92,07,14 — جلسه اول

فصل اول

سیستم:
- جرم کنترل C.M ← بسته
- حجم کنترل C.V ← باز

محیط

مرز

رفتار ترمودینامیکی سیستم:
۱- ماکروسکوپیک
۲- میکروسکوپیک

خواص میکروسکوپی: ۱- انرژی جنبشی یک مولکول 2- اندازه حرکت و .....

خواص ماکروسکوپی: ۱- حجم 2- فشار 3- دما 4- آنتالپی 5- آنتروپی و ....

تعادل:
۱- تعادل حرارتی
تعادل مکانیکی
⋮

پذیره ۱ (اصل): حالت تعادل یک سیستم توسط پارامترهای انرژی داخلی (U)، (V) حجم و تعداد مولها (N) کاملاً مشخص می‌شود.

Subject:
Year. Month. Date. ( )

سیستم ساده { 1: ترکیب شیمیایی ثابت بود (مولکولها میل به ترکیب ندارند)
2: سیستم به صورت همگن و یکنواخت بود.

خواص { مقداری
شدتی

پذیره 2: حالت تعادل سیستم توسط پارامتر آنتروپی که به عنوان یک کمیت است بیان می شود و این تابع

(تابع آنتروپی) در حالت تعادل مقدار ماکزیمم است. (برحسب سایر پارامترها)

قانون دوم ← اصل افزایش آنتروپی $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{محیط} \geq 0 \quad , \quad \Delta S \geq 0$

اگر فرآیند برگشت پذیر باشد ← $\Delta S_{tot} = 0$ و اگر فرآیند برگشت ناپذیر باشد ← $\Delta S_{tot} > 0$

شرط ماکزیمم شدن آنتروپی: $\frac{dS}{dU} = 0$

$$S = S(U, V, n) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn$$

قانون اول ترمودینامیک $\Rightarrow \delta Q - \delta W = dU$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \delta_Q = TdS \qquad \boxed{\delta = đ}$$

$\boxed{TdS - đW = dU}$ ← قانون اول برحسب آنتروپی ← $\boxed{TdS + đW_{ex} = dU}$

$$đW = PdV \Rightarrow \boxed{TdS - PdV = dU}$$

PAPCO

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$U = U(S, V) \rightarrow \begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\ dU = T\,dS - P\,dV \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases}$$

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

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}}_{\mu} dn$$

$$* \boxed{dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dn}$$

قانون اول ترمودینامیک

$\boxed{\mu = \text{پتانسیل الکتروشیمیایی}}$

$$\frac{U}{n} = U\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \cancel{\frac{n}{n}}\right) \rightarrow \begin{cases} \bar{U} = U_i = U(\bar{S}, \bar{V}) \\ \bar{S} = S_i = S(\bar{U}, \bar{V}) \\ \bar{V} = V_i = V(\bar{S}, \bar{U}) \end{cases}$$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

92/8/10

جلسه دوم

فرم عمومی قانون اول ترمودینامیک:

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dn$$

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

می‌توان کمیت مقداری V (حجم) را به صورت شدتی بنویسیم:

$$V = \begin{cases} \frac{V}{m} = v & \text{حجم مخصوص} \\ \frac{V}{n} = \bar{V} & \text{حجم مولی} \end{cases}$$

$$\boxed{dU = đQ + \sum đW}$$ → به شرطی که n = ثابت باشد.

