

دوره ترمودینامیک آماری - دکتر محمد ادری

موضوع در این درس به ترمودینامیک آماری و مهندسی فزیک است

قسمت اول ترمودینامیک مولکولی یا "statistical thermodynamic" پایه مابین ترمودینامیک آماری است

در فزیک بررسی کنیم که آیا نتایج حاصل از ترمودینامیک آماری، نتایج حاصل از ترمودینامیک ماکروسکوپی را تأیید می کند یا نه

در فضاها و داده های خیلی کم معنی است به بولست لاین سیستم شگفت کنیم. در نتیجه از ترمودینامیک آماری استفاده می کنیم

pure substance: ماده خالص ماده است که در هر فاز، ساختار مولکولی (مبدا) ثابت دارد.
 single system: سیستم بی نظری خارجی (مانند ذرات) را در نظر می گیریم فقط فشار را به عنوان یک
 generalized force: در نظر می گیریم

در این ترمودینامیک، فزیک مواد غیر خالص را بررسی کرده و نیروهای خارجی و generalized را در نظر می گیریم. مثلاً در آب شیرین این آب - نمک داریم. در بویورها هم مواد ناخالص است.

فاز (شیمیایی) + مکانیک + فیزیک = تعادل
 تعادل شیمیایی به معنای واقعی (تشریحی) + تعادل باز = تعادل شیمیایی
 statistical thermodynamic: بررسی مباحث نوشته شده تا برسد.

کتاب داریم: Quantum Mechanics, Classical Thermodynamic, Probability

ترمودینامیک آماری می تواند روابط دیگری هم چون تقاضی هم به کمک کند

انواع مختلفی از انرژی داریم.

1 Intermolecular Pot. energy

میدان انرژی که ذرات در فضا دارند، در آن انرژی پتانسیل بین مولکولی است.
 این نیرو تا میزان خاصی جاذبه است و اگر بیشتر از این میزان شود، رابطه فاصله می شود.
 سرعت صوت مولکول های هوای اتاق ← 370 - 380 m/s

Subject:

Year: Month: Date: ()

در ماده را با ذرات آن در نظر بگیریم، فاصله ذرات آنقدر زیاد است که هیچ زدهای همسوز ذرات دیگر را حس نمی کند و می توان از انرژی پتانسیل بین آن ها صرف نظر نمود.
علاوه بر این فاصله بین ذرات آنقدر زیاد است که صرف نظر می کنیم.

2. Translational Energy

انرژی که ذرات در حال حرکت باشد (انرژی جنبشی ذرات)

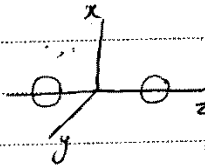
3. Electronic energy

بر اساس تقسیم بر نمود:

1. Orbital angular Momentum of electron about the nucleus.

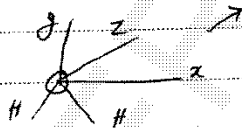
2. angular Momentum of electron spinning about their axes.

4. Rotational energy



در این مولکول حول مرکز جرم می چرخد در این حالت به علت شعاع کم اتم، انرژی ناچیزه می چرخد خواصی را دست.

5. Vibrational energy



نیروی که اتم ها را در مولکول بهم وصل می کند، صلب نیست پس انواع موجهای ارتعاشی را می تواند داشته باشد.



rigid rotator and harmonic oscillator ← ساده ساز اول

(فاصله ثابت بوده و نیروی کشش از مرکز می آید)

هر کدام از موارد را به صورت ψ را سیستم دینامیک در نظر می گیریم و از جمع آنها استفاده می کنیم.

بر هر سطحی آنچه که ما به حال هر سیس موره ایم به صورت هامو سوبب بوده ولی در این محبت به دید میوه میگوین پرواخته می شود
 مهم ترین نتیجه چاه در کسین مولکول ، دسیاه ای است که از مکاتب کو انتوم آمده به انرژی به صورت پیوسته نیست بعد چنانی است
 همین باران سواد داریم که می تواند ایم ، مولکول ، فوتون ، الکترون و ... باشد . مثلا در ششع ذرات فوتون است ، رفتار کار در داخل
 اتاق ، مولکول های هوا است
 پس از دید چاه میوه میگوین ذرات میوه و انرژی چنانی است ، این ذرات در چاه های قرار گرفته ، مقابب با آن چاه چاه ، مقدار انرژی
 تعیین می شود .
 این ار ساده ترین انواع انرژی در معنی شد ، انرژی جنبشی است (Translational energy)

رابطه زیر را بدون اثبات در نظر می گیریم :

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8m v^2/3} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

این رابطه برای انرژی (Translational energy) را نشان می دهد ، در این رابطه :

h : ثابت پلانک

m : می تواند ایم ، مولکول ، فوتون و ... باشد → حجم ذره /

v : چگالی کمزده بر آن حرکت می کنند

$k_x, k_y, k_z \rightarrow$ Quantum numbers = 1, 2, 3, ... (Quantum states)

در واقع با مقدار این k_x, k_y, k_z می توان انرژی ترازها را بدست آورد .
 در صورت داشتن یک حجم معین و یک ذره معین ، با ترازهای در این رابطه ترازها انرژی میخایب مقدار دارد ، چون مقدار مستوری
 برای k_x, k_y, k_z قابل تعریف است ، در ضمن حجم سیستم از جمله پارامترهای تاثیرگذار در این رابطه است .
 علاوه بر انرژی ترازها ، انرژی سیستم هم قابل تعریف است .
 هم است که ذرات چگونه بردهی ترازهای انرژی قرار می گیرند ، با قرار گرفتن ذرات در چاه ها و ترازها انرژی سیستم از
 این رابطه بدست می آید :

$$U = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

! ذرات با قرار گرفتن در ترازها انرژی ، انرژی را از آن جند می تلف ، این تراز بدون ذره ایتمی ندارد .
 در واقع این رابطه نحوه محاسب میوه میگوین انرژی داخلی را بیان می کند .

اعداد کوانتومی سطح انرژی را تعیین می کنند ، بهترین سطح انرژی 111 است .

211, 121, 112

تجزیه این اعداد کوانتومی هستند که میزان انرژی بستایی را می دهند مثل
 ترکیب اعداد کوانتومی که سطح انرژی معینی را اشغال می دهند به عنوان "Degeneracy" شناخته می شوند .
 عدت این اعداد در حلقه های مختلف است ، مثلا در این حالت 111 و 121 و 211 و ...
 ✓ پس می توان نتیجه گرفت که Translational energy ، Degeneracy هستند .

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

شکل از $nondegeneracy$: در صورتی که در حالتی که k_x, k_y, k_z و k با سیستم k_i^2 در این صورت ترکیب نمی تواند انرژی یکسانی را برساند این $nondegeneracy$ است، به همین صورت $vibration$

به نوعی می توان پیوستگی انرژی را برای انرژی سیستم در نظر گرفت، چون تعداد درجات آزادی در هر یک از این درجات اعلا کل تر است و در این سیستم انواع دیگری از انرژی را هم دارد (در حالتی که قبل مطرح شد)

در قدم بعدی باید دید درجات آزادی در درجات انرژی توزیع می شوند، برای این منظور مثال زیر در نظر می گیریم:

$z_j \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix}$	$N = 4$
	A
	B
	C

فرض می کنیم 4 سطح انرژی و 4 ذره داریم که با هم در حالتی با هم اند، بعداً خواهیم دید که درجات آزادی قابل تشخیص یا غیر قابل تشخیص باشد و در واقع طبق مطالب قابل نامگذاری هستند. این در مطالب به درجات قابل تشخیص.

در کوانتوم به درجات غیر قابل تشخیص و در این قابل تشخیص.

موضوع بعدی: به ازای هر مرکز، چه تعداد درجه آزادی می تواند (در این شرط مناسب بودن شرایط) به منظور مناسب بودن شرایط یعنی برقراری روابط زیر:

$$N = \sum_j N_j \rightarrow \text{توان پیوستگی جسم}$$

$$U = \sum_j z_j N_j \rightarrow \text{انرژی داخلی}$$

در واقع توزیع حالتی قابل قبول است که این دو شرط را داشته باشد! در صورتی که این دو رابطه برای توزیع برقرار باشد، این توزیع یک $macrostate$ سیستم است: در این مثال:

Energy Level	macro I	$N = 4$
3	1	$U = 3$
2	0	
1	0	
0	3	

در این ترتیب برای این سیستم با این شرایط، تعداد حالتها محدود و برابر با 3 است.

macro II	macro III	توضیح
0	0	می بینیم که در اینجا قابل تشخیص بودن درجات تأثیری ندارد و بعداً خواهیم دید که می تواند تأثیرگذار باشد، این تنوع ها را در مثال $microstate$ می نامند.
1	0	
1	3	در واقع هر $macrostate$ خرد شامل بعدی $microstate$ خواهد بود.
2	1	

Subject:

Year:

Month:

Date:

(3)

macro I	macro II	macro III
A_0, B_0, C_0, D_0	A_0, B_0, C_1, D_2	A_0, B_1, C_1, D_1
A_0, B_0, D_0, C_3	A_0, B_0, D_1, C_2	B_0, A_1, C_1, D_1
A_0, C_0, D_0, B_3	A_0, C_0, B_1, D_2	C_0, A_1, B_1, D_1
B_0, C_0, D_0, A_3	A_0, D_0, B_1, C_2	D_0, A_1, B_1, C_1
$w_I = 4$	A_0, D_0, B_1, B_2	$w_{III} = 4$
	B_0, C_0, A_1, D_2	
	B_0, C_0, D_1, A_2	
	B_0, D_0, A_1, C_2	
	B_0, D_0, C_1, A_2	
	C_0, D_0, A_1, B_2	
	C_0, D_0, B_1, A_2	
	$w_{II} = 12$	

در اینجا چون تعداد هم بود امکان جابجایی وجود داشت.

حال اگر سیستم مورد نظر در حالت تعادل ترمودینامیکی باشد، تمام ماکرو اتفاق منصفه
تعداد جابجاییها در حالت 2 بیشتر است، پس امکان تعادل در ماکرو II بیشتر است.
تعداد microstate امکان تعادل ترمودینامیکی را بیان می کنند.
از نظر احتمال ریاضی هم داریم: (تعداد 1)

پس از نظر ریاضی هم ماکرو II بیشترین احتمال را دارد.

$$P_I = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}, \quad P_{II} = \frac{12}{20} = \frac{3}{5}, \quad P_{III} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}$$

نکته: تفاوت بار دینامی واقعی اول که در تعداد ذرات است و نکته دیگری اینست که هر یک از انرژی قابل استفاده و فعال نیست. مثلا در اینجا اگر $w = 4$ داشته باشیم یا بیشتر، کارایی فلاتت خواهد بود. از طرفی در دینامی واقعی مجموعه های انرژی های مختلف انرژی داریم، در صورتی که در این مثال فقط یک نوع انرژی مطرح بود.

بدقت اینست که با روابط ریاضی هم امکان بدست آوردن تعداد میکرو حالت هست، مثلا در اینجا:

$$w_I = \frac{4!}{3!1!0!1!} = 4, \quad w_{II} = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12, \quad w_{III} = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4$$

در این مثال ترازها انرژی non Degeneracy فرض کنند.

حال اگر ترازها ترمولین برانگشت، ترازها انرژی را Degeneracy در نظر بگیریم.

Subject:

Year: Month: Date: ()

در $macrostate$ تأثیری ندارد ولی در تعداد $microstate$ تأثیر زیادی دارد.

ϵ_j	0	g_j	3
	1		3
	2		4
	3		4

تعدادها انرژی \rightarrow \square \square \square \square
31 32 33 34

دسته بندی انرژی

تعداد انرژی 3 است پس همگام 3 شروع می شود و به همین صورت برای سایر حالات:

ϵ_j	0	g_j	3	\square	\square	\square	\rightarrow
	1		3	\square	\square	\square	\rightarrow
	2		4	\square	\square	\square	\rightarrow
	3		4	\square	\square	\square	\rightarrow

01 02 03
11 12 13
21 22 23 24
31 32 33 34

یعنی هر دو حالت در سطح انرژی 0
حالت 01 و 02 حالت 03
سطح انرژی 1 در حالت 11 و 12 و 13
سطح انرژی 2 در حالت 21 و 22 و 23 و 24
حالت 31 و 32 و 33 و 34

در این حالت به هر حالت انرژی 0

دو حالت انرژی 1 و سه حالت انرژی 2

حال برای مشخص کردن تعداد $microstate$:

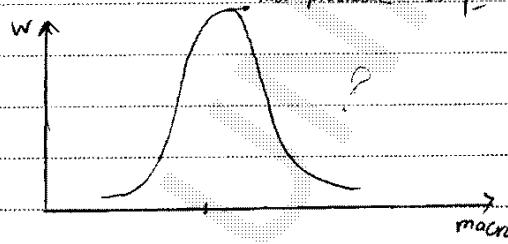
I $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$
تعداد کل $w_I = 4 \times 108 = 432$

II $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$
 $w_{II} = 12 \times 108 = 1296$

III $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$
 $w_{III} = 4 \times 81 = 324$

degeneracy: به عبارتی تعداد تکرارها را افزایش می دهد.

نقطه: تعداد جایگاهها معمولاً بیشتر از تعداد ذرات است و این طور نیست که ذرات همه جایگاهها را پر کنند. تعداد ذرات انرژی 0 $\epsilon_j = 0$ بیشتر از ذرات انرژی 1 است. $macrostate$ پرتر است نسبت به $microstate$ پرتر است.



مقدار زیر را در نظر بگیریم:
مقدار w
مقدار $macro$

دلیل سمت راست اینها این است که می توانیم مسائل واقعی را حل کنیم و تعداد w را برای $macro$ most probable بدانیم. در تقریب کارگامی زیادی انجام شده که ما از نتایج آن استفاده می کنیم.

« molecule models »

این مدل‌ها بر 2 پایه مکانیک آماری و مکانیک کوانتوم توسعه پیدا کرده‌اند و این مدل‌ها از این قرارند:

دسته بندی و دسته بندی

از مکانیک آماری استفاده می‌کنند و مانند مدل‌های کلاسیک از ذرات قابل تشخیص اند و هر تعداد ذره بر روی پیرامون قرار می‌گیرد. Boltzmann

مدل‌های مدل: تعداد معین است هر چند در مدل در سگه قبل به برای I macro :

$$\sqrt{W} = N! \prod_j \left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

$$W_I = N! \left(\frac{g_0^{N_0}}{N_0!} \right) \left(\frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \right) \left(\frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \right) \left(\frac{g_3^{N_3}}{N_3!} \right) =$$

$$4! \left(\frac{3^3}{3!} \right) \left(\frac{3^0}{0!} \right) \left(\frac{4^0}{0!} \right) \left(\frac{4^1}{1!} \right) = 432$$

در مدل‌هایی که بر اساس مکانیک کوانتوم هستند ذرات غیر قابل تشخیص و شرط دوم در حالت است.

Fermi-Dirac statistics

مدل‌های مدل: ذرات غیر قابل تشخیص و هر ذره به ازای هر وضعیت کوانتوم به معنی یک ذره به ازای یک تک‌گاز است! با توجه به این مدل:

$$\sqrt{W_{FD}} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!}$$

Bose-Einstein statistics

ذرات غیر قابل تشخیص و هر تعداد ذره بر روی وضعیت کوانتومی امکان پذیر است. در این مدل:

$$\sqrt{W_{BE}} = \prod_j \left[\frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} \right]$$

حال سؤال این است که کدام مدل معتبر است؟

در برخی حالات نتایج با هر سه روش یکسان است مانند گاز ایده‌آل (که در متن است) ولی در بیشتر موارد نتایج کاملاً متفاوت است.
 هر کدام در این statistics ها خصوصیات متفاوتی را در خود دارند و این تشخیص روش مناسب هم است.
 Boltzmann

Boltzmann

Fermi-Dirac

در تفسیر این پدیده‌ها به کار داریم - جریان استرومن روانه ، هدایت حرارتی ، هدایت الکتریکی -

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

در تمام بعد توزیع و صفت توزیع و صفت توزیع با به عبارتی w, μ, p را بدست آوریم: w, μ, p را بدست آوریم: w, μ, p را بدست آوریم:

فرض می کنیم سیستم در حالت داخل این سیستم است:



$$N = \sum_j N_j, \quad U = \sum_j N_j \epsilon_j$$

این روابط برقرار هستند.

$$w = \frac{N!}{\prod_j N_j!} R \left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

ابتدا از Boltzmann statistic شروع می کنیم یعنی فرض می کنیم که:

در واقع باید w یا $\ln w$ را در شرط بالایی ارضا کند.

یکی از روش ها که در متن لاگرانژ است، ابتدا $\ln w$ این رابطه را می گیریم:

$$\ln w = \ln N! + \ln R \left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right) \rightarrow$$

$$\ln w = \ln N! + \sum_j (N_j \ln g_j - \ln N_j!)$$

می بینیم که رابطه ای داریم به صورت:

$$\text{stirling} \rightarrow \ln N! = N \ln N - N \rightarrow N = \sum_j N_j$$

با قرار دادن در رابطه بالا:

$$\ln w = N \ln N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j)$$

به دنبال بهینه کردن $\ln w$ (max کردن) هستیم پس مشتق می گیریم \rightarrow

$$d \ln w = \sum_j (\ln g_j dN_j - \ln N_j dN_j - dN_j)$$

Degeneracy برای همبستگی در اینجا کافی نیست.

$$③ d \ln(w) = \sum_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) dN_j = 0$$

با ضرب α در رابطه 1 و ضرب β در رابطه 2 و جمع جبری روابط:

$$* \sum_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j \right) dN_j = 0 \rightarrow$$

برای تعادل تراکم

$$\text{در واقع داریم} \rightarrow N = \sum_j N_j \rightarrow dN = \sum_j dN_j = 0 \quad ①$$

$$U = \sum_j N_j \epsilon_j \rightarrow dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0 \quad ②$$

وقت کنیم در اینجا تنها راه در امکان تغییر در انرژی هست، تغییر حجم است که می توانیم این تغییر در مرکز انرژی بدویم.

رابطه 1 را در α و رابطه 2 را در β ضرب و ترکیب با رابطه 3 را به دست می آوریم.

رابطه 4 در واقع یک دستگاه معادله است که برای α و β و ϵ_j و $\ln \frac{g_j}{N_j}$ به کار می رود.

برای حل های بالاتر می توانیم در این مورد صفت که این رابطه صفاً غیر سودمند است:

$$\left(\ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j \right) = 0$$

چون در اینجا α و β مستقل از j است.

این در واقع برای $j=2$ منجر می شود و برای j ها بالاتر از این رابطه برقرار نیست.

Subject:

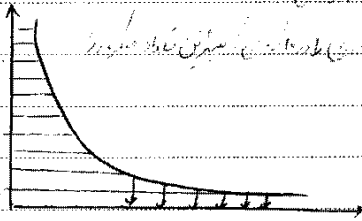
Year:

Month:

Date:

5

$$N_{j,m.p} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_j}$$



$\frac{N_j}{g_j}$ (تعداد ذره به ازای هر box)

این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم. این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم. این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

نقطه در مورد این است که Boltzmann's statistics برای ذرات کلاسیک در حالت $m.p$ قرار دارد. این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

$$N_{j,m.p} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_j}$$

Boltzmann statistics

$$N_{j,m.p} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j}}$$

Boltzmann

$$N_{j,m.p} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j} + 1}$$

Fermi-Dirac

$$N_{j,m.p} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j} - 1}$$

Bose-Einstein

در حالت خاصی که $g_j \gg 1$ و $e^{\alpha} \gg 1$ ، این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم. این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

$$W = \frac{1}{N!} \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

corrected Boltzmann

این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم. این رابطه را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

سیستمی با انرژی $U = 4100$ و $N = 3000$ ذرات را در نظر بگیرید. این ذرات را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

Degeneracy: $g_1 = g_2 = g_3 = g$. این ذرات را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

اگرچه این ذرات را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم. این ذرات را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

برای بررسی $m.p$ این ذرات را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم. این ذرات را می توانیم برای هر ذره ای که در حالت $m.p$ قرار دارد بنویسیم.

Subject:

Year: Month: Date: ()

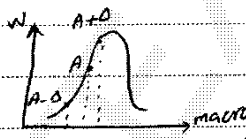
	A-Δ	A	A+Δ	حکما از A-Δ و A+Δ خردید
N ₁	1999	2000	2001	macrostate است، چون شرایط با دارد.
N ₂	902	900	898	برای بررسی M.P. بین حالت گفته شده، برای حالت
N ₃	99	100	101	که باید است و آوردیم و مقایسه کنیم.

$$W_A = N! \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} = 3000! \frac{g^{3000}}{2000! * 900! * 100!}$$

$$W_{A-\Delta} = \frac{3000! g^{3000}}{1999! 902! 99!}$$

$$W_{A+\Delta} = \frac{3000! g^{3000}}{2001! 898! 101!}$$

$$\frac{W_{A+\Delta}}{W_A} = 4 \quad , \quad \frac{W_{A-\Delta}}{W_A} = 0.246$$



معلوم است یعنی با این تعداد ذره کم کم تپید پیدا کند است.
 مستحق است که حالت A حالت M.P. نیست. قدم بعد بدست آوردن توزیع M.P. است. (بدست آوردیم خود)

چون خواهیم بینیم که چه اندازه ای از روابط بدست آمده می توان داشت:

$$N = \sum_j N_j = e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

این $e^{-\beta \epsilon_j}$ بررسی طیف انرژی تراکها انرژی داده است.
 بررسی هر تراک اگر Degeneracy آن تراک را $e^{-\beta \epsilon_j}$ ضرب کنیم مقدار فراوانی که در هر تراک قرار می آید آوری با Z نشان داده می شود:

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad \text{partition function} \rightarrow \text{قابل محاسب است}$$

به شرطی که β مستحق باشد که β را محبت فریبش معلوم باشد، Z را می توان بدست آورد.
 بدست شدن Z :

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} \Rightarrow N_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

به این ترتیب در رابطه مقابله می توانیم از N_j بدست آورد.

$$Z = Z(\beta, V)$$

در مورد Z : به نظر می رسد که تابعی است از:

Degeneracy جزء این از خواص داده است، قبلاً هم دیدیم که جمع حیزه ها با انرژی های نامبردار است.
 در این صورت:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{V,cte} = - \sum_j g_j \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

که ثابت باشد و ϵ_j هم ثابت است

Subject:

Year:

Month:

Date:

(6)

تبدیل داشتیم $U = \sum_{j=1}^N z_j \epsilon_j$ حال در صورتی که N را از رابطه بدست آمده جایگزین کنیم:

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N z_j \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j} \Rightarrow U = \frac{N}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

این رابطه مفید است. اولین قدم بدست آمدن رابطه برای خاصیت متوسط انرژی داخلی است (بدون است) در صورتی که هدف انتگرال از ترمودینامیک آماري باشد و برای بدست آوردن خواص از طریق روش میکرواسکپی

برای ترتیب هدف بدست آوردن این چنین رابطه برای حالت میکرواسکپی خواص است که لازم است آن بررسی با انتگرالهای تانیرندار شدن است که مانند β و z در رابطه U .

واجب فریبی ما در نظر گرفتن قوانین ترمودینامیکی و در رابطه جدید:

قانون اول: تبدیل داشتیم $dU = \delta Q - \delta W$ در رابطه جدید می خواهیم مساحت δQ و تفاوت ها پیدا کنیم:

هم تعداد ذرات بر روی ترازها هم مقدار ترازها همین است

$$U = \sum_{j=1}^N z_j \epsilon_j \Rightarrow dU = \sum_{j=1}^N z_j d\epsilon_j + \sum_{j=1}^N \epsilon_j dz_j$$

در مورد هم های این رابطه هم اول: تعداد ذرات بر روی هر تراز ثابت مانده و فقط ترازها انرژی به مقدار جدید shift شوند پس در این حالت می توانیم دلی انرژی تغییر می کند.

توزیع مجدد ذرات بر روی ترازها انرژی داریم در رابطه $dU = \delta Q - \delta W$ هم در هم داریم $\delta W = p dV$

هم اول ترمودینامیک آماري هم نشان از تغییر حجم دارد:

$$\delta W = p dV \rightarrow \delta W = p dV$$

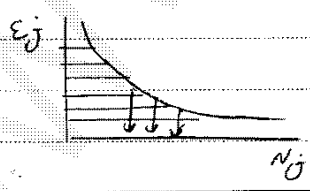
در واقع داریم:

$$\delta W = - \sum_{j=1}^N z_j \frac{d\epsilon_j}{dV} dV = - \sum_{j=1}^N z_j d\epsilon_j$$

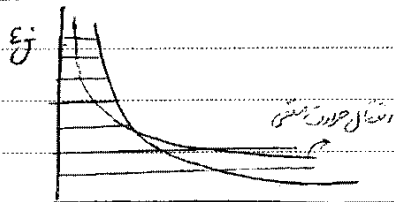
این روش رابطه که تعداد ذرات ثابت ولی انرژی متغیر باشد به همان طور درست پذیر است.

هم این ترتیب: توزیع مجدد ذرات بر روی ترازها انرژی = تبادل حرارت درست پذیر

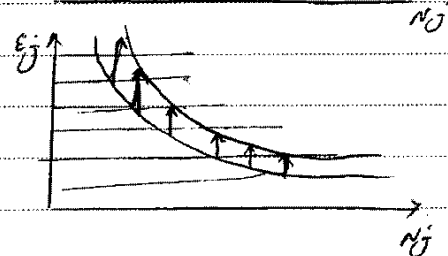
$$\delta Q = \sum_{j=1}^N z_j d\epsilon_j$$



فرض کنیم سیستم داریم در حال تبادل ترمودینامیکی: با توزیع مجدد ذرات در ترازهای انرژی مشخص، معنی در شرایط جدید به صورت زیر (صفر بعد) است.



تعداد ذرات روی هر تراز تغییر کرده است.
 در این حالت انتقال حرارت منفی است؛ چون ذرات در ترازها بالاتر قرار گرفته اند.
 بیشتر ذرات به ترازهای پایین تر رفته اند و از سیستم حرارت گرفته شده.



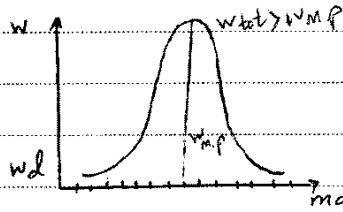
در این منفی و مثبت مقدار ذرات در هر تراز ثابت ولی توزیع انرژی بالا رفته. یعنی امپروون (کار گرفته) این کار منفی برکت پذیر لازم اول لا و س سیستم این کار منفی را در سیستم
 در این حالت انتقال حرارت مثبت است.
 در مورد انرژی:

w_A	w_B
s_A	s_B

$S = s_A + s_B$

در این مورد در هر تراز مقدار انرژی منفی است.
 انرژی یک خاصیت additive است یعنی مثلا در اصل زیر
 هر چه انرژی کمتر، اطلاعات در مورد آن بیشتر و برعکس.

حال بی فایده یک ارتباط بین انرژی و تعداد ذرات سیستم (عدد مورد هر چه کمتر باشد، اطلاعات بیشتر داریم) قبل از سیستم



$w_{total} = \sum w_d$

هر چه total است یک سیستم بیشتر، اطلاعات در مورد نحوه توزیع کمتر است و برعکس.

دنبال رابطه ای هستیم از ضمیمه این سیستم داشته باشیم، مثلا در اصل بالا
 انرژی جمع شود ولی
 بر این ترتیب رابطه به صورت \ln است:
 در ضمیمه رابطه اصل:

$S \propto \ln w_{total}$

$S = k \ln w_{total}$

ثابت بولتزمن: k
 این مفهوم با توان به سبب مقداریم (در اینجا انرژی و طول ندارند) ارتباط دارد.
 یعنی این رابطه به صورت جامع است.
 (مقاله ای در مورد کاربرد این رابطه در علوم مختلف پیدا کنیم)

در تمام بلد: در حالتی که سیستم تعدادی باشد $w_{macro} \sim \max$
 اما در یک سیستم واحد با تعداد زیاد، تعداد اوج در این فنوار بسیار زیاد بالا در نتیجه می توان گفت:
 $w_{total} \sim w_{m.p}$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(7)

مثلاً اگر $w_{m.p} = 8000$ و $w_{total} = 10000$ باشد و $shannon$ در رابطه $ln w_{total} = 11.513$ و $ln w_{m.p} = 11.28$ $\Rightarrow ln w_{total} \approx ln w_{m.p}$

این تفاوت در رابطه با تفاوت در رابطه $shannon$ است.

$$S = k \ln w_{m.p}$$

البته برای پذیرش این رابطه نیاز به شواهد بیشتری هست.

با این تعاریف آنتروپی (معنی در ترمودینامیک) پیدا می کنند به همین صورت قانون سوم ترمودینامیک از این رابطه قابل بیان است. در همه طولین طیف ذرات در این ترین سطح انرژی قرار دارند یعنی $w_{total} = 1$ پس طبق رابطه بالا $S = 0$ است.

در این حالت شواهد بیشتری برای رابطه $shannon$ از روی مورد بحث آن با داهیت تیرلی β هم آشنایی پیدا کنیم. محاسبات برای طرزبندی آن است از $corrected$ Boltzmann استفاده می شود:

$$w = \frac{z^N}{N!}$$

$$\ln w = \sum_j (\ln g_j^{N_j} - \ln N_j!) = \sum_j (\ln g_j^{N_j} - N_j \ln N_j + N_j)$$

$$\ln w = \sum_j N_j (\ln \frac{g_j}{N_j} + 1)$$

با فرض این که z ترمودینامیکی در این طیف نقطه نقطه در تعادل هست یعنی برکت پذیر است.

