

فهرست

پیشگفتار

سیستم واحدها، علائم اختصاری و ثابت‌های ترمودینامیکی

- ۱-۱ مقدمه و تعریف مفاهیم ترمودینامیکی ۱
- ۱-۱-۱ مقدمه ۱
- ۱-۱-۲ مفهوم حالت ۱
- ۱-۱-۳ تعادل ساده (حالت ساده تعادل) ۵
- ۱-۱-۴ معادله حالت یک گاز ایده‌آل ۷
- ۱-۱-۵ واحدهای کار ۱۰
- ۱-۱-۶ خواص فراگیر و متمرکز، سیستم همگن و ناهمگن ۱۱
- ۱-۱-۷ دیاگرام فاز و سازندهای ترمودینامیکی ۱۲

۲- قانون اول ترمودینامیک

- ۲-۱ مقدمه ۱۹
- ۲-۲ رابطه بین کار و گرما ۲۰
- ۲-۳ انرژی داخلی و قانون اول ترمودینامیک ۲۲
- ۲-۴ فرآیندهای با حجم ثابت ۲۷
- ۲-۵ فرآیندهای با فشار ثابت و انتالپی، H ۲۸
- ۲-۶ ظرفیت گرمایی ۲۸
- ۲-۷ فرآیندهای برگشت‌پذیر بی‌درو (آدیاباتیک رورسیبل) ۳۴
- ۲-۸ تغییر فشار یا حجم یک گاز ایده‌آل بصورت تک‌دما و برگشت‌پذیر ۳۵
- (ایزوترم رورسیبل)
- ۲-۹ خلاصه ۳۷

الف

۱۰-۲- مثالهای عددی

۳۹

مسائل

۴۶

۳- قانون دوم ترمودینامیک

۵۱

۱-۳- مقدمه

۵۱

۲-۳- فرآیندهای خودبخودی یا طبیعی

۵۲

۳-۳- انتروپی و معیار خودبخودی

۵۴

۴-۳- فرآیند برگشت پذیر

۵۶

۵-۳- مثالی از فرآیندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر

۵۷

۶-۳- انتروپی و گرمای رورسیل

۶۰

۷-۳- تراکم تکدما و برگشت پذیر (ایزوترم رورسیل) گاز ایده آل

۶۴

۸-۳- انبساط برگشت پذیر و بی درو (آدیاباتیک رورسیل) گاز ایده آل

۶۵

۹-۳- خلاصه و جمع بندی

۶۷

۱۰-۳- خصوصیات ماشینهای حرارتی

۶۷

۱۱-۳- مقیاس ترمودینامیکی درجه حرارت

۷۱

۱۲-۳- قانون دوم ترمودینامیک

۷۵

۱۳-۳- حداکثر کار

۷۸

۱۴-۳- انتروپی و معیار تعادل

۸۰

۱۵-۳- بیان تلفیقی قانون اول و دوم ترمودینامیک

۸۱

۱۶-۳- خلاصه

۸۳

۱۷-۳- مثالهای عددی

۸۵

مسائل

۹۴

۴- تعبیر آماری انتروپی

۹۷

۱-۴- مقدمه

۹۷

ب

۹۸	۴-۲- انتروبی و بی نظمی در مقیاس اتمی
۹۹	۴-۳- مفهوم حالت میکروسکوپی
۱۰۲	۴-۴- تعیین محتمل ترین حالت میکروسکوپی
۱۰۷	۴-۵- تأثیر دما
۱۰۹	۴-۶- تعادل حرارتی در یک سیستم و معادله بولتزمن
۱۱۱	۴-۷- جریان گرما و تولید انتروبی
۱۱۳	۴-۸- انتروبی حرارتی و انتروبی وضعیتی
۱۱۸	۴-۹- خلاصه
۱۱۹	۴-۱۰- مثالهای عددی
۱۲۲	مسائل

۱۲۳	۵- توابع ترمودینامیکی
۱۲۳	۵-۱- مقدمه
۱۲۵	۵-۲- انتالپی، H
۱۲۶	۵-۳- انرژی آزاد هلمهولتز، A
۱۳۳	۵-۴- انرژی آزاد گیبس، G
۱۳۵	۵-۵- خلاصه معادلات حاکم بر یک سیستم بسته
۱۳۵	۵-۶- تغییر ترکیب و اندازه سیستم
۱۳۷	۵-۷- پتانسیل شیمیایی
۱۳۹	۵-۸- روابط ترمودینامیکی
۱۴۰	۵-۹- روابط ماکسول
۱۴۲	۵-۱۰- فرمول تبدیل
۱۴۳	۵-۱۱- معادله گیبس هلمهولتز
۱۴۵	۵-۱۲- خلاصه
۱۴۶	۵-۱۳- مثالی از کاربرد روابط ترمودینامیکی
۱۴۹	مسائل

۱۵۳	۶- ظرفیت گرمائی، انتالپی، انتروپی و قانون سوم ترمودینامیک
۱۵۳	۶-۱- مقدمه
۱۵۴	۶-۲- محاسبات تئوری ظرفیت گرمائی
۱۶۵	۶-۳- رابطه تجربی ظرفیت گرمائی
۱۷۱	۶-۴- انتالپی بعنوان تابعی از دما و ترکیب شیمیائی
۱۸۲	۶-۵- وابستگی انتروپی به دما و قانون سوم ترمودینامیک
۱۸۹	۶-۶- تحقیق تجربی قانون سوم ترمودینامیک
۱۹۸	۶-۷- تأثیر فشار بر انتالپی و انتروپی
۲۰۰	۶-۸- خلاصه
۲۰۱	۶-۹- مثالهای عددی
۲۱۱	مسائل
۲۱۵	جداول ترمودینامیکی
۲۲۹	پاسخ مسائل
۲۴۱	جداول ترمودینامیکی (تکمیلی)

اصطلاحات و نامگذاری‌ها

واحدهای سیستم S.I.^۱

واحدهای SI به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند: ۱- واحدهای مبنا، که از نظر دیمانسیون مستقل از یکدیگرند. ۲- واحدهای مشتق شده، که از ترکیب واحدهای مبنا به دست می‌آیند. و ۳- واحدهای مکمل.^۲

شش واحد مبنا و واحدهای مشتق شده‌ای که اسم خاص دارند و معمولاً در ترمودینامیک شیمیایی به کار می‌روند در جدول ۱ و ۲ درج گردیده است.

جدول ۱- واحدهای مبنا در سیستم S.I

علامت اختصاری	نام	کمیت
m	متر	طول
Kg	کیلوگرم	جرم
S	ثانیه	زمان
A	آمپر	جریان الکتریکی
K	کلوین	درجه حرارت (ترمودینامیکی)
mol	مول	مقدار یک ماده

تقسیمات واحدهای مبنا (کسری از واحد یا چند برابر واحد) نیز به شرح جدول ۳ می‌باشد.

۱-System International d'Units

۲-"The international system of units (SI)" NBS Special Publication 330, U.S. Department - of Commerce, 1974 edition.

چنانچه واحدی که دارای پیشوند خاص می باشد به توان برسد پیشوند واحد (که نشان دهنده کسری از واحد یا چند برابر واحد است) نیز به همان توان خواهد رسید. به عنوان مثال:

$$1\text{Cm}^2 = (10^{-2}\text{m})^2 = 10^{-4}\text{m}^2$$

$$1\text{Cm}^{-1} = (10^{-2}\text{m})^{-1} = 10^2\text{m}^{-1}$$

جدول ۲- واحدهای مشتق شده از سیستم S.I. که اسم خاص دارند

کمیت	نام	علامت	بر حسب سایر واحدها	بر حسب واحدهای S.I. مبنای سیستم
نیرو	نیوتن	N		m.Kg.S^{-2}
انرژی	ژول	J	N.m	$\text{m}^2.\text{Kg.S}^{-2}$
فشار	پاسکال	Pa	N/m^2	$\text{m}^{-1}.\text{Kg.S}^{-2}$
توان	وات	W	J/S	$\text{m}^2.\text{Kg.S}^{-3}$
شارژ الکتریکی	کولمب	C	A.S	S.A
نیروی الکترودموتیو	ولت	V	W/A	$\text{m}^2.\text{Kg.S}^{-3}.\text{A}^{-1}$

در سیستم S.I. بخصوص از کاربرد واحدهایی مانند:

ارگ $(1\text{erg} = 10^{-7}\text{J})$

و

دین $(1\text{dyne} = 10^{-5}\text{N})$

اجتناب شده است و واحدهایی مانند:

تور $(1\text{torr} = 1\text{mmHg} = \frac{101325}{760}\text{Pa})$

و

کالری $(1\text{Calorie} = 4/184\text{J})$

کمتر به کار گرفته شده است.

جدول ۳- پیشوندهایی که در واحدهای سیستم S-I به کار می‌روند

علامت	پیشوند	عامل (فاکتور)
d	دسی	10^{-1}
C	سانتی	10^{-2}
m	میلی	10^{-3}
μ	میکرو	10^{-6}
n	نانو	10^{-9}
p	پیکو	10^{-12}
f	فمتو	10^{-15}
a	اتو	10^{-18}
da	دکا	10^1
h	هکتو	10^2
k	کیلو	10^3
M	مگا	10^6
G	گیگا	10^9
T	ترا	10^{12}

در هر حال، در مورد به کارگیری:

اتمسفر ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$)

و

بار ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)

در حال حاضر در سیستم SI متفاوت برخورد می‌شود و هر دو واحد به کار می‌رود.

با توجه به مانوس بودن متالورژیست‌ها با اتمسفر به عنوان واحد فشار (به علت این که برای گاز ایده‌آل حالت استاندارد در فشار یک اتمسفر تعریف می‌شود)، از این واحد در کتاب حاضر استفاده شده است.

لیست علائم اختصاری

ثابت واندروالس	a
اکتیویته سازنده i (جزء i) نسبت به یک حالت استاندارد مشخص	a_i
تعریف شده	
انرژی آزاد هلمهولتز (یا تابع کار)	A
عدد آواگادرو	@
ثابت واندروالس	b
تعداد اجزاء یا سازنده‌های یک سیستم	C
ظرفیت گرمایی	C
ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت	c_p
ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت	c_v
نیروی الکتروموتیو یا نیروی محرکه الکتریکی	E
پتانسیل استاندارد اکسیداسیون سازنده M (جزء M)	E_{M/M^+}
پتانسیل استاندارد احیاء سازنده A (جزء A)	E_{A/A^-}
نیروی الکتروموتیو (با علامت طبق قرارداد اروپایی)	E
پارامتر تأثیر متقابل i بر j (Interaction Parameter of i on j)	e_j^i
تعداد درجه آزادی در یک تعادل	F
ثابت فاراده	F
فیوکاسیته	f
ضریب اکتیویته هنری مربوط به سازنده i (جزء i)	f_i
ضریب اکتیویته سازنده i نسبت به حالت استاندارد ۱ درصد وزنی	$f_i(\text{wt}\%)$
($\text{wt}\% \text{ St. State}$)	
ضریب تأثیر متقابل i بر j	f_j^i
(The interaction Coefficient of i on j)	
انرژی آزاد گیبس	G

انتالپی	H
اکتیویته هنری مربوط به سازنده i (جزء i)	h_i
اکتیویته سازنده i نسبت حالت استاندارد ۱ درصد وزنی ($Wt\%St.State$)	$h_i(Wt\%)$
ثابت تعادل	K
ثابت بولتزمن	k
جرم	m
تعداد مولها	n
تعداد مول سازنده i	n_i
فشار	P
تابع P (Partition function)	P
تعداد فازها در یک سیستم	P
فشار جزئی سازنده i (جزء i)	P_i
فشار بخار سیرشده سازنده i (جزء i)	P_i^o
گرما	q
ثابت گازها	R
انتروپی	S
دما	T
دمای ذوب	T_m
دمای جوش	T_b
انرژی داخلی	U
حجم	V
کار	w
جزء مولی (کسر مولی) سازنده i	X_i
فاکتور تراکم پذیری	Z
ثابت محلول باقاعده	α
ضریب انبساط حرارتی	α

β	ضریب تراکم‌پذیری در دمای ثابت
γ	نسبت C_p به C_v
γ_i	ضریب اکتیویته سازنده i
γ_i^l	ثابت قانون هنری
ε_i	انرژی مربوط به تراز i از سطوح انرژی
ε_{ij}^l	پارامترهای تأثیر متقابل i بر j
	(The interaction parameter of i on j)
μ_i	پتانسیل شمیایی سازنده i
(s)	جامد
(l)	مایع
(g)	گاز

علائم و نشانهای به کار گرفته شده برای کمیت‌های فراگیر ترمودینامیکی (انرژی آزاد گیبس G ، به عنوان نمونه‌ای از کمیت‌های فراگیر به کار گرفته شده است).

G'	انرژی آزاد گیبس مربوط به سیستمی شامل n مول
G	انرژی آزاد گیبس به ازای یک مول از سیستم
ΔG	تغییر G در اثر تغییر حالت مشخصی از سیستم
ΔG^M	تغییر انرژی آزاد انتگرال مولی در اثر مخلوط‌شدن چند سازنده برای تشکیل یک محلول
$\Delta G^{M,id}$	تغییر انرژی آزاد انتگرال مولی در اثر مخلوط‌شدن چند سازنده برای تشکیل یک محلول ایده‌آل
G_i	انرژی آزاد مولی سازنده i (جزء i)
G_i^*	انرژی آزاد مولی سازنده i در حالت استاندارد
$\overline{G}_i$	انرژی آزاد جزئی مولی سازنده i در یک محلول مشخص
$\overline{G}_i - G_i^* = \Delta \overline{G}_i^M$	انرژی آزاد جزئی مولی مخلوط‌شدن i

انرژی آزاد اضافی مولی یک محلول
 انرژی آزاد اضافی جزئی مولی مخلوط شدن سازنده i
 انرژی آزاد مولی ذوب شدن
 انرژی آزاد مولی جوش (تبخیر شدن)

$$\Delta G^M - \Delta G^{M,id} = G^{xs}$$

$$\bar{G}^{xs}$$

$$\Delta G_m$$

$$\Delta G_b$$

معرفی برخی ثابت‌های فیزیکی و مقدار عددی آنها

$$273/15 K =$$

دمای مطلق نقطه یخ ($^{\circ}C$):

$$273/1600 K =$$

دمای مطلق نقطه سه گانه آب:

$$1 \text{ calorie} = 4/184 \text{ joules} :$$

کالری (در ترموشیمی):

$$F = 96487 \text{ Coulomb / mole}$$

ثابت فاراده:

$$= 23.06 \text{ calories / Volt.mole}$$

$$@ = 6/0.232 \times 10^{23} / \text{gr.mole}$$

عدد آوگادرو:

$$k = 1/38.054 \times 10^{-23} \text{ Joules / degree}$$

ثابت بولتزمن:

$$1 \text{ atm} = 1/0.1325 \times 10^6 \text{ dyne / Cm}^2$$

اتمسفر

$$= 1/0.1325 \text{ bar}$$

$$= 1.01325 \text{ kpa}$$

$$= 76.0 \text{ mmHg}$$

ثابت گازها

$$R = 8/3144 \text{ Joules / degree, mole}$$

$$= 1/987 \text{ Calories / degree, mole}$$

$$= 82/0.6 \text{ Cm}^2 \cdot \text{atm / degree, mole}$$

فصل اول

مقدمه و تعریف مفاهیم ترمودینامیکی

۱-۱ مقدمه

موضوع ترمودینامیک کلاسیک بررسی رفتار ماده است. به هر چیز که فضا را اشغال کند ماده اطلاق می‌گردد و ماده یا مجموعه‌ای که ترمودینامیک مورد بحث قرار می‌گیرد سیستم خوانده می‌شود. در متالورژی و شیمی سیسمهای که اصول ترمودینامیکی در مورد آنها اعمال می‌شود عموماً سیستمهای واکنش شیمیایی هستند. هدف اصلی از بررسی‌های ترمودینامیک شیمیایی کاربردی، تعیین اثر محیط بر حالت سکون (حالت تعادل) یک سیستم مشخص است، که محیط عموماً در قالب فشاری که بر سیستم اعمال می‌شود و دمای سیستم تعیین می‌گردد. بنابراین هدف از بررسی‌های ترمودینامیک شیمیایی تعیین روابطی است که بین حالت تعادل فعلی یک سیستم معین و اثراتی که بر آن تحمیل می‌شود، برقرار می‌باشد.

۱-۲ مفهوم حالت

مهمترین مفهوم در ترمودینامیک کلاسیک، مفهوم «حالت» می‌باشد. چنانچه می‌توانستیم در مورد یک سیستم، اطلاعاتی از قبیل جرم، سرعت، موقعیت، و تمام روشهای حرکتی ذرات سازنده آن سیستم را مشخص کنیم، در آن صورت این مجموعه اطلاعاتی کمک می‌کرد تا حالت

میکروسکوپی آن سیستم را تعریف نمائیم. بنابراین حالت میکروسکوپی یک سیستم تعیین کننده کلیه خصوصیات آن سیستم است.

در صورت موجود نبودن چنین اطلاعات مفصلی که برای تعیین حالت میکروسکوپی سیستم ضروری است، ترمودینامیک کلاسیک خواصی از سیستم را در نظر می گیرد که با تعیین آنها «حالت ماکروسکوپی» سیستم تعیین شود.

به عبارت دیگر با ثابت ماندن این خواص سیستم حالت ماکروسکوپی سیستم نیز ثابت می ماند. ممکن است به نظر برسد برای تعیین نمودن حالت ماکروسکوپی، یا حالت ترمودینامیکی سیستم نیز اطلاعات بسیار زیادی مورد نیاز است، یعنی تمام خصوصیات سیستم می بایست معلوم باشد، ولی در حقیقت چنانچه تعداد کمی از خصوصیات یک سیستم را تعیین کنیم، سایر خصوصیات سیستم نیز خودبخود مشخص می شوند. مثلاً وقتی یک سیستم ساده مثل مقدار معینی از یک ماده با ترکیب مشخص مورد نظر باشد، تعیین نمودن فقط دو پارامتر یا خصوصیت از آن سیستم باعث می شود سایر خصوصیات آن سیستم نیز تعیین شوند. این دو خصوصیت سیستم به نام خصوصیت های غیر وابسته یا متغیرهای مستقل سیستم خوانده می شوند و سایر خصوصیات سیستم را متغیرهای غیر مستقل می نامند. بنابراین حالت ترمودینامیکی یک سیستم ساده را می توان با ثابت نگهداشتن فقط دو پارامتر مستقل تثبیت نمود.

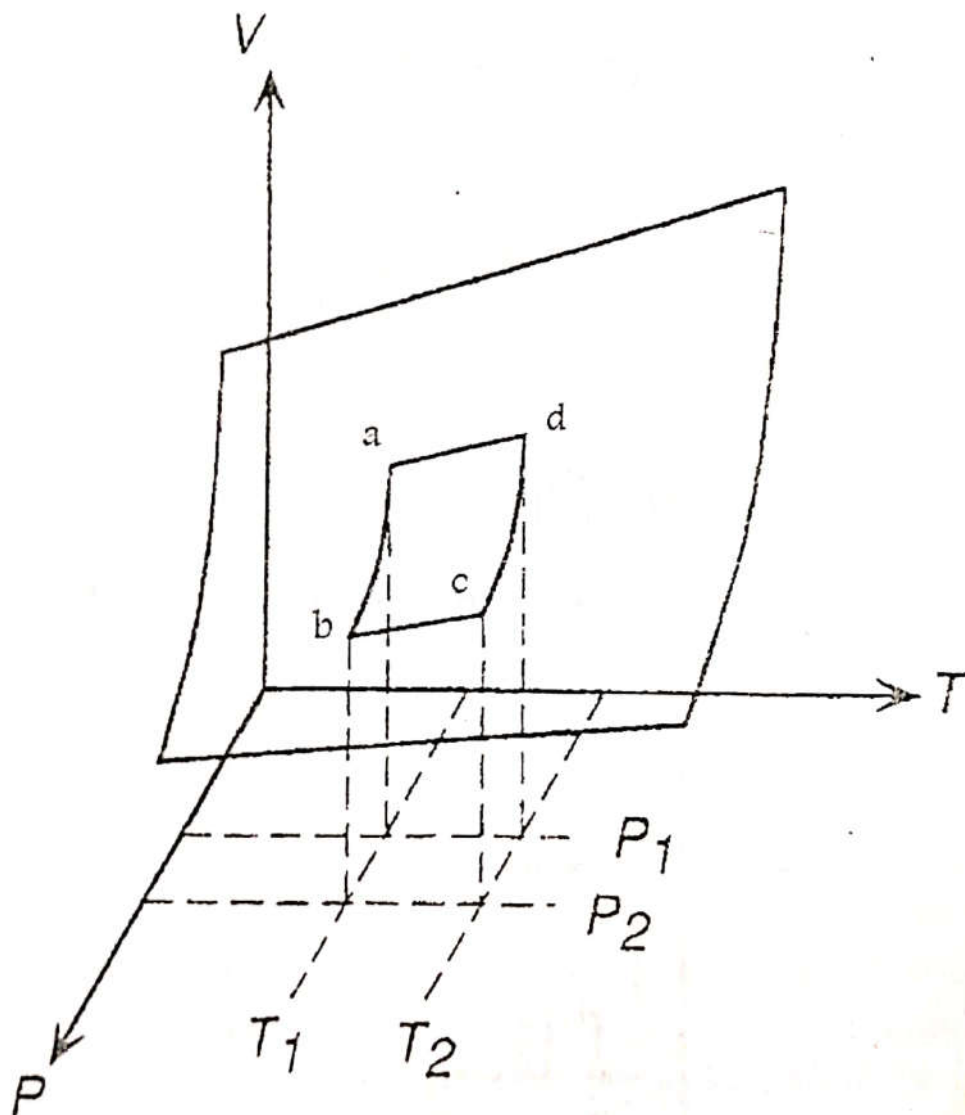
در مورد یک سیستم ساده، هرزوج از خصوصیت های سیستم را می توان به عنوان خصوصیت های مستقل یا متغیرهای مستقل انتخاب نمود. این انتخاب کاملاً به دلخواه و بر حسب مورد و سهولت اندازه گیری صورت می گیرد. مهمترین خواص یک سیستم که به سهولت و به طریق تجربی قابل اندازه گیری هستند، فشار «P» و دما «T» می باشند. چنانچه در مورد یک سیستم ساده فشار و دما را تعیین و مشخص کنیم حالت آن سیستم نیز تعیین و مشخص می شود، بنابراین سایر خصوصیات سیستم نیز مقادیر معینی مطابق با این حالت را داشته و تعیین می گردند. حجم «V» یک سیستم را به عنوان یک خصوصیت که مقدار آن وابسته به مقدار P و T است در نظر بگیریم. در این صورت می توان نوشت:

$$V=V(P,T) \quad (1-1)$$

این معادله که رابطه بین متغیرهای حالت یک سیستم را بیان می کند، بنام معادله «حالت» خوانده می شود. در یک دیاگرام سه بعدی که محورهای آن حجم، فشار و دما باشد، نقاطی از فضای $T-P-V$ که نمایانگر حالت تعادل موجود برای یک سیستم باشد روی یک سطح واقع

می‌شوند. این مطلب در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. با ملاحظه این شکل می‌توان دید که ثابت نگهداشتن هرزوج از متغیرها، باعث تثبیت شدن متغیر سوم می‌شود. فرض کنید در تحولی یک سیستم از حالت a به حالت c برسد. تغییر حجم سیستم در این تحول عبارت خواهد بود از:

$$\Delta V = V_c - V_a$$



شکل (۱-۱) نمایش شماتیکی حالت مقدار معین از یک گاز در فضای T-V-P

واضح است که چنین تحویلی می‌توانست در امتداد مسیرهای متعددی روی سطح $T-V-P$ انجام شود. در تا از این مسیرها که به عنوان مثال روی شکل ۱-۱ نشان داده شده‌اند، عبارتند از مسیر $a \rightarrow b \rightarrow c$ و مسیر $a \rightarrow d \rightarrow c$. به مسیر $a \rightarrow b \rightarrow c$ توجه کنید، می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_c - V_a \\ &= (V_b - V_a) + (V_c - V_b)\end{aligned}$$

در حالی که تحول $a \rightarrow b$ در دمای ثابت T_1 انجام شده است و تحول $b \rightarrow c$ در فشار ثابت P_2 انجام گرفته است.

$$(V_b - V_a) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP$$

$$(V_c - V_b) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_2} dT$$

و

بنابراین

$$\Delta V = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_2} dT \quad (1-2)$$

حالا به مسیر $a \rightarrow d \rightarrow c$ توجه کنید، با استدلال مشابه می‌توان نوشت:

$$(V_d - V_a) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT$$

و لذا

$$(V_c - V_d) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} dP$$

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} dP \quad (1-3)$$

معادلات ۱-۲ و ۱-۳ در حقیقت یکسان هستند و می‌توان آنها را با نوشتن دیفرانسیل کامل

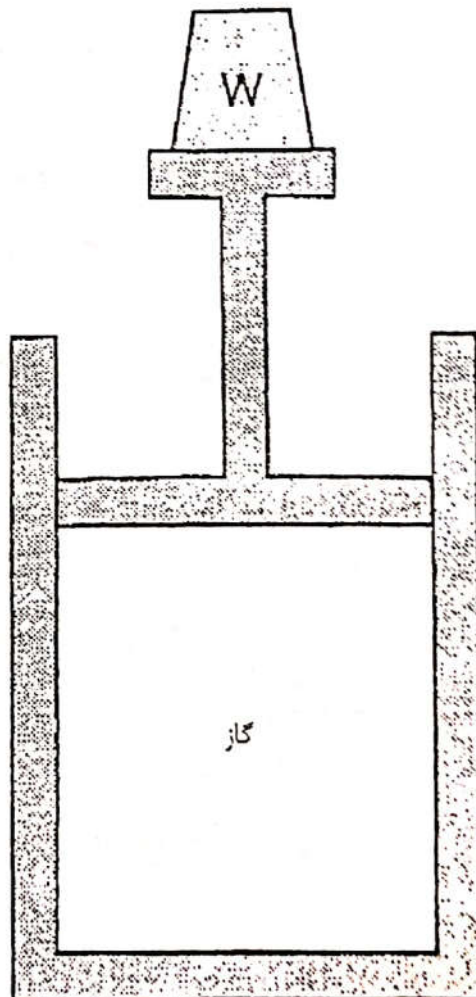
معادله ۱-۱ و سپس انتگرال‌گیری در دو محدوده T_1, P_1 و T_2, P_2 بدست آورد.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

بنابراین دیده می‌شود که تغییر حجم در اثر تحول از a به c فقط به حجم در حالت a و حالت c بستگی دارد و به مسیر تحول بین a و c بستگی ندارد. این مطلب نتیجه این واقعیت است که، حجم یک تابع حالت می‌باشد.

۳-۱ تعادل ساده (حالت ساده تعادل)

در شکل ۱-۱ حالت موجود سیستم طوری است که در فضای $T - V - P$ فقط روی یک صفحه واقع می‌شود. عبارت دیگر به ازای هر مقدار از دما و فشار، سیستم حجم معینی متناسب با آن فشار و دما خواهد داشت و لذا در حال تعادل خواهد بود.



شکل (۱-۲) سیلندر محتوی گاز و مجهز به یک پیستون

واضح است که چنین تحولی می‌توانست در امتداد مسیرهای متعددی روی سطح $T-V-P$ انجام شود. در تا از این مسیرها که به عنوان مثال روی شکل ۱-۱ نشان داده شده‌اند، عبارتند از مسیر $a \rightarrow b \rightarrow c$ و مسیر $a \rightarrow d \rightarrow c$. به مسیر $a \rightarrow b \rightarrow c$ توجه کنید، می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_c - V_a \\ &= (V_b - V_a) + (V_c - V_b)\end{aligned}$$

در حالی که تحول $a \rightarrow b$ در دمای ثابت T_1 انجام شده است و تحول $b \rightarrow c$ در فشار ثابت P_1 انجام گرفته است.

$$(V_b - V_a) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP$$

$$(V_c - V_b) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT$$

و

بنابراین

$$\Delta V = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT \quad (1-2)$$

حالا به مسیر $a \rightarrow d \rightarrow c$ توجه کنید، با استدلال مشابه می‌توان نوشت:

$$(V_d - V_a) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT$$

و لذا

$$(V_c - V_d) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} dP$$

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} dP \quad (1-3)$$

معادلات ۱-۲ و ۱-۳ در حقیقت یکسان هستند و می‌توان آنها را با نوشتن دیفرانسیل کامل

معادله ۱-۱ و سپس انتگرال‌گیری در دو محدوده T_1, P_1 و T_2, P_2 بدست آورد.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

یک سیستم ساده در شکل ۱-۲ نشان داده شده است که عبارت است از مقدار معینی از یک گاز در داخل یک سیلندر که به پیستون مجهز می‌باشد. این سیستم وقتی در حال تعادل خواهد بود که:

۱- فشاری که از طرف پیستون بر گاز وارد می‌شود، معادل با فشاری باشد که از طرف گاز بر پیستون وارد می‌شود.

