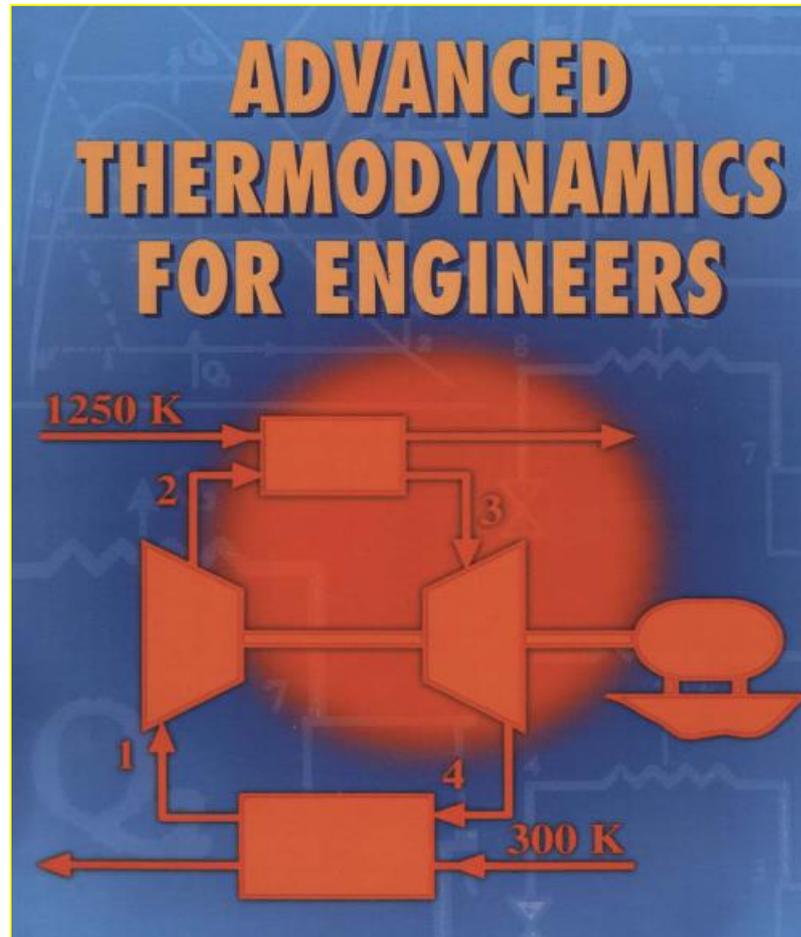


ترموديناميك پيشرفته

(دانشجویان کارشناسی ارشد 93)

ترم دوم



عنوان درس به فارسی: ترمودینامیک پیشرفته	تعداد واحد ۳ تعداد ساعت ۴۸	نوع درس	تخصصی الزامی	۳ واحد نظری	دروس پیش نیاز: ریاضیات مهندسی تکمیلی
عنوان درس به انگلیسی: Advanced Thermodynamics	آموزش تکمیلی عملی دارد <input type="checkbox"/> ندارد <input checked="" type="checkbox"/> سفر علمی <input type="checkbox"/> کارگاه <input type="checkbox"/> آزمایشگاه <input type="checkbox"/> سمینار <input type="checkbox"/>				

روش ارزیابی:

ارزشیابی مستمر	میان ترم	آزمون‌های نهایی	پروژه
%۱۵	%۳۵	آزمون‌های نوشتاری (%۵۰)	--
--	--	عملکردی	--

منابع:

- 1- Sonntag, R. E. (1985). Fundamental of statistical thermodynamics. Krieger Pub Co.
- 2- Hatsopoulos, G. N. (1982). Principles of general thermodynamics. Krieger Pub Co.



فصل اول: مفاهيم بنيادي ترموديناميك

فصل دوم: قانون اول و دوم ترموديناميك

فصل سوم: خواص حتمي سيالات و روابط ميان خواص ترموديناميكي سيالات

فصل چهارم: خواص ترموديناميكي مخلوطهاي همگن

فصل پنجم: تعادل فازها و تعادل واكنشهاي شيميايي

فصل ششم: ترموديناميك فرآيندهاي جريان دار

فصل هفتم: سيكل هاي توان و تبريد

فصل هشتم: ترموديناميك احتراق و اكسرژي

فصل اول

« مفاهیم بنیادی ترمودینامیک »