در این حالت با جایگذاری $\frac{z}{N_j}$ از رابطه $w_{m.p}$ داریم:

$$\ln w_{m.p} = \sum_j N_j (\ln (\frac{z}{N_j}) e^{\beta \epsilon_j} + 1)$$

$$\ln w_{m.p} = \ln (\frac{z}{N}) \sum_j N_j + \beta \sum_j N_j \epsilon_j + \sum_j N_j = N \ln (\frac{z}{N}) + \beta U + N$$

$$S = k \ln w_{m.p} = nk [\ln (\frac{z}{N}) + 1] + k\beta U$$

بر این ترتیب با داشتن β و توان S را بدست آورده به تعداد ذره، داهیت تیرلی β و γ را تراز انرژی را معلوم می کنند رابطه است.

$$ds = (\frac{\delta Q}{T})_{rev}$$

با توجه به قانون دوم برای فرآیند برکت پذیر داریم: به دنبال رابطه آن با داهیت تیرلی β هستیم.

$$ds = k (\frac{N}{z} dz + \beta dU + U d\beta)$$

با توجه به تعریف برکت آمده برای z :

$$z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \rightarrow dz = (-\beta) \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} d\epsilon_j - d\beta \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} = -\beta z d\epsilon - z d\beta$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

هم چنین با استفاده از روابط زیر و سپس قرار دادن آن در رابطه بالا:

$$N_j = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_j} \quad , \quad \frac{N}{Z} = e^{-\alpha}$$

$$\delta w_r = - \sum_j N_j d\epsilon_j \quad , \quad U = \sum_j N_j \epsilon_j$$

$$\frac{N}{Z} dz = -\beta \underbrace{\sum_j N_{j,m,p} d\epsilon_j}_{\delta w_r} - d\beta \underbrace{\sum_j N_{j,m,p} \epsilon_j}_U = \beta \delta w_r - U d\beta \Rightarrow$$

$$ds = k(\beta \delta w_r - U d\beta + \beta dU + U d\beta) = k(\beta \delta w_r + \beta dU) = k\beta(\delta w_r + dU)$$

$$\delta w_r + dU = \delta Q_r \Rightarrow ds = k\beta \delta Q_r$$

$$\left\{ \beta = \frac{1}{kT} \right\} \quad ds = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

بر این ترتیب نتایج حاصله میسر می آید و ما در نهایت به این نتیجه رسیدیم که β در واقع به نوبه خود همان دماست (در این ترتیب نتایج حاصله میسر می آید و ما در نهایت به این نتیجه رسیدیم که β در واقع به نوبه خود همان دماست)

به نظر می آید که این نتیجه نه تنها در این رابطه خاص بلکه در همه موارد مشابه نیز صادق است. این رابطه را می توان به عنوان یک اصل کلی در نظر گرفت. در این رابطه β همان دماست و δQ همان تغییر در انرژی است.

$$ds = k\beta (\delta w_r + dU)$$

در اینجا δw_r و dU را جایگزین می کنیم:

$$\delta w_r = p dV$$

$$dU = \frac{1}{k\beta} ds - p dV$$

این رابطه برای ترکیبات ثابت منطبق است. برای مواردی که در این رابطه β و p تغییر می کنند، فرآیند ترکیبات جدید حاصل شود (در این صورت):

$$dU = \frac{1}{k\beta} ds - p dV + \mu dN$$

dN : جزء جدید ایجاد شده یا به عبارتی تغییرات جزئی فرآیند (در فصل سوم بیشتر بررسی می شود)

در صورت انتقال جسم هم بین ترکیبات و جدا دارد. اگر از این رابطه در خواص intensive ثابت دما β و p و μ (استاندارد می کنیم):

$$pV = N\mu - U + \frac{1}{k\beta} S \quad \frac{1}{k\beta} S = A \rightarrow$$

$$A = U - \frac{1}{k\beta} S \quad \left(\text{if } \beta = \frac{1}{kT} : A = U - TS \right) \quad \text{(در این صورت تعریف می کنیم)}$$

$$\left\{ N\mu = pV + A \right\} \quad dA = dU - \frac{1}{k\beta} ds - S d\left(\frac{1}{k\beta}\right) \quad \text{حاصل می آید}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(8)

$$du = \frac{1}{k_B} ds - pdv + \mu dn \rightarrow da = -pdv + \mu dn - sd \left(\frac{1}{k_B} \right)$$

مثلاً داریم:

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right] + k_B U$$

می توان از رابطه da بیرونی برای پتانسیل شیمیایی μ بدست آورد:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, \beta, cte}$$

حال با جایگزینی S در رابطه A و ساده کردن آن:

$$A = -\frac{N}{\beta} \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right]$$

در این ترتیب A هم نسبت Z بدست آمد (تا به حال برای S و U و A بدست آمده)

حال می خواهیم پتانسیل شیمیایی μ را بر حسب Z بدست آوریم. از رابطه بدست آمده برای A مشتق می گیریم:

$$N\mu = N \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, \beta} = -\frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{Z}{N} \right) = A + \frac{N}{\beta} \Rightarrow \left(\mu = -\frac{kT}{1} \ln \left(\frac{Z}{N} \right) \right)$$

با مقایسه رابطه (μ) می توان به این نتیجه رسید $\mu = \frac{N}{\beta}$ $\beta = \frac{1}{kT}$ $\mu = \frac{N}{\beta}$ $\mu = \frac{N}{\beta}$

حال در شرایط سابق یعنی $\beta = \frac{1}{kT}$ یا بپذیریم، با در نظر گرفتن رابطه بدست آمده شبیه رابطه تازیدی ایده آل است. k در این رابطه Boltzmann constant است. از طرفی $k = \frac{R}{N_0}$ N_0 تعداد ذرات در مول ماده β جایگزینی در رابطه بالا:

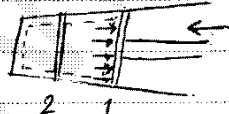
$$\mu = \frac{N}{N_0} RT = nRT$$

یعنی در واقع به رابطه تازیدی ایده آل رسیدیم. یعنی برخلاف آنچه مطرح است این رابطه قابل اطمینان است.

با این ترتیب در نتیجه داریم:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

A - حال تابع هلمهولتز است.



* قانون دوم

تبدیل حال فرآیند برگشت پذیر با یک قانون اول بررسی کردیم. حال قانون دوم را در درجه حرارت فرآیند بررسی می کنیم:

- حرکت پیستون داخل سیلند برگشت پذیر است.
- فرآیند شبه متوازن برگشت پذیر است. نو آری با ثابت.
- نیروی دافعه از طرف بیرون اندکس بیشتر از نیروی مقاومت است.
- کل حرکت از 1 تا 2 \rightarrow نقطه تقاطع عمودی و عمودیت به صورت تقارن است. در این صورت طبق رابطه بدست آمده:

$$\ln w = \sum_j N_j \left(\ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) + 1 \right)$$

این رابطه برای انرژی وجود ندارد، این در حالت تعادل خاص است و در حالت تعادل داریم، مقدار ثابتی است (در نقاط بیابان که سیستم عبور کند)، از طرفی با توجه به ثابت است که مقدار S هم برای طبقه نقاط عبوری ثابت است (در وقت کنیم که چون فرآیند آدیاباتی است، این توزیع مجدد ذرات ندرام و لذا w و در نهایت آن S ثابت است) که بر این ترتیب با توجه به همبستگی آماری هم مشخص شد در این فرآیند آدیاباتی برکت پذیر است.

Gas	$N=0$
N, U, V, P	V
Phase	

که بر روی فرآیند برکت پذیر با توجه به قانون اول: در سیستم حرکت می کند، اما انرژی معادله در برابر این حرکت وجود ندارد، این کار هم از طرفی این فرآیند آدیاباتی است، این انتقال حرکت هم از این ترتیب از رابطه خلاصه: $dU = 0$ و $U_2 = U_1$ و $Q_2 = 0$ و $W_2 = 0$ حال از ایند آماری:

$$U = \sum_j N_j \epsilon_j, \quad dU = \sum_j N_j d\epsilon_j + \sum_j dN_j \epsilon_j = 0$$

یعنی هم باید توزیع مجدد ذرات داشته باشیم و هم $shift$ مرکزهای انرژی به گونه ای که حاصل جمع آن ها صفر شود. اگر فرض کنیم هر دو به برکت پذیر باشد تغییر هم به برکت پذیر است اما آنچه که مشخص است این است که در سیستم حرکت می کند یعنی طبق تعریف قبل باید کار صورت بگیرد و این هم این است که این تعاریف قبلی فقط برای فرآیند برکت پذیر است.

در فرآیند برکت پذیر هم می توان توزیع مجدد ذرات داشت و هم $shift$ ترازه انرژی به برکت پذیر بود، انتقال حرارت و کار هم در هر دو (در این فرآیند کار هم در هر دو صورت می گیرد)

که بر روی فرآیند برکت پذیر با توجه به قانون دوم: برای سیستم قبل، قانون دوم می تواند $DS > 0$ را به برکت پذیر میبندد باعث افزایش آنتروپی می شود. (آنتروپی را در حالت تغییر می دهد: انتقال حرارت و برکت پذیر می شود)

در این مثال هم: $Q = 0$ این تغییرات آنتروپی به خاطر برکت پذیر است. (نقشه: در حجم کنترل علاوه بر اختلاف Q ، جریان هم می تواند باعث تغییر در آنتروپی شود (نسبت با معنی))

برای تمام شروع و انتها (که به صورت تعادل اند) می توان رابطه $S = k \ln w$ را به کار برد، اما بر این تعریف می توان

Subject:

Year:

Month:

Date:

2

در این فرآیند توزیع مجدد ذرات داریم. پس $k \ln w$ تغییر می کند. پس تغییر می کند (از 1 تا 2). حال چگونگی این تغییرات را بررسی می کنیم:

حالت اول: نظر نشان داده شده. در این حالت یک macrostate سیستم داریم که احتمال آن کم است. $w_1 \ll w_2$. حالت دوم: macrostate جدیدی برای سیستم که احتمال آن اصلاً بیشتری دارد.

در واقع به این نتیجه رسیدیم که $w_2 \ll w_1$ در این ترتیب $S_1 < S_2$ در نتیجه $\Delta S > 0$ پس سیلج حاصل از فرموده نیل آمارگی باطل است هم خوانی دارد!

N_1	N_2
A	B

$$S_1 = S_{1A} + S_{1B} =$$

$$k \ln w_{1A} + k \ln w_{1B}$$

$$= k \ln (w_{1A} * w_{1B})$$

مثال زیر را در نظر می گیریم: $w_{2A} \gg w_{1A}$ و $w_{2B} \gg w_{1B}$ در این صورت: $S_2 = k \ln w_{2A} + k \ln w_{2B} \rightarrow w_{2AB} = w_{2A} * w_{2B} \rightarrow S_2 > S_1 \rightarrow \Delta S > 0$

$$w_{2A} \gg w_{1A}$$

$$S_2 = k \ln w_{2A} + k \ln w_{2B} \rightarrow w_{2AB} = w_{2A} * w_{2B} \rightarrow S_2 > S_1 \rightarrow \Delta S > 0$$

$$w_{2B} \gg w_{1B}$$

در نتیجه دما و اتمسفر در این فرآیند برابر است. Partition جمع توزیع جدیدی ایجاد می کند، چون

$$w_{2A} = w_{1A} \text{ و } w_{2B} = w_{1B} \Rightarrow S_2 = S_1$$

در صورتی که فرموده نیل آمارگی باطل است. برای کارها هم همین. تغییرات در این حالتها در نظر می آید. به این نتیجه می رسیدیم که با فرض این نیست که در این حالتها.

به این ترتیب ما به فرمولی β به صورت $\beta = 1/(kT)$ می رسیدیم. $\beta = \frac{1}{kT}$ و $\{Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}\}$

$$\beta = \frac{1}{kT} \text{ و } \{Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}\}$$

$$U = -\frac{N}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V, c, k} \rightarrow \{U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, c, k}\}$$

$$\{S = Nk \left(\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right) + \frac{U}{T}\}$$

$$\{A = U - TS = -NkT \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right]\}$$

$$\{G = \mu N = -NkT \ln \left(\frac{Z}{N} \right)\}$$

A و G معاری اساسی برای تعادل ترمودینامیکی هستند.

Subject:

Year:

Month:

Date:

101, 100

برگه نمره ۹۳

در خواص ترمودینامیک هم رابطه توانایی برکت پذیر بر روی بنیم:

این تعریف معادل طایفه برکت پذیر است $\delta w = p dv = - \sum_j N_j d\epsilon_j$ $\delta w = p dv = - \sum_j N_j d\epsilon_j$

$$\delta w = p dv = - \sum_j N_j d\epsilon_j$$

$$p dv = - \frac{N}{Z} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} d\epsilon_j$$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad \frac{dz}{z} = - \frac{1}{kT} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} d\epsilon_j$$

$$p dv = \frac{NkT}{Z} dz = NkT d(\ln Z) \Rightarrow \left\{ p = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right) \right\}$$

برای رابطه با لایه گاز ایده آل $(\partial \ln v)_T = \ln Z \rightarrow$ for gas ideal: $Z = v * f(T) \rightarrow$

$$\ln Z = \ln v + \ln [f(T)] \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v = d \ln \left[\frac{f(T)}{\delta T} \right]_{v=cte}$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{d f(T)}{dT} \right) \Rightarrow U = U(N, T)$$

فقط با استفاده از مشتق اول نشان داده شد که تابع از زمان در اینجا هم با استفاده از ترمودینامیک آماری همین نتیجه را گرفتیم.

$$\bar{u} = \frac{U}{N} \quad k = \frac{R}{N_0} \quad n = \frac{N}{N_0} \rightarrow \bar{u} = \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{v=cte}$$

$$\bar{h} = \bar{u} + \bar{R} T$$

$$\bar{c}_{v0} = \left(\frac{d\bar{u}}{dT} \right) \quad \bar{c}_{p0} = \left(\frac{d\bar{h}}{dT} \right) \quad \bar{c}_{p0} = \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v + 2\bar{R} T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \rightarrow \bar{c}_{p0} = \bar{c}_{v0} + \bar{R}$$

$$\bar{s} = \frac{S}{N} = \bar{R} \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}}{T}$$

$$\bar{a} = \frac{A}{N} = -\bar{R} T \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right]$$

$$\bar{g} = \frac{G}{N} = -\bar{R} T \ln \left(\frac{Z}{N} \right)$$

بر این ترتیب خواص بر حسب Z بیان می‌دهیم. حال به دنبال نگاشتن فرمول بدایه هستیم:

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

مورد خاص انرژی مختلف در سطح پایه، خواص را مستقیماً می‌تواند بیان برای این Z حاصل دو عامل در داریم: Translation که اثر بسیار مهم دارد و با Z_t نشان داده می‌شود. بر اساس جنبش مولکولی در توان گزاره‌های مشخصی کرد.

جنبش مولکولی: Internal Z_{int} نشان داده می‌شود. این Internal می‌تواند عامل جنبش مولکولی (مثل چرخش و ارتعاش vibration, Rotation, و ... در مورد خاص مختلف).

شده ای که به عنوان یک فرض ساده کننده در ترمودینامیک آداری مطرح است، این است که مورد Translation و Internal جمع تقریبی روی یکدیگر ندارند یعنی داریم:

$$\epsilon_j = \epsilon_{jt} + \epsilon_{jint}$$

در نظر می‌گیریم این فرض خیلی معقول نیست. ولی این فرض با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد.

$$g_j = g_{jt} * g_{jint}$$

$$Z = \sum_{all j} g_{jt} g_{jint} \exp\left(-\frac{\epsilon_{jt} + \epsilon_{jint}}{kT}\right)$$

از صورتی که جمع تک‌جمله‌ای بین این دو مورد نباید می‌توانیم جمع را به صورت جداگانه نوشتیم.

$$Z = \left[\sum_j g_{jt} \exp\left(-\frac{\epsilon_{jt}}{kT}\right) \right] \left[\sum_j g_{jint} \exp\left(-\frac{\epsilon_{jint}}{kT}\right) \right] \rightarrow$$

این Z طی رابطه توان در روابط بدیست آمده قبلی قرار داد:

$$\bar{u} = \frac{U}{N} = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln(Z_t Z_{int})}{\partial T} \right)_V =$$

$$\bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V + \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \bar{u} = \bar{u}_t + \bar{u}_{int}$$

عوضاً این رابطه فرمول ایدمپتی انجام شده است. در حالت واقعی شاید نیاز به ترم‌های دیگری هم هست. اما این فرض با نتایج تجربی تطبیق خوبی دارد. همین صورت برای سایر روابط:

$$\bar{h} = \bar{u} + \bar{R}T \quad \bar{h}_t + \bar{h}_{int} = \bar{u}_t + \bar{u}_{int} + \bar{R}T \rightarrow$$

(در مورد int انرژی داخلی و نتایج بیان می‌دهد) $\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R}T$ و $\bar{h}_{int} = \bar{u}_{int}$ برآیند این رابطه می‌تواند یک گاز تک‌اتمى در نظر گرفته می‌شود. در پایین ترین توان انرژی ترمودینامیک این جمع تقریبی مورد internal بر \bar{h} و \bar{u} ندارد. در مورد Translation با رعایت $\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R}T$ با نتایج تجربی مطابقت دارد.

$$\bar{S} = \frac{S}{n} = \bar{R} \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}}{T}$$

در مورد انرژی
 بیان روشن را کامل فرمایید

$$\bar{S} = \bar{S}_t + \bar{S}_{int} = \bar{R} \left[\ln \left(\frac{Z_t Z_{int}}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}_t + \bar{u}_{int}}{T}$$

در مورد مقدار ثابت 1: برای تقسیم به دو بخش در معادله با استفاده از برابری بارها:

$$\bar{S}_t = \bar{R} \left[\ln \left(\frac{Z_t}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}_t}{T}$$

$$\bar{S}_{int} = \bar{R} \ln(Z_{int}) + \frac{\bar{u}_{int}}{T}$$

در مورد انرژی:

$$\bar{a} = \bar{a}_t + \bar{a}_{int} \rightarrow \bar{a}_t = -\bar{R}T \left[\ln \left(\frac{Z_t}{N} \right) + 1 \right]$$

$$\bar{a}_{int} = -\bar{R}T \ln Z_{int}$$

در مورد 9:

$$\bar{g} = \bar{g}_t + \bar{g}_{int} \rightarrow \bar{g}_t = -\bar{R}T \ln \left(\frac{Z_t}{N} \right)$$

$$\bar{g}_{int} = \bar{a}_{int} = -\bar{R}T \ln Z_{int}$$

بر این صورت خواص با معادله حاصل از تقسیم به دو قسمت دارد و قابل استفاده است. Internal, Translation

$$\bar{u} = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

در ابتدا می خواهیم \bar{u} را بدست آوریم:

پس نیاز به محاسبه Z_t داریم. نیاز به ترازهای انرژی Translation داریم:

ترازهای انرژی از حل معادله شرودینگر بدست می آید. اصل دوم مکانیک کوانتوم بیان صورت است:
 طیف انرژی برای یک جسم در یک ظرف بسته می تواند به صورت $E_n = \frac{h^2 k^2}{2m}$ باشد. $\lambda = \frac{h}{mv}$ فرکانس و مقدار انرژی در (سوی) موج پس از شنودن این پهنای دارد که بسیار دراز است. هم مقدار λ در پهنای است. λ در پهنای است.

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

پس تلاش می شود که معادله موج بیان وصل شود: معادله موج غیر رقیق با دامنه $\psi(x,t)$ در این بعد:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v_p^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right) \quad v_p = \text{phase velocity} = \left(\frac{F}{P} \right)^{1/2}$$

$$\psi(x,t) = F(x)g(t)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} F = 0$$

حل $\lambda = \frac{h}{mv}$ در این معادله قرار می دهیم:

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 (mv^2)}{h^2} \psi_x = 0 \rightarrow$$

$$E_x = P_x v + K E_x = \frac{1}{2} m v^2 + \Phi_x$$

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x - \Phi_x) \psi_x = 0$$

Subject:

Year:

Month:

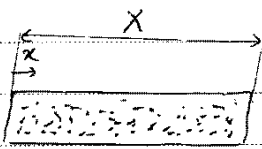
Date:

178

همین این معادله 3 بعدی است پس دار:

$$\Psi = \Psi_x \Psi_y \Psi_z, \quad E = E_x + E_y + E_z, \quad \Phi = \Phi_x + \Phi_y + \Phi_z$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \Phi) \Psi = 0 \quad \nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$



کاربرد کلی این رابطه بین صورت است. برای هر Translation: تعاریف در داخل آن صورت و با فرض طریقه آلی:

Ideal gas $\rightarrow \Phi_x = 0$, for $x < 0 \rightarrow \Phi_x = \infty$
 $x > X$

$$\frac{d^2 \Psi_x}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \Psi_x = 0 \rightarrow \text{B.C.} \quad \Psi_x(0) = 0$$

$$\Psi_x(X) = 0$$

همین ترتیب برای E و این شرایط میزنیم و معادله میزنیم:

$$\Psi_x = C_1 \sin\left(x \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}}\right) + C_2 \cos\left(x \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}}\right)$$

$$\text{B.C}_1: \text{ for } x=0 \rightarrow \Psi_x = 0, C_2 = 0$$

$$\text{B.C}_2: \text{ for } x=X \rightarrow \Psi_x = 0 \rightarrow C_1 \sin\left(X \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}}\right) = 0 \rightarrow C_1 \neq 0 \text{ یعنی توانیم حذف کنیم}$$

$$X \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}} = k_x R \rightarrow E_{k_x} = \frac{h^2}{8m} k_x^2$$

$$\int_{x=0}^X \Psi_{k_x}^2(x) dx = 1$$

دانشجویان عزیز! این دو نوعی معنی اتصال میزنیم یعنی داریم: این رابطه است و نسبتاً مقدار C را بدست آوردیم:

$$C_1 = \sqrt{\frac{2}{k_x}}$$

همین رابطه را میزنیم در سه بعد تقسیم داریم:

$$E = E_x + E_y + E_z \rightarrow E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$\text{شکل موج: } \Psi_{k_x, k_y, k_z} = \sqrt{\frac{8}{XYZ}} \sin(k_x R \frac{x}{X}) \sin(k_y R \frac{y}{Y}) \sin(k_z R \frac{z}{Z})$$

در صورتی که ملک داشته باشیم: $x=y=z = \frac{1}{3} \sqrt{3}$ این صورت:

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8m v^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad k_x, k_y, k_z = 1, 2, 3, \dots$$

Subject

Year

Month

Date

در این کتاب ما به بررسی انواع مختلف انرژی‌ها در یک ذره می‌پردازیم. ابتدا به انرژی جنبشی ترجمانی می‌پردازیم که مربوط به حرکت کل ذره است. سپس به انرژی جنبشی دورانی می‌پردازیم که مربوط به چرخش ذره است. در نهایت به انرژی جنبشی ارتعاشی می‌پردازیم که مربوط به نوسان ذره است. این انرژی‌ها در یک ذره می‌توانند به هم تبدیل شوند و در نتیجه به هم وابسته هستند.

مسئله 1-6: ثابت مکانیک کوانتومی را برای یک ذره در یک پتانسیل مربعی محاسبه کنید. به همین صورت، انرژی‌های ارتعاشی و دورانی را برای یک ذره در یک پتانسیل مربعی محاسبه کنید. $\psi = \psi_{int}$ (معملاً برای مورد Internal):

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_{int} \rightarrow \psi = \psi_t \cdot \psi_{int}$$

در واقع حل دو معادله شرودینگر است:

$$\frac{\partial^2 \psi_t}{\partial x_{cm}^2} + \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial y_{cm}^2} + \frac{\partial^2 \psi_t}{\partial z_{cm}^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \epsilon_t \psi_t = 0 \rightarrow \text{Translation}$$

در مورد Internal، مرتبه‌های انرژی (Rotation, Vibration) در این صورت است:

$$\frac{\partial^2 \psi_{int}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_{int}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_{int}}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\epsilon_{int} - \Phi_{int}) \psi_{int} = 0$$

یعنی نسبت به Translation، پیچیده‌تر است چون فرض $\Phi = 0$ (در مورد ارتعاشی) در اینجا برای Internal صحت ندارد و Φ_{int} معادله‌ها را از هم جدا می‌کند. بنابراین به سبب وابستگی به Φ_{int} معادله‌ها وابسته است.

در حالت کلی: با فرض اینکه هیچ تأثیری بر روی هم ندارند. در واقع فرض می‌شود که سیستم Rigid rotator و harmonic oscillator است. $\epsilon_{int} = \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e$

mono atomic gases: در این مورد، internal rotation, vibration و internal rotation در این مورد، Translation است. بنابراین، در این مورد، Translation است. $\epsilon_{kx, ky, kz} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$

$$\epsilon_{kx, ky, kz} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \Rightarrow$$

$$Z_t = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j t}{kT}\right) \rightarrow Z_t = \sum_{k_x=1}^{\infty} \sum_{k_y=1}^{\infty} \sum_{k_z=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-\epsilon_{k_x, k_y, k_z}}{kT}\right)$$

در این حالت، تمام حالت‌ها ممکن k_x, k_y, k_z در نظر گرفته شده‌اند. بنابراین، Degeneracy نسبت به هم وجود دارد. $Z_t = \left[\sum_{k_i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 k_i^2}{8mV^{2/3} kT}\right) \right]^3$

$$Z_t = \left[\sum_{k_i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 k_i^2}{8mV^{2/3} kT}\right) \right]^3$$

چون انرژی‌ها ارتعاشی بسیار بهم نزدیک هستند و در عمل در مقیاس ماکرو اسکوپ، می‌توان انرژی‌ها را با تقریب بسیار خوبی پیوسته در نظر گرفت. بنابراین، از تقسیم یک لولان می‌توانیم یک فونون را به عنوان یک پیکسل در نظر بگیریم.

وقتی یک لولان: اگر k تابع پیوسته باشد (یا مقادیر آن بسیار بهم نزدیک باشند و تقریب بسیار خوبی پیوسته باشد):

Subject:

Year:

Month:

Date:

12

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) + \dots$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} e^{-rk^2} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-rk^2} - 1 \Rightarrow Z_t = \left[\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mV^2} k^2\right) dk \right]^3$$

از فرمول:

$$Z_t = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

در نتیجه:

حال اگر سیستم ما از چند ذره یا مولکول است و در بازم Z_t از همین رابطه بدست می آید، فقط باید دقت کرد در هر مولکول m هم ذره خواهد بود (حجم اتم در گاز نسبت اتمی یا حجم مولکول در گاز چند اتمی یا ...). (البته در مورد ذره نوبل، در صورتی که متعادلت است ...)

$$\ln Z_t = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T, \quad \bar{u}_t = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V$$

حال داریم:

$$\bar{u}_t = RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT$$

بر همین صورت برای انرژی خاص:

$$\bar{h}_t = \bar{u}_t + RT = \frac{5}{2} RT$$

حال عدد درجه برینم متناهی فرق با متناهی دارد و همین برود به کار می آید. مطابقت می کند.

$$\bar{c}_v t = \frac{3}{2} R, \quad \bar{c}_p t = \frac{5}{2} R$$

$$\bar{s}_t = R \left[\ln \left(\frac{Z_t}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}_t}{T} : \text{Translational Entropy}$$

مثلاً در سیستم:

$$\frac{Z_t}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P}$$

دقت کنیم به با توجه به معادله گاز ایده آل (state حالت):

atomic mass unit

$$PV = NkT \rightarrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$$

$$m = M m_0, \quad m_0 = \frac{1}{N_0} = 1.66056 \times 10^{-27} \text{ (kg)}, \quad m = \frac{M}{N_0}$$

حال داریم:

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{P}$$

P → kPa

مثلاً در $\bar{s}_t, \bar{h}_t, P = 100 \text{ kPa}, T = 25^\circ \text{C}, \text{He}$

$$\bar{h} = \frac{5}{2} RT = 6197 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676 \frac{4^{3/2} \times 298.15^{5/2}}{100} = 318921$$

$$\bar{s}_t = R \left[\ln \left(\frac{Z_t}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] = 126.152 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

مثال حالت ما در این ترین توزیع انرژی ضریب بویلیز، اینها اثر مرکزها انرژی استرونیف را بر روی ضرایب برای میزنیم:

برای مورد استرونیف: $\epsilon_{e0} = 0$ انرژی با این گون استرونیف کارهای را میزنیم و اینها را میزنیم

$$Z_{int} = Z_e = g_{e0} + g_{e1} \exp\left(-\frac{\epsilon_{e1}}{kT}\right) + g_{e2} \exp\left(-\frac{\epsilon_{e2}}{kT}\right) + \dots \quad (Z_{int} = \sum_j g_{ej} \exp\left(-\frac{\epsilon_{ej}}{kT}\right))$$

$$Z'_e = T \left(\frac{dZ_e}{dT} \right) = \sum_j g_{ej} \left(\frac{\epsilon_{ej}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{ej}}{kT}\right)$$

$$Z''_e = T \left(\frac{dZ'_e}{dT} \right) = \sum_j g_{ej} \left(+ \frac{\epsilon_{ej}^2}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{ej}}{kT}\right) - Z'_e \rightarrow$$

$$\bar{u}_{int} = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right) = \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial Z_{int}}{\partial T} \right) \frac{1}{Z_{int}} \rightarrow \bar{u}_{int} = \bar{R}T \left(\frac{Z'_e}{Z_e} \right)$$

$$\bar{u}_{int} - \bar{u}_e = \bar{R}T \frac{Z'_e}{Z_e}, \quad \bar{h}_e = \bar{u}_e = \bar{R}T \frac{Z'_e}{Z_e}, \quad \bar{s}_{int} = \bar{R} \ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \Rightarrow$$

$$\bar{s}_e = \bar{R} \left(\ln Z_e + \frac{Z'_e}{Z_e} \right)$$

$$\bar{g}_e = \bar{a}_e = -\bar{R}T \ln Z_e \quad (\bar{g}_{int} = \bar{a}_{int} = -\bar{R}T \ln Z_{int})$$

$$\bar{c}_{pe} = \bar{c}_{ve} = \bar{R} \left[\frac{Z''_e + Z'_e}{Z_e} - \left(\frac{Z'_e}{Z_e} \right)^2 \right]$$

monoatomic F, $T = 1000 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$

ϵ_{ej}/hc mm ⁻¹	g_{ej}
0	4
40.4	2
10240.65	6

با استفاده از این جدول و با توجه به انرژی استرونیف و توزیع بویلیز

برای مورد استرونیف most probable را میزنیم:

$$\frac{\epsilon_{e0}}{kT} = 0, \quad \frac{\epsilon_{e1}}{kT} = \left(\frac{\epsilon_{e1}}{hc} \right) \left(\frac{hc}{k} \right) \frac{1}{T} = 40.4 (14.3879) \frac{1}{1000} = 0.5813$$

$$\frac{\epsilon_{e2}}{kT} = 10240.65 (14.3879) \frac{1}{1000} = 147.2 \rightarrow Z_e = 4.2e^{-0.5813} + 6e^{-147.2} = 5.118$$

مثال مورد استرونیف و مورد بویلیز، عملاً تمام ذرات روی توزیعهای استرونیف (2 و 1) توزیع میزنند و مرکزهای استرونیف بالا توزیع بسیار کم از ذرات را شامل میزنند (با توجه به اعداد -0.5813 و -147.2)

Subject:

Year. Month. Date. 13

$$\frac{N_{e_j}}{N} = \frac{g_{e_j} \exp\left(-\frac{E_{e_j}}{kT}\right)}{z_e} \Rightarrow \frac{N_{e_0}}{N} = \frac{g_{e_0}(1)}{z_e} = \frac{4}{5.118} = 0.782$$

یعنی در این دما بالا (1000k) که مقدار بالایی است.

