

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد



دانشگاه تهران

دانشگاه تهران

موضوع در این درس به ترمودینامیک تعادل میکروسکوپی خواصم است

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

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

در فشارها و دماهای خیلی کم ممکن است به پیوسته بودن سیستم صفت کنیم. در نتیجه از ترمودینامیک آماری استفاده می کنیم.

pure substance: ماده خالص ماده است که در هر فاز، ساختار مولکولی (میرول) ثابت دارد.
single system: جمع نیروی خارجی (مانند وزن) را در نظر نمی گیریم فقط فشار را به عنوان یک
generalized force: در نظر می گیریم

در این ترمودینامیک در خواصم 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 بویلرها محلول ماده ناخالص است.

فاز (شیمیایی) = مکانیک + فیزیک = تعادل
تعادل شیمیایی به معنای واقعی (تروست) = تعادل فاز + تعادل شیمیایی
statistical thermodynamic: بررسی میاجت گذشته نیاز نبود.

- Quantum Mechanics
- Classical Thermodynamic
- Probability

طک داریم:

ترمودینامیک آماری می تواند درصاحب دیگری هم چون تشعشع هم به کار آید.

انواع مختلفی از انرژی داریم.

1 Intermolecular Pot. energy

میدان انرژی که ذرات در فضا دارند، دارای انرژی پتانسیل بین مولکولی است.
این نیرو تا میزان خاصی حازم است و اگر بیشتر از این میزان مورد، دافعه خواهد بود.
سرعت متوسط مولکول های صوتی اتاق ← 370 - 380 m/s

Subject:

Year: Month: Date: ()

در ماده را با زاویه آن در نظر بگیریم، فاصله ذرات آنقدر زیاد است که هیچ ذره‌ای حضور ذرات دیگر را حس نمی‌کند و می‌توان از انرژی پتانسیل بین آن‌ها صرف نظر نمود.
علاوه بر این نیروها محاسبه نمی‌کنیم و از آن صرف نظر می‌کنیم.

2 Translational Energy

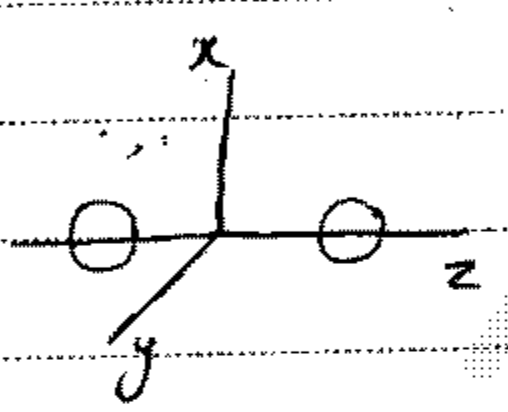
انرژی که ذرات در حال حرکت دارند (انرژی جنبشی ذرات)

3 Electronic energy

برودت تقسیم می‌شود:

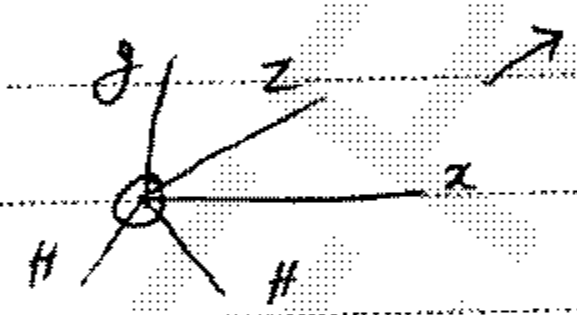
- 1. Orbital angular Momentum of electron about the nucleus.
- 2. angular Momentum of electron spinning about their axes.

4 Rotational energy



در این مولکول حول محور چرخش داریم
حول z به علت شعاع کم آن، اینرسی ناچیز،
چرخش ناچیز است.

5 Vibrational energy



نیروی که آن‌ها را در مولکول بهم وصل می‌کند، صلب نیست، پس انواع موردهای ارتعاشی را می‌تواند داشته باشد.



rigid rotator and harmonic oscillator

ساده‌ساز اول ←
(فاصله ثابت بوده و نیروی کشش از مرکز داریم)

هر دو هم از مولکول به صورت هم‌اکنون سیستم دینامیک در نظر می‌گیریم و از جمع آن‌ها استفاده می‌کنیم.

به صورتی که در آن حالت، به صورت فایبر سوبین بوده ولی در آن حالت به دید میبرد لگویی پراکنده می شود.
 مهم ترین نتیجه کار در کسین مولکولی، دیدگاه است که از مکانیک کوانتوم آمده است. انرژی به صورت پویستیمت بعد پیمانه ای است.
 یعنی با دران سوکار با هم که می تواند اتم، مولکول، فوتون، الکترون و... باشد. مثلاً در تسخیر ذرات فوتون است، رفتار گاز در داخل
 اتاق، مولکول های هوا است.

پس از دیدگاه میبرد لگویی ذرات سیمار و انرژی پیمانه ای است. این ذرات در جایگاه های قرار گرفته و تقاسیم با آن جایگاه، مقدار انرژی
 تقسیم می شود.

این از ساده ترین انواع انرژی در معر می شود. انرژی جنبشی است (Translational energy)

رابطه زیر 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 اتم، مولکول، فوتون و... باشد \rightarrow حجم ذره /

v : حجم ذره در آن جهت می کند \rightarrow

$k_x, k_y, k_z \rightarrow$ 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 مقدار این k_x, k_y, k_z در این رابطه ترازها انرژی میخایست مقدار دارد، چون مقدار معینی
 برای k_x, k_y, k_z قابل تعریف است، در ضمن حجم سیستم از جمله پارامترهای تأثیرگذار در این رابطه است.
 علاوه بر انرژی ترازها، انرژی سیستم هم قابل تعریف است.

هم است که ذرات چگونه بر روی ترازهای انرژی قرار می گیرند، با قرار گرفتن ذرات در جایگاه ها و ترازها انرژی سیستم از
 این رابطه بدست می آید.

$$U = \sum_n \epsilon_n$$

ذرات با قرار گرفتن در ترازها انرژی، انرژی را از آن خود می کنند. تراز بدون ذره اشغال ندارد.
 در واقع این رابطه نحوه محاسبه میبرد لگویی انرژی را نشان می کند.

اعداد کوانتومی سطح انرژی را تعیین می کنند. مختص سطح انرژی 111 است.

112, 121, 211

تبریکی از اعداد کوانتومی هستند که میزان انرژی پیمانه ای را می دهند مثل

ترتیب اعداد کوانتومی در سطح انرژی معینی را نشان می دهند به عنوان "Degeneracy" نشان می دهند که در آن حالت
 دست از آن می بردند و در آن حالت می توانند در آن حالت قرار بگیرند.

✓ این می توان نتیجه گرفت که Translational energy، Degeneracy هستند.

شکلی از nondegeneracy: در صورتی که در حالتی که k_x, k_y, k_z و k_i^2 در این صورت ترتیب می‌تواند انرژی یکسانی را برساند این nondegeneracy است، به همین صورت هر vibration

به نوعی می‌تواند پیوستگی انرژی را برای انرژی سیستم در نظر گرفت، چون تعداد درجات آزادی در آن می‌تواند در یک انرژی مشخص باشد. انواع دیگری از انرژی را هم دارد (در جلسه قبل مطرح شد)

در قسم بعدی باید دید درجات به چه صورت در آنجا انرژی توزیع می‌شوند، برای این منظور مثال زیر را در نظر بگیرید:

فرض کنیم که 4 سطح انرژی در 4 ذره داریم که تماماً یکسان اند، در آنجا خواهیم دید که درجات می‌تواند قابل تشخیص یا غیر قابل تشخیص باشد و در واقع طبق مطالب قابل نامگذاری هستند.

N=4	0	E _j
	1	
	2	
	3	

این در مطالب به درجات قابل تشخیص در کوانتوم به درجات غیر قابل تشخیص و برای برخی قابل تشخیص

فرض بعدی: به ازای هر ذره، هر تعداد ذره می‌تواند قرار گیرد (بدون شرطی بودن شرایط) به منظور از مناسب بودن شرایط یعنی برقراری در رابطه زیر:

قانون پیوستگی حجم $N = \sum_j N_j$
 انرژی داخلی $U = \sum_j E_j N_j$

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

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

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

macro II	macro III	میانگین در اینجا قابل تشخیص بودن درجات تأثیری ندارد ولی بعداً خواهیم دید که می‌تواند تأثیرگذار باشد. این تنوع‌ها را به عنوان microstate می‌نامند.
0	0	
1	0	
1	3	در واقع هر "macrostate" خود شامل تعدادی خواص بود:
2	1	

Subject:

Year:

Month:

Date:

(3)

macro I

macro II

macro III

A_0, B_0, C_0, D_3

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 کم بود، امکان حل دستی وجود داشت.

حال اگر سیستم مورد نظر در حالت تعادل ترمودینامیکی باشد، کدام ماکرو اتفاق می افتد؟
تعداد جایگاهها در حالت 2 بیشتر است، پس امکان تعادل در ماکرو II بیشتر است.
تعداد microstate احتمال تعادل ترمودینامیکی را بیان می کند.

از نظر احتمال راضی هم داریم: $(\frac{4}{20} > \frac{12}{20} > \frac{4}{20})$

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

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

نکته: تفاوت باریناری واقعی اولی که در تعداد ذرات است و نکته بعدی اینست که هرگز انرژی قابل استفاده و فعال نیست، مثلاً در اینجا اگر $e = 4$ داشته باشیم یا بیشتر، کاربری نداشت چون تعداد کم بود. اما در اینجا از طرفی درینای واقعی مجموعه ای از گونه های مختلف انرژی داریم، در صورتی که در این مثال فقط یک نوع انرژی مطرح بود.

بدقت کنیم که با روابط راضی هم امکان بدست آوردن تعداد میکروها هست، مثلاً 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 تراژها انرژی non Degeneracy فرض کنند.

حال برای نزدیک تر شدن به واقعیت، تراژها انرژی را Degeneracy در نظر بگیریم.

Subject:

Year. Month. Date. ()

macrostate انرژی ندارد در تعداد microstate ها انرژی دارد.

ϵ_j	0	g_j	3
	1		3
	2		4
	3		4

ترازها انرژی → $\square \square \square \square$
31 32 33 34

وضعیت کوانتومی

تراز انرژی 3 است پس همگی با 3 شروع می شوند، بهترین صورت برای سایر حالات:

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

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

بین هر دو تراز انرژی سطح انرژی بالاتر → سطح انرژی پایین تر و وضعیت کوانتومی دارد
حالتی که در آن همه ذرات در یک تراز انرژی هستند → سطح انرژی بالاتر و وضعیت کوانتومی دارد
بین هر دو تراز انرژی سطح انرژی بالاتر → سطح انرژی پایین تر و وضعیت کوانتومی دارد
حالتی که در آن همه ذرات در یک تراز انرژی هستند → سطح انرژی بالاتر و وضعیت کوانتومی دارد

حال برای مشخص شدن تعداد microstate ها:

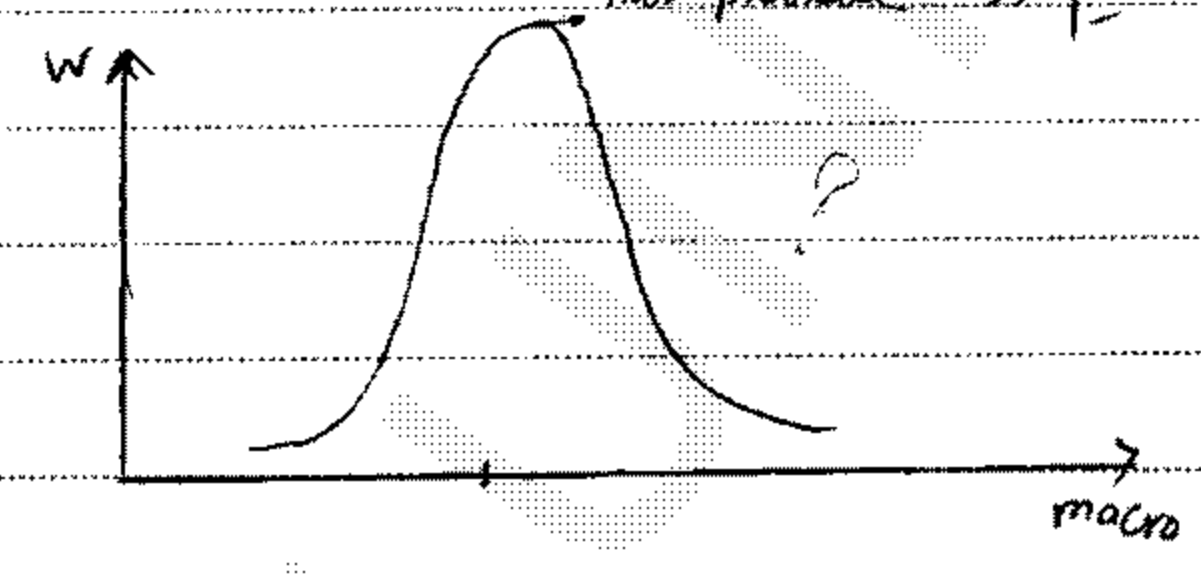
I $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$
تعداد کل = $\omega I = 4 \times 108 = 432$

II $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$
 $\omega II = 12 \times 108 = 1296$

III $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$
 $\omega III = 4 \times 81 = 324$

Degeneracy: بنا به تعداد میوه ها را افزایش می دهد

تعداد جایگاه ها معمولاً بیشتر از تعداد ذرات است و این طرز نیست که ذرات همه جایگاه ها را پر کنند. تعداد ذرات کمتر از تعداد جایگاه ها است.
تعداد ذرات بیشتر از تعداد ذرات است و این طرز نیست که ذرات همه جایگاه ها را پر کنند. تعداد ذرات کمتر از تعداد جایگاه ها است.



محور عمودی ← W
محور افقی ← macro

در این صورت با ابزارهایی که داریم نتوانیم مسائل واقعی را حل کنیم و تعداد N را برای macro most probable بدست می آوریم.
در تقریب کارهای زیادی انجام شده که ما از نتایج آن استفاده می کنیم.

« molecules models »

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

و صفت کوانتومی

Boltzmann

از مکانیک آماری استفاده می‌کنند و مانند مدل حل ساده از ذرات قابل تشخیص اند و هر تعداد ذره بر روی پیرترانزیت می‌تواند قرار گیرد.

تعداد معیروالست هر ذره

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

مثلاً در مسئله قبل برای macro I:

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

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

در مدل‌های کبریا مکانیک کوانتوم هستند ذرات غیر قابل تشخیص و شرط دوم در حالت است.

Fermi-Dirac statistics

در این مدل ذرات غیر قابل تشخیص و هر ذره به ازای هر وضعیت کوانتوم به معنی یک ذره به ازای یک تراز 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

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

حال سؤال این است که کدام مدل محتر است؟

در بعضی حالات نتایج با هر سه روش بیان است مانند طرازیه آل (که رتق است) ولی بیشتر مواقع نتایج کاملاً متفاوت است. کدام از این statistics ها خصوصیات متفاوتی را در خود دارد پس تشخیص روشن مناسب هم است، مثلاً

در تشخیص با فوولان سرد داریم ← Boltzmann
 جریان اشترن در حالت، هدایت حرارتی، هدایت الکتریکی ← Fermi-Dirac

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

در قسم بعد توزیع و همبستگی بر روی بنای یک معادله باید عبارتی w, m, p را بدست آوریم: w, m, p به ترتیب تعداد ذرات در حالت j است.

فرض می کنیم سیستم در هم در حالت j داخل این سیستم است:



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

این دو رابطه تعداد ذرات هستند.

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

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

در واقع باید w را \max کرد و در شرط بالا باید ارضا کند.

یکی از روش ها که در متن ذکر شده است، ابتدا \ln این رابطه را می گیریم:

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

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

در اینجا به 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 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 لحاظ نمی شود.

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

با ضرب α در رابطه N و ضرب β در رابطه U و جمع جبری روابط:

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

برای معادله تعادل

$$\textcircled{1} \quad N = \sum_j N_j \rightarrow dN = \sum_j dN_j = 0$$

در واقع داریم \rightarrow معادله تعادل

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

وقت کنیم در اینجا تنها با هم در امان تغییر در انرژی هست، تغییر حجم نیست، تغییر در مرکز انرژی نداریم.

رابطه $\textcircled{1}$ را در α و رابطه $\textcircled{2}$ را در β ضرب و ترکیب با رابطه $\textcircled{3}$ رابطه $\textcircled{*}$ بدست می آید.

رابطه $\textcircled{*}$ در واقع یک دستگاه معادله است. برای $N=1$ و $\epsilon_j=1$ در β بدست می آید.

برای N صاف بالاتر دیگر α و β را داریم و این طور نیست که این رابطه صفاً معرک شود. $\textcircled{3}$

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

چون در واقع داریم β و α مستقل از N است.

این دو رابطه برای $N=1, 2$ مستقل نداریم ولی برای N ها بالاتر الزاماً این رابطه برقرار نیست.

Subject:

Year:

Month:

Date:

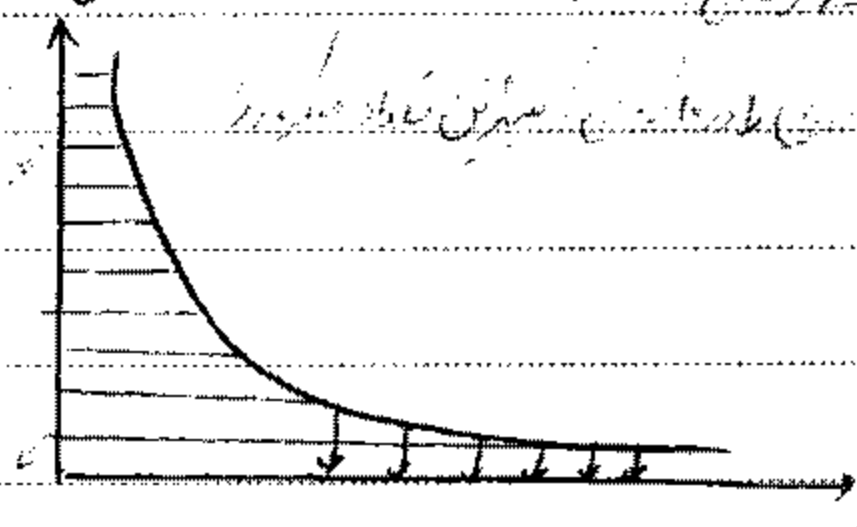
5

۴۵۰

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

م.پ → در حالت غیر کوانتومی
 در حالت کوانتومی (macro state) →

این در مجموع به رابطه زیر می رسم:



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

این رابطه را هم می توانیم تر بر روی نمودار رسم کنیم. این رابطه به صورت یک خط مستقیم در نمودار $\ln(N_j/g_j)$ ظاهر می شود. در حالت متقابل تر نمودار $\ln(N_j/g_j)$ در مقابل ϵ_j یک خط مستقیم می شود. هر چه انرژی ϵ_j بالاتر رود، تعداد ذرات در آن انرژی کاهش می یابد.

نقشه: در صورتی که $Boltzmann$ استفاده کنیم به رابطه فوق می رسم. در صورت اعمال روش حساب برای سایر مدل ها در رابطه داریم:

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

Boltzmann statistics → به عبارتی

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

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 $g_j \gg N_j$ و $e^{\alpha} \gg 1$:

1. مفهوم حالت کوانتومی این رابطه این است که مانده دقیق است و در نتیجه آن کم است. طرز بیان این در واقع می توان گفت که چون $e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j}$ نسبت به 1 یا -1 بسیار بزرگ تر است، این نتایج هر دو در واقع برای طرز بیان (یا به عبارتی حالت دقیق) این است.

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

corrected Boltzmann

2. برای شرایط بالا:

(این رابطه را ثابت کرده و در جدول رسم)

درست کنیم که در این حالت، ذرات غیر قابل تمییز هستند.

$$\epsilon_1 = 1$$

$$\epsilon_2 = 2$$

$$\epsilon_3 = 3$$

سیستمی با انرژی زیر را در نظر بگیرید: $N = 3000$ و $U = 4100$ ، سه انرژی از روی فضای دارد:

Degeneracy: $g_1 = g_2 = g_3 = g$ (با فرض اینکه $g_j \gg N_j$)

Degeneracy: $g_1 = g_2 = g_3 = g$

اگرچه انرژی که چنین حالتی داریم: $N_1 = 2000$ و $N_2 = 900$ و $N_3 = 100$ آیا صریح است؟ آیا م.پ است؟

$$100 + 900 + 2000 = 3000 \checkmark$$

$$2000 * 1 + 900 * 2 + 3 * 100 = 4100 \checkmark$$

برای بررسی M.P: یکی از روش ها استفاده از رابطه * است. روش دیگر، استفاده از روش زیر است:

Subject:

Year: Month: Date: ()

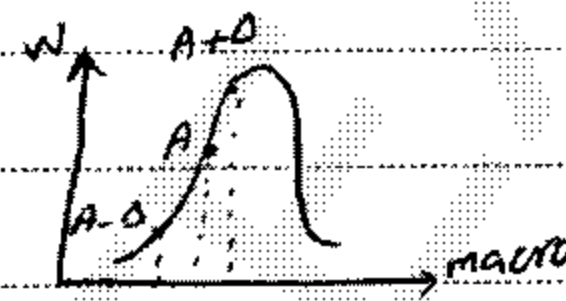
	$A - \Delta$	A	$A + \Delta$	هر کدام از $A + \Delta$ و $A - \Delta$ خودی macrostate است، چون شرایط را دارد.
N_1	1999	2000	2001	
N_2	902	900	898	برای بررسی M.P بودن حالت گفته شده، برای هر حالت
N_3	99	100	101	با تبدیل می آوریم مقایسه کنیم:

$$W_A = N! R \left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right) = 3000! \frac{g^{3000}}{2000! * 900! * 100!}$$

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

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

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



معلوم است برحقی با این تعداد ذره کم هم شیب پیدا کند است. شش است در حالت A ، حالت M.P نیست. قدم بعدی تبدیل آدین توزیع M.P است (تبدیل آوریم خودی)

می خواهیم بینیم چه حالتی از این روابط بدست آمده می توان دانست:

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

این ϵ بررسی حالتی ترازها انرژی مانه است. بررسی هر تراز آن Degeneracy آن تراز را $e^{-\beta \epsilon_j}$ ضرب کنیم به مقادیر خواص هر تراز در ترمودینامیک آماري 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 مشخص باشد به آن β ماهیت فیزیکی معلوم باشد، Z را می توان بدست آورد. مشخص شدن Z :

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

بر این ترتیب در رابطه مقابل ترمودینامیکی می توان N_j را بدست آورد.