۲- دمای سیلندر معادل با دمای محیط آن باشد. بنابر این در چنین وضعیتی حالت سیستم ثابت مانده و حالت تعادل در نتیجه عوامل زیر برقرار خواهد شد. متعادل و مساوی نگهداشتن 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.

با ثابت نگهداشتن فشار و دما در P_1 و T_1 می‌توان حالت سیستم را تعریف کرده و مشخص نمود و لذا حجم نیز مقدار V_1 را خواهد داشت و ثابت خواهد بود. چنانچه کاهشی در وزن W داده شود، فشار اعمال شده از طرف محیط روی گاز کاهش خواهد یافت و در نتیجه بعلت نامتعادل شدن فشار اعمال شده روی گاز و فشاری که از طرف گاز وارد می‌شود، پیستون بطرف خارج حرکت خواهد کرد. این عمل باعث افزایش حجم گاز شده و لذا فشار گاز را کاهش خواهد داد. این اتفاق یعنی حرکت پیستون و افزایش حجم، آن قدر ادامه پیدا می‌کند تا فشار گاز و فشار خارجی از طرف پیستون مساوی و متعادل شوند. لذا در اثر چنین تحولی، حجم سیستم از V_1 به V_2 و فشار سیستم از P_1 به P_2 تغییر کرده است. از نظر ترمودینامیکی می‌گوئیم تغییر فشار از P_1 به P_2 حالت سیستم را از حالت ۱ به ۲ تغییر داده است و لذا حجم به عنوان یک متغیر غیرمستقل در اثر این تحول از V_1 به V_2 تغییر کرده است.

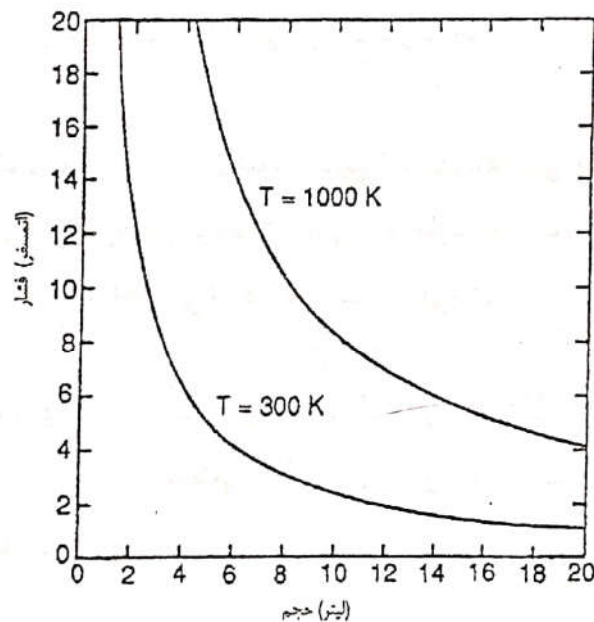
چنانچه فشاری که به وسیله پیستون اعمال می‌شود به مقدار P_2 ثابت بماند ولی دمای محیط را از T_1 به T_2 افزایش دهیم، بعلت ایجاد اختلاف دما در نزدیک دیواره سیلندر، یک جریان انتقال گرما از طریق دیواره سیلندر به گاز داخل آن برقرار خواهد شد. لذا دمای گاز بالا خواهد رفت. این افزایش دما در فشار ثابت P_2 ، باعث می‌شود که گاز انبساط یافته و پیستون را بطرف خارج حرکت دهد. هرگاه انتقال گرما آنقدر ادامه یابد تا دمای گاز به T_2 برسد و لذا اختلاف دما بین پیستون و محیط از بین برود، حرکت پیستون و انبساط گاز نیز متوقف خواهد شد. در این حالت حجم گاز

به مقدار V_3 رسیده است. مجدداً از نظر ترمودینامیکی، تغییر دمای سیستم از T_1 به T_2 در فشار ثابت P_2 حالت سیستم را از حالت ۲ (P_2, T_1) به حالت ۳ (P_2, T_2) تغییر می‌دهد. لذا حجم به عنوان یک متغیر وابسته یا غیرمستقل از V_2 در حالت ۲ به V_3 در حالت ۳ تغییر می‌کند. از آنجا که حجم یک تابع حالت می‌باشد، حجم نهانی V_3 مستقل از مسیر تحول یعنی مستقل از ترتیب تحولات فوق خواهد بود.

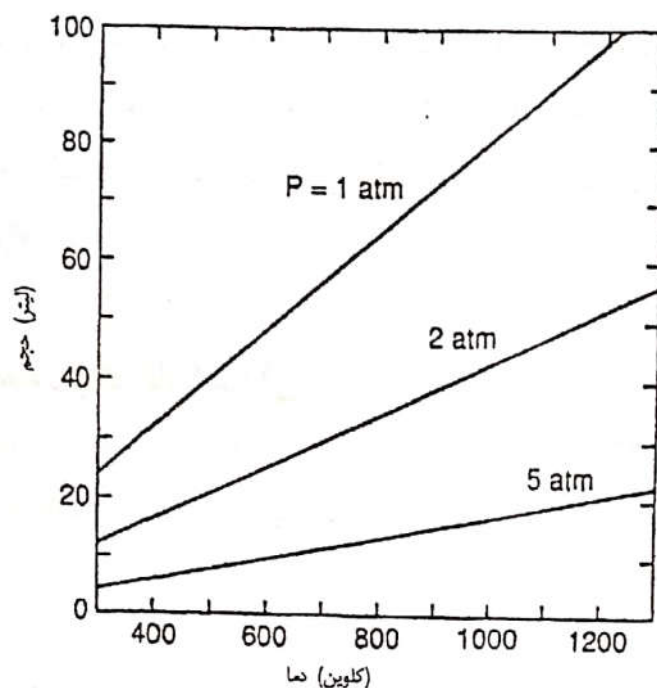
۴-۱ معادله حالت یک گاز ایده آل

رابطه بین حجم و فشار یک گاز در دمای ثابت اولین بار در سال ۱۶۶۰ میلادی توسط رابرت بویل به طور تجربی و به صورت زیر تعیین شد:

$$P \propto \frac{1}{V}$$



شکل (۱-۳) الف- تغییرات حجم مقدار معین از یک گاز بر حسب فشار در دمای ثابت،



شکل (۱-۳) ب- تغییرات حجم مقدار معین از یک گاز بر حسب دما در فشار ثابت،

این معادله بنام قانون بویل خوانده می‌شود. بهمین ترتیب رابطه بین حجم و دما برای یک گاز در فشار ثابت در سال ۱۷۸۷ میلادی توسط شخصی بنام چارلز به طور تجربی تعیین شد. این رابطه که به نام قانون چارلز شناخته می‌شود، بصورت زیر می‌باشد:

$$V \propto T$$

در شکل ۱-۱ که برای مقدار معینی از یک گاز رسم شده است چنانچه مقطعی از صفحه T-V-P را در دمای ثابت و مقطعی از آن را در فشار ثابت رسم کنیم نمودارهای شکل (۱-۳a) و (۱-۳b) بدست خواهد آمد.

در سال ۱۸۰۲ جوزف گیلوساک^۱ مشاهده نمود که ضریب انبساط گرمایی برای گروهی از گازها که وی آنها را «گازهای پایدار»^۲ خواند مقداری است ثابت. ضریب انبساط گرمایی، α ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

۱-Joseph Gay - Lussac

۲-Permanent gases

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

که در آن V حجم گاز در دمای صفر درجه سانتی گراد است. گیلوساک مقدار $\frac{1}{273}$ را برای

α پیدا کرد. ولی تحقیقات بیشتر توسط رینالت^۱ در سال ۱۸۴۷ نشان داده که α برابر با $\frac{1}{273}$

می باشد. بعدها معلوم شد که گازهای مختلف با دقت یکسان از قانون بویل و چارلز تبعیت نمی کنند و گازهایی که نقطه جوش پائین تر دارند با دقت بیشتری قوانین فوق را ارضاء می کنند تا گازهایی که دمای جوش بالا دارند. همچنین معلوم شد در مورد کلیه گازها با کاهش فشار گاز نیز قوانین بویل و چارلز با دقت بیشتری صدق می کنند. بنابراین تصور یک گاز فرضی که در تمام فشارها و دماهای مختلف دقیقاً از قانون بویل و چارلز تبعیت کند، بسیار مناسب به نظر می رسد.

این گاز فرضی را گاز ایده آل نامیدند. برای چنین گاز ایده آلی مقدار α 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 $\alpha = \frac{1}{273/16}$ ، و لذا کاهش نسبی حجم گاز به

ازاء کاهش دما به میزان یک درجه مساوی خواهد شد با $\frac{1}{273/16}$ برابر حجم گاز در صفر درجه

سانتی گراد. بنابراین در $-273/16^\circ C$ حجم گاز به صفر خواهد رسید. پس حد کاهش دما

$-273/16^\circ C$ است که آن را صفر مطلق می خوانند. این مسئله باعث تعریف یک مقیاس مطلق

برای دما شد که مقیاس دمای گاز ایده آل نامیده می شود و بوسیله معادله زیر با مقیاس سانتی گراد

مرتبط می گردد:

$$T + 273/16 = T \text{ (درجه سانتی گراد)} = T \text{ (درجه مطلق)}$$

از تلفیق قانون بویل:

$$P.V(T, P) = PV(T, P)$$

و قانون چارلز یا گیلوساک:

$$\frac{V(P, T)}{T} = \frac{V(P, T)}{T}$$

که در این عبارات:

$$P = \text{فشار استاندارد (atm.)}$$

$$T = \text{دمای استاندارد (}^{\circ}\text{C)}$$

$$V(T, P) = \text{حجم در فشار } P \text{ و دمای } T$$

می توان نتیجه گرفت:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P.V.}{T.} = \text{مقدار ثابت}$$

طبق فرضیه یا اصل آووگادرو، حجم یک مول از کلیه گازها در شرایط دما و فشار استاندارد (STP) برابر ۲۲/۴۱۴ لیتر است. بنابراین مقدار ثابت معادله ۱-۴ را می توان به طریق زیر محاسبه نمود:

$$\frac{P.V.}{T.} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ liters}}{273.15 \text{ deg ree.mole}} = 0.082057 \text{ liter.atm / deg.mole}$$

این مقدار ثابت را R ، «ثابت گازها» می نامند و برای کلیه گازها به کار برده می شود. R در حقیقت یک ثابت جهانی است.

اکنون می توان معادله ۱-۴ را به صورت زیر نوشت:

$$PV = RT$$

که معادله حالت یک مول گاز ایده آل می باشد. معادله ۱-۵ قانون گازهای ایده آل نامیده می شود و گازهای ایده آل، به علت سادگی فرم معادله حالتشان، در اغلب مباحث ترمودینامیکی به عنوان یک سیستم استفاده می شوند.

۵-۱ واحدهای کار

واحد «لیتر - اتمسفر» که در محاسبات ثابت گازها « R » ظاهر گشت از جنس انرژی می باشد زیرا گفته می شود کار در اثر تغییر مکان یک نیرو در یک فاصله معین انجام می گیرد و لذا دیمانسیون کار و انرژی، نیرو $\times$ تغییر مکان می باشد. از طرفی فشار با خارج قسمت نیرو بر سطح تعریف می شود. پس کار و انرژی را می توان به صورت سطح $\times$ فاصله $\times$ فشار یا حجم $\times$ فشار

تعریف کرد. واحد کار مکانیکی ژول است که عبارت است از کاری که در اثر تغییر مکان نیروی یک نیوتن به اندازه یک متر انجام می‌شود. بنابراین واحد لیتر - اتمسفر به صورت زیر به ژول تبدیل می‌شود:

$$1 \text{ J} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$1 \text{ (اتمفر)} = 0.76 \text{ (متر جیوه)}$$

$$= 0.76 \times \rho_{\text{Hg}} \times g$$

که در این رابطه:

$$\rho_{\text{Hg}} = \text{دانشیه جیوه} = 13595 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$g = \text{شتاب ثقل} = 9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$1 \text{ atm} = 1.0132 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

لذا

$$1 \text{ lit atm} = 1.0132 \times 10^5 \text{ J} \quad 1 \text{ (اتمفر)} = 0.76 \times 13595 \times 10^3 \times 9.80665$$

$$= 1.0132 \times 10^5 \text{ (نیوتن بر متر مکعب)}$$

چنانچه طرفین رابطه فوق را در ۱ لیتر یا 10^{-3} متر مکعب ضرب کنیم:

$$1 \text{ (نیوتن متر)} = 1.0132 \times 10^2 \text{ (لیتر اتمفر)}$$

$$R = 0.082057 \frac{\text{lit.atm}}{\text{K}^\circ \cdot \text{mol}} = 1.0132 \times 10^2 \text{ ژول}$$

$$R = 8.3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

لذا

$$R = 0.082057 \text{ (لیتر، اتمسفر بر مول درجه کلون)} \text{ lit.at / deg.mol}$$

$$= 8.3144 \text{ (ژول بر مول درجه کلون)} \text{ J / deg.mol}$$

کالری نیز که واحد انرژی می باشد و معمولاً در ترمودینامیک و ترموشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد در فصل ۲ معرفی خواهد شد.

۶-۱ خواص فراگیر و متمرکز (مقداری و غیرمقداری)

خواص یا متغیرهای حالت را می‌توان به دو نوع یا گروه تقسیم‌بندی کرد: خواص فراگیر یا مقداری و خواص متمرکز یا غیرمقداری. متغیرهای فراگیر خواصی از سیستم را نشان می‌دهند که مقدار آن به اندازه سیستم بستگی دارد و خواص متمرکز مربوط به متغیرهایی از سیستم هستند که

مقدار آن به اندازه سیستم (بزرگی و کوچکی سیستم) بستگی ندارد. بنابراین به عنوان مثال، حجم یک متغیر فراگیر (مقداری) است و فشار و دما متغیرهای متمرکز (غیرمقداری) هستند. چنانچه مقدار یک متغیر فراگیر بر حسب واحد مقدار سیستم یا سازنده‌ای بیان شود، آن متغیر دارای خواص مشابه متغیرهای متمرکز خواهد بود. به عنوان مثال حجم به ازاء واحد جرم (حجم مخصوص) و حجم مولی (حجم یک مول از یک سازنده) خواصی هستند که مقدار آنها به اندازه سیستم بستگی ندارد. دانسته نیز که عکس حجم مخصوص تعریف می‌شود دارای چنین خصوصیاتی است. برای سیستمی که شامل n مول از یک گاز ایده‌آل باشد معادله حالت به صورت زیر می‌باشد:

$$PV' = nRT$$

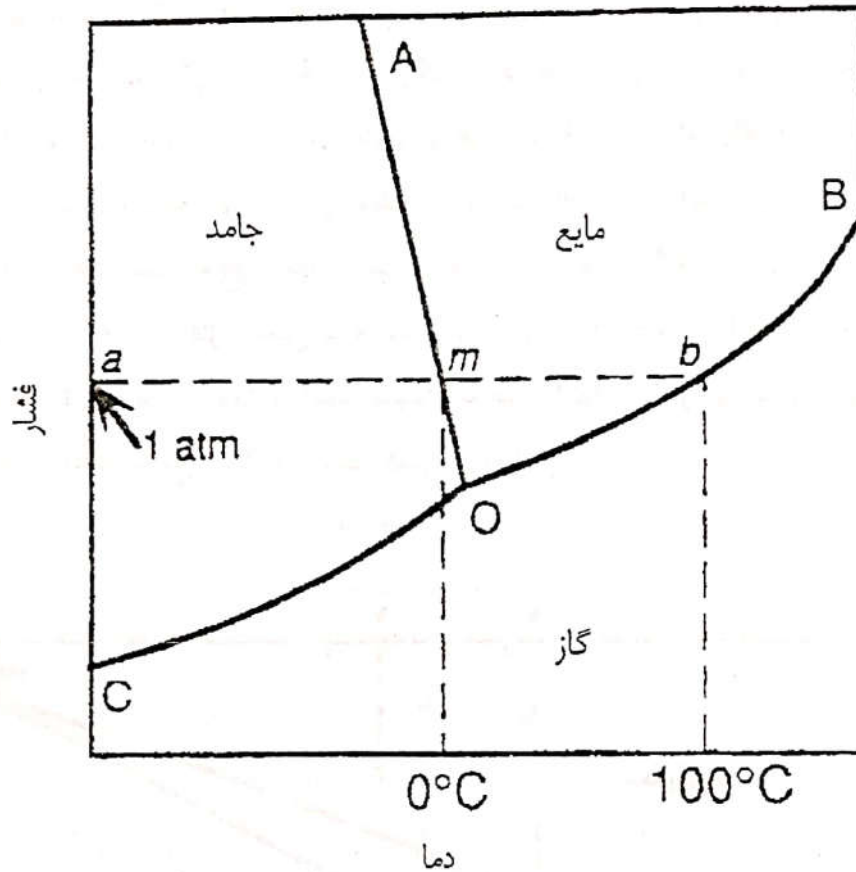
که در آن V' حجم سیستم است. به ازاء یک مول از سیستم معادله حالت به صورت زیر خواهد بود:

$$PV = RT$$

که در آن V حجم مولی می‌باشد و معادل است با $\frac{V'}{n}$.

۷-۱ دیاگرام فاز و سازنده‌های ترمودینامیکی

در میان روشهای مختلفی که برای نمایش دادن گرافیکی حالت تعادل یک سیستم وجود دارد، دیاگرام فاز یکی از مشهورترین و ساده‌ترین روشها است. هرچه تعداد اجزاء یا سازنده‌های یک سیستم بیشتر باشد دیاگرام فاز نیز پیچیده‌تر خواهد بود. منظور از اجزاء یا سازنده‌های سیستم در اینجا ترکیبات معین و ثابت شیمیایی است. به عنوان ساده‌ترین اجزاء یا سازنده‌ها می‌توان از عناصر شیمیایی یا ترکیبات استوکیومتریک نام برد. سیستم‌ها را می‌توان به وسیله تعداد اجزاء سازنده آن طبقه‌بندی کرد. به عنوان مثال سیستم یک جزئی، سیستم دوجزئی، سیستم سه‌جزئی و غیره.

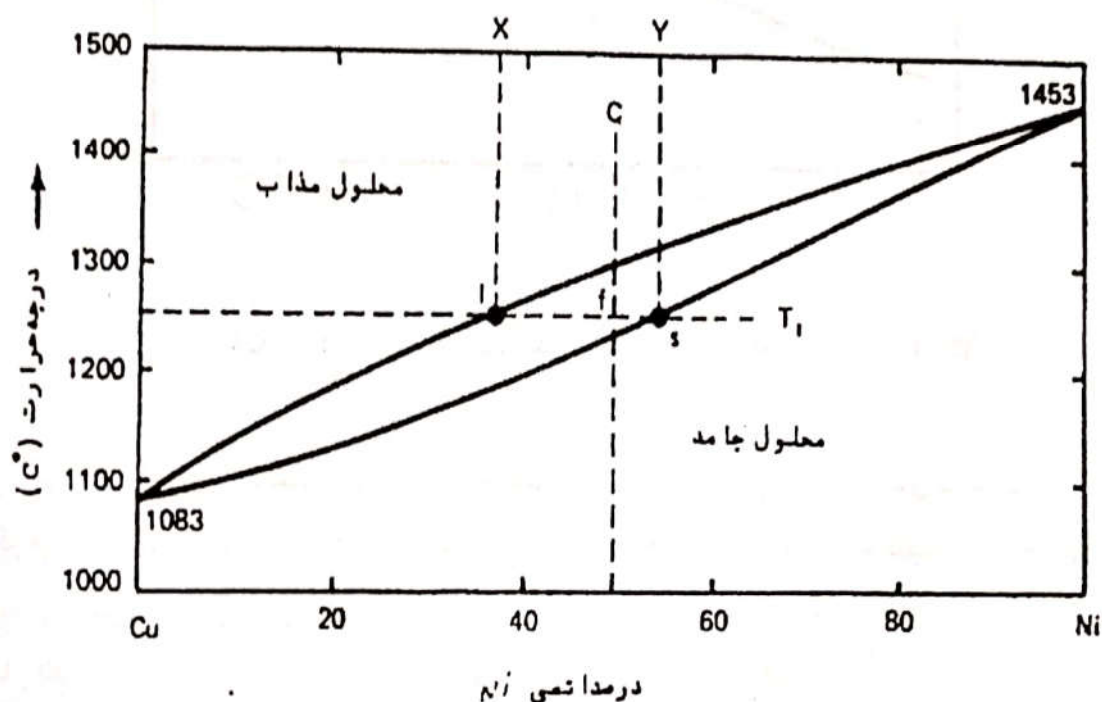


شکل (۱-۴) نمایش شماتیکی قسمتی از دیاگرام فاز سیستم H_2O

دیاگرام فاز یک سیستم یک جزئی (سیستم با ترکیب شیمیایی ثابت) عبارت است از نمایش گرافیکی وابستگی حالت تعادل سیستم به دو متغیر مستقل در یک محور مختصات دویعدی. دما و فشار معمولاً به عنوان دو متغیر مستقل سیستم انتخاب می‌شوند. شکل ۱-۴ قسمتی از دیاگرام فاز H_2O را به طور شماتیک نشان می‌دهد. خطوط پر در شکل ۱-۴ دیاگرام را به سه ناحیه تقسیم کرده‌اند که این نواحی عبارتند از: ناحیه پایداری مایع، جامد و گاز.

چنانچه مقداری H_2O خالص در شرایطی از دما و فشار باشد که به وسیله یک نقطه در ناحیه AOB روی شکل مشخص شود، حالت تعادلی H_2O در این شرایط به صورت مایع می‌باشد. به طور مشابه در نواحی COA و COB حالت تعادل بترتیب جامد و گاز است. چنانچه

حالت موجود سیستم روی یکی از خطوط مثلاً روی خط OA واقع شود، در آن صورت H_2O به صورت جامد و مایع با هم در حال تعادل خواهند بود (تعادل دو فاز). ناحیه معینی از حالت فیزیکی یک سیستم را که در طول آن سیستم دارای خصوصیات فیزیکی همگن و ثابتی باشد یک فاز می‌نامند. به عبارت دیگر در ناحیه تعادلی یک فاز، در موقع حرکت از یک نقطه به نقطه دیگر تغییر ناگهانی نباید مشاهده شود. در هر یک از نواحی تک فازی در یک دیاگرام فاز، سیستم همگن می‌باشد. سیستمی که از دو فاز یا بیشتر تشکیل شده باشد ناهمگن خوانده می‌شود. به عنوان مثال وجود همزمان (همزیستی) مایع و جامد (آب و یخ) روی خط OA نشان‌دهنده یک سیستم ناهمگن می‌باشد که از دو فاز تشکیل شده است. مرز بین دو فاز جامد و مایع ناحیه بسیار باریکی است که در طول آن به عنوان مثال دانسیته سیستم به طور ناگهانی تغییر می‌کند (در نتیجه تغییر آب مایع با دانسیته بیشتر به یخ جامد با دانسیته کمتر یا بالعکس).



شکل (۵-۱) دیاگرام فاز سیستم دوتائی نیکل - مس

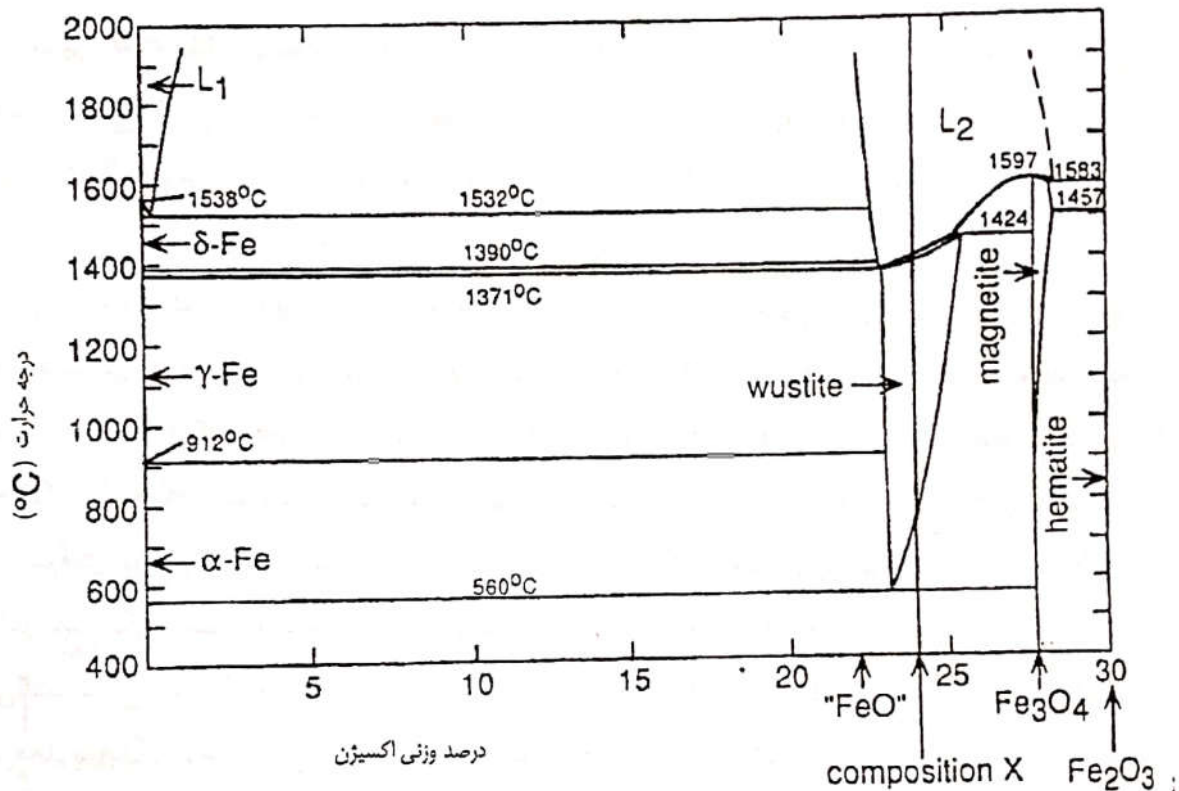
خط OA در حقیقت نشان‌دهنده چگونگی تغییرات همزمان P و T است، برای آن که H_2O جامد و مایع بتوانند با هم در حال تعادل وجود داشته باشند. همین‌طور خطوط OC و

OB نشان‌دهنده تغییرات همزمان P و T است برای اینکه بترتیب بین H_2O جامد و گاز و بین H_2O مایع و گاز تعادل برقرار باشد. خطوط مربوط به تعادل دو فاز در نقطه O یکدیگر را قطع می‌کنند (نقطه سه‌گانه). نقطه O نشان‌دهنده مقادیر منحصری از P و T است که شرایط مورد نیاز برای تعادل سه فاز (جامد + مایع + گاز) را ارضاء می‌کند.

مسیر amb نشان می‌دهد چنانچه مقداری یخ را در فشار ثابت ۱ اتمسفر حرارت دهیم در حالت m یخ شروع به ذوب‌شدن خواهد کرد (دمای متعارفی ذوب یخ، صفر درجه سانتی‌گراد) و در حالت b جوش و تبخیر آب اتفاق خواهد افتاد (دمای متعارفی جوش آب، ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد).