پذیره 2 (قانون دوم ترمودینامیک) ←

$$dS_{sys} + dS = dS_{tot} \geq 0$$

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

$$\frac{\partial S}{\partial U} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 S}{\partial^2 U} < 0$$

شرط ماکزیمم شدن آنتروپی

$$T\,dS = dU + P\,dV - \cancel{\mu\,dn}^{\,cte}$$

$$T\,dS = dU + P\,dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}\,dV \implies S = S(U, V)$$

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

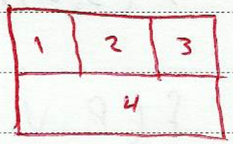
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

$$\rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \& \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \end{cases}$$

پذیره 3 :

اگر سیستم شامل چند زیر سیستم باشد

$$S = \sum_{\alpha}^{n} S^{\alpha} = S^1 + S^2 + S^3 + S^4 + \dots$$



$$S^{\alpha} = S^{\alpha}(U^{\alpha}, V^{\alpha}, n^{\alpha})$$

$$U^{\alpha} = U^1 + U^2 + U^3 + U^4 = \lambda_1 U + \lambda_2 U + \lambda_3 U + \lambda_4 U$$

$$\boxed{S = S(\lambda U, \lambda V, \lambda n)}$$

$$\boxed{dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial n} dn}$$

پذیره 4 :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \longrightarrow T = 0\,K \longrightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = 0$$

U مستقل از S است.

Subject:
Year. Month. Date. ( )

آنتروپی به معنای بی نظمی است. اگر به صفر مطلق برسیم بی نظمی سیستم صفر می شود

$$T = 0\,K \rightarrow U = 0 \rightarrow S = 0$$

این حالت را قانون سوم ترمودینامیک می نامند.

فصل دوم

تعادل ترمودینامیکی، یک تعادل همه جانبه است.

$$f(S, U, V) = 0$$

$$f(P, V, T) = 0$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P\,dV}{T} - \frac{\mu}{T}\,dn \quad , \quad S = S(U, V, n)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn$$

$$\begin{cases} \dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} \\ \dfrac{P}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} \\ -\dfrac{\mu}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} \end{cases}$$

$$u = u(S, V, n)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,n} ds + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{s,n} dV + \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{u,V} dn$$

$$du = T\,ds - P\,dV + \mu\,dn$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,n} \\ -P = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{s,n} \\ \mu = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{s,n} \end{cases}$$

$$x = x(y, Z)$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_Z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial Z}\right)_y dZ$$

$$Z = Z(x, y)$$

$$* \quad dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

در معادله dx به جای dZ معادله * را قرار میدهیم.

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_Z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial Z}\right)_y \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy\right]$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy\right]$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + dy \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\right]$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \dfrac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \end{cases}$$

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}\right)}$$

$$S = S(U, V, n) \longrightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V , \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U = \frac{-1}{\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}_{\frac{1}{T}}} = \frac{T}{P}$$

$$\frac{\partial V}{\partial S} = \frac{T}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U} = \frac{1}{\frac{T}{P}} = \frac{P}{T}$$

$$U_t = \underbrace{U^{(1)} + U^{(2)}}_{\text{حالت اولیه}} = \underbrace{U'^{(1)} + U'^{(2)}}_{\text{حالت تعادل}}$$

$$S = S^{(1)}(U, V, n) + S^{(2)}(U, V, n)$$

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)}$$

$$dS^{(1)} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn \Rightarrow dS^{(1)} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right) dU_1$$

$$dS^{(2)} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn \Rightarrow dS^{(2)} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right) dU_2$$

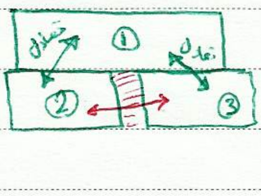
$$\boxed{dS_{tot} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right) dU^{(2)}}$$

$$dS = dU^{(1)} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{(1)} - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{(2)}\right]$$

شرط ماکزیمم شدن آنتروپی $\frac{dS}{dU^{(1)}} = 0 \Longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{(1)} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{(2)}$, $\underbrace{\frac{1}{T'^{(1)}} = \frac{1}{T'^{(2)}}}_{\text{شرط هم‌دمایی}}$

شرط ریاضی تعادل گرمایی $\equiv$ هم‌دما شدن

قانون صفرم ترمودینامیک:



۹۲,۸,۱۷ جلسه سوم

$$dU = TdS - PdV + \mu \cdot dn$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -P \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu$$