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

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

Degeneracy جزء یکی از خواص ماده است، قبلاً هم دیدیم که حجم جزئی پارامترهای تأثیرگذار 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 نوع هم ثابت است

تبدل داریم به $U = \sum_{j=1}^N \epsilon_j N_j$ حال در صورتی که N_j را از رابطه بدست آمده جایگزین کنیم:

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

این رابطه نزدیک اولین قدم، بدست آمدن روابطی برای خاصیت مورد نظر (مثل انرژی داخلی که بدست آمد) است. در صورتی که هدف مسئله از ترمودینامیک آماري باشد و برای بدست آوردن خواص از طریق روش میگرد سویی

بر این ترتیب هدف بدست آوردن این چنین روابطی برای خاصیت میگرد سویی خواص است که لازم است برای این مقادیر است تا بتواند در آن است. مانند β و Z در رابطه U .

واحد تغییر انرژی: $dU = \delta Q - \delta W$ در رابطه جدید:

قانون اول: تبدیل داریم به $dU = \delta Q - \delta W$ در رابطه جدید. خواص مساحت و تفاوت ها پیدا کنیم:

هم تعداد ذرات بر روی ترازها و هم مقدار ترازها همین است

$$U = \sum_{j=1}^N \epsilon_j N_j \rightarrow dU = \sum_{j=1}^N \epsilon_j dN_j + \sum_{j=1}^N N_j d\epsilon_j$$

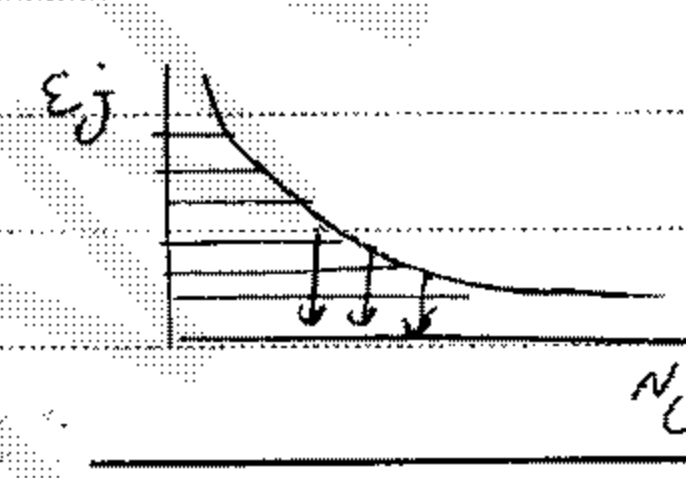
در مورد ترم های این رابطه: δW تغییر انرژی است. δQ تغییر انرژی است. $dU = \delta Q - \delta W$ در رابطه جدید. δW تغییر انرژی است. δQ تغییر انرژی است. $dU = \delta Q - \delta W$ در رابطه جدید.

توزیع مجدد ذرات بر روی ترازها انرژی داریم. $dU = \delta Q - \delta W$ هم در ترم داریم. در این رابطه:

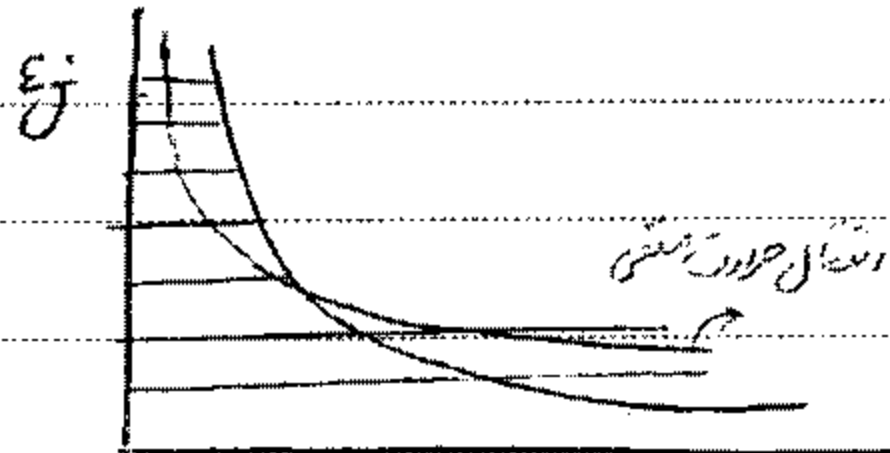
تیم اول ترمودینامیک آماري هم نشان از تغییر حجم دارد: $\delta W = p dV$ اگر فرض کنیم برنت پذیر باشد

در واقع داریم: $\delta W = p dV = \sum_{j=1}^N N_j d\epsilon_j$ این در رابطه $dU = \delta Q - \delta W$ در تعداد ذرات ثابت ولی انرژی متغیر باشد. همان کار برنت پذیر است.

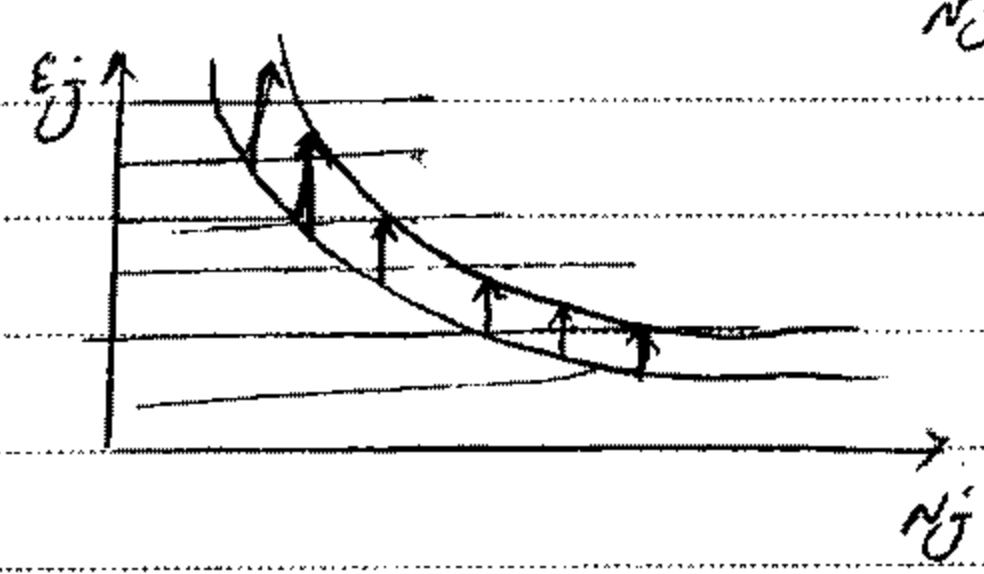
بر این ترتیب: توزیع مجدد ذرات بر روی ترازها انرژی = تبادل حرارت برنت پذیر $\delta Q = \sum_{j=1}^N \epsilon_j dN_j$



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



تعداد ذرات روی هر تراز تغییر کرده است.
 در این حالت انتقال حرارت منفی است؛ چون ذرات در ترازها بالاتر کمتر شدند
 و ترازهای پایین تر شدند. از سیستم حرارت گرفته شده.



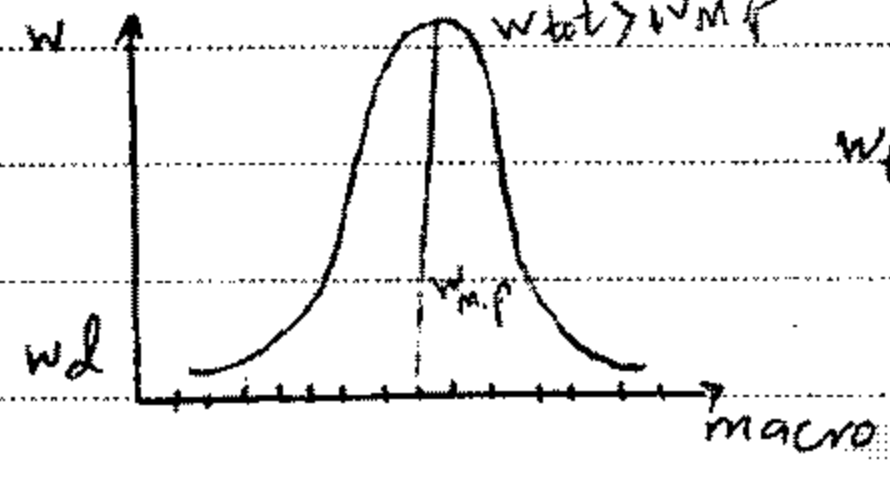
در این سیستم در تمام تعداد ذرات در هر توزیع ثابت ولی تراز انرژی
 بالا رفته. یعنی انرژی کل سیستم ظاهر نشده. این کار منفی برکت پذیر داریم
 اول ما در سیستم یکس قاعده اول را در توزیع داریم
 در این سیستم در حالت اول (در توزیع اول) و در حالت دوم (در توزیع دوم)
 در صورت انرژی:

w_A	w_B
s_A	s_B

$S = s_A + s_B$

در اینم که در هر کلون مقدار انرژی منفی است
 - انرژی یک خاصیت $S = k \ln w$ است یعنی مثلا در سطح بالا
 - هر چه انرژی کمتر، اطلاعات در مدارها بیشتر و برعکس.

حال می خواهیم یک ارتباط بین انرژی و مقدار سیستم ها برقرار کنیم (هر دو مورد هر چه کمتر باشد، اطلاعات بیشتری داریم)
 قبل از سیستم



$w_{total} = \sum w_d$

هر چه w_{total} یک سیستم بیشتر، اطلاعات
 در مدارها خود توزیع کمتر است و برعکس.

دنبال رابطه ای هستیم که خاصیت ارنستویم داشته باشد. مثلا در سطح بالا
 انرژی جمع می شود ولی
 به این ترتیب رابطه به صورت \ln است:
 در خاصیت رابطه کل:

$S \propto \ln w_{total}$

$S = k \ln w_{total}$

ثابت بولتزمن k
 این مفهوم ما می توان به سایر موارد هم (در انرژی و در سطح ندارند) ارتباط دارد.
 یعنی این رابطه به صورت جامع است.
 (مقاله ای در مورد کاربرد این رابطه در علوم مختلف پیدا کنیم)

$w_{tot} > w_{m.p}$

در حالتی که سیستم تعدادی باشد w_{macro} کمتر $w_{m.p}$

اما در یک سیستم واقعی با تعداد ذرات زیاد، تعداد اوج در این مقدار بسیار بالا و در نتیجه می توان گفت:

$w_{total} \sim w_{m.p}$

شانون : $w_{m.p} = 8000$ و $w_{total} = 10000$ با تقریب در رابطه

$\ln w_{total} = 11.513$ $\ln w_{m.p} = 11.28$ $\Rightarrow \ln w_{total} > \ln w_{m.p}$

که بنابراین در یک سیستم واقعی:

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

البته برای پذیرش این رابطه نیاز به شواهد بیشتری هست.

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

در این حالت شواهد بیشتری بر رابطه شانون آورده می شود یعنی آن با ماهیت تیرمیل β هم آشنایی پیدا کنیم: محاسبات برای گاز ایده آل است از $corrected$ Boltzmann استفاده می شود:

$w = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$

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

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

با فرض اینکه: نزدیک داریم در بین کسبه نقاط کدر تعادل هست یعنی برکت پذیر است.

درین صورت با جایگذاری $\frac{g_j}{N_j}$ از رابطه $N_j = m.p$ داریم:

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

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

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

به این ترتیب با داشتن β و توان S را بدست آورده به تعداد ذره،

ماهیت تیرمیل β و S دیگر از انرژی را معلوم می کنند) رابطه است.

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

با توجه به قانون دوم برای افزایش برکت پذیر داریم: به دنبال رابطه آن با رینای میگوئیم هستیم:

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

با توجه به تعریف برکت آمده برای z :

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

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

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

$$\delta_{swr} = - \sum_j N_j d\epsilon_j \quad , \quad U = \sum_j N_j \epsilon_j$$

$$\frac{N}{Z} dz = -\beta \sum_j N_j m_p d\epsilon_j - d\beta \sum_j N_j m_p \epsilon_j = \beta \delta_{swr} - U d\beta \Rightarrow$$

$$ds = k(\beta \delta_{swr} - U d\beta + \beta dU + U d\beta) = k(\beta \delta_{swr} + \beta dU) = k\beta(\delta_{swr} + dU)$$

$$\delta_{swr} + dU = \delta Q_r \Rightarrow ds = k\beta \delta Q_r$$

با مقایسه رابطه بدست آمده! $ds = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$ می توان به این نتیجه رسید که $\beta = \frac{1}{kT}$

بر این ترتیب نتایج حاصله در مورد تعریف پدیده (β در واقع به نوعی همان دماست)

به نظر می آید که β نشان دهنده حضور به اندازه کافی تعریف است - مفهوم نسبت β این رابطه جنبه صمیمیت با β در اینجا درستی این رابطه بار دیگر بررسی می شود - هر محوری به دنبال رابطه طازریه آل هستیم و از دیدگاه ترمودینامیک

$$ds = k\beta(\delta_{swr} + dU)$$

فرض کنیم که β ثابت است

$$\delta_{swr} = pdU$$

در حالت جاری

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

- این رابطه برای ترکیبات ثابت منطبق است - برای عمومی کردن این رابطه (یعنی این در ضمن فرآیند ترکیبات جدید حاصل شود) در این صورت:

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

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

در حقیقت انتقال حجم هم بین ترکیبات وجود دارد.

اگر از این رابطه در خواص intensive ثابت (مثل β و μ و μ) استنتاج کنیم:

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

$$A = U - \frac{1}{k\beta} S \quad \rightarrow \quad \left(\text{if } \beta = \frac{1}{kT} : A = U - TS \right) \quad \text{(دلی صورت تعریف است)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} NR = pV + A \\ \text{(at)} \end{array} \right\} \quad \xrightarrow{\text{دifferenzیال گیری}} \quad dA = dU - \frac{1}{k\beta} ds - S d\left(\frac{1}{k\beta}\right) \quad \xrightarrow{\text{جایگذاری}} dU$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(8)

$$dU = \frac{1}{k\beta} ds - p dV + \mu dN \rightarrow dA = -p dV + \mu dN - s d\left(\frac{1}{k\beta}\right)$$

فصل دوم

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

می توان از رابطه dA تعریفی برای پتانسیل شیمیایی (μ) بدست آورد:

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

حال با جایگذاری 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 بر حسب Z بدست آمد (تا به حال برای S و U و A بدست آمده)

حال فرض کنیم پتانسیل شیمیایی (μ) را بر حسب Z بدست آوریم - از آخرین 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 بر این نتیجه رسید $pV = \frac{N}{\beta}$

حال اگر فرض کنیم $\beta = \frac{1}{kT}$ را بپذیریم، با در نظر گرفتن رابطه بدست آمده شبیه رابطه گازهای ایده آل است. k در این رابطه Boltzmann constant است، از طرفی $k = \frac{R}{N_0}$ N_0 تعداد ذرات یک مول ماده با جایگذاری در رابطه بالا:

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

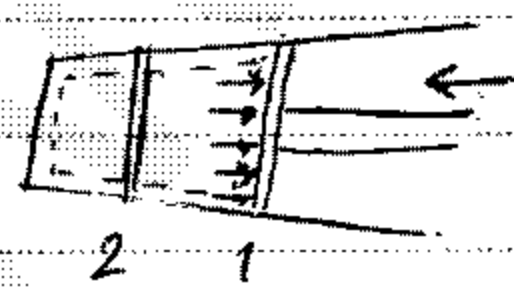
یعنی در واقع به رابطه گاز ایده آل رسیدیم - یعنی برخلاف آنچه که مطرح است، این رابطه قابل اثبات است.

در این ترتیب در نتیجه رسیدیم:

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

A همان تابع هلمهولتز است.

* قانون دوم:
 تا به حال تغییر فرآیند برگشت پذیر را بر قانون اول بررسی کردیم - حال قانون دوم را در مورد همین فرآیند بررسی می کنیم:



- حرکت بیستون را در جهت برگشت پذیر است.
 - فرآیند شبه متعادلی برگشت پذیر است و آرا با اینست.
 - نیروی وارده از طرف بیرون اندکس بیشتر از نیروی مقاوم است.
 - حرکت از 1 تا 2 نقطه نقطه عبوری و حسیت به صورت تعادلی است، در این صورت طبق روابط بدست آمده:

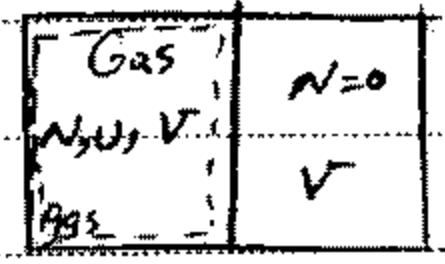
$$\ln w = \sum_j N_j \left(\ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) + 1 \right)$$

این رابطه تراز انرژی وجود ندارد، پس در حالتی خاص را می‌بینیم.
 مقدار ثابتی است (در نقاط بیابان سیستم عبور می‌کند). از طرفی با توجه به رابطه $S = k \ln w$ می‌توان گفت که مقدار S هم برای حالت نقاط عبوری ثابت است.

(در وقت کنیم که چون فرآیند آدیاباتی است، پس توزیع مجدد ذرات ندارد و لذا w و به دنبال آن S ثابت است)
 که به این ترتیب با توجه به ترمودینامیک آماری هم مشخص شد که در یک فرآیند آدیاباتی برشست پذیر است.

فرآیند برشست پذیر:

که بررسی فرآیند برشست پذیر با توجه به قانون اول:



ترسیم حرکت می‌کند و انرژی معادل در برابر آن حرکت وجود ندارد پس طرفین از طرفی این فرآیند باید سریع رخ دهد و پس انتقال حرارت صفر است.

$$dU = 0, U_2 = U_1, Q_2 = 0, W_2 = 0$$

حالت از دید آماری:

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

یعنی هم باید توزیع مجدد ذرات داشته باشیم و هم shift توزیع انرژی به گونه‌ای که حاصل جمع آن صفر شود.

اگر طرفین هم‌بند به برشست پذیر را در نظر بگیریم به تناقض می‌رسیم. اما آنچه که مشخص است این است که برشست حرکت می‌کند یعنی طبق تعاریف قبلی باید کار صورت گیرد و آنگاه می‌بینیم که این کار نیست، پس تعاریف قبلی فقط برای فرآیند برشست پذیر است.

در فرآیند برشست ناپذیر هم می‌توان توزیع مجدد ذرات داشت و هم shift توزیع انرژی به فرآیند صفر و انتقال حرارت دیگر را هم صفر (یعنی طرفین کار صفر و انتقال صفر).

که بررسی فرآیند برشست ناپذیر با توجه به قانون دوم:

برای سیستم قبلی، قانون دوم می‌گوید $\Delta S > 0$ به برشست ناپذیری همیشه باعث افزایش آنتروپی می‌شود.
 (آنتروپی را دو عامل تغییر می‌دهد: انتقال حرارت و برشست ناپذیری)

در این مثال هم $Q = 0$ پس تغییرات آنتروپی به خاطر برشست ناپذیری است.
 (نکته: در حجم کنترل علاوه بر درامد لغت شده، جریان هم می‌تواند باعث تغییر در آنتروپی شود (مثبت یا منفی))

برای نقاط شروع و انتها (که به صورت تقارن اند) می‌توان روابط $S = k \ln w$ را به کار برد، اما بر این نقاط می‌توان

Subject:

Year:

Month:

Date:

(2)

در این فرآیند توزیع مجدد ذرات داریم. به این w_1 تغییر می‌دهند. این تغییر می‌دهند (از 1 تا 2) حال چگونگی این تغییرات را بررسی می‌کنیم:

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

در واقع برای نتیجه رسیدیم که $w_1 < w_2$ برای این ترتیب $S_1 < S_2$ در نتیجه $\Delta S > 0$ این پیام حاصل از ترمودینامیک آماری با تلابیب هم خوانی ندارد!

N_1	N_2
A	B

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

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

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

■ مثال زیر را در نظر بگیرید: (در صورتی که) این وضعیت غشایی نمایان برداشته می‌شود.

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

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

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

در صورتی که در گاز و مایع در نظر بگیریم، برداشتن Partition هم تنوع جدیدی ایجاد نمی‌کند، چون

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

در صورتی که ترمودینامیک آماری با تلابیب هم خوانی ندارد! تغییر انرژی در این حالت بسیار کم است.

برای ترتیب ماهیت ترمودینامیک به صورت β معنی مشخص شده، بنا بر این داریم:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \left\{ Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \right\}$$

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

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

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

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

A و G معاری اساسی برای تعادل ترمودینامیک هستند.

