

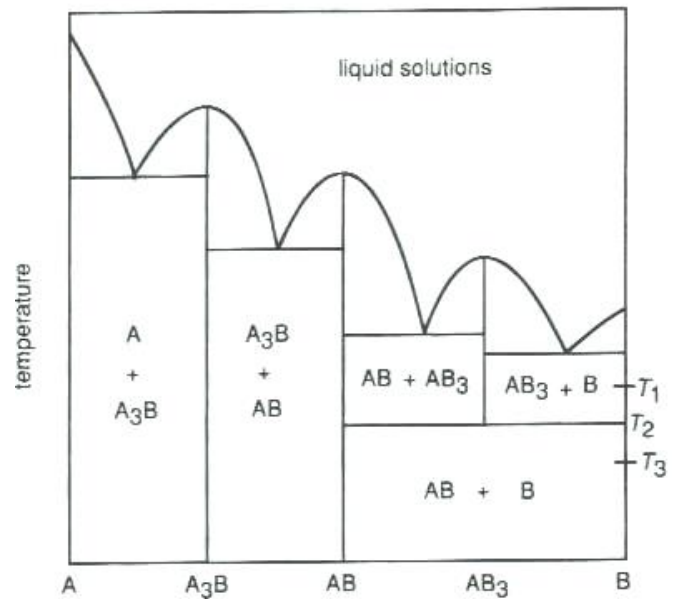
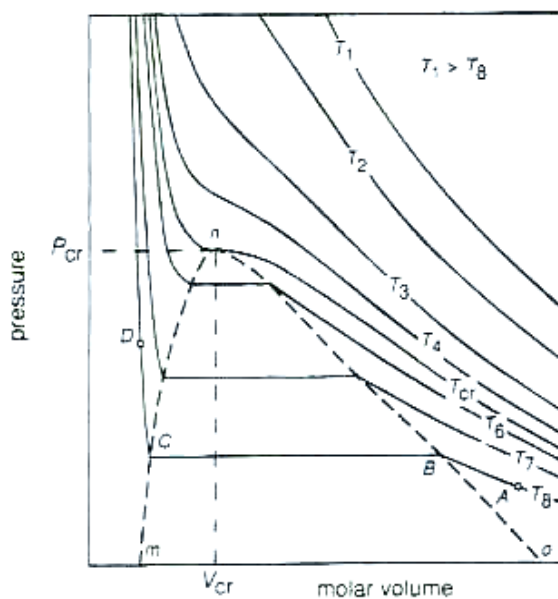
به یاد او



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

گروه مهندسی مواد دانشکده مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی

شیمی فیزیک مواد



گردآوری و تدوین: شیدا شهریاری

ترمودینامیک: علم بررسی رفتار ماده می باشد و هدف آن تعیین روابطی بین حالت تعادل فعلی یک سیستم معین و اثراتی که بر آن تحمیل می شود، است. این اثرات معمولاً در قالب فشار یا دما می باشد.

ماده: به هر چیزی که فضا را اشغال می کند ماده اطلاق می شود.

سیستم: ماده یا مجموعه ای که در ترمودینامیک مورد بحث قرار می گیرد سیستم خوانده می شود.

انواع سیستم:

سیستم ایزوله: هیچ گونه تبادل انرژی و جرم با محیط ندارد.

سیستم بسته: تبادل جرم با محیط نداشته، اما تبادل گرما با محیط دارد.

سیستم باز: هم تبادل جرم و هم تبادل انرژی با محیط دارد.

سیستم همگن (هموژن): سیستمی که تنها از یک فاز تشکیل شده باشد. (تمام نقاط خواص یکسانی را داشته باشند)

مفهوم حالت: حالت یک ماده به دو دسته تقسیم می شود:

الف - حالت میکروسکوپی ب- حالت ماکروسکوپی

حالت میکروسکوپی: تعیین کننده کلیه خصوصیات آن سیستم از قبیل: جرم، سرعت، موقعیت و روشهای حرکتی اجزاء سازنده آن و ... می باشد، در نتیجه برای تعیین آن نیازمند داشتن اطلاعات مفصلی است.

حالت ماکروسکوپی: با مشخص کردن بعضی از خواص یک سیستم حالت ماکروسکوپی سیستم معلوم می گردد. مانند دما، فشار...

متغیرهای مستقل و غیر مستقل: طی بررسی های انجام شده با مشخص شدن دو خصوصیت از سیستم، حالت ماکروسکوپی سیستم تعیین می شود و بقیه پارامترها از روی این دو پارامتر قابل محاسبه هستند به این دو خصوصیت، متغیرهای غیر وابسته یا متغیرهای مستقل سیستم گفته می شود و سایر خصوصیات سیستم را متغیرهای غیر مستقل می نامند.

❖ مهمترین خواص یک سیستم که به سهولت و به طریق تجربی قابل اندازه گیری می باشند فشار (P) و دمای (T) می باشند، بنابراین حجم سیستم به عنوان یک خصوصیت به مقادیر فشار و دما وابسته است.

معادله حالت: معادله ای که رابطه بین متغیرهای حالت یک سیستم را بیان می کند به نام معادله حالت خوانده می شود.

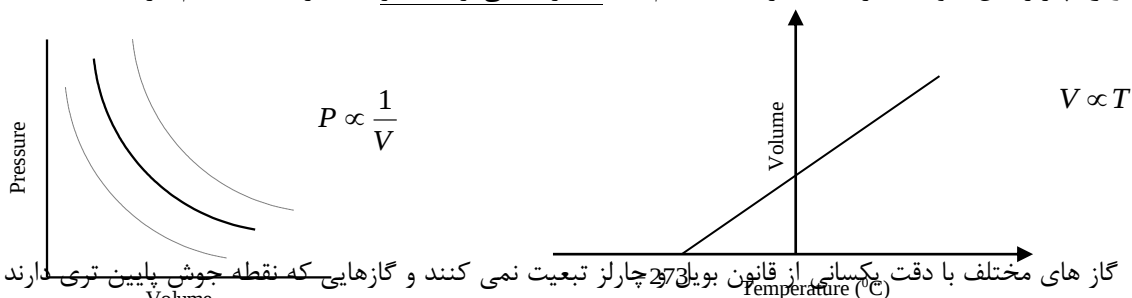
تابع حالت: تابعی که به مسیر تحول بستگی ندارد و تنها به نقاط ابتدایی و انتهایی مسیر بستگی دارد تابع حالت نامیده می شود مثلاً حجم، انرژی داخلی، انتالپی یک تابع حالت می باشد.

❖ چنانچه در یک فرآیند، چند تحول اتفاق بیافتد؛ تابع حالت مستقل از ترتیب تحولات می باشد و تنها به نقاط ابتدایی و انتهایی بستگی خواهد داشت به طور مثال سیلندر گازی را در نظر بگیرید که ابتدا فشار آن تغییر داده شود و سپس دمای آن افزایش یابد؛ در نتیجه حجم نهایی آن به ترتیب این تحولات بستگی ندارد.

تعادل ساده: تعادل ساده نتیجه متعادل و مساوی نگه داشتن تمایل محیط برای اثر گذاشتن بر روی سیستم و ایجاد تغییر در آن و تمایل سیستم برای تحمل چنین تغییراتی و مقاومت در مقابل آن تغییرات می باشد.

قانون بویل: بویل بیان نمود که در یک دمای ثابت، حجم مقدار معینی از یک گاز با فشار گاز رابطه معکوس دارد.

قانون چارلز: چارلز بیان نمود که در یک فشار ثابت، حجم یک مقدار معینی از یک گاز با دما رابطه مستقیم دارد.



❖ گازهای مختلف با دقت یکسانی از قانون بویل و چارلز تبعیت نمی کنند و گازهایی که نقطه جوش پایین تری دارند با دقت بیشتری در قوانین فوق صادقند تا گازهایی که دمای جوش بالاتری دارند. همچنین معلوم شد در مورد همه گازها با کاهش فشار گاز، قوانین بویل و چارلز با دقت بیشتری صدق می کنند.

گاز ایده آل: گاز فرضی که در تمام فشارها و دماهای مختلف دقیقاً از قانون بویل و چارلز تبعیت می کند.

ضریب انبساط گرمایی: گیلوساک مشاهده نمود که برای گروهی از گازها که وی گازهای پایدار (permanent gases) نامید ضریب

انبساط گرمایی مقدار ثابتی می باشد و برابر است با

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

که در این رابطه V حجم گاز در دمای صفر درجه سانتی گراد می باشد.

❖ مقدار α برای گاز ایده آل برابر با $\frac{1}{273/16}$ می باشد.

❖ وجود یک ضریب انبساط گرمایی مشخص و ثابت برای گاز ایده آل ایجاب می کند که انقباض گاز نیز محدود باشد به عنوان

مثال برای گاز ایده آل برابر با $\frac{1}{273/16}$ می باشد لذا کاهش نسبی حجم گاز به ازای کاهش دما به میزان یک درجه مساوی

با $\frac{1}{273/16}$ برابر حجم گاز در صفر درجه سانتی گراد خواهد شد. بنابراین در $273/16^{\circ}\text{C}$ حجم گاز به صفر خواهد رسید.

❖ حد کاهش دما برابر $273/16^{\circ}\text{C} -$ است که آن را صفر مطلق می خوانند و مقیاس دمای گاز ایده آل به صورت زیر تعریف

می شود. $T + 273/16$ (درجه سانتی گراد) = T (درجه

مطلق)

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = cte$$

معادله حالت گاز ایده آل: از تلفیق قانون بویل و قانون چارلز می توان نتیجه گرفت که

اصل آووگادرو: حجم یک مول از کلیه گازها در شرایط دما و فشار استاندارد (0°C و 1atm) (STP) برابر $22/414$ لیتر می باشد پس با جایگزینی در فرمول بالا خواهیم داشت:

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{1\text{atm} \times 22.414\text{lit}}{273.16\text{degree.mol}} = 0.082057 \frac{\text{atm.lit}}{\text{degree.mol}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.degree}} = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.degree}}$$

این مقدار ثابت را R (ثابت گازها) می نامند که برای کلیه گازها به کار برده می شود. پس می توان معادله حالت گاز ایده آل را به این

صورت نوشت. $PV = nRT$

❖ شرایط SATP: یک مول گاز کامل در فشار یک اتمسفر و دمای محیط، حجم $22/46$ لیتر دارد.

α ضریب انبساط حجمی در فشار ثابت بوده و β ضریب انبساط حجمی در دمای ثابت می باشد که طبق رابطه زیر محاسبه می شود

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

خواص فراگیر یا مقداری (Extensive): خواصی از سیستم است که مقدار آن به اندازه سیستم بستگی دارد مانند حجم، جرم

خواص متمرکز یا غیر مقداری (Intensive): خواصی از سیستم است که مقدار آن به اندازه سیستم بستگی ندارد مانند دما، فشار

❖ چنانچه مقدار یک متغیر فراگیر بر حسب واحد مقدار سیستم بیان شود آن متغیر دارای خواص مشابه متغیرهای متمرکز

خواهد بود مثل حجم مخصوص (حجم به ازای واحد جرم)، حجم مولی (حجم یک مول از سازنده)، دانسیته (جرم به ازای واحد حجم).