مقدمه

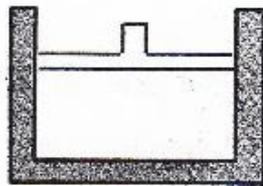
ترمودینامیک علمی است که براساس مشاهدات تجربی تبدیل انواع انرژی به یکدیگر و به خصوص تبدیل انرژی گرمایی به کار و برعکس را بررسی می‌کند. ترمودینامیک به دو شاخه کلاسیک و آماري تقسیم می‌شود. ترمودینامیک کلاسیک بر پایه اندازه‌گیری‌های ماکروسکوپی استوار است و قادر به تعیین مکانیزم فرآیندها از دیدگاه میکروسکوپی نیست. ترمودینامیک کلاسیک فقط با سیستم‌های در حال تعادل سر و کار دارد و قادر به تعیین سرعت و شدت فرآیندها نیست. به عبارت دیگر آنچه از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک اهمیت دارد حالت اولیه و نهایی یک سیستم است نه مسیری که سیستم برای رسیدن از حالت اولیه به حالت نهایی طی نموده است. در ترمودینامیک آماری خواص یک سیستم از تحلیل نیروهای بین مولکولی و اثرات متقابل ذرات بر یکدیگر استخراج می‌شود. موضوع بحث این کتاب ترمودینامیک کلاسیک می‌باشد. علم ترمودینامیک کلاسیک بر پایه چهار قانون اساسی بنا نهاده شده است. قانون صفرم مفهوم دما را تعریف می‌کند. قانون اول نحوه تبدیل کار و گرما را به یکدیگر بیان می‌کند. این قانون در واقع قانون بقای انرژی می‌باشد. قانون دوم محدودیتی برای تعیین جهت انجام فرآیندها در دنیای واقعی تعیین می‌کند. نهایتاً قانون سوم مقدار عددی آنتروپی را مشخص می‌کند. آنتروپی خاصیتی است که برای تعیین جهت انجام فرآیندها توسط قانون دوم به کار می‌رود. از بین این چهار قانون. قوانین اول و دوم ترمودینامیک برای تحلیل مسائل مطرح در آزمون‌ها کافی می‌باشند.

این فصل به تعریف برخی از مفاهیمی می‌پردازد که پایه علم ترمودینامیک کلاسیک را تشکیل می‌دهند. از جمله این مفاهیم کلیدی «سیستم ترمودینامیکی»، «خاصیت ترمودینامیکی» و «حالت ترمودینامیکی» می‌باشند که در بخش‌های زیر تعریف شده‌اند.

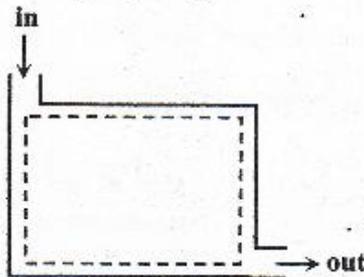
علم ترمودینامیک کلاسیک دنیا را به سیستم‌هایی با مرزهای واقعی یا فرضی تقسیم می‌کند. سیستم در حالت کلی، جرم یا ناحیه مشخصی از فضا می‌باشد که باید مورد بررسی قرار گیرد. سیستم‌هایی که مورد توجه نیستند به عنوان محیط اطراف سیستم مورد تحلیل، در نظر گرفته می‌شوند. سیستم‌های ترمودینامیکی را می‌توان به یک حالت ترمودینامیکی (که بعداً تعریف خواهد شد) نسبت داد و با تعداد محدودی پارامتر (مانند دما و فشار) بیان نمود.

براساس نوع جریان جرم و انرژی از طریق مرزهای سیستم، می‌توان سیستم‌ها را به سه دسته تقسیم نمود:

الف - سیستم بسته یا جرم کنترل (Control mass): در این نوع سیستم هیچ جرمی بین سیستم و محیط مبادله نمی‌شود. لذا سیستم دارای جرم ثابتی می‌باشد و انرژی می‌تواند بین آن و محیط مبادله شود. یا اینکه در اثر انجام یک واکنش ترکیب مواد درون سیستم تغییر کند. (شکل ۱)



شکل ۱. سیستم بسته



شکل ۲. سیستم باز

ب - سیستم باز یا حجم کنترل (control volume): در این نوع سیستم هم جرم و هم انرژی می‌تواند بین سیستم و محیط مبادله شود و لذا خود سیستم باز لزوماً دارای جرم ثابتی نمی‌باشد. (شکل ۲)

ج - سیستم منزوی یا ایزوله (Isolated): در این نوع سیستم انتقال جرم و انرژی بین سیستم و محیط امکان پذیر نیست. (شکل ۳)



شکل ۳. سیستم ایزوله یا منزوی

به هر یک از مشخصه‌های یک سیستم ترمودینامیکی یک خاصیت آن سیستم گفته می‌شود. خواص سیستم‌های ترمودینامیکی بر دو گونه می‌باشند:

الف - خواص مقداری (Extensive Properties): خواصی هستند که اندازه آنها بستگی به مقدار ماده سیستم دارد. به این خواص، خواص غیرمتمرکز، گسترده و بسیط هم می‌گویند مانند: جرم، حجم، انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، انرژی درونی، آنتالپی، آنتروپی و ...

ب - خواص شدتی (Intensive Properties): خواصی هستند که اندازه آنها به مقدار ماده سیستم بستگی ندارد. به این خواص، خواص متمرکز نیز می‌گویند مانند: دما، فشار، چگالی، حجم ویژه، انرژی درونی مولی یا ویژه، آنتالپی مولی یا ویژه، آنتروپی مولی یا ویژه، جرم مولکولی و ...

نکته: اگر یک خاصیت گسترده سیستم ترمودینامیکی را **جرم** تقسیم شود، به یک خاصیت شدتی تبدیل می‌شود. مثلاً اگر حجم که یک خاصیت گسترده است را بر جرم سیستم تقسیم کنیم، حجم مخصوص سیستم به دست می‌آید که یک خاصیت شدتی می‌باشد.