Subject:

Year:

Month:

Date:

101, 100

بروک نیلور

در خواص تغییرات حجم را می توانید بر مبنای پذیرش بر مبنای تغییرات

این تعریف معادل کار برگشت پذیر است $\delta w_{rev} = p dv = - \sum_j N_j d\epsilon_j$

$$\delta w_{rev} = p dv = - \sum_j N_j d\epsilon_j$$

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

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

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

این رابطه را با رابطه کار برگشت پذیر تغییرات هم

$$(\partial \ln v)_T = \ln Z \rightarrow \text{for gas ideal: } Z = v \cdot f(T) \rightarrow$$

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

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

قبل از استفاده از این روش نشان داده شد که تابعی از حالت در اینجا هم با استفاده از ترمودینامیک آماری همین نتیجه را می توانیم

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

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

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

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

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

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

در این ترتیب خواص بر حسب ۲ بیان می‌شود. حال به دنبال رابطه‌های دیگر در این زمینه هستیم:

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

مورد خاص انرژی مختلف در سطح داده، خواص را مستقیماً می‌تواند بیان این ۲ حاصل دو عامل در این است: Translation کوآرتر بسیار مهم دارد و با Z_t نشان داده می‌شود. بر اساس جنبش مولکولی می‌توانیم آنرا حساب می‌کنیم.

بخش دیگری: Internal که با Z_{int} نشان داده می‌شود. این Internal می‌تواند عوامل مهم در آن (مثل vibration, Rotation و ... در مورد خاص مختلف) باشد.

ساده‌ای که به عنوان یک فرض ساده شده در مورد بنیاد آداری مطرح است، این است که در مورد Translation و Internal هیچ تأثیری روی یکدیگر ندارند یعنی داریم:

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

در نظر بنیاد این فرض خیلی منطقی نیست ولی این فرض با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد. به این ترتیب باید در نظر گرفتن این فرض به این ترتیب با این فرض:

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

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

در صورتی که هیچ تلاشی بین این دو مورد نباشد می‌توانیم \sum_j را به صورت حاصل ضرب نوشت:

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

$$Z = Z_t * Z_{int}$$

این ۲ عامل را می‌توان در روابط بدست 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 ذهن آدمی انجام شده است. در حالت واقعی باید نیاز به نرم‌های دیگری هم هست. اما این فرض با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد. به همین صورت برای سایر روابط:

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

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

(در مورد int انرژی داخلی و نتایج بیان می‌دهد) با تحقیق این رابطه می‌توانیم ثابت کنیم که در نظر گرفتن این فرض تأثیری در مورد internal بر \bar{h} و \bar{u} ندارد. در مورد Translation، برعکس $\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R}T$ 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 درونی: بیان درونی را مثال میزنیم:

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

در مورد مقدار ثابت 1: برای تقسیم به دو بخش مساوی با نتایج برابر است.

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

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

در مورد جمله آخر:

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

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

در مورد g:

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

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

بر این صورت، خاصیت با همخوانی کامل از یک به هم مطابقت دارد و قابل استنباط است. در مورد Internal, Translation حرارت نه بدست آوردیم.

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

در ابتدا، خاصیت \bar{u}_t را بدست آوردیم:

پس نیاز به خاصیت z_t داریم. به عبارتی، توزیع انرژی Translational داریم:

توزیع انرژی از جمله معادله شرودینگر بدست می آید. اساس این معادله بر این صورت است:

همانند بسیاری از این نتیجه رسیدند که فوکلن خاصیت موجی دارد با طول موج $\lambda = \frac{h}{mv}$ فوکلن رفتار موجی دارد (موجی). پس دانشمندی این مشخصات دارد که بسیاری از این هم رفتار فوکلن دارند و مختصر است که در اینجا λ به صورت $\lambda = \frac{h}{mv}$ در نظر گرفته می شود.

پس تلاش شد که معادله موجی بیان وصل شود: معادله شرودینگر با دانسته $\psi(x,t)$ به این صورت:

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

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

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

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

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

$$E_x = p_x v_x + k E_x = \frac{1}{2} m v_x^2 + \Phi_x$$

در واقع حاصل معادله شرودینگر انرژی است که در اینجا Φ_x را نشان می دهد.

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

آن را به حالت جاری می بریم.

Subject:

Year:

Month:

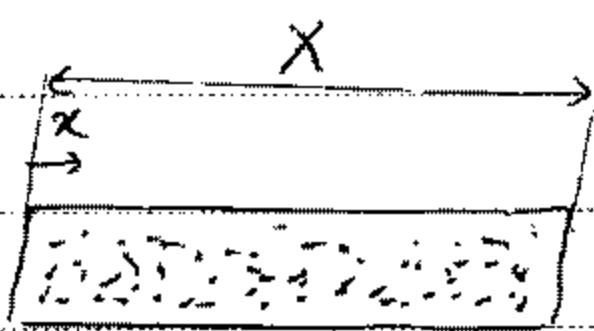
Date:

76

پس این معادله در 3 بعدی است پس دارد:

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

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



کاربرد کلی این رابطه بدین صورت است: $\Psi = \Psi_x \Psi_y \Psi_z$ در نظر می آوریم و تعدادی ذره داخل آن هست و با فرض طرازی آال:

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

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

بر این ترتیب با اعمال این شرایط مرزی در معادله شرودینگر:

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

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

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

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

$$\int_0^X \Psi_{k_x}^2(x) dx = 1$$

دانشجویان عزیز! در اینجا به نوعی معنی احتمال می آوریم یعنی داریم:

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

پس این رابطه را می توان در سه بعد تقسیم کرد:

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

$$\text{پس بدین صورت : } \Psi_{k_x, k_y, k_z} = \sqrt{\frac{8}{XYZ}} \sin\left(k_x R \frac{x}{X}\right) \sin\left(k_y R \frac{y}{Y}\right) \sin\left(k_z R \frac{z}{Z}\right)$$

در صورتی که $x=y=z=R$ و $x=y=z = \frac{R}{\sqrt{3}}$ در این صورت:

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

در حالت کلی انرژی کل سیستم را می توان به صورت $E = E_t + E_{int}$ بیان کرد. E_t انرژی انتقالی و E_{int} انرژی داخلی است. $E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$

Subject: ...
 Year: ... Month: ... Date: ...

1-6 کتاب مکانیک کوانتوم را برای هر حجم دیگری هم ملاحظه کنید.
 به همین صورت اگر معادله شرودینگر را برای سایر مواردی انرژی حل کنیم. سایر معادلات برای انرژی هم بدست می آید.
 معادله برای مورد Internal:

$$E = E_t + E_{int} \rightarrow \psi = \psi_t \cdot \psi_{int}$$

در واقع حل در معادله شرودینگر است:

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

در مورد Internal، مرتزخمات بر روی مرتزخم ذره است (Rotation, Vibration, ...). در این صورت:

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

یعنی نسبت به Translation پیچیده تر است چون فرض $\Phi = 0$ (در مورد ذرات آزاد) در اینجا برای Internal صحت نیست و Φ_{int} معادله را پیچیده تر می کند. بنابراین به سیستم مورد نظر باید توجه شود. Φ_{int} همواره معادله را پیچیده تر می کند.

در حالت کلی: با فرض اینکه هیچ تأثیری بر روی هم ندارند.
 در واقع فرض می شود که سیستم Rigid rotator و harmonic oscillator است.

$E_{int} = E_r + E_v + E_e$
 E_t برای ذرات آزاد (یا ذرات آزاد در فضای بی نهایت) E_{int} برای ذرات محدود (مانند ذرات در پتانسیل) + ذرات محدود

mono atomic gases: در این حالت vibration, rotation, internal vibration در Internal در نظر گرفته می شود.
 انرژی های بسیار نزدیک به هم در این حالت در نظر گرفته می شود. Translation است. لذا می توانیم خاصیت گازها را هم با هم در نظر بگیریم.

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

$$Z_t = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \xrightarrow{\text{Degeneracy}} Z_t = \sum_{k_x=1}^{\infty} \sum_{k_y=1}^{\infty} \sum_{k_z=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-E_{k_x, k_y, k_z}}{kT}\right)$$

در این رابطه تمام حالت ها ممکن k_x, k_y, k_z در نظر گرفته شده است. لذا این نیاز به Degeneracy نیست. چون خود به خود در نظر گرفته شده است.

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

چون انرژی های انرژی بسیار به هم نزدیک هستند و در عمل در مقیاس ماکروسکوپی می توان انرژی را با تقریب بسیار خوبی پیوسته در نظر گرفت. با استفاده از تقریب مک لورن می توان به فنون واریاسیونال تبدیل کرد.

تقریب مک لورن: اگر $f(x)$ تابعی پیوسته باشد (یا مقادیر آن بسیار به هم نزدیک باشند و تقریب بسیار خوبی پیوسته باشد):

Subject:

Year:

Month:

Date:

13

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f''(0) - \frac{1}{30240} f^{(3)}(0) + \dots$$

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

از طرف داریم:

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

در نتیجه:

حال اگر سیستم ما را چند اتمی یا مولکولی در نظر بگیریم، باز هم z_t از همین رابطه بدست می آید، فقط باید دقت کرد در هر حالت m جرم ذره خواهد بود (حجم اتم در گاز نیز اتمی یا جرم مولکولی در گاز چند اتمی یا ...). (البته در مورد ذرات فوکل، وضعیت کمی متفاوت است ...)

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

حال داریم:

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

به همین صورت برای جنبه‌های خواص:

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

حال خود در هر سیستم نتایج فوق را نتایج سایر سیستمی برود به کار می آید. مطابقت می کند.

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

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

فقط داریم:

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

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

حال \bar{h}_t , \bar{s}_t ، بدست آورده: $P = 100 \text{ kPa}$, $T = 25^\circ \text{C}$, He ۱۶

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

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

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

Subject:

Year _____ Month _____ Date _____ ()

ما این حالت را در این ترمین ترازی فرض کرده بودیم. اکنون اثر ترازیها انرژی الکترونیکی را بر روی خواص بر روی میزنیم. برای مورد الکترونیکی:

انرژی یانسی کردن انرژی الکترونیکی بازنه ای را میزنیم $\epsilon_{e0} = 0$

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

$$z'_e = T \left(\frac{dz_e}{dT} \right) = \sum_j g_j \left(\frac{\epsilon_{ej}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{ej}}{kT}\right)$$

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

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

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

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

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

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

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

ϵ_{ej} / hc

0

40.4

10240.65

g_{ej}

4

2

6

با در نظر گرفتن شرایط دیگر، ذرات چگونگی ترازی انرژی الکترونیکی توزیع می شوند.

most probable را بدست آوریم:

برای این منظور باید توزیع

$$\frac{\epsilon_{e0}}{kT} = 0, \quad \frac{\epsilon_{e1}}{kT} = \left(\frac{\epsilon_{e1}}{hc} \right) \left(\frac{hc}{k} \right) \frac{1}{T} = 40.4 (14.3877) \frac{1}{1000} = 0.5813$$

$$\frac{\epsilon_{e2}}{kT} = 10240.65 (14.3877) \frac{1}{1000} = 147.2 \rightarrow z_e = 4 + 2e^{-0.5813} + 6e^{-147.2} = 5.118$$

همانطور که دیده می شود، عملاً تمام ذرات روی ترازیهای انرژی یانسی (1 و 2) توزیع می شوند و ترازیهای انرژی بالاتر مقدار بسیار کمی از ذرات را شامل می شوند (با توجه به اعداد -0.5813 و -147.2)

Subject:

Year. Month. Date. 13

$$\frac{N_{e1}}{N} = \frac{g_{e1} \exp\left(\frac{-\epsilon_{e1}}{kT}\right)}{z_e} \Rightarrow \frac{N_{e0}}{N} = \frac{g_{e0}(1)}{z_e} = \frac{4}{5.118} = 0.782$$

یعنی در این دما بالا (1000k) که مستعد بالای است.

78.2٪ ذرات روی پایین ترین تراز انرژی و آنرا اندک

$$\frac{N_{e1}}{N} = \frac{g_{e1} \exp\left(\frac{-\epsilon_{e1}}{kT}\right)}{z_e} = \frac{2 e^{-0.5813}}{5.118} = 0.218$$

$$\frac{N_{e2}}{N} = \frac{6 * e^{-147.2}}{5.118} \approx 0$$

بنابراین همان طور که در دما 1000k (عملاً فقط ترازهای

اول و دوم فعال اند و هیچ ذره ای بر روی ترازهای سوم به بعد قرار نمی گیرد.
دما 500k: در دماهای بسیار بالا، مثلاً حدود 500k، اکترون ها در بسیاری خود را به هسته از دست می دهند و در آن آن ها را به عنوان ذرات آزاد تلقی می کنند و در این حالت قادرند به پلاسما تبدیل شوند.

خواص F را در شرایط داده شده بدست آورید:

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

$$\bar{c}_{vt} = 12.472 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.k}} = \frac{3}{2} \bar{R}$$

$$\bar{s}_t = \bar{R} \left[\ln \frac{z_t}{N} + \frac{5}{2} \right], \quad \frac{z_t}{N} = 2.591676 \frac{\text{m}^{3/2} T^{5/2}}{P} \rightarrow \ln \left(\frac{z_t}{N} \right) = 18.034$$

$$\bar{s}_t = 8.314 (18.034 + 2.5) = 176.728 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol.k}} \right)$$

چون ثابت اتمی است، بنابراین Internal آن، مورد استفاده است که برای محاسبه هم مربوط به آن است یعنی z_e و z'_e را باید بدین:

$\frac{\epsilon_{ej}}{kT}$	g_{ej}	$\frac{\epsilon_{ej}/kT}{g_{ej}}$	$e^{-\epsilon_{ej}/kT}$	$g_{ej} e^{-\epsilon_{ej}/kT}$	$g_{ej} \epsilon_{ej} e^{-\epsilon_{ej}/kT}$	$g_{ej} \epsilon_{ej}^2 e^{-\epsilon_{ej}/kT}$
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
				$z_e = 5.118$	$z'_e = 0.65$	$z''_e = z'_e$

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

$$\bar{c}_{ve} = \bar{R} \left[\left(\frac{z''_e + z'_e}{z_e} \right) - \left(\frac{z'_e}{z_e} \right)^2 \right] = 0.48 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol.k}} \right)$$

$$\bar{s}_e = \bar{R} \left[\ln \frac{z_e}{N} + \frac{z'_e}{z_e} \right] = 14.631 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol.k}} \right)$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$\bar{u} = \bar{u}_t + \bar{u}_e = 12472 + 1056 = 13528 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$$

$$\bar{c}_{v_e} = \bar{c}_{v_p} + \bar{c}_{v_e} = 12.472 + 0.48 = 12.925 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$$

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

توضیح: همان طور که در پیوسته می شود، تراژد انرژی بر روی فریب c_p و c_v می تواند تأثیر قابل توجهی داشته باشد، لذا اثر کموده تغییرات در فرآیند زیاد باشد، این فریب تغییرات زیادی خواهد داشت و نمی توان برای چنین فرآیندهایی فرض c_p و c_v ثابت را در نظر گرفت.
(توجه شود که c_p و c_v مورد Translation به داده شده است)

✓ در حالت اتمی در شرایط فرانس Translation با خاص گاز بسیار است.

در حالت دریا بین ترین تراژد انرژی اتمی است.
Degeneracy: بین تراژد تراژد انرژی اتمی، 1 باشد.

به توزیع سرعت نامشهور به توزیع Maxwell Boltzmann velocity distribution: این توزیع قابل توجه است.
corrected Boltzmann distribution

در اینجا گاز اتمی در حالت اتمی و تراژد در نظر می گیریم به طوری که از دیدگاه کلاسیک در حالت صحیح و اتمی به هم نمانند independent بنابراین مقدار انرژی در آن $\frac{1}{2} m v^2$ است.
در صورتی که در 3 بعد مطرح باشد:

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

در این بررسی هدف ما:

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

به دست آوردن فرم انرژی از حالت بین:

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

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

در ظاهر بین که احتمال حضور ذرات در این جا چه قدر است P

$$\Delta N_{v_x, v_y, v_z} = \frac{N}{Z_t} g_{v_x, v_y, v_z} e^{-\frac{E_{v_x, v_y, v_z}}{kT}}$$

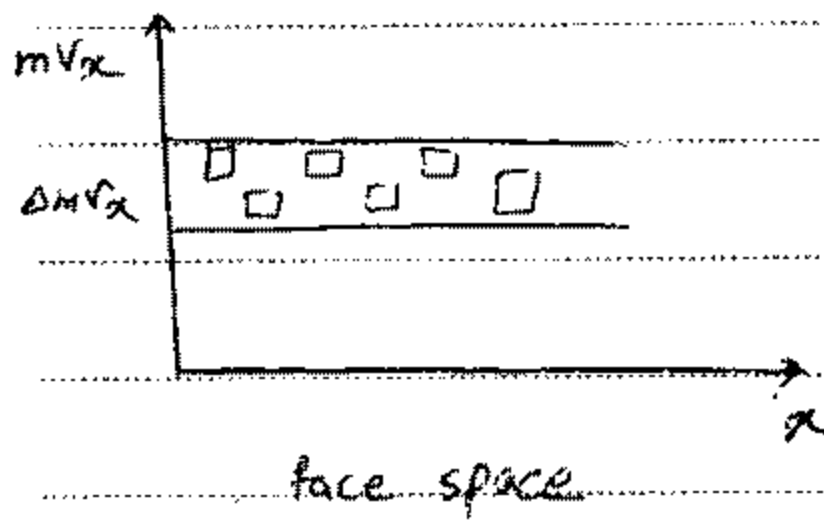
Z_t انتقال دریم به چون گاز اتمی است در مورد Translation دریم (این حالت تراژد انرژی اتمی است)

در این حالت میزان حضور ذرات از ذرات و انرژی این مقدار انرژی هستند مشتق کرد.

همه چیز شد Degeneracy 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 دما بالاتر باشد، فقط در یک حالت می توانند
 با داشتن تقارن در فضای روبرو، موقعیت کاملاً معلوم است

در موضوع Degeneracy، داخل این فضا بدست آوریم:
 اصل عدم قطعیت هایزنبرگ می گوید: برای تعیین موقعیت یک ذره، حداقل فضای

$$\Delta x \approx \lambda$$

برای فضای کمتر به نظر می رسد باید طول موج با این بزرگتر می شد، اما در این صورت، میزان فضای موجود در طول موج
 این اصل عدم قطعیت می گوید:

$$(\Delta x \Delta mv_x)_{min} = h$$

میزان فضای کمتر در تعیین یک ذره در حالت طوری داریم، برابر با مقدار ثابت پلانک است.
 این به نظر می رسد که مساحت مورد استفاده در طول موج، به اندازه ثابت پلانک است.

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

بنابراین داریم: Degeneracy برای یک جهت
 باقیمانده در 3 جهت داریم:

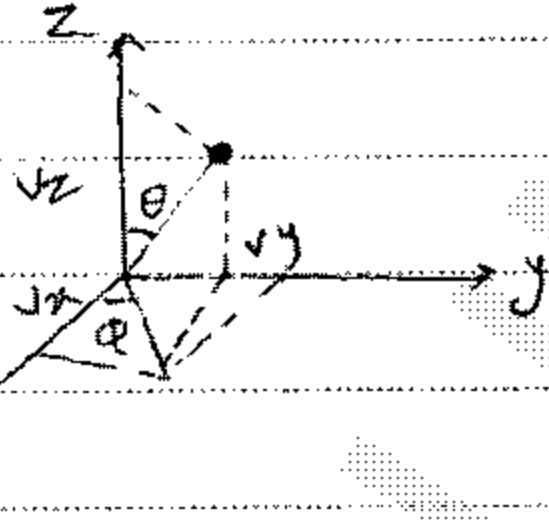
$$g_{v_x, v_y, v_z} = \frac{m^3 \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z}{h^3}$$

این رابطه برای Degeneracy بدست آمده، با قرار دادن $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

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

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

این رابطه MBVD در مختصات کروی تعریف می شود.
 از این رابطه می توانیم استفاده های زیادی کرد. در ابتدا این رابطه در سایر دستگاه مختصات بررسی می کنیم:



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

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

$$v_z = v \cos \theta$$

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

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

حال استفاده های این رابطه را بررسی می کنیم:
 در صورتی که بخش از دما را می بایست بدست
 در مختصات کروی داریم:

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

برای یافتن یک بره (0, π) که در آن چرخانده
 شود، جهت جهت پوشش داده شده است

Subject:

Year: Month: Date: ()

انتقال گرمی داریم:

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

با استفاده از این توزیع می‌توانیم درجهت خاص در جهت خاص بر روی یک مکان خاص را

احتمالش را بدست آوریم. با این حساب می‌توانیم با فشار هم سروکار داشته باشیم.

پس با استفاده از این توزیع می‌توانیم بپذیریم که انتقال گرما به صورت میکروسکوپی بر روی سطح بر روی بزرگ conversation به صورت میکروسکوپی و یا بپذیریم احتراق.

البته باید در نظر داشت که ما کانتینر را فقط با محور Translation در نظر می‌گیریم ولی در حالت کلی هم می‌توانیم Translation را در نظر بگیریم.