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

n = ثابت

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn}$$

یعنی انرژی درونی تابعی است از حجم و آنتروپی

$$U = nu(S, V) \Longrightarrow \frac{U}{n} = u\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, 1\right)$$

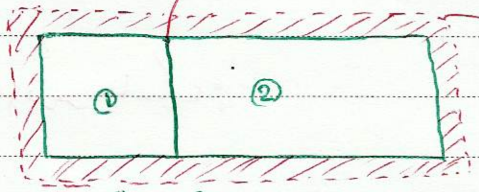
$dU = TdS - PdV + \mu dn$ قانون اول در حالت مقداری

$du = Tds - Pdv$ قانون اول در حالت شدتی

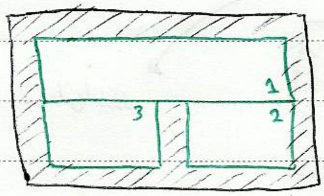
شرط ریاضی تعادل گرمایی :

دیواره ثابت و تبادل انرژی (گرما)

عایق



S_1, V_1, P_1, T_1 $\qquad$ S_2, V_2, T_2, T_2



$$U_t = U^{(1)} + U^{(2)} + U^{(3)}$$

$$0 = dU^{(1)} + dU^{(2)} + dU^{(3)} \longrightarrow dU^{(3)} = -\left(dU^{(1)} + dU^{(2)}\right) *$$

$$S_t = S^1 + S^2 + S^3 \longrightarrow dS_t = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^1 dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{(2)} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^3 dU^{(3)} \; *$$

I $$\left.\frac{dS_t}{dU^{(1)}}\right|_{dU^2=0} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} - \frac{\partial S^{(3)}}{\partial U^{(3)}} = 0 \Longrightarrow \frac{\partial S^1}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(3)}}{\partial U^{(3)}} \rightarrow T'_1 = T'_3$$

II $$\left.\frac{dS_t}{dU^{(2)}}\right|_{dU^{(1)}=0} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} - \frac{\partial S^{(3)}}{\partial U^{(3)}} = 0 \longrightarrow T'_2 = T'_3$$

$$T'_1 = T'_2 = T'_3$$

$$\boxed{dS_t = \left(\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T'_2}\right) dU^{(1)}}$$

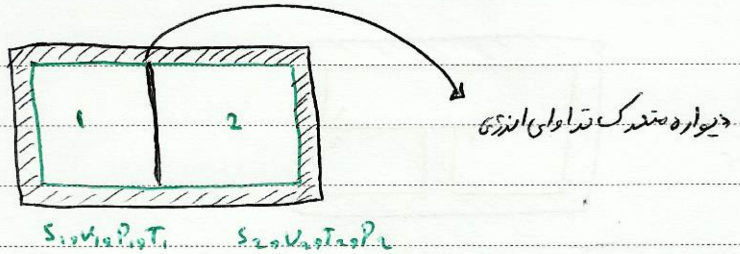
$$dS_t \geq 0 \quad \begin{cases} \text{if} \rightarrow \text{برگشت پذیر} \rightarrow dS_t = 0 \\ \text{if} \rightarrow \text{برگشت ناپذیر} \rightarrow dS_t > 0 \end{cases}$$

$dS_t = 0$ ← چون محیط را ایزوله کرده ایم پس

Subject:

Year. Month. Date. ( )

شرط ریاضی تعادل مکانیکی ؛



I $\quad U^t = U^{(1)} + U^{(2)} \Rightarrow dU^t = 0 \Rightarrow dU^{(1)} = -dU^{(2)}$

II $\quad V^t = V^{(1)} + V^{(2)} \Rightarrow dV^t = 0 \Rightarrow dV^{(1)} = -dV^{(2)}$

III $\quad S^t = S^{(1)} + S^{(2)} \Rightarrow dS^t = 0 \Rightarrow dS^t = dS^{(1)} + dS^{(2)}$