78.2٪ ذرات روی پایین ترین تراز انرژی قرار دارند.

$$\frac{N_{e_1}}{N} = \frac{g_{e_1} \exp\left(-\frac{E_{e_1}}{kT}\right)}{z_e} = \frac{2 e^{-0.5813}}{5.118} = 0.218$$

$$\frac{N_{e_2}}{N} = \frac{6 \times e^{-14.72}}{5.118} \approx 0$$

بنابراین همان طور که در دما 1000k (مثلاً فقط ترازهای اول و دوم فعال اند و هیچ ذره‌ای بر روی ترازهای سوم به بعد قرار نمی‌گیرد.)

دما 5000k: در دماهای بسیار بالا، مثلاً حدود 5000k، اتزان حاصل می‌شود. در دماهای بالاتر، به علاوه آن حالتی که در دماهای پایین اتفاق می‌افتد، حالتی جدید به پلاسما تبدیل می‌شود.

خواص F در شرایط داده شده آورید:

Translation: $\bar{u}_t = \frac{3}{2} \bar{R} T = 12472 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

$$\bar{c}_{v,t} = 12.472 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} = \frac{3}{2} \bar{R}$$

$$\bar{S}_t = \bar{R} \left[\ln \frac{z_t}{N} + \frac{5}{2} \right], \quad z_t = \frac{2.594676 \text{ m}^{3/2} T^{5/2}}{P} \rightarrow \ln \left(\frac{z_t}{N} \right) = 18.034$$

$$\bar{S}_t = 8.314 \left(18.034 + 2.5 \right) = 176.728 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

چون ثابت اتمی است، بنابراین Internal آن مورد استفاده است. که برای محاسبه هم مربوط به آن است. z_e, z'_e را با هم مقایسه کنیم:

$\frac{E_{e_j}}{kT}$	g_{e_j}	$\frac{E_{e_j}}{kT}$	$e^{-\frac{E_{e_j}}{kT}}$	$g_{e_j} e^{-\frac{E_{e_j}}{kT}}$	$g_{e_j} z_j e^{-\frac{E_{e_j}}{kT}}$	$z_j z_e e^{-\frac{E_{e_j}}{kT}}$
0	4	0	1	4	0	0
40.4	2	0.5813	0.559	1.118	0.65	0.378
16240.65	6	147.2	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
				$z_e = 5.118$	$z'_e = 0.65$	$z'_e \neq z_e$

$$\bar{u}_e = \bar{R} T \frac{z'_e}{z_e} = 1056 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$\bar{c}_{v,e} = \bar{R} \left[\left(\frac{z'_e + z_e}{z_e} \right) - \left(\frac{z'_e}{z_e} \right)^2 \right] = 0.48 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\bar{S}_e = \bar{R} \left[\ln \frac{z'_e}{z_e} + \frac{z'_e}{z_e} \right] = 14.631 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$\bar{u} = \bar{u}_t + \bar{u}_e = 12.472 + 10.56 = 13.528 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$$

$$\bar{c}_{ve} = \bar{c}_{vp} + \bar{c}_{ve} = 12.472 + 0.48 = 12.925 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$$

$$\bar{s} = \bar{s}_t + \bar{s}_e = 185.359 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$$

توضیح: همان مقدار درجه حرارت و انرژی درونی بر روی فرمول c_p و c_v تأثیر قابل توجهی داشته باشد، لذا اگر محدوده تغییرات دما در فرآیند زیاد باشد، این فرمول تغییرات زیادی خواهد داشت و نمی توان برای چنین فرآیندهایی فرمول c_p و c_v ثابت را در نظر گرفت.
(توجه شود که c_p و c_v مورد Translation به دما وابسته نیست)

✓ در حالت اتمی در شرایط فرمول Translation با فرض گاز بی اتم است.
- درجات در پایین ترین تراز انرژی اتمی است.
- Degeneracy پایین تراز انرژی اتمی است، $g = 1$ است.

توجه: در اینجا c_p و c_v ثابت است.
corrected Boltzmann distribution

Max well Boltzmann velocity distribution: این توزیع قابل توجه است.

در اینجا c_p و c_v ثابت است. در اینجا c_p و c_v ثابت است. در اینجا c_p و c_v ثابت است.
independed: بنابراین مقدار انرژی در درجات $\frac{1}{2} m v^2$ است.
در صورتی که $k_x, k_y, k_z = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$

$$v_x \rightarrow v_x + \Delta v_x$$

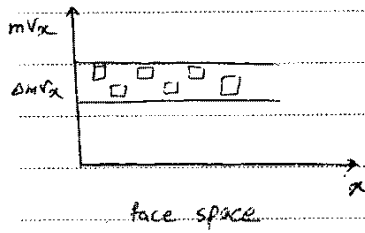
$$v_y \rightarrow v_y + \Delta v_y$$

$$v_z \rightarrow v_z + \Delta v_z$$

در اینجا c_p و c_v ثابت است. در اینجا c_p و c_v ثابت است. در اینجا c_p و c_v ثابت است.
Degeneracy است.
در اینجا c_p و c_v ثابت است. در اینجا c_p و c_v ثابت است. در اینجا c_p و c_v ثابت است.

$$E_{v_x, v_y, v_z} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$Z_t = v \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$



بنابراین تنها چیزی که می ماند Degeneracy است.
 هر چقدر که ششم بزرگتر، فقط در یک جهت می تواند دارند.
 با داشتن نقطه ای در فضای ۳ بعدی، متوجه می شویم که فقط یک جهت است.

در فضا Degeneracy، داخل این فضا در یک جهت داریم.
 اصل عدم قطعیت هایزنبرگ می گوید: برای تعیین موقعیت یک ذره، حداقل فضای
 معین نیاز است. با طول موج زرد است که به ذره تابیده می شود.

برای فضای ۳ بعدی، هر چه در یک جهت طول موج بزرگتر، تعداد این حالت ها کم می شود.
 این اصل عدم قطعیت می گوید:

بنابراین فضای ۳ بعدی، هر چه در یک جهت طول موج بزرگتر، تعداد این حالت ها کم می شود.
 این به نظر می رسد که مساحت مورد استفاده در فضا، به اندازه کافی ثابت می ماند است.

بنابراین در ۳ جهت داریم: Degeneracy برای یک جهت.
 باقیمانده در ۳ جهت داریم.

$$g_{v_x} = \frac{m \times \Delta v_x}{h}$$

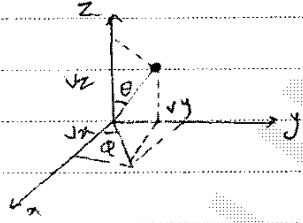
$$g_{v_x, v_y, v_z} = \frac{m^3 \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z}{h^3}$$

این رابطه ای برای Degeneracy است. $DN = \dots$

$$\frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x dv_y dv_z$$

$$\int \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x dv_y dv_z$$

این رابطه ای برای Degeneracy است. $DN = \dots$



$$v_x = v \sin \theta \cos \phi$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \phi$$

$$v_z = v \cos \theta$$

$$dv_x, dv_y, dv_z \rightarrow v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv$$

$$\frac{dN_{v\theta\phi}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \sin \theta d\theta d\phi dv$$

در صورتی که جهت از آنجا که ما داریم، باید در جهت v_x, v_y, v_z باشد. (در جهت θ, ϕ) در نظر بگیریم. با استفاده از

$$\frac{dN}{N} = \int \int \frac{dN_{v\theta\phi}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi$$

برای ساختن یک کره (θ, ϕ) که در آن هر چه θ چرخانده شود، جهت ثابت می ماند. (پوشش داده شده است)

Subject:

Year. Month. Date. ()

توزیع انرژی در گاز: $\frac{dN}{N} = 4n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$

$$\frac{dN}{N} = 4n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

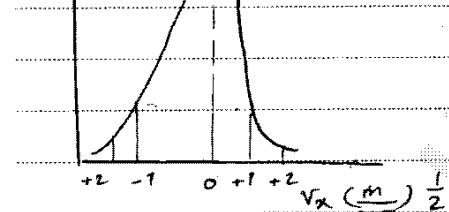
با استفاده از این توزیع می‌توان سرعت خاص در جهت خاصی بر روی یک المان فضای را احتمالش را بدست آورد. با این حال می‌توان با فشار هم سر و کار داشت و...
پس با استفاده از این توزیع می‌توان به سادگی محاسب کرد که با توجه به صورت فایرستویس بر روی محورهای مختلف چه مقدار از این توزیع می‌تواند به صورت فایرستویس بر روی محورهای مختلف باشد.
البته باید در نظر داشت که با داشتن این رابطه با مورد Translation در نظر گرفتن اولی و دومی هر دو مورد Translation غالب است.
این توزیع نتایج مناسبی را نشان می‌دهد و در اینجا این مطلب را بررسی می‌کنیم.

در صورتی که در این توزیع به مولکولهای سرعت v_x و v_y و v_z بخش‌های مستقلی را داشته باشیم و در هر یک از این سه جهت توزیع مستقلی داشته باشیم.

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \int_{v_y} \int_{v_z} \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N}$$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_y dv_z \right\} dv_x \rightarrow$$

با رسم گراف آخر مشاهده داریم: $\frac{dN_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} v_x^2 \right) dv_x$



$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dN_{v_x} v_x}{N} \rightarrow \langle v_x \rangle = 0$$

در اینجا باید دقت کنیم که چون توزیع متقارن است و در یک سمت مثبت و در سمت دیگر منفی است، پس میانگین آن صفر خواهد بود.
در اینجا باید دقت کنیم که چون توزیع متقارن است و در یک سمت مثبت و در سمت دیگر منفی است، پس میانگین آن صفر خواهد بود.

$$4n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0 \rightarrow v_{m.p.} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \text{ (cm/s)}$$

حال اگر متوسط سرعت را بدست آوریم (نقطه در راستای محورهای مثبت):
$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} \frac{v dN}{N} = \int_0^{\infty} v \left(\frac{dN}{N dv} \right) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = 1.1284 v_{m.p.}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \left(\frac{dN}{N dv} \right) dv = \frac{3kT}{m} \text{ (cm/s)} \quad \langle v^2 \rangle = ?$$

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} kT$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

15

گاز He را در نظر بگیرید: دمای $T = 0^\circ\text{C}$ و $T = 200^\circ\text{C}$ (در v)، $v_{M.P}$ و $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ را محاسبه کنید.

atomic mass unit = $m_a = 1.66 \times 10^{-27} = \frac{1}{N_0}$

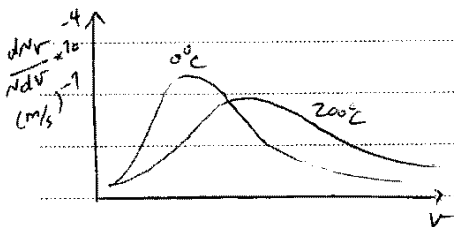
$m = 1.66 \times 10^{-27} (4.003) = 6.645 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$T = 0^\circ\text{C} \rightarrow v_{M.P} = 1064 \text{ m/s}$
 $v_{M.P} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$

$T = 0^\circ\text{C} \rightarrow \langle v \rangle = 1281 \text{ m/s}$
 $\langle v \rangle = 1.28 v_{M.P}$
 $T = 200^\circ\text{C} \rightarrow \langle v \rangle =$

$\langle v^2 \rangle^{1/2} = 1303 \text{ m/s}$ (for $T = 0^\circ\text{C}$) root mean square speed

در این توزیع ذرات در دو دما:



با افزایش دما جیب و عرض ذرات در سطح میسر و پهن می شود.

به این ترتیب در صورت تصدیق این از هر دو دیدگاه باید نتیجه را رسیدیم

در اینجا به بررسی گازهای دو اتمی می پردازیم
Diatomic gases

در گاز دو اتمی یک سری حرکات جدید داریم: Translation، Rotation، Vibration برای مورد Internal سطح است.

$E_{int} = E_r + E_v + E_e$

در صورت ایستادگی پایین ترین توان انرژی را میسر می شود: $E_{e0} = 0$

اما نکته این است که این فرض باید تراز بندی انرژی 2 اتمی را هم با هم بنا می کند و ترا با بسازی جدید چون ممکن است در فضا بندگان نیز گازهای دو اتمی به گازهای تک اتمی تبدیل شود.

نشان

$E_v = h \nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$

✓ انرژی E_v بر این صورت می آید و می شود:

v : vibrational quantum number : 0, 1, 2, 3

wavenumber

مبدأ با فرض $v = 0$ داریم:

$E_v = \frac{1}{2} h \nu_e$, $\nu_e = \frac{c}{\lambda} = c \omega$, $\omega = \frac{1}{\lambda}$

به این ترتیب، باید تراز بندی این مقادیر برای E_v داریم:

$E_v = E_{v+1} - E_v = h \nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - h \nu_e \left(v - \frac{1}{2}\right) = h \nu_e$

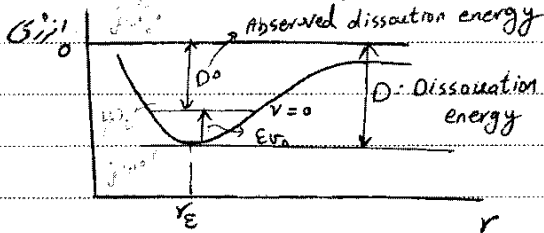
Subject:

Year:

Month:

Date:

$$E_{int} = E_r + (E_v - E_{v_0}) + E_{v_0} + E_{e_0}$$



باردتر مرتبه هموارتر است
۲ فاصله است بین آنها
در خلاصه ارتفاع ۵ که برای طازند است، ضخیم: بین دنیال
این ضخیم که را با دنیال ۵ بریم:
(مضای ۵ برای $v \rightarrow \infty$ یعنی طازند است)

$$E_{int} = E_r + (E_v - E_{v_0}) + E_{v_0} + E_{e_0} - D$$

به این ترتیب انرژی را با D_0 کم کرده
ولی آنچه که از نظر آن خاص می توان اندازه گرفت D_0 است. بنا بر این داریم:

$$E_{int} = E_r + (E_v - E_{v_0}) + E_{e_0} - (D_0 - E_{v_0})$$

که D_0 مقدار انرژی است که باید بر طازند را در آن طازند است
تبدیل شود به این مقدار جبراً در تلف به صورت مشخص داریم.

به این ترتیب با این مضای به بررسی طازند است و در حالت می شود
همه ترین شده طازند است این است که برای طازند به شود مضای ضخیم آن مضی طازند است.

$$E_{int} = E_r + (E_v - E_{v_0}) + E_{e_0} - D_0$$

پس با این رابطه می توان طازند است مضی می شود و با این مضی را با:

$$Z_{int} = \sum_{all j} g_{rj} g_{vj} g_{ej} \exp \left[- \frac{(E_{rj} + (E_{vj} - E_{v_0}) + E_{e_0} - D_0)}{kT} \right]$$

E_{e_0} برضای مضی ما ضی خواهد بود یعنی طازند است هم در این سطح طازند انرژی است
درای برای D_0 و Degeneracy در نظر گرفته شده و با به علامتی $g_{e_0} = 1$ است چون D_0 یک مقدار انرژی مضی
است برای یک ماده خاص و (پس انرژی مضی را با طازند است مضی می شود)
این نوع خود حاصل ضرب مضی می باشد:

$$Z_{int} = Z_r Z_v Z_{e_0} Z_{chem}$$

حال این ۴ نوع را می توان مضی کرد: اگر هم هر کدام از این نوع را بررسی خاص می توان بدست آورد:

$$Z_r = \sum_j g_{rj} \exp \left(- \frac{E_{rj}}{kT} \right)$$

$$Z_v = \sum_j \exp \left[- \frac{(E_{vj} - E_{v_0})}{kT} \right]$$

پس به این ترتیب vibration در طازند انرژی است
non Degeneracy است در واقع $g_{v_0} = 1$

electronic ground level

$$E_{e_0} = 0$$

$$Z_{e_0} = g_{e_0} \exp \left(- \frac{E_{e_0}}{kT} \right) = g_{e_0}$$

$$\ln Z_{int} = \ln Z_r + \ln Z_v + \ln Z_{e_0} + \ln Z_{chem}$$

$$Z_{chem} = \exp \left(\frac{D_0}{kT} \right)$$

Rotation

در خاصیت مهم این تابع را بدست آوریم. همان حل شرودینگر را در نظر می گیریم. ولی بچیده تر از قبل است، چون دایره بر روی یک کره در دایره داریم بر روی کره نیمه و فقط Translation نیست:

با فرض عدم تاثیر سایر پارامترها و مورهای انرژی:

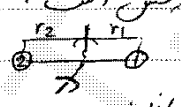
$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I \epsilon} j(j+1)$$

همان چیزی که در دایره بر روی کره بر روی کره داریم $j = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$g_{j_r} = (2j+1)$$

مورد چرخش است.

مثلاً در مورد اولین دو عدد کوانتی که چرخش حول آن صورت می گیرد. ابتدا باید مرکز جرم را بدست آوریم:



مولکولها غیر نقطه ای اند:

$$I \epsilon = \sum m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

قرصها را در دایره ای با $r = r_1 + r_2$ قرار میدهیم:

$$I \epsilon = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2 = m_r r^2 \quad , \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

برای ترتیب:

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[- \frac{h^2}{8\pi^2 k T I \epsilon} j(j+1) \right]$$

با فرض مشابه Translation باید حساب کرد:

باید متغیر کرد که Z_r بر روی j پیوسته است. از تغییر متغیر استفاده کردیم. \sum را به \int تبدیل می کنیم:

$$Z_r = \int_0^{\infty} 2y \exp \left(- \frac{h^2}{8\pi^2 I \epsilon k T} y^2 \right) dy = \frac{8\pi^2 I \epsilon k T}{h^2} = \frac{T}{\theta_r}$$

θ_r : rotational Temp \rightarrow

$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I \epsilon k}$ ثابت چرخش

این Z_r برای همه دایره های است که مولکولها همگی غیر هم جنس باشند و دایره های هم جنس هم در دایره وارد می شود.

با داشتن Z_r می توانیم به عنوان صورت تقسیم هم در دایره وارد می شود:

$$Z_r = \frac{T}{6\theta_r}$$

$\left\{ \begin{array}{l} b=1 \text{ hetero nuclear} \\ b=2 \text{ homo nuclear} \end{array} \right.$

برای مولکولهای چند اتمی که متقارن از این دو مقدار است.

با داشتن Z_r می توانیم تأثیرش را بر روی خواص بدست آورد:

$$\ln Z_r = \ln T - \ln(\theta_r b)$$

$$u_{int} = \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right)_V \rightarrow \bar{u}_r = \bar{R} T^2 \left(\frac{1}{T} \right) = \bar{R} T$$

$$\bar{h}_r = \bar{u}_r = \bar{R} T$$

$$\bar{c}_{v,r} = \bar{c}_{p,r} = \bar{R}$$

$$\bar{S}_{int} = \bar{R} \ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \rightarrow \bar{S}_r = \bar{R} \left[\ln \left(\frac{T}{6\theta_r} \right) + 1 \right]$$

$$a_r = g_r = \bar{R} T \ln \left(\frac{T}{6\theta_r} \right)$$

در ضمن در مواقعی از انتقال الای استفاده می شود در $T \gg \theta_r$ چون در این صورت می توان گفت که توزیع انرژی Rotational به هم نزدیک اند و در غیر این صورت باید از \sum استفاده کرد.

Subject: _____
 Year: _____ Month: _____ Date: _____

$r_e = 0.10976 \text{ nm} = 0.10976 \times 10^{-9} \text{ m}$ $T = 500 \text{ K}$ $m_N = \frac{M}{N_A} = \frac{14.0067}{6.022 \times 10^{23}} = 2.3259 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$m_r = \frac{m_N m_N}{m_N + m_N} = \frac{m_N}{2} = 11.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$ $I_e = 11.63 \times 10^{-27} \times (0.10976 \times 10^{-9})^2 = 0.1401 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$

$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e k} = \frac{(6.6261 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 0.1401 \times 10^{-45} \times 1.38066 \times 10^{-23}} = 2.875 \text{ K}$

دمای ماکسول $T = 500 \text{ K}$ است، پس $\theta_r = 2.875$ پس $T \gg \theta_r$ پس می توان از بسط اشتراک استفاده کرد:

$Z_r = \frac{T}{\theta_r} = \frac{500}{2(2.875)} = 87$

$\bar{u}_r = \bar{R}(T) = 4157 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$ ، $\bar{s}_r = \bar{R}(\ln Z_r + 1) = 45.446 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}}$
 این تفاوت برابری نیست که می توان از Rotation صرف نظر است.

vibration quantum number: $\epsilon_v - \epsilon_{v=0} = h\nu \epsilon_v$ $\nu = 0, 1, 2, \dots$
 $\epsilon_v = h\nu \epsilon (v + \frac{1}{2})$

$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\frac{h\nu \epsilon}{kT})$

در اینجا انرژی های انرژی vibration، rotation و translation در دسترس قرار می گیرند. (دماي آن) عدد دمای خیلی است پس می توان از بسط استفاده کرد.

$\lambda = \frac{c}{\nu}$ ، $\omega = \frac{1}{\lambda}$ (wave number) ، $\theta_v = \frac{h\nu \epsilon}{k} = \frac{h\nu \epsilon}{k} = \frac{h\nu \epsilon}{k}$ vibrational Temp

$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$ $x = \frac{\theta_v}{T}$

$\ln Z_v = -\ln(1 - e^{-x}) = -\ln(1 - e^{-x})$

$\bar{u}_v - \bar{u}_{v=0} = \bar{R}T^2 \left[-\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \left(-\frac{x}{T}\right) \right] = \bar{R}T \left(\frac{x}{e^x - 1} \right)$

$(h\nu \epsilon - \bar{u}_{v=0}) = (\bar{u}_v - \bar{u}_{v=0}) = \bar{R}T \left(\frac{x}{e^x - 1} \right)$

Subject:

Year:

Month:

Date:

17

$$\bar{u}_{v_0} = n \cdot \bar{e} v_0 + e v_0 = \frac{1}{2} n e v_0 = \frac{1}{2} n e \omega_e$$

$$\bar{c}_{p,v} = \bar{c}_{v,v} = \bar{R} \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] \rightarrow$$

$$\bar{s}_v = \bar{R} \left[-\ln(1 - e^{-x}) + \frac{x}{e^x - 1} \right] \rightarrow$$

$$\bar{a}_v - \bar{u}_{v_0} = \bar{g}_v - \bar{u}_{v_0} = \bar{R} T \left[\ln(1 - e^{-x}) \right]$$

■ \bar{I}_2 در e^e است. انرژی ترمودینامیک درجه آزادی (در فشار ثابت): \bar{c}_{p_0} (به این ترتیب است)

(نکته: پذیریم که Z_{chem} بردی c_p تائیری ندارد! به همین صورت Z_e هم تائیری ندارد. c_p فقط نسبت تائیر Translation, Rotation, Vibration است.)

Translation: $\bar{c}_{p,t} = \frac{5}{2} \bar{R} = \frac{5}{2} (8.314) = 20.786 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$

Rotation: $\theta_r = 0.051 \ll 273.15 K \rightarrow \bar{c}_{p,r} = \bar{R} = 8.314 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$

Vibration: $\theta_v = \frac{hc}{k} \omega_e = 14.3879 (21.45) = 308.6 K \rightarrow$

$$x = \frac{\theta_v}{T} = \frac{308.6}{273.15} = 1.126 \rightarrow \bar{c}_{p,v} = \bar{R} \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] = 7.484 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

این معلوم می شود که v, r, T نسبت به T انرژی درجه آزادی استاندارد بسیار کوچک ترند.

$$\bar{c}_{p_0} = \bar{c}_{p,t} + \bar{c}_{p,r} + \bar{c}_{p,v} + \bar{c}_{p,e_0} + \bar{c}_{p,e_{chem}} = 36.587 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

- برای گاز ایده آل، استفاده از ترمودینامیک آماری در حالت c_p در T مناسب است.
 - برای گازهای ایده آل معمولاً گفته می شود که c_p تابع دما نیست. در اینجا هم $\bar{c}_{p,r} = \frac{5}{2} \bar{R}$ همین را می گوید ولی برای گازهای
 دواتمی بسیار صحت دارد یعنی $\bar{c}_{p,r}$ (با x) به دما وابسته است.
 با افزایش دما، تعداد امدهای میزبان دایرکتی به دما بسیار نزدیک تر ظاهر می شود.

: electronic

$$Z_e = g_{e_0}$$

$$\bar{u}_e = \bar{h}_e = 0$$

$$\bar{c}_{p,e} = \bar{c}_{v,e} = 0$$

$$\bar{s}_e = R \ln g_{e_0}$$

$$\bar{a}_e = \bar{g}_e = -RT \ln g_{e_0}$$

Subject:

Year. Month. Date. ()

$$\ln Z_{chem} = \frac{D^0}{kT} = \frac{N_0}{R} \cdot \frac{D^0}{T} = - \frac{h^0_{f,0}}{RT}$$
 chemical energy contribution

$$h^0_{f,0} = -N_0 D^0$$

$$\bar{h}_{chem} = \bar{u}_{chem} = \bar{R} T^2 \left(\frac{\bar{h}^0_{f,0}}{\bar{R} T^2} \right) = \bar{h}^0_{f,0}$$

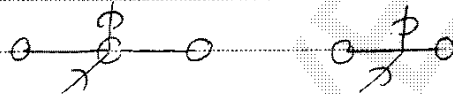
$$\bar{q}_{chem} = \bar{c}_{v,chem} = 0$$

$$\bar{s}_{chem} = 0$$

$$\bar{a}_{chem} = \bar{g}_{chem} = \bar{h}^0_{f,0}$$

بین ترتیب طیف خازین در رابطه برای گاز دواتمی بررسی کرد.

polyatomic gases
 در مورد Translation هم تعدادی ندارد، فقط حجم آن معادلات است که باید لحاظ شود.
 در مورد Internal معادلات است:



در مورد Rotation: با یک لب مولکول دواتمی و چنداتی
 هر دو دواتمی و همان اینرسی است
 پس هر دو شبیه اند

در مورد Vibration معادله در چنداتی محدودتر است و باید تمام ارتعاشی ها لحاظ شود و در این شبیه من است.
 در دواتمی از هر دو مولکول های چنداتی بیشتر صحبت در اینم
 اگر تعداد اتم های یک مولکول a باشد، در آن صورت تعداد درجات آزادی $3a$ خواهد بود:
 معادلات مولکول 3 اتمی:

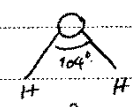
$$a = 3 \quad 3a = 9$$

$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ translation} \\ 2 \text{ Rotation} \\ 4 \text{ Vibration} \end{array} \right\} (3a - 5)$$

کلاً شبیه دواتمی است → چون دواتمی و همان اینرسی است.
 در دواتمی 1 بود

$$a = 3 \quad 3a = 9$$

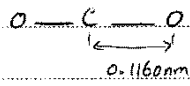
$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ translation} \\ 3 \text{ Rotation} \\ 3 \text{ vibration} \end{array} \right\} (3a - 6)$$



در مورد Rotation شبیه دواتمی است، چون پس از دو دواتمی اینرسی ندارد.
 (تبدیل فرقی چون مرکز جرم همان با همند و در شبیه من برابر نبود symmetric num با دواتمی هم)
 دواتمی باید از جملات در دواتمی تراجم جدید ایجاد کرد

Subject: Year: Month: Date: 18)

$\rho = 7000 \text{ kg/m}^3$ $T = 1200 \text{ K}$
 بازه‌های مختلف ω در فضای ω است.
 $\omega_1 = 134.29 \text{ mm}^{-1}$
 $\omega_2 = 66.73$ (two modes)
 $\omega_3 = 234.93 \text{ mm}^{-1}$



$g_{e_0} = 1$

فرض شده برای این فرکانس‌ها است:

این برهم Translation است: تمام قسمت‌های جلی را در هم.

$\frac{Z_t}{N} = 2.594676 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{P} = 3.7789 \times 10^8$

$\bar{s}_t = \bar{R} \left(\ln \frac{Z_t}{N} + \frac{5}{2} \right) = 8.314 \times \left(19.75 + \frac{5}{2} \right) = 184.996 \text{ kJ/kmol.k}$

برهم الکترون electronic

$\bar{s}_e = \bar{R} \ln g_{e_0} = 0$

در این حالت در این فرکانس‌ها است.

برهم چرخشی: Rotation

اینجا باید محاسبه کنیم که آیا در این حالت در این فرکانس‌ها است.

$I_E = \sum m_i r_i^2 = 2 (16 \times 1.6606 \times 10^{-27} \times (0.1160 \times 10^{-9})^2) \rightarrow I_E = 0.7150 \times 10^{-45} \text{ (kg.m}^2)$

$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k} = 0.563 \text{ k}$ $Z_r = \frac{T}{6\theta_r} = \frac{1200}{2 \times 0.563} = 1065.7$ ($T \gg \theta_r$)

$\bar{s}_r = \bar{R} (\ln Z_r + 1) = 66.277 \text{ kJ/kmol.k}$

برهم ارتعاشی: vibration

تا جایی که می‌تواند ارتعاشی است: 4 تا جایی که می‌تواند ارتعاشی است.

$\theta_{v_1} = \frac{hc}{k} \omega_1 = 14.3879 (134.29) = 1932 \text{ k} \rightarrow x_1 = \frac{\theta_{v_1}}{T} = \frac{1932}{1200} = 1.61$

$\theta_{v_2} = 14.3879 (66.73) = 960 \text{ k (double)} \rightarrow x_2 = \frac{\theta_{v_2}}{T} = \frac{960}{1200} = 0.8$ (double)

$\theta_{v_3} = 14.3879 (234.93) = 3380 \text{ k} \rightarrow x_3 = \frac{\theta_{v_3}}{T} = \frac{3380}{1200} = 3.2$

باید توجه داشت که:

$\bar{s}_{vib} = \bar{R} \left[-\ln (1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^x - 1} \right]$
 vibration برهم: تمام قسمت‌های ارتعاشی در این حالت است.

$\bar{s}_{vib} = \bar{R} \sum \left[-\ln (1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right] \rightarrow \bar{s}_{vib} = 27.971 \text{ kJ/kmol.k}$

$\bar{s} = \bar{s}_t + \bar{s}_e + \bar{s}_r + \bar{s}_{vib} = 279.244 \text{ kJ/kmol.k}$

✓ تا جایی که می‌تواند ارتعاشی است: تمام قسمت‌های ارتعاشی در این حالت است.
 این است که تمام قسمت‌های ارتعاشی در این حالت است.

$\rho = 1004 \text{ kg/m}^3 \rightarrow \bar{s}_{CO_2} = 279.417 \text{ kJ/kmol.k}$
 $T = 1200 \text{ K}$

بر این ترتیب ششگونی است که در دست آوردن این اعداد از توزیع نیابت آماری استفاده کرده است.
 حال که این است که این اضافه اندک در صورتی که به خاطر عدم انطباق آماری در نظر گرفته شده ولی در جدول حساب کرده است.
 که البته امکان اصلاح آن هست.