چنانچه سیستمی از دو سازنده یا دو جزء تشکیل شود، در این صورت می‌بایست محور مربوط به ترکیب دو جزء (درصد یا نسبت اجزاء) را نیز در دیاگرام فاز منظور داشت و لذا دیاگرام فاز سه بعدی خواهد بود که محور مختصات آن عبارتند از درجه حرارت، فشار و ترکیب (درصد یا نسبت اجزاء). از آنجا که رسم یک دیاگرام سه بعدی روی صفحه دو بعدی مشکل است، عموماً برای سیستم‌های دو جزئی نیز دیاگرام فاز در فشار ثابت بصورت دو بعدی رسم می‌شود. معمولاً در فشار ثابت یک اتمسفر و با محورهای مختصات دما و ترکیب دیاگرام فاز سیستم دو جزئی را رسم می‌کنند. شکل (۵-۱) که دیاگرام فاز سیستم دو جزئی $Cu-Ni$ را در فشار یک اتمسفر نشان می‌دهد نمایانگر فرم عمومی دیاگرامهای فاز سیستم‌های دو جزئی است. این دیاگرام فاز نشان می‌دهد که در دماهای کمتر از نقطه ذوب مس ($1083^\circ C$)، مس جامد و نیکل جامد به هر نسبتی با هم ممزوج شده و ایجاد محلول جامد می‌کنند. در دماهای بیش از نقطه ذوب نیکل ($1453^\circ C$) نیز مس مذاب با نیکل مذاب به هر نسبتی در یکدیگر حل می‌شوند. بنابراین دیاگرام از دو ناحیه محلول جامد و محلول مذاب تشکیل شده است که این دو ناحیه به وسیله ناحیه سومی که شامل دو فاز می‌باشد از یکدیگر جدا می‌شوند. در ناحیه اخیر محلول جامد و محلول مذاب Cu و Ni با هم در حال تعادل وجود دارند. به عنوان مثال در دمای T_1 چنانچه ترکیب شیمیایی سیستم $Cu-Ni$ بین X و Y واقع شود، دو فاز محلول جامد و محلول مذاب با ترکیب‌های S و I با هم در حال تعادل وجود خواهند داشت. مقدار نسبی هر یک از دو فاز بستگی به ترکیب شیمیایی کلی سیستم در فاصله X و Y دارد و به وسیله قانون اهرم‌ها به صورت زیر تعیین می‌شود. چنانچه ترکیب کلی سیستم برابر با C باشد در دمای T_1 طبق قانون اهرم‌ها چنانچه اهرم $I-S$ را با تکیه‌گاه f در نظر بگیریم مقدار نسبی هر یک از فازها که در این دما و ترکیب کلی

ظاهر می‌شود آن قدر خواهد بود که هرگاه در دو سر اهرم واقع شوند تعادل برقرار شود. به عبارت دیگر در دمای T_1 و ترکیب کلی C نسبت مذاب به جامد در حالت تعادل با نسبت f_s / l_f نشان داده می‌شود.



شکل (۱-۶) دیاگرام فاز سیستم دوتایی آهن - اکسیژن

از آنجا که تنها شرط یک سازنده یا جزء سیستم این است که ترکیب شیمیایی ثابتی داشته باشد، تعیین اجزاء یک سیستم کاملاً دلخواه می‌باشد. در سیستم $Ni-Cu$ که در بالا بحث شد انتخاب دو جزء Ni و Cu کاملاً واضح و آشکار بود ولی در بسیاری از سیستم‌ها انتخاب اجزاء مناسب یا انتخاب مناسبترین اجزاء برای رسم دیاگرام به وضوح مورد فوق نیست. دیاگرام سیستم آهن - اکسیژن که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است مثال خوبی برای این مورد است. این یاگرام فاز نشان می‌دهد که O و Fe دو ترکیب استوکیومتریکی Fe_3O_4 (مگنتیت) و Fe_2O_3 (هماتیت) و محدوده معینی از محلول جامد (وستیت) را ایجاد می‌کنند. قابل توجه است که علی‌رغم این که

FeO نه به صورت ترکیب استوکیومتریکی و نه به صورت محلول جامدی با نسبت O/Fe مساوی یک ظاهر می‌شود، اغلب انتخاب ترکیب استوکیومتریکی FeO به عنوان یک جزء ترمودینامیکی سیستم آهن و اکسیژن مناسب تشخیص داده می‌شود. اجزاء قابل انتخاب برای یک سیستم دو جزئی را می‌توان با ملاحظه ترکیب معین X در شکل ۱-۶ بصورت زیر نشان داد. این ترکیب را می‌توان معادل با هر یک از سیستم‌های زیر در نظر گرفت:

۱- سیستم $Fe-O$ (Fe ۷۶ درصد وزنی و O ۲۴ درصد وزنی)

۲- سیستم $FeO-Fe_2O_3$ (FeO ۷۷/۸۱ درصد وزنی و Fe_2O_3 ۲۲/۱۹ درصد وزنی)

۳- سیستم $FeO-Fe_3O_4$ (FeO ۶۷/۸۳ درصد وزنی و Fe_3O_4 ۳۲/۱۷ درصد وزنی)

۴- سیستم $Fe-Fe_3O_4$ (Fe ۱۳/۱۸ درصد وزنی و Fe_3O_4 ۸۶/۸۲ درصد وزنی)

۵- سیستم $Fe-Fe_2O_3$ (Fe ۲۰/۱۶ درصد وزنی و Fe_2O_3 ۷۹/۸۴ درصد وزنی)

۶- سیستم $FeO-O$ (FeO ۹۷/۷۸ درصد وزنی و O ۲/۲۲ درصد وزنی)

اینکه برای یک مورد و بحث معین ترمودینامیکی کدام دو جزء را انتخاب کنیم، باید گفت به طور کاملاً دلخواه مناسب‌ترین دو جزء که ساده‌ترین و راحت‌ترین کاربرد را در بحث مورد نظر داشته باشد انتخاب می‌شوند. لذا رفتار ترمودینامیکی سیستم‌های کاملاً پیچیده مثل سرباره فولادسازی را علی‌رغم این که ساختمان واقعی آن کاملاً شناخته شده نیست، می‌توان تشریح نمود.

فصل دوم

قانون اول ترمودینامیک

۱-۲ مقدمه

در یک سیستم بدون اصطکاک که در آن اجسام صلب و الاستیک با انرژی حرکتی (کینتیکی) معین به هم برخورد می‌کنند، انرژی کینتیکی محفوظ مانده و از بین نمی‌رود. یک برخورد بین دو عضو (جسم) از این سیستم باعث انتقال انرژی حرکتی از یکی به دیگری می‌شود. در اثر چنین برخوردی کاری که به وسیله یک عضو انجام می‌شود برابر است با کاری که روی عضو دیگر انجام می‌شود (کاری که به وسیله عضو دیگر جذب می‌شود) و لذا کل انرژی کینتیکی تغییر نمی‌کند. چنانچه سیستم فوق تحت تأثیر یک میدان جاذبه نیز باشد در آن صورت مجموع انرژی کینتیکی و انرژی پتانسیل اعضاء سیستم ثابت خواهد بود. بنابراین در اثر برخورد بین دو عضو ممکن است انرژی کینتیکی به انرژی پتانسیل تبدیل شود یا بالعکس ولی مجموع دو نوع انرژی ثابت می‌ماند. چنانچه حرکت و برخورد متقابل اعضاء (اجسام) سیستم همراه با اصطکاک باشد در آن صورت در اثر ادامه این برخوردها، کل انرژی دینامیکی سیستم به تدریج کاهش یافته و حرارت تولید خواهد شد. بنابراین منطقی به نظر می‌رسد اگر انتظار داشته باشیم میزان کاهش انرژی دینامیکی کل سیستم با انرژی گرمایی تولید شده در اثر اصطکاک برابر باشد.

پایه‌گذاری ارتباط فوق بین گرما و انرژی دینامیکی اساس و بنای توسعه ترمودینامیک بوده است، در صورتی که امروزه این موضوع یعنی تبدیل انرژی از نوعی به نوع دیگر فوق‌العاده

ساده و پیش پا افتاده به نظر می‌رسد. پیشرفت علم ترمودینامیک عمدتاً در نتیجه ابداع و معرفی توابع ترمودینامیکی حالت بوده است. در این فصل دو تابع مهم ترمودینامیکی یعنی انرژی داخلی (u) و انتالپی (H) معرفی خواهند شد.

۲-۲ رابطه بین کار و گرما

رابطه بین کار و گرما اولین بار در سال ۱۷۹۸ توسط کنت رامفورد^۱ پیشنهاد گردید. وی ضمن سوراخ کردن لوله توپ در زرادخانه مونیخ متوجه شد که مقدار حرارت تولیدی در اثر عمل سوراخ کردن تقریباً متناسب است با مقدار کار انجام گرفته در اثر این عمل.

پیشنهاد کنت رامفورد کاملاً تازگی داشت زیرا تا آن زمان گرما به صورت سیال نامرئی به نام «کالریک» تصور می‌شد که می‌تواند بین اجزاء تشکیل دهنده یک جسم جای بگیرد. در «تئوری کالریک»^۲ درجه حرارت یک جسم به وسیله مقدار گرمایی که به صورت سیال در داخل آن جسم قرار دارد، تعیین می‌گردید، و چنانچه دو جسم با دماهای مختلف در تماس با یکدیگر قرار می‌گرفتند، ایجاد دمای متوسط در دو جسم را ناشی از جریان پیدا کردن «کالریک» از یک جسم به جسم دیگر می‌دانستند. لذا تعادل حرارتی وقتی حاصل می‌شد که فشار سیال یا گاز «کالریک» در دو جسم با هم برابر باشند. مشاهدات رامفورد در مورد ایجاد حرارت در اثر انجام کار به وسیله تئوری کالریک چنین تعبیر شد که، مقداری از کالریک که به ازاء واحد جرم یک جسم می‌تواند در آن جسم جای بگیرد به جرم کل آن جسم بستگی دارد. لذا براده‌های فلزی که در اثر عمل سوراخ کردن (دریل کردن) از قطعه اصلی جدا می‌شوند به ازاء واحد جرم، کالریک کمتری دارند تا قطعه اولیه قبل از سوراخ شدن. بنابراین در اثر تبدیل یک جرم بزرگ به تعدادی اجرام کوچکتر کالریک تولید می‌شود و به صورت گرمای محسوس ظاهر می‌گردد. رامفورد بعداً نشان داد که وقتی از مته‌های کند برای عمل سوراخ کردن استفاده شود، مقدار مشابه گرما در ازاء مقدار مشابه از انجام کار، تولید خواهد شد در حالی که در

۱-Count Rumford

۲-Caloric Theory

حالت اخیر به علت کندبودن مته براده آهن تولیدی بسیار کم بوده است. تئوری کالریک، مورد اخیر را چنین تشریح نمود که تولید گرما در نتیجه اثر یا عملکرد هوا بر روی سطح فلز در موقع انجام کار می‌باشد. عاقبت در سال ۱۷۷۹ وقتی (هامفری دیوی)^۱ دو قطعه یخ را به وسیله مالش دادن به یکدیگر در خلأ ذوب نمود، تئوری کالریک کاملاً بی‌اعتبار گشت. در این آزمایش در حقیقت گرمای نهان ذوب یخ به وسیله کار مکانیکی انجام شده برای مالیدن قطعات یخ به یکدیگر تأمین شده است.

از سال ۱۸۴۰ به بعد در نتیجه تجربیات و آزمایشات «جیمز ژول»^۲ ارتباط بین کار و گرما از حد تئوری گذشت و بر پایه روابط کمی استوار گردید. ژول در تجربیات خود در یک محفظه بی‌درو (آدیاباتیک)^۳ که محتوی مقدار معینی آب بود، با تبدیل انرژی مکانیکی (کار) به گرما و اندازه‌گیری افزایش دمای آب، رابطه بین کار و گرما را ارزیابی نمود. او مشاهده کرد که مقدار کار انجام شده مستقیماً متناسب است با افزایش دما، و این تناسب به نحوه انجام کار بستگی ندارد. روش‌های زیر توسط ژول برای انجام کار، به کار گرفته شد:

- ۱- به چرخش درآوردن یک چرخ پره‌دار که در داخل آب فرو برده شده است.
 - ۲- عبور دادن یک جریان الکتریکی از سیم‌پیچی که در آب فرو برده شده است.
 - ۳- متراکم کردن گاز در داخل یک سیلندر که در آب فرو برده شده است.
 - ۴- به هم مالیدن دو قطعه فلزی در داخل آب
- این تناسب بین انرژی مکانیکی (کار) و گرما، تصویق معادل مکانیکی گرما^۴ را پایه‌ریزی کرد. برای تعریف معادل مکانیکی گرما می‌بایست ابتدا واحدی برای گرما تعریف می‌شد.

۱-Humphrey Davy

۲-James Joule

۳-Adiabatic Vessel

منظور از محفظه آدیاباتیک (بی‌درو) محفظه‌ای است که هیچ گونه تبادل گرما با محیط انجام ندهد. آشناترین مثال از چنین محفظه‌ای، ترموس فلاسک می‌باشد که برای گرم نگهداشتن مایعات مثل چای از آن استفاده می‌شود و انتقال گرما در آن حداقل است.

۴-Mechanical equivalent of heat

کالری^۱ به عنوان واحد گرما معرفی شد که عبارت است از مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم آب از $14/5^{\circ}\text{C}$ به $15/5^{\circ}\text{C}$. بر اساس این تعریف، ژول معادل مکانیکی گرما را تعیین نمود که برابر است با $0/241$ کالری بر ژول. مقدار پذیرفته شده فعلی برای معادل مکانیکی گرما $0/2389$ کالری بر ژول می باشد. واحد کالری تا سال ۱۹۶۰ که سیستم آحاد بین المللی (SI) معرفی شد به عنوان واحد انرژی در ترموشیمی به کار برده می شد. بنابراین ثابت گازها در معادله (۱-۵) با توجه به تعریف کالری برابر با $1/987 = 0/239 \times 8/3144$ کالری بر درجه مول خواهد شد.

۳-۲ انرژی داخلی و قانون اول ترمودینامیک

نتیجه تجربیات ژول منجر به کشف این واقعیت شد که «تغییر یا تحول یک جسم یا سیستم در داخل یک محفظه بی درو از یک حالت مشخص ابتدائی به یک حالت مشخص نهایی همراه با مقدار معین کار است که بستگی به نحوه انجام فرآیند فوق ندارد». این عبارت در حقیقت به نحوی بیان اولیه قانون اول ترمودینامیک می باشد و با توجه به آن لازمست تابع یا خصوصیتی از سیستم را تعریف کنیم که فقط به حالت اولیه و داخلی سیستم بستگی داشته باشد. این تابع که با علامت u نشان داده می شود، انرژی داخلی است. بهترین راه برای معرفی این تابع مقایسه آن با مفاهیم آشناتر است. چنانچه یک جسم با جرم m را در یک حوزه ثقل از ارتفاع h_1 به ارتفاع h_2 منتقل کنیم کار انجام گرفته به وسیله رابطه زیر تعیین می شود.

$$W = \text{تغییر مکان} \times \text{نیرو}$$

$$= mg \times (h_2 - h_1)$$

$$= mgh_2 - mgh_1$$

$$= \text{انرژی پتانسیل در موقعیت نهایی } h_2$$

$$- \text{منهای انرژی پتانسیل در موقعیت } h_1$$

از آنجا که انرژی پتانسیل یک جسم با جرم معین m فقط به موقعیت آن جسم در میدان ثقل بستگی دارد، می‌توان نتیجه گرفت کار انجام شده روی جسم فقط به موقعیت ابتدایی و نهایی جسم بستگی دارد و مستقل از مسیر طی شده به وسیله جسم بین دو موقعیت ابتدایی و نهایی می‌باشد. به طور مشابه اعمال نیروی نیروی جسمی به جرم m طبق قانون نیوتن شتابی معادل a ایجاد می‌کند که:

$$f = ma = m \frac{du}{dt}$$

و کار انجام گرفته به وسیله انتگرال رابطه زیر به دست می‌آید.

$$dw = f \cdot dl$$

که در آن l مسافت طی شده است:

$$dw = m \frac{du}{dt} dl = m \frac{dl}{dt} du = mu \cdot du$$

لذا

$$w = \frac{1}{2} mu_2^2 - \frac{1}{2} mu_1^2$$

انرژی جنبشی جسم در سرعت u_2 (حالت ۲)

منهای انرژی جنبشی جسم در سرعت u_1 (حالت ۱)

لذا در این مثال هم کار انجام شده روی جسم برابر با اختلاف بین یک تابع حالت سیستم در دو حالت اولیه و نهایی بوده و مستقل از مسیر طی شده به وسیله جسم می‌باشد.

در مورد انجام کار روی یک جسم یا سیستم بی‌درو (آدیاباتیک) با انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل ثابت، تابعی که حالت جسم یا تغییر حالت جسم را تعریف می‌کند انرژی داخلی u است. لذا کار انجام گرفته روی یک جسم یا به وسیله یک جسم یا سیستم بی‌درو، برابر است با تغییر انرژی داخلی جسم یا سیستم، به عبارت دیگر برابر است با اختلاف بین مقدار u در حالت نهایی و مقدار u در حالت اولیه. در محاسبات مربوط به کار، معمولاً کار انجام شده

روی جسم را با علامت منفی و کار انجام گرفته به وسیله جسم یا سیستم را با علامت مثبت نشان می‌دهند. لذا برای یک فرآیند بی‌درو (آدیاباتیک) که در آن کار (W) روی یک جسم انجام شده است و در نتیجه آن حالت جسم از A به B تغییر کرده است می‌توان نوشت:

$$w = -(U_B - U_A)$$

اگر کار W روی جسم انجام شده باشد در آن صورت $U_B > U_A$ و اگر خود جسم کار انجام داده باشد در آن صورت $U_B < U_A$ خواهد بود.

در آزمایش‌های ژول تغییر حالت آب که به صورت آدیاباتیک یا بی‌در رو نگهداری می‌گردید به وسیله میزان افزایش دمای آب سنجیده می‌شد. بنابراین این امکان وجود داشت که افزایش دمای مشابه و لذا تغییر حالت مشابه با آزمایش ژول را به وسیله در تماس قرار دادن آب با یک منبع حرارتی و انتقال گرمای q به آب به وجود آوریم.

در محاسبات و بررسی‌های مربوط به تبادل گرما انتخاب علامت منفی برای گرمایی که از سیستم خارج می‌شود (فرآیند گرمازا) و علامت مثبت برای گرمایی که جذب سیستم می‌شود (فرآیند گرماگیر) متداول و مناسب می‌باشد. با توجه به این قرارداد:

$$q = (U_B - U_A)$$

بنابراین وقتی گرما جذب سیستم یا جسم بشود، q یک کمیت مثبت خواهد بود. و لذا $U_B > U_A$ و اگر گرما از سیستم خارج شود $U_B < U_A$ بوده و q یک کمیت منفی خواهد بود. اکنون می‌بایست حالتی را مورد مطالعه قرار دهیم که یک جسم یا سیستم به طور همزمان هم گرما جذب می‌کند و هم کار انجام می‌دهد. جسمی را در نظر بگیرید که از حالت اولیه A به اندازه W کار انجام می‌دهد و به اندازه q گرما جذب می‌کند و در نتیجه به حالت B انتقال می‌یابد. جذب گرما باعث می‌شود که انرژی داخلی به اندازه q افزایش یابد و انجام کار باعث می‌شود انرژی داخلی به اندازه W کاهش یابد. بنابراین در مجموع تغییر انرژی داخلی ΔU از رابطه زیر تعیین خواهد شد:

$$\Delta U = U_B - U_A = q - w \quad (2-1)$$

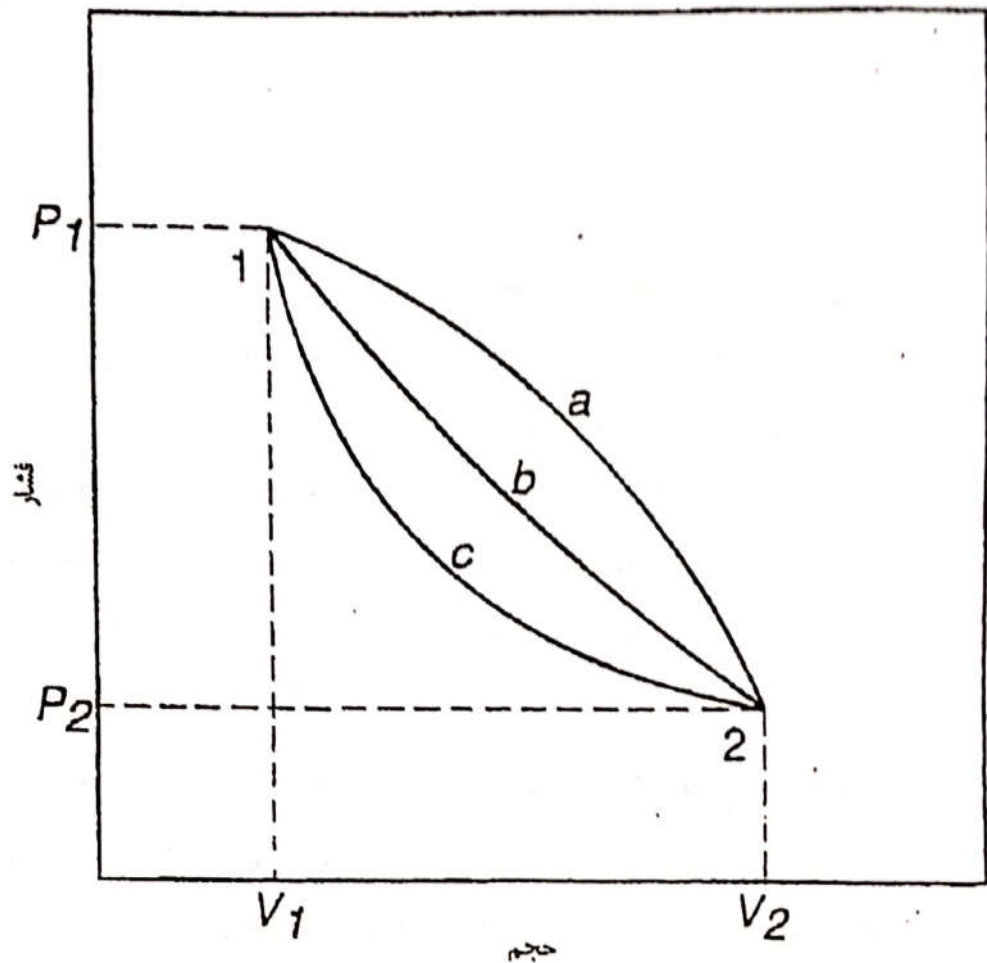
این عبارت نشان‌دهنده قانون اول ترمودینامیک است.

برای تغییر حالت‌های بی‌نهایت کوچک معادله (۲-۱) به صورت دیفرانسیل نوشته می‌شود:

$$dU = \delta q - \delta w \quad (2-2)$$

قابل توجه است که سمت چپ معادله فوق خصوصیات یا مختصات لحظه‌ای سیستم را بیان می‌کند و حال آن که در مورد اجزاء سمت راست اینطور نیست. از آنجا که u یک تابع حالت می‌باشد انتگرال‌گیری از du بین دو حالت به مسیر طی شده به وسیله سیستم برای رسیدن از حالت A به حالت B بستگی ندارد و حال آن که این مورد برای انتگرال‌گیری از δq و δw صدق نمی‌کند. مقدار گرما و کار مبادله شده به مسیر طی شده بستگی دارد، لذا انتگرال δq و δw بدون اطلاع از مسیر قابل تعیین نیست. این مطلب در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. با توجه به شکل مقدار $(u_2 - u_1)$ بستگی به مسیر طی شده بین حالت ۱ (p_1, v_1) و حالت ۲ (p_2, v_2) ندارد. در صورتی که کار انجام شده بین دو حالت ۱ و ۲ $(\int_1^2 \delta w = \int_1^2 P dV)$ یعنی سطح زیر منحنی بین v_1 و v_2 با تغییر مسیر به میزان زیادی می‌تواند تغییر کند. در شکل (۲-۱) کار انجام شده در فرایند $1 \rightarrow 2$ از طریق مسیر c کمتر از مسیر b و از طریق مسیر b کمتر از مسیر a می‌باشد.

با توجه به معادله (۲-۱) مشخص می‌شود که انتگرال q نیز می‌بایست وابسته به مسیر باشد و گرمای جذب شده در تحول $1 \rightarrow 2$ در مسیر a بیشتر از مسیر b، و از طریق مسیر b بیشتر از مسیر c خواهد بود. در معادله (۲-۲) 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. در معادله (۲-۱) باید توجه شود که از جمع جبری دو کمیت که هیچکدام از آنها مستقل از مسیر نیستند کمیتی حاصل می‌شود که مستقل از مسیر می‌باشد.



شکل (۲-۱) سه مسیر مختلف برای تحول مقدار معینی از یک گاز از حالت ۱ به حالت ۲ در اثر یک تحول یا فرآیند چرخه‌ای (سیکلی) که در نهایت سیستم را به حالت اولیه‌اش برمی‌گرداند مانند فرآیند ۱ → ۲ → ۱ در شکل (۲-۱) تغییرات « صفر خواهد بود. به عبارت دیگر:

$$\Delta U = \int_1^2 dU + \int_2^1 dU = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0$$

صفر شدن انتگرال سیکلی ($\oint dU = 0$) در حقیقت یک خصوصیت تابع حالت است. باید یادآور شویم که در تجربیات ژول چون فرآیند مربوطه بی‌دررو بود ($q=0$)، لذا مسیر فرآیند تعریف شده و مشخص شده بود.

از آنجا که « یک تابع حالت است لذا برای سیستم‌های ساده که از مقدار معینی ماده با ترکیب ثابت تشکیل شده است چنانچه دو خصوصیت (متغیرهای مستقل) از سیستم تثبیت شود مقدار « معین و ثابت خواهد شد. چنانچه دما و حجم به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شوند در آن صورت:

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

دیفرانسیل کامل u بر حسب مشتقات جزئی چنین خواهد شد:

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

با توجه به اینکه هر گاه دو متغیر مستقل ثابت باشند حالت سیستم نیز تثبیت می‌شود، معمولاً بررسی فرآیندهایی که در آنها یکی از دو متغیر مستقل ثابت می‌ماند و متغیر دیگر در طی فرآیند تغییر می‌کند، مورد توجه می‌باشند. بنابراین می‌توانیم فرآیندهایی را که در آنها دما ثابت می‌ماند (فرآیند ایزوترم) یا فشار تغییر نمی‌کند (فرآیند ایزوبار) یا حجم ثابت می‌ماند (فرآیند ایزوکور یا ایزومتریک) مورد بررسی قرار دهیم. همچنین می‌توان فرآیندهای بی‌دررو (آدیاباتیک) را که در آنها $q = 0$ است مورد بررسی قرار داد.

۴-۲ فرآیندها یا تحولات با حجم ثابت

اگر حجم سیستم در طی یک تحول ثابت بماند در آن صورت سیستم هیچ کاری انجام نمی‌دهد، $(\int PdV = 0)$ و از قانون اول (معادله ۲-۲) داریم:

$$dU = \delta q_v \quad (2-3)$$

و با با انتگرال‌گیری:

$$\Delta U = q_v$$

که منظور از q_v مقدار تبادل گرما در فرآیند با حجم ثابت است. دیده می‌شود در تحولات با حجم ثابت، افزایش یا کاهش انرژی داخلی سیستم برابر است با گرمای جذب شده توسط سیستم یا خارج شده از سیستم در طول تحول.

۵-۲ فرآیندهای با فشار ثابت و انتالپی H

چنانچه در طی یک تحول که سیستم را از حالت ۱ به حالت ۲ تبدیل می‌کند فشار ثابت نگهداشته شود، کار انجام شده به وسیله سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

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

و از قانون اول داریم:

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

که در آن منظور از q_p گرمای مبادله شده در فشار ثابت است.

یا

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

از آنجا که عبارت $(U + PV)$ فقط از توابع حالت تشکیل شده است، خود این عبارت نیز یک تابع حالت می‌باشد. این تابع را «انتالپی» می‌نامند و با H نشان می‌دهند. لذا:

$$H = U + PV \quad (2-4)$$

بنابراین برای یک تحول در فشار ثابت:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = q_p \quad (2-5)$$

بنابراین تغییر انتالپی در اثر یک تحول ایزوبار (تحول در فشار ثابت) با گرمای جذب شده یا پس داده شده توسط سیستم در طی تحول، برابر خواهد شد.

۶-۲ ظرفیت گرمایی

قبل از بحث در مورد تحولات تک‌دما (ایزوترم) و بی‌درو (آدیاباتیک) بهتر است مفهوم ظرفیت گرمایی معرفی شود. ظرفیت گرمایی یک سیستم که با C نشان داده می‌شود عبارت است از نسبت گرمای مبادله شده با سیستم به تغییر دمای ناشی از مبادله گرمای.

لذا:

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

و برای یک تغییر دمای بسیار کوچک:

$$C = \frac{\delta q}{dT}$$

مفهوم ظرفیت گرمایی فقط در مواردی به کار می‌رود که مبادله گرما با سیستم تنها باعث تغییر دمای سیستم شود و در مواردی که تغییر فاز ایجاد می‌شود به کار نمی‌رود. به عنوان مثال چنانچه سیستم از مخلوط آب و یخ در دمای صفر درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ اتمسفر تشکیل شده باشد، افزایش انرژی گرمایی به سیستم به سادگی باعث ذوب شدن یخ خواهد شد و هیچ تغییر دمای ایجاد نخواهد گردید. در چنین وضعیتی طبق تعریف فوق ظرفیت گرمایی بی‌نهایت خواهد شد.