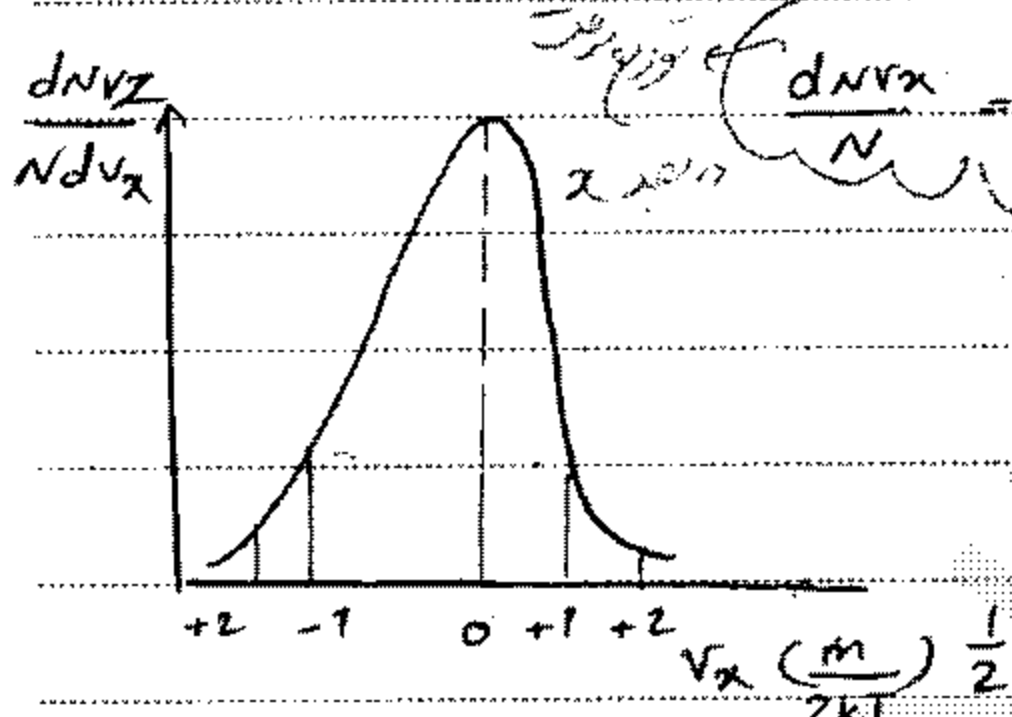
این توزیع نتایج خاصی را می‌دهد که در اینجا این مطلب را بررسی می‌کنیم.

در صورتی که در این توزیع به مؤلفه‌های سرعت v_x و v_y و v_z و همچنین اینکانت‌ها را در نظر بگیریم

بررسی کنیم. با استفاده از رابطه بدست آمده داریم:

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

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



$$\frac{dNv_x}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} v_x^2 \right) dv_x$$

با رسم شماتت آخر مداره داریم:

✓ نمودار به صورت تقریباً مثلثی و درجهت:

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

✓ اگر از این رابطه بخواهیم سرعت M.P را بدست آوریم باید:

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dNv}{N dv} \right) = 0$$

در نتیجه:

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

متوسط سرعت

حال اگر متوسط سرعت را بدست آوریم (نقطه در راستای α مینویسیم):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} \frac{v dNv}{N} = \int_0^{\infty} v \left(\frac{dNv}{N dv} \right) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \rightarrow \langle v \rangle = 1.1284 v_{M.P}$$

آدمای ذره‌ها است در این جهت ذره هم بیشتر می‌شود

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

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

✓ انرژی داخلی به ازای ذره:

Subject:

Year:

Month:

Date:

15

گاز He را در نظر بگیرید: در دمای $T=0^\circ\text{C}$ و $T=200^\circ\text{C}$ (در دمای بالاترهای $v_{M.P}$ و $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ و $\langle v \rangle$ را برای این گاز بدست آورید.

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

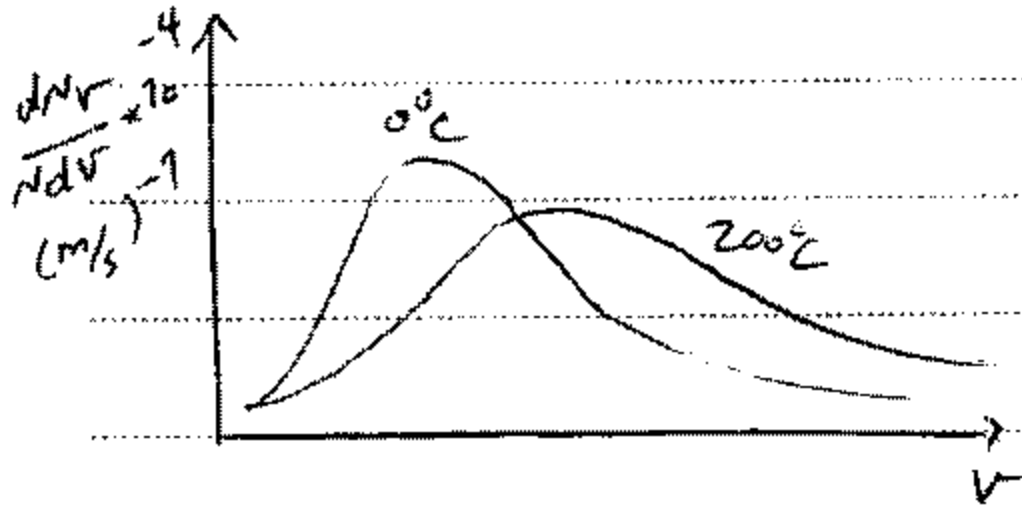
$$m = 1.66 \times 10^{-27} (4.003) = 6.645 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$v_{M.P} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \left\{ \begin{array}{l} T=0^\circ\text{C} \rightarrow v_{M.P} = 1064 \text{ m/s} \\ T=200^\circ\text{C} \rightarrow \langle v \rangle = 1201 \text{ m/s} \end{array} \right.$$

$$\langle v \rangle = 1.28 v_{M.P} = \left\{ \begin{array}{l} T=0^\circ\text{C} \rightarrow \langle v \rangle = 1362 \text{ m/s} \\ T=200^\circ\text{C} \rightarrow \langle v \rangle = 1201 \text{ m/s} \end{array} \right.$$

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

با رسم توزیع ذرات در دما:



با افزایش دما جنب و جوش ذرات در سطح میکروسکوپی بیشتر خواهد شد.

در این ترتیب در صورت گازهای تک اتمی از سردی دیدگاه به یک نگاه رسیدیم

در اینجا به بررسی گازهای دواتمی می پردازیم

Diatomic gases *

در گاز دواتمی یک سری مواده جدید داریم: Translation, Rotation, Vibration برای مورد Internal سطح است.

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

در صورت انتقالی ما سه نوع انرژی داریم: $E_{e0} = 0$

اما نکته این است که این فرض باید ترازهای انرژی 2 اتمی را هم با هم بنا بکنیم و در اینجا چیزی ممکن است در فرکانس نزدیک به گازهای دواتمی به گازهای تک اتمی تبدیل شود.

نظاس

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

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

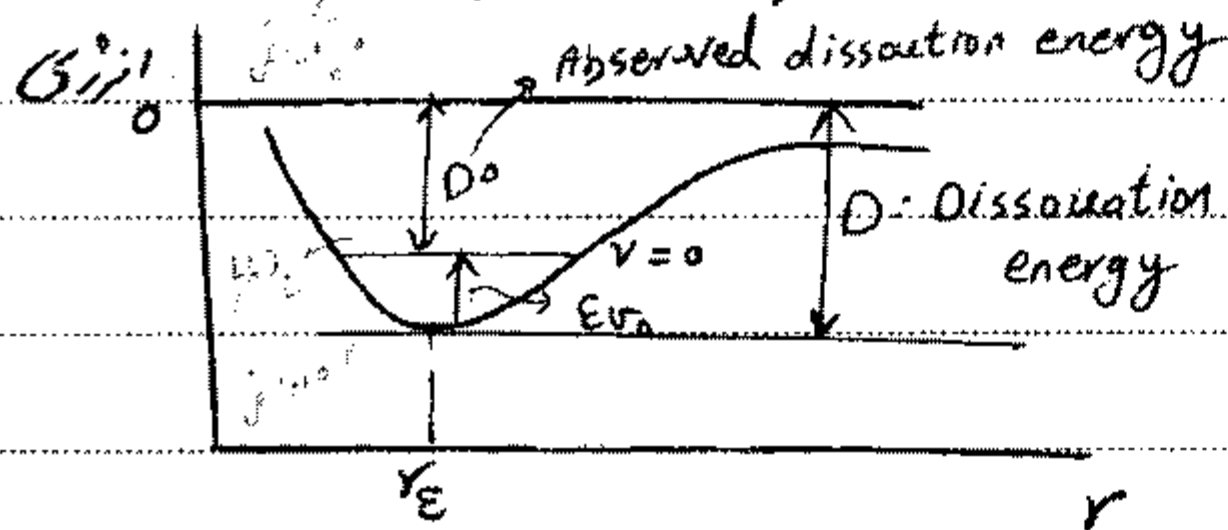
wavenumber

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

در این ترتیب باید ترازهای این مقادیر برای E_v داریم:

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

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{v_0} + \epsilon_{e_0}$$



فاصله بین آنها
 می خواهیم اوسط ۰ که برای طرز تک این است ، بسنجیم : پس دنبال
 این هستیم که رابطه را به معنای ۰ ببریم :
 (معنای ۰ برای $v \rightarrow \infty$ یعنی طرز تک این)

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{v_0} + \epsilon_{e_0} - D$$

ولی آنگاه که از نظر آنتالپی خاص می توان اندازه گرفت D_0 است بنابراین داریم :

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{e_0} - (D - \epsilon_{v_0})$$

که D_0 مقدار انرژی است که باید به طرز تک این را تا به طرز تک این D_0
 تبدیل شود پس این مقدار تبدیل فقط به صورت مشتق داریم .
 به این ترتیب با این معنی ، به بررسی طرز تک این پرداخته می شود .
 مهم ترین مسئله در طرز تک این این است که برای طرز تک این مشتق آن معنی بر طرز تک این می شود .

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{e_0} - D_0$$

پس این رابطه معیار بخش طرز تک این است معنی می شود ، با آنکه مشاهده این رابطه :

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

ϵ_{e_0} بر معنای معیار ما صفر خواهد بود ، یعنی طرز تک این هم در پایین ترین سطح طرز تک انرژی است .
 در اینجا برای D_0 ، Degeneracy در نظر گرفته شده و با به عبارتی $g_{e_0} = 1$ است چون D_0 یک مقدار انرژی معنی
 است برای یک حالت خاص ، (یعنی انرژی صرف برای باقی بماندن طرز تک این به طرز تک این می شود)
 این تابع خود حاصل ضرب چندین تابع است :

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

حال این 4 تابع را می توان معنی کرد : اگر سهم هر کدام از این توابع را بررسی خواص بتوانیم بدست آورد :

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

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

این معنی ترتیب vibration در طرز تک انرژی
 non Degeneracy است در واقع $g_v = 1$
 پس $Z_v = \sum_{vj} \exp \left[- \frac{(\epsilon_{vj} - \epsilon_{v_0})}{kT} \right]$

electronic ground level

$$\epsilon_{e_0} = 0$$

پس دنبال بدست آوردن سهم هر کدام از این توابع بررسی خواص

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

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

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

Rotation

در خواص مهم این تابع را بدست آوریم ، همان حل شرودینگر را در تقریب کیریم ولسی یکپدیده تراز قبل است ، چون در یک مدل کلاسیک داریم بر روی دو نیمه و فقط Translation نیست :

$$\begin{cases} E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E} j(j+1) \\ g_{j,j} = (2j+1) \end{cases} \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots$$

با فرض عدم تاثیر سایر پارامترها و مورد های انرژی :
 همان انرژی حول محوری که مولکول دارد
 مورد چرخش است .

مثلا در مورد آب H₂O در نمودر نمودی یاد کردیم چرخش حول آن صورت میگیرد . ابتدا باید مرکز جرم را بدست آورد :

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

$$r_1 + r_2 = r_E \quad \text{قراردادین در رابطه بالا} \rightarrow \text{فاصله در تمام}$$

$$I_E = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r_E^2 = m_r r_E^2 \quad , \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

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

برای ترتیب :
 با فرض تساوی Translation به حساب آورد :

باید مشخص کرد که 2 بر روی j بیولست است . از تغییر متغیر استفاده کرده و \sum را به \int تبدیل می کنیم :

$$y^2 = j(j+1) \rightarrow Z_r = \int_0^{\infty} 2y \exp \left(- \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k T} y^2 \right) dy = \frac{8\pi^2 I_E k T}{h^2} = \frac{T}{\theta_r}$$

Or rotational Temp \rightarrow

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k} \quad \text{ثابت بولتزمن}$$

این Z_r بدست آمده در حالتی است که مولکول ها همواره غیر هم جنس دارند ، در حالتی که مولکول ها هم جنس نباشند ، عددی به عنوان ضریب تقسیم هم در رابطه وارد می شود :

$$Z_r = \frac{T}{6\theta_r} \quad , \quad \begin{cases} 6=1 \text{ heteronuclear} \\ 6=2 \text{ homonuclear} \end{cases}$$

برای مولکول های هیدروژن 6 معادله از این در مقدار است .
 با داشتن Z_r می توان تأثیرش را بر روی خواص بدست آورد :

$$\ln Z_r = \ln T - \ln(\theta_r 6)$$

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

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

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

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

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

در ضمن در مواقعی از انتقال الایستندگی می شود که $T \gg \theta_r$ ، چون در این صورت می توان گفت که ترازهای انرژی Rotation به هم نزدیک اند ، در غیر این صورت باید از \sum استفاده کرد .

Subject:

Year. Month. Date. ()

گاز N_2 در دمای $T = 500K$ (درجه 4) ، با توجه به اعداد موجود در جدول: $r_e = 0.10976 \text{ nm} = 0.10976 \times 10^{-9} \text{ m}$

$m_N = \frac{M}{N_A} = \frac{14.0067}{6.022 \times 10^{23}} = 23.259 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ، غرض از این ضمیمه:

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

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

دمای ماکسول $T = 500K$ است ، $\theta_r = 2.875$ ، پس $T \gg \theta_r$ ، پس می توان از نتایج اشتغال استفاده کرد:

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

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

Vibration
قبل از حل شریک را داریم:
(البته رابطه اصل به صورت $\epsilon_r = h\nu_e(v + \frac{1}{2})$ بود)
در این صورت:
 $\epsilon_r - \epsilon_{r0} = h\nu_e v$ ، $v = 0, 1, 2, \dots$
 $Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\frac{h\nu_e}{kT})^v$

در اینجا از دمای انرژی vibration ، Translation ، Rotation در رابطه زغال . دمای آن حدود دمای همی است پس می توان \sum را به \int تبدیل کرد ، اما \sum ساده است:

دنباله هست $\theta_v = \frac{h\nu_e}{k} = \omega_e \frac{hc}{k}$ ، $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ، $\omega = \frac{1}{\lambda}$ (wave number)
 \rightarrow vibrational Temp

با θ_v می توان دید که حدود دمای همی است (همچون مورد بررسی در یادداشت در مورد تقریب) روابط ص 210

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

$\ln Z_v = -\ln(1 - e^{-\theta_v/T}) = -\ln(1 - e^{-x}) \rightarrow$ از این رابطه خواص مختلف حاصل می شود
 $\bar{u}_v - \bar{u}_{v0} = \bar{R}T^2 \left[\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \left(-\frac{x}{T}\right) \right] = \bar{R}T \left(\frac{x}{e^x - 1} \right)$ ✓ همه تکرارها نسبت به همین تکرار انرژی بدست می آیند

$(h\nu_e - \bar{u}_{v0}) = (\bar{u}_v - \bar{u}_{v0}) = \bar{R}T \left(\frac{x}{e^x - 1} \right)$

Subject:

Year:

Month:

Date: 17

$$k_B = \frac{1}{2} R = \frac{1}{2} (8.314) = 4.157 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

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

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

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

■ در T_2 c_p است. برای دمای بیشتر c_p است (در فشار ثابت). c_p نیز اینجاست.

(نکته: پیچیدگی Z_{chem} برای c_p تأثیری ندارد! به همین صورت Z_e هم تأثیری ندارد پس c_p فقط تحت تأثیر Translation, Rotation, Vibration است)

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

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

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

$$x = \frac{\theta_v}{T} = \frac{308.6}{273.15} = 1.13 \rightarrow \bar{c}_{p,v} = \bar{R} \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] = 7.484 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

این معلوم می‌شود که R و V نسبت به T انرژی درجه‌های آزادی کمتری دارند و در دماهای پایین فقط c_p در نظر می‌آید.

$$\bar{c}_{p,0} = \bar{c}_{p,t} + \bar{c}_{p,r} + \bar{c}_{p,v} + \bar{c}_{p,e,0} + \bar{c}_{p,chem,0} = 36.587 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

برای گاز ایده‌آل، استفاده از ترمودینامیک آماری در حالت c_p روشن‌تر است.

برای گاز ایده‌آل، c_p معمولاً نسبت به c_v تابع دما نیست. در اینجا هم $\bar{c}_{p,t} = \frac{5}{2} \bar{R}$ همین را می‌تواند برای گازهای

دو اتمی بسیار مورد استفاده یعنی $c_{p,v}$ (با x) به دما وابسته است.

با افزایش دما، c_p با افزایش دما بسیار شدیدتر ظاهر می‌شود.

: 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. ()

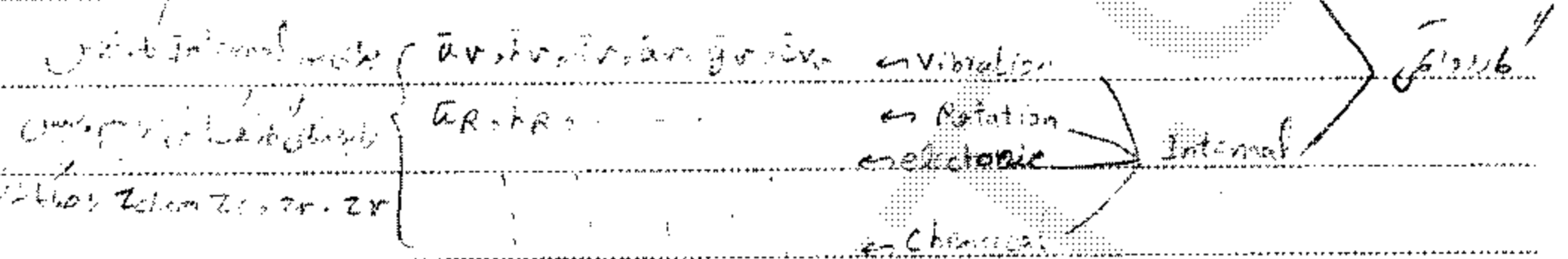
chemical energy contribution : $\bar{h} f_0$

$$\ln Z_{chem} = \frac{D_0}{kT} = \frac{N_0}{R} \cdot \frac{D_0}{T} = - \frac{h f_0}{RT}, \quad \bar{h} f_0 = -N_0 D_0$$

$$\bar{h}_{chem} = \bar{u}_{chem} = \bar{R} T^2 \left(\frac{\bar{h} f_0}{\bar{R} T^2} \right) = \bar{h} f_0$$

$$\bar{u} = \bar{h} f_0 + \bar{u}_{trans} + \bar{u}_{vib} + \bar{u}_{rot} + \bar{u}_{elec} + \bar{u}_{chem}$$

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



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

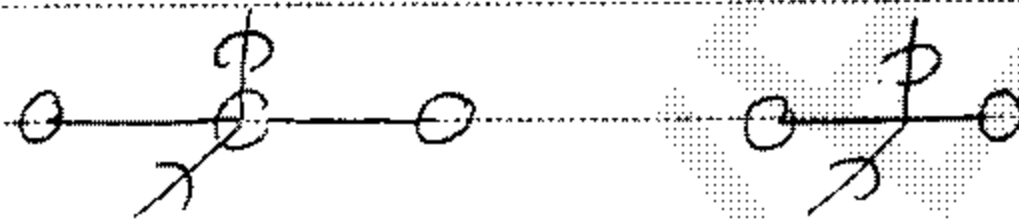
$$\bar{a}_{chem} = \bar{g}_{chem} = \bar{h} f_0$$

بر این ترتیب طبقه خواص در رابطه برای گاز واقعی بررسی شد.

polyatomic gases

تازه‌های چند لقی بر اساس ایند مولکول آن به صورت خطی یا غیر خطی، شرایط آن متفاوت است. در مورد Translation هیچ تعدادی ندارد، فقط حجم آن متفاوت است. باید لحاظ شود. در مورد Internal متفاوت است.

مثلاً در مورد Rotation: با یک مولکول دو لقی و چند لقی



چون در حالت اینرسی است

پس هر دو شبیه اند

در مورد Vibration معنی در چند لقی، شدیدتر است و باید تمام ارتعاشی‌ها لحاظ شود. در این شبیه قبل است. در ابتدا در مورد مولکول‌های چند لقی بیشتر صحبت می‌کنیم.

اگر تعداد لقی‌های یک مولکول a باشد، در آن صورت تعداد درجات آزادی $3a$ خواهد بود. مثلاً در یک مولکول 3 لقی:

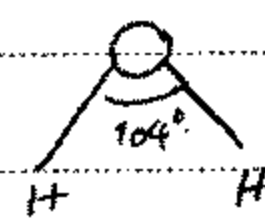
- $a = 3$ $3a = 9$
- 3 translation
- 2 Rotation
- $(3a - 5) = 4$ vibration

کاملاً شبیه دو لقی است. چون در آن دو همان اینرسی است.

در حالتی 1 بود.

در مورد مولکول غیر خطی است.

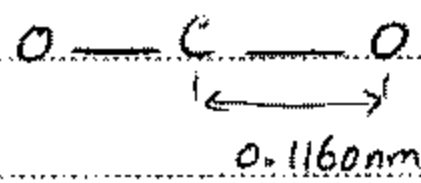
- $a = 3$ $3a = 9$
- 3 translation
- 3 Rotation
- 3 vibration



در مورد Rotation شبیه قبل است، چون بیش از دو همان اینرسی ندارد.

