فصل اول ترمودینامیک

معادله حالت گاز

$PV = nRT$

- P: فشار (Pa) — $1atm = 10^5 Pa$
- V: حجم (m^3) — $1\,lit = 10^{-3} m^3$
- T: دمای مطلق (K) — $T = \theta + 273$
- R: ثابت عمومی گازها — $R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$
- n: تعداد مول گاز — $n = \frac{m}{M}$ ، $n = \frac{N}{N_a}$

m → جرم گاز ، M → جرم مولکولی گاز ، N → تعداد ذرات دستگاه ، N_a → عدد آووگادرو

☑ شرایط متعارفی: در فشار یک اتمسفر و دمای صفر درجه سلسیوس، حجم یک مول گاز برابر ۲۲٫۴ لیتر است.

دستگاه

$+\Delta U = Q + W$

- دریافت کار، تراکم: $W > 0$
- گرما بدهد: $Q < 0$
- انجام کار، انبساط: $W < 0$
- گرما بگیرد: $Q > 0$

☑ فرآیندهای ترمودینامیکی:

هم حجم

$V =$ ثابت

$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

$\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{\Delta T}{T_1}$

فقط گرما بین محیط و دستگاه مبادله می‌شود

$Q_V = nC_{MV}\Delta T$

n → تعداد مول ، ΔT → تغییر دما ، C_{MV} → ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت

C_{MV}:
- $\frac{3}{2}R$ (تک اتمی)
- $\frac{5}{2}R$ (دو اتمی)
- $\frac{7}{2}R$ (سه یا چند اتمی)

طی فرآیند حجم دستگاه ثابت:

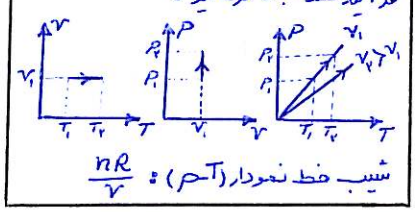
$W = 0$

هم حجم - تک اتمی: $\Delta U = Q = \frac{3}{2}nR\Delta T$

$nR\Delta T = V\Delta P$

$\Delta U = Q = \frac{3}{2}V\Delta P$

فرآیند هم حجم گرما گیر:



شیب خط نمودار (آهن): $\frac{nR}{V}$

بی دررو

دستگاه نسبت به محیط عایق بندی گرمایی می‌شود

$Q = 0$ (یا فرآیند سریع انجام می‌شود)

$\Delta U = Q + W$

$Q = 0 \rightsquigarrow \Delta U = W$

هم‌فشار

$Q = nC_{mp}\Delta T$

C_{mp} → ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت

$C_{mp} = C_{mv} + R$

C_{mp} → $\frac{5}{2}R$ (تک‌اتمی) ، $\frac{7}{2}R$ (دواتمی) ، $\frac{9}{2}R$ (سه یا چند اتمی)

کار روی دستگاه:

$W = -p\Delta V = -nR\Delta T$

هم‌فشار تک‌اتمی $\Delta U = Q + W$

$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T + (-p\Delta V)$

$p\Delta V = nR\Delta T$

$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}p\Delta V$

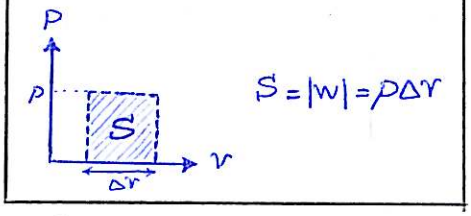
$\frac{\Delta U}{3} = \frac{Q}{5} = \frac{W}{-2}$

$|Q| > |\Delta U| > |W|$

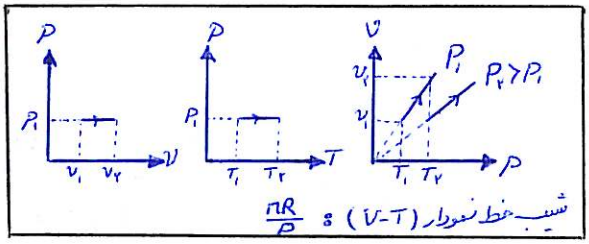
p = ثابت

$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

$\frac{\Delta V}{V_1} = \frac{\Delta T}{T_1}$

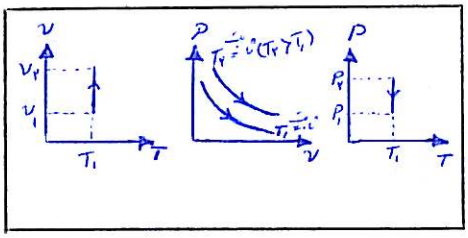


$S = |W| = p\Delta V$



شیب خط نمودار $(V-T)$: $\frac{nR}{p}$

هم‌دما

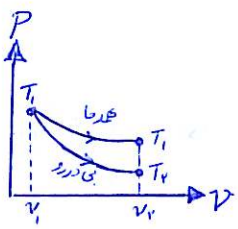


$\Delta U = Q + W$

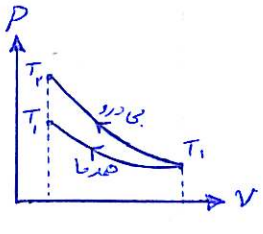
$\Delta U = 0 \rightarrow Q = -W$

دستگاه در مجاورت چشمه گرم ← دمای دستگاه ثابت ← $\Delta T = 0$ ← $\Delta U = 0$

☑ مقایسهٔ فرآیند بی‌دررو و هم‌دما:

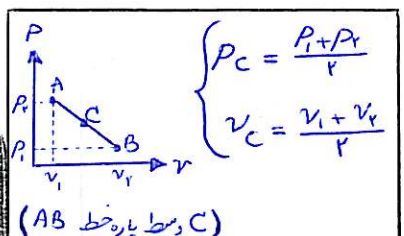


(انبساط بی‌دررو) ← $Q = 0$ ← $\Delta V > 0$ ، $W < 0$ ، $\Delta U < 0$ ، $\Delta T < 0$



(تراکم بی‌دررو) ← $Q = 0$ ← $\Delta V < 0$ ، $W > 0$ ، $\Delta U > 0$ ، $\Delta T > 0$

* تغییر انرژی درونی به نوع فرآیند بستگی ندارد و فقط به دمای ابتدا و انتها وابسته است ← $\Delta U \propto \Delta T$



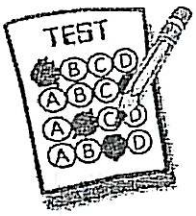
$P_C = \frac{P_1 + P_2}{2}$ ، $V_C = \frac{V_1 + V_2}{2}$

(C وسط پاره‌خط AB)

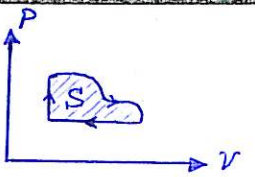
تک‌اتمی: $\frac{3}{2}R$ ، دواتمی: $\frac{5}{2}R$ ، سه یا چند اتمی: $\frac{7}{2}R$

$\Delta U = \frac{5}{2}R \cdot n\Delta T = \frac{5}{2}(P_2V_2 - P_1V_1)$ (دواتمی)

فرآیندهای غیرخاص



چرخهٔ ترمودینامیکی

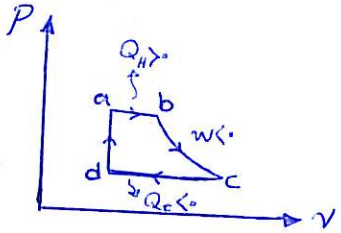


$\Delta U = 0$ $\quad Q = -W$ $\quad \Delta T = 0$

اگر جهت چرخه همسو با عقربه‌های ساعت باشد: $W = -S$

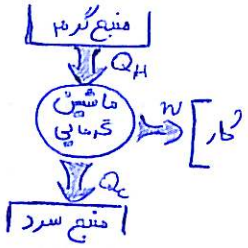
اگر جهت چرخه در خلاف عقربه‌های ساعت باشد: $W = +S$

ماشین گرمایی



۲ نوع است:
① برون سوز: ماشین بخار یا لوکوموتیو
② درون سوز: موتورهای بنزینی و دیزلی (اتومبیل)

ab (هم‌فشار) ← دستگاه گرمای Q_H را از چشمه می‌گیرد.
bc (بی‌دررو) ← دستگاه کار W را روی محیط انجام می‌دهد
cd (هم‌فشار) ← دستگاه گرمای Q_c را به چشمه می‌دهد.
da (هم‌حجم) ← فشار دستگاه به حالت اولیه برگشته می‌رود.

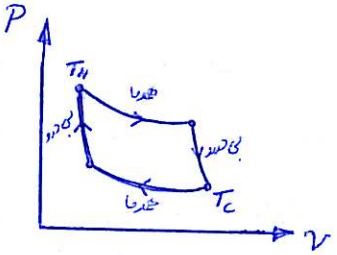


$$Q_H = |Q_c| + |W|$$

$$\eta = \frac{|W|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_H}$$

بازده ماشین گرمایی

چرخهٔ کارنو (حداکثر بازده ماشین گرمایی)



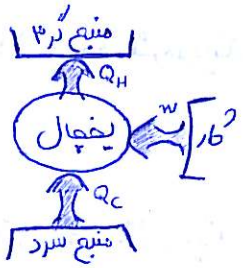
دو فرایند هم‌دما و دو فرایند بی‌دررو بین دو چشمهٔ گرم و سرد (T_H و T_C)

بازدهٔ چرخهٔ کارنو: $\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$ ، $\frac{|Q_c|}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$

هرچه فاصلهٔ T_C و T_H زیادتر شود بازده افزایش می‌یابد
(دمای چشمهٔ گرم افزایش یا دمای چشمهٔ سرد کاهش)

دمای چشمهٔ سرد و گرم به یک اندازه افزایش ← بازده کاهش
دمای چشمهٔ سرد و گرم به یک اندازه کاهش ← بازده افزایش