باید یادآور شد که چنانچه سیستمی در حالت ۱ مقدار معین گرما جذب کند و در نتیجه آن دمای سیستم از T_1 به T_2 افزایش یابد تنها اطلاع از دمای نهایی سیستم (T_2) برای مشخص شدن حالت نهایی کافی نیست. علت این است که سیستم دو متغیر مستقل دارد و یک متغیر مستقل دیگر بجز دما می‌بایست تعریف شده و مشخص گردد تا بتوان حالت نهایی سیستم را مشخص کرد. این متغیر مستقل دوم می‌تواند در طول تحول ثابت نگهداشته شود یا به نحو معینی تغییر کند. معمولاً برای ساده‌تر شدن محاسبات حالت اول را در نظر می‌گیرند یعنی افزایش گرما به سیستم را برای ایجاد یک تغییر دما در سیستم در فشار ثابت یا در حجم ثابت مورد مطالعه قرار می‌دهند. در این حالت مسیر تحول مشخص شده و حالت نهایی سیستم معلوم خواهد بود.

بنابراین ظرفیت گرمایی در حجم ثابت « C_v » و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت « C_p »

تعریف می‌شوند:

ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v$$

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p$$

لذا از معادلات (۲-۳) و (۲-۵):

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

$$dU = C_v dT \quad (2-6)$$

و

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

$$dH = C_p dT \quad (2-7)$$

ظرفیت گرمایی به بزرگ یا کوچکی سیستم بستگی دارد لذا یک کمیت مقداری «فراگیر»^۱ می‌باشد. در محاسبات راحت‌تر است که از ظرفیت گرمایی به ازاء واحد سیستم استفاده شود. از این رو مثلاً گرمای ویژه عبارت است از ظرفیت گرمایی یک گرم از یک ماده در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی مولی عبارت است از ظرفیت گرمایی یک مول در فشار یا حجم ثابت. بنابراین برای سیستمی که از n مول تشکیل شده است:

$$nC_p = C_p$$

$$nC_v = C_v$$

که در آن c_p و c_v کمیت‌های مولی هستند.

می‌شود پیش‌بینی کرد که برای هر ماده‌ای c_p بزرگتر از c_v است. 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 می‌شود 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 می‌شود. این مقدار کار

۱- Extensive property

انبساطی که در فشار ثابت به ازاء یک درجه افزایش دما انجام می‌شود از عبارت زیر قابل محاسبه است:

$$\frac{PdV}{dT} \quad \text{یا} \quad P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

و لذا می‌توان پیش‌بینی کرد که:

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

اختلاف c_p و c_v را می‌توان به شرح زیر محاسبه نمود:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

و

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

لذا

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

از طرفی:

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

بنابراین

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

لذا

(۸-۲)

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \end{aligned}$$

مقدار محاسبه شده در رابطه (۸-۲) با آنچه برای تفاضل c_p و c_v پیش‌بینی می‌شد، در جمله $(\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P$ با هم اختلاف دارند. برای ارزیابی جمله $(\partial U / \partial V)_T$ «ژول» اقدام به آزمایش زیر نمود:

محفظه‌ای از جنس مس محتوی یک گاز با فشار معین را به محفظه مشابهی که کاملاً از هوا تخلیه شده بود به وسیله یک شیر متصل نمود. این دو محفظه در داخل ظرف آبی که کاملاً عایق شده بود (سیستم بی‌درو یا آدیاباتیک) قرار داده شدند. با باز کردن شیر گاز محفظه اول به صورت انبساط آزاد به داخل محفظه تخلیه شده وارد شد. ژول پس از این آزمایش نتوانست هیچ تغییر دمایی در سیستم مشاهده کند. از آنجا که هیچ تبادل گرمایی در کل سیستم صورت نمی‌گرفت (سیستم بی‌درو) و کاری نیز انجام نشده بود طبق قانون اول:

$$\Delta U = 0$$

لذا

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

چون در آزمایش تغییر دمایی مشاهده نشد پس $dT = 0$ و $dV \neq 0$ لذا می‌بایست عبارت $(\partial U / \partial V)_T$ برابر با صفر باشد. ژول نتیجه‌گیری کرد که انرژی داخلی تنها تابع دما است و مستقل از حجم (و لذا فشار) می‌باشد. بنابراین برای گاز کامل:

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

در آزمایشهای دقیق‌تری که به وسیله ژول و تامسون انجام شد به مقداری گاز با حجم مولی V_1 و فشار P_1 امکان داده شد که از میان دیافراگم متخلخلی، به حجم مولی V_2 و فشار P_2 انبساط یابد. از آنجا که گاز به طور بی‌درو (آدیاباتیک) نگهداری می‌شد و تغییر دما در اثر انبساط گاز مشاهده گردید نتیجه‌گیری شد که برای گاز حقیقی $(\partial U / \partial V)_T \neq 0$.

در هر حال اگر

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

در آن صورت از معادله (۸-۲) داریم:

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

و چون برای یک مول گاز ایده‌آل $PV = RT$

لذا

$$c_p - c_v = \frac{R}{P} \times P = R$$

علت اینکه در آزمایش اصلی ژول تغییر دما مشاهده نشد این بود که ظرفیت گرمایی ظروف مسی و آب به طور قابل ملاحظه‌ای بیش از ظرفیت گرمایی گاز بود، لذا تبادل گرمای کوچکی که در واقع اتفاق افتاده بود به وسیله ظروف مسی و آب جذب شده بود. این مسئله باعث شد که سیستم تغییر دمای خیلی کوچکی داشته باشد، به طوری که با حساسیت دماسنج‌های آن زمان قابل اندازه‌گیری نبود.

در معادله (۲-۸) جمله $P(\partial V / \partial T)_P$ نمایانگر مقدار کار انجام شده به وسیله سیستم در اثر انبساط بر علیه فشار خارجی P و به ازاء یک درجه افزایش دما می‌باشد. جمله دیگر در معادله (۲-۸) یعنی

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

نمایانگر مقدار کار انجام شده به وسیله سیستم به ازاء یک درجه افزایش دما و انبساط بر علیه نیروی جاذبه بین ذرات تشکیل‌دهنده ماده یا سیستم می‌باشد. همانطور که در فصل هشتم خواهیم دید یک گاز ایده‌آل به گازی اطلاق می‌شود که ذرات آن بهم نیرویی وارد نکنند و لذا در مورد چنین گازی هیچ کاری بر علیه نیروهای جاذبه داخلی ذرات انجام نمی‌شود. لذا برای یک گاز ایده‌آل جمله فوق و لذا جمله:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

برابر با صفر است.

در مورد گازهای حقیقی سهم فشار داخلی برای انجام کار خیلی کمتر از سهم فشار خارجی است. اما در مورد مایعات و جامدات که نسبت به گازها نیروی بین اتمی برای آنها مقدار قابل ملاحظه‌ای است، کار انجام یافته برای انبساط سیستم بر علیه فشار خارجی نسبت به

کار انجام یافته در اثر انبساط بر علیه فشار داخلی کوچک و بی اهمیت است. بنابراین برای مایعات و جامدات:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

بزرگ و قابل ملاحظه است.

۲-۷ فرآیندهای برگشت پذیر بی درو (آدیاباتیک رورسیبل)^۱

در طی یک فرآیند بی درو $q = 0$ و از لذا قانون اول داریم $dU = -\delta w$. در مورد سیستمی که از یک مول گاز ایده آل تشکیل شده باشد از معادله (۲-۶):

$$\delta w = PdV$$

و

$$dU = c_v dT$$

پس

$$c_v dT = -PdV$$

برای یک مول گاز ایده آل از معادله حالت $P = RT/V$

لذا:

$$c_v dT = -\frac{RTdV}{V}$$

چنانچه بین حالت ۱ و ۲ انتگرال بگیریم:

$$c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

یا

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_v} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R$$

یا

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/c_v}$$

برای گاز ایده آل دیدیم:

$$c_p - c_v = R$$

و اگر $c_p/c_v = \gamma$ باشد در آن صورت:

$$R/c_v = \gamma - 1$$

لذا

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

از قانون گازهای ایده آل:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

لذا

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

بنابراین

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = P V^{\gamma} = \text{مقدار ثابت} \quad (2-9)$$

معادله فوق ارتباط بین حجم و فشار را در یک تحول گاز ایده آل به صورت برگشت پذیر و بی درو (آدیاباتیک رورسیبل) نشان می دهد.

۸-۲ تغییر فشار یا تغییر حجم یک گاز ایده آل به صورت تک دما و برگشت پذیر (ایزوترم رورسیبل)

از قانون اول:

$$dU = \delta q - \delta w$$

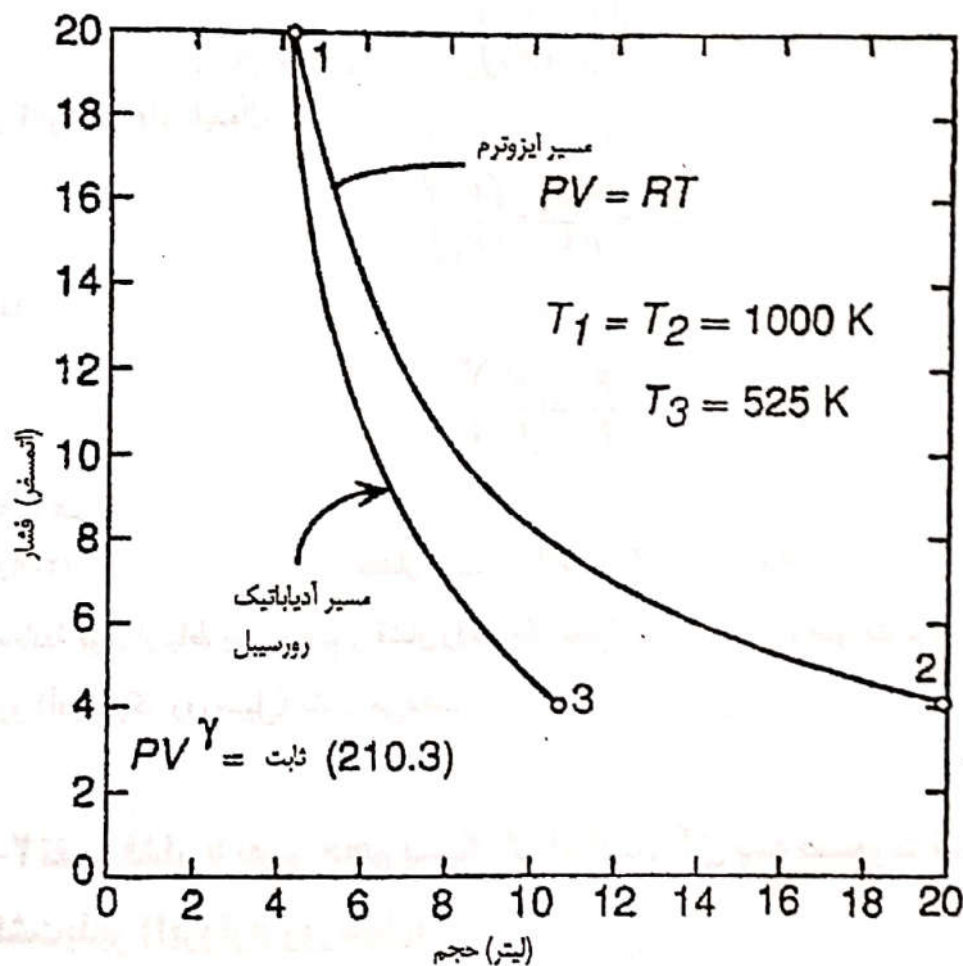
و چون در تحول تک دما $dT = 0$ ، لذا $dU = 0$. بنابراین برای یک مول گاز ایده آل:

$$\delta w = \delta q = PdV = RTdV/V$$

چنانچه بین حالت ۱ و ۲ انتگرال بگیریم:

$$w = q = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (2-10)$$

بنابراین در یک تحول گاز کامل به صورت تک‌دما، کار انجام شده به وسیله سیستم با گرمای جذب شده توسط سیستم برابر خواهد بود و این مقادیر به وسیله رابطه (۲-۱۰) تعیین می‌گردند.



شکل (۲-۲) مقایسه بین مسیر تحول ایزوترم رورسیبل و مسیر تحول آدیاباتیکی رورسیبل برای انبساط یک گاز ایده‌آل از فشار P_1 به P_2 .

یک تحول تک‌دمای برگشت‌پذیر و یک تحول بی‌درو برگشت‌پذیر روی دیاگرام $P-V$ در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. دیده می‌شود برای یک کاهش فشار معین، کار انجام شده در اثر تحول تک‌دما بیش از کار انجام یافته توسط تحول بی‌درو می‌باشد. این اختلاف به علت این واقعیت است که در طی یک تحول تک‌دما سیستم برای ثابت نگهداشتن دما گرما جذب می‌کند در صورتی که در طی تحول بی‌درو سیستم نمی‌تواند گرما جذب نماید، لذا دمای سیستم کاهش می‌یابد. در انبساط تک‌دما، انرژی داخلی گاز ثابت می‌ماند و در انبساط بی‌درو انرژی داخلی به اندازه کار انجام شده کاهش می‌یابد (کار به خرج انرژی داخلی انجام می‌شود).

در مثال نشان داده شده در شکل (۲-۲) یک مول گاز ایده‌آل با فشار اولیه ۲۰ اتمسفر و دمای اولیه 1000 K در دو مسیر برگشت‌پذیری درو ($1 \rightarrow 2$) و برگشت‌پذیر تک‌دما ($1 \rightarrow 2$) تا فشار نهایی ۱ اتمسفر منبسط شده است. در حالی که فشار نهایی در دو مسیر فوق یکسان است ولی دمای نهایی و لذا حجم نهایی در مسیر بی‌درو نسبت به مسیر تک‌دما کمتر می‌باشد. برای مسیر تک‌دما معادله مسیر بصورت زیر است.

$$PV = RT = 82 \quad (PV = \text{مقدار ثابت})$$

و برای مسیر بی‌درو معادله مسیر بصورت زیر است.

$$PV^\gamma = 210.3 \quad (PV^\gamma = \text{مقدار ثابت})$$

پس در هر دو حالت کار انجام شده برابر با سطح زیر منحنی مسیر می‌باشد.

۲-۹ خلاصه

۱- برقرار کردن رابطه‌ای بین کار انجام شده روی سیستم یا به وسیله سیستم و انرژی حرارتی وارد شده به سیستم یا خارج شده از سیستم، به وسیله معرفی تابع ترمودینامیکی «انرژی داخلی» تسهیل گردید. «یک تابع حالت است و لذا اختلاف مقدار « بین دو حالت فقط بستگی به حالت اولیه و نهایی دارد و مستقل از مسیر طی شده به وسیله سیستم بین دو حالت می‌باشد. رابطه بین تغییرات انرژی داخلی، کار انجام شده و گرمای جذب شده به ازاء

یک مول از یک سیستم با ترکیب ثابت وقتی از یک حالت به حالت دیگر تبدیل شود، به صورت $\Delta U = q - w$ برقرار می‌باشد، و یا برای تغییرات کوچک این فرآیند $dU = \delta q - \delta w$ این ارتباط صورتی از قانون اول ترمودینامیک می‌باشد.

۲- انتگرال δq و δw تنها وقتی مسیر تحول مشخص باشد قابل تعیین است. مسیرهای مناسبی که در محاسبات بیشتر در نظر گرفته می‌شوند عبارتند از:

الف- فرایندهای با حجم ثابت که برای آن $\int \delta W = \int P dV = 0$

ب- فرایندهای با فشار ثابت که برای آن $\int \delta W = P \int dV = P \Delta V$

ج- فرایندهای با دمای ثابت (تک‌دما یا ایزو ترم)

د- فرایندهای بی‌درو (آدیاباتیک) که در آن $q = 0$

۳- در تحول با حجم ثابت چون $w = 0$ پس $\Delta U = q_v$. معرفی ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت، به صورت

$$c_v = (\delta q / dT)_v = (\delta U / \delta T)_v$$

محاسبه تغییرات انرژی داخلی به صورت

$$\Delta U = \int_1^2 c_v dT$$

برای این گونه تحول‌ها تسهیل می‌نماید.

۴- به طور مشابه بررسی فرایندهای با فشار ثابت (ایزوبار) به وسیله معرفی تابع ترمودینامیکی H (انتالپی) به صورت $H = U + PV$ تسهیل می‌شود. از آنجا که این عبارت $(U + PV)$ فقط شامل توابع حالت می‌باشد پس H خود نیز یک تابع حالت است و لذا اختلاف H بین دو حالت مختلف فقط به حالت‌های اولیه و نهایی بستگی دارد و مستقل از مسیر طی شده می‌باشد. برای یک تحول در فشار ثابت:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = (q_p - P \Delta V) + P \Delta V = q_p$$

معرفی ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت، به صورت

$$c_p = (\delta q / \delta T)_p = (\delta H / \delta T)_p$$

محاسبه تغییرات H را در اثر تحول ایزوبار (در فشار ثابت) به صورت $\Delta H = \int_1^2 c_p dT$ تسهیل می‌نماید.

۵- برای یک گاز ایده‌آل انرژی داخلی U فقط تابع دما است و لذا برای یک گاز ایده‌آل $c_p - c_v = R$.

۶- در یک تحول برگشت‌پذیر بی‌درو (آدیاباتیک رورسیبل) برای گاز ایده‌آل مسیر تحول به صورت:

$$PV^\gamma = \text{مقدار ثابت}$$

تعریف می‌شود که در آن $\gamma = c_p/c_v$. در یک تحول بی‌درو از آنجا که $q=0$ ، لذا کاهش انرژی داخلی معادل با کار انجام شده خواهد بود.

۷- چون انرژی داخلی گاز ایده‌آل فقط تابع دما است، لذا انرژی داخلی گاز ایده‌آل در یک تحول تک‌دما همواره ثابت می‌ماند. بنابراین گرمای خارج‌شده از گاز یا جذب‌شده به وسیله گاز در اثر تحول تک‌دما معادل خواهد بود با کار انجام شده روی گاز یا به وسیله گاز، و این هر دو به وسیله رابطه زیر تعیین می‌شوند.

$$w = q = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (\text{تحول تک‌دما و برگشت‌پذیر گاز ایده‌آل})$$

۸- مقدار مطلق U و H قابل محاسبه نیست و فقط می‌توان اختلاف این دو تابع $(\Delta H, \Delta U)$ را بین دو حالت محاسبه نمود.

۱-۲ مثالهای عددی

مثال ۱:

ده لیتر از یک گاز ایده‌آل تک‌اتمی با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰ اتمسفر منبسط می‌شود به طوری که فشار نهایی گاز یک اتمسفر گردد. ظرفیت گرمایی مولی گاز در حجم

ثابت، c_p ، مستقل از دما بوده و برابر است با $\frac{5}{2}R$. مطلوبست محاسبه کار انجام شده، گرمای جذب شده، و تغییرات توابع H و U ، چنانچه تحول فوق

الف- به صورت تکدما و برگشت پذیر صورت گیرد
ب- به صورت بی درو و برگشت پذیر انجام شود. حالت نهایی گاز را بعد از تحول بی درو و رورسیبل تعیین کنید و با در نظر گرفتن مسیرهای زیر بین دو حالت نشان دهید تغییرات «
در طی تحول مستقل از مسیر می باشد.

۱- یک تحول تکدما و به دنبال آن تحول با حجم ثابت

۲- یک تحول با حجم ثابت و به دنبال آن تحول تکدما

۳- یک تحول تکدما و به دنبال آن تحول در فشار ثابت

۴- یک تحول با حجم ثابت و به دنبال آن تحول در فشار ثابت

۵- یک تحول در فشار ثابت و به دنبال آن تحول با حجم ثابت

حل:

ابتدا می بایست اندازه سیستم محاسبه شود. با توجه به حالت ابتدایی سیستم (نقطه a در

شکل ۲-۳)

$$n = \frac{P_a V_a}{RT_a} = \frac{10 \times 10}{0.08206 \times 298} = 4.089$$

تعداد مول

الف- انبساط برگشت پذیر تکدما (ایزوترم رورسیبل). حالت گاز روی خط تکدمای

$298^\circ C$ از a به b تبدیل می شود. با توجه به اینکه روی هر خط تکدما حاصل ضرب PV

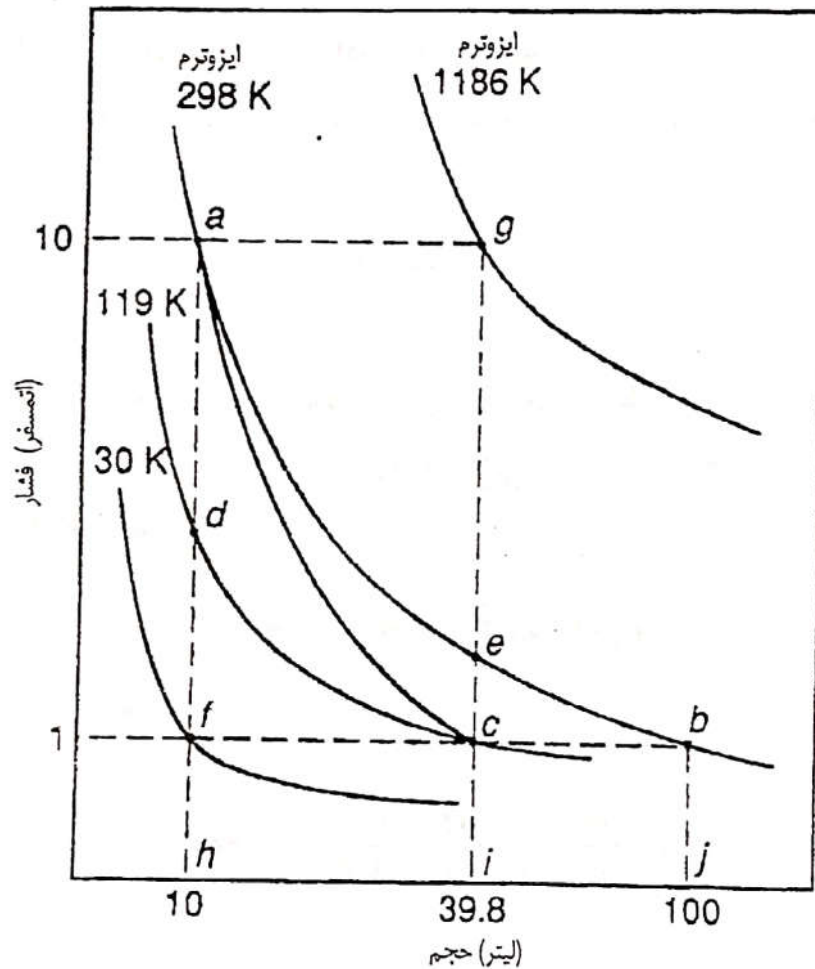
مقدار است ثابت:

$$V_b = \frac{P_a V_a}{P_b} = \frac{10 \times 10}{1} = 100 \text{ لیتر}$$

برای گاز ایده‌آل در دمای ثابت $\Delta U = 0$ و لذا طبق قانون اول:

$$q = w = \int_a^b P dV = nRT \int_a^b \frac{dV}{V} = 4 / 0.89 \times 8 / 3144 \times 298 \times \ln \frac{100}{10} \text{ joules}$$

$$= 23 / 33 \text{ kilojoules}$$



شکل (۲-۳)

بنابراین در حرکت سیستم از حالت a به حالت b در روی مسیر تک‌دمای 298°C ، سیستم $23/33$ کیلوژول کار انجام می‌دهد و $23/33$ کیلوژول گرما از محیط با دمای ثابت جذب می‌کند.

با توجه به اینکه برای گاز ایده‌آل H فقط تابع دما است لذا

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = 0$$

زیرا:

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = \Delta U_{(a \rightarrow b)} + (P_b V_b - P_a V_a) = (P_b V_b - P_a V_a)$$

$$= nRT_b - nRT_a = nR(T_b - T_a) = .$$

ب- انبساط برگشت پذیر بی در رو (آدیاباتیک رورسیبل)
هرگاه تحول بی درو به صورت برگشت پذیر انجام شود، در طی تحول همواره حالت سیستم از رابطه

$$PV^\gamma = \text{مقدار ثابت}$$

تعیین می شود. لذا حالت نهایی (نقطه c روی دیاگرام) از رابطه

$$P_a V_a^\gamma = P_c V_c^\gamma$$

مشخص خواهد شد.

$$V_c = (10 \times 10^{-3})^{\frac{5}{2}} = 39/81 \text{ liters}$$

و

$$T_c = \frac{P_c V_c}{nR} = \frac{1 \times 39/81}{4/0.89 \times 0.8206} = 118/6 K$$

بنابراین نقطه c روی تکدمای ۱۱۸/۶K واقع می باشد. چون تحول بی درو بوده پس $q = 0$ و لذا:

$$\begin{aligned} \Delta U_{(a \rightarrow b)} = -w &= \int_a^c n c_v dT = n c_v (T_c - T_a) \\ &= 4/0.89 \times 1/5 \times 8/3144 \times (118/6 - 298) \text{ joules} \\ &= -9/149 \text{ kilojoules} \end{aligned}$$

کار انجام شده به وسیله سیستم در اثر تحول معادل است با کاهش انرژی داخلی سیستم به میزان ۹/۱۴۹ کیلوژول.

۱- یک تحول تک‌دما و به دنبال آن تحول با حجم ثابت - مسیر فرآیند با توجه به شکل ۲-۳ به صورت $a \rightarrow b \rightarrow c$ می‌باشد، به طوری که مسیر $(a \rightarrow e)$ تک‌دما بوده، و تغییر حالت از e به c در حجم ثابت انجام شده است.
چون تغییر حالت در دمای ثابت می‌باشد.
($w = 0$ لذا $\Delta V = 0$)

$$\begin{aligned}\Delta U_{(a \rightarrow e)} &= 0 \\ \Delta U_{(e \rightarrow c)} &= q_v \\ &= \int_e^c n c_v dT \\ \Delta U_{(e \rightarrow c)} &= 4 / 0.89 \times 1 / 5 \times 8 / 3144 \times (118 / 6 - 298) \text{ joules} \\ &= -9 / 149 \text{ kilojoules}\end{aligned}$$

۲- یک تحول در حجم ثابت و به دنبال آن تحول تک‌دما - مسیر تحول با توجه به شکل ۲-۳ به صورت $a \rightarrow d \rightarrow c$ می‌باشد، یعنی تغییر حالت از a به d در حجم ثابت و از d به c در دمای ثابت.

$$\Delta U_{(a \rightarrow d)} = q_v = \int_a^d n c_v dT \quad (\Delta V = 0 \Rightarrow w = 0)$$

و چون حالت d روی ایزوترم ۱۱۸/۶ قرار می‌گیرد لذا:

$$\begin{aligned}\Delta U_{(a \rightarrow d)} &= 4 / 0.89 \times 1 / 5 \times 8 / 3144 \times (118 / 6 - 298) \text{ joules} \\ &= -9 / 149 \text{ kilojoules} \\ \Delta U_{(d \rightarrow c)} &= 0 \quad (\text{چون تغییر حالت در دمای ثابت می‌باشد})\end{aligned}$$

$$\Delta U_{(a \rightarrow c)} = \Delta U_{(a \rightarrow d)} + \Delta U_{(d \rightarrow c)} = -9 / 149 \text{ kilojoules}$$

۳- یک تحول تک‌دما و به دنبال آن تحول در فشار ثابت - مسیر تحول با توجه به شکل ۲-۳ به صورت $a \rightarrow b \rightarrow c$ می‌باشد، یعنی تغییر حالت از a به b در دمای ثابت و از b به c در فشار ثابت.

$$\Delta U_{(a \rightarrow b)} = 0 \quad (\text{چون تغییر حالت در دمای ثابت می‌باشد})$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{(b \rightarrow c)} &= q_p - w \text{ and as } P_b = P_c \text{ then } w = P_b(V_c - V_b) \\ &= \int_b^c n c_p dT - P_b(V_c - V_b)\end{aligned}$$

از آنجا که $c_V = 1/5R$ و $c_P - c_V = R$

$$c_P = 2/5R \quad \text{پس}$$

و با توجه به اینکه یک «لیتر اتمسفر» معادل $101/3$ ژول است پس:

$$\begin{aligned} \Delta U_{(b \rightarrow c)} &= [4/0.89 \times 2/5 \times 8/3144 \times (118/6 - 289)] - \\ &\quad [1 \times (39/81 - 10) \times 101/3] \text{ joules} \\ &= -15/247 + 6/0.97 = -9/15 \cdot \text{kilojoules} \end{aligned}$$

پس

$$\Delta U_{(b \rightarrow c)} = \Delta U_{(a \rightarrow b)} + \Delta U_{(b \rightarrow c)} = -9/15 \cdot \text{kilojoules}$$

۴- تحول در حجم ثابت و به دنبال آن تحول در فشار ثابت - مسیر تحول با توجه به شکل ۲-۳ به صورت $a \rightarrow f \rightarrow c$ می باشد، یعنی تغییر حالت از a به f در حجم ثابت و از f به c در فشار ثابت.

$$\begin{aligned} \Delta U_{(a \rightarrow f)} &= q_V \quad (V_a = V_f \text{ and hence } w = 0) \\ &= \int_a^f n c_V dT \end{aligned}$$

با توجه به قانون گازهای ایده آل

$$T_f = \frac{P_f V_f}{nR} = \frac{1 \times 10}{4/0.89 \times 0/0.8206} = 29/8K$$

یعنی حالت f روی تک دمای $29/8K$ قرار دارد لذا:

$$\begin{aligned} \Delta U_{(a \rightarrow f)} &= 4/0.89 \times 1/5 \times 8/3144 \times (29/8 - 289) \text{ joules} \\ &= -13/677 \text{ kilojoules} \end{aligned}$$

$$\Delta U_{(f \rightarrow c)} = q_{P=17}$$

(با توجه به اینکه $p_f = p_c$)

$$\begin{aligned} &= \int_f^c n c_P dT - P_f (V_c - V_f) \\ &= [4/0.89 \times 2/5 \times 8/3144 \times (118/6 - 29/8)] \\ &\quad - [1 \times (39/81 - 10) \times 101/3] \text{ joules} \\ &= +7/574 - 3/0.19 \text{ kilojoules} \end{aligned}$$

بنابراین

$$\begin{aligned}\Delta U_{(a \rightarrow c)} &= \Delta U_{(a \rightarrow f)} + \Delta U_{(f \rightarrow c)} = -13/677 + 7/547 - 3/019 \\ &= -9/149 \text{ kJoules}\end{aligned}$$

۵- یک تحول یا فشار ثابت و به دنبال آن تحول در حجم ثابت - مسیر تحول با توجه به شکل به صورت $a \rightarrow g \rightarrow c$ می‌باشد. یعنی تغییر حالت از a به g در فشار ثابت و از g به c در حجم ثابت.

$$\Delta U_{(g \rightarrow c)} = q_p - w$$

از قانون گازهای ایده‌آل:

$$T_g = \frac{P_g V_g}{nR} = \frac{10 \times 39/81}{4/0.89 \times 8.314} = 1186 K$$

یعنی نقطه g روی تک‌دمای $1186 K$ واقع است. لذا:

$$\begin{aligned}\Delta U_{(a \rightarrow g)} &= [4/0.89 \times 2/5 \times 8.314 \times (1186 - 298)] \text{ joules} \\ &\quad - [10 \times (39/8 - 10) \times 101/3] \text{ joules} \\ &= 75/475 - 30/187 \text{ kJoules}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{(g \rightarrow c)} &= q_v = 4/0.89 \times 1/5 \times 8.314 \times (118/6 - 1186) \text{ joules} \\ &= -54/433 \text{ kJoules}\end{aligned}$$

لذا

$$\begin{aligned}\Delta U_{(a \rightarrow c)} &= \Delta U_{(a \rightarrow g)} + \Delta U_{(g \rightarrow c)} = 75/475 - 30/187 - 54/433 \\ &= -9/145 \text{ kJoules}\end{aligned}$$

بنابراین دیده می‌شود مقدار $\Delta U_{(a \rightarrow c)}$ وابسته به مسیر طی شده نیست و در مسیرهای مختلف بین a و c مقدار یکسانی به دست می‌آید.