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

$$dS^{(1)} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^1 = cte} dU_1 + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_{U^1 = cte} dV^{(1)} \,, \quad dS^{(2)} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^2 = cte} dU_2 + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right)_{U^2 = cte}$$

$$dS^t = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right) dV^{(1)}$$

$$\left.\frac{dS^t}{dU^{(1)}}\right|_{dV^{(1)}} \Rightarrow \frac{1}{T_1'} = \frac{1}{T_2'} \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2'}$$

$$\left.\frac{dS^{(t)}}{dV^{(1)}}\right|_{dU^{(1)} = 0} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \Rightarrow \frac{P_1'}{T_1'} = \frac{P_2}{T_2'} \Rightarrow \boxed{P_1' = P_2'}$$

P4PCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

شرط ریاضی تعادل شیمیایی:

شرایط سیلندر پیستون قبل را در نظر بگیرید با این تفاوت که دیواره تراوای مولی هم باشد.

$$U^{(t)} = U^{(1)} + U^{(2)} \Rightarrow dU^{(t)} = 0 \Rightarrow dU^{(1)} = -dU^{(2)}$$

$$n_t = n^{(1)} + n^{(2)} \Rightarrow dn_t = 0 \Rightarrow dn^{(1)} = -dn^{(2)}$$

$$ds^t = ds^{(1)} + ds^{(2)}$$

$$s^1 = s^1(U^1, n^1) \rightarrow ds^{(1)} = \left(\frac{\partial s^1}{\partial U^1}\right)_{n^1 = cte} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial n^1}\right)_{U^{(1)} = cte} dn^1$$

$$ds^t = \left(\frac{\partial s^1}{\partial U^1} - \frac{\partial s^2}{\partial U^2}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial n^{(1)}} - \frac{\partial s^{(2)}}{\partial n^{(2)}}\right) dn^{(1)}$$

$$\frac{ds^t}{dU^1} = 0 \Rightarrow T_1' = T_2'$$

$$\frac{ds^t}{dn^1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial s^{(1)}}{\partial n^{(1)}} = \frac{\partial s^{(2)}}{\partial n^{(2)}} \Rightarrow -\frac{\mu_1'}{T_1'} = -\frac{\mu_2'}{T_2'}$$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

جلسه 92,9,1

فصل 3 : روابط ترمودینامیکی

رابطه اولر :

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

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

$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n)$

$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n)$ بند 3

$\frac{d}{d\lambda}\left[U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n)\right]$

$\frac{d}{d\lambda}\left[U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = U(S, V, n)\right]$

$\frac{d}{d\lambda}(dU) = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda S}\right)_{\lambda V, \lambda n = cte} \overset{S}{\frac{d(\lambda S)}{d\lambda}} + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda V}\right)_{\lambda S, \lambda n} \overset{V}{\frac{d\lambda V}{d\lambda}} + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda n}\right)_{\lambda S, \lambda V} \overset{n}{\frac{d\lambda n}{d\lambda}}$

$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}}_{T} S + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}}_{-P} V + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial(\lambda n)}}_{\mu} n = U(S, V, n)$

$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dn$

$$U = U(S, V, n) \rightarrow \begin{cases} \frac{\partial U}{\partial S} = T \\ \frac{\partial U}{\partial V} = -P \\ \frac{\partial U}{\partial n} = \mu \end{cases}$$

$$\boxed{U = TS - PV + \mu n}$$ معادله اویلر

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dn + nd\mu$$

$$\cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{\mu dn} = \cancel{TdS} + SdT - \cancel{PdV} - VdP + \cancel{\mu dn} + nd\mu$$

$$\boxed{SdT - VdP + nd\mu = 0}$$ معادله دوهم – گیبس

$$nd\mu = +VdP - SdT$$

هنگام رخ دادن یک واکنش شیمیایی امکان ندارد فشار یا دما یا حجم ثابت باشد. حتماً تغییرات داریم. !