برای تشخیص گسترده یا شدتی بودن یک خاصیت سیستم، کافی است سیستم به دو قسمت مساوی تقسیم شود. در صورتی که مقدار خاصیت نسبت به حالت اولیه تغییری نکند خاصیت شدتی و اگر مقدار خاصیت تغییر کند گسترده می‌باشد. مثلاً برای چگالی 1 kg آب، اگر این مقدار آب به دو قسمت مساوی تقسیم شود، مشاهده خواهد شد که چگالی هر قسمت با سیستم اولیه برابر بوده و در نتیجه چگالی آب یک خاصیت شدتی می‌باشد.

حالت یک سیستم

حالت یک سیستم، به وضعیت یک سیستم اطلاق می‌گردد که آن سیستم را منحصر به فرد می‌کند و سیستم به واسطه آن حالت دارای خواصی می‌شود. وقتی که یک سیستم تحت شرایط مشخصی در تعادل باشد می‌توان حالت سیستم را تعریف نمود. بسیاری از خواص چنین سیستمی فقط تابع حالت آن بوده و مستقل از مسیری هستند که سیستم برای رسیدن به حالت فعلی پیموده است. تعداد خواصی که برای تعیین حالت یک سیستم مورد نیاز می‌باشد درجات آزادی سیستم نامیده می‌شود و بعداً خواهیم دید که توسط قانون فاز گیبس تعیین می‌شوند. خواصی که برای تعریف حالت سیستم به کار می‌روند متغیرهای حالت نامیده می‌شوند. به محض تعریف متغیرهای حالت، سایر خواص سیستم قابل تعیین خواهند بود. به عنوان مثال حالت بیشتر سیستم‌های ترمودینامیکی با دما و فشار آن‌ها تعیین می‌شود و سایر خواص مانند انرژی درونی و آنتالپی به صورت توابعی از این متغیرهای حالت تعیین می‌شوند.

نکته: حالت یک سیستم بسته ساده تراکم‌پذیر به وسیله دو خاصیت شدتی و مستقل از هم مشخص می‌شود که این خواص شدتی شامل دما، فشار، حجم مولی و ... می‌باشند.

تبادل یک سیستم

تبادل: هرگاه نیرو محرکه خاصی در سیستم وجود نداشته باشد، آن سیستم به تبادل خاصی رسیده است. تبادل شامل انواع گرمایی، مکانیکی، فازی و شیمیایی می‌باشد.

تبادل گرمایی: این تبادل وقتی ایجاد می‌شود که کلیه نقاط سیستم هم دما شوند ($\Delta T = 0$) و یا به عبارت دیگر نیرو محرکه انتقال حرارت در سیستم صفر شود.

تبادل مکانیکی: این تبادل وقتی ایجاد می‌شود که کلیه نقاط سیستم هم فشار شوند ($\Delta P = 0$) و یا به عبارت دیگر نیرو محرکه انتقال مومنتوم در سیستم صفر شود.

تبادل فازی: این تبادل وقتی ایجاد می‌شود که هیچگونه انتقال خالص ماده شیمیایی بین دو فاز صورت نگیرد ($\Delta \mu_i = 0$) و یا به عبارت دیگر نیرو محرکه انتقال مواد از فازی به فاز دیگر صفر شود.

تبادل شیمیایی: وقتی که ترکیب شیمیایی مواد درون سیستم ثابت باشد و با گذشت زمان تغییر نکند، تبادل شیمیایی به وجود آمده است.

فرآیند و انواع آن

هنگامی که یک سیستم ترمودینامیکی تحت تأثیر تغییراتی در انرژی یا جرم قرار گیرد گفته می‌شود سیستم یک فرآیند طی کرده است. فرآیندها را می‌توان به دو نوع عمده بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر تقسیم نمود:

فرآیند برگشت‌ناپذیر: به فرآیندی گفته می‌شود که پس از کامل شدن فرآیند، سیستم و محیط اطراف آن نتوانند به حالت اولیه خود برگردند. به عنوان مثال هنگامی که اتومبیلی یک سر بالایی را می‌پیماید مقدار زیادی سوخت مصرف می‌کند که در صورت برگشت اتومبیل به پایین این سوخت قابل برگشت نیست. پارامترهای زیادی در برگشت‌ناپذیر کردن یک فرآیند تأثیر دارند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: اصطکاک، اتلاف گرما و اختلاط دو گونه مختلف. فرآیند برگشت‌پذیر: فرآیندی است که پس از کامل شدن آن، سیستم و محیط اطراف قابل برگشت به حالت اولیه خود هستند. فرآیند برگشت‌پذیر یک فرآیند ایده‌آل است که برای تعیین بازده ماکزیمم یک فرآیند به کار می‌رود.

علاوه بر تقسیم‌بندی کلی فوق، برخی فرآیندهای خاص نیز به دلیل کاربرد زیادی که دارند به صورت زیر نامگذاری شده‌اند:

الف - فرآیند آدیاباتیک (بی‌در رو): فرآیندی که طی آن بین سیستم و محیط اطراف تبادل گرما صورت نگیرد.

ب - فرآیند ایزوبار: فرآیندی که در فشار ثابت انجام گیرد.

ج - فرآیند ایزوترم: فرآیندی که در دمای ثابت انجام گیرد.

د - فرآیند ایزنتروپیک: فرآیندی که طی آن آنترופی سیستم تغییر نکند.