«تغییر آنتالپی بین حالت a و c » محاسبه تغییرات آنتالپی با در نظر گرفتن مسیرهای تک‌دمای

که در آن $\Delta H = 0$ و مسیرهای با فشار ثابت که در آن

$$\Delta H = q_p = \int n c_p dT$$

خیلی راحت تر انجام پذیر است. به عنوان مثال در مسیر $a \rightarrow b \rightarrow c$

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{(b \rightarrow c)} &= q_p = n c_p (T_c - T_b) \\ &= 4/0.89 \times 2/5 \times 8/3144 \times (118/6 - 298) \text{ joules} \\ &= -15/248 \text{ kilojoules}\end{aligned}$$

لذا

$$\Delta H_{(a \rightarrow c)} = -15/248 \text{ kilojoules}$$

و یا به روش دیگر

$$\begin{aligned}\Delta H_{(a \rightarrow c)} &= \Delta U_{(a \rightarrow c)} + (P_c V_c - P_a V_a) \\ &= -9/149 \text{ kilojoules} + [(1 \times 39/81 - 1 \times 10) \times 10/3] \text{ joules} \\ &= -9/149 - 6/0.97 = -15/246 \text{ kilojoules}\end{aligned}$$

در هر یک از مسیرهای ۱ تا ۵ که مطالعه شد اگرچه اختلاف $q-w$ مقدار ثابتی $(-9/149 - \text{کلوژول})$ به دست آمد اما گرمای مبادله شده (q) و کار انجام گرفته (w) مقادیر متفاوتی بودند. در مورد مسیرهای برگشت پذیر در رو چون $q=0$ لذا

$$w = -\Delta U = +9/149$$

چنانچه تحولات ۱ تا ۵ به طور رورسیبل انجام شود با توجه به شکل می توان نوشت:

در مسیر (۱)	سطح $q = -9/149 + aeih$
در مسیر (۲)	سطح $q = -9/149 + dcih$
در مسیر (۳)	سطح $q = -9/149 + abjh$ - سطح $cbji$
در مسیر (۴)	سطح $q = -9/149 + fcih$
در مسیر (۵)	سطح $q = -9/149 + agih$

مسایل

۱-۲. مقداری گاز ایده آل با حجم ۱۰ لیتر و فشار ۱۰ اتمسفر در دمای ۱۰۰ درجه کلوین به دو صورت زیر متحول می شود:

الف- به صورت تک دما و برگشت پذیر تا فشار نهایی یک اتمسفر منبسط می شود.

ب- به صورت برگشت پذیر و بی درو (آدیاباتیک رورسیبل) تا فشار نهایی یک اتمسفر منبسط می شود.

برای هر یک از دو تحول فوق، ۱- حجم نهایی سیستم، ۲- کار انجام شده به وسیله سیستم، ۳- گرمای وارد شده یا خارج شده از سیستم و ۴- تغییرات انرژی داخلی و انتالپی سیستم را محاسبه کنید. برای این گاز ظرفیت گرمایی مولی

$$c_V = 1/5 R$$

۲-۲. سیستمی از ۷/۱۴ گرم گاز نئون با دمای صفر درجه سانتی گراد و فشار یک اتمسفر تشکیل شده است. چنانچه در فشار ثابت، ۲۰۲۵ ژول گرما به سیستم بدهیم در اثر انبساط گاز، سیستم ۸۱۰ ژول کار انجام خواهد داد. مطلوبست محاسبه:

الف- حالت اولیه سیستم

ب- حالت نهایی سیستم

ج- ΔU و ΔH در فرآیند فوق و

د- c_p و c_V برای گاز نئون. رفتار گاز نئون را می توان ایده آل فرض کرد و جرم مولکولی این گاز ۲۰ گرم می باشد.

۲-۳. سیستمی از یک مول گاز ایده آل با دمای صفر درجه سانتی گراد و فشار یک اتمسفر تشکیل شده است. سیستم به صورتهای زیر به طور برگشت پذیر متحول می شود:

الف- در دمای ثابت حجم سیستم ۱۰ برابر می شود.

ب- سپس به صورت بی درو فشار سیستم ۱۰۰ برابر می شود.

ج- سپس سیستم روی یک خط مستقیم در دیاگرام $P - V$ به حالت اولیه برمی گردد. مطلوبست محاسبه کار انجام شده به وسیله سیستم در مرحله (ج) و کل حرارت مبادله شده با سیستم در اثر این تحول دوره ای (سیکلی).

۲-۴. یک مول گاز ایده آل با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و فشار یک اتمسفر تحت تحولات برگشت پذیر زیر قرار می گیرد:

الف- انبساط تک دما تا فشار نهایی ۰/۵ اتمسفر، و به دنبال آن.

ب- انبساط با فشار ثابت تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و به دنبال آن.

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

د- تراکم در فشار ثابت تا دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

سپس سیستم تحت تحول دوره‌ای زیر قرار می‌گیرد:

الف- انبساط در فشار ثابت تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد 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 ۲۳/۵ لیتر و به دنبال آن.

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

مطلوبست محاسبه فشار P به قسمی که کار انجام شده به وسیله گاز در تحول دوره‌ای

اول با کار انجام شده به وسیله گاز در تحول دوره‌ای دوم برابر شوند.

۲-۵. دو مول گاز ایده‌آل با فشار ۱۰ اتمسفر و حجم ۵ لیتر یک مسیر دایره‌ای شکل در

دیاگرام $P-V$ با معادله $(P-10)^2 + (V-10)^2 = 25$ و در جهت عقربه‌های ساعت

متحول می‌شود. مطلوبست محاسبه کار انجام شده به وسیله گاز در این تحول و

حداکثر و حداقل دمای گاز در طول این تحول دوره‌ای.

۲-۶. یک مول گاز ایده‌آل تک اتمی از حالت اولیه $P = 1 \text{ atm}$ و $T = 273 \text{ K}$ در سه مسیر

رورسیبل زیر تحول پیدا می‌کند.

الف- حجم در فشار ثابت دو برابر می‌شود

ب- سپس فشار در حجم ثابت دو برابر می‌شود

ج- سپس سیستم روی مسیر $P = 6/643 \times 10^{-4} V^2 + 0/666 V$ به حالت اولیه برمی‌گردد.

گرما و کار مبادله شده را در هر یک از مسیر فوق محاسبه کنید.

۲-۷. مقداری گاز ایده‌آل تک اتمی در فشار 1 atm و دمای 373 K یک لیتر حجم دارد. این گاز

بصورت تک دما تا حجم ۲ لیتر منبسط می‌شود و سپس در فشار ثابت تا حجم V سرد

می‌شود. این حجم چنان است که تراکم آدیاباتیکی و رورسیبل گاز تا فشار 1 atm

سیستم را به حالت اولیه برمی‌گرداند. تمام تحولات رورسیبل است. مطلوبست محاسبه

حجم V و مجموع کار سیستم.

۸-۲. دو مول گاز ایده‌آل تک اتمی دارای فشار 1 atm و دمای 300 K می‌باشد. 34166 J گرما به گاز داده شده است که در نتیجه آن گاز منبسط شده و 1216 J کار انجام شده

است. در صورت رورسیبل بودن تحول، دمای نهایی گاز را محاسبه کنید.

۹-۲. یک مول گاز N_2 در دمای 273 K و فشار 1 atm ، در شرایط فشار ثابت 3000 J گرما جذب نموده و 832 J کار انجام می‌دهد. در صورتی که رفتار گاز نیتروژن ایده‌آل باشد و تحول‌ها بصورت رورسیبل انجام شود مطلوبست محاسبه:

الف- حالت نهایی گاز

ب- ΔH و Δu در این تحول

ج- مقدار C_p و C_v برای گاز N_2

۱۰-۲. ده مول از یک گاز ایده‌آل با مختصات $P_1 = 1 \text{ atm}$ و $T_1 = 300 \text{ K}$ تحت تحول چرخه زیر قرار گرفته است.

الف- یک تحول رورسیبل در مسیر مستقیم‌الخط روی دیاگرام $P-V$ تا شرایط $P = 1 \text{ atm}$ و $T = 300 \text{ K}$.

ب- تحول تک دما و رورسیبل تا $V = 24/6 \text{ lit}$

ج- تحول رورسیبل در حجم ثابت تا $P = 1 \text{ atm}$

طی این تحول چرخه‌ای چه مقدار کار توسط سیستم یا روی سیستم انجام شده است.

فصل سوم

قانون دوم ترمودینامیک

۱-۳ مقدمه

در فصل دوم ملاحظه شد که وقتی سیستمی تغییر حالت بدهد، انرژی داخلی سیستم که فقط به حالت اولیه و نهایی سیستم بستگی دارد به اندازه مجموع جبری کار و گرمای مبادله شده تغییر خواهد کرد. سؤالی که اکنون مطرح می‌شود این است که در یک تغییر حالت معین میزان کار و گرمای مبادله شده چقدر می‌تواند باشد و این مقدار به وسیله چه عواملی تحت تأثیر بوده و تعیین می‌شود. دو مورد مشخص و در حقیقت حدی وقتی است که $w = 0$ و یا $q = 0$ باشد که در این موارد به ترتیب $w = -\Delta u$ و یا $q = \Delta U$ خواهد بود. اما اگر $q \neq 0$ و $w \neq 0$ باشد، این سؤال مطرح است که آیا محدودیتی برای کاری که سیستم می‌تواند انجام بدهد وجود دارد و حداکثر کاری که سیستم می‌تواند انجام بدهد چقدر است؟ جواب به این سؤال به بررسی ماهیت فرآیندها یا تحولات نیاز دارد. بررسی ماهیت فرآیندها در این فصل منجر به شناسایی دو گروه یا دو طبقه از تحولات خواهد شد (تحولات برگشت‌پذیر یا تعادلی و تحولات برگشت‌ناپذیر^۱ یا خودبخود)، و در این رابطه یک تابع حالت بنام انتروپی^۲ (S) معرفی خواهد گردید. مفهوم انتروپی در این فصل از دو جنبه یا دو دیدگاه مختلف معرفی خواهد شد. ابتدا در بخش‌های (۳-۲) تا (۳-۸) انتروپی به عنوان معیاری برای سنجش میزان خودبخودی تحولات مورد بررسی قرار خواهد گرفت. سپس در بخش‌های (۳-۱۰) تا (۳-۱۴)

۱-Reversible and irreversible processes

۲-Entropy

خواهیم دید که در نتیجه بررسی خصوصیات ماشین‌های حرارتی که به صورت برگشت‌پذیر دوره‌ای (سیکلی) کار می‌کنند به کمیتی خواهیم رسید که کلیه خصوصیات یک تابع حالت را دارا می‌باشد. این کمیت همان انتروپی می‌باشد.

این بررسی‌ها منجر به شناسایی عبارتی تحت عنوان قانون دوم ترمودینامیک خواهد شد که همراه با قانون اول بنیان روشهای ترمودینامیکی بررسی رفتار ماده را پایه‌گذاری خواهد کرد.

۲-۳ فرآیندهای خودبخودی یا طبیعی

یک سیستم به خودی خود می‌تواند در یکی از دو وضعیت زیر باشد:

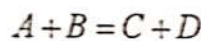
الف: در همان حالتی که هست باقی بماند یا

ب: از حالتی که هست به حالت دیگر تغییر کند و متحول شود.

چنانچه سیستمی با محیط خود در حالت تعادل باشد، بدون دخالت عامل خارجی، هیچ تغییری در سیستم بوجود نمی‌آید و در همان حالتی که بوده باقی می‌ماند. ولی چنانچه سیستمی با محیط خود در حال تعادل نباشد، به طور خودبخود میل به تغییر حالت به سمت حالت تعادل خواهد داشت. حالت تعادل حالت سکون است و لذا سیستمی که در حال تعادل باشد فقط به وسیله دخالت یک عامل خارجی قادر است تغییر حالت بدهد و از حالت تعادل خارج شود. حتی در این مورد نیز مجموعه سیستم اولیه و عامل خارجی به سمت حالت تعادل جدیدی (حالت تعادل مجموعه) پیش خواهند رفت. تحولی که در طی آن یک سیستم به طور خودبخود از حالت غیرتعادلی به سمت حالت تعادلی می‌رود، «تحول خودبخود یا طبیعی» خوانده می‌شود. از آنجا که چنین تحولی بدون دخالت عامل خارجی نمی‌تواند در جهت عکس انجام شود، به آن تحول «برگشت‌ناپذیر» گفته می‌شود. اصطلاحات خودبخود، طبیعی و برگشت‌ناپذیر در اینجا مترادف هم به کار برده شده‌اند.

به عنوان مثالهای ساده از فرآیندهای خودبخود می‌توان: (۱) مخلوط شدن دو گاز در مجاور یکدیگر و (۲) متعادل شدن درجه حرارت در تماس دو جسم گرم و سرد را نام برد. در مورد (۱) مثلاً دو گاز A و B را که در دو محفظه به طور مجزا نگهداری می‌شوند (حالت اولیه) در

نظر بگیرد، هرگاه دو محفظه به هم متصل شود دو گاز به طور خودبخود با هم مخلوط خواهند شد یعنی سیستم بسمت حالت تعادل که در آن دو گاز به طور کامل با هم مخلوط هستند متحول خواهد شد. در مورد (۲) چنانچه در حالت اولیه سیستم از دو جسم با دو دمای مختلف تشکیل شده باشد هرگاه این دو جسم در تماس با یکدیگر قرار گیرند یک تحول خودبخود اتفاق خواهد افتاد که در آن گرما از جسم گرم‌تر به جسم سردتر منتقل می‌شود و سیستم وقتی به حالت تعادل خواهد رسید که دمای دو جسم با هم برابر شوند. در هر دو مثال فوق فرآیند معکوس (مجزا شدن دو گاز در مخلوط گازی و ایجاد اختلاف دما) هرگز به طور خودبخود اتفاق نمی‌افتد و در هر دو مورد سادگی سیستم همراه با تجربه عمومی ما از این گونه تحولات، پیش‌بینی حالت تعادل را بدون اطلاع دقیق از شرایط و معیارهای تعادل امکان‌پذیر می‌سازد. در هر حال در مورد سیستم‌های پیچیده پیش‌بینی حالت تعادل بدون اطلاع از ضوابط و معیارهای حاکم بر حالت تعادل به سادگی و با تجربیات معمول امکان‌پذیر نیست. تعیین حالت تعادل در ترمودینامیک از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا با اطلاع از حالت تعادل برای هر سیستم واکنش شیمیایی تعیین جهت پیشرفت خودبخود واکنش از یک حالت اولیه امکان‌پذیر می‌گردد. به عنوان مثال با اطلاع از حالت تعادل واکنشی مانند:



می‌توان گفت از یک حالت اولیه (که مخلوطی از A، B، C و D خواهد بود) آیا واکنش از چپ به راست پیشرفت می‌کند یا بالعکس و در هر مورد قبل از رسیدن به حالت تعادل تا چه حدی واکنش پیش خواهد رفت.

هرگاه سیستمی در یک فرآیند خودبخود کار انجام دهد و حرارت تولید کند، در این صورت با ادامه پیدا کردن تحول ضمن اینکه سیستم به حالت تعادل خود نزدیک‌تر می‌شود، قابلیت سیستم نیز برای ادامه این تغییر حالت خودبخود کاهش می‌یابد. عاقبت وقتی سیستم به حالت تعادل خود برسد، قابلیت آن برای انجام کار بیشتر نیز تمام خواهد شد و به صفر خواهد رسید. در حالت اولیه غیرتعادلی در یک سیستم مجزا یا کاملاً بسته (سیستمی با انرژی داخلی ثابت)، مقداری از انرژی سیستم قابل تبدیل به کار مفید می‌باشد و هنگامی که در اثر انجام تحول خودبخود سیستم به حالت تعادل خود برسد هیچ مقدار از انرژی سیستم قابل تبدیل به

کار مفید نیست. لذا در نتیجه تحول خودبخود سیستم نسبت به انرژی قابل تبدیل به کار تحلیل می‌رود و مقداری از این انرژی به گرما تبدیل می‌شود که دیگر قابل تبدیل به کار مفید نیست.

۳-۳ انرژی و معیار خودبخودی

دو گروه کاملاً مشخص از تحولات خودبخود عبارتند از: ۱- تبدیل کار به گرما (انرژی مکانیکی به انرژی حرارتی) و ۲- انتقال و جریان گرما در یک شیب حرارتی^۱. هر گاه یک فرآیند برگشت‌ناپذیر را فرآیندی در نظر بگیریم که در اثر آن سیستم تحلیل^۲ می‌رود، در این صورت این امکان که میزان تحلیل رفتن از یک فرآیند به فرآیند دیگر می‌تواند تغییر کند، این نظریه را القا می‌کند که می‌توان کمیتی یافت که نشان‌دهنده میزان تحلیل رفتن یا میزان برگشت‌ناپذیری باشد. وجود فرآیندهایی را که می‌توانند درجات مختلف برگشت‌ناپذیری داشته باشند، می‌توان به صورت زیر نشان داد. سیستم شکل (۱-۳) را که شامل یک منبع حرارتی با دمای ثابت و یک وزنه است در نظر بگیرید. سیستم وقتی در حال تعادل است که نیروهای عمل‌کننده روی وزنه به سمت بالا با نیروی وزنه (W) برابر باشند. هرگاه نیروی مقابله‌کننده با وزن (نیروی سمت بالا) از سیستم حذف شود، وزنه به طور خودبخود به سمت پایین سقوط خواهد کرد و لذا کار انجام خواهد داد که از طریق سیستم «چرخ پره» مناسبی که نصب شده، کار به گرما تبدیل شده و جذب منبع گرمایی خواهد شد. تعادل مجدد وقتی برقرار می‌شود که نیروی مقابله‌کننده مجدد در سیستم جایگزین شود. نتیجه کل این فرآیند تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی می‌باشد.

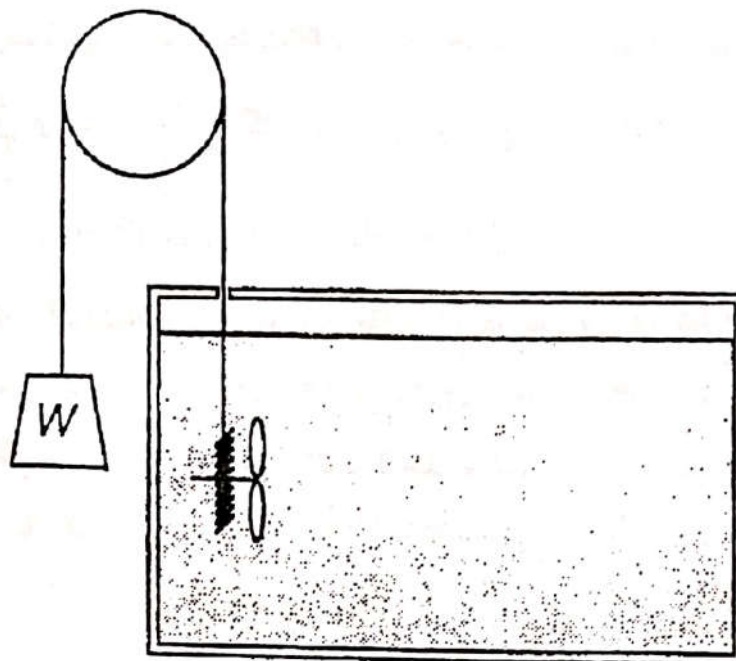
لویس و راندال^۳ فرآیندهای زیر را با توجه به سیستم شکل ۱-۳ مورد ملاحظه قرار دادند:

- ۱- در اثر سقوط وزنه کار مکانیکی معادل W انجام می‌شود که در اثر تبدیل به گرما معادل q گرما تولید می‌شود و این گرما جذب منبع گرمایی با دمای T_2 می‌گردد.

۱-Temperature gradient

۲-System degraded

۳-G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics." Rev. by K. S. Pitzer and L. Brewer, 2nd Ed., p. 78, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.



شکل (۳-۱) منبع حرارتی مجهز به وزنه و پولی برای تبدیل انرژی مکانیکی ناشی از سقوط وزنه به انرژی حرارتی که جذب منبع می‌شود.

۲- منبع گرمایی با دمای T_2 در تماس با یک منبع گرمایی با دمای پایین‌تر (T_1) قرار می‌گیرد و اجازه می‌دهیم که مقدار مشابهی گرما (q) از منبع گرم به منبع سرد منتقل شود.

۳- درجه حرارت منبع گرمایی در سیستم شکل ۳-۱ این دفعه T_1 در نظر گرفته می‌شود، وزنه سقوط می‌کند و معادل w کار انجام می‌دهد، کار به گرما (q) تبدیل شده و جذب منبع گرمایی می‌شود.

تمام فرآیندهای فوق برگشت‌ناپذیر هستند و در تمام آنها پدیده تحلیل رفتن^۱ انرژی اتفاق می‌افتد. در هر حال از آنجا که فرآیند ۳ معادل مجموع فرآیندهای ۱ و ۲ می‌باشد، لذا میزان تحلیل رفتن در فرآیند ۳ می‌بایست از میزان تحلیل رفتن در هر یک از فرآیندهای ۱ و ۲ بیشتر باشد. بنابراین می‌توان گفت که فرآیند ۳ از فرآیندهای ۱ یا ۲ برگشت‌ناپذیرتر است. بررسی دقیق سه فرآیند فوق نشان می‌دهد که هم مقدار گرمای تولید شده (یا گرمای مبادله شده) و

^۱-Degradation of Energy

هم درجه حرارتی که در آن گرما تولید شده است (یا درجه حرارتهایی که بین آن گرما مبادله شده است) در تعریف کمیتی برای برگشت‌ناپذیری مهم هستند. در مورد مقایسه فرآیند ۳ و فرآیند ۱ کمیت $\frac{q}{T_1}$ از کمیت $\frac{q}{T_2}$ بزرگتر است. این موضوع با نتیجه‌گیری فوق یعنی اینکه فرآیند ۳ از فرآیند ۱ برگشت‌ناپذیرتر است، در توافق می‌باشد. بنابراین کمیت $\frac{q}{T}$ را می‌توان به عنوان معیار یا درجه برگشت‌ناپذیری به کار برد. مقدار $\frac{q}{T}$ در یک فرآیند، افزایش انتروپی (S) منتج از آن فرآیند خوانده می‌شود. بنابراین وقتی در سیستم شکل (۱-۳) یک فرآیند خودبخود اتفاق بیفتد که در طی آن گرمای q در دمای ثابت T جذب شود، تولید انتروپی در سیستم (ΔS) با رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (3-1)$$

بنابراین افزایش انتروپی ناشی از یک تحول را می‌توان به عنوان معیار خودبخودی یا برگشت‌ناپذیری آن تحول به کار برد.

۳-۴ فرآیندهای برگشت‌پذیر

از آنجا که درجه خودبخودی یک تحول متغیر است، بنابراین می‌بایست بتوان یک تحول را آنچنان پیش برد که درجه خودبخودی آن حداقل شود. حد این کاهش وقتی است که درجه خودبخودی تحول صفر شود که در چنین تحولی تحلیل رفتن انرژی اصلاً وجود نخواهد داشت. این تحول حدی که در عمل نیز می‌توان رفتار سیستم را به سمت آن میل داد، بنام تحول «برگشت‌پذیر»^۱ خوانده می‌شود. اگر تحولی برگشت‌پذیر باشد دیگر نمی‌توان اصطلاح خودبخود را برای آن به کار برد. می‌بایست یادآور شد که به تحولی خودبخود گفته می‌شود که در اثر آن سیستم به خودی خود و بدون دخالت عامل خارجی از یک حالت غیرتعادلی به سمت حالت تعادل برود. بنابراین واضح است که چنانچه خودبخودی در سیستم از بین برود یا

^۱-Reversible

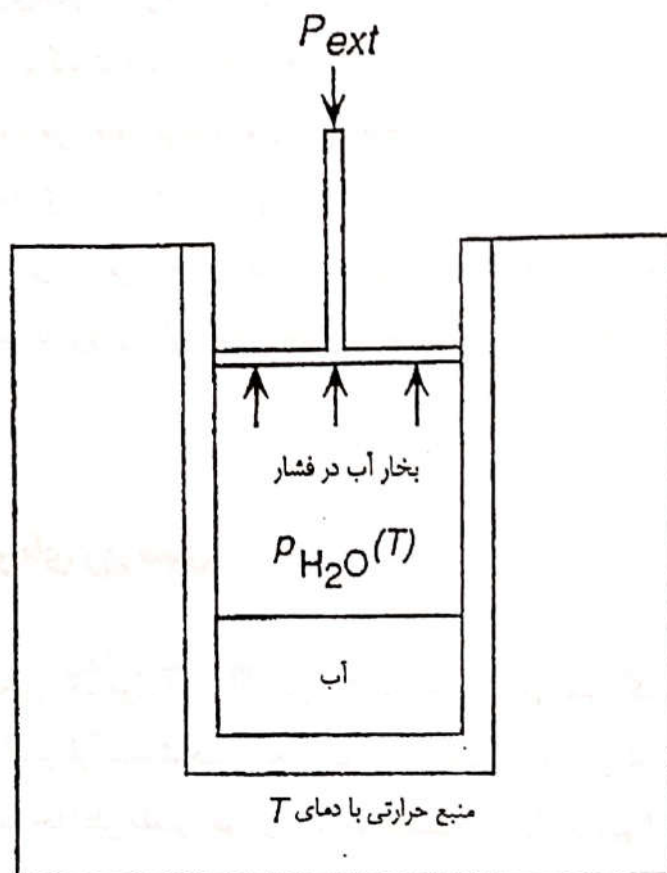
عامل خودبخودی حذف شود در هر زمانی در طول تحول سیستم در حالت تعادل خواهد بود. بنابراین یک تحول برگشت پذیر تحولی است که در طی آن هیچ وقت سیستم از حالت تعادل دور نباشد. پس در یک تحول برگشت پذیر که سیستم را از حالت a به حالت b می برد مسیر تحول از حالت های تعادلی پیوسته خواهد گذشت. مسلماً چنان مسیری (مسیر با نقاط تعادلی پیوسته) تئوری و فرضی می باشد. می توان فرآیندها را عملاً نیز به صورت برگشت پذیر هدایت نمود. در حقیقت در این چنین فرآیند 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 برعکس شود جهت تحول نیز معکوس می شود. در مبحث زیر فرآیندهای طبیعی و برگشت پذیر مورد مطالعه قرار گرفته اند.

