام دهد چقدر است؟

■ سه- گرما و کار انتقالی در هر مرحله از یک چرخه کارنو را برای حالتی که سیستم کمکی یک سیلندر خالی (تنها شامل تابش الکترومغناطیسی) است را محاسبه کنید. مرحله اول مشابه قبل یک انبساط از V_A به V_B است. تمام نتایج را برحسب V_B ، V_A ، T_c و T_h گزارش کنید. همچنین نشان دهید که نسبت کار کل و گرمای مرحله اول با بازده کارنو مطابقت دارد.

■ چهار- در این تمرین قصد داریم رابطه تابش جسم سیاه، $E(T, V) \propto VT^4$ را با استفاده از گاز فوتونی و اعمال چرخه کارنو بی نهایت کوچک بدست آوریم. شکل چرخه کوچک را در زیر مشاهده میکنید:



شکل ۲۹: شکل مربوط به مسئله چهار

(الف) کار انجام شده در چرخه بالا را بر اساس dP و dV بدست آورید.

ب) گرمای جذب شده برای انبساط گاز در یک مسیر هم دما را بر حسب P ، dV و یک مشتق مناسب از $E(T, V)$ بدست آورید.

ج) با استفاده از بازده کارنو، عبارات مربوط به کار و گرما را به T و dT ربط دهید.

د) مشاهدات بدست می دهند که فشار گاز فوتونی از رابطه $P = AT^4$ پیروی میکند که در آن $A = \frac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}$ یک ثابت است. با استفاده

از این اطلاعات $E(T, V)$ را با فرض $E(0, V) = 0$ بدست آورید.

ه) رابطه توصیف کننده مسیر های بی دررو در چرخه بالا را بدست آورید.

■ پنج- $N + 1$ حمام گرمایی با دماهای T_0, T_1, \dots, T_N در اختیار داریم به طوری که $T_n > T_{n-1}$. جسمی با حجم ثابت و ظرفیت

گرمایی C که مستقل از دما است در ابتدا با چشمه T_0 در تعادل گرمایی است. سپس جسم را در مجاورت چشمه با دمای T_1 قرار می دهیم

تا به تعادل گرمایی برسد و این کار را N مرتبه تکرار می کنیم تا جسم با چشمه T_N به تعادل گرمایی برسد. حال این روند را به طور معکوس

انجام می دهیم تا جسم دوباره به دمای اولیه T_0 برسد. همچنین فرض کنید که نسبت دماهای حمام های گرمایی به صورت زیر باشند:

$$T_n/T_{n-1} = (T_N/T_0)^{1/N} \quad (134)$$

با صرف نظر از تغییرات دمای حمام های گرمایی:

الف) تغییرات آنتروپی کل را هنگامی که دمای جسم افزایش می یابد (T_0 تا T_N) و درحالتی که دمای جسم کاهش می یابد (T_N تا T_0)

به طور جداگانه محاسبه کنید.

ب) تغییرات آنتروپی برای جمع دو مرحله بالا چقدر است؟ حد این تغییرات را برای $N \gg 1$ بدست آورید.

برای $N \gg 1$ داریم:

$$N(x^{1/N} - 1) \simeq \ln x + \frac{\ln x^2}{2N} + \dots \quad (135)$$

■ شش- یک سیستم را از دو طریق از حالت A به حالت B می بریم ($S_A = S_B$):

۱) از یک مسیر بی دررو ($S = \text{constant}$).

۲) ابتدا در مسیر هم حجم AC سپس در مسیر هم فشار CB .

اختلاف کار انجام شده دو فرآیند را برحسب حجم و فشار اولیه و نهایی، برای گاز واندوالس بدست آورید. آیا این گذاره که کار داده شده

به یک چشمه کار برگشت پذیر برای هر فرآیند برگشت پذیری یکسان است نفی می شود؟ توضیح دهید.

■ **هفت-** گازی درون یک سیلندر به وسیله یک پیستون محبوس شده است. در هر یک از پنج مورد زیر به سه سوال زیر پاسخ دهید.