(تبدل فرض می‌کنیم که هر دو همان یک باشند) در مولکول‌های غیر خطی برابر نبود. symmetric num را وارد می‌کنیم. در اینجا باید از جمله شود بیشتر. برای جرم ایجاد کرد.

Subject: Year: Month: Date: 18)



$\omega_1 = 134.29 \text{ mm}^{-1}$
 $\omega_2 = 66.73 \text{ (two modes)}$
 $\omega_3 = 234.93 \text{ mm}^{-1}$
 $g_{e_0} = 1$

گاز CO₂ با دما T = 1200K و فشار p = 100kPa در یک مخزن قرار دارد. با توجه به مشخصات CO₂ در انتهای کتاب.

وضعیت نهایی در این تراز باشد:

- این ترم Translation است: تمام محبت های مابقی را در بر می گیرد.

$\frac{z_t}{N} = 2.594676 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{\rho} = 3.7789 \times 10^8$
 $\bar{s}_t = \bar{R} \left(\ln \frac{z_t}{N} + \frac{5}{2} \right) = 8.314 \times \left(19.75 + \frac{5}{2} \right) = 184.996 \text{ kJ/kmol.k}$

- تمام انرژی در این ترم electronic است:

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

در این ترم در این ترم تراز باشد:

- تمام انرژی در این ترم Rotation است:

ابتداءً همان انرژی با اصل مرکز جرم بدست آوردیم و چون مرکز جرم بدست آمده در مرکز جرم بدست آمده است:

$I_E = \sum m_i r_i^2 = 2 (16 \times 1.6606 \times 10^{-27} \times (0.1160 \times 10^{-9})^2) \rightarrow I_E = 0.7150 \times 10^{-45} \text{ (kgm}^2)$
 $\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k} = 0.563 \text{ k} \quad , \quad z_r = \frac{T}{6\theta_r} = \frac{1200}{2 \times 0.563} = 1065.7 \text{ (} T \gg \theta_r)$

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

- تمام انرژی در این ترم vibration است:

تا حدودی متفاوت از قبل است: 4 فرکانس تولید داریم اما به عبارتی در میان 4 تا 4 فرکانس است:

$\theta_{v_1} = \frac{hc \omega_1}{k} = 14.3879 (134.29) = 1932 \text{ k} \rightarrow x_1 = \frac{\theta_{v_1}}{T} = \frac{1932}{1200} = 1.61$
 $\theta_{v_2} = 14.3879 (66.73) = 960 \text{ k (double)} \rightarrow x_2 = \frac{\theta_{v_2}}{T} = \frac{960}{1200} = 0.8 \text{ (double)}$
 $\theta_{v_3} = 14.3879 (234.93) = 3380 \text{ k} \rightarrow x_3 = \frac{\theta_{v_3}}{T} = \frac{3380}{1200} = 3.2$

باید توجه داشت که:

قبل از تمام vibration بر روی خاصیت انرژی بدست آوردیم: $e^x - 1 \approx x$ (مادری که wave number ها مختلف داریم. باید هم در این مورد در نظر گرفت):

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

بدان ترتیب:

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

✓ تا حالا با معادله موجود در کتاب ما مختلف است: علت منبع این فشار در این حالت است. این است که فشار بر روی برخی مولکولها تأثیر ندارد است مثلاً Translation.

با فرض در این کتاب $\rho = 100 \text{ kg/m}^3 \rightarrow \bar{s}_{CO_2} = 279.417 \text{ kJ/kmol.k}$
 $T = 1200 \text{ K}$

به این ترتیب مشخص است که در بدست آوردن این اعداد، از ترمودینامیک آماری استفاده شده است. حال چنانچه این اعداد از این اضافه اندک در حقیقت به خاطر مورد استفاده در محاسبات آماری در ترمودینامیک آماری است. که البته امکان اصلاح آن هست.

آخرین مرحله کار چندان غیر خطی نیست.

اصطلاح اصل در Rotation است. بنابراین باید معادله شرودینگر را برای مدل اول حل کرده و نتایج تقسیم را بدست آوریم:

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

در این رابطه $\bar{I}_x, \bar{I}_y, \bar{I}_z$ عموماً اینها اصل است و در واقع باید محورها اصلی را بدست آورد. محورها اصلی دو خاصیت دارد:

1. محورها اصلی سائتر فکتور بر روی محورها همزمان است. 2. این محورها دوی مرکز جرم باشند. برای بدست آوردن این محورها اصلی:

$$\sum_{i=1}^a m_i x_i = \sum_{i=1}^a m_i y_i = \sum_{i=1}^a m_i z_i = 0 \rightarrow \text{دو شرط معادلات}$$

(توجه کنید که $\sum_{i=1}^a m_i x_i^2 = \sum_{i=1}^a m_i y_i^2 = \sum_{i=1}^a m_i z_i^2$ نیز برقرار است)

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

$$\bar{I}_{yy} = \sum_{i=1}^a m_i (x_i^2 + z_i^2) \rightarrow \text{این محورها اصلی نیستند مگر اینها محورها اصلی هستند}$$

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

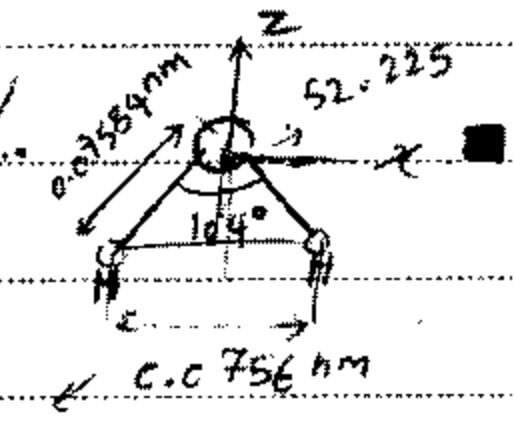
$$\bar{I}_{xy} = \bar{I}_{yx} = \sum_{i=1}^a m_i x_i y_i \quad \bar{I}_{yz} = \bar{I}_{zy} = \sum_{i=1}^a m_i y_i z_i \quad \bar{I}_{xz} = \bar{I}_{zx} = \sum_{i=1}^a m_i x_i z_i$$

باید برزجیمات را به یونانی چرخانده به شرایط همزمان محورها سائتر فکتور میا شود. این از بدست آوردن محورها اصلی:

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

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

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{s}_r &= \bar{R} \ln z_r + \bar{u}_r = \bar{R} \ln \left(z_r + \frac{3}{2} \right) \\ \bar{g}_r &= \bar{a}_r = -\bar{R} T \ln(z_r) \end{aligned} \right. \quad \text{(بدست آوردیم که با $I_z = 0$ محورها اصلی حاصل می شود)}$$



ابتدا باید مرکز جرم را بدست آورد: بر مبنای معادله است این مرکز جرم می محرز است:

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

Subject:

Year:

Month:

Date:

19

$$x_0 = 0$$

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

$$y_0 = 0$$

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

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

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

$$z_H = -0.052 \text{ m}$$

قدم بعدی بدلت آورین همان ها با این تصویر است:

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

(اگر صورتی در مابقی جرمها با این رابطه حاصل شود)

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

پس جرمی سردی نیز جرم است، همان جرم حاصل است:

$$I_y = \sum_{i=1}^a (m_i) (z_i^2 + x_i^2) = 0.02932 \times 10^{-45} \text{ kg.m}^2$$

$$I_z = 0.01913 \times 10^{-45} \text{ kg.m}^2$$

$$I_x = 0.01019 \times 10^{-45} \text{ kg.m}^2$$

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

$$6 = 2 \times 1 \times 1 = 2$$

$$g_r = \bar{R} T \ln Z_r = -46329 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

آخرین بحث ترمودینامیک آفاری: در رابطه با معادله است. تفنن را پوشش دهد. قبل از آن یک مسئله حل شود:

■ تپانیه آتایی تپانیه تپانیه: \bar{h}_{F,N_2} در دما و فشار تپانیه آفاری:

آتایی تپانیه تپانیه است که در دما و فشار تپانیه آفاری در جدول مختلف هم در دما و فشار تپانیه آفاری و تپانیه آفاری است

تپانیه آفاری تپانیه آفاری و با $A+B \rightarrow C$ هم فرق نمی کند تپانیه آفاری، اما در تپانیه آفاری تپانیه آفاری دارد.

چون تپانیه آفاری $A+B \rightarrow C$ در دما و فشار تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری دارد.

در این صورت باید یا تپانیه آفاری یا تپانیه آفاری از جدول تپانیه آفاری اگر حساب کرد و با تپانیه آفاری تپانیه آفاری در دما و فشار تپانیه آفاری

چون تپانیه آفاری (دما 25°C و فشار 0.1 MPa)

در دما و فشار تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری

$$\bar{h}_N = \bar{h}_{t,N} + \bar{h}_{e,N}$$

$$\epsilon_{e2} = 1923.31 \text{ mm}^{-1}$$

$$\epsilon_{e0} = 0$$

$$\bar{h}_{t,N} = 5/2 \bar{R} T = 6197 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$\epsilon_{e1} = 1922.39 \text{ mm}^{-1}$$

$$298.15 \text{ K}$$

در دما و فشار تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری تپانیه آفاری

$$\bar{h}_e = \bar{R} T \ln \frac{z_e}{z_e} \approx 0$$

$$\bar{h}_N = 6197 + 0 = 6197 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

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

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

$$O_v = \frac{hc \omega}{k} = \frac{14.3879(235.76)}{k} = 3393 \text{ K} \gg T \quad \left(\text{درقت این شرط استفاده از این رابطه برقرار است} \right)$$

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

$$\bar{h}_e \approx 0 \quad \sqrt{\frac{D_0}{hc}} = 7870.94 \text{ mm}^{-1}, \quad \bar{h}_{chem} = -N_2 O_0 = -91574 \frac{kJ}{kmol}$$

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

$\frac{1}{2} N_2 \rightarrow N$ در صورتی که 0.5 مول N_2 داشته باشیم باید N تبدیل و سوخت
در صورتی که از طریق دانه احتراق عمل کنیم

$$\Delta H_{298} = 6197 - \frac{1}{2} (-932898) = +472646 \frac{kJ}{N_2, 1 kmol}$$

این برصای احتراق می‌دهد:

$$\Delta h_{298} = 1(\bar{h}_{f,N} + \Delta \bar{h}_N) - \frac{1}{2}(\bar{h}_{f,N_2} + \Delta \bar{h}_{N_2}) \Rightarrow \Delta h_{298} = \bar{h}_{f,N} = 472646 \frac{kJ}{kmol_N}$$

با معادله با مقدار آمده در جدول و بین بر تفاوت حاصل می‌گردد.

✓ درصفت بعد از فراهم photon gas را بررسی کنیم: در این حالت خاصیت $\alpha = 0$ یعنی $e^\alpha \approx 1$
از آنجایی که این حالت در $\alpha = 0, \beta = 0$ و $\mu = 0$ است.

تفسیر را به عنوان ذرات فوتون در نظر می‌گیریم. دل‌خواهی کمترین برصای فوتون می‌دهیم. تمام مسیرهای فوتون در هر دو جهت تفاوت دارند.
در اینجا $\bar{h}_{f,N}$ \bar{h}_{f,N_2} برقرار نیست یعنی در $\alpha = 0$ و $\beta = 0$ $\langle e^\alpha \rangle$ و $\langle \beta \epsilon_j \rangle$ را نداریم.
در اینجا برای ذرات فوتون این ϵ_j است که این اولین قدم انتخاب statistic است.

$$W = \frac{N!}{\prod_j (g_j + N_j)!} \prod_j g_j^{N_j}!$$

بهرین روش، Bose-Einstein است. در این صورت: ابتدا باید حالت MP را در نظر آورده:

این از دیدهای مهم $U = \sum_j N_j \epsilon_j$ است و می‌توانیم $N = \sum_j N_j$ را در نظر بگیریم. در اینجا N ثابت دارد ولی در اینجا N_j می‌تواند تغییر کند.
اگر فرض کنیم که ذرات فوتون $\epsilon_j = h\nu_j$ دارند. یک ذره با این انرژی همان است که به یک فوتون ϵ_j می‌گویند. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ است.
انرژی را به داخل اتاق می‌دهیم و می‌توانیم $\epsilon_j = h\nu_j$ را در نظر بگیریم. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ است. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ است.
می‌توانیم $\epsilon_j = h\nu_j$ را در نظر بگیریم. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ است. در اینجا $\epsilon_j = h\nu_j$ است.

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

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

Subject:

Year:

Month:

Date:

20

با دقت نظر بیشتر کنید: $dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0$ (توجه: این است چون جمع ثابت است) و جایگذاری

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

اولین معادله را برای N_j می بنویسیم و β را به توانهای بدلت می آوریم که این معادله منجر شود

تعداد ذرات در هر حالت $N_j = 1$ است.

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

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

توزیع بولتزمن ذرات فوتون

روابط بدلت آمده برای $\mu = 0$ و $\beta = \frac{1}{k_B T}$ بر حسب z در اینجا به همان صورت صادق است پس قدم بعدی بدلت آوردن ترازهای انرژی است.

در ضمن در اینجا هم $\beta = \frac{1}{k_B T}$ است:

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

برای ذرات فوتون رابطه پلانک داریم $\epsilon = h\nu$

ذرات با مقدار از هم مستقل اند پس می توان معادله را در زیر را مانند حالت طازیه آن در نظر گرفت:

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

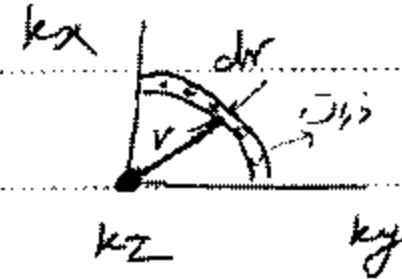
برای حالتی که باید شرایط مرزی را بدلت آورد

با توجه به موجی بودن برداری درون آنها صلب باید بر داشته باشیم $\psi = 0$ در $x=0, l$ و $y=0, l$ و $z=0, l$ (نکته: طول موج است)

$$\omega_x = \frac{k_x}{2l} \quad \omega_y = \frac{k_y}{2l} \quad \omega_z = \frac{k_z}{2l}$$

بعد از این مختصات k_x, k_y, k_z را می توانیم برآورد کنیم

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



با دقت نظر بیشتر می بینیم که معادله $\psi = 0$ در $x=0, l$ و $y=0, l$ و $z=0, l$ در این صورت:

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

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{8} (4\pi r^2) dr$$

توجه: حجم لایه λ در هر یک از جهات k_x, k_y, k_z و تابع λ

(به دنبال دیده برای Degeneracy ذرات هستیم)

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{cr}{2l} \rightarrow r = \frac{2l\nu}{c} \rightarrow \text{حجم لایه} = \frac{1}{8} (4\pi) \left(\frac{2l\nu}{c} \right)^2 \left(\frac{2l}{c} \right) d\nu$$

چرا به دنبال حجم لایه هستیم؟

تعداد انرژی در این لایه یک مقدار مشخص است، چون فرکانس مشخص دارد پس تعداد ذرات که در این لایه اند، بیانگر Degeneracy است.

توجه: تعدادی ذره که مقدار انرژی معینی را دارند با هم ϵ_j این رابطه می تواند مقدار g_j را بدست دهد. رابطه ای است.

در موج g_j معنی؟ داریم g_j یعنی g_j باید رابطه بین ν و g_j در g_j ضرب می کنیم.

$$g_\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$$

با پذیرفتن این مطلب:

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

یعنی در فوتون هم ϵ وابسته به شرایط مرزی است به طوری که $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2l} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$ است پس $dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0$ باید می شود.

با جانمایی تعداد و در رابطه در ...

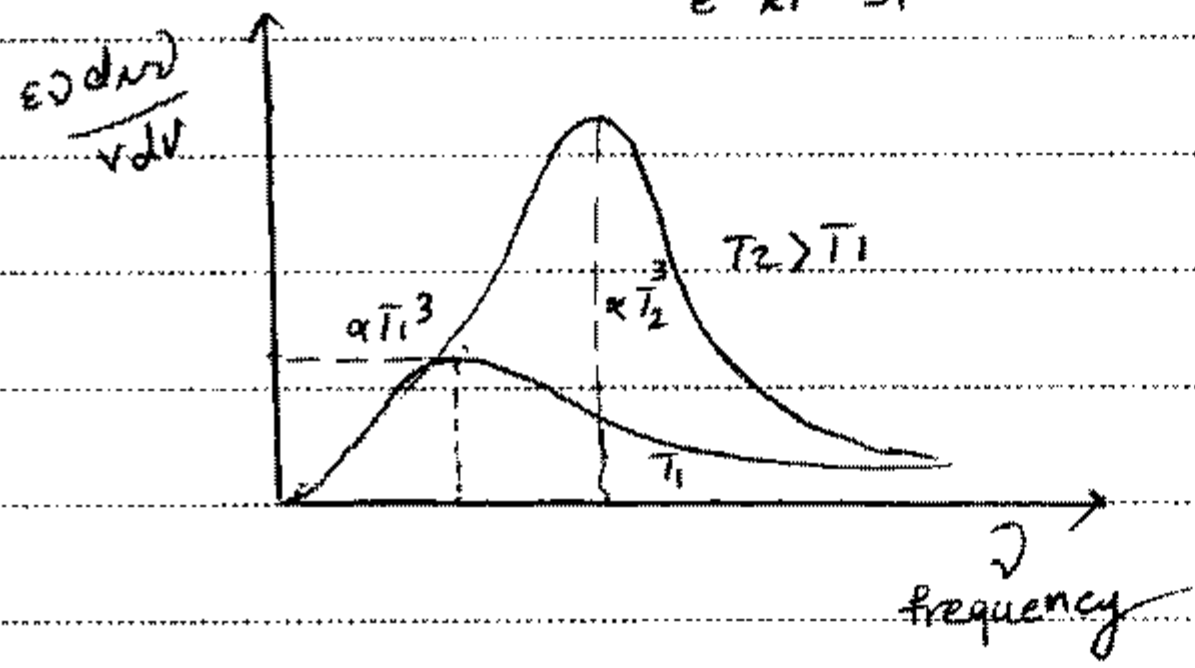
$$dN(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

تعداد ذرات در یک باند فرکانسی

از این

$$\frac{\epsilon_0 dN(\nu)}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

این رابطه شروع می شود از خواص است: ν^3 در رابطه انرژی فوتون $h\nu$ Planck's distribution



با رسم رابطه انرژی فوتون بر حسب فرکانس: $h\nu$ (height $\propto T^3$)
 تفاوت مقادیر با توان سوم است. (معمولاً در دماهای بالا تفاوت کمتری دیده می شود)

در دو حالت در توان رابطه Planck's distribution را می توان تقریب زد:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT} \rightarrow \frac{\epsilon_0 dN(\nu)}{V} = \frac{8R\nu^2 kT}{c^3} d\nu$$

1. در این صورت: $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ Rayleigh jeans distribution

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx e^{\frac{h\nu}{kT}} \rightarrow \frac{\epsilon_0 dN(\nu)}{V} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

2. در این صورت: $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ Wien's formula

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty \left(\frac{\epsilon_0 dN(\nu)}{V} \right) h\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \frac{8\pi^5}{15} \frac{(kT)^4}{(hc)^3}$$

با استرالی می توانی این رابطه فرکانسی را ...
 در این رابطه T^4 در توان است. با جایگزینی در رابطه می توانیم ...
 حتی فریب استخوان فوتون را هم می توان از این رابطه بدست آورد.

$$S = k \ln W_{mp} = -k \left(g \ln g + \sum_j \ln (1 + e^{\frac{E_j}{kT}}) \right) + \frac{U}{T}$$

برای ترتیب توان برای ذرات اتروپی تعریف کرد:

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

electron gas

این بر روی حالتی توان بر روی سایر ذرات مانند استرون هم در نظر گرفت: $e-g$ در Fermi-Dirac غالب است.

Subject:

Year:

Month:

Date:

(2)

در این جلسه مرور بر قوانین ترمودینامیک داشته و سپس بحث انرژی مطلق می شود.
در حالت تعادل معادلات معادله بسیار معادلات اضافه می شود.

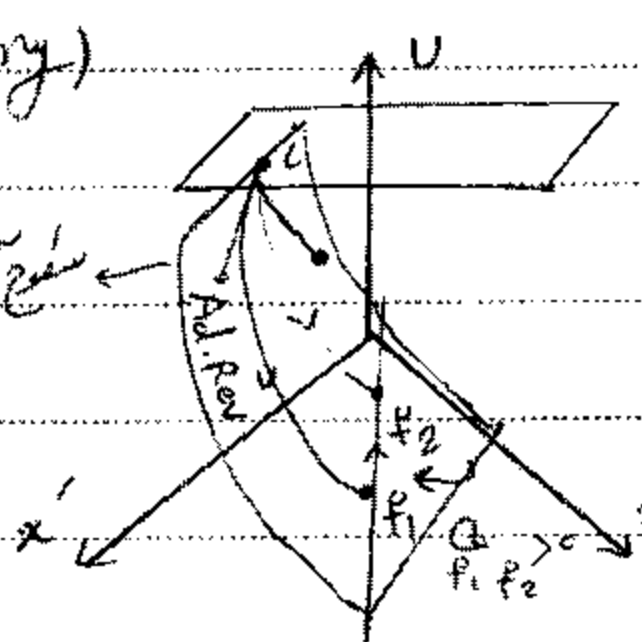
بحث انرژی بسیار مهم است، چون به حالت تعادل می رود و به عنوان بالانس انرژی
برای حالت تعادل ترمودینامیک کامل ترین کاری را انجام کرده. برای صورت است:

Existence of Rev. Ad. surfaces

فقط انرژی می شود به نوعی معیار و تغییر مکان بحریم یافته، هم بود.