۵-۳ مثالی از فرآیندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر

سیستمی مانند شکل ۲-۳ در نظر بگیرید که در آن 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 فشار معین $P_{H_2O}(T)$ را اعمال می کند 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، $P_{H_2O}(T)$ ، با هم برابر باشند و نیز دمای مجموع آب و بخار آب با دمای منبع گرمایی یکسان باشد. چنانچه فشار خارجی روی پیستون، P_{ext} ، ناگهان به اندازه ΔP کاهش یابد، اختلاف فشار داخل و خارج سیلندر باعث خواهد شد پیستون به طرف خارج رانده شود. انبساط سریع بخار آب در داخل سیلندر باعث می شود فشار بخار آب به مقادیر کمتر از فشار تعادلی (فشار بخار سیر شده) کاهش یابد و لذا برای برقرار شدن مجدد تعادل، آب به طور خودبخود تبخیر خواهد شد. تبخیر آب یک تحول گرماگیر است و باعث کاهش یافتن دمای آب می شود، لذا بین سیلندر و منبع گرمایی یک

اختلاف دما به وجود می‌آید که خود باعث خواهد شد یک جریان گرما از منبع گرمایی به داخل سیلندر به منظور برطرف کردن اختلاف دما و رسیدن به تعادل برقرار شود. چنانچه پس از تبخیر یک مول آب فشار خارجی سریعاً به مقدار اولیه آن P_{ext} برگردانده شود، تبخیر آب و انتقال گرماتوقف شده و مجدداً حالت تعادل برقرار می‌شود. کار انجام شده به وسیله سیستم در طی این فرآیند برابر است با $(P_{ext} - \Delta P)V$ که در آن V عبارت است از حجم مولی بخار آب در شرایط $P_{H_2O}(T)$ و T . چنانچه فشار خارجی روی پیستون ناگهان به اندازه ΔP افزایش یابد، پیستون به طرف داخل سیلندر رانده خواهد شد. تراکم بخار آب باعث می‌شود فشار آن به مقادیر بیش از فشار بخار آب سیر شده (فشار تعادلی) افزایش یابد و لذا تقطیر بخار آب به طور خودبخود صورت خواهد گرفت. تقطیر بخار آب یک تحول گرمازا است و باعث خواهد شد دمای آب به بیش از T افزایش یابد. افزایش دما باعث می‌شود در اثر اختلاف دما بین سیلندر و منبع گرمایی جریان انتقال گرما از سیلندر به منبع گرمایی برقرار شود. چنانچه پس از تقطیر شدن یک مول بخار آب فشار خارجی را سریعاً به مقدار اولیه آن کاهش دهیم، حالت تعادل مجدداً برقرار می‌شود. کار انجام شده روی سیستم برای انجام این تحول برابر خواهد بود با $(P_{ext} + \Delta P)V$. دیده می‌شود که در اثر مجموع دو تحول فوق (تحول دوری) تغییر دائمی معادل $2\Delta PV$ در عامل خارجی ایجاد شده است.

اکنون دوباره فرآیندهای فوق را در نظر بگیرید با این تفاوت که فشار خارجی به مقدار بی‌نهایت کوچک δP تغییر می‌کند. ابتدا اگر P_{ext} به اندازه δP کاهش یابد به علت اختلاف فشار فوق‌العاده کوچک در دو طرف پیستون تعادل اولیه به هم خورده و پیستون به آهستگی به طرف خارج رانده می‌شود. انبساط آهسته بخار آب فشار آن را کاهش می‌دهد و لذا برای جبران کاهش فشار (طبق استدلال حالت اول) آب به آرامی تبخیر می‌شود. تبخیر آرام آب باعث جذب گرما شده و اختلاف دمای کوچکی بین سیلندر و منبع گرمایی به وجود می‌آورد، لذا انتقال گرما از منبع گرمایی به سیلندر به آرامی اتفاق خواهد افتاد هر چه مقدار δP کوچکتر باشد، فرایند فوق آهسته‌تر انجام خواهد شد. هر چه این فرایند آهسته‌تر انجام شود تحولات تبخیر آب و انتقال حرارت بیشتر نزدیک به حالت تعادل خود خواهند بود یعنی



شکل (۳-۲) سیلندر محتوی آب و بخار آب مجهز به پیستون (ترموستات)

بیشتر به یک تحول برگشت پذیر نزدیک خواهد شد. هر گاه بعد از تبخیر یک مول آب فشار خارجی را به مقدار اولیه آن، P_{ext} ، برگردانیم، تحول متوقف شده و حالت تعادل برقرار می شود و در نتیجه این تحول به میزان $(P_{ext} - \delta P)V$ سیستم کار انجام می دهد. چنانچه فشار خارجی را به اندازه δP افزایش دهیم تحول فوق در جهت عکس انجام می شود یعنی به اندازه $(P_{ext} - \delta P)V$ کار روی سیستم انجام می گیرد و یک مول بخار آب به مایع تبدیل می شود. تأثیر دائمی این تحول دوره ای بر محیط یا عاملی که فشار خارجی را تأمین می کند برابر است با اختلاف کار انجام شده روی سیستم و کار انجام شده به وسیله سیستم یعنی برابر است با $2\delta P V$ دیده می شود هر چه δP کوچکتر باشد کار انجام شده به وسیله سیستم و کار انجام شده روی سیستم به هم نزدیکتر خواهند بود. در حالت حدی که این دو کار با هم برابر

شوند 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. بنابراین دیده می شود هرگاه در فرآیند فوق عمل تبخیر و یا تقطیر به صورتی انجام شود که فشار بخار آب تنها به مقدار بی نهایت کوچکی با فشار بخار سیر شده در دمای T اختلاف داشته باشد، برگشت پذیری در این تحول بیشتر و بهتر حاصل می شود. همچنین می توان دریافت که وقتی برگشت پذیری به طور کامل حاصل شود پیشرفت تحول فوق العاده کند خواهد بود.

۶-۳ انتروپی و گرمای رورسیبل

تحول مربوط به تبخیر یک مول آب را که در بالا تشریح شده در نظر بگیرید. کار انجام شده توسط سیستم در اثر فرآیند تبخیر یک مول آب، هر گاه این تحول به صورت برگشت پذیر انجام شود، حداکثر مقدار خود را خواهد داشت، $V_{\max} = P_{\text{ex}}V$ هر تحول مشابه دیگری که به صورت غیررورسیبل انجام شود، کار کمتری انجام خواهد داد زیرا $w = (P_{\text{ex}} - \Delta P)V$. تغییر انرژی داخلی سیستم در نتیجه تبخیر یک مول آب به مسیر تحول بستگی ندارد و لذا برای تحول برگشت پذیر و برگشت ناپذیر مقداری است ثابت. بنابراین به استناد قانون اول (معادله ۱-۲) هر گاه تحول به طور برگشت پذیر انجام شود چون کار انجام گرفته حداکثر است، لذا گرمای جذب شده توسط سیستم از منبع گرمایی (q_{rev}) نیز حداکثر خواهد بود به طوری که $q_{\text{rev}} = \Delta U + w_{\max}$ چنانچه تحول به صورت برگشت ناپذیر انجام شود گرمای کمتری از منبع گرمایی به سیستم انتقال خواهد یافت و کار کمتری انجام خواهد شد به طوری که $q = \Delta U + w$. اختلاف بین کار انجام شده در تحول برگشت پذیر و کار انجام شده در تحول برگشت ناپذیر ($w_{\max} - w$) در حقیقت عبارت است از انرژی مکانیکی که به علت ماهیت برگشت ناپذیری تحول تحلیل رفته و به انرژی حرارتی تبدیل شده است. این مقدار گرمای تولید شده در اثر تحلیل رفتن انرژی ($q_{\text{rev}} - q = w_{\max} - w$) در فرآیند برگشت ناپذیر به علت این واقعیت است که در تحول برگشت ناپذیر گرمای کمتری نسبت به

تحول برگشت پذیر از منبع گرمایی جذب می شود و لذا این کمبود گرما از پدیده فوق (تحلیل رفتن انرژی) تأمین می گردد.

بنابراین هرگاه تحول تبخیر آب به صورت برگشت پذیر انجام شود، انرژی گرمایی معادل q_{rev} از منبع گرمایی به سیستم منتقل می شود (در دمای ثابت T). لذا تغییر انتروپی در منبع گرمایی با توجه به معادله (۱-۳) به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta S (\text{منبع گرمایی}) = -\frac{q_{rev}}{T}$$

(علامت منفی از این جهت است که گرما از منبع گرمایی خارج شده لذا انتروپی آن کاهش یافته است.)

تغییر انتروپی سیستم (آب و بخار آب) نیز از رابطه مشابه تعیین می شود.

$$\Delta S (\text{آب و بخار آب}) = \frac{q_{rev}}{T}$$

(علامت مثبت به این علت است که گرما جذب سیلندر شده و لذا انتروپی آن افزایش یافته است.)

تغییر انتروپی کلی سیستم شامل مجموعه آب، بخار آب، و منبع گرمایی در اثر تحول برگشت پذیر به صورت زیر تعیین می شود:

$$\Delta S (\text{کلی}) = \Delta S (\text{منبع گرمایی}) + \Delta S (\text{آب و بخار آب}) = 0$$

این مقدار صفر برای تغییر کلی انتروپی به علت این واقعیت است که تحول به صورت برگشت پذیر انجام شده است به عبارت دیگر پدیده تحلیل رفتن انرژی در طول تحول اتفاق نیفتاده است.

چنانچه فرآیند تبخیر آب به صورت برگشت ناپذیری انجام شود انرژی گرمایی معادل q ($q < q_{rev}$) در دمای T از منبع گرمایی خارج شده و جذب سیلندر می شود. بنابراین تغییر انتروپی منبع گرمایی از رابطه زیر به دست خواهد آمد:

$$\Delta S (\text{منبع گرمایی}) = -\frac{q}{T}$$

از طرفی کل گرمای ظاهر شده در سیلندر عبارت است از گرمای جذب شده از منبع گرمایی به اضافه گرمای تولید شده در اثر پدیده تحلیل رفتن انرژی. انرژی تحلیل رفته برابر

است با $(w_{\max} - w)$ و یا برابر است با $(q_{rev} - q)$ ، بنابراین تغییر انتروپی در سیستم به صورت زیر به دست خواهد آمد:

$$\Delta S \text{ (آب و بخار آب)} = \frac{q}{T} + \frac{q_{rev} - q}{T} = \frac{q_{rev}}{T}$$

بنابراین تغییر انتروپی کلی سیستم در اثر این فرآیند برگشت‌ناپذیر عبارت خواهد بود از:

$$\begin{aligned} \Delta S \text{ (آب و بخار آب)} + \Delta S \text{ (منبع گرمایی)} &= \Delta S \text{ (کل)} \\ &= -\frac{q}{T} + \frac{q_{rev}}{T} = \frac{q_{rev} - q}{T} \end{aligned}$$

با توجه به اینکه $q_{rev} > q$ ، لذا علامت ΔS مثبت می‌باشد یعنی در اثر تحول برگشت‌ناپذیر انتروپی تولید شده یا آفریده شده است. مقدار انتروپی تولید شده « $(q_{rev} - q)/T$ » با ΔS_{irr} نشان داده می‌شود و انتروپی ناشی از برگشت‌ناپذیری خوانده می‌شود. (ΔS_{irr}) معیاری از میزان تحلیل‌رفتن انرژی بوده و لذا درجه خودبخودی یا درجه برگشت‌ناپذیری تحول را نشان می‌دهد بنابراین:

$$\Delta S \text{ (آب و بخار آب)} = \frac{q}{T} + \Delta S_{irr} \quad (۳-۲)$$

چنانچه فرآیند تقطیر را مورد مطالعه قرار دهیم، خواهیم دید هرگاه تحول تقطیر به صورت برگشت‌پذیر انجام شود، کار انجام شده روی سیستم حداقل خواهد بود و در نتیجه گرمای خارج شده از سیلندر و جذب شده به منبع گرمایی (q_{rev}) نیز حداقل خواهد بود. چنانچه فرآیند به صورت برگشت‌ناپذیر انجام شود، در آن صورت کار بیشتری می‌بایست روی سیستم انجام گیرد و لذا گرمای بیشتری از سیستم به منبع گرمایی منتقل خواهد شد. در حقیقت مقدار کار اضافی که در تحول غیررورسیبل روی سیستم انجام می‌شود در اثر پدیده تحلیل‌رفتن انرژی به گرما تبدیل می‌شود و این مقدار گرمای اضافی نیز همان اختلاف گرمای بین تحول برگشت‌پذیر (q_{rev}) و تحول برگشت‌ناپذیر (q) است بنابراین برای تحول تقطیر به صورت برگشت‌پذیر:

$$\Delta S \text{ (آب و بخار آب)} = -\frac{q_{rev}}{T}$$

و

$$\Delta S \text{ (منبع گرمایی)} = \frac{q_{rev}}{T}$$

و

$$\Delta S_{\text{کل}} = 0$$

به عبارت دیگر در تحول برگشت پذیر انتروپی آفریده نمی شود. با استدلالی مشابه برای تحول تقطیر به صورت غیررورسیبل:

$$\Delta S_{\text{(آب و بخار آب)}} = -\frac{q}{T} + \frac{q - q_{\text{rev}}}{T} = \frac{a}{T} + \frac{b}{T}$$

a گرمای خارج شده از سیلندر

b گرمای تولید شده در سیلندر در اثر پدیده تحلیل رفتن انرژی

و

$$\Delta S_{\text{(منبع گرمایی)}} = \frac{q}{T}$$

لذا

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= \left[-\frac{q}{T} + \frac{q - q_{\text{rev}}}{T} \right] + \frac{q}{T} \\ &= \frac{q - q_{\text{rev}}}{T} \end{aligned}$$

با توجه به اینکه $q > q_{\text{rev}}$ ، دیده می شود در اثر تحول غیررورسیبل انتروپی تولید شده است. این مقدار انتروپی آفریده شده را با ΔS_{irr} نشان می دهند و لذا تغییر انتروپی آب و بخار آب را مجدداً می توان به صورت زیر نشان داد:

$$\Delta S_{\text{(آب و بخار آب)}} = -\frac{q}{T} + \Delta S_{\text{irr}} \quad (3-3)$$

نتیجه مهمی که از معادلات (۳-۲) و (۳-۳) به دست می آید این است که طرف دوم این معادلات (برای یک تغییر حالت معین که در آن یک مول آب در شرایط $P_{H_2O}(T)$ و T تبخیر یا تقطیر شود) همواره مقداری است ثابت و برابر با q_{rev}/T یا $-q_{\text{rev}}/T$. بنابراین اختلاف انتروپی بین حالت ابتدایی و نهایی سیستم تابع مسیر تحول نیست و در یک تحول برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر مقدار یکسانی می باشد. ملاحظه می شود که انتروپی تابعی از حالت سیستم است لذا وقتی سیستم از حالت اولیه A به حالت B تحول یابد:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{q}{T} + \Delta S_{\text{irr}} \quad (3-4a)$$

$$= \frac{q_{rev}}{T} \quad (3-4b)$$

از معادله (3-4b) مشاهده می‌شود که تغییر انتروپی را فقط برای فرآیندهای برگشت پذیر که در آن $\Delta S_{irr} = 0$ و گرمای مبادله شده برابر q_{rev} است می‌توان محاسبه نمود.

۳-۷ تراکم تک‌دما و برگشت پذیر گاز ایده آل

تراکم یک مول گاز ایده آل از حالت (V_A, T) به حالت (V_B, T) را به صورت برگشت پذیر و با دمای ثابت در نظر بگیرید. گاز در تماس با یک منبع حرارتی می‌باشد و به وسیله سقوط یک وزنه به آهستگی متراکم می‌شود به طوری که در هر زمان در طول تحول فشار اعمال شده روی گاز به مقدار بی نهایت کوچک از فشار لحظه ای گاز بیشتر است. فشار لحظه ای گاز ایده آل با استفاده از معادله حالت همواره عبارت است از $P_{inst} = RT/V_{inst}$. بنابراین حالت گاز همواره روی یک خط ایزوترم (با دمای T) در دیاگرام $P-V$ واقع می‌شود، لذا گاز در عبور از حالت (V_A, T) به حالت (V_B, T) از حالت های تعادلی پیوسته عبور خواهد کرد. از آنجا که گاز در طول تحول هیچگاه خارج از تعادل نیست (مسیر تحول برگشت پذیر است) تحلیل انرژی به وجود نمی آید و انتروپی آفریده نمی شود، تنها انتروپی از گاز به منبع گرمایی منتقل می شود و انتروپی منتقل شده q/T است. چون تحول فوق در دمای ثابت انجام شده است و گاز نیز ایده آل است لذا $\Delta U = 0$ و با استفاده از قانون اول.

گرمای خارج شده از گاز = کار انجام شده روی گاز
یا

$$w_{max} = q_{rev}$$

و گرمای وارد شده به منبع گرمایی برابر است با $-q_{rev}$ از طرفی:

$$w_{max} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT dV}{V} = RT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

و

$$\Delta S \text{ (منبع گرمایی)} = \frac{a}{T}$$

a = گرمای وارد شده به منبع گرمایی

$$= \frac{-q_{rev}}{T} = \frac{-w_{max}}{T}$$

لذا

$$\Delta S \text{ (منبع گرمایی)} = -R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

و از آنجا که تحول به صورت برگشت پذیر انجام شده

$$-\Delta S \text{ (منبع گرمایی)} = \Delta S \text{ (گاز)} = S_B - S_A = R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

چون $V_B < V_A$ ، لذا دیده می شود که در اثر تراکم گاز به صورت برگشت پذیر، انتروپی گاز کاهش یافته و انتروپی منبع گرمایی به همان اندازه افزایش می یابد. علامت تغییر انتروپی به وسیله جهت انتقال گرما تعیین می شود.

۸-۳ انبساط برگشت پذیر بی دررو (آدیاباتیکی و رورسیبل) گاز ایده آل

انبساط یک مول گاز ایده آل را به صورت برگشت پذیر و بی دررو از حالت (P_A, T_A) به حالت (P_B, T_B) در نظر بگیرید. برای اینکه تحول به صورت برگشت پذیر باشد، می بایست انبساط گاز فوق العاده آهسته صورت گیرد به طوری که حالت گاز در هر زمان روی سطح $P-V-T$ در دیاگرام حالت گاز ایده آل واقع شود. از طرفی در فصل ۲ دیدیم برای تحول بی دررو که $q = 0$ می باشد، مسیر تحول در دیاگرام $P-V-T$ روی خط مقدار ثابت $PV^\gamma =$ 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 لذا کلیه حالات گاز که روی خط مقدار ثابت $PV^\gamma = \text{ثابت}$ واقع شود حالات با انتروپی ثابت می‌باشند، (همانطور که تمام حالاتی از گاز ایده‌آل که روی خط $PV = RT$ واقع شود حالات با انرژی داخلی ثابت هستند). بنابراین یک تحول برگشت‌پذیر بی‌دررو، تحول با انتروپی ثابت^۱ یا تک‌انتروپی نیز هست. در طول یک انبساط برگشت‌پذیر بی‌دررو کار انجام شده به وسیله گاز $w_{\max}$ ، با کاهش انرژی داخلی برابر است، به عبارت دیگر انجام کار به خرج انرژی داخلی صورت می‌گیرد.

چنانچه فشار اعمال شده روی گاز ناگهان از P_A به P_B کاهش یابد، گاز با حالت اولیه (P_A, V_A) به طور لحظه‌ای و آنی از سطح $P-V-T$ در دیاگرام دور شده و لذا از حالت تعادل خارج می‌شود، در نتیجه گاز به طور برگشت‌ناپذیر و خودبخود منبسط می‌شود و لذا تحلیل انرژی صورت خواهد گرفت. چون گاز به صورت بی‌دررو نگهداری می‌شود گرمای تولید شده در اثر تحلیل انرژی در خود گاز باقی می‌ماند و در نتیجه دمای نهایی گاز بعد از انبساط برگشت‌ناپذیر از T_B (دما بعد از انبساط برگشت‌پذیر) بزرگتر خواهد بود. بنابراین بعد از انبساط بی‌دررو به صورت برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر علی‌رغم یکسان بودن فشار نهایی، حالت نهایی سیستم متفاوت خواهد بود (به عبارت دیگر تحول برگشت‌ناپذیر بی‌دررو از مسیر مقدار ثابت $PV^\gamma = \text{ثابت}$ تبعیت نمی‌کند). در حالی که انتروپی تولید شده در گاز در اثر تحول برگشت‌ناپذیر برابر است با اختلاف بین انتروپی گاز در حالت اولیه و حالت نهایی، باید توجه داشت که حالت نهایی گاز خود به وسیله درجه برگشت‌ناپذیری تحول تعیین می‌شود. به عبارت دیگر در یک تحول انبساطی معینی که در آن فشار گاز از $(P_A \rightarrow P_B)$ تغییر می‌کند هرچه تحول برگشت‌ناپذیرتر باشد (خودبخودتر باشد)، گرمای تولید شده در گاز در اثر پدیده تحلیل 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 غیررورسیبل نیز کار انجام شده توسط گاز با کاهش انرژی داخلی گاز برابر است اما میزان کاهش U نسبت به انبساط رورسیبل کمتر است.

۳-۹ خلاصه و جمع بندی

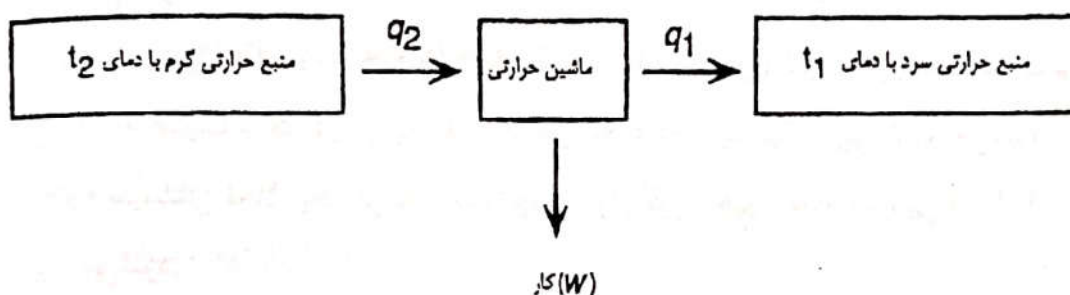
از مطالبی که تاکنون مورد بحث و بررسی قرار گرفت سه نکته مهم زیر را می توان به طور خلاصه استخراج نمود:

- ۱- چنانچه سیستمی به صورت خودبخود یا برگشت ناپذیر متحول شود، انتروپی سیستم افزایش می یابد، به عبارت دیگر در اثر یک فرآیند خودبخود در سیستم انتروپی تولید می شود.
- ۲- چنانچه سیستمی تحت یک فرایند برگشت پذیر قرار گیرد، هیچ مقدار انتروپی در اثر این فرایند تولید نمی شود.
- ۳- انتروپی یک تابع حالت است.

۳-۱۰ خصوصیات ماشین های حرارتی

از نظر تاریخی مفهوم انتروپی به عنوان یک تابع حالت در حقیقت به وسیله بررسی خصوصیات و رفتار ماشینهای حرارتی شناخته و معرفی شد. یک ماشین حرارتی وسیله ای است که بتواند گرما را به کار مکانیکی تبدیل کند. این نکته قابل توجه است که در حالی که اولین ماشین بخار در سال ۱۷۶۹ ساخته شد و سالهای متمادی مورد استفاده بود ولی فرایند معکوس یعنی تبدیل کار به گرما چندین سال بعد مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. 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. این فرآیند در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. ماشین بخار نمونه ای ساده و مثال آشنایی از ماشینهای حرارتی است. در این ماشین، بخار آب با دمای بالا از بویلر (منبع حرارتی با دمای بالا) وارد سیلندر می شود و در اثر انبساط در سیلندر باعث به حرکت درآمدن پیستون شده و لذا کار انجام می دهد. در اثر انبساط دمای بخار کاهش می یابد و پس از کامل شدن ضربه پیستون بخار مصرف شده وارد جو (منبع حرارتی با

دمای پائین) می‌شود. یک سیستم چرخ طیار (فلای ویل) پیستون را به حالت اولیه برمی‌گرداند و لذا ضمن کامل شدن دور موتور سیستم برای ضربه بعدی آماده می‌شود.



شکل (۳-۳) نمایش شماتیکی نحوه کار یک ماشین حرارتی

بهره یا راندمان یک ماشین حرارتی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\text{راندمان} = \frac{a}{b} = \frac{w}{q_2}$$

a = کار به دست آمده

b = گرمای وارد شده به ماشین

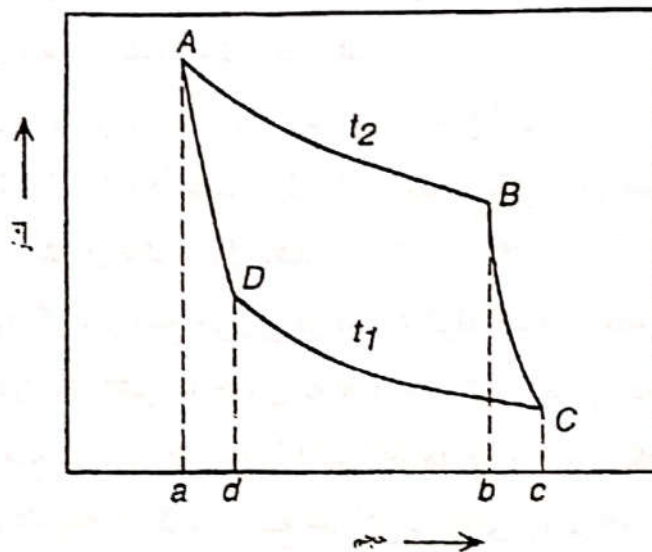
عوامل مؤثر بر راندمان ماشین‌های حرارتی در سال ۱۸۲۴ میلادی به وسیله کارنو^۱ (با ملاحظه فرآیند دوره‌ای رسم شده در شکل ۳-۴) تشریح گردید.

در مرحله $A \rightarrow B$ به مقدار q_2 گرما از منبع گرمایی با دمای t_2 به طور برگشت‌پذیر به یک ماده عمل ترمودینامیکی منتقل می‌شود، که در نتیجه آن ماده عمل به طور تک‌دما و برگشت‌پذیر از حالت A به حالت B منبسط می‌گردد و معادل w_1 (یعنی سطح $ABba$) کار انجام می‌دهد.

در مرحله $B \rightarrow C$ ، ماده عمل به صورت برگشت‌پذیر و بی‌درو و از حالت B به حالت C منبسط می‌شود که در نتیجه دمای آن به t_1 کاهش یافته و به اندازه w_2 (معادل سطح $BCcb$) کار انجام می‌دهد. در مرحله $C \rightarrow D$ به اندازه q_1 گرما به طور برگشت‌پذیر و

^۱-Sadi Carnot

تک‌دما از ماده عمل به منبع گرمایی با دمای t_1 منتقل می‌شود. به مقدار w_p (معادل سطح $DCcd$) کار روی ماده عمل انجام می‌شود و حالت آن از C به D تغییر می‌کند.



شکل (۳-۴) سیکل کارنو

در مرحله $A \rightarrow D$ ماده عمل به طور برگشت‌پذیر و بی‌درواز حالت D به حالت A متراکم می‌شود. که در طی این تحول دما از t_1 به t_2 افزایش می‌یابد و معادل w_p (یعنی سطح $ADda$) کار روی ماده عمل انجام می‌شود.

در طی این تحول دوره‌ای که ماده عمل ترمودینامیکی به حالت اولیه‌اش برگردانده شد، به اندازه $w = w_1 + w_2 - w_3 - w_4$ (یعنی سطح $ABCD$) کار انجام شده است و به اندازه $q = q_2 - q_1$ گرما جذب گردیده است. در تحول دوره‌ای $\Delta U = 0$ لذا با استفاده از قانون اول می‌توان نوشت:

$$q = w$$

بنابراین:

$$q_2 - q_1 = w$$

بنابراین راندمان این فرآیند دوره‌ای (که بنام سیکل یا چرخه کارنو معروف است) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{راندمان} = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2}$$

نتیجه‌گیری از تحول دوره‌ای فوق که تمام مراحل آن به صورت برگشت‌پذیر انجام شده است در بحث زیر متصور گشته است. یک ماشین دیگر در نظر بگیرید که مانند ماشین اول بین دو دمای t_1 و t_2 ، ولی با ماده عمل متفاوت با ماشین اول، کار کند. فرض کنید راندمان این ماشین دوم بیشتر از راندمان ماشین اول باشد. فقط به یکی از دو صورت زیر ممکن است راندمان ماشین دوم بیش از ماشین اول باشد.