❖ در یک سیستم بدون اصطکاک، چنانچه بین دو عضو برخوردی صورت گیرد در اثر چنین برخوردی کاری که به وسیله یک

عضو انجام می شود برابر است با کاری که روی عضو دیگر انجام می شود (یا توسط عضو دیگر جذب می شود) لذا کل انرژی

جنبشی تغییر نمی کند. چنانچه چنین سیستمی تحت میدان جاذبه باشد در آن صورت مجموع انرژی جنبشی و انرژی

پتانسیل اعضاء سیستم ثابت خواهد بود، پس در اثر برخورد ممکن است انرژی جنبشی به انرژی پتانسیل تبدیل شود یا

بالعکس ولی مجموع دو نوع انرژی ثابت می ماند. اما در سیستم همراه با اصطکاک، در اثر برخورد کل انرژی دینامیکی به

تدریج کاهش می یابد و حرارت تولید می شود و به نظر می رسد که این میزان کاهش انرژی دینامیکی کل سیستم با انرژی

گرمایی تولید شده در اثر اصطکاک برابر می باشد.

گرما: فرمی از انرژی است که از یک جسم گرم تر به یک جسم سردتر شارش می یابد که دو واحد دارد. (کالری و ژول)

کالری: مقدار انرژی گرمایی که مورد نیاز است تا دمای یک گرم آب را یک درجه سانتی گراد افزایش دهد. $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

ژول: عبارت است از انرژی مکانیکی که باید صرف شود تا دمای 2 گرم آب از صفر درجه تا یک درجه افزایش یابد.

انرژی داخلی (U): به تمام انرژی های موجود در ماده اعم از گرمایی، شیمیایی، پتانسیل، هسته ای، الکتریکی و... گفته می شود.

جسمی را در نظر بگیرید که از حالت اولیه A به اندازه w کار انجام می دهد و به اندازه q گرما جذب می کند و در نتیجه به حالت B انتقال می یابد جذب گرما باعث می شود که انرژی داخلی به اندازه q افزایش یابد و انجام کار باعث می شود که انرژی داخلی به اندازه w کاهش یابد، بنابراین در مجموع تغییر انرژی داخلی ΔU از رابطه $\Delta U = U_B - U_A = q - w$ به دست می آید که این رابطه نشان دهنده قانون اول ترمودینامیک می باشد. این قانون نوعی موازنه انرژی می باشد.

برای تغییر حالت های بسیار کوچک معادله به صورت دیفرانسیل نوشته می شود. $dU = \delta q - \delta w$

❖ از نماد d برای دیفرانسیل کامل یک تابع حالت که انتگرال آن وابسته به مسیر نیست استفاده شده است و از نماد δ برای دیفرانسیل کمیتی که تابع حالت سیستم نیست استفاده گردیده است.

❖ از جمع جبری دو کمیت که هیچ کدام از آنها مستقل از مسیر نیستند کمیتی حاصل می شود که مستقل از مسیر می باشد.

❖ در فرآیند های دوره ای تغییرات انرژی داخلی صفر می باشد و این یکی از خصوصیات توابع حالت می باشد.

❖ در محاسبات مربوط به کار، معمولاً کار انجام شده روی جسم را با علامت منفی و کار انجام شده به وسیله جسم یا سیستم را با علامت مثبت نشان می دهند.

❖ در محاسبات مربوط به تبادل گرما انتخاب علامت منفی برای گرمایی که از سیستم خارج می شود (فرآیند گرما زا) و علامت مثبت برای گرمایی که جذب سیستم می شود (فرآیند گرما گیر) متداول و مناسب می باشد.

❖ از آنجا که انرژی داخلی یک تابع حالت است لذا برای سیستم های ساده که از مقدار معینی ماده با ترکیب ثابت تشکیل شده است چنانچه دو خصوصیت (متغیر مستقل) از سیستم تثبیت شود مقدار انرژی داخلی معین و ثابت خواهد شد چنانچه دما

و حجم به عنوان متغیر های مستقل انتخاب شوند در آن صورت داریم $U = U(V, T)$

❖ مقدار انرژی داخلی گاز ایده آل فقط تابع دماست و از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$U = \frac{3}{2} RT$$

ظرفیت گرمایی (C): عبارتست از نسبت گرمای مبادله شده با سیستم به تغییر دمای ناشی از مبادله گرما $C = \frac{q}{\Delta T}$ برای تغییر

دمای ناچیز نیز برابر است با $C = \frac{\delta q}{dT}$

❖ این مفهوم وقتی به کار می رود که مبادله گرما با سیستم تنها باعث تغییر دمای سیستم شود و در مواردی که تغییر فاز ایجاد می شود به کار نمی رود.

❖ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت $C_v = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_v$ و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت $C_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p$ می باشد.

❖ ظرفیت گرمایی یک کمیت فراگیر می باشد زیرا به بزرگی و کوچکی سیستم بستگی دارد.

گرمای ویژه: عبارت است از ظرفیت گرمایی یک گرم از یک ماده در فشار ثابت.

ظرفیت گرمایی مولی: عبارتست از ظرفیت گرمایی یک مول در فشار یا حجم ثابت. $C_p = nC_{p,m}$ و $C_v = nC_{v,m}$ که C_p و C_v کمیت های مولی هستند.

❖ برای هر ماده ای ظرفیت گرمایی در فشار ثابت بزرگتر از ظرفیت گرمایی در حجم ثابت می باشد و به این علت می باشد که

هرگاه قرار باشد دمای سیستمی را به اندازه معینی افزایش دهیم، چنانچه این عمل در حجم ثابت انجام گیرد تمام انرژی حرارتی داده شده به سیستم صرف افزایش دمای سیستم می شود و چنانچه در فشار ثابت به سیستم گرما بدهیم علاوه بر گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای سیستم مقداری گرما نیز صرف انجام کار و افزایش حجم سیستم می شود.

❖ در حالت کلی اختلاف بین این دو ظرفیت گرمایی از رابطه زیر قابل محاسبه می باشد

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T\right]$$

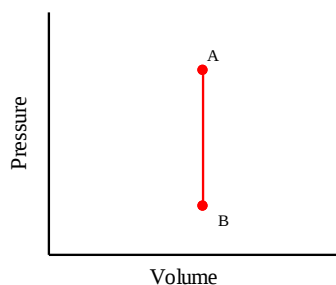
❖ جمله اول $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ نمایانگر مقدار کار انجام شده به وسیله سیستم در اثر انبساط بر علیه فشار خارجی P و به ازای یک درجه افزایش دما می باشد.

❖ جمله دیگر $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ بیانگر مقدار کار انجام شده به وسیله سیستم به ازای یک درجه افزایش دما و انبساط بر علیه نیروی جاذبه بین ذرات تشکیل دهنده ماده یا سیستم می باشد.

❖ در مورد گاز ایده آل تک اتمی که ذرات به هم هیچ نیرویی وارد نمی کنند تفاوت دو ظرفیت گرمایی برابر R می باشد و همچنین داریم $C_p = \frac{5}{2}R$, $C_v = \frac{3}{2}R$

❖ در مورد گازهای حقیقی سهم فشار داخلی برای انجام کار خیلی کمتر از سهم فشار خارجی است. امادر مورد مایعات و جامدات که نسبت به گازها نیروی بین اتمی برای آنها مقدار قابل ملاحظه ای است و سهم فشار داخلی بزرگ و قابل ملاحظه می باشد.

فرآیندهای حجم ثابت (ایزوکور یا ایزومتریک): اگر حجم سیستمی در طی یک تحول ثابت بماند در آن صورت سیستم هیچ کاری انجام نمی دهد و انرژی داخلی برابر گرمای مبادله شده می باشد. $\Delta U = q_v$



$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

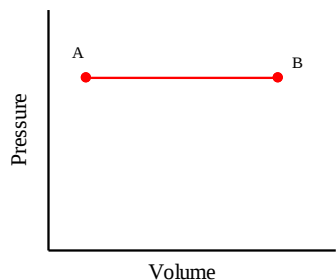
فرآیندهای با فشار ثابت (ایزو بار) و انتالپی: اگر فشار یک سیستم در طی یک تحول ثابت نگه داشته شود کار انجام شده برابر است با

$$W = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p$$

از آنجا که عبارت $(U + PV)$ فقط از توابع حالت تشکیل شده است خود نیز یک تابع حالت می باشد که این تابع حالت انتالپی (H) نامیده می شود.



$$\Delta H = nC_p\Delta T$$

فرآیند برگشت پذیر بی دررو (آدیاباتیک رورسیبل) برای گاز ایده آل: در فرآیند بی دررو گرمای مبادله شده صفر می باشد. ارتباط بین حجم و فشار، همچنین حجم و دما طبق روابط زیر قابل محاسبه می باشد.

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma = cte$$

مقدار کار در این فرآیند به طریق زیر محاسبه می شود:

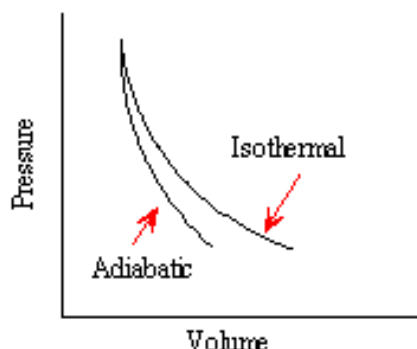
$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = \frac{1}{1-\gamma} (CV_2^{1-\gamma} - CV_1^{1-\gamma}) \\
 &= \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \\
 W &= \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1)
 \end{aligned}$$

فرآیند برگشت پذیر تک دما (ایزوترم رورسیبل) برای گاز ایده آل: در فرآیند تک دما مقدار انرژی داخلی صفر می باشد و کار انجام شده به وسیله سیستم برابر گرمای جذب شده توسط سیستم می باشد بنابراین برای یک مول گاز ایده آل داریم:

$$W = q = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

مقایسه بین تحول ایزوترم برگشت پذیر و آدیاباتیک برگشت پذیر در یک کاهش فشار معین

برای یک کاهش فشار معین کار انجام شده در تحول تک دما بیشتر از کار انجام شده توسط تحول بی دررو می باشد و این علت است که در تحول تک دما سیستم برای ثابت نگه داشتن دما، گرما جذب می کند در صورتی که در یک تحول بی دررو سیستم نمی تواند گرما جذب نماید، لذا دمای سیستم کاهش می یابد. در انبساط تک دما، انرژی داخلی گاز ثابت می ماند و در انبساط بی دررو انرژی داخلی به اندازه کار انجام شده کاهش می یابد (کار به خرج انرژی داخلی انجام می شود). در هر دو حالت کار انجام شده برابر با سطح زیر منحنی مسیر می باشد.