توابع ترمودینامیکی به دو دسته توابع حالت یا نقطه‌ای و توابع مسیر یا فرآیندی تقسیم می‌شوند:

الف - توابع حالت یا نقطه‌ای: این توابع تنها به حالت‌ها و یا نقاط ابتدایی و انتهای مسیر فرآیند بستگی دارند و به چگونگی مسیر فرآیند بستگی ندارند.

ویژگی‌های این توابع عبارتند از:

۱- این توابع جزء خواص سیستم می‌باشند.

۲- تغییر توابع حالت در طی یک فرآیند چرخه‌ای برابر صفر است ($\oint dM = 0$)

۳- این توابع دارای دیفرانسیل کامل هستند ($\int_1^2 dM = M_2 - M_1$).

از جمله توابع حالت می‌توان به انرژی داخلی، انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، آنتالپی، آنتروپی، انرژی آزاد گیبس، انرژی آزاد هلمولتز، دما، فشار، C_p و C_v

اشاره کرد.

ب - توابع مسیر یا فرآیندی: این توابع علاوه بر حالات یا نقاط ابتدایی و انتهای مسیر، به خود مسیر یعنی چگونگی رسیدن از حالت ابتدایی به حالت

انتهای نیز بستگی دارند.

از جمله این توابع می‌توان به کار، گرما و ظرفیت گرمایی ویژه (C) اشاره کرد. به عنوان مثال اگر فرآیند یا مسیر در حالت فشار ثابت باشد، مقدار C برابر

با C_p و اگر فرآیند یا مسیر در حالت حجم ثابت باشد، مقدار C برابر با C_v می‌باشد. این توابع دیفرانسیل ناقص دارند $\int_1^2 \delta M = M_2 - M_1$ و تنها در طی

فرایندهای بین سیستم و محیط ظاهر می‌شوند.

نکته ۳: در یک سیستم بسته و آدیاباتیک، طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته ($\Delta U = Q - W$)، کار تابع حالت می‌شود. زیرا

$$W = \int P dV$$

$Q = 0$ است و در نتیجه $\Delta U = -W$ و از آنجایی که ΔU تابع حالت است، کار هم تابع حالت می‌شود.

نکته ۴: در یک سیستم بسته و در حجم ثابت، طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته ($\Delta U = Q - W$)، گرما تابع حالت می‌شود.

زیرا $W = 0$ است و در نتیجه $\Delta U = Q$ و از آنجایی که ΔU تابع حالت است، گرما هم تابع حالت می‌شود.

نکته ۵: در یک فرآیند آدیاباتیک $Q = 0$ و در یک فرآیند حجم ثابت نیز $W = 0$ می‌باشد.

انرژی به معنای توانایی انجام کار است که به دو گروه قابل تقسیم می‌باشد. یک گروه انرژی‌هایی هستند که می‌توانند درون سیستم ذخیره شوند مانند انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی و انرژی داخلی و گروه دیگر انرژی‌هایی هستند که در حال گذر از مرز سیستم هستند مانند کار و گرما.

الف - انرژی پتانسیل: انرژی است که هر سیستم بواسطه ارتفاع در میدان گرانش زمین دارا می‌باشد و آنرا با E_p نشان می‌دهند. اگر جسمی به جرم m در میدان گرانش زمین در ارتفاع Z نسبت به سطح زمین باشد، انرژی پتانسیل آن برابر است با:

$$E_p = mgz$$

ب - انرژی جنبشی: انرژی است که هر سیستم به واسطه سرعت داشتن نسبت به یک حالت مرجع دارا می‌باشد و آنرا با E_k نشان می‌دهند. اگر جسمی به جرم m دارای سرعت v باشد، میزان انرژی جنبشی آن برابر است با:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

انرژی‌های پتانسیل و جنبشی هر دو جزء توابع حالت‌اند، هر دو جزء خواص سیستم محسوب می‌شوند، هر دو جزء خواص مقداری می‌باشند و هر دو انرژی‌هایی ماکروسکوپی‌اند.

ج - انرژی داخلی: این انرژی برابر است با مجموع کلیه اشکال میکروسکوپی انرژی ذرات تشکیل دهنده جسم، که اشکال میکروسکوپی انرژی ذرات خود شامل انرژی‌های پتانسیل و جنبشی تک تک ذرات تشکیل دهنده‌ی جسم می‌شود. انرژی داخلی جسم را با U نمایش می‌دهند.

نکته ۶: میزان مطلق انرژی داخلی قابل محاسبه نیست و تنها تغییرات انرژی داخلی قابل محاسبه می‌باشد.

نکته ۷: عواملی همچون تغییر دمای سیستم، تغییر حالت سیستم، تغییر آرایش مولکولی و تغییر ساختاری اتمی می‌توانند باعث ایجاد تغییرات در انرژی داخلی سیستم شوند.

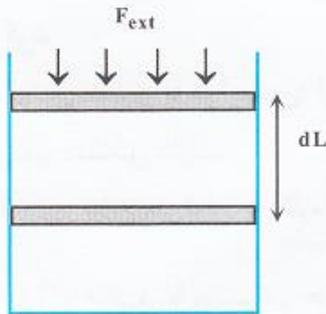
د - انرژی کل: انرژی کل یک جسم برابر است با مجموع انرژی‌های داخلی، پتانسیل و جنبشی آن جسم:

$$E = E_p + E_k + U$$

هر سه نوع انرژی داخلی، جنبشی و پتانسیل جزء خواص مقداری سیستم هستند، چون به مقدار ماده بستگی دارند و هر سه تابع حالت می‌باشند.