یخچال



برعکس ماشین گرمایی کار می‌کند ← توسط کاری به محیط روی دستگاه انجام می‌دهد، گرما را از جسم سرد شونده درون یخچال گرفته و به محیط بیرون (پشت یخچال) می‌دهد

$$|Q_H| = W + Q_c$$

ضریب عملکرد یخچال: $K = \frac{Q_c}{W}$

توان یخچال: $P = \frac{W}{t} \rightarrow W = P.t$

گرمای تلف شده در یخچال (Q_H): $Q_c = KW \xrightarrow{|Q_H| = Q_c + W} Q_H = (K+1)W = (K+1)P.t$

$W > 0$ و $Q_c > 0$ (گرمای گرفته شده از جسم سرد)
$Q_H < 0$ (گرمای داده شده به محیط)

تعاریف و نکات مهم

انواع کمیت‌ها

① کمیت‌های میکروسکوپیک: کمیت‌هایی نظیر سرعت، مکان، شتاب هر ذره و نیروی بین ذره‌ها که وضعیت تک‌تک ذره‌های سازنده‌ی یک ماده را توصیف می‌کند.

② کمیت‌های ماکروسکوپیک: کمیت‌هایی نظیر فشار، حجم، دما و گرما که وضعیت ماده را در مقیاس بزرگ توصیف می‌کند و به جزئیات رفتار تک‌تک ذرات کاری ندارد.

⊕ **دستگاه و محیط:** در ترمودینامیک ماده‌ای خاص که تغییرات کمیت‌های مربوط به آن را بررسی می‌کنیم، **دستگاه** و هرچه اطراف دستگاه که می‌تواند با آن انرژی مبادله کند **محیط** می‌نامیم.

⊕ **معادله حالت:** رابطه بین متغیرهای ترمودینامیکی

⊕ **فرآیند ترمودینامیکی:** هنگامی که دستگاه از یک حالت به حالت دیگر رود، یک فرآیند ترمودینامیکی انجام شده است.

⊕ **منبع گرما:** جسمی است که اگر گرما از دست بدهد یا بگیرد، دمای آن به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر نکند.

⊕ **انرژی درونی:** به مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل ذرات تشکیل دهنده‌ی دستگاه، انرژی درونی می‌گویند.

* انرژی درونی به تعداد مول (n) و دمای مطلق (T) بستگی دارد ولی تغییرات انرژی درونی یک دستگاه فقط به تغییرات دمای آن بستگی دارد.

⊕ **گرمای ویژه یک گاز در حجم ثابت:** مقدار گرمایی که در حجم ثابت به یکای جرم آن داده می‌شود تا دمای آن یک کلوین بالا رود.

⊕ **ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت (C_V):** مقدار گرمایی که در حجم ثابت به یک مول از یک گاز داده می‌شود تا دمای آن یک کلوین بالا رود.

⊕ **گرمای ویژه یک گاز در فشار ثابت:** مقدار گرمایی که در فشار ثابت به یکای جرم آن داده می‌شود تا دمای آن یک کلوین بالا رود.

⊕ **ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت (C_P):** مقدار گرمایی که در فشار ثابت به یک مول از یک گاز داده می‌شود تا دمای آن یک کلوین بالا رود.

⊕ **چرخه:** فرآیندی که در طول آن دستگاه پس از طی چند فرآیند به حالت اولیه خود برمی‌گردد.

⊕ **قانون اول ترمودینامیک:** اگر دستگاه در فرآیندی، گرمای Q را بگیرد و کار W بروی آن انجام شود، تغییر انرژی درونی آن برابر

رابطه روبرو است: $\Delta U = Q + W$

⊕ **قانون دوم ترمودینامیک (به بیان ماشین گرمایی):** ممکن نیست دستگاه چرخه‌ای را بپیماید که در حین آن مقداری گرما از منبع گرم جذب و تمام آن را به کار تبدیل کند (به بیان دیگر دستگاه گرمای Q_H را از یک منبع گرم می‌گیرد مقداری از آن را به $|W|$ تبدیل می‌کند و بقیه ($|Q_L|$) را به یک منبع سرد می‌دهد.)

⊕ **قانون دوم ترمودینامیک (به بیان یخچالی):** هیچ گاه گرما به خودی خود از جسم سرد به جسم گرم انتقال نمی‌یابد. بنابراین اگر در یک یخچال $W=0$ و $|Q_H| = Q_C$ باشد، قانون دوم ترمودینامیک به بیان یخچالی نقض می‌شود.

* با باز گذاشتن در یخچال نمی‌توان آشپزخانه را خنک کرد زیرا گرمایی که در یخچال باز است، موتور یخچال برای خنک کردن محتویات درون یخچال و فضای اتاق باید کار بیشتری انجام دهد، لذا طبق قانون اول ترمودینامیک ($|Q_H| = W + Q_C$) گرمای بیشتری به فضای آشپزخانه می‌دهد.

* وجود پرز روی بدنه داخلی محفظه‌ی یخ‌ساز یخچال، مانند یک لایه عایق گرما است.