- ❖ مقدار مطلق انرژی داخلی و انتالپی قابل محاسبه نیست و فقط می توان اختلاف این توابع را بین دو حالت محاسبه نمود.
- ❖ یک سیستم به خودی خود می تواند در یکی از دو وضعیت زیر باشد
 - الف- در همان حالتی که هست باقی بماند
 - ب- از حالتی که هست به حالت دیگر تغییر کند و متحول شود
- ❖ حالت تعادل حالت سکون است و سیستمی که در حال تعادل باشد فقط به وسیله دخالت یک عامل خارجی قادر است تغییر حالت بدهد و از حالت تعادل خارج شود.
- ❖ تحولی که در طی آن یک سیستم به طور خود به خودی و بدون دخالت عامل خارجی از حالت غیر تعادلی به سمت حالت تعادلی می رود تحول خود به خودی یا طبیعی خوانده می شود از آنجا که چنین تحولی بدون دخالت عامل خارجی نمی تواند در جهت عکس انجام شود به آن تحول برگشت ناپذیر گفته می شود مانند مخلوط شدن دو گاز در مجاور یکدیگر، متعادل شدن درجه حرارت دو جسم گرم و سرد.
- ❖ هرگاه سیستمی در یک فرایند خود به خودی کار انجام دهد و حرارت تولید کند در این صورت با ادامه پیدا کردن تحول ضمن اینکه سیستم به حالت تعادل خود نزدیک تر می شود قابلیت سیستم نیز برای ادامه این تغییر حالت خود به خود

کاهش می یابد عاقبت وقتی سیستم به حالت تعادل خود برسد قابلیت آن برای انجام کار بیشتر نیز تمام خواهد شد و به صفر خواهد رسید.

❖ دو گروه کاملاً مشخص از تحولات خود به خودی عبارتند از الف) تبدیل کار به گرما (انرژی مکانیکی به انرژی حرارتی) ، ب) انتقال و جریان گرما در یک شیب حرارتی

انترپوی: انترپوی تمایل سیستم برای رسیدن به یک حالت پایدارتر می باشد و به عنوان معیاری برای میزان خودبه خودی بودن یا برگشت ناپذیر بودن فرآیند می باشد.

هنگامی که فرآیند خود به خودی اتفاق بیافتد، در طی آن گرمای q در دمای ثابت T جذب می شود و تولید انترپوی می کند که توسط رابطه زیر قابل محاسبه می باشد.

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

فرآیند های برگشت پذیر

از آنجا که درجه خودبه خودی یک تحول متغیر است، بنابراین می بایست بتوان یک تحول را آنچنان پیش برد که درجه خود به خودی آن حداقل شود. حد این کاهش وقتی است که درجه خود به خودی تحول صفر شود که در چنین تحولی تحلیل رفتن انرژی اصلاً وجود نخواهد داشت. این تحول حدی که در عمل نیز می توان رفتار سیستم را به سمت آن میل داد، به نام تحول برگشت پذیر خوانده می شود. بنابراین یک تحول برگشت پذیر تحولی است که در طی آن هیچ وقت سیستم از حالت تعادل دور نباشد.

❖ در فرایند برگشت پذیر واقعی نیروی محرکه فرآیند بی نهایت کوچک می باشد به طوری که سیستم همواره در فاصله بی نهایت کوچکی از حالت تعادل به سر می برد بنابراین اگر این نیروی محرکه بسیار کوچک خارجی از سیستم حذف شود تحول متوقف می شود و یا اگر جهت این نیروی محرکه بسیار کوچک بر عکس شود جهت تحول نیز معکوس می شود.

نتیجه مهم: تغییر انترپوی سیستم در هر دو فرآیند برگشت پذیر و برگشت ناپذیر مقداری است ثابت و تابع مسیر تحول نمی باشد.

تغییر انترپوی سیستم در تحول هم دما و برگشت پذیر گاز ایده آل

در این تحول گاز از حالت های تعادلی پیوسته عبور می کند لذا هیچ گاه از حالت تعادل خارج نیست در نتیجه تحلیل انرژی به وجود نمی آید و انترپوی آفریده نمی شود تنها انترپوی از گاز به منبع گرمایی منتقل می شود و چون تحول در دمای ثابت انجام می شود و گاز نیز ایده آل می باشد مقدار تغییر انرژی داخلی آن برابر صفر می گردد و با استفاده از قانون اول خواهیم داشت:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W_{\max} = q_{\text{rev}}$$

$$W_{\max} = \int_{V_A}^{V_B} PdV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{W_{\max}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

چون تحول برگشت پذیر می باشد $\Delta S_{\text{sys}} = -\Delta S_{\text{source}}$ و چون $V_B > V_A$ در نتیجه انترپوی گاز افزایش یافته و انترپوی منبع گرمایی به همان اندازه کاهش می یابد.

❖ از آنجا که تغییرات انترپوی تابع حالت می باشد، بنابراین رابطه بالا برای تمام تحولات هم دمای برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر که کار از نوع انبساطی باشد قابل استفاده است.

تغییر انترپوی سیستم در تحول هم حجم

برای n مول گاز ایده آل که به صورت برگشت پذیر که تحت تحول هم حجم قرار گرفته است داریم:

$$\delta q_{\text{rev}} = nc_v dT$$

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nc_v dT}{T}$$

اختلاف انتروپی بین دو حالت ترمودینامیکی A و B سیستم که دارای دماهای T_1 و T_2 می باشند به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_B - S_A = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

رابطه بالا با فرض این که C_v تابع دما نباشد، به دست آمد. همچنین این رابطه برای محاسبه انتروپی سیستم برای یک تحول هم حجم برگشت ناپذیر نیز قابل استفاده می باشد.

تغییر انتروپی سیستم در تحول هم فشار

برای n مول گاز ایده آل که به صورت برگشت پذیر تحت تحول هم فشار قرار گرفته است داریم:

$$\delta q_{\text{rev}} = dH = nc_p dT$$

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nc_p dT}{T}$$

اختلاف انتروپی بین دو حالت ترمودینامیکی A و B سیستم که دارای دماهای T_1 و T_2 می باشند به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_B - S_A = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

رابطه بالا با فرض این که C_p تابع دما نباشد، به دست آمد. همچنین این رابطه برای محاسبه انتروپی سیستم برای یک تحول هم فشار برگشت ناپذیر نیز قابل استفاده می باشد.

انبساط برگشت پذیر بی دررو (آدیاباتیک رورسیبل) گاز ایده آل

برای آنکه تحول به صورت برگشت پذیر باشد باید انبساط گاز فوق العاده آهسته صورت گیرد قبلاً بیان کردیم که مسیر تحول روی خط " مقدار ثابت PV^γ " واقع می شود. چون تحول برگشت پذیر است، لذا هیچ مقدار تحلیل انرژی صورت نمی گیرد و چون تحول بی دررو است، انتقال گرما اتفاق نمی افتد بنابراین تغییر انتروپی گاز صفر خواهد بود و کار انجام شده بوسیله گاز W_{max} ، با کاهش انرژی داخلی گاز برابر است، به عبارت دیگر انجام کار به خرج انرژی داخلی صورت می گیرد.

❖ کلیه حالات گاز که روی خط " مقدار ثابت PV^γ " واقع شود حالات با انتروپی ثابت می باشند.

❖ کلیه حالات گاز ایده آل که روی خط $PV=RT$ واقع شود حالات با انرژی داخلی ثابت هستند.

حال اگر این تحول به طور آبی و برگشت ناپذیر انجام شود در این صورت تحلیل انرژی صورت خواهد گرفت چون گاز به صورت بی دررو نگهداری می شود گرمای تولید شده در اثر تحلیل انرژی در خود گاز باقی می ماند و در نتیجه دمای نهایی گاز بعد از انبساط برگشت ناپذیر از دمای بعد از انبساط برگشت پذیر بزرگتر خواهد بود بنابراین بعد از انبساط بی دررو به صورت برگشت پذیر و برگشت ناپذیر علی رغم یکسان بودن فشار نهایی، حالت نهایی سیستم متفاوت خواهد بود (به عبارت دیگر تحول برگشت ناپذیر بی دررو از مسیر " مقدار ثابت PV^γ " تبعیت نمی کند)

هر چه که تحول برگشت ناپذیر تر باشد (خود به خودی تر باشد) گرمای تولید شده در گاز در اثر پدیده تحلیل رفتن انرژی بیشتر بوده و لذا دمای نهایی گاز بالاتر خواهد بود و نیز انرژی داخلی نهایی گاز و تغییر انتروپی گاز بیشتر خواهد شد. بنابراین در یک انبساط برگشت ناپذیر کار انجام شده توسط گاز با کاهش انرژی داخلی گاز برابر است اما میزان کاهش انرژی داخلی نسبت به انبساط برگشت پذیر کمتر است.

ماشین های حرارتی

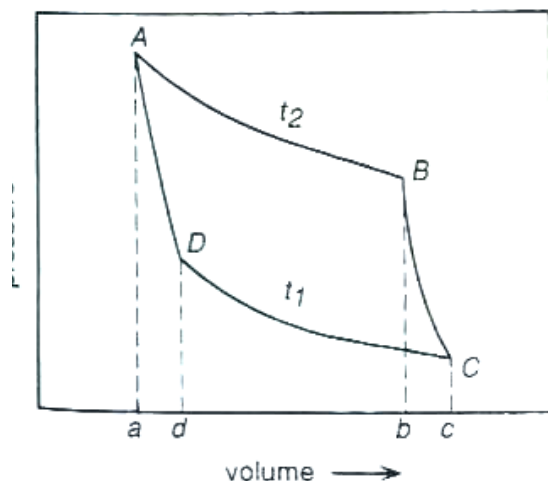
ماشین های حرارتی وسیله ای است که بتواند گرما را به کار مکانیکی تبدیل کند در یک دور کار یک ماشین حرارتی معمولاً مقداری گرما از یک منبع گرم (منبع حرارتی با دمای بالا) دریافت می شود، قسمتی از این گرما به کار تبدیل می شود و بقیه آن به یک منبع سرد (منبع حرارتی با دمای پایین) منتقل می گردد.

$$\eta = \frac{W}{q_2}$$

بهره یا راندمان یک ماشین حرارتی از رابطه مقابل به دست می آید.

W : کار به دست آمده

q_2 : گرمای وارد شده به ماشین



چرخه کارنو:

$A \rightarrow B$: مسیر هم دمای برگشت پذیر:

$B \rightarrow C$: مسیر بی دررو برگشت پذیر:

$C \rightarrow D$: مسیر هم دمای برگشت پذیر:

$D \rightarrow A$: مسیر بی دررو برگشت پذیر:

در طی این تحول دوره ای که ماده عمل ترمودینامیکی به حالت اولیه اش برگردانده می شود کار انجام شده مساحت داخلی شکل و به اندازه $W = W_1 + W_2 - W_3 - W_4$ می باشد و گرمای جذب شده برابر $q = q_2 - q_1$ می باشد.

چون تحول دوره ای می باشد داریم:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow q = W$$

$$q_2 - q_1 = W \Rightarrow \eta = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2}$$

بیان تامسون: این غیر ممکن است که در یک فرآیند دوره ای مقداری گرما از یک منبع حرارتی دریافت شود و تماماً به کار تبدیل گردد بدون آنکه قسمتی از گرما به یک منبع سرد منتقل شود.

بیان کلازیوس: این غیر ممکن است که در یک فرآیند دوره ای مقداری گرما از یک منبع سرد به یک منبع حرارتی گرم منتقل شود بدون اینکه مقدار معینی کار به گرما تبدیل شود.