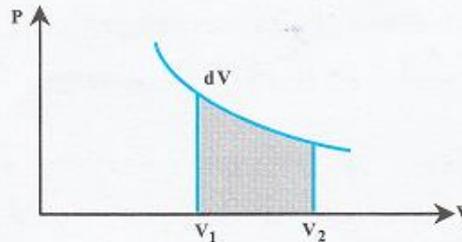
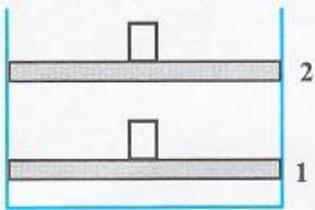
کار مکانیکی: هرگاه نیروی F به جسمی وارد شود و آن جسم را در جهت خود به مقدار dL جابجا کند، کار مکانیکی تولید می‌شود که مقدار آن برابر است با:

$$W = \int_1^2 F dL$$



کار ترمودینامیکی: هرگاه نیروی خارجی F به سیستمی وارد شود و اندازه سیستم در جهت نیرو و یا در خلاف جهت نیرو تغییر کند (مرز سیستم جابه‌جا شود)، کار ترمودینامیکی ایجاد می‌شود. در این صورت اگر حجم سیستم زیاد شود، سیستم کار تولید کرده و اگر حجم سیستم کم شود سیستم کار مصرف کرده است.

$$W = \int_{L_1}^{L_2} F_{ext} dL, \quad F_{ext} = P_{ext} \times A \Rightarrow W = \int_{L_1}^{L_2} P_{ext} \times A dL = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$



توجه شود که نیرو در رابطه کار، **نیروی خارجی** می‌باشد و فشار هم فشار خارجی می‌باشد. از آنجا که در فرایندهای برگشت‌پذیر نیروی خارجی تقریباً برابر است با نیروی داخلی و فشار خارجی نیز تقریباً برابر است با فشار داخلی، رابطه کار برگشت‌پذیر را می‌توان به فرم زیر نوشت:

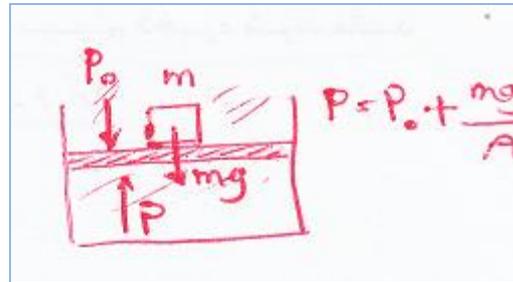
$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

شکل ۴. تولید کار در اثر انبساط

نکته ۸: در فرآیند انبساط یک سیستم، کار توسط سیستم تولید شده و در فرآیند تراکم یک سیستم، کار توسط سیستم مصرف می‌شود.

در ترمودینامیک به‌طور قراردادی، اگر یک سیستم کار تولید کند، علامت کار مثبت، و اگر سیستم کار مصرف کند علامت کار منفی در نظر گرفته می‌شود.

مثال: یک سیلندر مجهز به پیستون حاوی مقداری هوا می‌باشد. بر روی پیستون یک وزنه به جرم 20 kg قرار گرفته است. قطر سیلندر 20 cm بوده و فشار محیط معادل 1 bar می‌باشد. در اثر حرارت دادن به سیلندر، پیستون به میزان 10 cm بالا می‌رود. کار انجام شده طی این فرآیند برابر است با:



$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV, P_{\text{ex}} = P_0 + \frac{mg}{A} = 10^5 + \frac{20 \times 9.8}{\frac{\pi}{4} \times (0.2)^2} = 10^5 + 6242 = 106242 \text{ Pa}$$

با توجه به اینکه 10 سانتی‌متر جابجا شده است، داریم:

$$V_2 = V_1 + A \times \Delta L = V_1 + \frac{\pi}{4} \times (0.2)^2 \times 0.1 = V_1 + 0.00314$$

$$W = P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{\text{ex}} \Delta V = 106242 \times (V_1 + 0.00314 - V_1) = 333.6 \text{ J}$$

مثال: یک سیلندر دارای پیستون حاوی مقداری گاز است. این گاز به طور برگشت پذیر طبق معادله $P(V - b) = \text{const}$ انبساط می یابد که در آن b مقدار ثابتی است. اگر حجم نهایی گاز دو برابر حجم اولیه اش باشد، کار انجام یافته عبارت خواهد بود از:

با معلوم فرض کردن فشار و حجم اولیه گاز (P_1, V_1) داریم:

$$P(V - b) = \text{const} \Rightarrow P_1(V_1 - b) = P_2(V_2 - b) = P(V - b) \Rightarrow P = \frac{P_1(V_1 - b)}{V - b}$$

از آن جا که کار به صورت برگشت پذیر انجام شده است، داریم:

$$W = \int P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1(V_1 - b)}{V - b} dV = P_1(V_1 - b) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V - b} = P_1(V_1 - b) \text{Ln}\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right)$$