آخرین مرحله کار جدا کردن غیر قطبی است. به این باید معادله ششگونی را برای مولکول حل کرد و نتایج تقسیم را بدست آوردیم.
 اضافه اصلی در Rotation است.

$$z_r = \frac{8\pi^2}{h^3} (\bar{I}_x \bar{I}_y \bar{I}_z)^{1/2} (2\pi kT)^{3/2}$$

در این رابطه $\bar{I}_x, \bar{I}_y, \bar{I}_z$ میان اینرسی ها اصلی است و در واقع باید محاسبات اصلی را بدست آورد.
 محاسبات اصلی در ضمیمه دارد.

محاسبات سایر تغییرات دردی محورها هم نیاز است. این محورها دوی از حجم بالایی است.
 برای بدست آوردن این محورها اصلی:

$$\sum_{i=1}^a m_i x_i = \sum_{i=1}^a m_i y_i = \sum_{i=1}^a m_i z_i = 0$$

در سه معادله $\bar{I}_{xx}, \bar{I}_{yy}, \bar{I}_{zz}$ محاسبه می شود (این محورها)

$$\bar{I}_{xx} = \sum_{i=1}^a m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$\bar{I}_{yy} = \sum_{i=1}^a m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

این محورها همگی نسبت به مرکز جرم اصلی است.
 سایر تغییرات در مقدار همزن شدن در محورها محاسبه کردیم.

$$\bar{I}_{zz} = \sum_{i=1}^a m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

محورها اصلی است.

$$\bar{I}_{xy} = \bar{I}_{yx} = \sum_{i=1}^a m_i x_i y_i$$

$$\bar{I}_{yz} = \bar{I}_{zy} = \sum_{i=1}^a m_i y_i z_i$$

$$\bar{I}_{zx} = \bar{I}_{xz} = \sum_{i=1}^a m_i x_i z_i$$

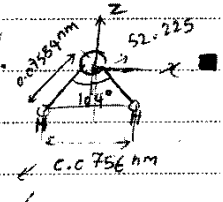
با این محاسبات باید بتوانیم چرخش در شرایط همزن شدن محورها را تغییر می یابیم.
 این در بدست آوردن محورها اصلی است.

$$\bar{h}_r = \bar{u}_r = \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} \bar{R} T \rightarrow \text{محور تبادلی مثل}$$

$$\bar{c}_{p,r} = \bar{c}_{v,r} = \frac{3}{2} \bar{R}$$

$$\begin{cases} \bar{f}_r = \bar{R} \ln z_r + \bar{u}_r = \bar{R} \left(\ln z_r + \frac{3}{2} \right) \\ \bar{g}_r = \bar{a}_r = -\bar{R} T \ln(z_r) \end{cases}$$

(بدست آوردن \bar{I}_{zz} محورها اصلی را بدست آوردیم)



ابتدا باید محاسبه کنیم که در این مولکول مقادیر این محورها چقدر است:

$$\left. \begin{aligned} m_O &= 1.6606 \times 10^{-27} \times 16 = 26.57 \times 10^{-27} = \frac{M}{N_A} \\ m_H &= 1.6606 \times 10^{-27} \times 1.008 = 1.674 \times 10^{-27} \text{ kg} = \frac{M}{N_A} \end{aligned} \right\} \frac{1}{N_A} = 1.6606 \times 10^{-27}$$

$x_0 = 0$

$x_H = \mp 0.09584 \sin 52.225 = \mp 0.0756 \text{ nm}$

$y_0 = 0$ چون برآورد منتهی است

$z_0 - z_H = 0.09584 \cos 52.225 = 0.05855 \text{ nm}$

$\sum_{i=1}^a m_i x_i = \sum_{i=1}^a y_i m_i = 0$ مرکز جرم را برآورد می کنند

$\sum_{i=1}^a m_i z_i = 26.57 \times 10^{-27} \times z_0 + 2 \times 1.674 \times 10^{-27} (z_0 - 0.05855) = 0 \rightarrow z_0 = +0.00655 \text{ nm}$

از رابطه قبلی: $z_H = -0.052 \text{ nm}$

مقدار بزرگی آنتروپی این جان ها با هم برابر است:

$I_{xy} = I_{yx} = 0, I_{zy} = I_{yz} = 0$ و $I_{xz} = I_{zx} = \sum_{i=1}^a m_i x_i z_i = 0$

(از مرکز جرم باید محورها را برداریم و این رابطه حاصل می شود)

$26.57 \times 10^{-27} (0.00655 \times 10^{-9}) (0) + 1.674 \times 10^{-27} \times (-0.052 \times 10^{-9}) (+0.0756 \times 10^{-9}) + 1.674 \times 10^{-27} (0.052 \times 10^{-9}) (-0.0756 \times 10^{-9}) = 0$

این محوری بر روی مرکز جرم است، همان محوری حاصل است:

$I_y = \sum (m_i) (z_i^2 + x_i^2) = 0.02932 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$
 $I_z = 0.01913 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$
 $I_x = 0.01019 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$

$Z_r = \frac{8n^2}{6h^3} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2n}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow Z_r = 263$
 $6 = 2 \times 1 \times 1 = 2$

$g_r = RT \ln Z_r = -46329 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

آنتروپی بزرگی آنتروپی: در رابطه با معادله حالت به تفصیل در پاورپوینت آمده، قبل از آن یک مسئله حل می شود:

تفاوت آنتالپی تشکیل متانول از متان: $\bar{h}_{F,N}^0$ در جدول زیر مشاهده می شود:

آنتالپی تشکیل متانول از متان در جدول مشاهده می شود. در جدول مختلف هم می بینیم که در جدول آنتالپی و آنتالپی و آنتالپی مشاهده می شود. آن ها هم است و با D فرق نمی کند. اما در جدول آنتالپی مشاهده می شود. چون $A+B \rightarrow C$ در جدول مشاهده می شود. در جدول آنتالپی مشاهده می شود. در جدول آنتالپی مشاهده می شود.

در آن صورت باید با معادله حالت، با استفاده از آنتالپی مشاهده می شود.

در این آنتالپی از این طریق که با استفاده از آنتالپی مشاهده می شود.

$\bar{h}_N = \bar{h}_{t,N} + \bar{h}_{e,N}$ $E_{e2} = 1923.31 \text{ mm}^{-1}$ $E_{e0} = 0$

$\bar{h}_t = \frac{5}{2} RT = 6197 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$ $E_{e1} = 1922.39 \text{ mm}^{-1}$

$\bar{h}_e = RT \ln \frac{z_e}{z_e} \approx 0$ $\bar{h}_N = 6197 + 0 = 6197 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$\bar{h}_{N_2} = \bar{h}_{tN_2} + \bar{h}_{rN_2} + (h\nu - \bar{u}_{v,0}) + \bar{h}_e + \bar{h}_{chem}$$

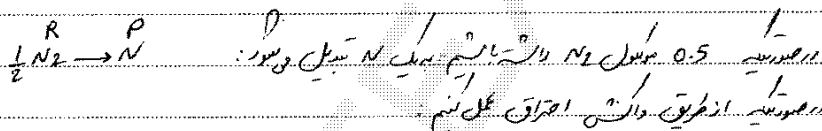
$$\sqrt{\bar{h}_{tN_2}} = \frac{5}{2} \bar{R}T = 6197 \frac{kJ}{kmol}, \quad \sqrt{\bar{h}_{rN_2}} = \bar{R}T = 2479 \frac{kJ}{kmol}$$

$$\theta_v = \frac{hc \omega}{k} = \frac{14.3879 (235.76)}{k} = 3393 \text{ K} \gg T \quad (\text{وقت کم است از این رابطه برقرار است})$$

$$x = \frac{\theta_v}{T} = \frac{3393}{298.15} = 11.377 \rightarrow \sqrt{(h\nu - \bar{u}_{v,0})} = \bar{R}T \left(\frac{x}{e^x - 1} \right) \approx 0$$

$$\bar{h}_e \approx 0 \quad \sqrt{\frac{D^0}{hc}} = 7870.94 \text{ mm}^{-1}, \quad \bar{h}_{chem} = -\Delta D_0 = -91574 \frac{kJ}{kmol}$$

$$\bar{h}_{N_2} = \bar{h}_{tN_2} + \bar{h}_{rN_2} + (h\nu - \bar{u}_{v,0}) + \bar{h}_e + \bar{h}_{chem} = -932898 \frac{kJ}{kmol} \rightarrow \text{بترکبات آنتالپی chem است}$$



$$\Delta H_{298} = 6197 - \frac{1}{2} (-932898) = +472646 \frac{kJ}{kmol}$$

$$\Delta h_{298} = 1(\bar{h}_{eN} + \bar{h}_{rN}) - \frac{1}{2}(\bar{h}_{tN_2} + \Delta \bar{h}_{N_2}) \Rightarrow \Delta h_{298} = \bar{h}_{eN} = 472646 \frac{kJ}{kmol}$$

با مقایسه با مقدار آنتالپی استاندارد حاصل می شود که است.

✓ در صورتی که در خواص photon gas داریم یعنی در دماهای بالا $e^x \approx 1$ یعنی $\alpha = 0$.
از این است که در دماهای بالا $e^{-\alpha} \approx 1$ و در دماهای پایین $e^{-\alpha} \approx 0$.

تفسیر: در این دماها ذرات فوتون نظری داریم و در دماهای کمتری برعکس می شود. تمام مسیرهای ممکن در این دماها با هم تفاوت دارند. در اینجا نیز Boltzmann corrected برقرار است یعنی در این دماها $\langle e^{-\alpha} \rangle \approx 1$ و در دماهای پایین $\langle e^{-\alpha} \rangle \approx 0$.

$$W = \frac{R}{j} \frac{(g_j + N_j)!}{g_j! N_j!} \quad \text{Bose-Einstein}$$

اینجا باید حالت MP را در نظر بگیریم.

این از تدهای هم $U = \sum_j N_j \epsilon_j$ است و می توانیم $N = \sum_j N_j$ را در نظر بگیریم. در اینجا N ثابت است. در اینجا U هم ثابت است. در اینجا $g_j = h\nu_j$ داریم. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ داریم. در اینجا $g_j = h\nu_j$ داریم. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ داریم. در اینجا $g_j = h\nu_j$ داریم. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ داریم.

$$\ln W = \sum_j [(g_j + N_j) \ln (g_j + N_j) - (g_j + N_j) - g_j \ln g_j + g_j - N_j \ln N_j + N_j]$$

$$d \ln W = \sum_j \left[\frac{d(g_j + N_j)}{g_j + N_j} \right] dN_j = 0$$

با استفاده از شرط نرمی: $dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0$ (توجه: ثابت است چون جمع ثابت است) و ثابتی

$$\sum_j \left[-\ln \left(\frac{g_j + N_j}{N_j} \right) + \beta \epsilon_j \right] dN_j = 0$$

اولین معادله برای N_j می بندیم و β را به عنوان ثابت می آوریم که این معادله می شود. تعداد ذرات های مستقل $1 = Z$ است.

توجه: حالتی که می تواند این رابطه را بنویسد، معادله $0 = \left[-\ln \left(\frac{g_j + N_j}{N_j} \right) + \beta \epsilon_j \right]$ است:

$$\left\{ N_j = \frac{g_j}{e^{\beta \epsilon_j} - 1} \right\}$$

توجه: این معادله معادله بوز-آینشتاین است.

رابطه بین β و T را می یابیم. در اینجا به همان صورت صادق است. این هم بعدی بود که آدامس برآورد انرژی است. در اینجا $\beta = \frac{1}{kT}$ است.

در اینجا $N_j = \frac{g_j}{e^{\beta \epsilon_j} - 1}$ را می یابیم. برای ذرات مستقل و با یک پارامتر $\epsilon_j = h\nu$ می توانیم معادله را بنویسیم و حالت طیف آدامس را در نظر بگیریم:

$$\psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = C \sin \left(k_x \frac{x}{l} \right) \sin \left(k_y \frac{y}{l} \right) \sin \left(k_z \frac{z}{l} \right)$$

برای k_x, k_y, k_z باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. اینها معادله های موج هستند. باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. (این معادله موج است)

$$k_x = \frac{\pi x}{2l}, \quad k_y = \frac{\pi y}{2l}, \quad k_z = \frac{\pi z}{2l}$$

برای k_x, k_y, k_z باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. اینها معادله های موج هستند. باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. (این معادله موج است)

$$\omega = \frac{1}{\lambda} = (\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2)^{1/2} = \frac{v}{2l}$$

برای k_x, k_y, k_z باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. اینها معادله های موج هستند. باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. (این معادله موج است)

$$r = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$$

برای k_x, k_y, k_z باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. اینها معادله های موج هستند. باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. (این معادله موج است)

تعداد انرژی برای k_x, k_y, k_z معادله موج است. چون فرکانس مشخص دارد و این معادله موج است. این معادله موج است. این معادله موج است.

$$g = \frac{8\pi v^3}{c^3} d^3v$$

برای k_x, k_y, k_z باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. اینها معادله های موج هستند. باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. (این معادله موج است)

$$\epsilon_0 = h\nu = \frac{hc}{2l} = \frac{hc}{2l} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$$

برای k_x, k_y, k_z باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. اینها معادله های موج هستند. باید شرایط مرزی را در نظر بگیریم. (این معادله موج است)

این معادله موج است. این معادله موج است. این معادله موج است. این معادله موج است.

با جانمایی ستاره و مدارها در زمینه بیرون آمدن:

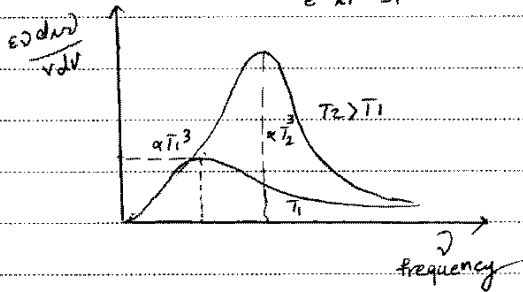
$$\left\{ \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right\}$$

تعداد ذرات در یک باند فرکانسی

از آنجا که

$$\frac{E(\nu)d\nu}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

این رابطه شروع می‌شود از آنجا که: مدل کوانتومی انرژی در داخل ظرف
 Planck's distribution



با رسم رابطه کوانتومی بر حسب فرکانس:

تقریباً متناسب با توان سوم آ است. (height $\propto T^3$)
 = انرژی متوسط در هر باند (معمولاً نسبت به باند هم می‌دهد)

در درجه اول بر توان رابطه Planck's distribution را اصلاح می‌کنیم:

از آنجا که در دماهای بالا انرژی کلاسیک در نظر گرفته می‌شود

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT} \rightarrow \frac{E(\nu)d\nu}{V} = \frac{8R\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad \text{Rayleigh jeans distribution}$$

در دماهای بالا $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx e^{-\frac{h\nu}{kT}} \rightarrow \frac{E(\nu)d\nu}{V} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \quad \text{Wien's Formula}$$

در دماهای پایین $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$

با استفاده از فرمولی که در بالا فرکانس:

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty \left(\frac{E(\nu)d\nu}{Vd\nu} \right)_{T} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \frac{8\pi^5}{15} \frac{(kT)^4}{(hc)^3}$$

از آنجا که $U = NkT$

در نتیجه در هر جسم T^4 در بستن آن به باسایر به هم وابسته است.

حتی فریب استخوان پوتون را هم می‌توان از این رابطه بدست آورد.

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B \int_0^\infty g(\nu) \ln(1 - e^{-\frac{E(\nu)}{kT}}) + \frac{U}{T}$$

بهین ترتیب می‌توان برای ذرات اتروپیک تقریب کرد:

$$\left\{ \frac{S}{V} = \frac{32\pi^5}{45} k^4 \left(\frac{T}{hc} \right)^3 \right\}$$

این فرمول ها را می‌توان بر روی سایر ذرات مانند استرون هم استفاده کرد:

در e-g. Fermi-Dirac. متناسب است.

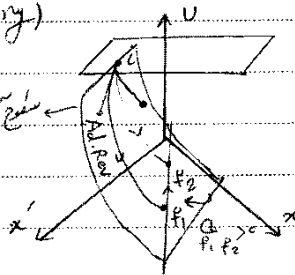
در این جلسه مورد بررسی قرار می‌گیرد که چگونه می‌توانیم در حالت تعادل معادله پیمایش مدارات اضافی را بنویسیم.
 بحث از روی سیار هم می‌آید، چون به آن حالت می‌توان گفت که ما این جدید تعریف می‌کنیم که بتواند با این نیروی
 برآورد وقت می‌تواند ترورد می‌شود. کارهای انجام شده بیان صورت است:

Existence of Rev. Ad. surfaces

فقط چیزی می‌ماند که بررسی کنیم و تغییر مکان حرکت یافته، هم بود.
 حال دو نیروی حرکت یافته و سطح حرکت یافته در نظر می‌گیریم: دو تغییر مکان حرکت یافته: x و x'
 در هر نقطه از نقطه A با استفاده از یک فرمول آریابتیک برکت تغییر نقطه A می‌گیریم،
 می‌توان در معادله نقطه P_1 تقاضی پیدا کرد. در امکان ایند از نقطه A باید
 شرایط آریابتیک برکت پذیر بودن هار سید باشد.
 برای اثبات این مقیاس هم عدد در نظر گرفته و نقطه ای مثل P_2 را در می‌آوردیم:

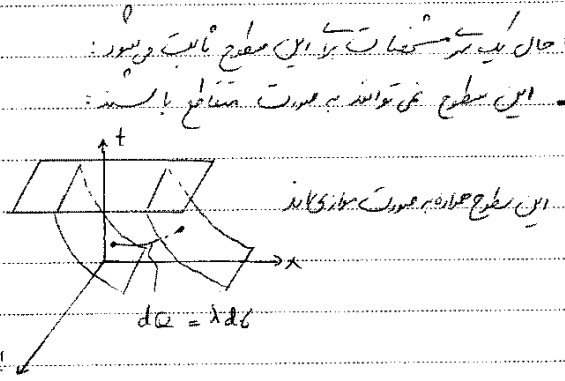
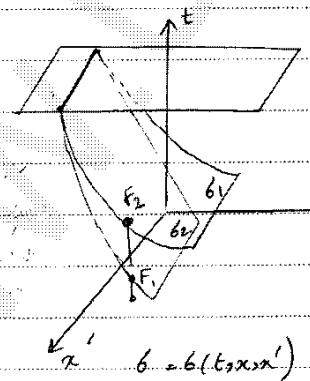
$$dQ = dU + Y dx + Y' dx'$$

 فرض می‌کنیم که بتوان از P_1 به P_2 رفت. می‌توانیم $Ad. Rev.$ رفت. در این صورت باید
 بتوان در جهت عکس هم می‌توانیم رفت.



(Caratheodory)
 سطح آریابتیک، برکت پذیر

چرخه $P_1 - P_2 - P_1$ و $P_2 - P_1 - P_2$ هیچ قانونی را از معادله نداشتن معنی نمی‌کند.
 از $P_1 - P_2$ هیچ کاری صورت نمی‌گیرد و فقط انتقال حرارت صورت می‌گیرد. چون $dU > 0$ بین P_1 و P_2
 می‌توانیم $P_1 - P_2$ انتقال حرارت نداریم، برعکس صورت از $P_2 - P_1$ هم انتقال حرارت نداریم. در این حالت
 بر این ترتیب در این چرخه مقدار P_1, P_2 داریم.
 با اعمال قانون اول برای این چرخه باید: $\oint dQ = \oint dU = 0$ بجای این منبع تبادل حرارت کرده و کار مثبت دارد
 قانونی که می‌تواند با این تناقض را رفع کند. چون نمی‌توان فقط یک منبع را داشت. پس فرض کنیم که ما در این حالت
 $P_2 - P_1$ نمی‌تواند $Ad. Rev.$ باشد یا به عبارتی $P_2 - P_1$ نمی‌تواند $Ad. Rev.$ باشد.
 آیا می‌توانیم این را به صورت دیگری بنویسیم؟
 متقابلاً نتایج بسیاری هم وجود دارد که از آن می‌توان فقط به صورت $Ad. Rev.$ باشد: می‌توانیم خطی خطی از یک سطح بیابان را
 به این سطح، سطح آریابتیک و برکت پذیر گفته می‌شود.



حال یک بررسی می‌کنیم که آیا این سطح ثابت می‌ماند؟
 این سطح همواره به صورت ثابت می‌ماند
 $dQ = \lambda dt$

Subject:

Year: Month: Date: ()

فرض کنید که قیمت‌ها تغییر می‌کند و به حالتی جدید می‌رسد (تغییر در قیمت):

$$dQ = dU + Y dx$$

$$dQ = 0$$

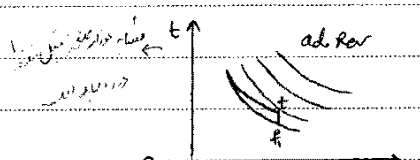
$$U = U(t, x)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_x dt + \left[Y + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t \right] dx = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_x dt + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t dx$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_x dt + \left[Y + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t \right] dx$$

$$\left(\frac{dt}{dx} \right)_{dQ=0} = - \frac{Y + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t}{\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_x}$$



در صورتی که قیمت‌ها تغییر می‌کند، فرد به حالتی جدید می‌رسد. اگر قیمت‌ها با هم تغییر کنند، مثل اینکه در مورد کالاها تغییر قیمت داشته باشیم، یا اینکه فقط یک کالا تغییر قیمت داشته باشد، یا اینکه فقط یک کالا تغییر قیمت داشته باشد و بقیه کالاها تغییر قیمت نداشته باشند. این موارد را دسته‌بندی می‌کنیم (یعنی تغییرات قیمت) که می‌تواند از تغییرات قیمت کلی شامل شود.

حالتی که در آن قیمت‌ها تغییر می‌کند و فرد به حالتی جدید می‌رسد (تغییر در قیمت):

حالتی که در آن قیمت‌ها تغییر می‌کند و فرد به حالتی جدید می‌رسد (تغییر در قیمت):

$$U = f(b, x, x')$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial b} \right) db + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial x'} \right) dx'$$

$$dQ = dU + Y dx + Y' dx' \rightarrow dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial b} \right) db + \left(Y + \frac{\partial U}{\partial x} \right) dx + \left(Y' + \frac{\partial U}{\partial x'} \right) dx'$$

یعنی هر تغییری که در قیمت‌ها اتفاق می‌افتد، می‌تواند از تغییرات قیمت کلی شامل شود. اما انسان در این مورد که می‌تواند این استقلال را در نظر بگیرد.

فرض کنیم $db=0$ و $dx=0$ و $dx'=0$ و $dQ=0$ یعنی در این صورت که قیمت‌ها تغییر نمی‌کند، اما انسان در نتیجه الزام باید $dx=0$ شود. پس با تغییرات قیمت کلی می‌تواند.

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial b} \right) db$$

$$dQ = \lambda db$$

یعنی λ باید وارد رابطه شود. با تعریف $\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial b} \right)_{x, x'}$ در نظر می‌گیریم:

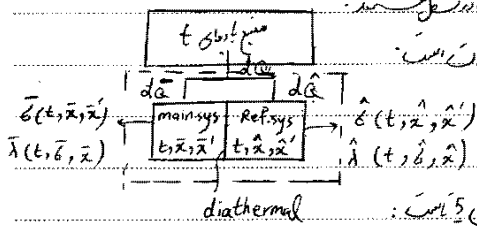
در صورتی که $db=0$ و $dQ = \lambda db$ که در این حالت $\lambda = f(t, b, x, x')$ یا در حالتی که $\lambda = f(t, b, x, x')$ و $b = f(t, x, x')$ یا در حالتی که $\lambda = f(t, b, x, x')$ و $b = f(t, x, x')$

احتمال اینکه تغییر در λ به صورت $d\lambda$ باشد:

این حالت خاص در نظر می آید: سیستم مستقل از t می باشد. در این سیستم است

هر کدام از سیستم ها در دمای T قرار دارند و در حالت تعادل هستند.

دماها همواره برابر است و در هر دو سیستم λ و λ' آن ها متفاوت است.



این سیستم λ و λ' در دمای T قرار دارند و در هر دو سیستم λ و λ' آن ها متفاوت است.

این سیستم λ و λ' در دمای T قرار دارند و در هر دو سیستم λ و λ' آن ها متفاوت است.

$$(1) d\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t}\right) dt + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x'}\right) dx' + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \bar{x}}\right) d\bar{x}$$

(دقت کنید که در اینجا λ و λ' با هم برابر نیستند و در این صورت λ و λ' با هم برابر نیستند):

$$\lambda = \lambda(t, x, x', \bar{x})$$

از طرف دیگر داریم $dQ = dQ' + dQ''$ و در این صورت:

$$dQ = \lambda d\lambda + \lambda' d\lambda' + \lambda'' d\lambda'' \rightarrow \lambda d\lambda = \lambda' d\lambda' + \lambda'' d\lambda''$$

این از دو معادله حاصل شد: (1) و (2)

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial x'} = 0$$

با معادله (1) در رابطه می توانیم λ را به λ' و λ'' وابسته کنیم و بعد λ را به λ' و λ'' وابسته کنیم.

حال در اینجا نتایج داریم:

$$\lambda = \lambda(\lambda', \lambda'') \quad \text{و} \quad \lambda = \lambda(\lambda', \lambda'')$$

به عبارتی:

λ تابعی از λ' و λ'' است یعنی $d\lambda = f(\lambda') d\lambda' + g(\lambda'') d\lambda''$ در هر دو سیستم λ' و λ'' در دمای T قرار دارند و در هر دو سیستم λ' و λ'' آن ها متفاوت است.

در واقع λ به λ' و λ'' وابسته است و در هر دو سیستم λ' و λ'' در دمای T قرار دارند و در هر دو سیستم λ' و λ'' آن ها متفاوت است.

در هر دو سیستم λ' و λ'' در دمای T قرار دارند و در هر دو سیستم λ' و λ'' آن ها متفاوت است.

در واقع داریم که λ خود تابعی از دما T است و λ به λ' و λ'' وابسته است. λ به λ' و λ'' وابسته است.

$$\lambda = Q(t) P(\bar{x})$$

$$\lambda = Q(t) P(\bar{x}) \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{Q(t)} \Rightarrow P(\bar{x}, \bar{x}') = \frac{1}{Q(t)}$$

$$\lambda = Q(t) g(\bar{x}, \bar{x}')$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

در بیان تغییر قیمت: $dQ = \theta(t) F(b) db$ ، $dQ = \lambda db$ ، $\lambda = \theta(t) F(b)$ در نتیجه هر تحول لغت $dQ = \theta(t) F(b) db$ یا به عبارتی حاصله می شود.

این مورد را می توان در بیان در مورد حاصل کرد: کلون لغت که باید تابع یونیورسالی بود داده نظر گرفت، ساده ترین تابع همان برابری (T) کلون تقسیم بندی استانی برادرا قبول کرد. در نتیجه قیمت بند فارغ است. باید دیدت $kT = \varphi(t)$ (k ضریب ثابت) با توجه به $Q(t)$ از این رابطه:

$$\frac{dQ}{T} = k F(b) db$$

بنابراین هر تحول لغت با مقدار $\frac{dQ}{T}$ خاصیت نرم نسبی است، چون در نظر می آید است. نام این خاصیت انتروی است: $ds = \frac{dQ}{T}$ که با فرآیند برنت پذیر است. به همین برنت پذیر، چون:

در حالت قبل به معنای نوشتن قانون اول نوشتیم: $dQ = du + yda' + ydx$ در واقع کار را به صورت pdv نوشتیم یعنی در واقع از فرض برنت پذیر استفاده کرده ایم.

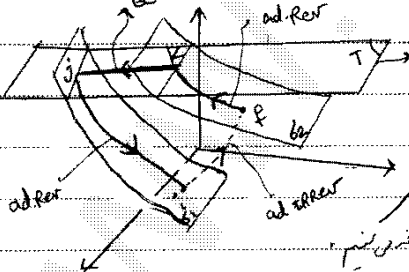
به این ترتیب با پایه های واقعی توانستیم تغییرات انتروی را در یک فرآیند برنت پذیر برنت آوریم. حال اگر انتروی در یک مسیر بسته را در نظر بگیریم: در هر مسیر بسته فرآیند برنت پذیر باشد، پس هم انتروی هم همانطور بود: (برنت پذیر) همیشه تولید انتروی در فرآیند ds بزرگتر از حالت برنت پذیر می شود ← با نوشتن انتروی ابتدای (دری) رابطه بدلت آمده:

$$\int ds > \int \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

در مورد سایر حالات $\int \frac{\delta Q}{T} < 0$ چه با برنت پذیر این مطلب (با تعداد لازمی) را نشان دادیم.

لازمی از نکات مهم در نرم نسبی است: اصل افزایش انتروی $\sum ds > 0$ یعنی مجموع تغییرات انتروی یک فرآیند چرخه ای افزایشی که در واقع یک دینامی و برادرا است. در مورد افزایش است. در حالت فرآیندهای واقع $\sum ds > 0$ است و در حالت ایده آل و برنت پذیر $\sum ds = 0$ است.



همانطور که با نگاه جدید این مطلب را می بینیم، باید نظر کنیم دو معنی آریا باشد برنت پذیر. فرآیند برنت پذیر آریا باشد برنت پذیر در معنی دیگری می بینیم. اصل افزایش و برادرا بر روی هر فرآیند یک معنی از خود هم فرآیند مندرگ را فرآیندهای آمیخته بین بهی چرخه ای می بینیم. هر چه نشان دهیم. چون ad و $IRREV$ است $sp - si = ds > 0$

چرخه کار را در دمای T_c و T_h در نظر بگیرید. برکت پذیر دارد. برکت پذیر داریم:

$$S_k = S_p \quad \text{Ad. Rev}$$

$$S_j = S_i \quad \text{Ad. Rev}$$

به این ترتیب:

$$S_p = S_i \Rightarrow \text{باید ثابت شود که مثبت است}$$

$$S_k = S_j \Rightarrow \dots$$

تغییر دما در حتماً انتقال حرارتی انجام داد. این با نوشتن قانون اول ترمودینامیک:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

4. نتایج دارد و تنها باید منبع تبادل حرارت دارد.

برای اینکه بیان کنیم بلافاصله در نظر نماند باید چنانچه یک شرط داشته باشد:

$$W_{net} = Q < 0$$

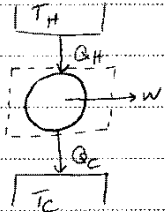
یعنی مقدار Q منفرجه در جهت انتقال حرارت به صورت نشان داده شده در شکل است.

$$Q = T_c (S_j - S_k) < 0 \quad \text{یعنی در جهت مثبت ضرب شود}$$

تغییرات انتروپی در $S_k - S_j > 0$ یا $S_p - S_i > 0$ در نتیجه به نتیجه مطلوب رسیدیم یعنی $\Delta S > 0$ پس تغییرات انتروپی در $S_j - S_k$ و $S_p - S_i$ باید مثبت است. فقط تغییرات در $S_j - S_k$ و $S_p - S_i$ در نظر می‌گیریم.