در کلیه تحولات کارنو چنانچه دمای منبع گرم و دمای منبع سرد تغییر نکند راندمان فرآیند نیز تغییر نخواهد کرد و به طور مشخص راندمان در سیکل کارنو بیشترین راندمان ممکنه است که به ماده عمل بستگی ندارد و فقط تابع درجه حرارت منبع سرد و منبع گرم می باشد.

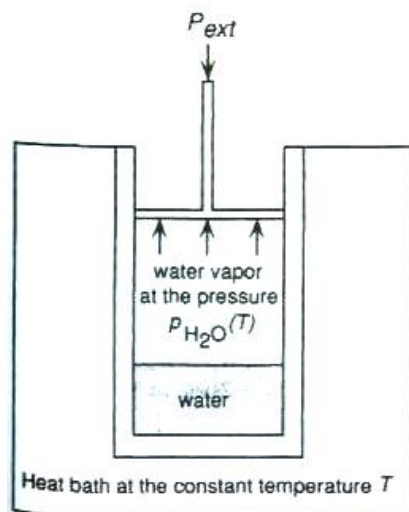
$$\eta = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

مثالی از فرآیند های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر

فرض کنید که مقداری آب و بخار آب در دمای ثابت و یکنواخت T در داخل یک سیلندر مجهز به پیستون بدون اصطکاک جای دارد و سیلندر در تماس با یک منبع گرمایی با همان دمای T نگهداری می شود.

بخار آب در داخل سیلندر دارای فشار معین P_{H_2O} می باشد که همان فشار بخار سیر شده در دمای T می باشد. سیستم وقتی در حال تعادل است که فشار خارجی روی پیستون (P_{ext}) و فشار داخلی وارد بر پیستون P_{H_2O} با هم برابر باشند و نیز دمای مجموع آب و بخار آب با دمای منبع گرمایی یکسان باشد. حال اگر فشار خارجی به اندازه ΔP کاهش یابد اختلاف فشار داخل و خارج سیلندر باعث خواهد شد پیستون به طرف خارج رانده شود این انبساط سریع باعث کاهش فشار داخلی و در نتیجه تبخیر خود به خود آب می شود تبخیر گرماگیر بوده و باعث کاهش دمای آب و دریافت گرما از منبع گرمایی می شود حال پس از تبخیر یک مول آب فشار خارجی سریعاً به P_{ext} برگردانده می شود. تبخیر و انتقال گرما متوقف می شود کار انجام شده برابر $(P_{ext} - \Delta P)V$ که در این رابطه V حجم مولی بخار آب در شرایط T , P_{H_2O} می باشد. حال اگر فشار خارجی به اندازه ΔP افزایش یابد در این حالت به علت افزایش فشار داخلی تقطیر صورت گرفته و چون تقطیر گرمازا است شارش گرما باعث افزایش دمای آب می شود و انتقال گرما به منبع گرمایی می شود. حال پس از تقطیر شدن یک مول بخار آب فشار خارجی سریعاً به مقدار اولیه کاهش می یابد حالت تعادل مجدداً برقرار می شود کار

انجام شده در این حالت $(P_{ext} + \Delta P)V$. تاثیر دائمی این تحول دوره ای بر محیط یا عاملی که فشار خارجی را تامین می کند برابر است با اختلاف کار انجام شده روی سیستم و کار انجام شده بوسیله سیستم یعنی برابر $2\Delta PV$.



حال دو فرآیند را در حالتی در نظر گیرید که فشار خارجی به مقدار بی نهایت کوچک δP تغییر می کند در این حالت هرگاه بعد از تبخیر یک مول آب فشار خارجی به مقدار اولیه (P_{ext}) برگردانده شود تحول متوقف شده و حالت تعادل برقرار می شود در نتیجه این تحول سیستم به اندازه $(P_{ext} - \delta P)V$ کار انجام می دهد و چنانچه فشار خارجی به اندازه δP افزایش یابد تحول فوق در جهت عکس انجام خواهد شد یعنی به اندازه $(P_{ext} + \delta P)V$ کار روی سیستم انجام می گیرد. تغییر دائمی معادل $2\delta PV$ در عامل خارجی است هرچه δP کوچکتر باشد کار انجام شده به وسیله سیستم و کار انجام شده روی سیستم به هم نزدیکتر خواهند بود. در حالت حدی این دو کار با هم برابر می شوند و در اثر تحول دوری هیچ تغییر دائمی روی محیط یا عامل خارجی باقی نمی ماند و لذا تحول دوری به صورت برگشت پذیر انجام شده است.

❖ در فرآیند تبخیر کار انجام شده توسط سیستم به صورت برگشت پذیر بوده و برابر است با $W_{max} = P_{ext} V$

❖ اگر فرآیند به صورت برگشت ناپذیر باشد این کار کمتر بوده و برابر است با $W = (P_{ext} - \Delta P) V$

❖ تغییر انرژی داخلی تابع مسیر نمی باشد پس برای هر دو فرآیند (برگشت پذیر و برگشت ناپذیر) مقداری ثابت است.

❖ طبق قانون اول کار ماکزیمم فرآیند برگشت پذیر منجر به جذب ماکزیمم گرما از منبع گرمایی q_{rev} می شود

$$q_{rev} = \Delta U + W_{max} \quad \text{و متعاقبا فرآیند برگشت ناپذیر گرمای کمتری از منبع دریافت می کند.} \quad q = \Delta U + W$$

❖ اختلاف بین کار برگشت پذیر و کار برگشت ناپذیر در حقیقت عبارتست از انرژی مکانیکی که به علت برگشت ناپذیری تحول

$$\text{تحلیل رفته و به انرژی حرارتی تبدیل شده است.} \quad q_{rev} - q = W_{max} - W$$

$$\Delta S_{Source} = -\frac{q_{rev}}{T} \quad \text{❖ تغییر انتروپی در منبع گرمایی برابر است با:}$$

$$\Delta S_{System} = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{❖ تغییر انتروپی در سیستم برابر است با:}$$

❖ تغییر انتروپی کل برابر با صفر می باشد، علت این واقعیت این است که تحول به صورت برگشت پذیر انجام شده به عبارتی پدیده تحلیل رفتن انرژی اتفاق نیافتاده است.

❖ اگر تحول به صورت برگشت ناپذیر انجام شود تغییر انتروپی در منبع گرمایی برابر است با

$$\Delta S_{Source} = -\frac{q}{T} \quad q < q_{rev}$$

❖ گرمایی که سیستم دریافت می کند عبارتست از گرمای جذب شده از منبع گرمایی به اضافه گرمای تولید شده در اثر پدیده پدیده تحلیل رفتن انرژی.

$$\Delta S_{System} = \frac{q}{T} + \frac{q_{rev} - q}{T} = \frac{q_{rev}}{T}$$

❖ تغییر انتروپی در سیستم برابر است با:

$$\Delta S_{total} = -\frac{q}{T} + \frac{q_{rev}}{T} = \frac{q_{rev} - q}{T}$$

تغییر انتروپی کل برابر است با:

همانطور که مشاهده می شود علامت تغییر انتروپی کل مثبت می باشد چون $q < q_{rev}$ یعنی در اثر تحول برگشت ناپذیر انتروپی تولید می شود یا آفریده می شود. مقدار انتروپی تولید شده با ΔS_{irr} نشان داده می شود که معیاری از میزان تحلیل رفتن انرژی بوده و درجه خود به خودی تحول را نشان می دهد.

حال اگر تحول تقطیر را مورد مطالعه قرار دهیم کار انجام شده روی سیستم به صورت برگشت پذیر حداقل می باشد $W = P_{ext} V$ در نتیجه گرمای خارج شده از سیلندر q_{rev} نیز حداقل می باشد اگر به صورت برگشت ناپذیر انجام شود کار بیشتری $W = (P_{ext} + \Delta P) V$ و در نتیجه گرمای بیشتری از سیستم خارج می شود. اگر فرآیند به صورت برگشت پذیر انجام شود

$$\Delta S_{Source} = \frac{q_{rev}}{T}$$

❖ تغییر انتروپی در منبع گرمایی برابر است با:

$$\Delta S_{System} = -\frac{q_{rev}}{T}$$

❖ تغییر انتروپی در سیستم برابر است با:

❖ و تغییر انتروپی کل برابر با صفر می باشد.

اگر تحول به صورت برگشت ناپذیر انجام شود

$$\Delta S_{Source} = \frac{q}{T}$$

❖ تغییر انتروپی در منبع گرمایی برابر است با

$$\Delta S_{System} = -\frac{q}{T} + \frac{q - q_{rev}}{T} = -\frac{q_{rev}}{T}$$

❖ تغییر انتروپی در سیستم برابر است با:

$$\Delta S_{total} = \frac{q}{T} + \left[-\frac{q}{T} + \frac{q - q_{rev}}{T} \right] = \frac{q - q_{rev}}{T}$$

تغییر انتروپی کل برابر است با:

نتیجه مهم: همانطور که ملاحظه می شود تغییر انتروپی سیستم در هر دو فرآیند مقداری است ثابت و تابع مسیر تحول نمی باشد.

قانون دوم ترمودینامیک و نتایج حاصل از آن

تابع انتروپی که به وسیله معادله $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ تعریف می شود یک تابع حالت می باشد و به مسیر تحول بستگی ندارد. انتروپی سیستمی که به صورت بی دررو نگهداری می شود هرگز کاهش نمی یابد بلکه در اثر تحول برگشت ناپذیر افزایش می یابد و در اثر تحول برگشت پذیر ثابت باقی می ماند. یعنی $\sum dS_i \geq 0$ و با توجه به این که در تغییر حالت به صورت برگشت پذیر تغییر انتروپی صفر است می توان این معادله را این طور نوشت $\sum dS_i = dS_{irr}$ که در این رابطه dS_{irr} انتروپی آفریده شده در اثر این تحول است.

❖ انتروپی تمایل سیستم برای رسیدن به یک حالت پایدارتر می باشد و معیاری از میزان بی نظمی یک سیستم می باشد.

❖ تغییرات انتروپی کل (سیستم + محیط) همواره بزرگتر یا مساوی صفر می باشد. از این جمله می توان این نتایج را گرفت:

(الف) انتروپی کل هرگز منفی نمی شود

(ب) سیستم های منظم تمایل دارند به سمت نامنظم پیش روند

(ج) یک سیستم بی نظم هرگز به طور خود به خودی به سیستم منظم تبدیل نمی شود.

- ❖ در همه تبدلات انرژی اگر انرژی به یک سیستم وارد نشود یا از آن خارج نشود انرژی پتانسیل سیستم همواره کمتر از حالت اولیه می باشد. (به دلیل هدر رفتن انرژی)
- ❖ مواردی که باعث افزایش انتروپی می شوند عبارتند از: افزایش دما، تغییر فاز از حالت جامد یا مایع به گاز، تغییر فاز از حالت جامد به مایع، افزایش حجم گاز و یا افزایش تعداد مولهای گازی.
- ❖ واکنش های برگشت پذیر واکنش هایی هستند که در شرایط ایده آل ایجاد می شوند
- ❖ واکنش های حقیقی ، خود به خودی و برگشت ناپذیر هستند یا به عبارتی $\Delta S_{univ} > 0$ اما ممکن است انتروپی سیستم یا محیط کاهش یابد.
- ❖ اگر سیستمی در طی یک تغییر حالت گرما جذب کند و کار انجام دهد، اگر این تغییر حالت به صورت برگشت پذیر انجام شود گرمای جذب شده و کار انجام گرفته بیشترین مقدار ممکنه خواهد بود و برای هر مسیر برگشت ناپذیر سیستم گرمای کمتری را جذب کرده و لذا کار کمتری انجام خواهد داد.
- ❖ چنانچه تحولی در یک محفظه بی دررو و با حجم ثابت انجام شود (سیستم با انرژی داخلی ثابت و حجم ثابت) مادامی که در اثر تحول انتروپی سیستم افزایش یابد تحول به صورت برگشت ناپذیر پیشرفت خواهد کرد حداکثر سطح انتروپی در سیستم به عنوان معیاری برای به تعادل رسیدن سیستم به کار می رود. پس انتروپی یک فرآیند بی دررو هرگز کاهش نمی یابد.