حالت دو انرژی بحریم یافته و 2 سطح بحریم یافته در نظر می گیریم: x, x'

(Caratheodory)



در صورتی که از نقطه P_1 به نقطه P_2 بر روی سطح پذیرنده P_1, P_2 می توان
در حالت درجه اول نقطه P_1, P_2 نقاط پیدا کرد که امکان از نقطه P_1 باید

گردد. آری باید بر سطح پذیرنده P_1, P_2 حاد رسید. ثابت
برای اثبات این قضیه خطی عدد در نظر گرفته و تقارن بین P_1, P_2 در نظر می گیریم:

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

فرض می کنیم که بتوان از P_1 به P_2 با یک فرایند Ad. Rev رفت. در این صورت باید

توان در جهت عکس هم همین فرایند رفت.

چرخه $P_1 - P_2 - P_1$ و $P_1 - P_2 - P_1$ هیچ قانونی را از قوانین ترمودینامیک نقض نمی کند:

از $P_1 - P_2$ هیچ کاری صورت نمی گیرد و فقط انتقال حرارت مثبت داریم چون $dU > 0$ پس $Q_{P_1, P_2} > 0$
فرایند $P_2 - P_1$ انتقال حرارت نداریم، به همین صورت از $P_2 - P_1$ هم انتقال حرارت نداریم. (چون این فرایند درجه اول است)

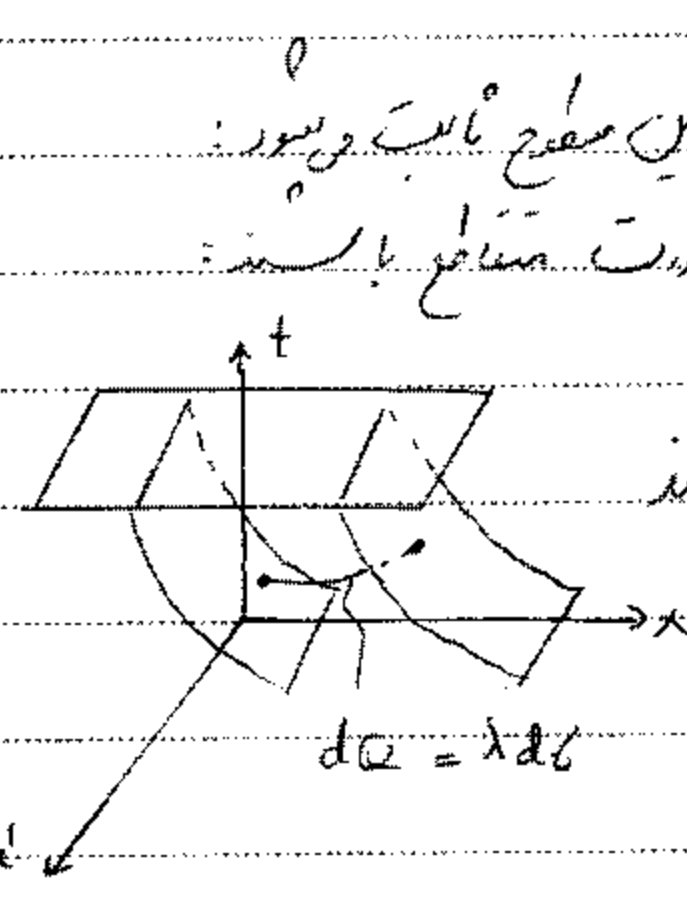
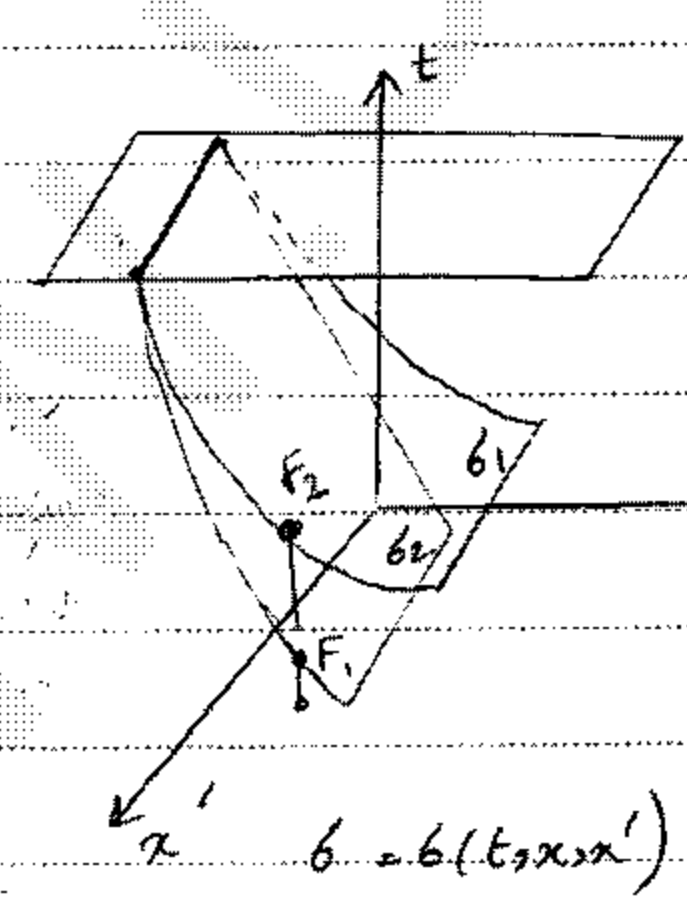
بر این ترتیب در این چرخه مقدار Q_{P_1, P_2} داریم:

$$\oint dQ = \oint dW > 0$$

تغایر منبسط حرارت کردن و کار مثبت دارد ←
قانون اول طبقین پلانک را نقض نمی کند چون نمی توان گفت منبسط حرارت مثبت است پس برهن انجام شده ندارد است. یعنی

$P_2 - P_1$ نمی تواند Ad. Rev باشد یا به عبارتی $P_2 - P_1$ نمی تواند Ad. Rev باشد.

متغیر تفاوت بسیاری هم وجود دارد که از آن تفاوت به صورت Ad. Rev باشد: در حالتی که خطی مادی از سطح نشان دارد
به این سطح، سطح آری باید بر سطح پذیرنده می شود.



حالتی که در این سطح ثابت می شود:
این سطح نمی تواند به صورت متقاطع باشد:

این سطح همواره به صورت موازی ماند

$$dQ = \lambda dx$$

$$b = b(t, x, x')$$

Subject:

Year:

Month:

Date: ()

مقیاس تولیدی را تغییر ندهیم و درایم:

$$dQ = dU + Ydx$$

$$dQ = 0$$

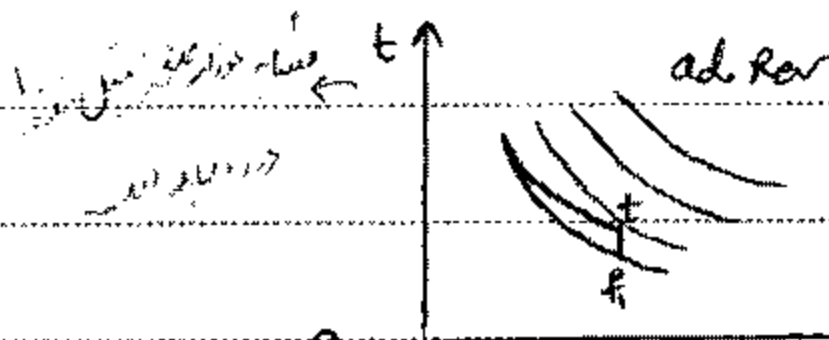
$$U = U(t, x)$$

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

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

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

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



در صورتی که درایم $t = r$ را تغییر ندهیم، فرآیندهای صورتی موازی هستند. اگر با ثابت شدن مقدار t مقدار x را تغییر دهیم، مقدار $ad. Rev$ افزایش می‌یابد. بنابراین، با افزایش x در طول منحنی $ad. Rev$ ، مقدار $ad. Rev$ افزایش می‌یابد. این مقدار را می‌توانیم به عنوان $ad. Rev$ در نظر بگیریم.

حال می‌خواهیم با برده این مقیاس را محاسبه کنیم. در مورد $ad. Rev$ در نظر بگیریم:

(I)

مقیاس تولیدی را تغییر ندهیم و درایم $t = r$ را تغییر ندهیم. در این حالت، مقدار $ad. Rev$ افزایش می‌یابد. این مقدار را می‌توانیم به عنوان $ad. Rev$ در نظر بگیریم.

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

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

با تغییر b در حالی که x و x' ثابت باشند:

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

مقیاس (b, x, x') را تغییر ندهیم:

یعنی $dx = 0$ و $dx' = 0$ و $db = 0$ در این صورت، $dQ = 0$ است. این حالت را می‌توانیم به عنوان $ad. Rev$ در نظر بگیریم.

فرض کنیم $db = 0$ و $dx = 0$ و $dx' = 0$ در این صورت، $dQ = 0$ است. این حالت را می‌توانیم به عنوان $ad. Rev$ در نظر بگیریم.

فرض کنیم $db = 0$ و $dx = 0$ و $dx' = 0$ در این صورت، $dQ = 0$ است. این حالت را می‌توانیم به عنوان $ad. Rev$ در نظر بگیریم.

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

$$dQ = \lambda db$$

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right)_{x, x'}$$

در این حالت، $dQ = \lambda db$ است.

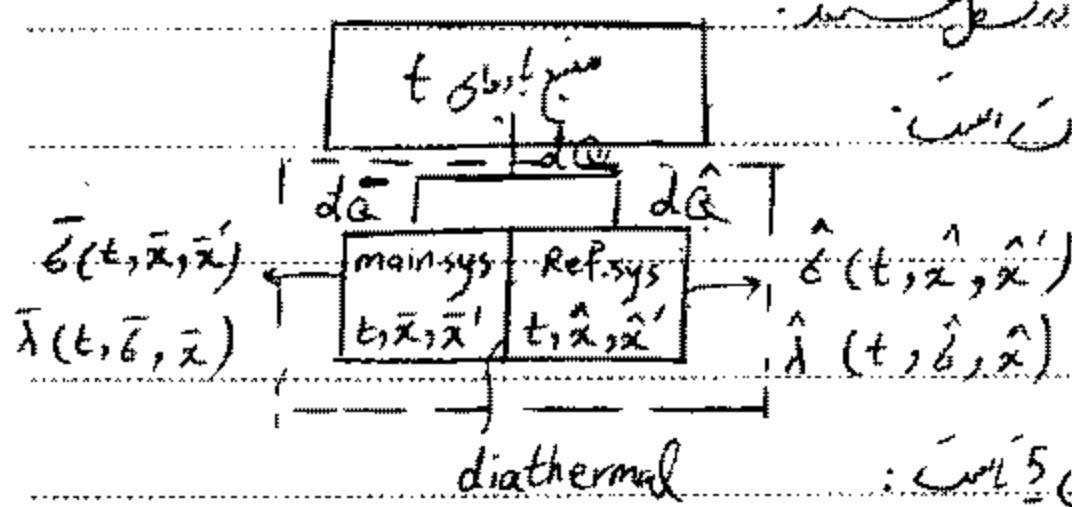
در این حالت، $dQ = \lambda db$ است.

در این حالت، $dQ = \lambda db$ است.

$$\lambda = f(t, b, x, x')$$

✓ حال شفته تیرمیل ۱ توسط می شود:

یک حالت حاصل در نظر می گیریم: سیستم مستقل از یک منبع بارها t در دریا با دو زیر سیستم است هر کدام نیز زیر سیستم \hat{a} و \bar{a} در نیروی عمودیت یافته و خصوصیات به صورت نشان داده شد در شکل هستند.



دماها چند می شود و این خصوصیات \bar{a} و \hat{a} آن ها متفاوت است این \bar{a} و \hat{a} متعادلی است

سیستمی مشاهده کنیم نشان داده شده به صورت برکت است یعنی زیر سیستم دارد:

و خواهم مشخصات اصلی این سیستم را در نظر بگیرم:

این سیستم ۵ شفته مستقل از هم دارد: $(\bar{a}, \hat{a}, t, \bar{x}, \bar{a}, \hat{x}, \hat{a})$ که تابعی از این ۵ است:

$$(1) d\bar{a} = \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial t}\right) dt + \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial \bar{x}}\right) d\bar{x} + \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial \bar{a}}\right) d\bar{a} + \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial \hat{x}}\right) d\hat{x} + \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial \hat{a}}\right) d\hat{a}$$

(دقت کنیم که می توانیم \bar{a} را از توان \hat{a} در حساب \bar{a} و t بیان نمود و در این صورت \bar{a} تابعی از $t, \bar{x}, \bar{a}, \hat{x}, \hat{a}$ می شود)

$$\bar{a} = \bar{a}(t, \bar{x}, \bar{a}, \hat{x}, \hat{a})$$

از طرفی می دانیم که $d\bar{a} = d\hat{a}$ و این در نظر گرفتن $d\bar{a} = \lambda d\bar{a} + \hat{\lambda} d\hat{a}$ در این صورت:

$$d\bar{a} = \lambda d\bar{a} + \hat{\lambda} d\hat{a} \rightarrow \lambda d\bar{a} = \lambda d\bar{a} + \hat{\lambda} d\hat{a} \rightarrow (2) d\bar{a} = \left(\frac{\lambda}{\lambda}\right) d\bar{a} + \left(\frac{\hat{\lambda}}{\lambda}\right) d\hat{a}$$

این از دو سیر \bar{a} که حاصل شد: (1) و (2)

$$\frac{\partial \bar{a}}{\partial t} = 0, \frac{\partial \bar{a}}{\partial \bar{x}} = 0, \frac{\partial \bar{a}}{\partial \bar{a}} = 0$$

با معاینه این در رابطه می توان به این نتیجه رسید:

یا به عبارتی \bar{a} به $t, \bar{x}, \bar{a}, \hat{x}, \hat{a}$ وابسته نیست بلکه فقط تابعی از \hat{a} و \bar{a} است.

حال در اینجا تا مقنی داریم:

اگر \bar{a} بخواند تابعی از \hat{a} و \bar{a} باشد در این صورت $\frac{\partial \bar{a}}{\partial \hat{a}} = \frac{\lambda}{\lambda}$ و $\frac{\partial \bar{a}}{\partial \bar{a}} = \frac{\hat{\lambda}}{\lambda}$ هم فقط تابعی از \hat{a} و \bar{a} باشد.

به عبارتی:

\bar{a} تابعی از \bar{a} است یعنی $d\bar{a} = f(\bar{a}) d\bar{a}$ بین $d\bar{a}$ یک اینترنشنل قابل است در صورتی که در این مورد است.

در واقع \bar{a} به \bar{a} وابسته هست ولی نه فقط وابسته به \bar{a} بلکه با سایرهای دیگر هم وابسته است.

در صورتی که \bar{a} و \hat{a} تابعی از دما هم در نظر گرفت:

در واقع داریم می نویسیم که \bar{a} خود تابعی از دما است ولی نسبت \bar{a} ها فقط به \bar{a} و \hat{a} است که وابسته است به \bar{a} و \hat{a} خاصیت خاصیت دما برای \bar{a} ها لیسان باشد یعنی:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= Q(t) P(\bar{a}) \\ \hat{\lambda} &= Q(t) P(\hat{a}) \Rightarrow \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} = \frac{\hat{\lambda}}{\lambda} \Rightarrow f(\bar{a}, \hat{a}) \\ \lambda &= Q(t) g(\hat{a}, \bar{a}) \end{aligned}$$

Subject:

Year:

Month:

Date: ()

موتوان تغییر رفت:

حالت قبل رییم که $dQ = \lambda dL$, $dQ = \Theta(t) F(b)$, در نتیجه موتوان رفت که $dQ = \Theta(t) F(b) db$ یا به عبارتی

$$\frac{dQ}{\Theta(t)} = F(b) db$$

این ترمودینامیک در این صورت حاصل شد: کلون رفت که باید تابع یونیورسالی بود و با تغییر رفت، ساده ترین تابع همان ریاست (T) کلون تغییر بندی مساحتی که در واقع بردار است و تغییر قیمت بند کارخاست را پذیرفت.

ط $kT = \Phi(t)$ (ک ضریب ثابت) با قرار دادن $\Phi(t)$ از این رابطه:

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

بنابراین موتوان رفت را احتمالاً $\frac{dQ}{T}$ با خاصیت ترمودینامیک است، چون در این حالت است. نام این خاصیت انترپی شد: $ds = \frac{dQ}{T}$ که با افزایش برکت پذیر است.

در حالت قبل به اصطلاح نوشتن قانون اول نوشتیم: $dQ = du + v dx + p dx$ که در واقع کار را به صورت $p dx$ نوشتیم یعنی در واقع از طرف برکت پذیر است که در این حالت آمده.

در این ترتیب با پذیرها ریاضی توانستیم تغییرات انترپی را در یک فرایند برکت پذیر بدست آوریم.

$$\int ds = \int \frac{dQ}{T} \rightarrow \int \frac{dQ}{T} = 0$$

حال اگر استدلال ردی یک مسیر بسته را در نظر بگیریم: در صورتی که فرایند برکت پذیر باشد، پس هم اصلش می شود: (برکت پذیر) همیشه تولید انترپی در فرایند ds برابر با صفر است پذیر می شود. با نوشتن استدلال ابتدای ردی رابطه بدست آمده:

$$\left(ds \right) \frac{\delta Q}{T}$$

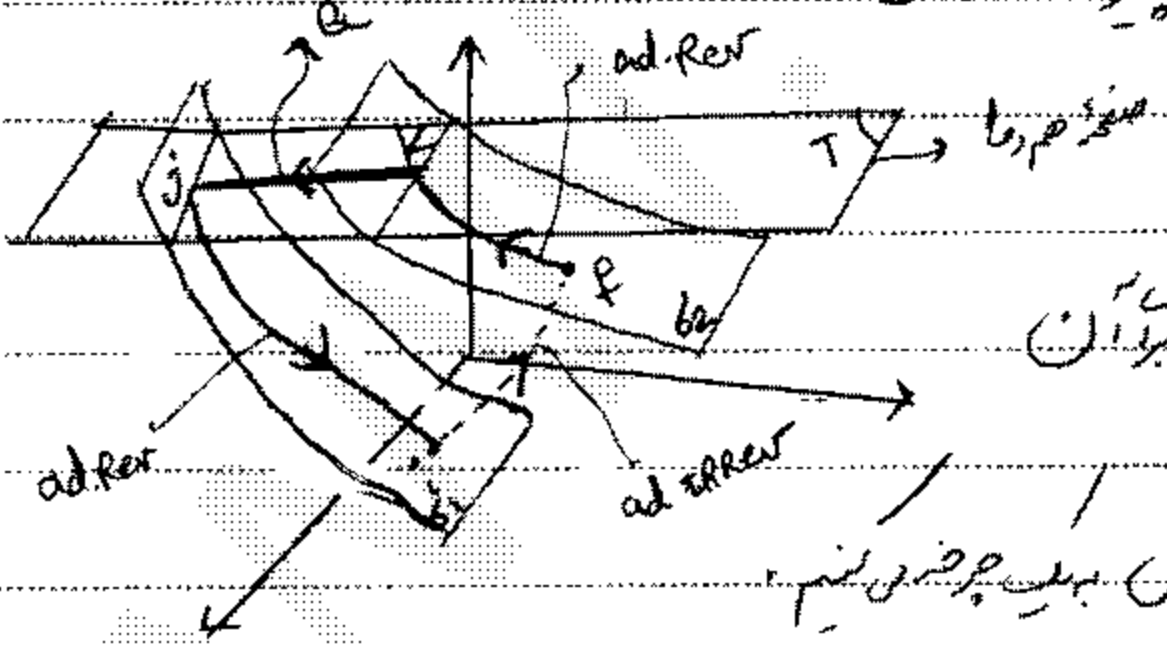
$$\int ds > \int \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

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

در ترمودینامیک طلا یک برود یک چرخه بازگشت پذیر این مطلب (نامعادله لایوین) را نشان دادیم.

II

این از نظرات هم در ترمودینامیک: اصل افزایش انترپی $\sum \delta S \geq 0$ یعنی مجموعه تغییرات انترپی یک فرایند محیط اطرافش که در واقع یک دنیا می شود و در این فرایند است. در حالت فرایندهای واقعی $\sum \delta S > 0$ است و در حالت ایده آل و برکت پذیر $\sum \delta S = 0$ است.



می خواهم با نگاه جدید این مطلب را اثبات کنیم: با در نظر گرفتن دو حالتی که در این فرایند پذیر: فرایند برکت پذیر را باید راسین در صورتی که هم اصل افزایش را بدانیم.

برای این فرایند: با در نظر گرفتن یک فرایند از دستم که فرایند مذکور با فرایندهای اجزای بیکی جزئی کنیم.

$$sp - si = \delta S > 0 \text{ است چون } Ad, IRREV$$

پرفضا حاصل شده فرآیند برکت پذیرد 1 برکت ناپذیر دارد 2 در نتیجه داریم:

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

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

بر این ترتیب:

$$S_p = S_i \Rightarrow \text{باید ثابت شود در صورت است}$$

$$S_k = S_j \Rightarrow \text{...}$$

فرآیند هم در واقعاً انتقال حرارتی با محیط دارد. در اصل با نوشتن قانون اول ترمودینامیک:

$$\oint dQ = \oint dW$$

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

برای اینکه بیان طویل بیانات را مختصر کنند باید حتماً یک شرط داشته باشند: Q من و در نتیجه جهت انتقال حرارت به صورت نشان داده شده در شکل است.

$$Q = T (S_j - S_k) < 0 \quad \text{بر این ترتیب داریم}$$

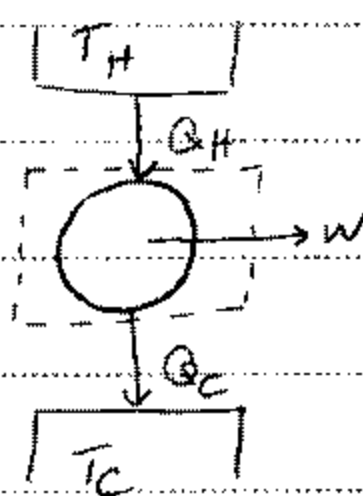
$$S_k - S_j > 0 \quad \text{یا عبارتی } S_p - S_i > 0 \quad \text{در نتیجه به نتیجه مطلوب رسیدیم یعنی } \Delta S_{net} > 0 \quad \text{یعنی}$$

تغییرات اتروپی در فرآیند فرود تراز صورت می‌گیرد. در اصل آرایش است و فقط تغییرات اتروپی فرآیند است و اتروپی محیط پس اثبات فعلی کامل به نظر نمی‌رسد.