با توجه به اینکه حجم نهایی دو برابر حجم اولیه می باشد، داریم:

$$V_2 = 2V_1 \Rightarrow W = P_1(V_1 - b) \text{Ln}\left(\frac{2V_1 - b}{V_1 - b}\right) = P_1(V_1 - b) \text{Ln}\left(\frac{V_1 - b + V_1}{V_1 - b}\right)$$

$$W = P_1(V_1 - b) \text{Ln}\left(1 + \frac{V_1}{V_1 - b}\right)$$

اشکال دیگر کار

علاوه بر کار ترمودینامیکی که توضیح داده شد، کار دارای اشکال دیگری نیز می‌باشد که در زیر به آن پرداخته شده است:
الف - کار الکتریکی: برای یک سیستم الکتریکی با اختلاف پتانسیل V و شدت جریان I ، کار الکتریکی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$W_{\text{ele}} = VI\Delta t \quad (\text{کار الکتریکی})$$

$$\dot{W}_{\text{ele}} = VI \quad (\text{توان الکتریکی})$$

که در رابطه‌ی بالا Δt زمان می‌باشد.

ب - کار محوری: برای یک سیستم در حال دوران محوری با فرکانس \dot{n} دور در واحد زمان، کار محوری به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$W_{\text{shaft}} = 2\pi n \Delta t \tau \quad (\text{کار محوری})$$

$$\dot{W}_{\text{shaft}} = 2\pi n \tau \quad (\text{توان محوری})$$

که در رابطه‌ی بالا τ گشتاور می‌باشد.

ج - کار فنر: برای فنری با تغییر مکان الاستیک خطی، کار عبارت است از:

$$F = -kx, \quad W = \int F dx = \int_{x_1}^{x_2} -(kx) dx = -\frac{1}{2}k(x_2^2 - x_1^2)$$

در رابطه فوق k ثابت فنر و x_1 و x_2 تغییر مکان‌های اولیه و نهایی فنر می‌باشند.

مثال: در یک فنر رابطه نیرو با تغییر طول فنر به صورت $F = -3x^2 - 2x + 1$ می‌باشد. که در آن x بر حسب cm و F بر حسب N می‌باشد. در صورتیکه طول فنر از 10 cm به 20 cm تغییر کند مقدار کار فنر برابر است با:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{10}^{20} (-3x^2 - 2x + 1) dx = -x^3 - x^2 + x \Big|_{10}^{20} = -7290$$

گرما: گرما یا حرارت شکلی از انرژی می باشد که بین سیستم و محیط اطراف آن در حال گذر است و همیشه از محل با درجه حرارت بالاتر به محل با درجه حرارت پایینتر منتقل می شود. گرما با Q نشان داده می شود.

به طور قراردادی، اگر به سیستم گرما وارد شود علامت آن مثبت، و اگر از سیستم گرما خارج شود علامت آن منفی می باشد.

تشابه کار و گرما: ۱- هر دو پدیده هایی انتقالی یا گذرا هستند. ۲- هر دو تابع مسیر می باشند و نه تابع حالت ۳- هر دو جزء خواص سیستم نمی باشند. ۴- هر دو دارای بعد یکسان هستند.

آنتالپی

به مجموع انرژی داخلی جسم و انرژی پتانسیلی که جسم به واسطه داشتن حجم V در فشار P دارا می باشد، آنتالپی گفته می شود که به صورت زیر نوشته می شود:

$$H = U + PV$$

آنتالپی تابع حالت بوده و جزء خواص مقداری سیستم می باشد.

نکته ۹: واحد آنتالپی با واحد انرژی داخلی سیستم یکسان می باشد.

مثال: تغییرات آنتالپی (ΔH) برای یک کیلوگرم آب در فشار ثابت 101 kPa ، وقتی از درجه حرارت 343°K تا 403°K گرم می شود، کدام

$$C_p (\text{آب مایع}) = 4.2 \text{ KJ/kg} \cdot ^\circ \text{K}$$

$$\Delta h (\text{تبخیر آب}) = 2257 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$$

$$C_p (\text{بخار مایع}) = 1.87 \text{ KJ/kg} \cdot ^\circ \text{K}$$

$$\begin{array}{r} 215^\circ \text{K} \rightarrow ^\circ \text{C} \\ - 273 \\ \hline - 58^\circ \text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 10^\circ \text{C} \text{ است؟} \\ - 273 \\ \hline - 263^\circ \end{array}$$

دمای آب در ابتدا 70°C می باشد و به دمای نهایی 130°C می رسد. پس آب تا دمای 100°C به صورت مایع است و پس از

تغییر فاز در دمای 100°C به صورت بخار می شود و از دمای 100°C تا 130°C به فرم بخار گرم می شود.

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{(\text{آب مایع})} + \Delta H_{(\text{تبخیر آب})} + \Delta H_{(\text{بخار آب})}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = mc_p (\text{آب مایع}) \times \Delta T_1 + m \times \Delta h_{(\text{تبخیر آب})} + mc_p (\text{بخار آب}) \times \Delta T_2$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 1 \times 4.2 \times (100 - 70) + 1 \times 2257 + 1 \times 1.87 \times (130 - 100) = 2439 \text{ KJ}$$

$$H = U + PV = U = a - y = mc\Delta T$$

قانون صفرم ترمودینامیک

این قانون تجربی به این صورت بیان می‌شود که هرگاه دو سیستم به طور جداگانه با سیستم سومی در حال تعادل گرمایی باشند، آنگاه می‌توان گفت که آن دو سیستم از نظر دما با هم برابرند. توجه شود که سیستم در روش تجربی فوق یک دماسنج می‌باشد که بر مبنای استاندارد خاصی درجه‌بندی شده است. در واقع قانون صفرم ترمودینامیک مفهوم دما را تعریف می‌کند.