تلفیق قانون اول و دوم ترمودینامیک

برای یک سیستم بسته که فقط قادر به انجام کار از نوع انبساطی می باشد داریم:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \Rightarrow \delta q = T.dS \quad \text{و} \quad \delta W = PdV \quad dU = \delta q - \delta w \Rightarrow \quad dU = TdS - PdV$$

- ❖ در یک سیستم بسته با انرژی داخلی ثابت و حجم ثابت ، تعادل وقتی برقرار است که بیشترین مقدار باشد.
- ❖ یک سیستم با انتروپی و حجم ثابت وقتی در حال تعادل است که انرژی داخلی آن کمترین مقدار باشد یعنی پایین ترین سطح انرژی را داشته باشد.

محاسبه تغییر انتروپی در حالت کلی

$$\begin{aligned} dU &= \delta q - \delta w \Rightarrow dU = TdS - PdV \\ dU &= nc_v dT \Rightarrow nc_v dT = TdS - PdV, \quad PV = nRT \\ nc_v dT &= TdS - \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV = TdS \Rightarrow \Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

در معادله نهایی اگر به جای c_v مقدار $c_p - R$ را قرار دهیم یک معادله دیگر نتیجه می شود که عبارتست از:

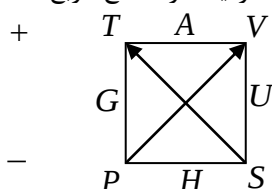
$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

در معادله نهایی اگر به جای R ، مقدار $c_p - c_v$ قرار دهیم یک معادله دیگر نتیجه می شود که عبارتست از

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nc_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

مربع ماکسول

کلیه فرمولهای فصل 5 کتاب گسکل را به سادگی می توان از مربع ماکسول استخراج نمود فقط کافی است این مربع را به خاطر بسپاریم. (TAVUS HPG، طاووس اچ پی جی). همانطور که ملاحظه می شود بر روی هر یک از اضلاع مربع ماکسول توابع حالت و بر روی رئوس جانبی هر ضلع متغیر های مستقل آن تابع حالت نوشته شده است.



استخراج فرمول هایی مانند $G = H - TS$

برای این فرمول ابتدا مثلی که شامل دو ضلع H و G باشد را تشکیل می دهیم. آن قطر مربع که ضلع سوم این مثلث است، دو پارامتر دیگر را مشخص می کند. حال برای علامت آن به جهت فلش توجه می کنیم اگر در راستای جهت باشیم علامت مثبت در نظر گرفته می شود و اگر در خلاف جهت باشیم علامت منفی در نظر گرفته می شود. نکته دیگر این که متغیرهای حجم و دما در کلیه روابط با علامت مثبت در نظر گرفته می شوند و متغیرهای فشار و انتروپی با علامت منفی به کار می روند پس خواهیم داشت:

$$H = U - (-pV) = U + PV$$

علامت منفی اول برای خلاف جهت حرکت کردن می باشد و علامت منفی دوم به خاطر عامل فشار می باشد.

$$A = U - TS$$

در این رابطه، هم جهت با فلش حرکت می کنیم و علامت منفی به خاطر عامل انتروپی می باشد.

$$G = H - TS$$

در این رابطه نیز، هم جهت با فلش حرکت می کنیم و علامت منفی به خاطر عامل انتروپی می باشد.

استخراج روابطی مانند $dU = TdS - PdV$

به ضلعی که انرژی داخلی بر روی آن قرار دارد نگاه می کنیم می بینیم که انتهای این ضلع پارامترهای حجم و انتروپی موجود می باشد پس دیفرانسیل های dV و dS می باشد برای هر کدام روی قطر مربوطه حرکت می کنیم تا پارامتری که در آن ضرب شده است را پیدا کنیم مانند قبل چنانچه این پارامتر دما باشد علامت آن مثبت و چنانچه فشار باشد علامت آن منفی در نظر گرفته می شود. پس داریم

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

روابط ماکسول

برای به دست آوردن روابط ماکسول از یک گوشه مربع شروع می کنیم و در جهت عقربه های ساعت حرکت می کنیم. مثلاً از گوشه V شروع می کنیم، گوشه بعدی S و گوشه بعدی P می باشد پس به دست می آید: $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ حال یک ضلع به طرف جلو حرکت کرده و همین کار را در خلاف جهت عقربه های ساعت انجام می دهیم یعنی $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ که این دو عبارت با هم برابر هستند. نکته ای که وجود دارد این است هر جا در صورت کسر فشار یا انتروپی قرار داشت علامت کسر منفی می گردد. پس داریم:

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

استخراج فرمولهایی مانند $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$

برای این فرمولها به ضلعی که تابع U بر روی آن قرار دارد می رویم تابع انرژی داخلی نسبت به هر پارامتری که مشتق گرفته شود، همان پارامتر را روی قطر ادامه داده به گوشه بعدی مربع که می رسیم طرف بعدی تساوی می باشد. قسمت ثابت هم پارامتر دیگری

است که انرژی داخلی بر روی ضلع آن قرار گرفته است. در این فرمولها به جهت فلش کاری نخواهیم داشت و تنها هر جا که فشار یا انتروپی جواب ما بودند علامت منفی در نظر گرفته می شود و هر جا که دما یا حجم بودند علامت مثبت در نظر گرفته می شود.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

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

وابستگی انتالپی به دما و فشار

$$H = H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (1)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (2)$$

با جایگذاری رابطه دو در رابطه یک داریم :

$$dH = C_P dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \right] dP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow \boxed{dH = C_P dT + V(1 - \alpha T) dP}$$

$$dH = C_P dT + \left[T\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \right] dP \\ = C_P dT + [-\alpha TV + V] dP$$

وابستگی انتروپی به دما و فشار

$$S = S(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (1)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

با جایگذاری رابطه دو در رابطه یک داریم :

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

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP}$$

❖ چنانچه E یک خصوصیت مقداری باشد، در آن صورت E' بیان کننده مقدار آن خصوصیت در سیستمی شامل n مول خواهد بود و E به عنوان مقدار آن خاصیت به ازای یک مول از سیستم به کار خواهد رفت بنابراین برای سیستمی شامل n مول داریم: $E' = nE$

❖ در سال 1819 دولون و پتی به عنوان یک قانون تجربی اعلام کردند که ظرفیت گرمایی مولی تمام عناصر جامد برابر است با $3R$. تجربیات بعدی در مورد تعیین ظرفیت گرمایی عناصر مختلف نشان داد که اولاً ظرفیت گرمایی همواره با افزایش دما افزایش پیدا می کند، ثانیاً در دماهای پایین ظرفیت گرمایی جامدات کمتر از $3R$ می شود و همچنین در دماهای بیش از دمای محیط ظرفیت گرمایی می تواند بیش از $3R$ نیز باشد.

رابطه تجربی ظرفیت گرمایی

تغییرات C_p بر حسب دما، طبق محاسبات تجربی، معمولاً به صورت رابطه ای با فرم کلی زیر داده می شود:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

باید توجه داشت که این رابطه تحلیلی C_p بر حسب دما، فقط در محدوده دمای معینی که محاسبات در آن صورت گرفته است قابل استفاده می باشد.

❖ اغلب در حد دقت اندازه گیری ها، نیازی به جمله سوم (cT^{-2}) در رابطه C_p نیست. در این صورت C_p بر حسب دما در محدوده دمای معین شده، یک رابطه خطی خواهد بود.

❖ هر وقت اطلاعات تجربی برای تعیین تابعیت C_p از دما کافی نباشد (که برای فلزات به صورت مذاب این حالت اغلب پیش می آید) C_p مقداری ثابت فرض می شود، به عبارت دیگر جمله دوم نیز از رابطه تحلیلی C_p حذف می شود.

❖ برای برخی از عناصر مانند آهن و آلومینیوم در محدوده دماهای مختلف معادله C_p بر حسب دما از دو جمله تشکیل شده و به عبارت دیگر معادله خطی می باشد. شیب این خط پس از هر مرحله تغییر فاز، تغییر می کند و این موضوع به صورت شکستگی در نمودار C_p بر حسب دما ملاحظه می شود.

قانون کپ

کپ پیشنهاد نمود که ظرفیت گرمایی یک ترکیب جامد را می توان برابر با مجموع ظرفیت های گرمایی اجزاء تشکیل دهنده آن دانست. این قانون برای ترکیبات یونی و در محدوده دمایی قانون دولون و پتی معتبر می باشد. بنابراین طبق این قانون هرگاه در فرمول یک ترکیب جامد، n اتم وجود داشته باشد، ظرفیت گرمایی مولی آن $3nR$ خواهد بود.

انتالپی به عنوان تابعی از دما و ترکیب شیمیایی: برای یک سیستم بسته با ترکیب شیمیایی ثابت و فشار ثابت که از دمای T_1 به دمای T_2 تغییر دما دهد مقدار تغییرات انتالپی از رابطه زیر قابل محاسبه می باشد.

$$\Delta H = H(T_2, P) - H(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

بنابراین تغییرات انتالپی عبارت است از سطح زیر منحنی C_p - T در فاصله دمای T_1 و T_2 . با توجه به این که در فشار ثابت $\Delta H = q_p$ می توان نتیجه گرفت که تغییرات انتالپی عبارت است از گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول سیستم از دمای T_1 به T_2 در شرایط فشار ثابت.

قانون هس

در مورد انجام واکنش شیمیایی یا تغییر فاز در یک سیستم در فشار و دمای ثابت، به عنوان مثال واکنش $A+B=AB$ می توان نوشت:

$$\Delta H(T, P) = H_{AB}(T, P) - H_A(T, P) - H_B(T, P)$$

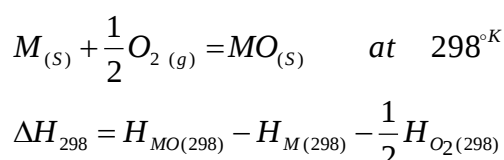
ΔH عبارت است از اختلاف بین انتالپی محصولات فرآیند (حالت 2) و انتالپی واکنش کننده ها (حالت 1)، معادله بالا در واقع بیان کننده قانون هس می باشد. چنانچه ΔH مثبت باشد واکنش همراه با حذف گرما از محیط بوده و لذا یک فرآیند یا واکنش گرماگیر (اندوترمیک) است و هرگاه ΔH منفی باشد، واکنش همراه با آزاد کردن گرما بوده و لذا یک فرآیند گرمازا (اکزوترمیک) می باشد.