III

این تغییرات در $S_j - S_k$ و $S_p - S_i$ در نظر می‌گیریم. در نتیجه به نتیجه مطلوب رسیدیم یعنی $\Delta S > 0$ پس تغییرات انتروپی در $S_j - S_k$ و $S_p - S_i$ باید مثبت است. فقط تغییرات در $S_j - S_k$ و $S_p - S_i$ در نظر می‌گیریم.



$$\frac{Q_H}{T_H} = \text{منبع گرمی به صورت کم می‌شود}$$

$$\frac{Q_C}{T_C} = \text{در صورت اضافه می‌شود}$$

$$\sum \Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + 0 - \frac{Q_H}{T_H} > 0$$

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$$Q_H - Q_C = W \Rightarrow Q_C = Q_H - W$$

$$\sum \Delta S = \frac{Q_H - W}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} > 0$$

$$W \leq Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) \quad \text{از طرفی داریم}$$

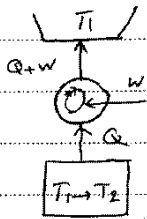
$$W_{max} = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) \Rightarrow \frac{W_{max}}{Q_H} = \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = \eta_{thc}$$

در واقع این اصل هم بر این نتیجه رسیدیم که بازده چرخه استیسی همواره کمتر از بازده کارنو است.

$$\eta_{actual} = \left(\frac{W}{Q_H}\right) < \eta_{thc}$$

Subject:

Year: Month: Date: ()



مثال به بیجا است: در حالت پایدار: $s_2 = s_1$ هر دو به سوز
 من خواهم min کار موثر برای در سولن از گاز T1 به T2 را حاصل از این انتروپی بدلت آورم:

اصل از اولی انتروپی

$$\sum \Delta S \geq 0$$

تغییر انتروپی در دو بیجا

$$(s_2 - s_1) + 0 + \frac{Q+W}{T_1} \geq 0$$

در سولن T_1 در سولن T_1 بیجا

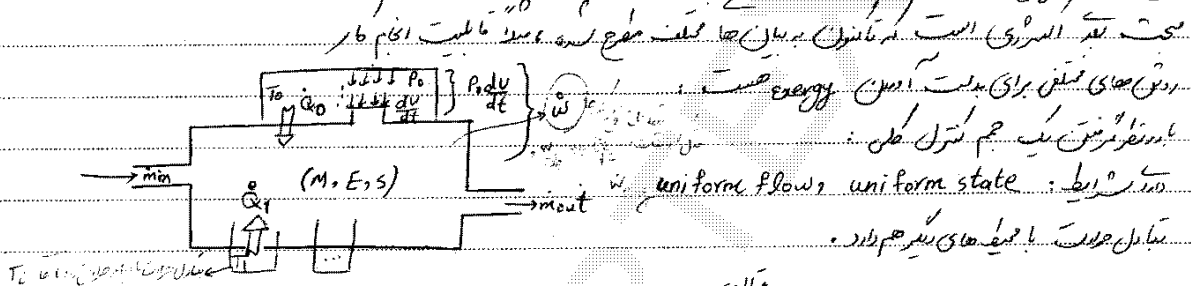
$$s_2 - s_1 + 0 + \frac{Q+W}{T_1} \geq 0 \rightarrow W \geq T_1 (s_1 - s_2) - Q$$

$$W_{min} = T_1 (s_1 - s_2) - Q$$

بر این ترتیب:

در ترتیب:

Exergy



محت لغت انرژی است که تاکنون به بیان ها مختلف مطرح شده است. قابلیت انجام کار
 در این حالت باقی میماند. این energy است. این energy است. این energy است.
 در نظر گرفتن یک حجم کنترل خاص: در نظر گرفتن یک حجم کنترل خاص: در نظر گرفتن یک حجم کنترل خاص.
 در حالت های یکنواخت و یکنواخت: در حالت های یکنواخت و یکنواخت: در حالت های یکنواخت و یکنواخت.
 تبادل حرارت با محیط های بیرونی دارد.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m} h_i - \sum_{out} \dot{m} h_o$$

با فرض قانون اول $h^o = h + \frac{V^2}{2} + gz$

$$\dot{S}_{gen} = \frac{ds}{dt} - \sum_{i=1}^n \frac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum_{in} \dot{m} s_i + \sum_{out} \dot{m} s_o \geq 0$$

با فرض قانون دوم

$$\dot{W}_{rev} = - \frac{d}{dt} \int (E - T_0 s) + \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h_i - T_0 s_i) - \sum_{out} \dot{m} (h_o - T_0 s_o) - T_0 \dot{S}_{gen}$$

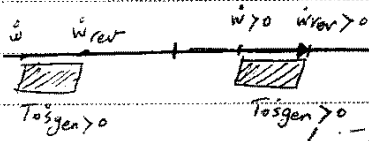
نتیجه حاصل:

$$\dot{W}_{rev} = - \frac{d}{dt} \int (E - T_0 s) + \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h_i - T_0 s_i) - \sum_{out} \dot{m} (h_o - T_0 s_o)$$

در حالت های مختلف همین است. بارت های مختلف این رابطه صرف مورد نیاز در رابطه steady state صرف مورد نیاز

از طرفی می بینیم است: $\dot{W}_{rev} = T_0 \dot{S}_{gen}$
 در هر دو کارهای این است که مقدار $T_0 \dot{S}_{gen}$ را کم کنیم تا به مقدار کار برنت پذیر نزدیک تر شویم.
 که در هر صورت چه سیستم تولید کننده کار باشد چه صرف کننده مقدار $T_0 \dot{S}_{gen}$ مقداری مثبت است.

وقتی سیستم مولد کار باشد تحت راست شکل زیر در دین مدون میزنه باست جهت چپ از زیر:



1. حالت اول: مولد کار است و در جهت راست کار میکند. در این حالت $w_{rev} > 0$ و $T_0 s_{gen} > 0$ است. در این حالت $\dot{E}_w = \dot{w}_{rev} - p_0 \frac{dV}{dt}$ است.

کار دلتی

$$\dot{E}_w = \dot{w}_{rev} - p_0 \frac{dV}{dt}$$

در واقع روی این مقدار دو توان حساب میزنند

(البته در صورتی که $p_0 \frac{dV}{dt}$ منفی باشد یعنی کار دلتی ما زیاد می شود)

$$\dot{E}_w = \frac{d}{dt} (E + p_0 V - T_0 S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h^o - T_0 S) + \sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S) - T_0 \dot{s}_{gen}$$

رابطه مقدار توان پدیدار شدن انرژی از این رابطه میزنیم:

(7.1)

در رابطه بدست آمده از w_{rev} این سوال مطرح شد که available work چند است P در این تغییر سیستم به معنی در حالت ایده آل هم کل این کار مفید نیست چون با محیط بیابیل کار دارد پس \dot{E}_w معرّفی شد:

$$\dot{E}_{w,rev} = \dot{w}_{rev} - p_0 \frac{dV}{dt}$$

کار دلتی در جهت چپ

در حالت واقعی از $\dot{E}_{w,rev}$ به مقدار بدست آمده انرژی از آن کار مستخرج می شود در نهایت رابطه حاصل این صورت شد:

$$\dot{E}_w = \dot{E}_{w,rev} - T_0 \dot{s}_{gen}$$

این ترتیب می توان گفت:

$$\dot{E}_w = \frac{d}{dt} (E + p_0 V - T_0 S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h^o - T_0 S) + \sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S) - T_0 \dot{s}_{gen}$$

available work

در مجموع این اصطلاحات term حاصل این رابطه است سوم:

$-\frac{d}{dt} (E + p_0 V - T_0 S)$: accumulation and nonflow energy

$\sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i$: Exergy transfer by heat transfer

نکته: اگر دو مورد نظر ما باشد هیچ نوع بیابیل انرژی نداریم در حالتی که بیابیل حرارت داریم. بیابیل حرارتی ایجاد انرژی می کند که با محیط بیابیل میزنیم و از آن باست (در کمتر یا بیشتر)

$\sum_{in} \dot{m} (h^o - T_0 S)$: Intake of flow exergy

$\sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S)$: Release of flow exergy

Subject:

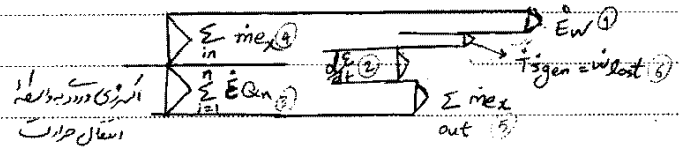
Year: Month: Date: ()

کتاب انرژی = انجمن انرژی

در صورت منابع تغییر انرژی به این صورت توسط این term ها صورت میگیرد
 که در یک تراشه واقعی:
 $\dot{w}_{lost} = (\dot{E}w)_{rev} - \dot{E}w$, $\dot{w}_{lost} = T_0 \dot{S}_{gen}$

همچنین در یک دستگاه بین ما هم $T_0 \dot{S}_{gen}$
 به طور کلی ما برای درجه دار تحت عنوان Entropy minimization بین ما هم \dot{S}_{gen} را کم می کنیم

با فرض اینکه اینها به یکدیگر وابسته است داریم:



✓ هر چه سیستم بهبود پیدا کند یعنی $T_0 \dot{S}_{gen}$ کم شود
 \dot{w}_{lost} کم می شود.

این رابطه را برای دستگاه های مختلف بررسی می کنیم:

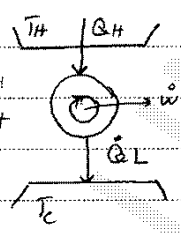
یکی از این دستگاه ها چرخه های ترمودینامیکی است: cycle

$$(\dot{E}w)_{rev} = \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i = \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i$$

$$\dot{E}Q = \dot{Q} (1 - \frac{T_0}{T})$$

Heat engine

$$w_{lost} = \dot{E}Q_H - \dot{E}w = \dot{Q}_H (1 - \frac{T_C}{T_H}) - \dot{w}$$



$$s_{gen} = \frac{\dot{Q}_L}{T_C} - \frac{\dot{Q}_H}{T_H}$$

$$\eta = \frac{w_{net}}{\dot{Q}_H}$$

حال با نگاه جدید می توانیم از تعریف این صورت استفاده کنیم

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}w}{(\dot{E}w)_{rev}} = 1 - \frac{T_C \dot{S}_{gen}}{\dot{E}w_{rev}}$$

در این تعریف (در هر دستگاه قانون اول بود) که آن 0 بود و معنی آن حالت پذیرد بود پس در هیچ حالتی

$$(\frac{T_C}{T_H})$$

اما در این تعریف جدید حاصل از قانون دوم که آن 0 و معنی آن 1 است.

پس به نظر می آید که در این تعریف نسبت به تعریف قبلی تفاوت اندک است و در مورد اینها

دماها انتخابی بود و می توانیم از همان جدید مقدار مشخص و مشخص برای لغت و لغت آن در جدول داریم
 این در دماها جزو با ایندیکس در دماها هستند :

$$\eta_{II} = \frac{w}{Q_H} = \frac{w}{Q_H(1 - \frac{T_L}{T_H})} = \frac{\eta_I}{(1 - \frac{T_L}{T_H})}$$

$$\left\{ \eta_I = (1 - \frac{T_L}{T_H}) \eta_{II} \right\}$$

این رابطه را می توان تکمیل کرد :

اگر $\eta_{II} = 0$ در این صورت $\eta_I = 0$

اگر $\eta_{II} = 1$ در این صورت $\eta_I = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

خط دماها حاصل از قانون دوم در این مناسب تر است و با max این بار مناسب تر می باشد.

Non Flow process

$$\dot{E}_w = \dot{A}_2 - \dot{A}_1 + \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i - \dot{T}_0 \dot{S}_{gen}$$

non flow availability : $A = E - T_0 S + P_0 V$, $a = e - T_0 s + P_0 v$

مثلا برای حرارت $a = e - T_0 s + P_0 v$ ، data و جدول است ، اما بعد فقط جمع می کنیم (25°C ، 1atm) در نظر می گیریم :

$T_0 = 298k$

$P_0 = 0.101325 MPa \rightarrow \int a - a_0 = (e - e_0) - T_0 (s - s_0) + P_0 (v - v_0)$

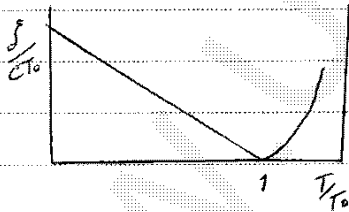
این وجه این رابطه مقدار non flow energy مقایسه و مقایسه می باشد :

$E = A - A_0 = (E - E_0) - T_0 (S - S_0) + P_0 (V - V_0)$

این حالت خاص در نظر می گیریم :

in compressible $T, p \rightarrow du = c dT$, $dv = 0$, $ds = \frac{c}{T} dT$

non flow energy : $\int = c T_0 (\frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0})$



در این رسم این خط می باشد :

نقطه کم این است که اگر $\frac{T}{T_0}$ کمتر از یک باشد یا بیشتر از یک باشد non flow availability دارد یعنی حالت در دماها در صورت انرژی دارد .
 بین دو واقع که ارزش است ولی انرژی کمتر یعنی حالت اول این ارزش است .

flow energy

$\dot{E}_w = \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i + \sum_{in} \dot{m} b - \sum_{out} \dot{m} b - \dot{T}_0 \dot{S}_{gen}$ b : flow availability ($\frac{kJ}{kg}$)

این بیان کردن مرجع :

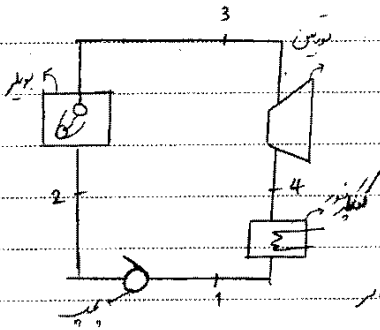
B : flow availability $\rightarrow E_x = B - B_0 = H - H_0 - T_0 (S - S_0)$: flow energy

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$e_x = b - b_0 = h - h_0 - T_0 (s - s_0) \quad \text{flow energy}$$

$$\dot{E}_w = \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i + \sum_{in} \dot{m} e_x - \sum_{out} \dot{m} e_x - T_0 \dot{S}_{gen}$$



نیروی محرکه: $0 = \dot{E}Q_H + \dot{m} e_{x,2} - \dot{m} e_{x,3} - T_0 \dot{S}_{gen}$

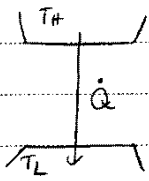
در صورتی که نیروی محرکه را از طریق $\dot{E}Q_H$ و $\dot{m} e_{x,2}$ می‌توانیم به دست آوریم.

در صورتی که نیروی محرکه را از طریق $\dot{E}Q_H$ و $\dot{m} e_{x,2}$ می‌توانیم به دست آوریم.

در صورتی که نیروی محرکه را از طریق $\dot{E}Q_H$ و $\dot{m} e_{x,2}$ می‌توانیم به دست آوریم.

$$0 = 0 + \dot{m} e_{x,4} - \dot{m} e_{x,1} - T_0 \dot{S}_{gen} \quad \dot{Q} (h_4 - h_1)$$

نیروی محرکه: $\dot{E}W = \dot{E}Q_H - \dot{W}_{lost}$ ، $\dot{E}W = \dot{Q}_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)$



Heat transfer: $\dot{S}_{gen} = \frac{\dot{Q}}{T_L} - \frac{\dot{Q}}{T_H} = \frac{\dot{Q}}{T_L T_H} (T_H - T_L) > 0$

در صورتی که $\dot{S}_{gen} > 0$ است، این رابطه هم چنان صادق است.

* heat transfer augmentation / enhancement: در حالتی که انتقال حرارت معمولاً این دو حالت برقرار است.

** Thermal isolation: در حالتی که انتقال حرارت معمولاً این دو حالت برقرار است.

در صورتی که $\dot{S}_{gen} > 0$ است، این رابطه هم چنان صادق است.

در صورتی که $\dot{S}_{gen} > 0$ است، این رابطه هم چنان صادق است.



Flow with friction: $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$
 $h_{in} = h_{out}$
 $\dot{S}_{gen} = \dot{m} (s_{out} - s_{in}) > 0$

Subject:

Year:

Month:

Date:

26

$$ds = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp \rightarrow ds = \int_{out}^{in} \left(\frac{v}{T} \right) dp$$

$$\dot{s}_{gen} = \dot{m} R \ln \frac{P_{in}}{P_{out}}, \Delta P < P_{in}$$

$$\dot{s}_{gen} \approx \dot{m} R \frac{\Delta P}{P_{in}}$$

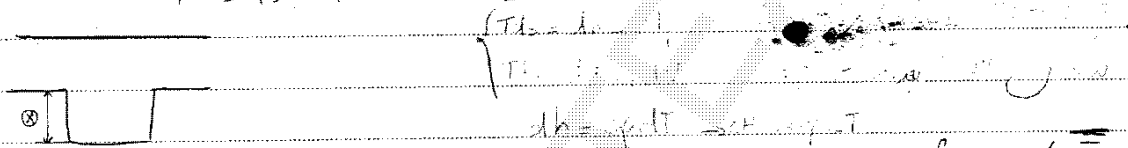
incompressible liquid

$$\dot{s}_{gen} = \dot{m} \frac{v}{T_{in}} \Delta P, \Delta P < \frac{c}{T_{in}}$$

مقادیر درجهت کاهش است. مقدار این مورد در واقع در جهت

entropy minimization است. در واقع علاوه بر معادلات انرژی و قانون دوم، این معادله هم امکان دارد مورد

* جریان در داخل cavity در نظر گرفته و با استفاده از قوانین انرژی و دوینیتیم حل کنیم. این معادله با حالت min (مربون انرژی)



General Thermodynamic Relations
 pure substance
 از یک خاصیت و دیگری این خواص استخراج می شود و آن این است که هر خاصیت به صورت یک دینامیکال کامل است:
 $Z = Z(x, y)$
 $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \rightarrow dZ = m dx + n dy$
 در این جمله در صورت روابط ترمودینامیک باقی خاصیت می ماند

1. شرط ریاضی کامل: $\left(\frac{\partial m}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_y$
 در حالت نیمه ماده خاصیت این خصوصیت را دارد در معین خاصیت دارد یعنی
 $Z = Z(x, y)$

Cycle Relation

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

T	U	a
P	h	g
v	s	

در خاصیت فرعی: c_p و c_v

(این بخش بیشتر در مورد تابع همگونی و تابع ایکنس صحبت می کند. با توجه به این خواص در مورد تعادل ترمودینامیک این دو تابع استخراج می شود)

Subject:

Year: Month: Date: ()

اگر خواهم در مورد این پارامترها استقنا چیزی به صورت رابطه بالا بنویسم، بخواهم رابطه ریاضی بین این خاصیت ایجاد کنم
 از آن رو که در رابطه عرض دادیم: به غیر از سه خاصیت اول، بقیه خواص غیر قابل اندازه گیری هستند و عملاً اندازه گیری آن به واسطه نوع
 اتم یا ذره و ... و ... متغیر است و لذا باید برای اندازه گیری این خواص دگر برداریم.

لا این ترتیب حرف اصلی ما این است که بتوانیم خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ربط داد.

Simple compressible systems:
 1. عدد بر 2 دیش گفته شده در دیش های دیگری هم دگر برداریم
 3. به هر طریقی 4 رابطه کلی در مورد خواص داریم که استفاده می شود:

$$H = U + PV \rightarrow dH = Tds + vdp$$

$$A = U - TS \rightarrow dA = -SdT - pdv$$

$$G = H - TS \rightarrow dG = -SdT + vdp$$

این روابط از قوانین ترمودینامیک حاصل شده اند که باید به عنوان مثال:

$$\delta Q = du + \delta w \rightarrow Tds = du + pdv$$

در ضمن درست است که مثلاً رابطه بالا ما تو جمله اول ترمودینامیک حاصل شده است ولی باید دقت داشت که تغییرات خواص در این
 هم تغییرات و مقادیرش بین دو نقطه معین است: (اول در مورد تغییرات)
 تغییرات در این رابطه باید در نظر گرفته شود.

$$U = U(S, V) \rightarrow du = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s dv$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -P$$

این این روش هم می تواند روش دیگری در بدست آوردن روابط باشد.

✓ بر روی سطح روابط بالا می توان روابط فاسول را به این صورت نوشت:

این روابط می تواند خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ربط دهد.

برای ایجاد این روابط از مربع BOM استفاده می شود:

در این مربع می توان جای قطر ها را عرض کرده و افعال جدول منتهی $[P, S]$ $[T, V]$

بسیار متوجه چیزهای اذیع کردی نسبت به قطر برابری است.

مثلاً برای بدست آوردن رابطه گفته شده باید جای S و V را عوض کرد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s$$

✓ به همین ترتیب:

$$K = K(T, P) \rightarrow dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP$$

به ضمیمه غیره این روابط هم باید دقت کرد: مثلاً تغییرات هم ناشی از

تغییرات در پارامترهای فشار است (در مورد حالت خاص)

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad \text{Thermal expansion}$$

$$k_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s \quad \text{Adiabatic compressibility}$$

$$k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad \text{Isothermal compressibility}$$

هر دو حالت فشار کاهش هم پیدا می کنند پس منفی استفاده شد

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -1$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

27

$$dv = \alpha v dT - k_T v dp \rightarrow d \ln v = \alpha dT - k_T dp$$

با شرط تغییرات کامل به بین α و k_T رابطه ای باشد:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial k_T}{\partial T}\right)_p$$

که توسط روابط برای c_p و c_v :

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad \text{و} \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

نوع دیگری هم می توان نوشت \rightarrow بیان فرمولی است: $\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_T = T$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = T \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T \rightarrow$$

بیان فرمولی است که باید آید

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = T \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

که از طرفین در کنیم $c_p > c_v$ در نتیجه $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p < \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v$ یعنی شیب خطوط در حالت هم ثابت است به حالت فشار ثابت بزرگ تر است.

باستفاده از فرمول از روابط بدست آمده در حالت ثابت:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2}\right)_v$$

$$\text{از روابط ماکسول:} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2 \partial v}\right)_v$$

در صورتی که روابط دینامیک را در نظر بگیریم به ترتیب مشتق گیری همین نتایج را می بینیم در هر دو رابطه بالا استاد هستند:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

برای ترتیب با داشتن رابطه بین p و T و v می توان تغییرات c_v را بدست آورد

یعنی در واقع به حذف هر دو طرف از دو طرف این خواص غیر قابل اندازه گیری به خواص قابل اندازه گیری بود، رسیدیم.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

همین رابطه در مورد فشار هم صحت دارد.

این روابط را می توان برای سایر خواص هم بدست آورد:

$$s = s(T, p) \rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

ابتدا هم ثابت است term ها نامی است term نامی (در بیان)

خواص قابل اندازه گیری وجود دارد. جایگزین کردن روش مناسب استفاده از روابط ماکسول در معادله Born است.

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

$$p \quad s \quad \rightarrow \quad v \quad s$$

$$T \quad v \quad \rightarrow \quad T \quad p \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \rightarrow \text{حالتیاری}$$

$$\left\{ ds = \frac{cpdT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \right\}$$

مسأله حل کنید:

$$s = s(T, v) \rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \rightarrow \text{در این صورت}$$

$$\left\{ ds = \frac{cvdT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \right\}$$

! دقت کنید! رابطه دوایه برای مواد خالص است.

$$\left\{ ds = \frac{cv}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v dv \right\}$$

برای بیست و دوم اختلاف بین cp و cv:

$$\text{استاد فرمودند: } [T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - (cp - cv)] dv = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{cp - cv} dp = dT$$

از طرفی در صورتی $T = T(v, p)$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \rightarrow \text{استاد فرمودند: فریب}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v}{cp - cv} \rightarrow cp - cv = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

از طرفی هم: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \rightarrow cp - cv = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

در واقع می توان گفت که فقط در مایعات $cv = cp$ است. در جامدات و گازها $cp > cv$ است.

! در مورد آب: در دما $4^\circ C$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$ در نتیجه $cv = cp$ در این دما Translation در جامدات و مایعات.

X بزرگ و کوچک ترجمه می شود اما در واقع همان است که این حالت را در $4^\circ C$ در مایعات $cp = cv$

X بزرگ: چرا ما را در جدول داده که با افزایش دما cv بیشتر می شود از آن زیاد شود.

نتیجه $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ همیشه منفی است. T هم مثبت است پس $(cp - cv)$ همیشه مثبت است پس $cp > cv$ همیشه رابطه خواهد بود.

$$h = h(T, p) \rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

$$T ds = dh - v dp \rightarrow T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

استاد فرمودند:

Subject:

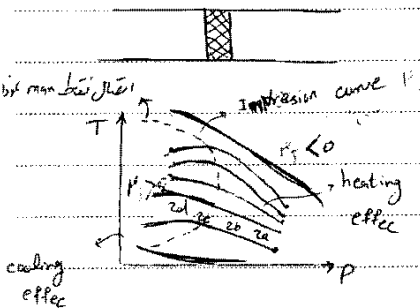
Year. Month. Date. 28y

$$\{ dh = c_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_p] dp \}$$

$$\{ du = c_v dT + [T(\frac{\partial p}{\partial T})_v - p] dv \}$$

$$p_j = -(\frac{\partial T}{\partial p})_h \rightarrow dh = 0 \rightarrow$$

$$\mu_j = \frac{1}{c_p} [T(\frac{\partial v}{\partial T})_p - v]$$



عبور از نانه محض است فشار زیادی دارد جریان ایجاد می کند و این نانه قانون اول است
 $h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2}$
 اگر فرض کنیم عبور از نانه را از داخل شیر انجام دهیم در این حالت T-P نشان دهم
 نمی توان نقطه بیابیم و اگر نانه از آن عبور کرده متغیر می توان در دما نگاه
 اورفین های مستقیم است برهم می خورد در این صورت در هر نقطه دما و فشار قابل اندازه گیری
 است و می توان مسیر فرآیند را در دیاگرام T-P رسم کرد

1	2a	2b	2c	2d
T_1	T_2	T_3	T_4	T_5

بر مبنی حاصل از اتصال نقاط max می شود : Inversion curve
 بر روی این منحنی $\mu_j = 0$ است و قبل از آن $\mu_j > 0$ است پس از آن $\mu_j < 0$ است
 یعنی قبل از آن cooling effect و پس از آن heating effect داریم

گازهای مختلف در دما و فشار واحد را نشان می دهد : $g^A = g^B$ (بسیار است و سرد)

گاز
مایع

$$dg = -s dT + v dp \quad g^A + dg^A = g^B + dg^B \rightarrow g^A = g^B$$

$$dg^A = dg^B \rightarrow -s^A dT + v^A dp = -s^B dT + v^B dp$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{sat} = \frac{s^B - s^A}{v^B - v^A} \rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{sf_g}{v_{fg}}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}}$$

$$\frac{h_{fg}}{T} = \frac{v_{fg}}{v_{fg}}$$

$$\frac{h_{fg}}{T} = \frac{v_{fg}}{v_{fg}}$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

لغتم که برای دست آوردن روابط مورد نیاز در این ها معادله و جدول را می بینیم. جدول زیر من است: این جدول روابط را در شکل مستقیم باره مرتبه اول است. هر چه

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k}\right)_{x_j} \quad u \quad T \quad p \quad 2 \quad h \quad s \quad a \quad g$$

$$\frac{4}{83} = \frac{8!}{(8-3)!} = 336 \quad k \quad 8 \times 7 \times 6 = 336$$

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_k}\right)_{x_i} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\right)_{x_i}} \rightarrow \frac{1}{168}$$

$$168 \times 4 = 3.2 \times 10^7$$

حالت این ترتیب تعدادی مستقیم همانی که می توان نوشت:

$$\dots + () () + () () = 0 \quad \text{است}$$

این من می بینم که تعداد روابط جدید می تواند زیاد باشد و در این روابط مفید نیستند. با استفاده از جدول

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k}\right)_{x_j} = \frac{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_i}\right)_{x_j}}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_i}\right)_{x_j}} = \frac{\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_k}\right)_{x_i}}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\right)_{x_i}}$$

هدف اصلی Bridge man table: روابط را محدودتر می نماید که خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ارتباط دهد.

اگر خواص تعدادی مستقیم باره را در این حالت بدست آوریم:

	T	p	2	u	h	s	a	g
(\delta p)_T	(\delta T)_p							
(\delta u)_T	(\delta v)_p							
(\delta h)_T								
(\delta s)_T								
(\delta a)_T								
(\delta g)_T								
(\delta v)_T								

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_k}\right)_{x_k} = - \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\right)_{x_j}$$

$$(\delta x_j)_{x_k} = - (\delta x_k)_{x_j}$$

اگر بتوانیم نشان داد که: $2.8 = \frac{56}{2}$ یعنی باید این رابطه را اثبات کرد:

Subject:

Year:

Month:

Date:

(29)

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_1}$$

است. رابطه بودهای امکان پذیر بین x_1 و x_2 در صورتی که x_3 ثابت باشد. این رابطه را به صورت $\frac{dx_1}{dx_2}$ می‌نویسند.

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_3} = - \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_1}$$

و x_3 را از این رابطه به نوعی بدست می‌آوریم که این رابطه بتواند برقرار باشد:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_1}$$

یعنی جدول Bridgeman:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_3} = - \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_1}$$

یعنی رابطه زیر برای متغیر x_1, x_2, x_3 :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} = -1 \rightarrow$$

$$\left[\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{x_3} \right] \left[\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_1} \right] \left[\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \right] = -1$$

اینجا x_3 را به عنوان بدست آوریم که در رابطه اول برقرار است. در این صورت رابطه این و نمودار:

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_3}$$

یعنی این رابطه در تمام حالات برقرار است.

این جدول تعداد کل روابط را به 28 رسانده که Bridgeman table: TABLE 2.1 بدست می‌آید. خواص غیر قابل اندازه گیری در سمت چپ این روابط است مثل (∂u) و (∂v) و در سمت راست خواص قابل اندازه گیری آمده.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = ?$$

با استفاده از این جدول بدست آوریم. روابط بسیار ساده است. مثلا:

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

$$du = cvdT + [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P] dv$$

اینی ظاهر می‌شود از روش ترمودینامیک است.

$$du = cvdT + T dv - P dv$$

که همین رابطه بسیار سخت بدست آمد.

ما هم باید تأیید کرد که Bridgeman بر مبنای این است.

برای مشتقات پارتیال مرتب بالاتر. جدول در روش ترمودینامیک هم هست.