Example 3.2-1

$$U = \left(\frac{V_0^2\theta}{R^2}\right)\frac{S^4}{NV^2}$$ ← انرژی درونی سیستی به صورت زیر تفسیر می‌شود

$$\Longrightarrow U = U(S, V, n)$$ یعنی ←

رابطه بین T و P و μ را بیان کنید؟

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n = cte} = \left(\frac{V_0^2\theta}{R^2}\right)\frac{4S^3}{NV^2}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{V_0^2\theta}{R^2}\,\frac{S^4}{NV^4}\right) \quad , \mu = \checkmark$$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

اگر تابع روبرو را داشته باشیم و در آن $n = cte$ باشد $U = U(S , V , n)$

مانند این است که طرفین را به n تقسیم کرده‌ایم. $\frac{U}{n} = U\left(\frac{S}{n} , \frac{V}{n} , \frac{n}{n}\right)$ مقداری

$U = U(S , v)$ شدتی

محاسبه انرژی درونی گاز ایده‌آل

هر گازی که از معادله $PV = nR_uT$ تبعیت کند را گاز ایده‌آل می‌نامند

$R_u =$ ثابت جهانی گازها

$R_u = 8.314 \ \frac{J}{mole \ k} = 8314 \ \frac{J}{kmole \ k}$

$n = \frac{m}{M}$ جرم مولکولی $\rightarrow PV = m\left(\frac{R_u}{M}\right)T \rightarrow PV = m(\overbrace{R}^{\text{ثابت گاز}})T$

$\rightarrow Pv = RT \xrightarrow{v = \frac{1}{\rho}} P = \rho RT$

معادلات گاز ایده‌آل
$$\begin{cases} PV = nR_uT \\ PV = mRT \\ Pv = RT \\ P = \rho RT \end{cases}$$

انرژی درونی یک گاز ایده‌آل تابعی است از nRT $\leftarrow$ $U = C \, nRT$

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$\begin{cases} PV = nR_uT \\ U = c\,nR_uT \end{cases} \qquad ds = ?$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_{s,n} dV + \left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_{s,V} dn$$

$$\frac{\partial s}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_U \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)}_{-P^{-1}} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)}_{T} = -1$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{-\frac{T}{P}} = \frac{P}{T}}$$

$$\boxed{ds = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV}$$

تغییرات آنتروپی برای سیستم با تعداد مول ثابت ؟

برای گاز ایده آل $\quad U = c\,nR_uT \Rightarrow dU = c\,nR_u\,dT$

$$PV = nR_uT \Rightarrow V = \frac{nR_uT}{P}$$

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{P}{T}\,dV$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{P}{T}\,dV$$

P4PCO

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$\frac{1}{T} = \frac{cnR_u}{U} \qquad , \qquad \frac{P}{T} = \frac{nR_u}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{cnR_u}{U}\, dU + \int_1^2 \frac{nR_u}{V}\, dV$$

$$S_2 - S_1 = cnR_u (\ln U)\Big|_{U_1}^{U_2} + nR_u (\ln V)\Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$\boxed{S - S_0 = cnR_u \left(\ln \frac{U}{U_0}\right) + nR_u \left(\ln \frac{V}{V_0}\right)}$$

آنتروپی گاز ایده‌آل $\rightarrow \boxed{S = S_0 + cnR_u \ln \frac{U}{U_0} + nR_u \ln \frac{V}{V_0}}$

$$U = TS - PV + \mu n$$

$$TS = U + PV - \mu n \rightarrow S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu n}{T}$$

$$\mu = \underset{\bar{u}^*}{\frac{U}{n}} + P \underset{\bar{v}^*}{\frac{V}{n}} - T \underset{\bar{s}^*}{\frac{S}{n}}$$

$$\frac{S}{n} = \frac{S_0}{n} + cR_u \ln\left(\frac{\bar{u}^*}{\bar{u}_0^*}\right) + R_u \ln\left(\frac{\bar{v}^*}{\bar{v}_0^*}\right)$$

$$\underset{\text{مولی}\ \bar{s}^*}{s} = \underset{\bar{s}_0^*}{s_0} + cR_u \ln\left(\frac{\bar{u}^*}{\bar{u}_0^*}\right) + R_u \ln\left(\frac{\bar{v}^*}{\bar{v}_0^*}\right)$$