۱. آیا رابطه $dW = -PdV$ برقرار است؟

۲. فرآیند برگشت‌پذیر است یا برگشت‌ناپذیر؟

۳. آیا فرآیند انجام شده روی گاز شبه‌ایستا است؟

الف) هیچ فشار بیرونی روی پیستون وجود ندارد و حرکت پیستون روی دیواره سیلندر بدون اصطکاک است.

ب) هیچ فشار بیرونی روی پیستون وجود ندارد و اصطکاک بین پیستون و دیواره سیلندر اندک است.

پ) پیستون سریع‌تر از سرعت متوسط مولکول‌ها حرکت می‌کند.

ت) اصطکاک مقداری است که گاز به آرامی منبسط می‌شود.

ث) هیچ اصطکاکی وجود ندارد و فشار خارجی روی پیستون طوری است که گاز به آرامی منبسط می‌شود.

■ **هشت-** دو جسم در بازه دمایی مد نظر ما دارای ظرفیت گرمایی

$$C = A + BT, \quad (136)$$

هستند، که در آن $A = 8J/K$ و $B = 2 \times 10^{-2} J/K^2$ هستند. اگر دو جسم در ابتدا در دماهای $T_{10} = 400K$ و $T_{20} = 200K$ قرار داشته باشند، و سپس در تماس گرمایی قرار گیرند. دمای نهایی و تغییر انتروپی را محاسبه کنید.

■ **نه-** دو جسم یکسان هرکدام دارای ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

$$C(T) = \frac{a}{T}, \quad (137)$$

هستند. دمای اولیه این دو جسم T_{10} و T_{20} به شرط $T_{20} \geq T_{10}$ است. این دو جسم در حالی که حجم هرکدام آنها ثابت است و حداکثر کار ممکن به یک منبع کار برگشت پذیر منتقل می‌شود، به تعادل گرمایی می‌رسند. دمای نهایی و حداکثر کار منتقل شده به منبع چقدر است؟ پاسخ خود را برای $T_{20} = T_{10}$ و $T_{20} = 2T_{10}$ محاسبه کنید.

■ **ده-** یک سیستم دارای ظرفیت گرمایی مستقل از دمای C است. این سیستم در ابتدای امر در دمای T_i قرار دارد و یک منبع گرمایی در دمای T_c در اختیار داریم که $T_c < T_i$. حداکثر کار قابل استخراج را در حالی که سیستم تا دمای منبع سرد می‌شود را بدست آورید.

■ **یازده-** سیستمی در محدوده دمایی مشخصی از معادلات زیر پیروی می‌کند.

$$T = \frac{Av^2}{s} \quad P = -2Av \ln\left(\frac{s}{s_0}\right)$$

که در معادلات بالا A یک ثابت مثبت است. سیستم تحت فرآیند انبساط آزاد از حجم v_0 به حجم v_f می‌رسد که $v_0 < v_f$ است. دمای نهایی سیستم T_f را برحسب دمای اولیه سیستم T_0 ، v_0 و v_f پیدا کنید. همچنین مقدار افزایش آنتروپی بر واحد مول را پیدا کنید.

■ **دوازده-** یک مول گاز ایده آل تک اتمی در سیلندری به حجم $10^{-3}m^3$ و در دمای $400K$ قرار گرفته است. گاز قرار است به حالت نهایی با دمای $400K$ و حجم $2 \times 10^{-3}m^3$ برسد. یک منبع گرمایی با دمای $300K$ و یک منبع کار برگشت پذیر در اختیار داریم. بیشینه کاری که می‌توان به منبع کار برگشت پذیر منتقل کرد چقدر است؟

■ **سیزده-** فرض کنید یک مول مایع ایده آل و اندروالس در دمای T_h از حجم اولیه v_i تا حجم نهایی v_f انبساط هم‌دما انجام دهد. منبع گرمایی‌ای در دمای T_c داریم. معادله 4.9 کتاب را برای فرآیند دیفرانسیلی به کار ببرید و کاری که به ماشین کار بازگشت پذیر منتقل شده است را به دست آورید و درستی آن را با پایستگی انرژی و آنتروپی بررسی کنید. (راهنمایی: برای به دست آوردن کل کار منتقل شده به ماشین، کار مستقیم PdV را فراموش نکنید.)