معادلات حالت: Equation of state

هر رابطه‌ای بین P, T, v در عنوان معادله حالت شناخته می‌شود: $P = P(T, v)$

با داشتن معادله حالت قادر هستیم که خواص ترمودینامیکی را بدست آوریم.

Subject:

Year: Month: Date: ()

معادلات زیر حاصل شده است. ولی بعضی هستند و چون بر مبنای تئوری حاصل شده اند =
به عنوان مثال برای حالت آردن معادله حالت برای ماده خالص بر پایه ریاضی:

$$dA = -SdT - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -P$$

پس شرط آن این است که تابع همگونی (A) را داشته باشیم (از ترمودینامیک آردن)

تابع همگونی باید بر مبنای واقعیت باشد. در فصل قبلی ما برای گاز ایده آل بدست آوردیم. در تمام انرژی پتانسیل واقعیت لحاظ شود.
در صورت آردن A را بر صورت معقل و واقعی بدست آوردیم با استفاده از رابطه $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$ در آن معادله حالت را بدست آوردیم.

این معادله حالت بر مبنای تئوری است و در واقعیت در تمام حالات و در تمام دماها و فشارها برقرار است.

دانشمند *van der Waals* معادله حالت را معادله واندروالس است
در ابتدا باید وقت داشت که معادله حالت بدست آید است
 $P = P(T, V)$: فشار
 $V = V(T, P)$: حجم

معادله *van der Waals* بر صورت فشاری است: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

عاده حقیقی است. تعداد ذرات زیاد و لذا مسیر حرکت ذرات محدود می شود. در نتیجه حجم ذرات کمتر از حجم ظرف است که پس

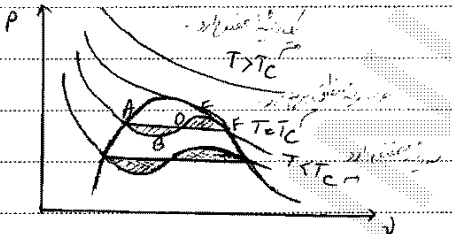
حزب ثابت b را وارد کرد: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

از طرف دیگر فرض کردیم که گاز حقیقی است که یعنی بین ذرات نیروی دافعه یا جاذبه است. به علاوه ذرات در حجم دارد.
در واقع باید بدانیم که در نظر گرفتن دشار و جاذبه آوردیم به هم. این نیروها به پس تعیین کردیم.

حزب a این معادله در برخی حالات، جواب دهنه می دهد.
 $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$
این معادله را می توان به صورت زیر نوشت:

$$PV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

با رسم این معادله در مختار $P-V$ می توان نشان داد:



در واقع این تراز P و V مقدار می رود که خط فشار ثابت ایجاد شود ولی معادله این را نشان نمی دهد.

می توانیم در همان این خط فشار ثابت را رسم کنیم.

با در نظر گرفتن نقاط A, B, C, D, E و F: $g_A = g_F$

بین A و F ناحیه اشباع داریم که با فرض تعادل ترمودینامیک باید $g_A = g_F$ باشد.

با در نظر گرفتن تعریف g : $dg = -SdT + VdP$

در ناحیه اشباع آ ثابت است و درین صورت: $dg = VdP$

باستفاده از تئوری: $\int_A^F dg = \int_A^F VdP \rightarrow g_F - g_A = \int_A^F VdP = 0$

مساحت قسمت های هائو همنه باید برابر باشد. در ناحیه اشباع مقدار g با در نظر گرفتن اشباع حاصل می شود.

می توان فرض a و b را با استفاده از آردن بدست آورد.

ولی طرا با استفاده از رابطه ترمودینامیک می توان a و b را بدست آورد.

Subject:

Year:

Month:

Date:

(30)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

در نقطه عطف معنی:

$$\begin{aligned} \text{از رابطه اول} &\rightarrow -\frac{RT_c}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \\ \text{از رابطه دوم} &\rightarrow -\frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{aligned} \quad \text{و } P_c = \frac{RT_c}{v_c b} - \frac{a}{v_c^2}$$

معنی یک سطح و معادلات حاصل می شود: با شرط یک عطف به عنوان نقطه بحرانی:

$$\begin{cases} a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = \frac{RT_c}{8 P_c} \end{cases}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad v_c = 3b$$

با ترتیب معادله واندرالس و $PV = ZRT$ و با حذف مرتبه اول a, b و c حاصل:

$$Z^3 - \left(\frac{P_r}{8T_r} + 1\right)Z^2 + \left(\frac{27P_r}{64T_r^2}\right)Z - \frac{27P_r^2}{512T_r^3} = 0 \quad \text{don't know the corresponding state}$$

در این ترتیب Z می تواند یک حالت بحرانی بر خود گذرد.

هیچ پارامتری که وابسته به نوع ماده باشد در معادله بحرانی وجود ندارد. البته در وقت نوشتن این معادله واندرالس می تواند پیشین کند که یک معادله بحرانی بر حسب T_r و P_r می تواند وجود داشته باشد.

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad \text{با جایگذاری معادله } P_c \text{ و } T_c \text{ و } v_c \text{ بر حسب } a \text{ و } b \text{ می توان دید:}$$

$$Z_c = \frac{3}{8}$$

Richard Kwong

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{\frac{1}{2}}}$$

این معادله معادلات Beti Bridgeman است که بر مبنای روابط آب راراده است.

این معادله معادلات virial است که این معادله را می توان به صورت $term$ صریح بر مبنای

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots\right)$$

بر حسب مرتبه توان هر چند جمله از این رابطه را استفاده کرد. در این رابطه A, B, C, D در این رابطه مستقل به خواص ماده (در واقع وابسته به ماده است)

به عنوان مثال برای گاز دیواره:

$$A = RT \rightarrow \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

این رابطه را می توان بر حسب v هم بیان کرد:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

می توان نشان داد که A, B, C, D با A', B', C', D' در رابطه است:

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

$$pv = RT \left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v^2}$$

در واقع معادله واندر والس هم به نوعی از همین رابطه بدست می آید:

$$dh = cpdT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$v = v(T, p)$$

این معادله یک معادله حالت عمومی خواهد بود که بتوان راحت dh را حساب کرد.

$$d(pv) = pdv + vdp$$

$$\left[\int_{p_0}^p v dp \right]_T = (pv - p_0 v_0) - \left[\int_{v_0}^v p dv \right]_T$$

این اشتباه هم بر فرضی که صورت می گیرد
این یک معادله حالت عمومی دانسته ایم

P_0, T_0, v (cyclic relation)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$\int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = - \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$h - h_0 = \left[\int_{T_0}^T cpdT \right]_{p_0} + (pv - p_0 v_0) - \left\{ \int_{v_0}^v \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv \right\}_T$$

Generalized charts:

درود نمودارهای عمومی به صورتی است که از همان رابطه واندر والس شروع شود:

$$pv = ZRT$$

$$Z^3 - \left(\frac{Pr}{Tr} + 1 \right) Z^2 + \left(\frac{27Pr}{64 Tr^2} \right) Z - \frac{27Pr^2}{512 Tr^3} = 0$$

$$Z = Z(Tr, Pr), \quad Z_c = \frac{3}{8}$$

فاکتور واندر والس

wander waals corresponding state

$$Z = Z(Tr, Pr, Z_c)$$

لذا به نظر می رسد که هر ماده ای

یک پارامتر Z_c مربوط به خودش را دارد و این از همین رابطه $pv = ZRT$ و از همین می آید.
چون در این صورت تجربه است که به سادگی توسط جدولی که در اینجا می بینیم تا اینجای که در جدول 2 پارامتر Z_c را می بینیم که Z_c دارد که حدود 0.2 تا 0.3 است و نسبت به Z_c پارامترهای دیگر هم می توانیم چند مقدار حدود Z_c تعیین کرده است. ماهران می توانند پارامترهای Z_c مربوط به آن را در کتاب

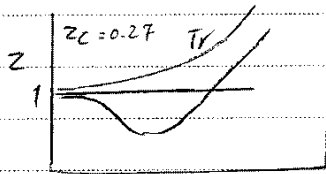
Subject :

Year .

Month .

Date . / 31

گروه د و پنجم به Z_c کدام مقدار عمومی نزدیک تر است و بعد از آن نمودار استاندارد می بینیم :



$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} P_r$$

لا دوش دبیر (به جای استفاده از پارامترهای عمومی) دوش زیر است به دستن از پارامترهای عمومی ضعیف تر است :
 Pitzer curl method

$$Z = Z^0(T_r, P_r) + w Z^1(T_r, P_r)$$

w : accentric factor

حالا استفاده از رابطه فوق می توان برای Z^0 و Z^1 برآورد کرد.

$$(h^* - h)_{Tr} = \left[R T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d \ln(P_r) \right]_{Tr}$$

انحراف انتالی یک گاز ضعیف در دمای آ و فشار P_r متوسط نسبت به گاز ایده آل در همان شرایط : $(h^g - h)_{Tr}$

انحراف انتروپی از انتروپی گاز ایده آل

به همین صورت برای انتروپی :

$$(s^*p - s^g)_{Tr} = - \left[R \int_0^{P_r} (1 - Z) d \ln P_r \right]_{Tr} + \left(\frac{h^* - h}{T_r T_c} \right)_{Tr}$$

شرایط نزدیک معادله حالت باید داشته باشد :

معادله حالت ← معادله ای که در آن P و T و V

معادله واندر والس اغلب شرایط را به گونه خطا هر چند پیش بینی می کند (البته بعضی از شرایط را هم نمی توان ارضا کرد)

$$1) \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{RT} \right) = 1 \quad \text{at any temperature}$$

$$2) \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{PV}{RT} \right) = 1 \quad \text{at any pressure}$$

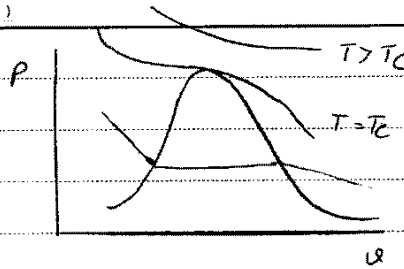
$T \rightarrow \infty$ یعنی T نسبت به T_c ضعیف تر است.

Subject:

Year. Month. Date. ()

4) $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T_c} = 0$

رابطه $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T_c} = 0$
تفاضل



5) $(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_{V=V_c} = 0$ رجوع شود به رابطه پ-ت پیوست

$(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V = 0$ as $P \rightarrow 0$

$(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V = 0$ as $P \rightarrow \infty$

6) $\lim (\frac{\partial Z}{\partial P})_T = 0$ این نقطه Boyle Tem و مانند ثابت و حدود 2.5 برابر

رجوع شود به رابطه Z-Pr پیوست

7) $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = 0$: Fold back Temp.

یعنی وقتی $P \rightarrow 0$ ، ثابت همواره Z-Pr با افزایش T_r از یک منحنی شروع می شود و بالا می رود تا به یک مربوط به Fold back Temp ($T_r \approx 5$) برسد. سپس بعد از آن دوباره یک کم شده و به سمت یک خط $Z=1$ میل می کند. (در فشار $P \rightarrow 0$)

8) معادله حالت ایستی بتواند Inversion curve را پیش بینی کند
(رابطه $h = const$ مربوط به فریب اول تامسون)

$$\mu_g = \frac{1}{c_p} [T(\frac{\partial V}{\partial T})_P - V] = \frac{RT^2}{Pc_p} (\frac{\partial Z}{\partial T})_P = 0$$

$$T(\frac{\partial V}{\partial T})_P - V = 0 \quad \text{یا} \quad (\frac{\partial Z}{\partial T})_P = 0 \Rightarrow T_{Inversion} = V$$

می توان فرض از شرایط را به طریق ریاضی در معادله حالتی در من خواصیم پیوسته به هم وارد کنیم و این حالتی توسعه کنیم

که بعد از سه فریب درست آمدند ، باید این فریب بتواند تغییر شرایط را هم ارضا کند

Subject:

Year:

Month:

Date:

1327

نظام ساده یک ماده خالص simple system pure substance را بررسی می‌کنیم.

Simple system multicomponent system

در این سیستم ساده را به عنوان پیش فرض داریم، سیستم ساده یعنی سیستمی که در آن هیچ گونه اثر خارجی نباشد.

variable composition → به دو شکل می‌توانیم بررسی کرد

برای حالتی که خاصیت فقط انرژی داخلی برای constant composition داریم: $U = U(S, V)$

ولی برای variable composition داریم: $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r)$

فواصل آنتالپی توزیع مولی اجزای ترکیب نیز خواص بود.
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, V, n_j} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

برای حالت خاص
$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\ dU = T ds - p dV \end{cases}$$

اینجا
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, V, n_j} = T & \text{پتانسیل شیمیایی} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} = -p & \\ \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} \end{cases}$$

mass transfer driving force بین پتانسیل شیمیایی است.

$$dU = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)}$$

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dH = T ds + V dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

تعریف جدید برای پتانسیل شیمیایی در حالت ثابت است
$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j (j \neq i)}$$

Subject:

Year. Month. Date. ()

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dG = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

$$A = A(T, v, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dA = -s dT - p dv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

الگوی برای یک مورد نشان می دهیم که تعاریف پتانسیل شیمیایی ارائه شده در متن، همین استوارند

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$G = H - Ts \Rightarrow ds = d(U + pV - Ts)$$

$$H = U + pV \Rightarrow dU = p dV + v dp - T ds - s dT$$

$$dU + p dV - T ds = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + p dV - T ds - s dT$$

$$dU + d(pV - Ts) = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + d(pV - Ts)$$

$$\frac{d(U + pV - Ts)}{H}$$

$$= v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

به همین ترتیب میتوان نشان داد که تعاریف دیگر μ_i هم با این تعریف معادلند.

< صفحه 33 در مورد بنیاد !! >

Subject:

Year: Month: Date: ()

$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$ $G = U + pV - TS$ $G = U + pV - TS$

$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i$

$sdT - vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0$ Gibbs Ouhem equation

$T, p = cte \rightarrow \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0$

$G = \mu n$ $\mu = \bar{g} = \frac{G}{n}$ $\mu = \bar{g} = \frac{G}{n}$

$\sum_i x_i = 1$ $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^r n_i}$

$du = Tds - pdv + \sum_{i=2}^r \mu_i dx_i$

$x_1 + x_2 = 1$ $du = Tds - pdv + \sum_{i=2}^r \mu_i dx_i = Tds - pdv + \mu_2 dx_2$

$du = Tds - pdv + \mu_2 dx_2$ $dx_1 = -dx_2$

$du = Tds - pdv + (\mu_2 - p) dx_2$

$sdT - vdp + \sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0$ $\sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0$

$\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$ (extensive)

partial molar property \bar{Y}_i

$Y = Y(T, p, n)$ $dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$

$dY_{T, p} = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i dn_i$

$dY_{T, p} = Y d\lambda$ $dn_i = n_i d\lambda$

$Y d\lambda = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i n_i d\lambda$ $Y = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i n_i$

این رابطه را به دست آوریم. فرض کنیم در یک سیستم همگن از دو اجزا تشکیل شده باشد. در صورتیکه این رابطه را به دست آوریم. حال اگر این رابطه را $dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i$ بنویسیم. در این صورت می توانیم آن را به صورت $\sum_{i=1}^r n_i d\bar{y}_i = 0$ بنویسیم.

$$\left\{ \sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial \bar{y}_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j (j \neq k)} = 0 \right\}$$

این رابطه را می توان بر حسب mole fraction هم نوشت.

$$y = \frac{Y}{\sum n_i} = \sum \bar{y}_i x_i \rightarrow dy = \sum \bar{y}_i dx_i$$

$$\sum_{i=1}^r x_i d\bar{y}_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \bar{y}_i}{\partial x_k} \right)_{T,P} = 0$$

این رابطه را می توان به صورت $y = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i n_i$ و $dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i$ نوشت. همچنین می توانیم $\sum_{i=1}^r \bar{y}_i dx_i = 0$ را به صورت $\sum_{i=1}^r x_i d\bar{y}_i = 0$ بنویسیم.

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)}$$

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)}$$

این حالت می خواهیم به جا بیاید. خاصیت مناسب برآورده می شود. می توانیم نشان دهیم که $\bar{G}_i = \mu_i$ است.

فقط فقط برای این سیستم برقرار است. این رابطه را می توان به صورت extensive می توان این رابطه را نوشت.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left(\frac{\partial s}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)} = -\bar{s}_i \rightarrow \bar{s}_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)} = \bar{v}_i \rightarrow \bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n}$$

این رابطه را می توان به صورت $\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$ نوشت.

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j (j \neq k)} dn_k$$

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dP + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j (j \neq k)} dn_k$$

این می توانیم به جا بیاییم. extensive ، pmp را می توانیم بنویسیم.

$$d\bar{G}_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dP \rightarrow dG = -s dT + v dP$$

برای ما مشخص $G = H - TS$

Subject:

Year: Month: Date: ()

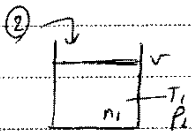
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \rightarrow$$

$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$. extensive property of PMP

(3)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \xrightarrow{\text{dividing}} \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i - T \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T}\right)_P$$

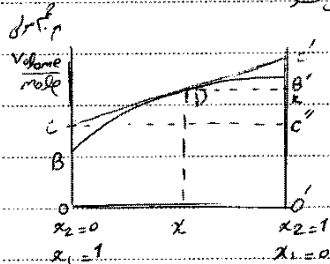
partial molar property of \bar{V}_i is extensive property



assumption: extensive property of PMP
 property of PMP: extensive property of PMP
 property of PMP: extensive property of PMP

$$V = V(n_2)$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} \rightarrow V = \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i n_i$$



$$\text{length}(OC) = \bar{V}_1$$

$$\text{length}(OC') = \bar{V}_2$$

$$\text{length}(xO) = \bar{V}$$

$$\text{length}(OB') = \bar{V}_2'$$

$$\text{length}(OB) = \bar{V}_1'$$

assumption: extensive property of PMP

$$y = \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i x_i \rightarrow V = (1-x_2)\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0 \xrightarrow{\text{dividing}} (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P} = -\bar{V}_1 + (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} + \bar{V}_2 + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (4)$$

assumption: extensive property of PMP

$$\bar{V}_1 = V - x_2 \left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

$$\bar{V}_2 = V + (1-x_2) \left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(35)

در سطح آخر فصل اول از سطح کتاب درسی

$$\bar{v}_2 = D_2 x + x_0' \frac{c'c''}{cc''} \xrightarrow{\text{از طرف اول}} \frac{c'c''}{cc''} = \frac{x_0'}{cc''} \rightarrow \text{جانمایی}$$

$$\bar{v}_2 = D_2 x + c'k = c'o' \rightarrow \text{length } (o'c') = \bar{v}_2$$

تا به حال روابط را بر حسب چند صریح برات آورده ایم

در خصوص ترمیم حالت ثابت با شش و اگر به جای خاص معول خاص PMP را در نظر بگیریم، روابط حسب بالا ترمیم حالت ثابت برات آورده
 (در حالت آدنین خاص extensive هم در نظر از حالت آدنین = y استفاده کرد)
 در حالت ثابت که روابط درست آمد اما باز هم در نظر خاص را مستقیماً درست آوردیم چون از طریق آنجایی صلیبی از PMP ها را می توانیم درست آورد
 حال در خصوص رابطه دیگر برای کلاسیک این موارد را در نظر می گیریم
 ابتدا باید روابط را در نظر بگیریم و رابطه را درست آورده ایم

فصل ششم حالت در نظر می گیریم، در خصوص حالت Pugnacity استاسیم:

$$dg = -sdt + vdp \xrightarrow{\text{در حالت ثابت}} dg = vdp \xrightarrow{\text{در نظر ترمیم}} dg_T = RT dp = RT d \ln(P)$$

قبل از این که رابطه را در نظر بگیریم، باید بدانیم که این رابطه برای حالت آدنین و ترمیم حالت ثابت در نظر می گیریم، در نظر ترمیم حالت ثابت در نظر می گیریم
 اما در حالت آدنین و ترمیم حالت ثابت در نظر می گیریم، روابط را مستقیماً درست آوردیم چون از طریق آنجایی صلیبی از PMP ها را می توانیم درست آورد
 در نظر ترمیم حالت آدنین و ترمیم حالت ثابت در نظر می گیریم، روابط را مستقیماً درست آوردیم چون از طریق آنجایی صلیبی از PMP ها را می توانیم درست آورد
 در نظر ترمیم حالت آدنین و ترمیم حالت ثابت در نظر می گیریم، روابط را مستقیماً درست آوردیم چون از طریق آنجایی صلیبی از PMP ها را می توانیم درست آورد

$$dg_T = RT d \ln(P)$$

برای حالت آدنین در نظر می گیریم:

$$g = g^* + RT \ln \left(\frac{P}{P^*} \right)$$

در نظر ترمیم حالت آدنین و ترمیم حالت ثابت در نظر می گیریم، روابط را مستقیماً درست آوردیم چون از طریق آنجایی صلیبی از PMP ها را می توانیم درست آورد

$$\frac{G}{n} = g = h \rightarrow h = h^* + RT \ln \left(\frac{P}{P^*} \right)$$

$$g - g^* = RT \ln \frac{P}{P^*} = \left[\int_{P^*}^P v dp \right]_T \quad \text{or} \quad RT \ln P = RT \ln P^* + \left[\int_{P^*}^P v dp \right]_T$$

$$RT \ln P = RT \ln P^* + \left[\int_{P^*}^P v dp \right]_T$$

$$RT \ln \frac{P}{P^*} = RT \ln \frac{P^*}{P^*} + \left[\int_{P^*}^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dp \right]_T$$

با استفاده از این رابطه می توانیم روابط را در نظر می گیریم، روابط را مستقیماً درست آوردیم چون از طریق آنجایی صلیبی از PMP ها را می توانیم درست آورد

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$\left[\frac{\partial \ln (f_i / p_i^0)}{\partial p} \right]_T = \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT}$$

اگر شرط مخلوط ایده‌آل را در این رابطه قرار دهیم:

$$\{ \bar{V}_i = V_i^0 \}$$

اولین شرط:

حال باید فرض مخلوط ایده‌آل را درست آورد:

یعنی از معادله مورد بررسی ΔH_{mixing} است: وقتی اجزای مخلوط داریم، این از اصطلاح می‌خواهد داشت، در فرضیم می‌کنیم برای این ΔV در مورد ما باید 0

$$V_{before mixing} = \sum_i n_i V_i^0$$

$$\Delta H_{mixing} = \sum_i n_i (H_i - H_i^0) = 0$$

$$V_{after mixing} = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

این دو شرط برای مخلوط ایده‌آل است، اصطلاح می‌گیرد یعنی در قبل و بعد از اختلاط

البته همیشه این طور نیست، مثلاً در حل شدن عمل در معادله آب: ΔV_{mixing} ایجاب می‌شود. در این ΔH_{mixing} وقتی محلول را در دمای قابل ملاحظه‌تری قرار می‌دهیم.

در مورد سایر فرضها:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{H}_i^* - H_i}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial T} \right)_p = \frac{h_i^{0*} - h_i^0}{RT^2}$$

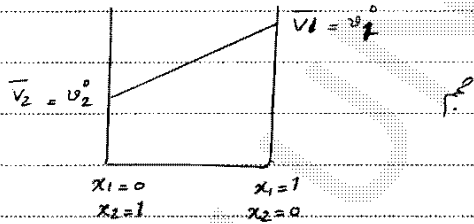
در معادله شرط مرجع یا شرط مورد بررسی این باشد، با هم کم کردن این دو رابطه داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln (f_i / p_i^0)}{\partial T} \right)_p = \frac{h_i^0 - H_i}{RT^2}$$

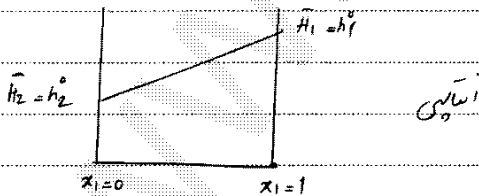
با قرار دادن شرط مخلوط ایده‌آل:

$$p_i = x_i p_i^0 \rightarrow \bar{H}_i = h_i^0 \quad \Delta H_{mixing} = 0$$

اصطلاح مورد استفاده برای مخلوط ایده‌آل نامی ندارد.



با رسم رفتار مخلوط ایده‌آل داریم:



$$Y = \sum n_i Y_i \quad , \quad y = \left(\sum x_i Y_i \right) \quad Y = n y$$

• حال به هر دلیلی انرژی مخلوط ایده آل می پردازیم:

سختی است بین دینامیک آن صورت

$$f_i = x_i f_i^0$$

$$\left[\frac{d\bar{G}_i}{T} \right] = \left[RT d \ln(f_i) \right] \quad \text{or} \quad d\bar{G}_i = RT d(\ln f_i^0 + \ln x_i)$$

(در حالت ایده آل) اشتراک می گیریم

$$d \ln f_i^0 = 0 \rightarrow [d\bar{G}_i = RT d \ln x_i] \rightarrow$$

$$\int_{g_i^0}^{\bar{G}_i} d(\bar{G}_i)_T = RT \int_{x_i=1}^{x_i} d \ln(x_i) \rightarrow \bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln x_i$$

در دینامیک بر همین مبنای همان پتانسیل شیمیایی است پس می توان نوشت:

$$f_i^0 = f_i^0 \rightarrow RT \ln x_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T s_i \quad ; \quad \text{برای حالت ایده آل در داخل مخلوط}$$

$$g_i^0 = h_i^0 - T s_i^0 \quad ; \quad \text{برای حالت ایده آل خالص}$$

$$s_i - s_i^0 = \frac{\bar{H}_i - h_i^0}{T} = \frac{\bar{G}_i - g_i^0}{T}$$

ایم این را در رابطه:
 در این صورت:

$$s_i - s_i^0 = -R \ln x_i \rightarrow s = \sum n_i s_i = -R \sum n_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{mixing} = \sum n_i (s_i - s_i^0) = -\sum n_i R \ln x_i$$

این اصطلاح است انرژی آنتروپی و ...

• حال در خواص نشان دهیم در مخلوط ایده آل (IGM: Ideal Gas mixture) و مخلوط ایده آل (ISM: Ideal solution mixture) چه تفاوتی با هم دارند.
 بر مبنای مفروضاتی که در ادامه از هر دو فرض استفاده می شود.

• مخلوط گاز در دینامیک می باشد.
 $\begin{cases} 0.75 \text{ CH}_4 \\ 0.25 \text{ C}_2\text{H}_6 \end{cases}$
 $\rho = 8.25 \text{ MPa}, T = 25^\circ\text{C}$

مقدار حجم گاز داخل این مخزن را در دو حالت زیر بدست آورید:

الف) ISM
 ب) IGM

می دانیم که برای داشتن حجم کل باید ...

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

الف) با استفاده از ISM:

$$\bar{V}_{\text{CH}_4} = \bar{V}_{\text{CH}_4}^0 \quad , \quad \bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_6} = \bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$$

$$V = (n_{\text{CH}_4} \bar{V}_{\text{CH}_4}^0) + (n_{\text{C}_2\text{H}_6} \bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_6}^0) \rightarrow$$

بنابراین از رابطه گاز ایده آل استفاده کردیم چون ماده حقیقی است
 این از راه ها استفاده از مبراهات کمیت یافته است:

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$C_{H_4} \left\{ \begin{aligned} T_r &= \frac{298.2}{191.7} = 1.56 \\ P_r &= \frac{8.25}{4.64} = 1.78 \end{aligned} \right. \rightarrow Z_{C_{H_4}} = 0.88 \rightarrow v_{C_{H_4}}^0 = Z_{C_{H_4}} R T_r P_r = 0.2645 \frac{m^3}{kmol}$$

$$C_{2H_4} \left\{ \begin{aligned} T_r &= \frac{298.2}{282.4} = 1.06 \\ P_r &= \frac{8.25}{6.12} = 1.61 \end{aligned} \right. \rightarrow Z_{C_{2H_4}} = 0.35 \rightarrow v_{C_{2H_4}}^0 = 0.1052 \frac{m^3}{kmol}$$

$$V = 0.75 (0.2645) + 0.25 (0.1025) = 0.2247 \frac{m^3}{kmol}$$

$$m = \frac{V}{v} = \frac{0.5 \times 19}{0.2247} = 42.3 \text{ kg} \quad (M_{mix} = \sum x_i m_i = 0.75 \times 16 + 0.25 \times 28 = 19)$$

(ب) با فرض IGM در صورتی که اصل دینامیک استفاده کنیم:

$$P_{C_{H_4}} = x_{C_{H_4}} P = 6.188 \text{ MPa}$$

$$P_{C_{2H_4}} = x_{C_{2H_4}} P = 0.25 \times 8.25 = 2.063 \text{ MPa}$$

$$m_{C_{H_4}} = \frac{P_{C_{H_4}} V}{RT} = 20 \text{ kg}$$

$$m_{C_{2H_4}} = \frac{P_{C_{2H_4}} V}{RT} = 11.67 \text{ kg}$$

$$M_p = 20 + 11.67 = 31.67 \text{ kg}$$

برای ترتیب اصل IGM گازتری را پیش می‌زنند

مقدار واقعی به اصل ISM پیدا ترتیب ترتیب

لازم بودن طایفه‌های کالیت را ISM قرارداد. تا به نتایج واقعی ترتیب تر باشد ولی می‌تواند دیگری هم برآید. این طایفه‌ها در بازار بیشتر به کار می‌روند. البته از روش‌ها می‌تواند برای داده‌های محدودتری هم استفاده شود:

مثلاً برای از روش‌ها استفاده از مدارک حالت بود:

در خواص مدارک حالت استفاده کرده برای خطوط جابجایی آورییم به وقت کنیم که خیلی بیانی عملی ندارد و صرفاً ایجاد است:

• linear combination: در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

$$k = \sum x_i k_i \rightarrow \text{مثلاً اگر } k = A \text{ است می‌توانیم از حالت‌های دیگر به کمک آن رسید.}$$

• linear square root combination: در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

$$k = \left[\sum (x_i k_i^{\frac{1}{2}})^2 \right]^2$$

• linear eub root combination: در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

$$k = \left[\sum x_i k_i^{\frac{1}{3}} \right]^3$$

• Leventy combination: در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

$$k = \frac{1}{4} \sum x_i k_i + \frac{3}{4} \left(\sum x_i k_i^{\frac{1}{3}} \right) \left(\sum x_i k_i^{\frac{2}{3}} \right)$$

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

• در این روش می‌توانیم از حالت‌ها استفاده کنیم و می‌توانیم به کمک آن‌ها به حالت‌های دیگر رسید.