(III)

لازمی دیگر از مسائل مورد بررسی در این روش: یک سیل ترمودینامیکی در بین دو منبع با دما ثابت کار می‌کند:

می‌خواهیم از اصل افزایش اتروپی بدست آوریم که: مقدار ΔS به چه صورت است: فرآیندها را در نظر گرفته و تغییرات S را بر روی محیط و فرآیندها بررسی می‌کنیم:



تغییرات اتروپی در سیل عبارت است از:

$$\frac{Q_H}{T_H} \leftarrow \text{منبع گرم} \leftarrow \text{حرارت کم می‌شود}$$

$$\frac{Q_C}{T_C} \leftarrow \text{منبع سرد} \leftarrow \text{حرارت اضافه می‌شود}$$

بر این ترتیب:

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

$$\oint dQ = \oint dW$$

$$Q_H - Q_C = W \rightarrow Q_C = Q_H - W$$

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

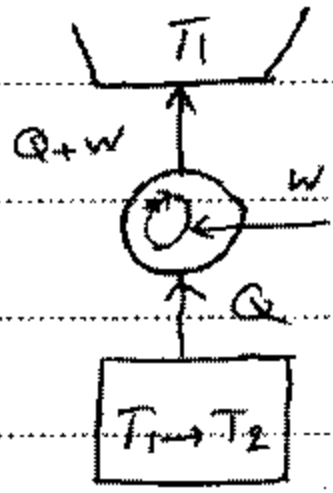
بر این ترتیب:

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

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

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

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

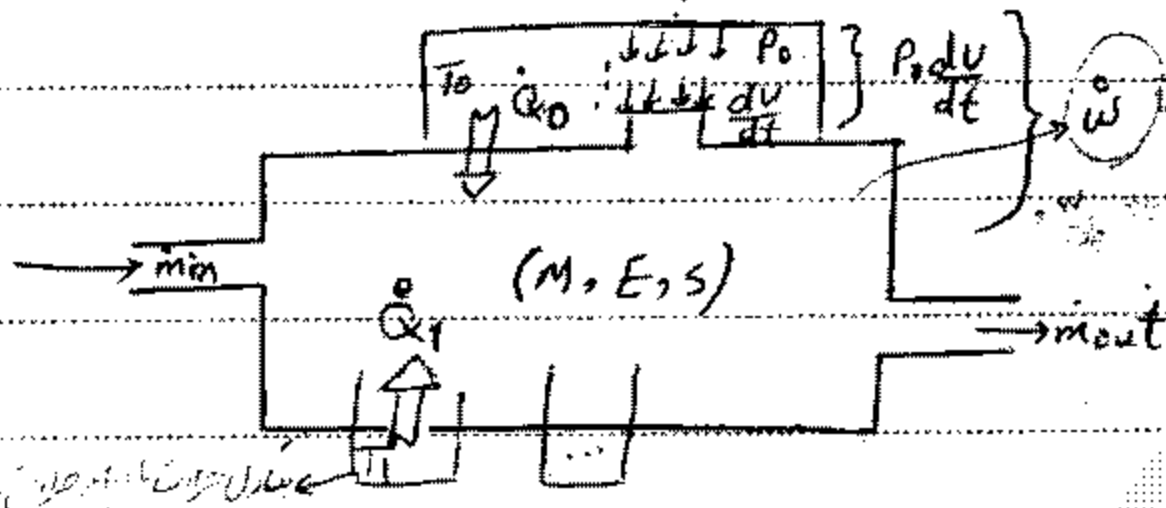


این مثال تغییر بیخالی است: $s_2 - s_1 = 0$ در حالت پایدار
 می خواهیم w_{min} کار مورب را برای دمای T_1 به T_2 را حاصل از کمترین انرژی بیخالی بدست آوریم:
 اصل افزایش انرژی: $\sum \dot{Q} \frac{1}{T} + \dot{w} = \dot{s}_{gen}$
 $\frac{Q+W}{T_1} + 0 = \dot{s}_{gen}$
 $\dot{s}_{gen} \geq 0$ تغییرات انرژی بیخالی در حالت بیخالی

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

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

Energy



در این حالت انرژی بیخالی است. در حالت پایدار $\frac{dE}{dt} = 0$ و $\frac{dU}{dt} = 0$
 در حالت پایدار $w = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}$
 در حالت پایدار $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$
 در حالت پایدار $\dot{E}_{in} = \dot{E}_{out}$
 در حالت پایدار $\dot{S}_{in} = \dot{S}_{out} + \dot{s}_{gen}$

$$\frac{dE}{dt} = \sum \dot{Q}_i - \dot{w} + \sum \dot{m}_i h_i^o - \sum \dot{m}_o h_o^o$$

$$h^o = h + \frac{v^2}{2} + gz$$

$$\dot{s}_{gen} = \frac{ds}{dt} - \sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum \dot{m}_o s_o + \sum \dot{m}_i s_i \geq 0$$

در حالت پایدار $\dot{E}_{in} = \dot{E}_{out}$ و $\dot{S}_{in} = \dot{S}_{out} + \dot{s}_{gen}$
 در حالت پایدار $\dot{w} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}$
 در حالت پایدار $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$

$$\dot{w}_{rev} = - \frac{d}{dt} \int (E - T_o S) + \sum \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i}\right) + \sum \dot{m}_i (h_i^o - T_o s_i) - \sum \dot{m}_o (h_o^o - T_o s_o) - T_o \dot{s}_{gen}$$

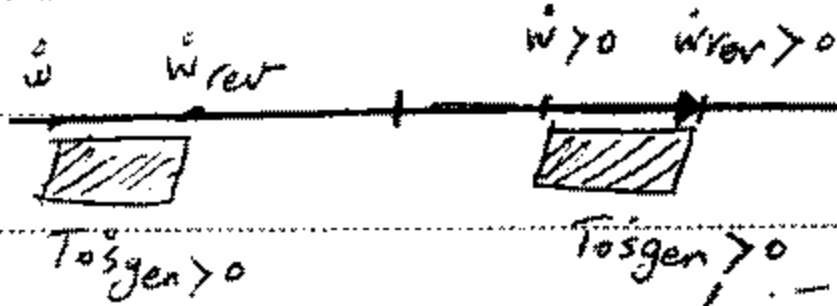
1. در حالت پایدار $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$
 در حالت پایدار $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$

$$\dot{w}_{rev} = - \frac{d}{dt} \int (E - T_o S) + \sum \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i}\right) + \sum \dot{m}_i (h_i^o - T_o s_i) - \sum \dot{m}_o (h_o^o - T_o s_o) - T_o \dot{s}_{gen}$$

2. از طرف دیگر $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$
 در حالت پایدار $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$

در حالت پایدار $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$
 در حالت پایدار $\dot{w}_{rev} = \dot{Q}_{in} - T_o \dot{s}_{gen}$

وقتی سیستم مولد کار کند: سمت راست شکل زیر و وقتی مصرف کننده کار کند: سمت چپ شکل زیر:



1- رابطه کار و دما در این حالت
2- رابطه دما و دما در این حالت
3- رابطه دما و دما در این حالت

✓ حال من خواهم بینم که در توان از چه مقدار از این طرف به سمت چپ می‌رود.

نخستین از آن طرف $P_0 \frac{dV}{dt}$ می‌شود که در واقع متقابل کار انجام می‌دهد است و جز نیازهایی نمی‌باشد.

کار و دما

$$\dot{E}_w = \dot{W} - P_0 \frac{dV}{dt}$$

در واقع روی این مقدار در توان حساب می‌کنیم.

(البته در صورتی که $P_0 \frac{dV}{dt}$ معنی این طرف را نشان می‌دهد و در واقع کار زیاد می‌شود)

$$\dot{E}_w = \frac{d}{dt} (E + P_0 V - T_0 S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h^o - T_0 S) + \sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S) - T_0 \dot{S}_{gen}$$

در تمام بعد زمان پیدا کردن انرژی از این رابطه می‌توانیم:

(6 آسان)

در رابطه \dot{E}_w است که از \dot{W}_{rev} این سوال مطرح شد. \dot{E}_w چقدر است P در این شکل داریم که در حالت ایده‌آل هم کل این کار مفید نیست. چون با محیط متقابل کار دارد این \dot{E}_w معرفی شد:

$$\dot{E}_{w,rev} = \dot{W}_{rev} - P_0 \frac{dV}{dt}$$

در حالت واقعی از $\dot{E}_{w,rev}$ به مقدار بیشتر انرژی می‌گیرد و در نهایت رابطه حاصل به این صورت شد:

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

به این ترتیب می‌توان 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 با مفهوم \dot{E}_w می‌توانیم این رابطه را بنویسیم:

$-\frac{d}{dt} (E + P_0 V - T_0 S)$: accumulation and nonflow energy

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

نکته: در دما صورت نظر آید. به هیچ وجه متقابل انرژی نداریم در حالتی که متقابل حرارت داریم. متقابل حرارتی ایجاد انرژی می‌کند که با محیط به غیر از T_0 باشد (کمتر یا بیشتر)

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

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

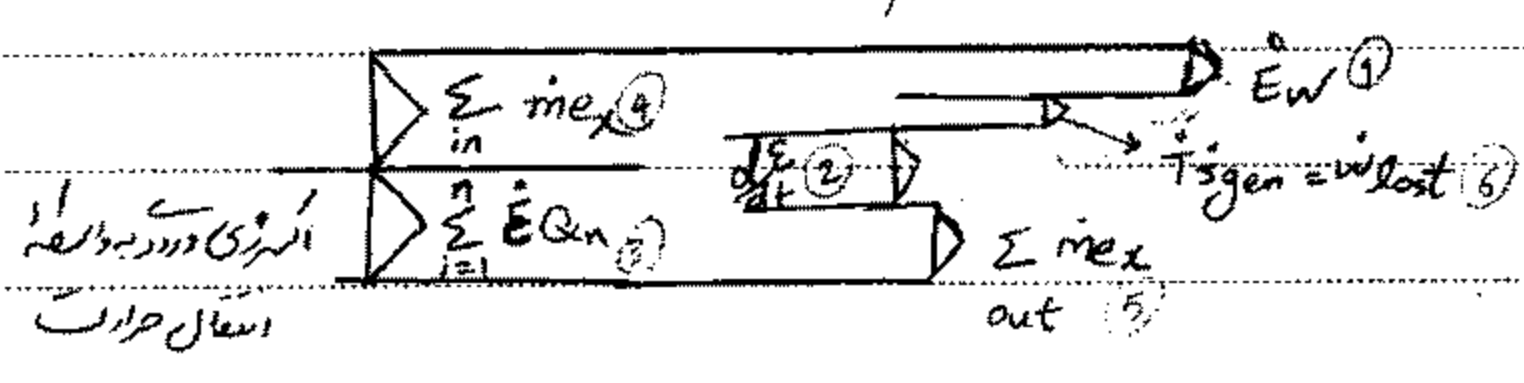
کتابد انجمن = انجمن الکتریکی

Subject: Year: Month: Date: ()

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

مقدار محدودی است که بین $T_0 \dot{s}_{gen}$ و \dot{w}_{lost} وجود دارد که عنوان Entropy minimization بین آنهاست
 به هر طریقی که در هر دو حالت عنوان Entropy minimization بین آنهاست \dot{s}_{gen} را باعث ارتقای عملکرد می شود

با فرض اینکه این سیستم به صورت زیر است:



در هر چه سیستم محدود پیدا کند یعنی $T_0 \dot{s}_{gen}$ یا همان \dot{w}_{lost} کمتر است

این رابطه را برای دستگاه های مختلف بررسی می کنیم:

یکی از این دستگاه ها چرخه های ترمودینامیکی است: cycle

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

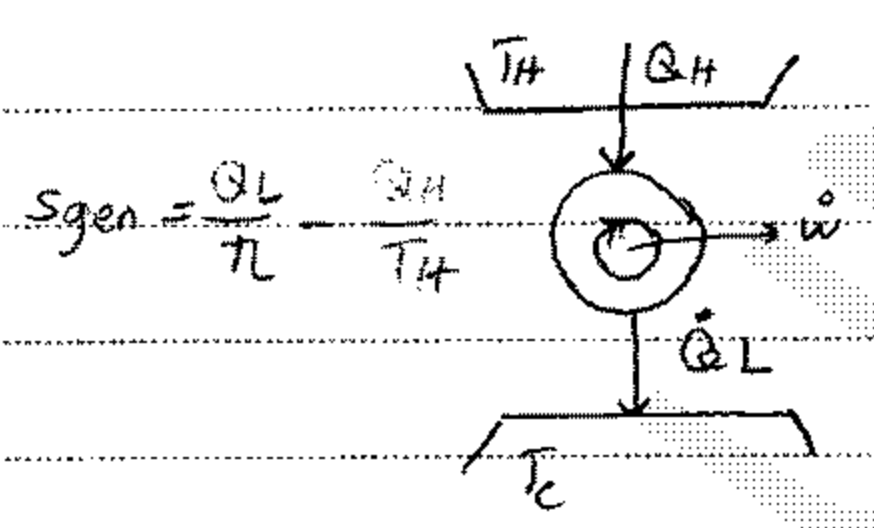
$$\dot{E}Q = \dot{Q} (1 - \frac{T_0}{T})$$

در هر چه حالتی که با یک منبع تبادل حرارت کند:

حال در مورد ماشین گرمایی: Heat engine

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

در واقع این ماشین داینامیک زیر را دارد:



$$\eta = \frac{\dot{w}_{net}}{\dot{Q}_H}$$

قبل از آنکه بتوانیم تعریف کنیم این صورت:

حال با نگاه جدید می توانیم رانندگی قانون دوم به این صورت تعریف کرد:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}w}{(\dot{E}w)_{rev}} = 1 - \frac{T_L \dot{s}_{gen}}{(\dot{E}w)_{rev}}$$

$$\eta_{II} = \frac{\dot{w}}{(\dot{E}w)_{rev}}$$

در رانندگی قبلی (مهمرین قانون اول بود) که آن 0 بود و سقف آن ماشین برکت پذیری بود پس در هیچ جا حال
 دنیا کار می کرد یعنی $(1 - \frac{T_L}{T_H})$

اما در رانندگی جدید حاصل از قانون دوم که آن 0 و سقف آن 1 است.

این به نظریه اول در رانندگی فعلی نسبت به قبلی نزدیک دارد، چون در رانندگی قبلی سقف رانندگی شناور بود یعنی وابسته به

Subject:

Year:

Month:

Date:

25

دماها انتخابی بود و این رانندگی جدید مقادیر مشخصی در فصل برای هدف و سقف آن در حدود دارد
این در رانندگی جزو باید یک در رانندگی 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 تحلیل کرد:

$$\eta_I = 0 \quad \text{درین صورت} \quad \eta_{II} = 0$$

$$\eta_I = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad \text{درین صورت} \quad \eta_{II} = 1$$

• خط رانندگی حاصل از قانون دوم درین مناسب ترین است و با max این بار مخالف بری می دهد.

Non Flow process

$$\dot{E}_w = A_2 - A_1 + \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i - T_0 \dot{S}_{gen}$$

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

مثلاً برای حرارت، جابجایی حرارت، data و جرم ثابت، با این تقاطع مرجع تعیین (1 atm, 25°C) در نظر می گیرند:

$$T_0 = 298 \text{ K}$$

$$P_0 = 0.101325 \text{ MPa} \rightarrow \dot{f} = a - a_0 = (e - e_0) - T_0 (s - s_0) + P_0 (v - v_0)$$

الترژی برداشت

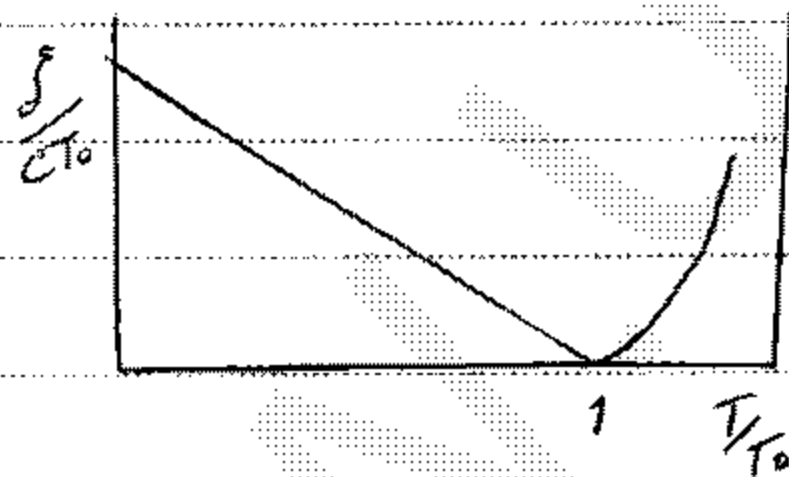
با توجه به این رابطه مقدار non flow energy مقادیر مشخصی و معادل می باشد:

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

یک حالت خاص در نظر می گیریم:

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

non flow exergy : $\dot{f} = c_p T_0 \left(\frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right)$



• پارم آن در یک نمودار:

نقطه هم این است که اگر $\frac{T}{T_0}$ کم تر از یک باشد یا بیشتر از یک باشد

non flow availability دارد یعنی مانده در دستر در صورت التری دارد

بین دو واقع دارد ارزش است ولی التری کمتر یعنی مانده طلا بین ارزش است.

flow exergy

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

b: flow availability ($\frac{kJ}{kg}$)

با بیان برین مرجع:

$$B: \text{flow availability} \rightarrow E_x = B - B_0 = \hat{H} - \hat{H}_0 - T_0 (S - S_0) : \text{flow exergy}$$

Subject:

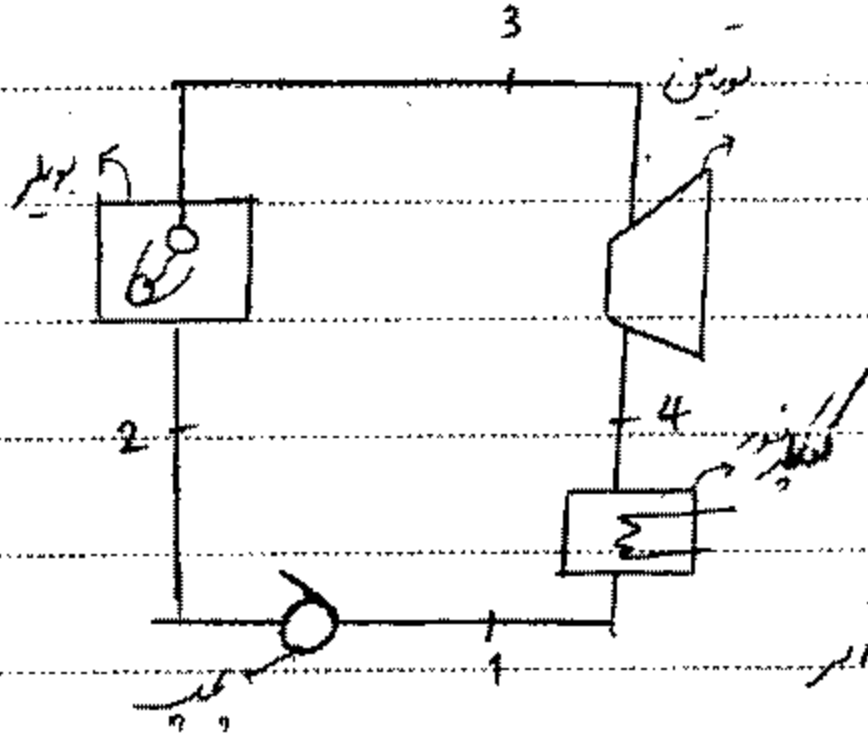
Year. Month. Date. ()

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

با مقیاس در رابطه کل:

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

حال این رابطه را در چند مورد خاص ساده کنیم:



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

باید تا حد امکان $T_0 \dot{S}_{gen}$ را کم کرد. در مورد توربین: اگر ایده آل باشد $\sum (\dot{E}Q)_i$ منفی است.

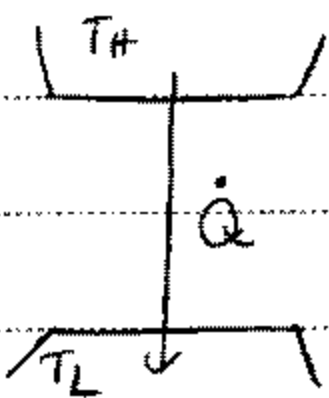
در مورد کندانسور: $\dot{E}Q$ داخل آن منفی است، $\dot{E}Q_{cool}$ هم منفی است، چون اگر مقدارها علامت مثبت قرار دهیم، طبق رابطه $\dot{E}Q$ آن منفی شود.