PAPCO

$$\mu = u + Pv - T\left(s_0 + CR_u \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R_u \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)\right)$$

$$\frac{\mu}{T} = \frac{u}{T} + \frac{P}{T}v - s_0 + CR_u \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) - R_u \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

پتانسیل الکتروشیمیایی گاز ایده‌آل

92,09,8

گاز حقیقی (گاز واندروالس):

ایده‌آل (کامل) ← دانسیته آن کم باشد.

$$\boxed{\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_a T}$$

b: حجم غیرقابل دسترس ، یعنی حجم اشغال شده توسط خود مولکول‌های گاز

a و b اعداد ثابت هستند که در گازهای مختلف این اعداد متفاوت هستند.

$$\boxed{P = \frac{R_u T}{v - b} - \frac{a}{v^2}}$$

v حجم مخصوص $= \frac{1}{\rho}$

حال اگر از واندروالس حد بگیریم:

$$P = \frac{R_u \cdot T}{v - \cancel{b}} - \cancel{\frac{a}{v^2}}^{\,0}$$

$\lim_{v \to \infty}$

ناچیز

v خیلی بزرگ می‌شود

$$\to \boxed{Pv = R_u \cdot T}$$

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R_u T$$

$a = 3P_c v_3^3$, $b = \frac{NC}{3}$ مقادیر a و b در جدول 3.1 داده شده است.

* 3.6 و 3.7 ، 3.8 از کتاب کلاً حذف *

3.9) ظرفیت های گرمایی مولی:

$$C = \frac{dQ}{dt} \rightarrow C \begin{cases} \rightarrow \text{ویژه } c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{đQ}{dT}\right) \\ \rightarrow \text{مولی } c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n}\left(\frac{đQ}{dT}\right) \end{cases}$$

$$\bar{C} \begin{cases} \rightarrow \bar{C}_P = \frac{1}{n}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_{P=cte} \\ \rightarrow \bar{C}_V = \frac{1}{n}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_{V=cte} \end{cases}$$

ظرفیت گرمایی فشار ثابت مولی

ظرفیت گرمایی حجم ثابت مولی

قانون اول $\rightarrow dU = đQ - PdV$

$\rightarrow đQ + đW$

فرآیند حجم ثابت:

$dU = đQ - PdV$

$dU = đQ$ $\Rightarrow Q = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=cte} = \frac{1}{n}\left(\frac{dU}{dT}\right) = \left(\frac{d\bar{U}}{dT}\right)_{V=cte}$$

$$C_V = \left(\frac{du}{dT}\right)_V \Rightarrow \int_1^2 du = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT \rightarrow \bar{U}_2 - \bar{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT$$

فرآیند فشار ثابت:

$$du = dQ - PdV \Rightarrow dQ = du + PdV$$

$P = Cte$

$$H = U + PV \rightarrow dH = du + PdV + \underbrace{\cancel{V dP}}_{0}$$

$$\Rightarrow dH = du + PdV = dQ$$

$$\Rightarrow C_P = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P=Cte} = \frac{1}{n}\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow \int_1^2 \partial h = \int C_P\, dT \rightarrow h_2 - h_1 = \int_1^2 C_P\, dT$$

رابطه بین C_P و C_V در گازهای ایده‌آل:

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

$$\rightarrow C_P = \left(\frac{\partial(U+PV)}{dT}\right) = \left(\frac{du + PdV + \overset{0}{\cancel{v\,dP}}}{dT}\right) = \overbrace{\frac{du}{dT}}^{C_V} + \frac{P\,dv}{dT}$$

$$Pv = R_u T \rightarrow \overset{P=Cte}{\cancel{\frac{dP}{dT}}}\, v + P\frac{dv}{dT} = R_u \Rightarrow P\frac{dv}{dT} = R_u \qquad \frac{dv}{dT} = \frac{R_u}{P}$$

$$C_P = C_V + \cancel{P}\left(\frac{R_u}{\cancel{P}}\right) \Rightarrow C_P = C_V + R_u \quad \text{یا} \quad C_P - C_V = R_u$$

Subject:
Year. Month. Date.