- ❖ این قرارداد مطابق است با آنچه در قانون اول در مورد علامت q (گرمای ورودی و خروجی از سیستم) گفته شد.
- ❖ چنانچه گرمای یک واکنش در دمای T_1 معلوم باشد و ظرفیت گرمایی واکنش دهنده‌ها و محصولات واکنش در فشار ثابت نیز در محدوده دمایی T_1 تا T_2 مشخص باشد می‌توان گرمای واکنش را در دمای T_2 محاسبه نمود. بدین ترتیب می‌توان با معلوم بودن گرمای واکنش در یک دما، گرمای آن واکنش را در هر دمای دیگر محاسبه نمود.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

$$\Delta C_P = \Delta C_{P, A(L)} - \Delta C_{P, A(S)}$$

- ❖ مقدار مطلق انتالپی در هیچ حالتی قابل محاسبه نیست (فقط تغییرات انتالپی قابل اندازه‌گیری است).
- ❖ طبق قرارداد می‌توان مقدار مطلق انتالپی عناصر خالص را در پایدارترین حالت و دمای 25°C درجه سانتی‌گراد معادل صفر فرض نمود. بنابراین به استناد این قرارداد انتالپی هر ترکیب شیمیایی در دمای 298°C درجه کلون برابر است با گرمای واکنش تشکیل آن ترکیب از عناصر خالص در دمای 298°C درجه کلون.



طبق قرار داد $H_{O_2(298)}$ و $H_{M(298)}$ برابر صفر است لذا

$$\Delta H_{298} = H_{MO(298)}$$

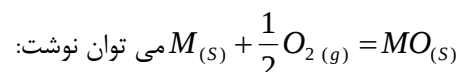
چنانچه در محدوده دمایی که یک واکنش شیمیایی مورد ملاحظه قرار می‌گیرد، در هر یک از واکنش‌کننده‌ها یا محصولات واکنش تغییر فازی رخ دهد، می‌بایست گرمای نهان تغییر فاز را نیز در محاسبات منظور نمود.

به طور مثال تغییرات انتالپی یک مول سرب مذاب بر حسب دما در محدوده دمایی 298°C درجه کلون تا دمای T عبارت است از

$$H_{Pb(l),T} = \int_{298}^{600} C_{p,Pb(s)} dT + \Delta H_{m,Pb} + \int_{600}^T C_{p,Pb(l)} dT$$

ذوب $\Delta H > 0$
انجماد $\Delta H < 0$

چنانچه درجه حرارت مورد نظر برای محاسبه انتالپی واکنش از دمای ذوب فلز و اکسید بیشتر باشد، در آن صورت گرمای نهان ذوب هر دو را می‌بایست در محاسبات منظور نمود. به عنوان مثال برای یک واکنش عمومی اکسیداسیون به صورت



$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{m,M}} (C_{P,MO(S)} - C_{P,M(S)} - \frac{1}{2} C_{P,O_2(g)}) dT - \Delta H_{m,M} +$$

$$\int_{T_{m,M}}^{T_{m,MO}} (C_{P,MO(S)} - C_{P,M(L)} - \frac{1}{2} C_{P,O_2(g)}) dT - \Delta H_{m,MO} + \int_{T_{m,MO}}^T (C_{P,MO(L)} - C_{P,M(L)} - \frac{1}{2} C_{P,O_2(g)}) dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{m,M}} \Delta C_{P(S)} dT - \Delta H_{m,M} + \int_{T_{m,M}}^{T_{m,MO}} \Delta C_P dT + \Delta H_{m,MO} + \int_{T_{m,MO}}^T C_{P(L)} dT$$

در مورد انتخاب علامت گرمای تغییر فاز در واکنش های شیمیایی می بایست دقت کافی صورت گیرد. علامت گرمای تغییر فاز را می توان با توجه به اصل لوشاتلیه تعیین نمود. طبق این اصل هرگاه یک سیستم در حال تعادل تحت تاثیر یک عامل خارجی قرار گیرد، سیستم در جهتی حرکت خواهد کرد (تحول پیدا می کند) که اثر عامل خارجی را خنثی نماید. بنابراین چنانچه در سیستمی دو فاز مختلف مانند فاز جامد و مذاب با هم در حال تعادل باشند، هرگاه مقداری گرما به سیستم داده شود (عامل خارجی) سیستم در جهتی واکنش خواهد کرد که اثر گرمای ورودی را خنثی نماید (گرما مصرف می شود تا درجه حرارت افزایش پیدا نکند). این واکنش در مورد سیستم تعادلی جامد و مذاب، عبارتست از ذوب شدن مقداری از فاز جامد که همراه با جذب گرما (گرمای نهان ذوب) می باشد و باعث خنثی نمودن اثر گرمای ورودی به سیستم (افزایش دما) می شود. لذا تغییر فاز به صورت تک دما صورت خواهد گرفت. معمولا هر تغییر فازی از فاز با دمای پایین (مثل جامد) به فاز با دمای بالاتر (مثل مذاب) همراه با جذب گرما است. لذا ΔH برای این تغییر فاز مقداری مثبت خواهد بود.

وابستگی انتروپی به دما و قانون سوم ترمودینامیک

از قانون دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته که تحت تحول رورسیبل قرار گیرد می توان نوشت: $dS = \frac{\delta q}{T}$

چنانچه تحول رورسیبل در فشار ثابت انجام شود:

$$dS = \left(\frac{\delta q}{T}\right)_P = \left(\frac{dH}{T}\right)_P = C_P \frac{dT}{T}$$

بنابراین چنانچه در یک سیستم بسته با ترکیب ثابت، درجه حرارت در فشار ثابت از T_1 به T_2 افزایش یابد، تغییر انتروپی به ازاء یک مول از سیستم به صورت زیر محاسبه می شود

$$\Delta S = S(T_2, P) - S(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P d \ln T$$

لذا برای این تغییر حالت، ΔS به صورت سطح زیر منحنی $\frac{C_P}{T}$ بر حسب T ، و یا سطح زیر منحنی C_P بر حسب $\ln T$ محاسبه می شود. معمولا S_T یعنی انتروپی مولی سیستم در دمای T از معادله زیر بدست می آید.

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_P d \ln T$$

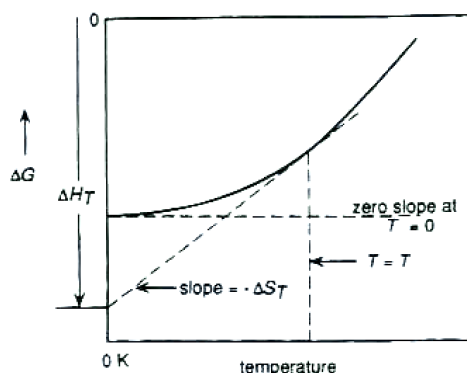
که در آن S_0 عبارتست از انتروپی مولی سیستم در صفر درجه کلوین، ملاحظه می شود مقادیر عددی S_0 منجر به بیان آنچه که عموما قانون سوم ترمودینامیک خوانده می شود گردید.

نرنست نظریه خود را به این شرح اعلام کرد که در واکنش های شیمیایی بین مواد جامد یا مایع خالص، هرگاه درجه حرارت به سمت صفر مطلق میل کند، دو جمله زیر نیز به سمت صفر میل خواهد کرد

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

برای یک تغییر حالت در سیستم، مانند یک واکنش شیمیایی در دمای ثابت T ، معادله تغییرات انرژی آزاد به صورت زیر نوشته می شود. لذا به موجب نظریه نرنست تغییرات انرژی آزاد بر حسب دما در یک واکنش شیمیایی طبق دیاگرام زیر خواهد بود.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$



همانطور که در شکل ملاحظه می کنید شیب منحنی به هر مقدار از دما برابر $-\Delta S_T$ و عرض از مبدا، خط مماس بر منحنی در دما T برابر با ΔH_T . هرگاه دما به سمت صفر میل کند شیب منحنی به سمت صفر میل می کند و تغییرات عرض از مبدا خط مماس بر منحنی بر حسب دما نیز به سمت صفر میل می کند، بنابراین چنانچه دما به سمت صفر کند آنگاه تغییرات انتروپی نیز به سمت صفر می کند و $\Delta C_P \rightarrow 0$.

❖ طبق نظریه نرنست، برای کلیه واکنش های شیمیایی که اجزا آن در حالت کندانس (مایع یا جامد) باشند، در صفر مطلق، ΔS واکنش صفر می باشد. بنابراین برای واکنش عمومی $A + B = AB$ داریم:

در صفر درجه کلون، $\Delta S = S_{AB} - S_A - S_B = 0$ ، و چنانچه S_A و S_B در صفر مطلق برابر صفر باشد، آنگاه انتروپی ترکیب AB نیز در صفر مطلق برابر صفر خواهد بود.

❖ نظریه نرنست به وسیله پلانک به این صورت کامل شد که انتروپی هر ماده هموزن در حالت تعادل داخلی کامل، در صفر مطلق برابر با صفر است.

نسبت دادن مقدار صفر به S_0 به ما اجازه می دهد که انتروپی مطلق ماده خالص را به صورت زیر تعیین کنیم:

$$\Delta S_T = \int_0^T C_P d \ln T$$

و انتروپی مولی که معمولاً در دمای 298 درجه کلون در جداول ترمودینامیکی درج می گردد به صورت زیر محاسبه می شود:

$$S_{298} = \int_0^{298} C_P d \ln T$$

در محدوده دمای 298 درجه کلون تا دمای اولین تغییر فاز، S_T از رابطه زیر به دست می آید:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T C_P d \ln T$$

و در محدوده دمایی که فاز مذاب وجود دارد

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T_m} C_P(S) d \ln T + \Delta S_m + \int_{T_m}^T C_P(L) d \ln T$$

که ΔS_m (انتروپی ذوب شدن) از رابطه $\Delta H_m / T_m$ به دست می آید.

قانون ریچارد

انتروپی ذوب شدن فلزات مختلف تقریباً با هم برابرند به عبارت دیگر نمودار ΔH_m بر حسب T_m یک خط راست می شود. شیب این خطوط نشان می دهد که انتروپی ذوب شدن فلزات با شبکه FCC و BCC به ترتیب 9/6 و 8/3 ژول بر کلون می باشد و این نشان می دهد که اختلاف درجه بی نظمی بین حالت مذاب و جامد برای تمام فلزات با شبکه FCC و BCC تقریباً یکسان است.

قانون تروتون

انتروپی تبخیر نیز برای تمام فلزات تقریباً مقداری یکسان است و نمودار تغییرات ΔH_v بر حسب T_b یک خط راست می شود و شیب این خط برابر 88 ژول بر درجه کلون می باشد.

❖ نظر به این که مقدار انتروپی مولی فاز های کندانس مشابه هم می باشد و اختلاف زیادی با هم ندارد، تغییر انتروپی واکنش اکسیداسیون (واکنش یک فاز کندانس با یک گاز و تولید یک فاز کندانس) عمدتاً ناشی از حذف گاز می باشد.