■ **چهارده-** گازی تک‌اتمی درون یک محفظه که با یک پیستون بسته شده است، فرض کنید. دیواره محفظه و پیستون را بی‌دررو در نظر بگیرید. در ابتدا سیستم در حال تعادل قرار دارد اما فشار خارجی به طور آرام کاهش می‌یابد. تغییر انرژی گاز به علت انبساط به اندازه $dU = -PdV$ ، خواهد بود. نشان دهید طبق رابطه ۳.۳۴ ، $dS = 0$ و انبساط شبه‌ایستای اشاره شده برگشت پذیر و هم‌اتروپی است.

■ **پانزده-** یک محفظه به طول L و سطح مقطع A به دو بخش یکسان تقسیم شده است که با یک پیستون در میانه از هم جدا شده اند و یک پیچ نگه‌دارنده این پیستون است. یک نیمه از N مول گاز تک اتمی در دمای T_0 پر شده است و یک فنر در این بخش وجود دارد که پیستون و دیواره انتهایی محفظه را به هم وصل کرده است. طول کشیده نشده فنر را $L/2$ بگیرید بنابراین هیچ نیرویی به فنر در حالت اولیه اعمال نمی‌شود. ثابت فنر را نیز K بگیرید. نیمه دیگر محفظه خلا است. پیچ پیستون ناگهان جدا می‌شود. حجم و دمای گاز را بعد از رسیدن به تعادل بدست آورید. فرض کنید دیواره‌ها و پیستون بی‌دررو هستند و ظرفیت گرمایی فنر، پیستون و دیواره‌ها قابل اغماض باشد.

■ **شانزده-** نشان دهید

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \quad (۱۳۸)$$

راهنمایی: برای اینکار می‌توانید بنویسید

$$dT = u_{ss}ds + u_{vs}dv \quad (139)$$

و بنابراین

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = u_{ss} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P + u_{vs} = -u_{ss} \frac{u_{vv}}{u_{sv}} + u_{vs} \quad (140)$$

همچنین به طریق مشابه نشان دهید

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_T = u_{ss} \frac{u_{vv}}{u_{sv}} - u_{vs} \quad (141)$$

■ **هدفه-** دمای داخل یک یخچال خانگی $2^\circ C$ است. اگر به طور متوسط در هر بار باز کردن در یخچال و قرار دادن مواد غذایی در آن 50 kcal انرژی به یخچال داده شود، اگر روزانه 15 بار در یخچال را باز کنیم، با صرف نظر کردن از تغییرات دمای یخچال، هزینه‌ی ماهانه یخچال چقدر خواهد بود؟ فرض کنید هزینه برق در هر کیلووات ساعت برابر با 100 تومان باشد. همچنین بازده یخچال را 15% بازده ایده‌آل در نظر بگیرید.

■ **هجده-** می‌خواهیم از یک چشمه‌ی آب با دمای $100^\circ C$ و حجم $10^3 m^3$ برای جدا کردن اکسیژن هوا استفاده کنیم. در نزدیکی این چشمه یک دریاچه بزرگ با دمای $5^\circ C$ قرار دارد. می‌خواهیم اکسیژن را در دمای $20^\circ C$ و فشار 1 atm از هوا جدا کنیم. ذرات تشکیل دهنده‌ی هوا را $1/5$ اکسیژن و $4/5$ نیتروژن در نظر بگیرید. همچنین آن‌ها را گاز ایده‌آل در نظر بگیرید. در بهترین حالت چند مول O_2 می‌توان جدا کرد؟