92, 09, 29

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

ضریب تراکم پذیری دما $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right.$

$v = v(P, T)$

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

$dv = K v \, dP + \alpha v \, dT \Rightarrow \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = \int_{P_1}^{P_2} K \, dP + \int_{T_1}^{T_2} \alpha \, dT$

$\ln \frac{v_2}{v_1} = K(P_2 - P_1) + \bar{\alpha}(T_2 - T_1)$

$C_P = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P = Cte} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right), \quad C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V = Cte} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)$

$C_P = \frac{1}{n}\left(\frac{T ds}{dT}\right)_{P = Cte} = T\left(\frac{\partial s}{n \partial T}\right)_{P = Cte} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P = Cte}$

$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{T \partial s}{\partial T}\right)_{V = Cte} = T\left(\frac{\partial s}{n \partial T}\right)_{V = Cte} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{V = Cte}$

ضریب تراکم پذیری آدیاباتیک $K_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S$

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

$$dU = \cancel{dQ} - dW + \mu \cancel{dn} \Rightarrow -\frac{dW}{n} = \frac{dU}{n}$$

آدیابات 0 0

$$dU = dW \rightarrow C_v dT = P dV$$

$$K_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s \Rightarrow dV = -K_s V dP$$

$$\Rightarrow C_v dT = P(-K_s V dP)$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{P_1}^{P_2} -V K_s P dP$$

$$\Rightarrow \boxed{C_v (T_2 - T_1) = -K_s V \int_{P_1}^{P_2} P dP}$$

فصل ۴) فرآیندهای برگشت پذیر و اصل کار ماکزیمم

$$dU = dQ - dW \Rightarrow dU = TdS - dW$$

تغییر انرژی   گرما   کار

$$dU + dW - dQ = 0$$

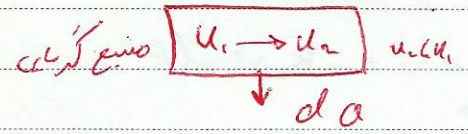
I) if $dU = \text{constant} \Rightarrow dQ = 0 \Rightarrow dW = \max$

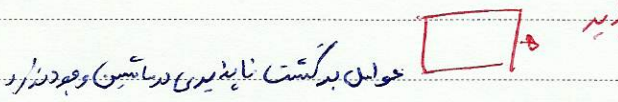
II) if $dQ = 0 \Rightarrow dU = -dW$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

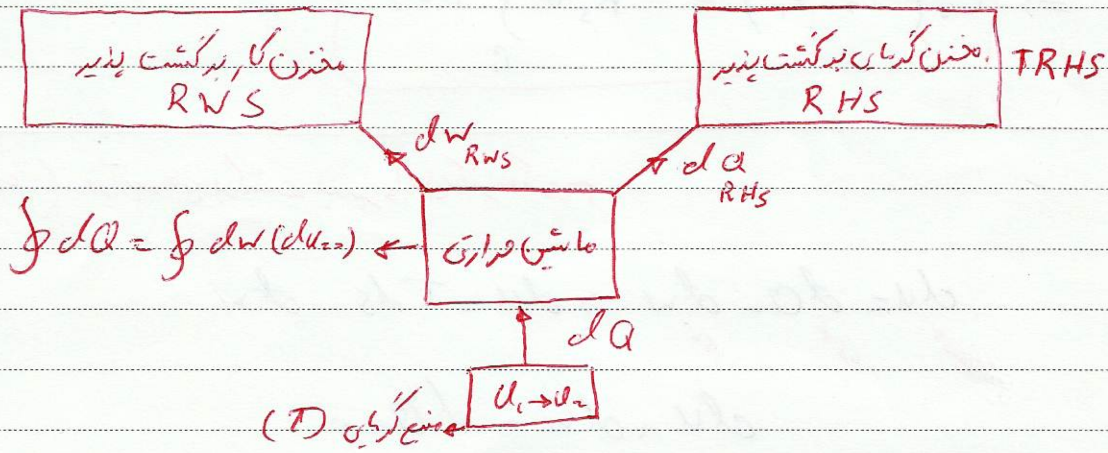
قانون دوم ترمودینامیک: گرما را نتوان به طور کامل به کار تبدیل کرد.