دانش دیگری بهم نه خبره صیدی علمی زیاد ندارد ولی مورد استفاده است

1) $Z = \sum x_i z_i \rightarrow$

2) Kay's rule: $P_{em} = \sum x_i P_{ei}$, $T_{cm} = \sum x_i T_{ci}$

توجه به T_{cm} و P_{em} : P_{em} و T_{cm} در صورتی که T_{ci} و P_{ei} در دسترس باشد

$P_r = \frac{P}{P_m}$, $T_r = \frac{T}{T_m}$

$[d\bar{G}_i = RT d \ln f_i]_T$

شرایطی را در نظر می گیریم که مخلوط به صورت ایده آل باشد
 یعنی مخلوط می کند به صورت ایده آل باشد

$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_A}{x_A P_A^\ominus} \right) = \bar{H}_A^\ominus + T S_A^\ominus - RT \ln x_A + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^\ominus} \right)$

$\bar{S}_A^\ominus - \bar{S}_A^\ominus = -R \ln x_A$, $\bar{H}_A^\ominus = h_A^\ominus$

$\bar{G}_A = h_A^\ominus - T S_A^\ominus + T S_A^\ominus - T S_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^\ominus} \right) \rightarrow h_A^\ominus - T S_A^\ominus = \bar{G}_A^\ominus \rightarrow$

$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^\ominus} \right)$, $\alpha = \frac{P_A}{P_A^\ominus}$ (activity)

لا حال می خواهیم تعادل را چه بر روی قرار دهیم
 تاکنون تعادل در چه مسائلی پیش تره می داده است ، حال می خواهیم بررسی کنیم که تعادل در چه حالتی و در چه P و T
 انجام می دهد ، تعادل را شناخته کنیم ابتدا تعادل فاروایس تعادل شیمیایی را بررسی می کنیم

در رابطه با معیارها تعادل:

راه ها زیاد هست ، خلاصه اصل آنترنپی آنترنپی
 سیستم اطراف در چه صورت در حال آنترنپی است (حالت میسر) ، مقدار زیاد می شود به یک حد max
 می رسد ، شد این که آنترنپی به max می رسد ، همان شرایط تعادل است . (در واقع در محلی که تعدادی برقرار است) به آنرا
 استفاده کرده و معیارها تعادل را می شناسیم

$dS_0 = -\frac{dQ}{T}$
 $dS + dS_0 \geq 0$

Subject:

Year: Month: Date: ()

در دایره دایره: $ds = \frac{dG}{T} \geq 0$ $dG \leq T ds$

حال باید دید در دایره سیستم چه اتفاق می افتد. dG در داخل سیستم تغییر می کند و در خارج آن قانون اول این dG را بدست آورد (سیستم را به عنوان دایره فرض کنید):

1) $dG = dU + PdV \rightarrow \{dU + PdV - Tds \leq 0\}$

از دید ریاضی

از دید معادله: وقتی جمع همه پارامترها منفی شود، سیستم فرایند در دایره ترسیم می شود. سیستم در معادله خارج شده، حال مسیر را باید به گونه ای برداریم که جمع همه پارامترها کمتر شود. تا در نهایت به نقطه تعادل برسد.
 • وقت کنیم که در شرایط خاصی اتفاق می افتد: مثلاً با انرژی درونی، معادله ما برای تعادل $(dU)_{T,P} \leq 0$ است. در دایره مشخص این معادله تعادل سیستم به شرایط مشخصه دست می یابد.

• فرض کنیم $dU + PdV - Tds \leq 0$ این از 3 رابطه اول ترمودینامیک است. 3 رابطه دیگر هم داریم:
 با تغییر این شرایط از روابط:

2) $H = U + PV$	$\left\{ \begin{aligned} dH - vdp - Tds &\leq 0 \\ dG - vdp + sdT &\leq 0 \\ dA + PdV + sdT &\leq 0 \end{aligned} \right.$
3) $G = H - TS$	
4) $A = U - TS$	

این 4 رابطه معیارها تعادل را به ما می دهند

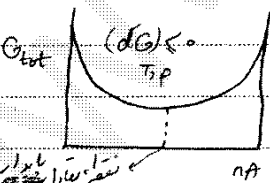
• (رابطه 1) هم با تعریف تعادل ترمودینامیک تطابق خوبی دارد.
 اگر سیستم داشته باشیم که تعادل حرارتی و مکانیکی داشته باشد، باید معادله شیمیایی هم باشد. یعنی برقراری شرط زیر:

$(dG)_{T,P} \leq 0$

در دایره جامع ترین رابطه را تعادل در میان می بیند. این رابطه است (مثلاً در دینامیک مولکولی، تعادل شیمیایی ندارد و در شرایط خاص دیگر سایر معیارها استفاده می شود ولی کلی ترین رابطه را که در دایره تعادل استفاده است $(dG)_{T,P} \leq 0$ می باشد)

یعنی صورت درجه معیار 4 در دایره حجم ثابت، $(dA)_{T,P} \leq 0$ شرط تعادل است.
 دایره در دایره شیمیایی: $ds \geq 0$ (در دایره برای تعیین عمق است)

✓ این 4 رابطه و تعادل معیارها تعادل را بدست آورد. در اینجا هم ترین ها مطرح شد.



اگر یک واکنش شیمیایی بر این صورت در نظر بگیریم:

در صورت G_{tot} را بر حسب NA رسم کنیم به صورت زیر است:

این منحنی نقطه تعادل را به ما می دهد.

n^1
n^2

من خواهم مدار تعادل حاصل تعادل را بدست آورم:

علاوه بر این می توانیم از شرایط مختلف و این یعنی شرایط مختلف (توانیم متغیرها را در آنها مختلف و این یعنی شرایط مختلف)

$$n^1 + n^2 = n$$

$$dn^1 = -dn^2$$

چون تعادل حاصل تعادل است

پس این سیستم را می نویسیم:

$$G = G(T, P, n^1, n^2) \rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n^1}\right)_{T, P, n^2} dn^1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n^2}\right)_{T, P, n^1} dn^2$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n} = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n} = V$ $\left(\frac{\partial G}{\partial n^1}\right)_{T, P, n^2} = \mu^1$ $\left(\frac{\partial G}{\partial n^2}\right)_{T, P, n^1} = \mu^2$

$$dG_{P, T} = g^1 dn^1 + g^2 dn^2 = 0 \rightarrow \left\{ \begin{matrix} g^1 = g^2 \\ dn^1 = -dn^2 \end{matrix} \right.$$

در صورت تعادل حاصل تعادل تعادل شده است:

$$P = 300 \text{ kPa} \rightarrow \text{saturated steam (for water)}$$

$$g_f = h_f - T_s P = 561.47 - 406.7 \times 1.6718 = -118.4 \text{ kJ/kg}$$

$$g_g = h_g - T_s P = 2725.3 - 406.7 \times 6.9919 = -118.4 \text{ kJ/kg}$$

بنابراین $g_f = g_g$!

تابع لاگرانژ بالا:

در رابطه با تعادل تعادل تعادل شده است:

$$T ds = dh - v dp \quad (dp = 0) \rightarrow \text{استرال تری من } P, T$$

$$\int_P^g T ds = \int_P^g dh \xrightarrow{\text{ثابت } T} T(s_g - s_f) = (h_g - h_f) \rightarrow h_g - T s_g = h_f - T s_f$$

پس نتیجه بالا: $g_g = g_f$: بیان معنی دار

در دما $T = 25^\circ\text{C}$ ، فشاری را پیدا کنید که در آن تعادل حاصل تعادل تعادل شده است (در حالتی که در دما بالاتر از 25°C این تعادل حاصل تعادل حاصل تعادل شده است) (در حالتی که در دما بالاتر از 25°C این تعادل حاصل تعادل حاصل تعادل شده است)

در این دما، فشاری حدود 15000 bar نیاز است!

Graph of	Diameter	$dg = v dp - s dt \rightarrow$
$g \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$	0	2867.8
$v \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)$	0.000444	0.000284
$k_T \left(\frac{1}{\text{MPa}}\right)$	0.304×10^{-6}	0.016×10^{-6}

\rightarrow تعادل حاصل تعادل حاصل تعادل شده است
 $dg_T = v dp$
 $v = v^0 + \int_{P=1}^P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dp$
 isothermal compressibility factor $= k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$

Subject:

Year: Month: Date: ()

$v = v^0 - \int_{p=1}^p v k_T dp \rightarrow$ v و k_T نسبت بسیار کمباً ثابت اند

$v = v^0 - v^0 k_T p = v^0 (1 - k_T p)$

$dg_T = [v^0 (1 - p k_T)] dp_T \rightarrow g - g^0 = v^0 (p - p^0) - v^0 k_T \frac{p^2 - p_0^2}{2} \quad p^0 \ll p \rightarrow$

$g - g^0 = v^0 \left[p - \frac{k_T p^2}{2} \right]$ \rightarrow $\frac{1}{2} k_T p^2$ بسیار کوچک است و در محاسبات نادیده گرفته می شود.

$g_G = v^0_G (p - k_T \frac{p^2}{2}) \quad , \quad g_D = v^0_D (p + k_T \frac{p^2}{2}) + g^0_D$

در حالت تعادل: $g_G = g_D \Rightarrow p = 1493 \text{ MPa} = 14930 \text{ bar}$

فرض کنیم که در این حالت تعادل، دما و فشار ثابت است.

$\frac{d g_T}{d p_T} = v_T$
 $f^L = p^v$

$[d g_T = RT (d \ln f)]_T = v dp_T$

$\int_{p_{sat}}^{p^L} RT (d \ln f) = \int_{p_{sat}}^{p^L} v dp_T$

این رابطه برای حالت تعادل است.
با اشتقاق بر روی این رابطه:

می خواهیم رابطه مشتق را ساده کنیم:

$RT \ln \frac{f^L}{p_{sat}} = v (p - p_{sat})$

در حالت تعادل و حالت تعادل، $f^L = p_{sat}$ و $p = p_{sat}$ است. در این حالت، v و p ثابت است. \Rightarrow $v (p - p_{sat}) = 0$.
در حالت تعادل، $f^L = p_{sat}$ و $p = p_{sat}$ است. در این حالت، v و p ثابت است. \Rightarrow $v (p - p_{sat}) = 0$.
در حالت تعادل، $f^L = p_{sat}$ و $p = p_{sat}$ است. در این حالت، v و p ثابت است. \Rightarrow $v (p - p_{sat}) = 0$.

به این ترتیب، معادله حالت را می توان به صورت زیر نوشت:

Figure 13-4: چند سیستم های مختلف (مثلاً هوا) \rightarrow $dG^x = -S dT + v dp + \sum_{i=1}^r K_i^x d n_i^x$

$dG^x = -S dT + v dp + \sum_{i=1}^r K_i^x d n_i^x$

این معادله را می توان به صورت زیر نوشت:

$dG = -S dT + v dp + \sum_{\alpha=1}^P \left(\sum_{i=1}^r K_i^\alpha d n_i^\alpha \right)$

Subject :

Year .

Month .

Date .

(4)

با ایزر مختلف دستان می رسد و فازها مختلف را

$$dG_{T,p} = 0$$

با اعمال این معیار بر روی رابطه مستطری خواهیم داشت :

$$(dG)_{T,p} = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} \left(\sum_{i=1}^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) = 0$$

درای تغییرهای خواهر بود

باید این رابطه را بر روی دلی نمودنیت های این رابطه هم درم است :

برای مثال فاز دومین زیر داریم :

در فازهای مختلف مقدار مول ها مختلف ثابت است (اگر اجزای یک سیستم یکی شود)

با دهن گادتر توان بر این نتیجه رسیدیم که شرط متادل فاز :

$$\sum_{\alpha=1}^{\varphi} n_i^{\alpha} = \text{const}$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^{\varphi}$$

یعنی پتانسیل شیمیایی در همه فازها باید برابر باشد

(این شرط منحصر به ترمودینامیک هم نیست ، مثلاً در علم مواد هم هست)

لحالی نزدیک به هم می آید

Phase 2
A+B
Phase 1
A+B

$$dG^1 = -S^1 dT + V^1 dp + \mu_A^1 dn_A + \mu_B^1 dn_B$$

$$dG^2 = -S^2 dT + V^2 dp + \mu_A^2 dn_A + \mu_B^2 dn_B$$

فرض می کنیم در آن ثابت مقدار از فاز 1 به فاز 2 برود و در نتیجه فاز B در دو فاز تغییر کند :

فاز 1 → فاز 2

$$n_A^1 + n_A^2 = n$$

$$dn_A^2 = -dn_A^1$$

این رابطه داریم :

باید بدانیم :

$$dG_{T,p} = dG_{T,p}^1 + dG_{T,p}^2 = 0 \rightarrow \mu_A^1 dn_A + \mu_A^2 dn_A = 0$$

$$\mu_A^1 = \mu_A^2$$

EMG

وقتی روی هم تغییر می کنیم چون μ همان $\mu_{T,p}$ است این در میان گرفتیم :

$$\bar{G}_i^1 = \bar{G}_i^2 = \dots = \bar{G}_i^{\varphi}$$

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^{\varphi}$$

که در واقع این رابطه هم بر نوعی معیار متادل است :

این روابط معادلات هم را بر متادل می خوانند

Subject:

Year: Month: Date: ()

✓ این روش با معادلات به تعداد $(\varphi - 1) \gamma$ رابطه برای تعادل به ما می دهد که در واقع به این تعداد شرط باید برقرار باشد تا تعادل قادر حاصل شود. تعداد جزئی \leftarrow تعداد ناخواسته

✓ در قسم بعدی خواهیم نمودار تعادل فاز را درست آوردیم. به دنبال حالتی که در آن سیستم به یک P و T مشخصه در هر دو فاز در حالت P و T در تعادل باشد. این از حالات متغیرترین محلول ایده آل است (به صورت 2 جزئی) \leftarrow ideal solution دو جز A و B و دو فاز بخار و مایع داریم و روابط را برقرار می آوریم:

$$\begin{cases} P_A^L = P_A^V & \text{تعادل ایده آل} \\ P_B^L = P_B^V & \end{cases} \quad \begin{cases} P_A^L = x_A P_A^{\circ L} = y_A P^{\circ V} \\ x_B P_B^{\circ L} = y_B P^{\circ V} \end{cases}$$

از فرض $\begin{cases} x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases}$ \leftarrow مول فرانشی های دو فاز در تعادل \leftarrow $\gamma = 1$

بر این ترتیب x_A و x_B و y_A و y_B مجهول ها ما خواهد بود. \leftarrow fugacity فرض محلول ایده آل الزامی است چون دستور العملی برای حالتی که آن داریم:

- fugacity حالت ضلع از برای تمام بدلت می آید. \leftarrow بر این ترتیب 4 معادله 4 مجهول داریم.

فاز ضلع A یا B است یا بخار که پس یکی از حالات شرایط فرضی است (FIGURE 3-8) که از برای تمام حالتی کتاب حذف شده است (چون وجود خارجی ندارد). \leftarrow این 2 fugacity فاز ضلع از برای تمام حالتی اجتناب و 2 fugacity از برای تمام حالتی حاصل می شود.

Raoult's Rule Ideal gas

یکی از شرایط ساده شده دیگر استفاده از این قاعده است که در بسیاری به کاربردیم که fugacity داریم. \leftarrow روابط زیر را بر این قاعده داریم:

تقریب زدن مایع با شرایط حالت بخار و پس تقریب زدن این شرایط در هر دو فاز \leftarrow $P_A^{\circ L} = P_A^{\circ \text{sat}} \sim P_A^{\text{sat}}$ \leftarrow $P_B^{\circ L} = P_B^{\circ \text{sat}} \sim P_B^{\text{sat}}$

در این شرایط با شرایط بخار: $P_A^{\circ V} = P$ و $P_B^{\circ V} = P$

$$\begin{cases} x_A P_A^{\text{sat}} = y_A P \\ x_B P_B^{\text{sat}} = y_B P \\ x_A + x_B = 1 \end{cases} \quad \rightarrow \quad x_A, x_B, y_A, y_B = \checkmark$$

با حل این دستگاه male fraction تعداد بدست می آید.
 برای اطمینان می توان مثال داد. در آنجا $N_2 = 0.02$ حد آبی و سپس با نتایج موجود در این مثال مقایسه می کنیم.

■ جدولی (با 21 آزمون و 179 متردول) در فشار 0.1 MPa تعدادی 80°K می بریم.
 مول فرگشت های تعدادی با ما است. از آنجا که در اول بدست آورده و سپس با اعداد در این مثال مقایسه می کنیم.
 با استفاده از 4 معادله بدست آمده برای دانول:

$$\begin{cases} x_A (0.137) = y_A (0.1) \text{ MPa} & N_2 = A \times 0.02 = B \\ x_A (0.00304) = y_B (0.1) & \text{4 معادله 4 مجهول داریم} \\ x_A + x_B = 1 & y_A = 0.896 \\ y_A + y_B = 1 & y_B = 1 - 0.896, \quad x_B = 1 - 0.654 \end{cases}$$

با توجه به اینها:
 این داده را در اول نتایج جدولی در 65% فاز مایع و 90% فاز بخار : درسی 80 K برای N_2 در وقت بدست قابل تشخیصی مورد بحث قرار می گیرد.

در ادامه اندیشه قابل به فاز بررسی شد. معادله قابل با فرض کنترل انتقال بررسی شد.
 معادله معروف داریم تحت عنوان Gibbs phase rule : برای سیستم های nonreactive برقرار است.
 این قاعده می نویسد:

ماده خاص در فازهای مختلف یا سیستم یک جزئی در فازها مختلف با در نظر گرفتن درجه آزادی در نظر است.
 در حالت کلی Thermodynamic state مشخص می شود. برای یک سیستم تک جزئی معلوم باشد.
 اما در مورد یک سیستم چند جزئی $(T, P, (r-1)\phi)$ باید معلوم باشد : male fraction $(r-1)\phi$:
 بر نظریه در نظر گرفته شود.

بر این ترتیب تعداد درجات آزادی $2 + (r-1)\phi$ خواهد بود.
 از طرفی از رابطه پیش می رویم که تعدادی معادله هم از تعداد فاز می توانیم داشته باشیم که تعداد آن ها $(r-1)\phi$ است.
 (یادآوری: $\phi = 1, 2, 3, \dots, r$: در داخل هر فاز یکی از مول ترکیب ها مستقل نیست)
 بر این ترتیب F در حالت کلی:

$$F = (r-1)\phi + 2 - (r-1)\phi$$

$$\{ F = r - \phi + 2 \}$$

- $r \neq \phi \quad F = 0 \quad \text{invariant}$
- $r = \phi \quad F = 1 \quad \text{univariant}$
- $r < \phi \quad F = 2 \quad \text{divariant}$

✓ حالت تک‌ماده‌ای تک‌ماده‌ای تک‌ماده‌ای (single component) $\phi = 1$ و $r = 1$ در این حالت است:

if $\phi = 1, r = 1 \rightarrow F = 2$

if $\phi = 2, r = 1 \rightarrow F = 1 \rightarrow$ univariant \rightarrow فشار در دما به هم وابسته هستند
 برای جدا کردن: تقطیر، استخراج، یا دستفروزی کنیم:

$r = 1 \rightarrow F = 0 \rightarrow$ invariant $\phi = 3$ ماده متعین باشد، بود آ هم متعین است

multi-component ✓

یک از متغیرهای این سیستم دو چیز است: یعنی برای این سیستم درجه‌های دما و فشار از هم مستقل بوده و حداقل نیاز به دو متغیر دیگر از مول فرانشن ها هست.

if $r = 2, \phi = 2 \rightarrow F = 2$

یعنی در این حالت فشار و دما به هم وابسته هستند پس از دو پارامتر دیگر از مول فرانشن ها.

مورد بعدی: بررسی تقطیر و تغییرات یک محلول در یک ماده خالص: در این کار فشار بخار ماده مورد نظر با فشار محیط یکی می‌شود و دما هم در این ماده است. با دما و فشار یک ماده دیگر به ماده خالص و اجزای یک محلول (دقت کنیم ماده‌ای که اضافه می‌شود نباید فرار باشد مثلاً آب و الکل مخلوط می‌شود و در دما و فشار یک ماده خواهد بود) با استفاده از معادله راؤول:

$p_i = x_i p_i^0$

$p_i = f(T, x_i)$

$dp_i = \left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i}\right) dx_i$

برای بدست آوردن این مشتقات جریب: از معادله راؤول $\left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i}\right)_T = p_i^0$ از معادله طبیعتی: $\left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right)_{x_i} = \left(\frac{\partial p_i^0}{\partial T}\right)_{x_i} = x_i \frac{\partial p_i^0}{\partial T} = x_i \frac{h_i^* g}{T(v_i^g - v_i^l)}$

1- حال باید در نظر گرفت که $v_i^g \ll v_i^l$ و در حد فشار کم تقریباً برقرار است پس در این صورت از v_i^g می‌توانیم تقریباً $v_i^g = \frac{RT}{p_i^0}$ را می‌توان از معادله حالت گاز ایده‌آل بدست آورد:

$\left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right)_{x_i} = x_i p_i^0 \frac{h_i^* g}{RT^2}$

برای ترتیب با استفاده از این در تقریب:

$p_i^0 dx_i = - \frac{h_i^* g}{RT^2} x_i p_i^0 dT$

3- فشار محیط اصولاً تغییر ناپذیر است پس $dp_i = 0$ است. به این ترتیب رابطه زیر حاصل می‌شود: باید بین دو حالت: محلول خالص و محلول در یک محلول جدید حاصل شد. اشتغال گرفت:

Subject:

Year. Month. Date. 143

$$\int_{x_1=1}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{h_{if}^{\circ} p g}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

مانده اضافه نمی کنیم، نسبت به جلال بسیار دقیق است و لذا $h_{if}^{\circ} p g$ ضلع تغییر می یابد (درای تغییر ماده خاص)

$$\ln x_1 = -\frac{h_{if}^{\circ} p g}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

با اشتغال گیری داریم:

تاریخیم در توان فرض می شود که در این ماده افزوده شود به جلال بسیار است در این $x_2 \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$

$$\ln(1-x_2) \approx -x_2$$

در این صورت: از طرفی انتظار داریم که T_0 به دمای آب نزدیک باشد، در این صورت در نهایت:

$$\left\{ x_2 = \frac{h_{if}^{\circ} p g}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} \right\}$$

Van't Hoff law of boiling point

این قانون را در این (با فرض های انجام شده) در توان تغییرات نقطه جوش را

$$\left\{ \Delta T = \frac{R T_0^2 x_2}{h_{if}^{\circ} p g} \right\}$$

با افزودن x_2 بیشتر آرد.

$$\left\{ \Delta T = \frac{R T_0^2 x_2}{h_{if}^{\circ} p g} \right\}$$

ممانه این رابطه بر حالت انجام در هم در توان را در نظر می گیریم. آرد:

حلیه فرض های انجام شده و نتایج حاصل از این است به عنوان تغییرات ماده افزوده شده بسیار کم از ماده خاص باشد.

در این مورد اتوبوس را در نظر می گیریم. 16L آب (محلول) داریم. این یک پلیگول (ethylene glycol) است (Prestone).

$$p_{preston} = 1.72 \frac{gr}{cm^3}$$

پستور این پلیگول باید اضافه شود تا دمای آب و استین به $-15^{\circ}C$ برسد. $-15^{\circ}C$ freeze point

$$x_2 = \frac{h_{if}^{\circ} p g}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} \rightarrow \text{Van't Hoff law of freeze point}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد در جلال است} \rightarrow h_{if}^{\circ} p g &= h_{if}^{\circ} p g - h_{if}^{\circ} p g \\ &= 2834.8 - 2501.4 \\ &= 333.4 \text{ J/g} \end{aligned}$$

$$x_2 = \frac{0 - (-15) \times 333.4}{8.314 (273.15)^2} = 0.145 \text{ mole preston mole solution}$$

$$0.145 \times \frac{62}{1} = 0.584 \text{ gr preston}$$

$$\times \frac{0.855 \times 18}{1} = 9 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$(0.584) \times \frac{1 \text{ g/cm}^3}{1.72 \text{ g/cm}^3} = 0.521 \text{ L preston}$$

L H₂O

در این مقدار اضافه شده خیلی کم نیست! ولی باز هم از راهی؟

به نسبت آرد حاصل از فرضیات استفاده کردیم.

در این بیان ترتیب:

Subject:

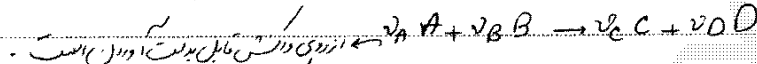
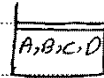
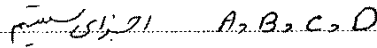
Year. Month. Date. ()

$$y + \frac{y}{0.521} = 16^L \Rightarrow y = 5.5^L$$

این برای اینکه به این مقدار معادله برسد باید 5.5^L این طول اضافه شود
 $R + 0.521x = 16^L$ مقدار پرتو

تا به حال فرض ایستادیم که در این فرآیند هیچ ماده ای از سیستم خارج نشده و معادله فار بود، اکنون در این بخش فرض می‌کنیم که در این حالت بین اجزاء واکنش وجود دارد و امکان ترکیب شدن آن‌ها هست.

در ابتدا فرض می‌کنیم که فقط یک واکنش شیمیایی بین اجزای سیستم داریم:



در این شرایط تعادل شیمیایی را می‌توان بررسی کرد و فرض می‌کنیم که در این شرایط تعادل برقرار است.

داده شده: $d n_A = \nu_A d \epsilon$ تغییر در تعداد مول

داده شده: $d n_B = -\nu_B d \epsilon$ تغییر در تعداد مول

داده شده: $d n_C = \nu_C d \epsilon$ تغییر در تعداد مول

داده شده: $d n_D = \nu_D d \epsilon$ تغییر در تعداد مول

برای بررسی تعادل می‌توانیم از معادله زیر استفاده کنیم:

$$dG_{T,p} = \bar{G}_C d n_C + \bar{G}_D d n_D + \bar{G}_A d n_A + \bar{G}_B d n_B$$

پس $d n_i$ را جایگزین می‌کنیم:

$$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) d \epsilon = 0$$

$$dG_{T,p} = 0$$

پس می‌توانیم \bar{G} را بدست آوریم و می‌توانیم آن را در معادله قرار دهیم!

$$\bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln a_i$$

است:

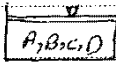
مقدار \bar{G}_i را در معادله قرار می‌دهیم.

با قرار دادن این رابطه در معادله بالا:

$$dG_{T,p} = [\nu_C (g_C^0 + RT \ln a_C) + \nu_D (g_D^0 + RT \ln a_D) - \nu_A (g_A^0 + RT \ln a_A) - \nu_B (g_B^0 + RT \ln a_B)] d \epsilon = 0$$

مقدار g_i^0 را می‌توانیم از جدول مقادیر g_i^0 در این رابطه بیرون بیاوریم و ΔG^0 را بدست می‌آوریم:

$$\Delta G^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0$$



در صورت تعادل شیمیایی همیشه برقرار است:
 ظرفی داریم با اجزای A, B و C و D که در ظرف گذشته در تعادل شیمیایی بودند ولی فقط یک واکنش
 (فقط پیش از یک واکنش هم خواهیم داشت)

به عنوان مثال در این واکنش: $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$
 این واکنش در دما و فشار ثابت صورت می‌گیرد (یعنی تعادل شیمیایی همیشه برقرار است)
 در این صورت: $dG_{T,p} = 0$ باشد تا تعادل شیمیایی حاصل شود:

$$dn_A = -\nu_A d\xi \quad dn_C = \nu_C d\xi$$

$$dn_B = -\nu_B d\xi \quad dn_D = \nu_D d\xi$$

$$dG = \sum_{i=1}^r \bar{g}_i dn_i$$

$$dG_{T,p} = \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D + \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B = 0$$

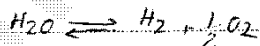
$$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) d\xi$$

$$\bar{G}_i = g_i + RT \ln a_i$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

$$\Delta G^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0$$

ΔG^0 را برای واکنش زیر محاسبه کنید: $T = 2000 \text{ K}, T = 298 \text{ K}$



$$\Delta G^0_{298} = 1(\bar{g}^0_{H_2}) + \frac{1}{2}(\bar{g}^0_{O_2}) - 1(\bar{g}^0_{H_2O})$$

فقط دانستیم که باید مقدار ΔG^0 را محاسبه کنیم در این حالت به صورت استاندارد است
 این حالت را می‌توانیم در هر دما و فشاری محاسبه کنیم (معمولاً در دما و فشار استاندارد)
 مثلاً می‌توانیم در دما و فشار استاندارد محاسبه کنیم و با استفاده از داده‌ها در این حالت
 در دما و فشار استاندارد محاسبه کنیم و با استفاده از داده‌ها در این حالت
 برای محاسبه ΔG^0 در دما و فشار استاندارد می‌توانیم از داده‌ها استفاده کنیم
 در دما و فشار استاندارد محاسبه کنیم و با استفاده از داده‌ها در این حالت

Subject:

Year:

Month:

Date:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i \Delta G_f^\circ(\text{products}) - \sum \nu_j \Delta G_f^\circ(\text{reactants}) \quad ; \quad g^\circ = g_f^\circ + RT \ln p$$

این جمله استاندارد برای حالت استاندارد در فشار p و دما T از فرمول (0.1 MPa, 298 K) → T, p)

$$h_{T,p} = h_f^\circ + \Delta h$$

$$g_{T,p} = g_f^\circ + \Delta g$$

در صورت نیاز به تغییر دما و فشار از حالت استاندارد (0.1 MPa, 298 K) → T, p)

در این مسئله در حالت اول چون دما 298 K است مقادیر Δg منفرجه را در این مقادیر استاندارد می‌توانیم

$$\Delta G_{298}^\circ = 1(\bar{g}_{H_2O}^\circ) - \frac{1}{2}(\bar{g}_{O_2}^\circ) - \frac{1}{2}(\bar{g}_{H_2}^\circ) = 22.8583 \text{ kJ/kmol}$$

حال دما $T = 2000 \text{ K}$: مقادیر Δg را بدست آوریم

$$g^\circ = g_f^\circ + \Delta g = g_f^\circ + g(2000 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa}) - g(298 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa})$$

$$= g_f^\circ + (h_{2000}^\circ - h_{298}^\circ) - 2000 \times (s_{2000}^\circ - s_{298}^\circ)$$

از ترمودینامیک آتاری می‌توانیم مقادیر h_{2000}° و s_{2000}° را بدست آوریم

برای O_2 و H_2 این مقادیر استاندارد Δg دارند در حالت استاندارد

$$\Delta G = 135455 \text{ kJ}$$

این مقدار از آن جهت است که می‌توانیم ΔG° را حساب کرد

فاز کالبرین

حال برای تعیین ضرایب $dG_{T,p}$ به صورت زیر است:

$$dG_{T,p} = \left\{ \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^{c} a_O^{d}}{a_A^{a} a_B^{b}} \right\} = 0$$

$$\ln \frac{a_C^{c} a_O^{d}}{a_A^{a} a_B^{b}} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \ln k = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad k: \text{equilibrium constant}$$