۱- به اندازه q_2 گرما از منبع حرارتی در دما t_2 گرفته شود و مقدار بیشتری از آن نسبت به ماشین اول به کار تبدیل شود به طوری که $w' > w$. بنابراین ماشین دوم نسبت به ماشین اول گرمای کمتری به منبع حرارتی در دمای t_1 پس خواهد داد به طوری که $q'_1 < q_1$.

۲- به اندازه $q'_2 < q_2$ گرما از منبع حرارتی در دمای t_2 گرفته شود ولی به همان اندازه ماشین اول (w) کار انجام گیرد. در این صورت گرمای کمتری نسبت به ماشین اول به منبع حرارتی در دمای t_1 پس داده خواهد شد یعنی $q'_1 < q_1$.

اکنون دو ماشین را با هم در نظر بگیرید به طوری که ماشین اول در جهت عکس ماشین دوم کار کند. اکنون با توجه به بند ۱ برای ماشین دوم می‌توان نوشت: $w' = q_2 - q'_1$ و برای ماشین اول که در جهت عکس کار می‌کند می‌توان نوشت $-w = -q_2 + q_1$. برای مجموع دو فرآیند:

$$(w' - w) = (q_1 - q'_1)$$

یعنی مقداری گرما $(q_1 - q'_1)$ در یک تحول دوره‌ای به کار تبدیل شده است، بدون اینکه هیچ تأثیری روی محیط بجا بگذارد. اگرچه چنین فرآیندی در تضاد با قانون اول نیست ولی متناقض با تجربیات بشر می‌باشد. چنین فرآیندی به حرکت دائمی از نوع دوم معروف است. (حرکت دائمی از نوع اول به فرآیند تولید یا آفرینش انرژی اطلاق می‌گردد).

با توجه به حالت ۲ چنانچه ماشین اول در جهت عکس ماشین دوم کار کند و مجموع دو ماشین را با هم در نظر بگیریم، برای یک دور کار ماشین دوم می‌توان نوشت:

$$w = q'_2 - q'_1$$

و برای یک دور کار ماشین اول می‌توان نوشت:

$$-w = -q_2 + q_1$$

و برای مجموع دو ماشین می‌توان نوشت:

$$(q'_2 - q'_1) = (q_1 - q_2) = q$$

یعنی مقداری گرما (q) از یک منبع حرارتی با دمای کمتر به یک منبع حرارتی با دمای بالاتر انتقال یافته بدون اینکه تغییری در محیط ایجاد شود. این فرآیند، یعنی انتقال گرما به طور خودبخود در اثر اختلاف دما در جهت درجه حرارت بالاتر، در تضاد با تجربیات بشر می‌باشد و تناقض آن خیلی بیشتر از ماشین حرکت دائم از نوع دوم، ملموس است.

بحث فوق پایه و اساس بیان مقدماتی اصل دوم ترمودینامیک بشرح زیر است:

۱- بیان تامسون^۱: این غیرممکن است که در یک فرآیند دوره‌ای مقداری گرما از یک منبع حرارتی دریافت شود و تماماً به کار تبدیل گردد بدون اینکه قسمتی از گرما به یک منبع سرد منتقل شود.

۲- بیان کلازیوس^۲: این غیرممکن است که در یک فرآیند دوره‌ای مقداری گرما از یک منبع سرد به یک منبع حرارتی گرم منتقل شود بدون اینکه مقدار معینی کار به گرما تبدیل شود.

۱۱-۳ مقیاس ترمودینامیکی درجه حرارت

از بحث بالا می‌توان استنباط کرد که در کلیه تحولات دوره‌ای کارنو (سیکل 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. این راندمان حداکثر، به ماده عمل بستگی ندارد و فقط تابع درجه حرارت منبع سرد و منبع گرم (t_2, t_1) است.

۱-Thomsen

۲-Clausius

لذا:

$$\text{راندمان} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = f'(t_1, t_2) = 1 - \frac{q_1}{q_2}$$

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2)$$

دو سیکل کارنو را که در شکل (۳-۵) نشان داده شده در نظر بگیرید. دو تحول دوره‌ای بین t_1 و t_2 و بین t_2 و t_3 با تحول دوره‌ای بین t_1 و t_3 معادل است. لذا:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2)$$

و

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2)$$

و

$$\frac{q_2}{q_3} = f(t_2, t_3)$$

لذا:

$$\left(\frac{q_1}{q_2} \right) \times \left(\frac{q_2}{q_3} \right) = \frac{f(t_1, t_2)}{f(t_2, t_3)} = \frac{q_1}{q_3} = f(t_1, t_3)$$

چون $f(t_1, t_2)$ مستقل از t_3 می‌باشد، لذا $f(t_1, t_2)$ و $f(t_2, t_3)$ می‌بایست به فرم $f(t_1, t_2) = F(t_1)/F(t_2)$ و $f(t_2, t_3) = F(t_2)/F(t_3)$ باشد.

لذا

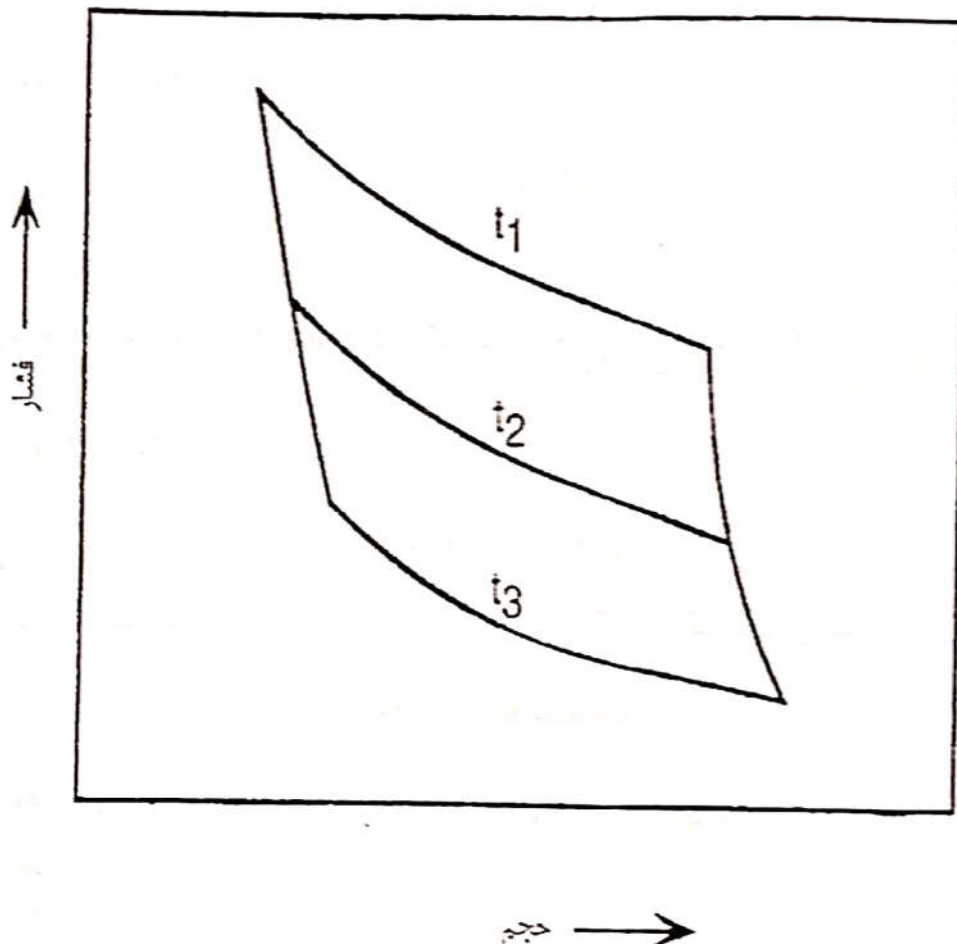
$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{F(t_1)}{F(t_2)}$$

کلوین^۱ این تابع را به ساده‌ترین شکل ممکن به صورت زیر در نظر گرفت:

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

لذا راندمان فرآیند دورهای کارنو به صورت زیر به دست آمد:

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (3-5)$$



شکل (۳-۵) سیکل کارنو

این یک مقیاس مطلق ترمودینامیکی برای درجه حرارت به دست می‌دهد که مستقل از ماده عمل است. دیده می‌شود که چنانچه در مقیاس فوق دمای منبع سرد صفر شود راندمان ماشین کارنو برابر با یک خواهد شد. مقیاس دمای مطلق (یا مقیاس کلوین) که در بالا تشریح شد در حقیقت همان مقیاس درجه حرارت گازهای ایده‌آل است که در فصل اول مورد بحث قرار

خواهد گرفت. این مطلب را می‌توان با در نظر گرفتن یک مول گاز ایده‌آل به عنوان ماده عمل در ماشین کارنو، با توجه به شکل (۳-۴) نشان داد.

تحول از حالت A به B به صورت تک‌دما و برگشت‌پذیر می‌باشد.
لذا:

$$\Delta U = 0$$

و از معادله (۲-۱۰):

$$q_1 = w_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

تحول از حالت B به C به صورت برگشت‌پذیر و بی‌دررو می‌باشد. لذا:

$$q = 0$$

و از معادله (۲-۶):

$$w_2 = -\Delta U = - \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

تحول از حالت C به D به صورت تک‌دما (دمای T_1) و برگشت‌پذیر است. لذا:

$$q_3 = w_3 = RT_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

تحول از حالت D به A به صورت برگشت‌پذیر بی‌دررو (آدیاباتیک رورسیبل)

می‌باشد. لذا:

$$w_4 = - \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

و کل کار انجام شده در یک دور کار ماشین کارنو:

$$\begin{aligned} w &= w_1 + w_2 + w_3 + w_4 \\ &= RT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + RT_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) - \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \end{aligned}$$

و

$$= q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

گرمای جذب شده از منبع گرم

با یک محاسبه ساده می توان نشان داد:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

و لذا

$$w = R(T_2 - T_1) \ln(V_B/V_A)$$

بنابراین:

$$\text{راندمان} = \frac{w}{q_2} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$$

که همان معادله (۳-۵) می باشد.

۱۲-۳ قانون دوم ترمودینامیک

معادله

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

را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} = 0 \quad (3-6)$$

اکنون تحول دوره ای نامشخص را می توان مانند شکل (۳-۶) به تعدادی تحول کارنو تبدیل کرد. در تحول دوره ای ABA کار انجام گرفته به وسیله سیستم معادل است با سطح داخلی منحنی (مسیر تحول). این منحنی را می توان به طور تقریب با تعدادی منحنی یا سیکل کارنو معادل دانست (مطابق شکل) و برای مسیر زیگزاک در این تحول دوره ای طبق معادله (۳-۶) می توان نوشت:

$$\sum \frac{q}{T} = 0$$

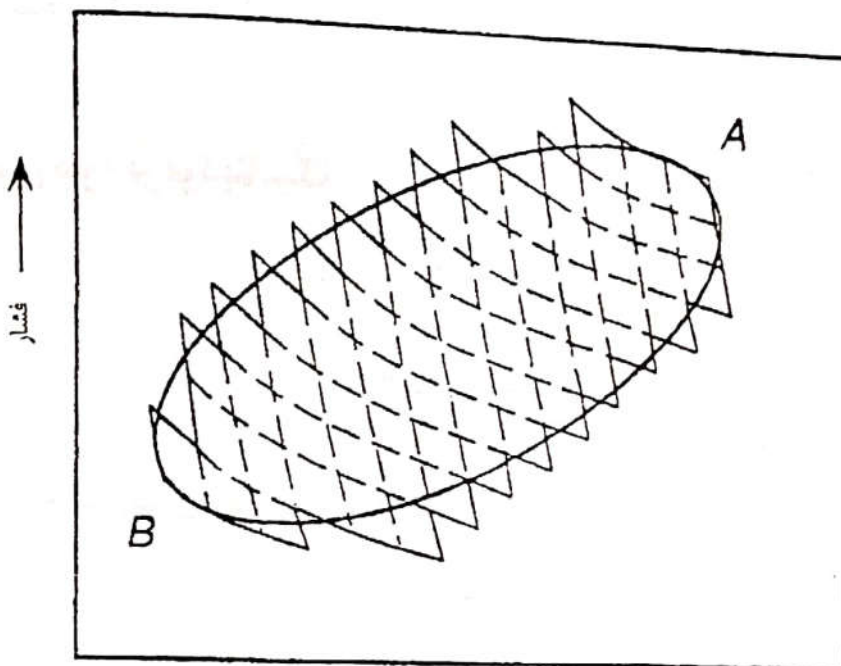
که در آن گرمای وارد شده به سیستم با علامت مثبت و گرمای خارج شده از سیستم با علامت منفی در نظر گرفته می شود. چنانچه تحولات دوره ای کارنو را در شکل (۳-۶) کوچک و کوچک تر انتخاب کنیم مسیر زیگزاک به مسیر منحنی ABA نزدیک تر خواهد شد و در

حالت حدی که این دو مسیر بر هم منطبق شود مجموعه فوق را با انتگرال زیر می‌توان جانشین کرد.

$$\int \frac{\delta q}{T} = 0$$

صفر شدن انتگرال فوق نشان دهنده این واقعیت است که این انتگرال دیفرانسیل کامل یک تابع حالت سیستم است. این تابع انترپپی، S ، نامیده می‌شود و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (3-7)$$



شکل (۳-۶) یک فرایند سیکلی که به تعداد زیادی سیکل کارنو تقسیم شده است.

بنابراین برای منحنی ABA

$$\int dS = 0 = \int_A^B dS + \int_B^A dS = (S_B - S_A) + (S_A - S_B) = 0$$

باید تأکید کرد که در معادله (۳-۷) q گرمای مبادله شده به صورت برگشت پذیر (q_{rev}) می‌باشد. بنابراین شکل صحیح تر این معادله به صورت زیر خواهد بود.

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (3-8)$$

(این معادله در حقیقت با بررسی و ملاحظه تحول در ماشین کارنو به دست آمد که در آن تمام مسیرها برگشت پذیر در نظر گرفته شده است.) یک ماشین گرمایی را در نظر بگیرید که به طور برگشت پذیر کار کند و در یک دوره کار معادل q_2 گرما از منبع حرارتی با دمای ثابت T_2 بگیرد، به اندازه w کار انجام دهد و گرمای q_1 را به منبع گرمایی با دمای T_1 پس بدهد. به کارگیری معادله (۳-۶) در مورد این ماشین نشان خواهد داد که کاهش انتروپی منبع گرم (q_2/T_2) برابر است با افزایش انتروپی منبع سرد (q_1/T_1) . به عبارت دیگر $\Delta S(\text{کل}) = 0$ که نتیجه این واقعیت است که فرآیند به طور برگشت پذیر انجام گرفته است. «بنابراین قانون دوم ترمودینامیک را می توان به صورت زیر بیان کرد»:

۱- تابع انتروپی، S ، که به وسیله معادله $dS = \delta q_{rev}/T$ تعریف می شود یک تابع حالت است.

۲- 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. از بند ۲ می توان نتیجه گرفت که برای یک تغییر حالت بی نهایت کوچک در یک سیستم بی دررو:

$$\sum dS_i \geq 0 \quad (3-9)$$

و با توجه به اینکه در تغییر حالت به صورت برگشت پذیر تغییر انتروپی صفر است می توان معادله فوق را به صورت زیر نوشت:

$$\sum_i dS_i = dS_{irr} \quad (3-10)$$

که در آن dS_{irr} انتروپی آفریده شده در اثر تحول است. همانطور که قبلاً ملاحظه شد اندازه dS_{irr} برای یک تغییر حالت معین به وسیله درجه خودبخودی یا درجه برگشت ناپذیری تحول تعیین می شود و dS_{irr} خود نیز معیاری از برگشت ناپذیری تحول می باشد. با افزایش درجه خودبخودی تحول مقدار تغییر انتروپی نیز از صفر (برای تحول برگشت پذیر) تا مقادیر مثبت مرتباً افزایش می یابد.

۱۳-۳ حداکثر کار

برای تغییر حالت از A به B با استفاده از قانون اول می‌توان نوشت:

$$U_B - U_A = q - w$$

قانون اول به هیچ وجه مشخص نمی‌کند که مقادیر مجاز q و w در این تحول چقدر است. در بحث قبلی دیدیم که اگرچه مقدار q و w بسته به درجهٔ برگشت‌ناپذیری مسیر تحول بین A و B تغییر می‌کند، ولی طبق قانون دوم ترمودینامیک حداکثر کاری که در یک تغییر حالت معین می‌توان از سیستم گرفت محدود می‌باشد. لذا حداکثر گرمایی که سیستم می‌تواند جذب کند نیز محدود می‌شود.

برای یک تغییر حالت بسیار کوچک معادلهٔ (۳-۴-a) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dS_{system} = \frac{\delta q}{T} + dS_{irr}$$

و از قانون اول:

$$\delta q = dU_{system} + \delta w$$

لذا

$$dS_{system} = \frac{dU_{system} + \delta w}{T} + dS_{irr}$$

یا

$$\delta w = TdS_{system} - dU_{system} - TdS_{irr}$$

لذا

$$\delta w \leq TdS_{system} - dU_{system} \quad (3-11)$$

چنانچه دمای T در طول فرآیند ثابت بماند (و برابر با دمای منبع حرارتی تامین‌کنندهٔ گرمای مصرفی سیستم باشد)، می‌توان از معادلهٔ (۳-۱۱) بین حالت A و B انتگرال گرفت:

$$w \leq T(S_B - S_A) - (U_B - U_A)$$

از آنجا که U و S توابع حالت سیستم هستند و اختلاف آنها بین دو حالت معین مقداریست ثابت، لذا w همواره از یک مقدار حدی (w_{max}) کوچکتر خواهد بود. حداکثر کار دریافتی از سیستم (w_{max}) وقتی حاصل می‌شود که تحول به طور برگشت‌پذیر انجام شود.

$$w_{max} = T(S_B - S_A) - (U_B - U_A)$$

این حداکثر کار مربوط می‌شود به حداکثر گرمای جذب شده از منبع گرمایی یعنی q_{rev} . چون انتروپی یک تابع حالت سیستم است لذا برای یک تغییر حالت معین از حالت A به حالت B ، تغییر انتروپی سیستم بستگی به مسیر تحول ندارد و برای تحول برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر مقدار یکسانی است. لکن مقدار حرارت جذب شده به سیستم به مسیر تحول بستگی دارد و در تحول برگشت‌پذیر گرمای جذب شده « q_{rev} » نسبت به تحول برگشت‌ناپذیر بیشتر می‌باشد. همانطور که مشاهده شد وقتی یک مول گاز ایده‌آل به طور برگشت‌پذیر و تک‌دما از حالت A به حالت B منبسط شود معادل $q = RT \ln(V_B/V_A)$ انرژی گرمایی به طور برگشت‌پذیر از منبع حرارتی به گاز منتقل خواهد شد و افزایش انتروپی گاز $S_B - S_A$ برابر خواهد بود با $R \ln(V_B/V_A)$. انتروپی منبع حرارتی نیز به همین میزان کاهش خواهد یافت، لذا در اثر چنین تحولی هیچ مقدار انتروپی تولید نخواهد شد یعنی $\Delta S_{irr} = 0$. حال چنانچه یک مول گاز ایده‌آل به صورت انبساط آزاد از P_A به P_B منبسط شود (مشابه آزمایش ژول که در بخش ۶-۲ مورد بحث قرار گرفت، چون گاز هیچ مقدار کار انجام نداده است لذا هیچ مقدار گرما نیز از منبع حرارتی به گاز منتقل نمی‌شود و بنابراین تغییر انتروپی در منبع حرارتی صفر خواهد بود. از طرفی تغییر انتروپی سیستم، $S_B - S_A$ ، تابع مسیر نیست و برابر است با تغییر انتروپی در تحول برگشت‌پذیر قبلی بنابراین انتروپی آفریده شد، ΔS_{irr} ، برابر خواهد بود با تغییر انتروپی سیستم یعنی $\Delta S_{irr} = S_B - S_A = R \ln(V_B/V_A)$. این مقدار انتروپی در نتیجه تحلیل رفتن انرژی بالقوه‌ای که در گاز موجود بود و می‌توانست به کار تبدیل شود (ولی در اثر انبساط بر علیه فشار خارجی صفر به کار تبدیل نشد) تولید گردیده است. بنابراین:

$$\begin{aligned} w'_{\max} - w' &= \text{انرژی تحلیل رفته} \\ &= w'_{\max} - 0 \\ &= w'_{\max} \\ &= q_{rev} \end{aligned}$$

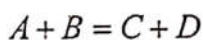
بنابراین انبساط آزاد خودبخودی یا برگشت‌ناپذیری یک تحول است که در آن تمام انرژی بالقوه‌ای که برای تبدیل به کار در سیستم موجود است به حرارت تبدیل می‌شود و قابلیت انجام کار را از دست می‌دهد. انرژی تحلیل رفته به گرما تبدیل می‌شود و باعث افزایش

انتروپی سیستم می‌گردد. بنابراین برای انبساط تک‌دمای یک مول گاز ایده‌آل از حالت A به حالت B ، مقدار ΔS_{irr} بر حسب درجه خودبخودی تحول می‌تواند بین صفر و $R \ln(V_B/V_A)$ تغییر کند.

۱۴-۳ انتروپی و معیار تعادل

در ابتدای این فصل گفته شد که یک سیستم بخودی خود یا در حالتی که هست باقی می‌ماند و یا به طور خودبخود تغییر حالت می‌دهد و متحول می‌شود. به عبارت دیگر چنانچه سیستمی در حالت تعادل باشد در همان حالت تعادل باقی می‌ماند و چنانچه در حالت تعادل نباشد به طور خودبخود متحول می‌شود و به سمت حالت تعادل پیش می‌رود. این تحول خودبخود، طبق تعریف، برگشت‌ناپذیر است و در طی چنین تحولی که سیستم از حالت غیرتعادلی به سمت حالت تعادل می‌رود، انتروپی سیستم مرتباً افزایش می‌یابد. وقتی سیستم به حالت تعادل برسد حداکثر انتروپی را خواهد داشت لذا می‌توان از انتروپی به عنوان معیاری برای تعیین حالت تعادل استفاده کرد.

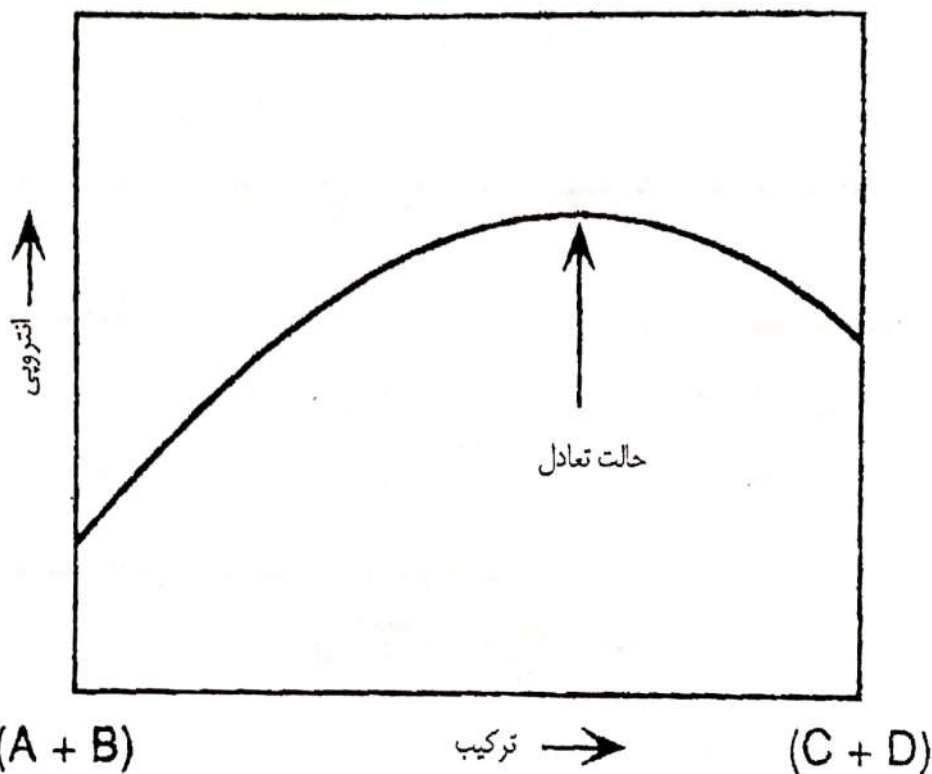
برای یک سیستم مجزا (ایزوله) با انرژی داخلی ثابت (u) و حجم ثابت (v)، وقتی حالت تعادل حاصل می‌شود که انتروپی سیستم بیشترین مقدار باشد (در حالی که شرایط u و v ثابت نیز ارضاء شود). واکنش شیمیایی زیر را که در یک محفظه بی‌دررو و با حجم ثابت انجام می‌شود در نظر بگیرید.



واکنش می‌تواند با A و B شروع شود و مادامی که انتروپی سیستم افزایش یابد از چپ به راست پیشرفت خواهد کرد و یا برعکس واکنش می‌تواند با C و D شروع شود و مادامی که در اثر پیشرفت واکنش از راست به چپ انتروپی سیستم افزایش یابد واکنش نیز در این جهت پیش خواهد رفت.

شکل ۳-۷ تغییرات انتروپی سیستم را بر حسب میزان پیشرفت واکنش نشان می‌دهد، دیده می‌شود می‌توان روی محور مربوط به پیشرفت واکنش نقطه‌ای را پیدا کرد که به ازاء آن انتروپی سیستم بیشترین مقدار را دارد. این حالت تعادل سیستم است زیرا انجام بیشتر واکنش

در هر یک از دو جهت چپ یا راست باعث کاهش انتروپی می‌شود لذا به طور خودبخود امکان‌پذیر نیست.



شکل (۳-۷) نمایش شماتیکی تغییرات انتروپی یک سیستم بسته، شامل $D+C+B+A$ ، به عنوان تابعی از پیشرفت واکنش $A+B=C+D$ در شرایط حجم و انرژی داخلی ثابت

۱۵-۳ بیان تلفیقی قانون اول و دوم ترمودینامیک

برای یک تغییر حالت بسیار کوچک در یک سیستم بسته قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$dU = \delta q - \delta w$$

و برای تحول برگشت پذیر طبق قانون دوم ترمودینامیک می شود نوشت:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad \text{یا} \quad \delta q = TdS$$

و برای کار از نوع انبساطی:

$$\delta w = PdV$$

بنابراین از تلفیق قانون اول و دوم معادله زیر به دست می آید:

$$dU = TdS - PdV \quad (3-12)$$

محدودیت های معادله (۳-۱۲) عبارتند از:

۱- سیستم بسته است یعنی در طول هیچ فرآیندی سیستم با محیط اطراف خود، ماده مبادله نمی کند.

۲- سیستم فقط کار انبساطی انجام می دهد (کار در اثر تغییر حجم) معادله (۳-۱۲) در حقیقت متغیر غیرمستقل U را به دو متغیر مستقل S و V مربوط می کند. یعنی:

$$U = U(S, V)$$

که دیفرانسیل کامل آن به صورت زیر خواهد بود:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (3-13)$$

مقایسه معادله (۳-۱۲) و (۳-۱۳) نشان می دهد که:

درجه حرارت T به صورت $(\partial U / \partial S)_V$ تعریف شده است و فشار P به صورت $-(\partial U / \partial V)_S$ تعریف شده است.

حال S را به عنوان یک متغیر غیرمستقل و u و v را به عنوان متغیر مستقل در نظر بگیرید.

$$S = S(U, V)$$

لذا

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \quad (3-14)$$

و با جابجا کردن معادله (۳-۱۲) می توان نوشت:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

و با مقایسه با معادله (۳-۱۴) رابطه زیر به دست می آید:

$$(\partial S / \partial V)_U = P / T$$

یک سیستم بسته با انرژی داخلی و حجم ثابت وقتی در حال تعادل است که انتروپی آن بیشترین مقدار باشد. یک سیستم بسته با انتروپی و حجم ثابت وقتی در حال تعادل است که انرژی داخلی آن کمترین مقدار باشد یعنی پائین ترین سطح انرژی را داشته باشد. پیشرفت بیشتر ترمودینامیک کلاسیک از این واقعیت ناشی شد که s و v متغیرهای مستقل مناسبی نیستند، به عبارت دیگر در یک سیستم واقعی بسیار مشکل است که بتوان همواره شرایطی را به وجود آورد که به طور همزمان سیستم دارای انتروپی و حجم دلخواهی باشد.