ماشین گرمایی (حرارتی) ← ماشینی که گرما به کار تبدیل می‌شود. طبق قانون اول ترمودینامیک $dQ = dU$ ($dU = dQ$)





III) if $dU = 0 \Rightarrow dQ = dW$



اصل ماکزیمم شدن آنتروپی $\quad dS_{tot} \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} dS_t > 0 & \text{برگشت ناپذیر} \\ dS_t = 0 & \text{برگشت پذیر} \end{cases} \qquad dS = \frac{dQ}{T}$

ماشین گرمایی $\quad dS_t = dS_{dQ} + dS_{dW} + dS_{dQ_{RHS}} = 0$

$$dS_t = +\frac{dQ}{T} + 0 - \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} = 0 \rightarrow \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}}$$

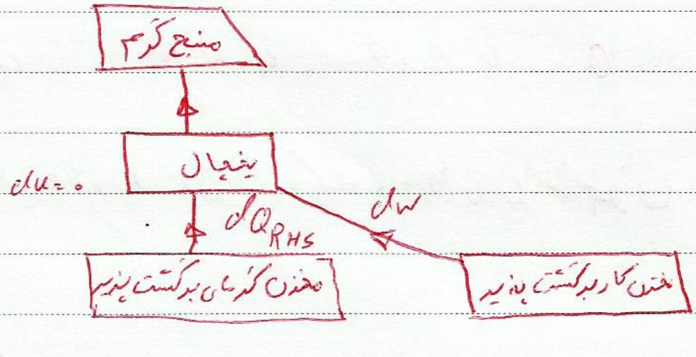
$$\rightarrow dQ = \frac{T}{T_{RHS}}\, dQ_{RHS}$$

راندمان $e(\eta) = \frac{\oint dW_{RWS}}{dQ} \times 100$

$$= \frac{\oint dQ_{tot}}{dQ} \times 100 \rightarrow \% e(\eta) = \frac{dQ - dQ_{RHS}}{dQ}$$

$$e(\eta) = \frac{\cancel{dQ}}{\cancel{dQ}}\left(1 - \frac{dQ_{RHS}}{dQ}\right)$$

$$\rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_{RHS}}{T}}$$



$$COP(\beta) = \frac{dQ_{RHS}}{\oint dW} = \frac{dQ_{RHS}}{dQ - dQ_{RHS}} = \frac{1}{\frac{dQ}{dQ_{RHS}} - 1} = \frac{T_{RHS}}{T - T_{RHS}}$$

ضریب عملکرد

جمع‌پذیری:

$$\beta' = \frac{dQ}{dQ - dQ_{RHS}} = \frac{1}{1 - \frac{dQ_{RHS}}{dQ}} = \frac{1}{1 - \frac{T_{RHS}}{T}}$$

تمرین های فصل 3

مبحث 3.6 ، 3.7 ، 3.8 از فصل 3 حذف

3.5.4 - 3.5.1 - 3.4.10 - 3.4.12 - 3.4.5 - 3.3.3 - 3.3.1

3.9.17 - 3.9.16 - 3.9.9 - 3.9.4 - 3.9.1

تمرین های فصل 4

4.5.9 - 4.5.5 - 4.5.4 - 4.4.2 - 4.4.1 - 4.2.4 - 4.1.2

4.7.4 - 4.6.10 - 4.6.9 - 4.6.8 - 4.5.18 - 4.5.12

فصل 5 کامل برابر با تبدیلات لژاندر در کتاب میلانی زاده را بخوان