1-مقدای گاز ایده‌آل با حجم، 10 لیتر و فشار 10 اتمسفر در دمای 100 درجه‌ی کلون به دو صورت زیر متحول می‌شود:
الف) به صورت تک دما و برگشت پذیر تا فشار نهایی یک اتمسفر منبسط می‌شود.

ب) به صورت برگشت پذیر و بی دررو (آدیاباتیک رورسیبل) تا فشار نهایی یک اتمسفر منبسط می‌شود.

برای هر یک از دو تحول فوق، 1-حجم نهایی سیستم، 2-کار انجام شده به وسیله سیستم، 3- گرمای وارد شده یا خارج شده از سیستم، 4-تغییرات انرژی داخلی و انتالپی سیستم را محاسبه کنید. (برای این گاز ظرفیت گرمایی مولی $C_V = 1/5R$)
حل: در حل مسائل ابتدا داده‌های مساله را خلاصه می‌کنیم.

تک دما و برگشت پذیر

بی دررو و برگشت پذیر

$$P_2 = 1 \text{ atm} \quad T_1 = 100^\circ \text{K} \quad P_1 = 10 \text{ atm} \quad V_1 = 10 \text{ lit} \quad V_2 = ? \quad W = ? \quad q = ? \quad \Delta u = ? \quad \Delta H = ?$$

به‌طور کلی در حل مسائل ابتدا حالت اولیه و حالت نهایی سیستم را مشخص می‌کنیم منظور از حالت اولیه مقادیر (V_1, T_1, P_1, n) بوده و حالت نهایی مقادیر (V_2, T_2, P_2) می‌باشد. چون سیستم‌های مورد بررسی معمولاً بسته می‌باشند. مقدار n ثابت می‌باشد. از

ایده آل منوجه می‌شویم که معادله حالت $pv = nRT$ پس برای قسمت الف داریم:

$$P_1 = 10 \text{ atm} \quad V_1 = 10 \text{ lit} \quad T_1 = 100^\circ \text{K} \quad n = ?$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \quad \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{10 \times 10}{100 \times 0.082} = \frac{12}{19} \text{ mol} \quad n = 12/19 \text{ mol}$$

$$V_2 = ? \quad \text{هم دما بودن} \quad P_2 = 1 \text{ atm} \quad T_2 = T_1 = 100^\circ \text{K} \quad \text{حالت ثانویه}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \quad V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{12/19 \times 0.082 \times 100}{1} = 100 \text{ lit} \quad V_2 = 100 \text{ lit}$$

هم دما بودن سیستم برای ما مفهوم خاصی را دارا می‌باشد که بهتر است همواره به خاطر داشته باشیم

$$T_1 = T_2 \quad \Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

زیرا تغییرات انرژی داخلی و انتالپی وابسته به دما می‌باشد، از قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$\Delta U = q - w \quad \Delta U = 0 \quad q = w = \int p dv = \int \frac{nRT}{V} dv = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q = w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 12/19 \times 8.314 \times 100 \ln \frac{100}{10} = 23.33 \text{ KJ}$$

$$q = w = 23.33 \text{ kJ}$$

برای قسمت دوم هم مانند قسمت اول ابتدا حالت اولیه و حالت نهایی سیستم را تعیین می‌کنیم

$$P_1 = 10 \text{ atm} \quad V_1 = 10 \text{ lit} \quad T_1 = 100^\circ \text{K} \quad n = 12/19 \text{ mol}$$

$$P_2 = 1 \text{ atm} \quad T_2 = ? \quad V_2 = ? \quad n = 12/19$$

چون تحول آدیاباتیکی می‌باشد می‌توان مفاهیم زیر را به‌خاطر سپرد

$$q = 0 \quad p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

پس برای محاسبه v_2 از رابطه بالا استفاده می‌کنیم و داریم:

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma \rightarrow 10 \times (10)^{\frac{15}{3}} = 1 \times V_2^{\frac{15}{3}} \rightarrow V_2 = \frac{39}{8} \text{ lit}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 39/8}{12/19 \times 0/082} = 39/82^\circ K \quad T_2 = 39/82^\circ K$$

برای محاسبه بقیه پارامترها داریم:

$$\Delta U = q - w = -w = nC_V \Delta T = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -W = 12/19 \times 1/5 \times 8/314 (39/82 - 100) = -9148 \text{ j}$$

$$\Delta U = -w = -9148 \text{ j}$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = 12/19 \times 2/5 \times \frac{8}{314(39/82 - 100)} = -15247 \text{ j}$$

$$\Delta H = -15247 \text{ j}$$

2_ سیستمی از 7/14 گرم گاز نئون با دمای صفر درجه سانتی گراد و فشار یک اتمسفر تشکیل شده است. چنانچه در فشار ثابت 2025، ژول گرما به سیستم بدهد در اثر انبساط گاز، سیستم 810 ژول کار انجام خواهد داد. مطلوبست محاسبه‌ی الف_ حالت اولیه

سیستم، ب_ حالت نهایی سیستم، ج_ ΔU و ΔH در فرآیند فوق. د_ C_p و C_V برای گاز نئون (رفتار گاز را می‌توان ایده‌آل فرض کرد و جرم ملکولی این گاز 20 گرم می‌باشد).

حل:

مانند مسئله قبل ابتدا داده‌های مسئله را خلاصه‌نویسی می‌کنیم.

$$q = 2015 \text{ j} \quad P_1 = 1 \text{ atm} \quad T_1 = 0^\circ C = 273^\circ K \quad m = 20 \text{ g} \quad M = 20 \text{ g/mol}$$

$$w = 810 \text{ j} \quad \text{گاز منبسط شده است یعنی } V_2 > V_1$$

$$n = ? \quad V_1 = ? \quad V_2 = ? \quad P_2 = ? \quad T_2 = ? \quad \Delta U = ? \quad \Delta H = ? \quad C_p = ? \quad C_V = ?$$

همانطور که گفته شد منظور از حالت اولیه تعیین (n و P_1 و V_1 و T_1) می‌باشد. از ایده‌آل بودن گاز داریم $pV = nRT$

$$p_1 = 1 \text{ atm} \quad T_1 = 273^\circ K$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{20}{20} = 1 \text{ mol} \rightarrow n = 1 \text{ mol}$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow 1 \times V_1 = 1 \times 0/082 \times 273 \rightarrow V_1 = 22.4 \text{ lit}$$

$$P_2 = P_1 = 1 \text{ atm} \quad \text{فشار ثابت می‌باشد}$$

چون فشار ثابت می‌باشد مقدار کار مبادله شده داده شده است داریم:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} p dv = p(V_2 - V_1) \quad 810 \times \frac{0/082}{8/1314} = 1(V_2 - 22.4) \rightarrow V_2 = 29.6 \text{ lit}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 29.6}{1 \times 0/082} = 361^\circ K$$

چون هم W داده شده و هم q می‌توان مقدار Δu را از قانون اول ترمودینامیک $\Delta u = q - w$ محاسبه شود.

$$\Delta u = q - w = 2015 - 810 = 1205 \text{ j} \quad \Delta U = 1205 \text{ j}$$

چون فرآیند فشار ثابت می‌باشد و می‌دانیم که در فرآیند فشار ثابت $\Delta H = q_p$ پس داریم
 $\Delta H = 2025j$
 $\Delta H = q_p = 2025j$
 برای محاسبه C_V و C_P از فرمول‌های ΔH و ΔV استفاده می‌کنیم.

$$\begin{aligned}\Delta U = nC_V \rightarrow C_V &= \frac{\Delta U}{n\Delta T} = \frac{1215}{0.357(546 - 273)} = 12.46 \cong \frac{3}{2}R \quad C_V \\ &= 12.46 \text{ J/mol}^\circ\text{K} \\ \Delta H = nC_P\Delta T \rightarrow C_P &= \frac{\Delta H}{n\Delta T} = \frac{2025}{0.357(546 - 273)} = 20.77 \text{ J/mol}^\circ\text{K} \quad C_P \\ &= 20.77 \text{ J/mol}^\circ\text{K} \cong \frac{5}{2}R\end{aligned}$$

3- یک مول گاز ایده‌آل از حالت اوایه با فشار 1- اتمسفر و دمای 300 درجه کلونین، تحت تحولات زیر قرار می‌گیرد.

a- در دمای ثابت تا فشار یک اتمسفر منبسط می‌شود.

b- به‌طور برگشت پذیر بی‌دررو تا فشار یک اتمسفر منبسط می‌شود.

c- در حجم ثابت آن تا فشار یک اتمسفر کاهش می‌یابد.

تغییر انتروپی گاز را در هر یک از فرآیندهای فوق محاسبه کنید. ($C_V = 1/5R$)

مشابه به حالت قبل ابتدا داده‌های مساله را خلاصه‌نویسی می‌کنیم.

$$T_1 = 300^\circ K \quad . \quad P_1 = 10 \text{ atm} \quad . \quad n = 1 \text{ mol} \quad . \quad \text{گاز ایده‌آل}$$

a) دما ثابت $\rightarrow T_1 = T_2 = 300^\circ K \quad P_2 = 1 \text{ atm} \quad \Delta S = ?$

b) بی‌دررو برگشت پذیر $\rightarrow q = 0 \quad P_2 = 1 \text{ atm} \quad \Delta S = ?$

c) حجم ثابت $\rightarrow W = 0 \quad P_2 = 1 \text{ atm} \quad \Delta s = ?$

مشابه مساله‌های قبل برای هر قیمت مساله ابتدا حالت اولیه، ثانویه را مشخص کرده پس از آن به محاسبه ΔS می‌پردازیم

a) $n = 1 \quad P_1 = 10 \text{ atm} \quad T_1 = 300^\circ K \quad V_1 = ?$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \quad V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times 0.082 \times 300}{10} = \frac{2}{46} \text{ Lit} \quad V_1 = 2/46 \text{ lit}$$

حالت ثانویه $n = 1 \quad P_2 = 1 \text{ atm} \quad T_2 = T_1 = 300^\circ K \quad V_2 = ?$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 \times 0.082 \times 300}{1} \quad V_2 = 24/6$$

$Du = sq_{rev} - pdv$ هم دما $\rightarrow du = 0 \rightarrow sq = pdv$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{sq}{T} = \int_{V_1}^{V_2} P \frac{dv}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \Delta S = 1 \times \frac{8}{314} \ln \frac{10}{1}$$

$$= 19/14 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_a = \frac{19 \text{ J}}{14 \text{ K}}$$

b) فرآیند آدیاباتیک با بی‌دررو می‌باشد در نتیجه تبادل گرمایی نداریم و

تغییرات انتروپی برگشت پذیر صفر می‌باشد $\Delta S_b = 0$

$$C_v = 1/5R$$

حالت ثانویه $P_2 = 1 \text{ atm} \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} \rightarrow T_2 = 30^\circ K$

$$V_2 = V_1 \rightarrow W = 0 \quad \Delta U = q - w \quad \Delta U = q \quad Sq_{rev} = nC_v dT$$

$$\Delta S_c = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Sq_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad V_1 = \frac{2}{46} \text{ lit} , P_1 = 10 \text{ atm} , T_1$$

$$= 300^\circ K \quad \text{حالت اولیه}$$

فصل اول: مروری بر مفاهیم گذشته

$$\Delta S_c = 1 \times 1/5 R \ln \frac{30}{300} = -28/71 \text{ J/K} \quad \Delta S_c = -28/71 \text{ J/K} \quad \Delta S_c = -28/71 \text{ J/K}$$

$$\text{برای یک گاز ایده آل} \rightarrow C_p - C_v = R \rightarrow C_v = 12/46 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

یا داریم:

$$DU = \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT = 1215 \text{ J}$$

$$n c_v \Delta T = 1215 \rightarrow c_v = \frac{1215}{0.357 \times 273} = 12/46 \cong 1/5 R$$

4- سیستمی از یک مول گاز ایده‌آل با دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر تشکیل شده است. سیستم به صورت‌های زیر به‌طور برگشت‌پذیر متحول می‌شود:

الف) در دمای ثابت حجم سیستم 10 برابر می‌شود.