گاز ایده‌آل

گاز ایده‌آل گازی می‌باشد که در آن از حجم مولکول‌های گاز و نیروهای بین مولکولی صرف نظر می‌شود. معادله‌ی حالت گاز حاصل که بیانگر رابطه‌ی بین فشار، حجم و دمای آن می‌باشد به صورت زیر می‌باشد:

$$PV = n\bar{R}T, \quad n = \frac{m}{M_w}$$

$$PV = n\bar{R}T = \frac{m}{M_w} \times R M_w \times T = mRT \rightarrow PV = mRT$$

می‌توان معادل حالت را به صورت تابعی بین فشار، چگالی و دما نیز تعریف نمود:

$$\bar{R} = 8/314 \frac{J}{\text{mol}^\circ\text{K}} = 1/987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}, \quad R = \frac{\bar{R}}{M_w}$$

$$P = \frac{m}{M_w \times V} \bar{R}T = \frac{m}{V} \times \frac{\bar{R}}{M_w} \times T = \rho RT$$

در روابط فوق n تعداد مول گاز و \bar{R} ثابت جهانی گازها می‌باشد. در نهایت رابطه‌ی مربوط به گازهای ایده‌آل را می‌توان به فرم زیر نوشت:

$$PV = mRT$$

هرگاه حجم مولی خیلی زیاد باشد می‌توان از حجم مولکول‌های گاز در مقابل حجم هر مول گاز صرف نظر کرد و از طرفی در فشارهای خیلی پایین نیروهای بین مولکولی بدلیل فاصله زیاد مولکول‌ها از یکدیگر خیلی ناچیز می‌شود. از این رو در فشارهای خیلی پایین و حجم‌های مولی خیلی بالا، رفتار گازها به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود.



با توجه به رابطه‌ی معادله حالت گاز کامل ($PV = mRT$) داریم:

$$T = \text{cte} \rightarrow P \propto \frac{1}{V}$$

(الف) اگر دمای گاز ثابت باشد:

$$V = \text{cte} \rightarrow P \propto T$$

(ب) اگر حجم گاز ثابت باشد:

$$P = \text{cte} \Rightarrow V \propto T$$

(ج) اگر فشار گاز ثابت باشد.

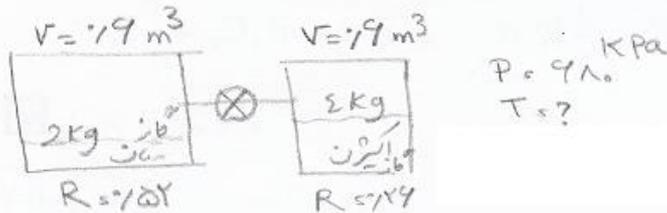
مثال: دو مخزن صلب هریک با حجم 0.6 m^3 بوسیله شیری به هم مرتبط هستند که در ابتدا شیر بسته است. یکی از مخزن‌ها حاوی 2 kg گاز

متان ($R = 0.52 \frac{\text{KJ}}{\text{gr K}}$) و دیگری حاوی 4 kg گاز اکسیژن ($R = 0.26 \frac{\text{KJ}}{\text{gr K}}$) می‌باشد. شیر را باز می‌کنیم تا این دو گاز کاملاً مخلوط شوند و به تعادل

برسند. فشار نهایی مخلوط 680 KPa است. دمای نهایی مخلوط گاز برابر خواهد بود با:

با توجه به اینکه فشار یک خاصیت شدتی است، فشار نهایی هر گاز به طور جداگانه همان 680 KPa می‌باشد. لذا برای گاز متان داریم:

$$PV = mRT \Rightarrow 680 \times 10^3 [\text{Pa}] \times 0.6 = 2000 [\text{gr}] \times 0.52 \left[\frac{\text{J}}{\text{gr K}} \right] \times T \Rightarrow T = \frac{680 \times 1000 \times 0.6}{2000 \times 0.52} = 392 \text{ K} \approx 400 \text{ K} \quad ^\circ\text{C} = (F - 32) / 1.8$$



گرمای ویژه یک ماده عبارت است از مقدار گرمایی که دمای واحد جرم آن ماده را به میزان یک درجه افزایش دهد. $T \text{ } ^\circ\text{C}?$

گرمای ویژه را با C نشان می‌دهند و دارای واحدهای $\frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$ و $\frac{\text{cal}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$ می‌باشد.

گرمای ویژه تابع مسیر می‌باشد و بسته به نوع مسیر فرآیند به دو نوع گرمای ویژه در حجم ثابت و گرمای ویژه در فشار ثابت دسته‌بندی می‌شود.

الف - گرمای ویژه در حجم ثابت (C_V): عبارت است از مقدار گرمای لازم جهت افزایش دمای واحد جرم یک ماده به میزان یک درجه، در حجم ثابت آن ماده.