۱۶-۳ خلاصه

۱- مسیرهای طی شده به وسیله یک سیستم برای هر تغییر حالت را می توان به دو نوع تقسیم کرد: برگشت پذیر و برگشت ناپذیر.

چنانچه تغییر حالت سیستم در نتیجه یک نیروی محرکه معین باشد پیشرفت فرآیند به صورت برگشت ناپذیر خواهد بود و هر چقدر مقدار این نیروی محرکه بزرگتر باشد درجه برگشت ناپذیری تحول نیز بزرگتر خواهد بود. برای اینکه فرآیندی به صورت برگشت پذیر انجام شود نیروی محرکه فرآیند می بایست بی نهایت کوچک باشد و لذا یک فرآیند برگشت پذیر با سرعت بی نهایت کمی پیشرفت می کند. در طی یک فرآیند برگشت پذیر در حقیقت سیستم از حالت های تعادل پیوسته عبور می کند.

۲- چنانچه سیستمی در طی یک تغییر حالت گرما جذب کند و کار انجام دهد، هر گاه تغییر حالت به صورت برگشت پذیر انجام شود، گرمای جذب شده و کار انجام گرفته بیشترین

مقدار ممکنه خواهد بود ($w_{\max}$ و q_{rev}). برای هر مسیر برگشتناپذیر دیگر سیستم گرمای کمتری جذب کرده و لذا کار کمتری انجام خواهد داد.

۳- یک تابع حالت بنام «انتروپی S » وجود دارد که به صورت $dS = \delta q_{rev}/T$ تعریف می‌شود. بنابراین اختلاف انتروپی دو حالت ترمودینامیکی A و B به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

چنانچه در تغییر حالت از A به B درجه حرارت (T) سیستم ثابت بماند، در آن صورت تغییر انتروپی سیستم عبارت خواهد بود از $\Delta S = q_{rev}/T$ که در آن گرمای جذب شده به وسیله سیستم در تحول برگشتپذیر از A به B می‌باشد.

۴- چنانچه گرمای مصرف شده به وسیله سیستم در تحول برگشتپذیر q_{rev} به وسیله منبع حرارتی با دمای ثابت T تأمین شود کاهش انتروپی منبع در اثر تحول فوق برابر خواهد بود با q_{rev}/T . بنابراین دیده می‌شود تغییر انتروپی مجموع سیستم + منبع حرارتی در تحول برگشتپذیر صفر است و فقط انتروپی از منبع حرارتی به سیستم منتقل شده است.

۵- چنانچه تغییر حالت سیستم از A به B به صورت برگشتناپذیر انجام شود، در آن صورت گرمای کمتری ($q < q_{rev}$) از منبع حرارتی به سیستم منتقل خواهد شد. بنابراین میزان کاهش انتروپی منبع حرارتی ($\Delta S = q_{rev}/T$) نیز نسبت به تحول برگشتپذیر کمتر خواهد بود. در هر حال به علت اینکه انتروپی تابع حالت سیستم است تغییر انتروپی سیستم ($S_B - S_A$) مستقل از مسیر بوده و کماکان برابر خواهد بود با q_{rev}/T . بنابراین:

$$\Delta S_{\text{منبع حرارتی}} + \Delta S_{\text{سیستم}} > 0$$

یعنی در اثر یک تحول برگشتناپذیر انتروپی آفریده شده است. مقدار انتروپی تولید شده را با ΔS_{irr} نشان می‌دهند.

۶- به طور عموم تغییر انتروپی سیستم را بین دو حال A و B می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$S_B - S_A = q/T + \Delta S_{irr}$$

با افزایش درجه خودبخودی یا برگشت‌ناپذیری تحول، گرمای گرفته شده از منبع حرارتی (q) کاهش می‌یابد و ΔS_{irr} افزایش می‌یابد ولی $(S_B - S_A)$ تغییر نمی‌کند.

۷- تولیدشدن انتروپی در یک تحول برگشت‌ناپذیر، از پدیده تحلیل‌رفتن انرژی در سیستم ناشی می‌شود که به علت این پدیده مقداری از انرژی داخلی که به طور بالقوه قابل تبدیل به کار مفید است، قابلیت خود را برای انجام کار از دست می‌دهد و به گرما تبدیل می‌شود.

۸- چنانچه تحولی در یک محفظه بی‌دررو و با حجم ثابت انجام شود (سیستم با u و v ثابت)، مادامی که در اثر تحول انتروپی سیستم افزایش یابد، تحول به طور برگشت‌ناپذیر پیشرفت خواهد کرد. وقتی انتروپی سیستم به بالاترین سطح خود برسد تحول متوقف خواهد شد یعنی سیستم به حالت تعادل خواهد رسید. بنابراین، حداکثر سطح انتروپی در سیستم، به عنوان معیاری برای به تعادل رسیدن سیستم به کار می‌رود و لذا انتروپی یک سیستم بی‌دررو هرگز کاهش نمی‌یابد، بلکه در اثر تحول برگشت‌ناپذیر افزوده می‌شود و در اثر تحول برگشت‌پذیر ثابت باقی می‌ماند.

۹- از تلفیق قانون اول و دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته که فقط قادر به انجام کار از نوع انبساطی می‌باشد، رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$dU = TdS - PdV$$

بنابراین برای S و v به عنوان متغیرهای مستقل، u یک انتخاب طبیعی به عنوان متغیر غیرمستقل یا وابسته خواهد بود.

۱۷-۳ مثالهای عددی

مثال ۱:

دو مول گاز ایده‌آل در یک محفظه بی‌دررو با فشار ۳۰ اتمسفر و دمای ۲۹۸ درجه کلوین نگهداری می‌شود. فشار گاز ناگهان به ۱۰ اتمسفر کاهش داده می‌شود و گاز تحت یک تحول برگشت‌ناپذیر و بی‌دررو منبسط می‌گردد که در نتیجه آن ۲۰۰۰ ژول کار انجام می‌گیرد. اولاً نشان دهید هرگاه انبساط گاز از ۳۰ به ۱۰ اتمسفر به صورت برگشت‌پذیر انجام می‌شد، دمای

نهایی گاز از مقدار آن در تحول برگشتناپذیر کمتر می‌شد. ثانیاً مقدار انتروپی تولید شده در اثر تحول برگشتناپذیر را محاسبه کنید. $c_v = 1/5R$

حل:

در حالت اولیه (حالت ۱) داریم:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{2 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 298}{30} = 1/63 \text{ لیتر}$$

هرگاه انبساط بی‌دررو از ۳۰ تا ۱۰ اتمسفر به صورت برگشتپذیر انجام می‌شد، مسیر تحول از معادله، مقدار ثابت $PV^\gamma = \text{تبعیت می‌کرد و لذا برای حالت نهایی (حالت ۲):}$

$$V_2 = \left(\frac{P_1 V_1^\gamma}{P_2} \right)^{1/\gamma} = \left[\frac{30 \times (1/63)^{5/2}}{10} \right]^{2/5} = 2/152 \text{ لیتر}$$

و

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{10 \times 2/152}{2 \times 10^{-3} \times 8.314} = 192K$$

برای تحول غیررورسیبل که گاز را از حالت ۱ به حالت ۳ تبدیل می‌کند چون $q=0$ ،

$$\Delta U = -w = -2000 = nc_v(T_3 - T_1) = 2 \times 10^{-3} \times 8.314 \times (T_3 - 298)$$

لذا $T_3 = 217/8K$ که دیده می‌شود بزرگتر از T_2 است.

از آنجا که انبساط برگشتناپذیر از حالت ۱ به حالت ۳ به صورت بی‌دررو انجام شده، سیستم هیچ مقدار گرما جذب نکرده است ($=0$ منبع حرارتی ΔS). بنابراین اختلاف انتروپی سیستم بین حالت ۱ و ۳ معادل انتروپی تولید شده یعنی ΔS_{irr} است. این تغییر انتروپی را می‌توان با در نظر گرفتن یک مسیر برگشتپذیر بین حالت ۱ و ۳ محاسبه کرد:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

برای فرآیند برگشت پذیر با حجم ثابت:

$$\delta q_v = nc_v dT = TdS$$

طبق یکی از روابط ماکسول (رابطه ۳-۵ که در فصل پنجم بعداً مطالعه خواهد شد):

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

لذا:

$$dS = \frac{nc_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

با توجه به اینکه سیستم یک گاز ایده آل است و لذا از معادله حالت گازهای ایده آل تبعیت

می کند:

$$(\partial P / \partial T)_V = nR / V$$

و

$$dS = \frac{nc_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

چنانچه بین حالت ۱ و ۳ انتگرال بگیریم:

$$S_3 - S_1 = nc_v \ln \left(\frac{T_3}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_3}{V_1} \right) \quad (3-15)$$

از آنجا که:

$$V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{2 \times 8.314 \times 298 / 10}{1} = 49.1 \text{ liters}$$

لذا

$$S_3 - S_1 = 2 \times 8.314 \times 1/5 \times \ln \left(\frac{298}{298} \right) + 2 \times 8.314 \times \ln \left(\frac{49.1}{1/63} \right)$$

$$\begin{aligned}
 &= -7/82 + 13/0.4 \\
 &= +5/22 \text{ joules/degree} \\
 &= \text{انتروپی تولید شده در اثر انبساط} \\
 &\text{برگشت ناپذیر بی دررو از حالت ۱ به ۳} \\
 &= \Delta S_{irr}
 \end{aligned}$$

در محاسبات فوق مسیر تحول در حقیقت شامل یک تغییر دمای برگشت پذیر در حجم ثابت و بدنبال آن یک تغییر حجم برگشت پذیر در دمای ثابت است که در شکل ۸-۳ با مسیر ۳ → ۴ → ۱ نشان داده شده است.

برای مرحله ۱ → ۴

$$\Delta S_{(1 \rightarrow 4)} = \int_1^4 \frac{\delta q_v}{T} = nc_v \ln \left(\frac{T_4}{T_1} \right) = nc_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

و برای مرحله ۴ → ۳ چون T ثابت است $\Delta U = 0$ و لذا:

$$\delta w = \delta q = PdV = \frac{nRTdV}{V} = nRT \ln V$$

و لذا

$$\Delta S_{(4 \rightarrow 3)} = \int_4^3 \frac{\delta q}{T} = \int_4^3 nRd \ln V = nR \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = nR \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right)$$

بنابراین

$$\Delta S_{(1 \rightarrow 4)} + \Delta S_{(4 \rightarrow 3)} = \Delta S_{(1 \rightarrow 3)}$$

ملاحظه می شود که به همان نتیجه معادله (۱۵-۳) رسیدیم.

با استفاده از معادله (۱۵-۳) برای یک مول گاز می توان نوشت:

$$S_2 - S_1 = c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$e^{(S_2 - S_1)} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{c_v} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R$$

$$\begin{aligned}\exp\left(\frac{S_2 - S_1}{c_v}\right) &= \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/c_v} \\ &= \left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right) \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \\ &= \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}\end{aligned}$$

$$P_1 V_1^\gamma e^{-S_1/c_v} = P_2 V_2^\gamma e^{-S_2/c_v} \quad (3-16)$$

یک مورد خاص از تغییر حالت $1 \rightarrow 2$ ، تحول برگشت پذیر و بی دررو است که در آن $S_1 = S_2$ ، و در این مورد خاص معادله (3-16) به صورت معادله (2-9) درمی آید. معادله (3-16) نشان می دهد که چنانچه در فرآیند $1 \rightarrow 2$ ، انبساط بی دررو از P_1 به P_2 به صورت برگشت ناپذیر انجام شود، چون $S_2 > S_1$ ، لذا حجم نهایی سیستم (و در نتیجه دمای نهایی سیستم) نسبت به حالتی که انبساط از P_1 به P_2 به صورت برگشت پذیر بی دررو انجام شود، بیشتر خواهد بود.

استخراج معادله (3-15) با استفاده از روابط ماکسول (که در فصل 5 معرفی خواهد شد) امکان پذیر گردید. بدون استفاده از روابط ماکسول نیز می توان مقدار $\Delta S_{(1 \rightarrow 2)} = \Delta S_{irr}$ را با در نظر گرفتن مسیرهای مناسب روی شکل (3-8) محاسبه نمود. ساده ترین مسیر عبارت است از مسیر $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. چون $S_1 = S_2$ ، پس:

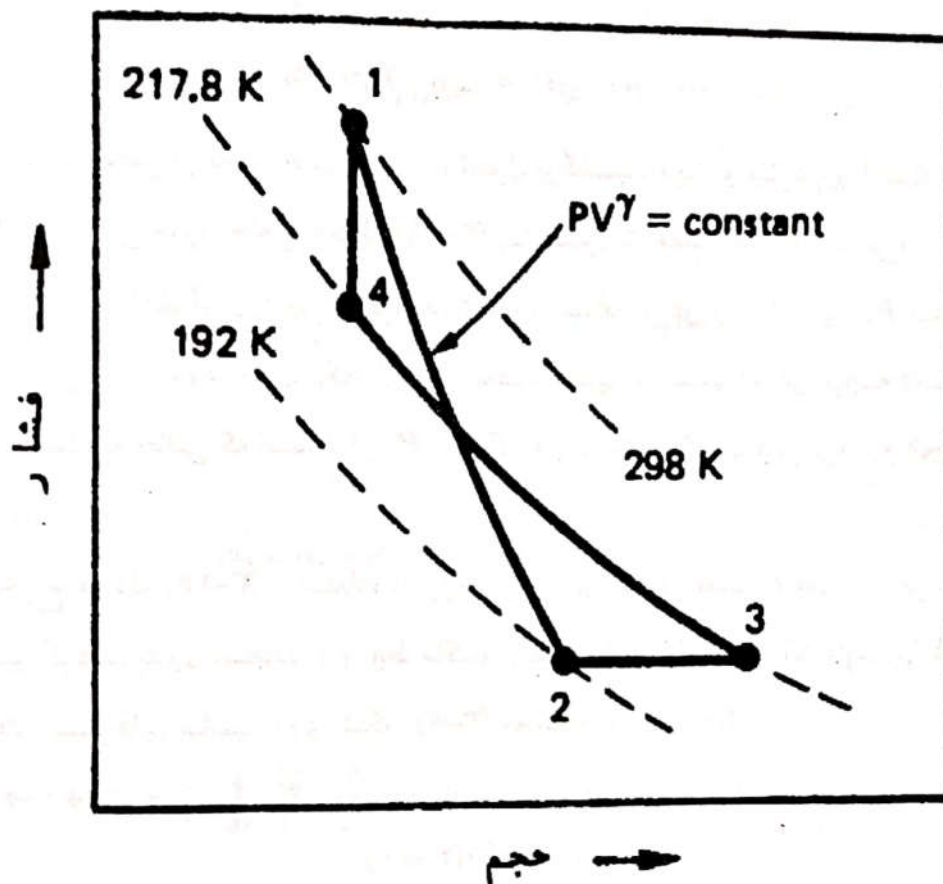
$$\Delta S_{(1 \rightarrow 2)} = \Delta S_{(2 \rightarrow 3)}$$

برای فرآیند $2 \rightarrow 3$ که با فشار ثابت انجام شده است:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_2^3 \frac{\delta q_p}{T} = \int_2^3 \frac{nc_p}{T} dT = nc_p \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) \\ &= 2 \times 2/5 \times 8/3144 \times \ln\left(\frac{217/8}{192}\right) \\ &= 5/22 \text{ joules/degree} \\ &= \Delta S_{irr}\end{aligned}$$

بررسی ها نشان می دهند که هرچه انبساط بی دررو، برگشت ناپذیرتر باشد، کار کمتری انجام می شود و دمای نهایی بیشتر است و ΔS_{irr} بزرگتر است. در مسائلی مشابه مسئله فوق یعنی

پس از یک انبساط برگشتناپذیر بی‌دررو از یک حالت مشخص اولیه به یک فشار نهایی معلوم، بدون اطلاع از میزان کار انجام شده نمی‌توان حالت نهایی سیستم را مشخص نمود.



شکل (۸-۳)

مثال ۲:

دمای تعادلی ذوب و انجماد سرب در فشار یک اتمسفر، ۶۰۰ درجه کلوین است، و در این دما گرمای نهان ذوب سرب ۴۸۱۰ ژول بر مول است. چنانچه یک مول سرب مذاب که تا

۵۹۰K سرد شده است (بدون اینکه منجمد شود) به طور خودبخود در این دما و فشار یک اتمسفر منجمد شود، انتروپی تولید شده را محاسبه کنید. ظرفیت گرمایی مولی سرب مذاب و سرب جامد در فشار ثابت به صورت تابعی از دما به فرم زیر می باشد:

$$c_p(l) = c_p(\text{مذاب}) = 32/4 - 3/1 \times 10^{-3} T \quad \text{ژول بر درجه}$$

$$c_p(s) = c_p(\text{جامد}) = 23/6 + 9/75 \times 10^{-3} T \quad \text{ژول بر درجه}$$

حل:

انتروپی آفریده شده در اثر فرآیند انجماد برگشت ناپذیر سرب برابر است با جمع جبری تغییر انتروپی سرب و تغییر انتروپی منبع گرمایی (با دمای ثابت ۵۹۰K) در اثر فرآیند فوق. ابتدا می بایست اختلاف بین انتروپی یک مول سرب جامد در دمای ۵۹۰K و فشار یک اتمسفر، و انتروپی یک مول سرب مذاب در دمای ۵۹۰K و فشار یک اتمسفر را محاسبه کنیم.

با توجه به شکل ۳-۹ مسیر ad را می توان به مسیرهای $ab+bc+cd$ تبدیل نمود. در آن صورت:

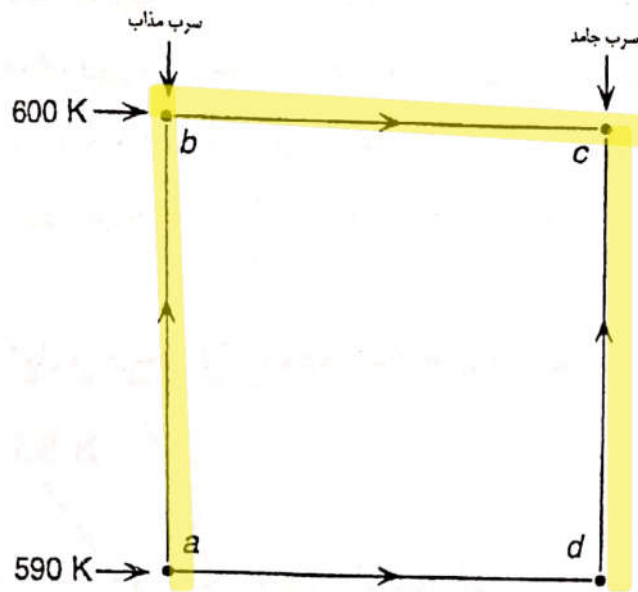
مرحله $a \rightarrow b$: یک مول سرب مذاب به طور برگشت پذیر از ۵۹۰ تا ۶۰۰K گرم می شود (در فشار یک اتمسفر)

مرحله $b \rightarrow c$: یک مول سرب مذاب در دمای ۶۰۰K به طور برگشت پذیر منجمد می شود (دمای تعادلی ذوب و انجماد تنها دمایی است که تحول ذوب یا انجماد در آن به صورت برگشت پذیر می تواند انجام شود).

مرحله $c \rightarrow d$: یک مول سرب جامد به طور برگشت پذیر از دمای ۶۰۰ تا ۵۹۰K سرد می شود (در فشار یک اتمسفر). چون انتروپی یک تابع حالت است:

$$\Delta S_{(a \rightarrow d)} = \Delta S_{(a \rightarrow b)} + \Delta S_{(b \rightarrow c)} + \Delta S_{(c \rightarrow d)}$$

حال تغییر انتروپی را در هر یک از مسیرهای فوق محاسبه می کنیم.



شکل (۳-۹)

 در مرحله $a \rightarrow b$

$$\Delta S_{(a \rightarrow b)} = \int_a^b \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_a^b \frac{\delta q_p}{T} = \int_{590}^{600} \frac{nc_p(l)dT}{T} = \int_{590}^{600} \left[\frac{32/4}{T} - 3/1 \times 10^{-2} \right] dT$$

$$= 32/4 \times \ln \frac{600}{590} - 3/1 \times 10^{-2} \times (600 - 590) = +0.514 \text{ ژول بر درجه}$$

 در مرحله $b \rightarrow c$

$$\Delta S_{(b \rightarrow c)} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{q_p}{T} = \frac{a}{b}$$

 گرمای نهان انجماد a

 دمای انجماد b

$$= -\frac{4810}{600} = -8.017 \text{ ژول بر درجه}$$

 در مرحله $c \rightarrow d$

$$\Delta S_{(c \rightarrow d)} = \int_c^d \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_c^d \frac{\delta q_p}{T} = \int_{600}^{590} \frac{nc_p(s)dT}{T}$$

$$= \int_{600}^{590} \left[\frac{23/6}{T} + 9/75 \times 10^{-2} \right] dT$$

$$= 23/6 \times \ln \frac{590}{600} + 9/75 \times 10^{-3} (590 - 600)$$

$$= -0.494 \text{ ژول بر درجه}$$

بنابراین:

$$\Delta S_{(a \rightarrow d)} = +0.514 - 8/0.17 - 0.494 = -7/997$$

برای محاسبه گرمای وارد شده به منبع حرارتی در دمای ثابت $590K$ با توجه به اینکه انتقال حرارت در فشار ثابت انجام شده می‌توان نوشت $q_p = \Delta H$ ، که در آن ΔH اختلاف انتالپی سیستم بین حالت d و حالت a می‌باشد. چون H نیز یک تابع حالت است:

$$\Delta H_{(a \rightarrow d)} = \Delta H_{(a \rightarrow b)} + \Delta H_{(b \rightarrow c)} + \Delta H_{(c \rightarrow d)}$$

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = \int_a^b n c_p dT = \int_{590}^{600} \left[23/6 - 3/1 \times 10^{-3} \right] dT$$

$$= 23/6 \times (600 - 590) - \frac{3/1 \times 10^{-3}}{2} (600^2 - 590^2)$$

$$= 3.6 \text{ joules}$$

$$\Delta H_{(b \rightarrow c)} = -481 \text{ joules}$$

$$\Delta H_{(c \rightarrow d)} = \int_c^d n c_p dT = \int_{600}^{590} \left[23/6 + 9/75 \times 10^{-3} \right] dT$$

$$= 23/6 \times (590 - 600) + \frac{9/75 \times 10^{-3}}{2} (590^2 - 600^2) = -294 \text{ joules}$$

بنابراین:

$$\Delta H_{(a \rightarrow d)} = -4799 \text{ ژول}$$

پس 4799 ژول گرما در دمای $590K$ وارد منبع حرارتی شده است. لذا:

$$\Delta S \text{ (منبع گرمایی)} = \frac{4799}{590} = 8/134 \text{ ژول بر درجه}$$

بنابراین انتروپی آفریده شده:

$$\Delta S_{irr} = -7/994 + 8/134 \text{ ژول بر درجه}$$

$$= 0.137$$

ملاحظه می‌شود که هرچه دمای سرب مذاب کمتر باشد، فرآیند انجماد برگشت‌ناپذیرتر است و انتروپی تولید شده بیشتر است.

مسایل

۳-۱. یک ماشین بخار که بین دو دمای ۱۵۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کند به مقدار ۱۰۰۰

ژول کار انجام داده است. حداقل گرمایی که می‌بایست از منبع حرارتی دریافت شود تا این مقدار کار تولید گردد چقدر است. کدامیک از دو اقدام زیر به مقدار بیشتری راندمان ماشین را افزایش می‌دهد.

a- افزایش دمای منبع تولید کننده حرارت (منبع گرم) به اندازه ΔT

b- کاهش دمای منبع دریافت‌کننده حرارت (منبع سرد) به اندازه ΔT

۳-۲. یک مول گاز ایده‌آل از حالت اولیه با فشار ۱۰ اتمسفر و دمای ۳۰۰ درجه کلوین، تحت تحولات زیر قرار می‌گیرد:

a- در دمای ثابت تا یک اتمسفر متراکم می‌شود.

b- به طور برگشت‌پذیر بی‌دررو تا یک اتمسفر متراکم می‌شود.

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

تغییر انتروپی گاز را در هر یک از فرآیندهای فوق محاسبه کنید.

۳-۳. یک مول گاز ایده‌آل طی مراحل پیوسته زیر متحول می‌شود:

a- از فشار یک اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به صورت انبساط آزاد به داخل خلا منبسط می‌شود تا حجم آن دو برابر شود.

b- سپس گاز در حجم ثابت تا ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود.

c- سپس گاز در دمای ثابت به طور برگشت‌پذیر منبسط می‌شود تا حجم آن مجدداً دو برابر شود.

d- عاقبت گاز به طور برگشت‌پذیر تا دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود.

مطلوبست محاسبه تغییرات انتروپی، انتالپی و انرژی داخلی و همچنین گرمای مبادله شده و کار انجام گرفته توسط گاز در کل فرآیند فوق.

۳-۴. مطلوبست محاسبه دمای نهایی و انتروپی تولید شده هرگاه ۱۵۰۰ گرم سرب با دمای ۱۰۰

درجه سانتی گراد را به داخل ۱۰۰ گرم آب با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد که به صورت بی دررو نگهداری می شود بیندازیم. ظرفیت گرمایی آب و سرب در فشار ثابت به ترتیب ۷۵/۴۴ و ۲۶۷ ژول بر درجه فرض می شود. جرم مولکولی آب و سرب به ترتیب ۱۸ و

$$\Delta S_T = \Delta S_{sy} + \Delta S_{su} = \Delta S_{H_2O} + \Delta H_{pb}$$

۳-۵. مطلوبست محاسبه افزایش انتروپی یک مول RbF هرگاه از ۳۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه کلوین گرم شود. گرمای نهان ذوب RbF ، در دمای تعادلی ذوب و انجماد آن، ۲۶۴۰۰ ژول بر مول است و ظرفیت گرمایی مولی RbF جامد و مذاب در فشار ثابت به صورت زیر داده می شود:

$$c_p = 33/2 + 38/5 \times 10^{-3} T + 5/0.6 \times 10^{-5} T^{-2} \quad \text{ژول بر درجه}$$

$$c_p = -47/2 + 3/49 \times 10^{-3} T + 1467 \times 10^{-5} T^{-2} \quad \text{ژول بر درجه}$$

$$10.48 K = \text{دمای تعادلی ذوب و انجماد}$$

۳-۶. یک ماشین حرارتی که به طور برگشت پذیر کار می کند، در یک دور کار خود مقداری گرما از یک منبع حرارتی با دمای بالا می گیرد (که در نتیجه دمای منبع کاهش می یابد) و به اندازه w کار انجام می دهد و سپس به یک منبع حرارتی با دمای پایین گرما پس می دهد (که در نتیجه دمای منبع سرد افزایش می یابد). چنانچه دو منبع حرارتی ابتدا در دمای T_1 و T_2 باشند و ظرفیت گرمایی آنها مستقل از دما بوده و برابر باشد با C_1 و C_2 ، دمای نهایی سیستم و حداکثر کاری که می توان از چنین سیستمی گرفت را محاسبه کنید.

۳-۷. یک مول گاز ایده آل تک اتمی بصورت ایزوبار و رورسیبل منبسط می شود و در طی این تحول گاز ۶۲/۳۶ ژول بر گرما جذب می کند و انتروپی آن $14/41 \text{ J/K}$ افزایش می یابد. دمای اولیه و دمای نهایی گاز را محاسبه کنید. یک مول از یک گاز ایده آل تک اتمی دیگر در اثر یک تحول ایزوترم رورسیبل منبسط می شود و حجم آن دو برابر می شود. در طی این تحول ۱۷۲۹ ژول کار انجام شده و انتروپی گاز $5/763 \text{ J/K}$ افزایش یافته است. دمای گاز را محاسبه کنید.

۳-۸. مطلوبست محاسبه تغییر انتالپی و انتروپی یک مول SiC وقتی دمای آن از $298K$ تا $1273K$ تغییر کند.

$$C_p = 50.79 + 1.79 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^{-6} T^2 + 8.2 \times 10^{-9} T^3 \text{ j/mole.K}$$

۳-۹. یک مول مس با دمای صفر درجه سلیسیوس با یک مول مس با دمای 100 درجه سلیسیوس با در تماس قرار می‌دهیم. دمای تعادلی سیستم را محاسبه کنید هرگاه مجموعه بصورت آدیاباتیک نگهداری شوند. چرا دمای تعادلی نصف مجموع دو دما نمی‌شود. در اثر تحول فوق چه مقدار گرما منتقل شده و چه مقدار انتروپی تولید شده است. ظرفیت گرمایی مس در فشار ثابت از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$C_p = 22.64 + 6.28 \times 10^{-3} T \text{ j/mole.K}$$