این فرایند استوکیومتری را با داشتن این رابطه می‌توانیم محاسب کنیم و می‌توانیم آن را با ضرایب ΔG° در صورتی که در آن شرایط استاندارد باشد، جدیداً رابطه جدیدی را بدست آوریم. فرایند استوکیومتری حاصل می‌شود:

در مورد مثال قبلی:

$$(\ln k)_{298} = - \frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT} = -92.21$$

$$(\ln k)_{2000} = - \frac{\Delta G_{2000}^\circ}{RT} = -8.146$$

برای دانستن ضرایب مختلف در واکنش مختلف استاندارد ثابت تعادل را داریم و می‌توانیم آن را بدست آوریم

لحی ضرایب رابطه $\ln k$ را بدست می‌آوریم:

در صورتی که حالت ابتدایی را بدست می‌آوریم به صورت معمول این عمل در نظر بگیریم (بعداً می‌توانیم آن را با ضرایب استاندارد می‌توانیم)

Subject:

Year:

Month:

Date:

45

$$a_i = \alpha_i P_i \rightarrow \text{شرایط محلی}$$

$$(P_i^0 = P^0)$$

در این صورت:

$$f_i^0 \rightarrow \text{شرایط ابتدایی}$$

$$k = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \rightarrow \text{رابطه کلی}$$

$$\frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

(درقت اینم به شرایط ابتدایی و شرایط محلی و اینم کاراییه آل در نظر میگیریم)

$$k = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

$$\left[\frac{(P_P)^{\nu_C} (P_P)^{\nu_D}}{(P_P)^{\nu_A} (P_P)^{\nu_B}} \right]$$

این رابطه وقتی درست به ابعاد و کاراییه آل و اینجا را عنوان میگیریم در نظر میگیریم

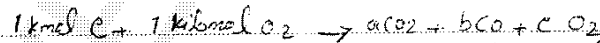
$$P_P = 1$$

حال در صورتی که $P_P = 1$ به کاراییه آل میگیریم

$$\left\{ k = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \right\}$$

در صورتی که اختلاف در شرایط فشار باشد P_P مقادیری غیر از یک است ولی در بسیاری از موارد $P = P_0$ است چون واکنش در شرایط فشار اتمسفر انجام شده است.

$$0.1 \text{ MPa}, 25^\circ\text{C}$$



این داده داریم از قبل از آنکه شرایط محلی را بگیریم و اینها را در نظر میگیریم $(0.1 \text{ MPa}, 3000 \text{ K})$ و اینها را در نظر میگیریم و اینها را در نظر میگیریم

IT
CO ₂
CO, O ₂

$$TP = 3000 \text{ K}$$

$$PP = 0.1 \text{ MPa}$$

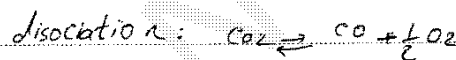
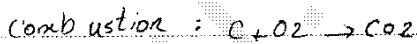
این جدول را میخوانیم و اینها را در نظر میگیریم و اینها را در نظر میگیریم

این جدول را میخوانیم و اینها را در نظر میگیریم و اینها را در نظر میگیریم



heating and dissociation

در این حالت ما داریم که واکنش را داریم و اینها را در نظر میگیریم



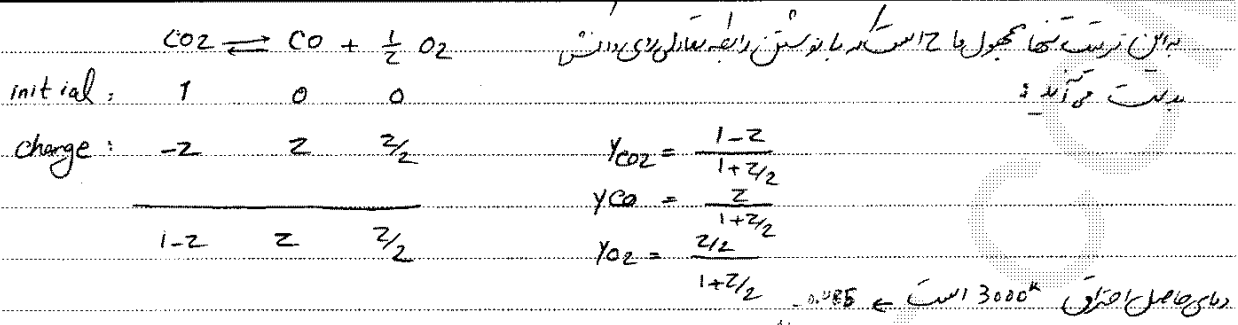
در اینجا داریم که واکنش را داریم و اینها را در نظر میگیریم

کاربرد این طور نوشتن به این صورت است:

initial: 1

Subject:

Year: Month: Date: ()



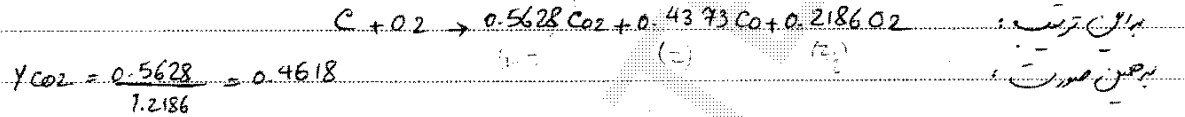
با توجه به جدول: $\ln k = -1.111 \rightarrow k = 0.329$

با توجه به رابطه معادله شده در جدول قبلی:

$$k = 0.329 = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{O}_2}^{1/2}}{y_{\text{CO}_2}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{4 \times \frac{1}{2} - 1}$$

است بین 0 و 1 $p = p_0 = 0.1 \text{ MPa}$

$$0.329 = \frac{\left(\frac{z}{1+z/2}\right) \left(\frac{z/2}{1+z/2}\right)^{1/2}}{\frac{1-z}{1+z/2}} \Rightarrow z = 0.4372$$



$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.5628}{1.2186} = 0.4618$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.4372}{1.2186} = 0.3588$$

$$y_{\text{O}_2} = \frac{0.2186}{1.2186} = 0.1794$$

قبلاً غیر متوازی هستیم و قادریم تا نقطه سوختن را بدست آوریم (معمولاً استفاده از نمودار است)
ولی اکنون با در نظر گرفتن معادله شیمیایی مشخص شدن ترکیبات تا نقطه سوختن کار ساده است.
اول باید دید که حالتی که پیش می آید، یک سوختن آبی است و در حضور اکسیژن و آنتن های احتراق بر صورت آبی سوختن و متلاطمین
و آنتن بالایی و توانه حالت های شیمیایی را مولهب نمود. (در آنتن های اولیه این احتراق آبی نیست.
اعدادش را اگر در جدول مخلوط را بگردانیم، در نظر بگیریم و در جدول آنتن بر صورت آبی است.
پس در احتراق و سوختن در حالتی که با آب و ... تا آخر دارد (مثلاً آنتن احتراق همان 254 و آنتن پایه آدارا به)
در مجموع فرض اساسی را معادله شیمیایی با زنی و ...

برای بدست آوردن مقدار انتقال حرارت با استفاده از جدول:

$$H = \sum n_i \bar{H}_i = \sum n_i h_i = \sum n_i (h_f^0 + \Delta h)$$

یا $Q_{c.v} = H_P - H_R$

$$H_R = \sum n_i (h_f^0 + \Delta h)_{25^\circ\text{C}} \quad \text{و} \quad H_R = 0$$

$$H_P = \sum n_e (h_f^0 + \Delta h)_e$$

$$H_P = 0.5628 \times (h_f^0 + \Delta h)_{\text{CO}_2} + 0.4372 (h_f^0 + \Delta h)_{\text{CO}} + 0.2186 (h_f^0 + \Delta h)_{\text{O}_2}$$

$$H_P = -121426$$

با ضرایب اعداد از جدول:

$$Q_{c.v} = -121426 \text{ kJ}$$

kcal. - - -

Subject:

Year:

Month:

Date:

46

تا به حال فرض بر این بوده که تعادلی و واکنش تعادلی بین ترکیبات وجود دارد و در صورتی که واکنش هر چه باشد تعادل برقرار می‌شود.

T
A, B, C, D
L, M, N

به عنوان مثال واکنش‌های زیره ای: $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

1) $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$

2) $\nu_A A + \nu_L L \rightarrow \nu_N N + \nu_M M$

حال می‌توانیم تعادلی را با این شرایط جدید بررسی کنیم:

اگر فرض کنیم که هر دو واکنش به یک تعادلی قابل تبدیل در آورده می‌شوند:

$dn_A = -\nu_A d\epsilon_1 - \nu_A d\epsilon_2$

$dn_B = -\nu_B d\epsilon_1$

$dn_C = \nu_C d\epsilon_1$

$dn_L = -\nu_L d\epsilon_2$

$dn_D = \nu_D d\epsilon_1$

$dn_M = \nu_M d\epsilon_2$

$dn_N = \nu_N d\epsilon_2$

$dG_{T,P} = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D$

$+ \bar{G}_L dn_L + \bar{G}_M dn_M + \bar{G}_N dn_N = 0$

پس می‌توانیم با قرار دادن dn_i ها:

$dG_{T,P} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D) d\epsilon_1 + (\nu_M \bar{G}_M + \nu_N \bar{G}_N - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) d\epsilon_1$
 $+ [\nu_M \bar{G}_M + \nu_N \bar{G}_N - \nu_A \bar{G}_A - \nu_L \bar{G}_L] d\epsilon_2$

$\bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln a_i$ (با فرض اینکه تعادل بین محلول‌ها برقرار است)

از طرفی داریم:

پس می‌توانیم در نظر بگیریم:

$dG_{T,P} = (\Delta G_1 + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}) d\epsilon_1 + (\Delta G_2 + RT \ln \frac{a_M^{\nu_M} a_N^{\nu_N}}{a_A^{\nu_A} a_L^{\nu_L}}) d\epsilon_2$

در صورتی که $dG_{T,P} = 0$ باشد فرض کنیم $d\epsilon_1$ و $d\epsilon_2$ منفی باشند. در این صورت ΔG_1 و ΔG_2 مثبت می‌شوند.

در حالت آدرس آن نیازمند ΔG_i هستیم که داریم:

$\Delta G_1^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0 \rightarrow \ln k_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{RT}$

$\Delta G_2^0 = \nu_M g_M^0 + \nu_N g_N^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_L g_L^0 \rightarrow \ln k_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT}$

$k_2 = \frac{a_M^{\nu_M} a_N^{\nu_N}}{a_A^{\nu_A} a_L^{\nu_L}} \rightarrow k_1 = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$

همان فرضیات قبلی را در نظر بگیریم: ابتدا در اینجا به صورت ایده‌آل هستند. در این صورت:

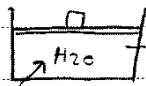
ما حل می‌شود این معادله‌ها را می‌توانیم نوشتیم:

فازان اول و دوم و سون کلمه در این مسابقه

Subject: _____
 Year: _____ Month: _____ Date: _____

1 kmol H₂O

خواسته شده: محاسبه درصد تبدیل H₂O و H₂ و O₂ و OH



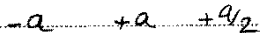
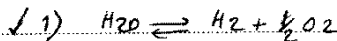
$P_p = 0.1 \text{ MPa}$
 $T_p = 3000 \text{ K}$

است: $4 - 2 = 2$
 تعداد مولهای گازها
 تعداد مولهای مایعات
 (H₂O) تعداد مولهای جامدات

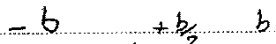
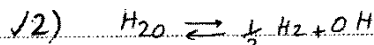
حالت میوه

در وقت نیم در در واقعیت همین است مواد بسیار بیشتری در مجرایه

وجود داشته باشند که در این صورت فقط مقدار معادلات زیاد می شود ولی بهم چنان قابل حل است



در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی



در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی

در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی

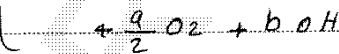
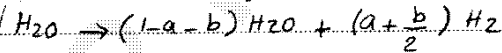
$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - a - b$

$n_{\text{H}_2} = a + \frac{1}{2}b$

$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}a$

$n_{\text{OH}} = b$

در این صورت و بتوان گفت که در این حالتی تغییراتی در این حالتی تغییراتی



که نوشتن را به این صورت می توان نوشت و این را به این صورت می توان نوشت

$a > 0, b > 0, a + b < 1$

$\sum n = n_f = 1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$

$k_1 = \frac{y_{\text{H}_2} y_{\text{O}_2}^{1/2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1 + \frac{1}{2} - 1}$

$k_2 = \frac{y_{\text{H}_2}^{1/2} y_{\text{OH}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{2} + 1 - 1}$

$k_1 = \frac{\left(\frac{a + \frac{1}{2}b}{1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b}\right) \left(\frac{\frac{1}{2}a}{1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1 - a - b}{1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b}\right)} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2} = 0.0457$

$k_2 = \frac{\left(\frac{a + \frac{1}{2}b}{1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b}\right)^{1/2} \left(\frac{b}{1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b}\right)}{\left(\frac{1 - a - b}{1 + \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b}\right)} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2} = 0.53$

باید به این ترتیب a و b

$a = 0.108, b = 0.1086$

در این صورت:

$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7069$

$y_{\text{H}_2} = 0.1464$

$y_{\text{O}_2} = 0.0487$

$y_{\text{OH}} = 0.098$

Subject:

Year:

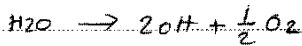
Month:

Date:

47

برای محاسبه انتقال حرارت و انبساط کامل برای محفظه داریم:

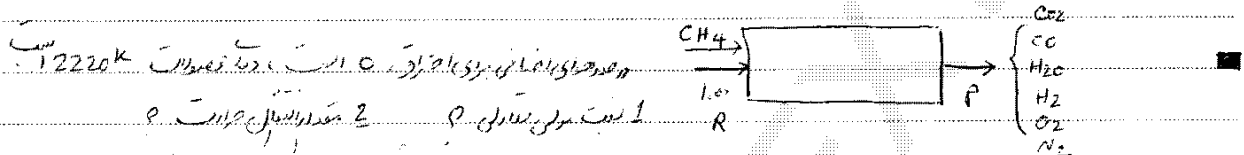
$$Q_{c.v} = H_P - H_R = \sum_P n_e (h_f^e + oh)_e - \sum_R n_i (h_f^i + oh)_i$$



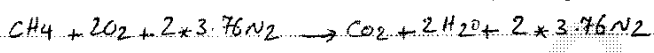
• وقت کنیم که خودشان تعدادی دیگر مستقر در این 2 با توجه به عدد مولی

با ضرب داشتن اول در 2 و دوم در 2 از رابطه 2 می توان همین رابطه را بدست آورد پس مستقل نخواهد بود.

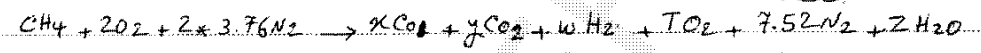
با حل بدستال در این معادله تعدادی مشخصی بر می آید:



مشکل ساده ساز شده است، چون بر مبنای جابجایی هم در محفظه ضایع داریم:
 با در نظر گرفتن واکنش احتراق (واکنش متوزی اول استوکیومتری):



فرضیه ساده است



در این رابطه 5 مجهول داریم
 تعداد اتم کربن در هر دو طرف برابر است:
 تعداد اتم هیدروژن در هر دو طرف برابر است:
 تعداد اتم اکسیژن در هر دو طرف برابر است:
 تعداد اتم نیتروژن در هر دو طرف برابر است:

$$r = 6 - 4 = 2$$

در واقع 6 معادله داریم که چون 5 متغیر داریم پس 5 معادله را 5 مجهول داریم:
 از معادله 6 جسم معادلات زیر را ضایع داریم:

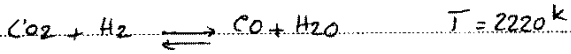
$$\begin{cases} x+y=1 & (1) \\ 2w+2z=4 & (2) \\ x+2y+2T=4 & (3) \end{cases} \Rightarrow n_T = x+y+z+w+T+7.52 = 10.52+T$$

بدین ترتیب برای نسبت های مولی داریم:

$$y_{CO_2} = \frac{z}{10.52+T} \quad y_{H_2O} = \frac{z}{10.52+T} \quad y_{O_2} = \frac{T}{10.52+T}$$

$$y_{CO} = \frac{x}{10.52+T} \quad y_{H_2} = \frac{w}{10.52+T}$$

وقت کنیم که برای بدست آوردن درشت های مناسبی که در رابطه به جدول آورده شده است:

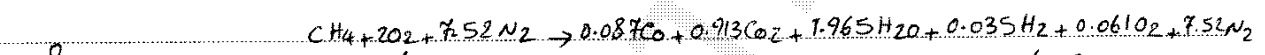


$k_1 = \frac{y_{CO} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1-1-1} = \frac{x_Z}{y_W} = 5.51 \quad (4)$

این ضریب تعادل را می توان از جدول تعادل استاندارد در دما و فشار استاندارد (۲۹۸ کلوین و ۱ بار) استخراج کرد. در این دما و فشار استاندارد، ضریب تعادل برای واکنش فوق الذکر ۵.۵۱ است.

$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad k_2 = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO} y_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1-1-1/2} = 7 \quad k_2 = \frac{y(10.52+T)^{1/2}}{x T^{1/2}} = 738 \quad (5)$

برای ترتیب ۵ مقدار در ۵ مجهول داریم که باید حل آن :
 طبق افتادید کت آند ، مقادیر نسبت آند نسبتاً زیاد است اول واکنش های بسیار زیاد
 دیگری هم داریم در این مقادیر در آن ها کمتر است
 برای بدست آوردن مقدار انتقال حرارت :



تعداد انتقال حرارت در سوختن متان با هوا در هر صورت همین نسبت با فرض درصد ۱۰۰ درصد متان است. در صورتی که درصد متان کمتر از ۱۰۰ درصد باشد، در هر صورت با فرض ۱۰۰ درصد متان، مقدار انتقال حرارت در سوختن متان با هوا در هر صورت همین نسبت با فرض درصد ۱۰۰ درصد متان است. در صورتی که درصد متان کمتر از ۱۰۰ درصد باشد، در هر صورت با فرض ۱۰۰ درصد متان، مقدار انتقال حرارت در سوختن متان با هوا در هر صورت همین نسبت با فرض درصد ۱۰۰ درصد متان است.

$Q_{cv} = H_p - H_R = \sum_P n_e (\bar{h}_p + \Delta \bar{h})_e - \sum_R n_r (\bar{h}_r + \Delta \bar{h})_r$

در حالتی که $\Delta \bar{h}$ گاز ایده آل فرض می کنیم و مقادیر را از جدول می خوانیم.
 در درون جدول مقدار معادلات محدود بود و معادلات به صورت دلخواه می شود ولی در اینجا حل معادلات با فرض ۱۰۰ درصد متان
 اگر فرض کنیم ۱۰۰ درصد متان با هوا سوخته شود، در هر صورت با فرض ۱۰۰ درصد متان، مقدار انتقال حرارت در سوختن متان با هوا در هر صورت همین نسبت با فرض درصد ۱۰۰ درصد متان است.

در صورتی که حرکت المتری برای برای سیستم هایی در ترکیبات مختلف (به همراه واکنش های شیمیایی و انتقال حرارت) دارد بررسی می شود
 در صورتی که فقط انتقال حرارت و حرکت المتری مطرح بود ولی اکنون باید انتقال شیمیایی را هم در نظر گرفت و
 برای بررسی این جهت این دو مرجع مفید است

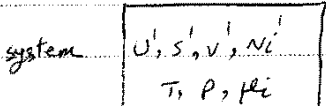
Energy Generalized (Bejan) chapter 5
 chemical Availability (adv...) (chapter 11)

معمولاً در این کتاب برای محاسبه N_{O_2} و N_{H_2O} در دما و فشار استاندارد (۲۹۸ کلوین و ۱ بار) استفاده می شود. برای محاسبه این مقادیر می توان از جدول تعادل استاندارد استفاده کرد.

در شرایط محیطی T_0 و P_0 داریم:

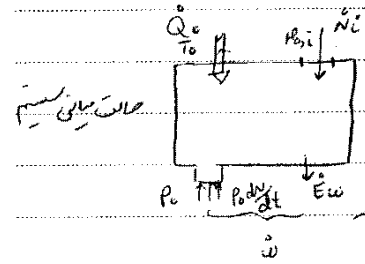
من خواهیم مقدار انرژی تحوّل را در شرایط P_0 بدست آوریم. در این صورت هر کدام از اجزای پتانسیل میسر این بر پتانسیل میسر در شرایط محیطی برسد که هست $(P_{0,1}, P_{0,2}, \dots, P_{0,n})$ در این حالت پتانسیل میسر در شرایط محیطی:

در واقع این بخش به سمت چپ اضافه می شود (در پتانسیل میسر به شرایط محیطی) ضلّا مسئله را در یک سیستم بررسی می کنیم (بیشتر هم کنترل بررسی می شود) در داخل سیستم هم می توانیم با این شرایط:

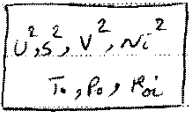


(1) Environment $(T_0, P_0, P_{0,i})$

مسئله این است که چگونه می توان این پتانسیل را به پتانسیل محیط رساند؟ باید تعدادی از محیط مقصود شد یعنی باید یک تبدیل حجم با محیط داشته باشد. بر همین مبنای مقرر باید یک عملی روی سیستم در نظر گرفت که حجم بتواند از آن جا صادر شود که این حجم صادر شود با n_i نشان در دست در این صورت پتانسیل میسر هم $P_{0,i}$ خواهد بود.



مقدار کاری که هر یک از این سیستم می تواند شود E_w است (available work) که در واقع همان انرژی میسر است و باید در نهایت قابل استفاده است $E_w = E_w + P_0 \frac{dV}{dt}$



(2) پتانسیل این در واقع می توان کار می برد و می توانیم:

مقدار حجم صادر شود از غشا تعدادی انرژی دارد که باید وارد در این قانون اول شود:

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_i \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_0 - \dot{E}_w + \sum_{i=1}^n \dot{N}_i h_{0,i}$$

$$S_{gen} = \frac{ds}{dt} - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \dot{N}_i S_{0,i} \gg 0$$

$$N_i^{(2)} - N_i^{(1)} = \int_1^2 \dot{N}_i dt$$

$$U^{(2)} - U^{(1)} = Q_0 - E_w - P_0(V^{(2)} - V^{(1)}) + \sum_{i=1}^n h_{0,i} \int_1^2 \dot{N}_i dt$$

$$S_{gen} = S_2 - S_1 - \frac{Q_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n S_{0,i} \int_1^2 \dot{N}_i dt$$

$$E_w = U^{(1)} - T_0 S^{(1)} + P_0 V^{(1)} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} N_i^{(1)} - \left[U^{(2)} - T_0 S^{(2)} + P_0 V^{(2)} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} N_i^{(2)} \right] - T_0 S_{gen}$$

این رابطه را می توان ساده کرد: $U = TS - PV + \sum R_i N_i$
 با دقت در رابطه، معنی اول می توان گفت همان است که در معادله اول برای این رابطه است.
 در این صورت خواهیم داشت:

معادله انرژی: $(Ew)_{rev} = U - T_0 S + P_0 V + \sum_{i=1}^n \mu_{0i} N_i$
 حال می فهمیم معادله انرژی را بین دو حالت (حالت موجود در سیستم در شرایط اولیه و حالت جدید) بدست آوریم.

معادله تغییر حالت در معادله انرژی را در نظر می گیریم. از طرف دیگر:

$$\Delta E = U - U^* - T_0(S - S^*) + P_0(V - V^*)$$

Physical energy

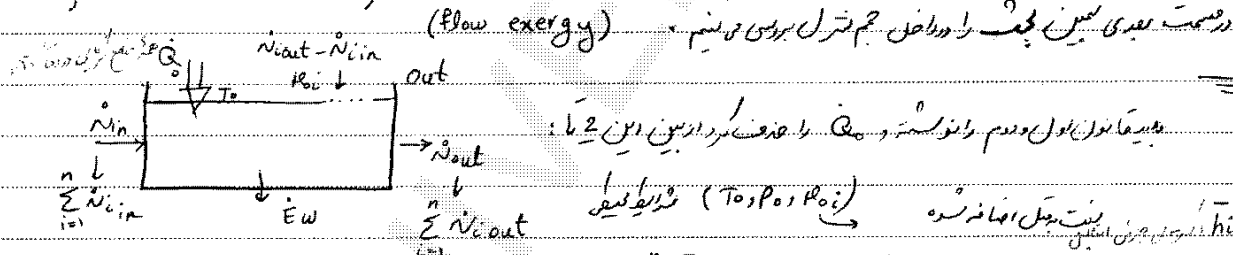
در حالت اول: $(Ew)_{rev} = U - U^* - T_0(S - S^*) + P_0(V - V^*)$

$$\sum_{k=1}^n (\mu_{0k}^* - \mu_{0k}) N_k = \Delta E_{ch}$$

برای ترتیب می توان گفت:

$$\Delta E_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_{0i}^* - \mu_{0i}) N_i$$

$$\Delta E_{tot} = \Delta E + \Delta E_{ch}$$



معادله انرژی اول:

$$\dot{E}_w = \dot{Q}_0 + \sum_{i=1}^n (\bar{h}_i \dot{N}_i)_{in} - \sum_{i=1}^n (\bar{h}_i \dot{N}_i)_{out} + \sum_{i=1}^n \bar{h}_{0i} (\dot{N}_{i,out} - \dot{N}_{i,in})$$

معادله انرژی دوم:

$$\dot{S}_{gen} = -\frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i \dot{N}_i)_{in} + \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i \dot{N}_i)_{out} - \sum_{i=1}^n \bar{s}_{0i} (\dot{N}_{i,out} - \dot{N}_{i,in})$$

با حذف \dot{Q}_0 بین این دو معادله داریم:

$$\dot{E}_w = \sum_{i=1}^n [(\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{in} - \bar{h}_{0i}] \dot{N}_{i,in} - \sum_{i=1}^n [(\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{out} - \bar{h}_{0i}] \dot{N}_{i,out} - T_0 \dot{S}_{gen}$$

کار مورد نیاز همان انرژی است که می خواهیم بدست آوریم. باید خروجی ها به شرایط تعادل با هم برسد یعنی باید پارت برود.
 به خروجی به صورت $(\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{out} = (\bar{h}_{0i} - T_0 \bar{s}_{0i})$ که در واقع همان \bar{h}_{0i} است و طبق روابط
 نزدیک به همان \bar{h}_{0i} است و بین این ترتیب \dot{S}_{gen} هم همگونی شود.

Subject:

Year:

Month:

Date:

49

در همین ترتیب برای رسیدن به \dot{E}_{wrev} همواره فرآیند باید برگشت پذیر باشد و به این ترتیب داریم:

$$\dot{E}_{wrev} = \sum_{i=1}^n ((h_i - T_0 \bar{s}_i)_{in} - P_{0,i}) \dot{N}_{i,in}$$

این \dot{E}_{wrev} در حالت کلی در حالت کلی صورت بدست آمد

$$\bar{h} = \frac{1}{\dot{N}} \sum_{i=1}^n \bar{h}_{i,in} \dot{N}_{i,in}$$

این رابطه کار و توان مشابه است اگر چه
- در این جریان های در دسترس انتالپی متوسط تعریف کنیم
- به همین صورت در توان یک انرژی متوسط تعریف کرد:

$$\bar{s} = \frac{1}{\dot{N}} \sum_{i=1}^n \bar{s}_{i,in} \dot{N}_{i,in}$$

این دو تعریف \dot{E}_{wrev} به این صورت تعریف می شود:

$$\dot{E}_{wrev} = \bar{h} \dot{N} - T_0 \bar{s} \dot{N} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} \dot{N}_{i,in}$$

در توان \dot{E}_{wrev} را بر \dot{N} تقسیم کرد:

$$\frac{\dot{E}_{wrev}}{\dot{N}} = \bar{h} - T_0 \bar{s} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} x_i$$

Flow energy total

$$\left\{ \dot{E}_t = \dot{e}_t = \bar{h} - T_0 \bar{s} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} x_i \right\}$$

در شرایط $T_0, P_0, P_{0,i}$

این رابطه وقتی استفاده می شود در شرایط مرفوعه با شرایط محیطی پیوسته شود
در صورتی که شرایط مرفوعه با یک شرایط غیر محیطی انتخابی پیوسته شود (که با x نشان داده می شود) داریم:

$$\left\{ \bar{e}_x = (\bar{h} - \bar{h}^*) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}^*) + \sum_{i=1}^n (P_{0,i}^* - P_{0,i}) x_i \right\}$$

Flow energy total

\bar{e}_{phs}

\bar{e}_{ch}

در دو واقع \bar{e}_{ch} نسبت به انرژی به عبارات
مورد نظر امانت است

به این ترتیب با جمع بندی طی:

$$\left\{ \bar{e}_{x,t} = \bar{e}_{phs} + \bar{e}_{ch} \right\}$$

nonflow chemical exeng = Chemical flow exeng $\rightarrow \bar{e}_{ch} = \bar{e}_{ch}$

یعنی فرق نمی کند در داخل سیستم باشد یا داخل حجم کنترل (در صورت ch)

$$(1 - \frac{T_i}{T_0}) \dot{Q}_i$$

$$\dot{E}_w = \frac{d\dot{E}_t}{dt} + \sum_{i=1}^p (\dot{E}_a)_i + \sum_{j=1}^q (\dot{N} \bar{e}_t)_j - \sum_{k=1}^r (\dot{N} \bar{e}_t)_k - T_0 \dot{s}_{gen}$$

با نوشتن بالانس انرژی:

Subject :

Year : Month : Date : ()

حلال‌های در دریا با جریان‌های غرضی همین است از لحاظ تعادل‌ها و پتانسیل
 در واقع رابطه‌ها مانند قبل است ولی باید دقت کرد که حاصل جمع درجه‌ها است
 البته این حالت کلی است و در حالت واقعی تبادل حجم هم وجود دارد
 در ترکیب‌های مختلف مثل تبرید و گرمایی کاربرد دارد

$$Q_{ch} = \psi_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_i^* - \mu_{i,iso}) y_i$$

حالت استاندارد است که پتانسیل شیمیایی را باید چگونگی پتانسیل استاندارد
 در مورد تبخیر گاز ایده‌آل رابطه با شیمی در رسیدن از دما و این نوع شیمی است ولی با هم باید تبدیل ایده‌آل در نظر گرفت
 در توان پتانسیل شیمیایی را به این صورت نوشت آید

$$Q_{ch} = \psi_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_i^* - \mu_{i,iso}) y_i = \sum_{i=1}^n y_i R T_0 \ln \frac{P_i^* \rightarrow y_i^* P}{P_{i,iso} \rightarrow y_{i,iso} P_0}$$

ideal gas : $d\mu_i = RT \ln P_i$