ب - گرمای ویژه در فشار ثابت (C_P): عبارت است از مقدار گرمای لازم جهت افزایش دمای واحد جرم یک ماده به میزان یک درجه، در فشار ثابت.

C_P همواره بزرگتر از C_V می‌باشد، زیرا در فشار ثابت سیستم منبسط شده و C_P انرژی لازم برای انبساط سیستم را نیز در بر می‌گیرد.

رابطه C_P با h و C_V با u به صورت زیر است:

هست
نمی
د

$$C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P, C_V = f(T, P)$$

C_V و C_P گازهای حقیقی تابعی از دما و فشار می‌باشند، ولی C_V و C_P گاز ایده‌آل فقط تابع دمای گاز می‌باشد. زیرا آنتالپی و انرژی داخلی گاز ایده‌آل

تنها تابعی از دما می‌باشد.

نکته ۱۰: C_V و C_P گازهای نجیب (تک اتمی) مانند $\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$ و ... تابعی از دما نمی‌باشد.

رابطه C_p با C_v در مولکول‌های مختلف به صورت زیر است:

۱- در مولکول‌های تک اتمی $C_v = \frac{3}{2}R$ $R \leftarrow C.v.$

۲- در مولکول‌های دو اتمی و چند اتمی خطی $C_v = \frac{5}{2}R$

۳- در مولکول‌های چند اتمی غیر خطی $C_v = 3R$

رابطه بین C_p ، C_v ، R و k در گازهای ایده‌آل به صورت زیر می‌باشد:

$$k = \frac{C_p}{C_v}, \quad R = C_p - C_v$$

$$\boxed{C_p = \frac{kR}{k-1}}, \quad \boxed{C_v = \frac{R}{k-1}}$$

$$C = C_p = C_v$$

نکته ۱۱: برای مواد تراکم‌ناپذیر ($\rho = \text{cte}$) مانند مایعات و جامدات مقدار C_v با C_p برابر است: 

مثال: برای گاز کاملی رابطه $PV^K = cte$ ($K = \frac{1}{3}$) برقرار است. میزان تغییرات انرژی درونی درونی یک مول از آن وقتی که گاز از دمای 200°K

تا 400°K گرم می‌شود برحسب ژول برابر است با:

با توجه به اینکه انرژی درونی گاز کامل فقط تابع دما می‌باشد داریم:

$$\Delta U = nC_V \Delta T$$

$$C_V = \frac{R}{k-1} = \frac{1/314}{1/3-1} = 27/713$$

$$\Delta U = 1 \times 27/713 (400 - 200) = 5542/66$$

$$\textcircled{E} = Q - W$$

$$U = Q - \cancel{W}^{P/cV}$$

$$= Q = nC_V \Delta T$$

$$= 1 \times \frac{R}{k-1} \times 200 = \checkmark$$

از طرف دیگر داریم:

لذا:

مثال: انرژی داخلی یک گاز تک اتمی به وسیله رابطه $U = \frac{1}{3}nRT$ نشان داده می‌شود که در آن n تعداد مول‌های گازها می‌باشد. دو مول از گاز از دمای

اولیه 300°K گرم شده و به دمای نهایی 600°K می‌رسد. ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت C_V و تغییر انرژی داخلی ΔU به ترتیب عبارتند از:

$$\Delta U = \frac{1}{3}nR\Delta T = \frac{1}{3} \times 2 \times R \times (600 - 300) = 200R \quad (1)$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = 600C_V \quad (2)$$

$$(1), (2): 200R = 600C_V \rightarrow C_V = \frac{1}{3}R$$

از طرفی داریم:

$\rho = \frac{m}{V}$
ماده تراکم ناپذیر

هرگاه چگالی ماده‌ای ثابت باشد، آن را تراکم‌ناپذیر می‌نامند. با توجه به این‌که چگالی (حجم مخصوص) مایعات و جامدات در یک فرآیند تقریباً ثابت می‌ماند، این مواد تراکم‌ناپذیر در نظر گرفته می‌شوند.

در مواد تراکم‌ناپذیر C_p و C_v با هم برابر می‌باشند و با C نشان داده می‌شوند.

$$C_p = C_v = C$$

در بازه‌های دمایی کوچک C را می‌توان ثابت در نظر گرفت، در نتیجه رابطه‌ی انرژی داخلی مواد تراکم‌ناپذیر به صورت زیر در می‌آید.

$$du = CdT \rightarrow \Delta u = C\Delta T$$

برای آنتالپی مواد تراکم‌ناپذیر نیز داریم:

$$h = u + Pv \Rightarrow dh = du + Pdv + vdP$$

$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow \rho = \frac{m}{V} \rightarrow \rho = \frac{m}{V}$

که با توجه به ثابت بودن حجم مخصوص، dv صفر می‌باشد:

$$dh = du + vdP$$

در نتیجه برای جامدات، از آنجا که از ترم vdP به دلیل ناچیز بودن می‌توان صرف نظر کرد، رابطه‌ی آنتالپی به صورت زیر در می‌آید:

$$dh = du \rightarrow \Delta h = \Delta u = C\Delta T$$

برای مایعات نیز در فشار ثابت مانند جامدات $\Delta h = \Delta u = C\Delta T$ و در دمای ثابت با صرف نظر کردن از ترم du ، رابطه به صورت زیر در می‌آید:

$$\Delta h = v\Delta P$$