ب) سیستم به‌صورت بی‌درو فشار سیستم 100 برابر می‌شود.

ج) سپس سیستم روی یک خط مستقیم در دیاگرام $P.V$ به حالت اولیه بر می‌گردد.

مطلوبست محاسبه‌ی کار انجام شده به وسیله‌ی سیستم در مرحله‌ی (ج) و کل حرارت مبادله شده با سیستم در اثر این تحول دوره‌ای (سیکلی).

داده‌ی مسئله:

$$n = 1 \text{ mol}$$

گاز ایده‌آل

$$T_a = 273K$$

$$P_a = 1 \text{ atm}$$

حل:

$$P_a V_a = nRT_a \rightarrow V_a = 273 \times 0.082 = 22.386 \text{ lit}$$

حالت اول سیستم:

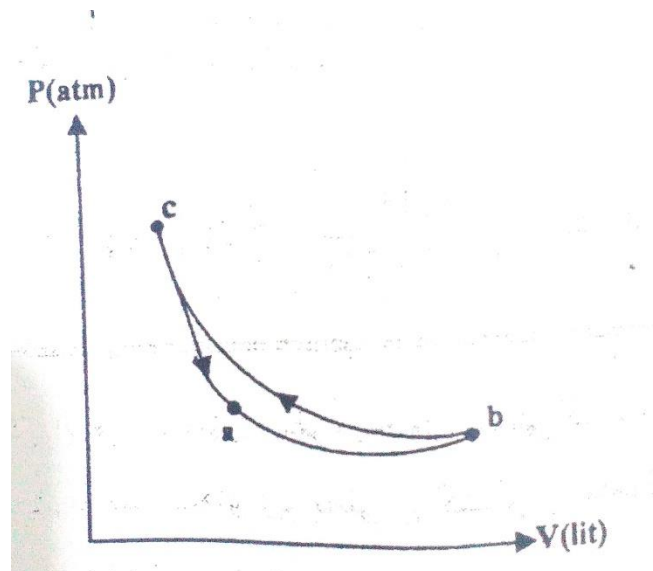
الف) در دمای ثابت حجم سیستم 10 برابر می‌شود، در نتیجه:

$$V_b = 223.86 \text{ lit} \quad . \quad P_a V_a = P_b V_b \rightarrow P_b = 0.1 \text{ atm}$$

ب) سپس به صورت بی‌درو فشار سیستم 100 برابر می‌شود، در نتیجه:

$$P_c = 10 \text{ atm} \rightarrow P_c V_c^2 = P_b V_b^2 \rightarrow V_c = 14.124 \text{ lit}$$

ج) و در نهایت سیستم روی یک خط مستقیم در دیاگرام $P.V$ به حالت اولیه بر می‌گردد. اکنون شکل شماتیک از تحول دوره‌ای (سیکلی) بالا را رسم می‌کنیم.



$$(a \rightarrow b) \text{ در فرآیند همدمای } \rightarrow \Delta U_{(a \rightarrow b)} = 0 \rightarrow q = w = nRT \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$q_{(a \rightarrow b)} = w = 1 \times 8.314 \times 273 \ln 10 = 5226.22 \text{ J}$$

در فرآیند بی‌درو $(a \rightarrow b)$:

$$q = 0 \text{ در فرآیند بی‌درو}$$

$$T_c = \frac{P_c V_c}{nR} = 1722.44 \text{ K}$$

$$\Delta U_{(b \rightarrow c)} = q - w = -w = \int_{T_h}^{T_c} n c_v dT = n c_v (T_c - T_b)$$

$$\Delta U_{(b \rightarrow c)} = -w = 1/5 \times 8/314(1722/14 - 273) = 18076j$$

درفرآیند سوم که به صورت خط مستقیم در دیاگرام P-V است، داریم:

$$\text{مساحت ذوزنقه} = \frac{(P_c + P_a)(V_a - V_c)}{2} = \text{سطح زیر نمودار} = \text{کار انجام شده در } (c \rightarrow a)$$

$$4607/27j = \text{کار انجام شده به وسیله سیستم در مرحله ج}$$

$$DU_{\text{چرخه}} = DU_{(a \rightarrow b)} + DU_{(b \rightarrow c)} + DU_{(c \rightarrow a)} = 0$$

$$= 0 + 18076 + DU_{(c \rightarrow a)} = 0$$

$$\rightarrow DU_{(c \rightarrow a)} = q_{(c \rightarrow a)} + w_{(c \rightarrow a)} = w_{(c \rightarrow a)} = -18076j$$

$$\rightarrow q_{(c \rightarrow a)} = -13468/73j$$

$$q_{(\text{چرخه})} = \sum q = q_{(a \rightarrow b)} + q_{(b \rightarrow c)} + q_{(c \rightarrow a)}$$

$$= -13468/73 = 5226/22$$

$$q_{(\text{چرخه})} = -8242/51j$$

5- یک مول گاز ایده‌آل با دمای 25 درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر تحت تحولات برگشت‌پذیر زیر قرار می‌گیرد:

الف-انبساط تک دما تا فشار نهایی 0/5 اتمسفر، و به دنبال آن،

ج-تراکم تک دما تا فشار یک اتمسفر، و به دنبال آن،

د-تراکم فشار ثابت تا دمای 25 درجه‌ی سانتی‌گراد.

سپس سیستم تحت تحول دوره‌ای زیر قرار می‌گیرد:

الف-انبساط در فشار ثابت تا دمای 100 درجه‌ی سانتی‌گراد و به دنبال آن،

ب-کاهش فشار گاز تا فشار نهایی P ، در حجم ثابت و به دنبال آن،

ج-تراکم گاز در فشار ثابت تا حجم 23/5 لیتر و به دنبال آن،

د-افزایش فشار گاز تا یک اتمسفر در حجم ثابت.

مطلوب است محاسبه‌ی فشار P به قسمی که کار انجام شده به وسیله‌ی گاز در تحول دوره‌ای اول با کار انجام شده به وسیله‌ی گاز در

تحول دوره‌ای دوم برابر شوند.

داده‌های مسئله:

$$1 \text{ mol } n =$$

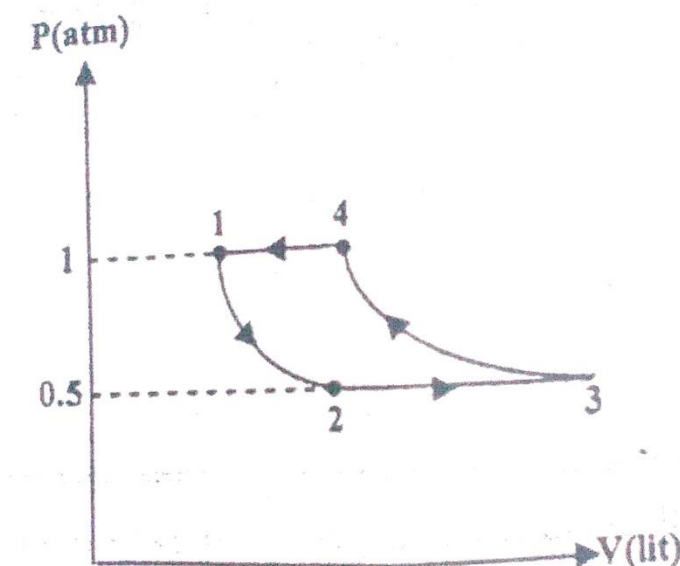
$$T_1 = 298 \text{ K}$$

گاز ایده‌آل

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

حل:

شکل شماتیک چرخه‌ی اول



تشریح چرخه:

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = 24/44 \text{ lit}$$

از 1 به صورت تک دما تا 2

$$\rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow V_2 = \frac{48}{88} \text{ lit}$$

فشار $P_2 = 0/5 \text{ atm}$ منبسط می‌شود

از 2 به صورت هم‌فشار 3

$$\rightarrow p = \text{Constant} \rightarrow \frac{V_3}{T_3} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow V_3 = \frac{61}{18} \text{ lit}$$

تا 100°C منبسط می شود

از 3 ← 4 به صورت هم دما تا

$$V_4 = \frac{nRT_4}{P_4} = \frac{0.082 \times 373}{1} = \frac{30}{6} \text{ lit}$$

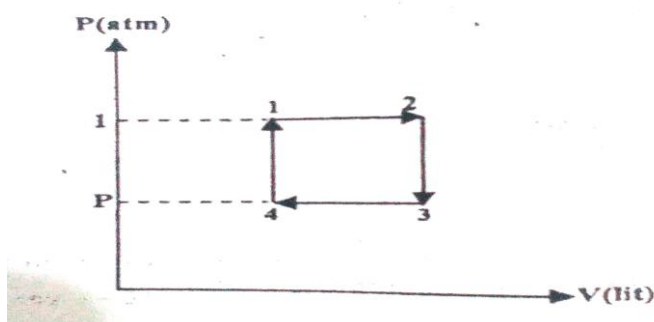
فشار 1 atm متراکم می شود

اکنون محاسبه میزان کار انجام شده به وسیله ی گاز در تحول دوره ای اول:

$$w_{(\text{چرخه})} = w_{1 \rightarrow 2} + w_{2 \rightarrow 4} + w_{4 \rightarrow 1}$$

$$\begin{aligned} &= nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2} + 0.5(V_3 - V_2) + nRT_3 \ln \frac{P_3}{P_4} + 1(V_1 - V_4) \\ &= 0.082 \times 298 \ln(1/0.5) + 0.5(61/18 - 48/88) + 0.082 \times 373 \ln 0.5 + 1(24/44 - 30/6) \\ &w_{(\text{چرخه})} = 16/937 + 6/15 - 21/2 - 6/16 = -4/27 \text{ lit atm} \end{aligned}$$

$$w_1 = \text{کار انجام شده بر سیستم در چرخه ی اول} = 4/27 \text{ lit atm}$$



$$\begin{aligned} /4) &= 6/2(1 - P) \\ /2(1 - p) &= 4/27 \end{aligned}$$

6-مقداری گاز ایده آل تک اتمی در فشار 1 atm و دمای 273K ، یک لیتر حجم دارد. این گاز به صورت تک دما تا حجم 2 لیتر منبسط می شود و سپس در فشار ثابت تا حجم V سرد می شود. این حجم چنان است که تراکم آدیاباتیکی و روی سیل گاز تا فشار 1 atm سیستم را به حالت اولیه برمی گرداند. تمام تحولات رورسیبل است. مطلوب است محاسبه ی حجم V و مجموع کار سیستم.