البته با همان معنی کندانسور همان اول هم $\dot{E}Q$ منفی داخل آن است بعد همین است $\dot{E}Q$ ناچیز داخل است. به این ترتیب رابطه بالا برای کندانسور به این صورت در می آید:

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

$$\dot{E}_w = \dot{E}Q_H - \dot{w}_{lost}, \quad \dot{E}_w = \dot{Q}_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)$$

رابطه کل هم به این شکل است: این رابطه را می توانیم به دست آوریم.



Heat transfer: هر دو در یک دما (در حالت ایده آل)

چسبیده با هم و چسبیده با هم T_H داریم و چون خواص انتقال حرارت بین آن ها صورت میگیرد:

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

هر قدر این دماها برتفاوت پیدا کند \dot{S}_{gen} بزرگتر دارد. حتی اگر جهت انتقال حرارت را عکس در نظر بگیریم، این رابطه هم چنان همان است.

* heat transfer augmentation / enhancement

در طیف مسائل مورد بررسی در انتقال حرارت معمولاً این دو حالت برقرار داریم:

** Thermal isolation

مثلاً در سبیل ها به دنبال تولید توربین ها منابع سرد داریم هستیم و یا

در عایق های حرارتی به دنبال کاهش انتقال حرارت و کم کردن \dot{Q} هستیم.

در هر دو حالت به دنبال entropy minimization هستیم.

10 (136)

✓ همین مسئله در مورد سیالات هم در مورد دارد: 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)

$$ds = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp \rightarrow$$

$$ds = m \int_{out}^{in} \left(\frac{v}{T} \right) dp$$

انتگرال گیری از out تا in

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

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

با انتگرال گیری از out تا in

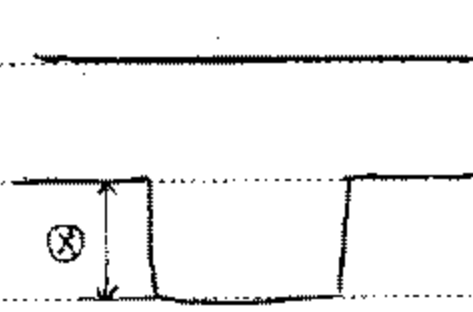
و این مورد incompressible liquid

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

حالتی که درجهت کاهش انتسار انجام شود در واقع در جهت

entropy minimization است. در واقع علاوه بر معادلات انرژی در قانون دوم، این معادله هم اضافه می شود.

* جریان در داخل cavity در نظر گرفته و باید رابطه را با قوانین انرژی و بیستیم حل کنیم. باید در حالت min بودن انرژی (برین انرژی)



در این حالت $T_{in} = T_{out}$ و $T_{in} = T_{out}$

$$dh = v dp + T ds$$

قوت انرژی در حین فرآیند دوباره پیدا می شود!

در این حالت در مورد روابط ترمودینامیکی معادله خاصی نیست می شود.

General Thermodynamic Relation

از یک خاصیت و دیگری این خاصیت ساخته می شود و آن این است که خاصیت به صورت یک دینامیک قابل است: $Z = Z(x, y)$ همیشه می توانست در مورد خاصیت در جرم باشد.

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \rightarrow dz = m dx + n dy$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_y$$

1. شرط همبستگی کامل: در وقت کنیم معادله خاصیت این خصوصیت را دارد که در معادله خاصیت دارد یعنی

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

Cycle Relation

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

$Z = Z(x, y)$ در این صورت

T	u	a
p	h	g
v	s	

ظرف 8 خاصیت مستقل داریم: در خاصیت فرعی c_p در خاصیت اصلی c_v

(این کسب بیشتر در مورد تابع همگونی و تابع بیس نسبت در وقت که می توانست در جرم در مورد تقابل مختص کنیم این نوع معادله را)

Subject:

Year: Month: Date: ()

اگر خواهم در مورد این رابطه ها مشتق گیری به صورت رابطه بالا بنویسم، بیجا نیست رابطه را بین این خاصیت ایجاب می شود
 از دو مشتق در رابطه عرض داریم: به غیر از سه خاصیت اول، بقیه خواص غیر قابل اندازه گیری هستند و عملاً آنرودی که به واسطه نوع
 اتم یا ذره و ... می تواند متنوع باشد و لذا باید برای اندازه گیری این خواص وجود ندارد.

لازم این ترتیب صرفاً اصل این است که بتوان خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ربط داد.

Simple compressible systems:
 ساده بر 2 مشتق گفته شده در این جاهای دیگری هم وجود دارد
 3 به هر طریقی 4 رابطه کلی در مورد خواص داریم که استاندارد است:

$$du = Tds - pdv$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = Tds + vdp$$

$$A = U - TS \Rightarrow dA = -SdT - pdv$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = -SdT + vdp$$

این روابط از قوانین ترمودینامیک حاصل شده اند که به عنوان مثال:

$$\delta Q = du + \delta w \rightarrow Tds = du + pdv$$

در ضمن درست است که مقدار رابطه بالا با توجه به جهت برداشت پذیری حاصل شده است ولی باید دقت داشت که تغییرات خواص در رابطه
 به فرآیند نیست و مقدارش بین دو نقطه معین است. (در ترمودینامیک تغییرات)
 تغییرات درجه حرارت و ...

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

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

این این روش هم می تواند روش دیگری در بدست آوردن روابط باشد
 ✓ بروی یک تک در رابطه بالایی توان روابط حاصل می شود و باید این صورت نوشت:

این روابط می تواند خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ربط دهد.

برای ایجاب این روابط از مربع BOM استفاده می شود:
 در این مربع فقط می توان جای قطر ها را عوض کرد به شکل معادل است
 همیشه مشتق جزئی اضلاع همگی نسبت به قطر برابر است.

مثلاً برای بدست آوردن رابطه گفته شده باید جای آ و S را عوض کرد:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

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

به مفاهیم فیزیکی این روابط هم باید دقت کرد: مثلاً تغییرات حجم ناشی از
 تغییرات دریا یا تغییرات فشار است (در مورد حاره خاص)

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

$$k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad \text{Adiabatic compressibility}$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{Isothermal compressibility}$$

همه مواردت فشار کاهش حجم پیدا می کنند پس منفی استاندارد 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 دیفرانسیل کامل بین α و k_T رابطه یافت:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial k_T}{\partial T}\right)_p$$

که توسط روابط 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 $\rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$ همان طور که

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}^{c_v} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = T \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

همان طور که برای h بدست آمد $\rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$

$$\overbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}^{c_p} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = T \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

که از طرفی می دانیم $c_p > c_v$ 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 نسبت به حالت فشار ثابت بزرگ تر است.

باستفاده از روش از روابط بدست آمده در دو ثابت:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T}\right)$$

$$\text{از روابط ماکسول:} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}\right)$$

در نتیجه توابع دیفرانسیل کامل باشد. ترتیب شدن تیری همین ندارد. این دو طرف رابطه بالا ستاد هستند:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

بر این ترتیب با داشتن رابطه بین p و T می توان تغییرات c_v را بدست آورد.

یعنی در واقع به هدف مورد نظر از روابط ماکسول خواص غیر قابل اندازه گیری به خواص قابل اندازه گیری بود. رسیدیم.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

(T, p)

(T, v)

(p, v)

(T, p)

(T, v)

(p, v)

(T, p)

(T, v)

(p, v)

(T, p)

(T, v)

(p, v)

(T, p)

(T, v)

(p, v)

که همین 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 به ترتیب $term$ ها نامناسب را با $term$ مناسب (درست)

خواص قابل اندازه گیری وجود دارد. جایگزین کردن روش مناسب استفاده از روابط ماکسول در برج BOM است.

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

$$P \quad S \quad \rightarrow \quad V \quad S$$

$$T \quad V \quad \rightarrow \quad T \quad P \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \rightarrow \text{جابجایی}$$

$$\left\{ ds = \frac{c_p dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dp \right\}$$

مسأله همین روش:

$$S = S(T, v) \rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv \rightarrow \text{روش بالا}$$

$$\left\{ ds = \frac{c_v dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \right\}$$

! وقت کنیم که طریقه روابط برای مواد خالص است.

$$\left\{ ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v dv \right\}$$

برای بدست آوردن اختلاف بین c_p و c_v :

$$\text{مسأله فرمولان روابط: } \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{1}{(c_p - c_v)} dv + \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{c_p - c_v} dp = dT \right]$$

از طرفی در صورتی که $T = T(v, p)$ در این صورت:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \rightarrow \text{مسأله فرمولان فریب}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{c_p - c_v} \rightarrow c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

از طرفی داریم: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \rightarrow c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

این فرمولان روابط را می توان از طریق فرمولان فریب بدست آورد.

در واقع می توان گفت که فقط در صورتی که $c_p = c_v$ است.

! در مورد آب: در دما 4°C : $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0$ در نتیجه $c_v = c_p$ در محدوده سرد Translation داریم.

X این به لحاظ ترمودینامیک آگاهی و از نظر ترمودینامیک چه اتفاقی می افتد که این حالت را در 4°C داریم PP.

لازمین: چرا ما در جرم نداریم که با افزایش دما فنرهای آن زیاد شود.

نتیجه: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ همیشه منفی است، T هم مثبت است پس $(c_p - c_v)$ همیشه مثبت است پس $c_p > c_v$ مگر شرایط خاصی که

در آن $c_p = c_v$ می شود. این شرایط در حالتی که $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0$ یا $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ رخ می دهد.

در حالتی که $dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$ و $dh = c_v dT + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T dv$ داریم. در این حالت $dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$ و $dh = c_v dT + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T dv$ را داریم.

روابط فریب: $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ و $\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$

$$T ds = dh - v dp \rightarrow T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{ از پاسول:}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

23y

$$\{ dh = c_p dT + [v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p] dp \}$$

رابطه ضرایب برای انرژی داخلی هم نوشته می شود:

$$\{ du = c_v dT + [T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p] dv \}$$

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v + \frac{p}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

از این روابط می توان استفاده های کرده و پارامترها دیگر را هم بدست آورد:

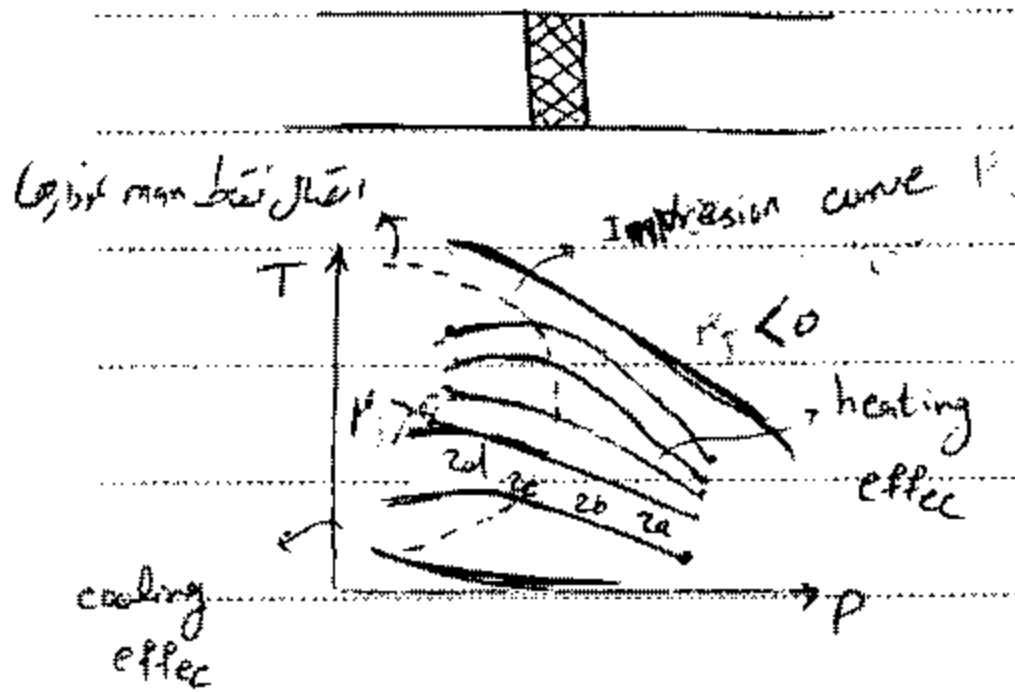
$$\rho_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \rightarrow dh = 0 \rightarrow$$

Joule Thomson coefficient $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{c_p} [T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v]$

$$\rho_j = \frac{1}{c_p} [T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v]$$

پارامتر جدول با همون یک پارامتر فرعی است:

که در خلاصه این پارامتر را بیشتر ببینیم:



عبور از ماده مایع از نقطه فشار زیاد را در جریان ایجاد می کند تا با نوشن مایع شدن اول:

$$h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2}$$

در فرآیند عبور از ماده با افزایش نیروی استیلا در دیاگرام T-P نشان دهیم:

می توان نقطه بیابانی را که ماده از آن عبور کرده مشخص است. نقطه می توان در آنجا که

در فرآیند های متعادل است به هم قرار داده 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
	g			

به معنی حاصل از اتصال نقطه max مشخص ها: Inversion curve

بر روی این منحنی $\rho_j = 0$ است. قبل از آن $\rho_j > 0$ است پس از آن $\rho_j < 0$ است.

یعنی قبل از آن cooling effect و پس از آن heating effect داریم.

در فرض فرض یک ماده خاص در دما و فشار تابع دما و فشار است. شرط تعادل این است که $g^a = g^b$ (بعد از است در مورد)

گ.ا.
تابع

$$dg = -s dT + v dp \quad g^a + dg^a = g^b + dg^b \rightarrow g^a = g^b \rightarrow$$

$$dg^a = dg^b \rightarrow -s^a dT + v^a dp = -s^b dT + v^b dp \rightarrow (s^b - s^a) = (v^b - v^a) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat}$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{s^b - s^a}{v^b - v^a} \rightarrow \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{sf_g}{vfg}$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{hfg}{T vfg}$$

می توان نشان داد که:

$$\frac{hfg}{T} = \frac{sf_g}{vfg}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

لغتم که در صورت آوردن روابط مورد نیاز روش ها معدوم و محدود دارد. یکی از این روش ها جدول بریجمن است. این جدول روابط را در شکل مستقیم پاره اول مرتبه اول بصورت برده شد.

نیجه و نه و نه می تواند یکی از خواص 8 گانه باشد:

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k}\right)_{x_j} \quad u \quad T \quad p \quad v \quad h \quad s \quad a \quad g$$

به این ترتیب تعداد کل مشتق ها می تواند 8! باشد:

$$\frac{8!}{8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 336$$

در این حالت 336 مشتق داریم.

حال اگر خواص تعداد کل روابط در این حالت را در نظر حساب کنیم:

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_k}\right)_{x_i} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\right)_{x_i}} \rightarrow \frac{1}{168}$$

168 = 3.2 * 10^7

که به طور کلی در این روابط به صورت $() () + () () = 0$ است.

این می بینیم که تعداد روابط محدود می تواند زیاد باشد و در این روابط مفید نیست. با استفاده از جدول Bridgeman با انتخاب متغیر انتخابی α :

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k}\right)_{x_j} = \frac{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_i}\right)_{x_j}}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_j}\right)_{x_i}} = \frac{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_j}\right)_{x_i}}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_i}\right)_{x_j}}$$

هدف اصلی Bridgeman table: روابط را محدود می نماید که خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ارتباط دهد.

اگر خواص تعداد مشتقات پاره اول را در این حالت بدست آوریم:

	T	p	v	u	h	s	a	g
$(\partial p)_T$	$(\partial T)_p$							
$(\partial u)_T$	$(\partial v)_p$							
$(\partial h)_T$								
$(\partial s)_T$								
$(\partial a)_T$								
$(\partial g)_T$								
$(\partial v)_T$								

در مجموع 56 تا

اگر تعدادی مساوی دارد:

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial \alpha_k}\right)_{x_k} = - \left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_j}\right)_{x_j}$$

تعداد به هفت می رسد یعنی $28 = \frac{56}{2}$

یعنی باید این روابط را اثبات کرد:

$$(\partial x_j)_{x_k} = - (\partial x_k)_{x_j}$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1}$$

است. رابطه بودای کتاب در اینم که:
 رابطه بودای این رابطه را بدست آوریم!!

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3} = - \left(\frac{\partial x_3}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1}$$

رابطه بودای این رابطه بدست آوریم که این رابطه بتواند برقرار باشد:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1}$$

طبق جدول Bridgeman:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3} = - \left(\frac{\partial x_3}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1}$$

طبق رابطه زیر برای متغیر x_1, x_2, x_3 :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_2}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha_3}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_1}\right)_{x_2} = -1 \rightarrow$$

$$\left[\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_2}\right)_{x_3}\right] \left[\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_1}\right] \left[\left(\frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_2}\right] = -1$$

اگر α_2 و α_3 را به نوبت بدست آوریم که در رابطه اول برقرار باشد در این صورت رابطه این در صورت:

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3}$$

یعنی این رابطه در تمام حالات برقرار است.

این جدول تعداد کل روابط را به 28 رسانده است. Bridgeman table: TABLE 2.1
 خواص غیر قابل اندازه گیری در سمت چپ این روابط است (∂u) و (∂v) و در سمت راست خواص قابل اندازه گیری آمده.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = ?$$

بالاستفاده از جدول بدست آوریم در رابطه بسیار ساده است. مثلا:

مانوشن رابطه زیر برای $\rightarrow -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T - P = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}$ از جدول Bridgeman: $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ در جدول نوشت

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

$$du = cvdT + [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P] dv$$

اگر فرض کنیم از جدول جدولی استفاده کنیم که همین رابطه بسیار سخت بدست آمد.

ماژیم باید تأکید کرد که Bridgeman بر اساس مرتبه اول است برای مشتقات پایه که براب با لاتر. جدول در دست ها دیگری هم هست.

Equation of state

معادلات حالت: $P = P(T, v)$ در عنوان معادله حالت شناخته می شود.

برداشتن معادله حالت قادر هستیم که خواص ترمودینامیکی را بدست آوریم. جدول این خواص را در کتاب خودتان ببینید.

Subject:

Year. Month. Date. ()

معادلات زیر حاصل شده است ولی تعریف نشده و چون بر مبنای نظری حاصل شده اند به عنوان مثال برای حالت آرومن معادله حالت برای ماده خالص بر مبنای ریاضی:

$$dA = -SdT - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

یعنی شرط آن این است که تابع همپوتنر (A) را داشته باشیم (از ترمودینامیک آداری)

تابع همپوتنر هم باید بر مبنای واقعیت باشد و در فصل قبلی ما برای گاز ایده آل بدست آوردیم که باید تمام انرژی پتانسیل واقعیت لحاظ شود در صورت آرومن A را به صورت تقص و واقعیت بدست آوردیم با استفاده از رابطه $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) = -P$ من بیان معادله حالت را بدست آوردیم.

این معادله استفاده از ترمودینامیک آداری است و در واقع در نقاط بحرانی که در آن معادله حالت را بدست آوردیم

$$P = P(T, V) \quad \text{نساری}$$

$$V = V(T, P) \quad \text{حجمی}$$

در اینجا باید دقت داشت که معادله حالت به دو صورت است

معادله van der waals به صورت نساری است: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

عاده حقیقی است، تعداد ذرات زیاد و لذا مسیر حرکت ذرات محدود می شود و در نتیجه حجم ذرات کمتر از حجم ظرف است و پس ضریب ثابت b را وارد کردیم

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

از طرف دیگر فرض کردیم که گاز حقیقی است به معنی این است که ذرات نیروی دافعه یا جاذبه نسبت به فاصله ذرات در حد دارد در واقع یکبار بدون لحاظ نیرو در نظر گرفتیم و یکبار با لحاظ نیرو در نظر گرفتیم این نیروها به همین تقسیم کردیم

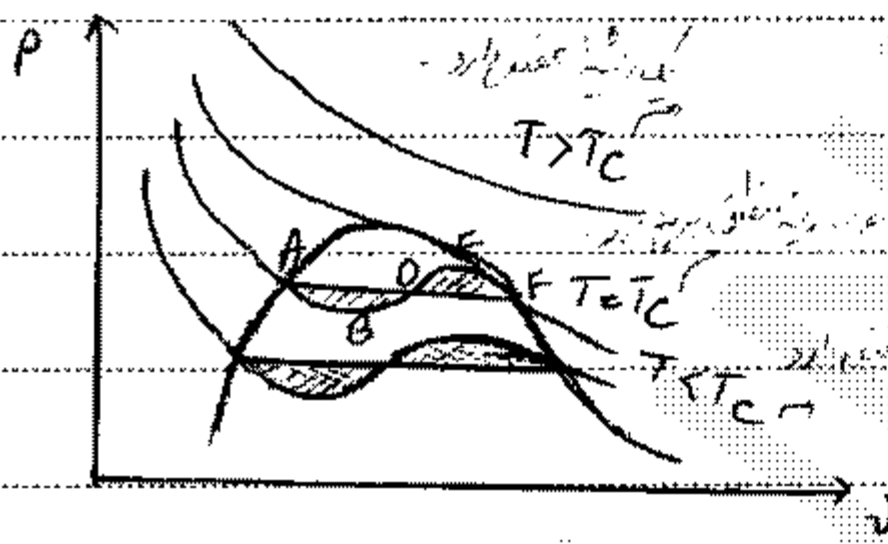
$$RT = (P + \frac{a}{V^2})(V-b)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

صورت هم این معادله در برخی حالات جواب دهنج می دهد این معادله را می توان به صورت زیر نوشت:

$$P^2V^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

با رسم این معادله در نمودار $P-V$ می توان نشان داد:



در جا یابین تراز C و A، انعطاف می رود که خط فشار ثابت ایجاد می شود ولی معادله این را نشان نمی دهد.

می توانیم خودمان این خط فشار ثابت را رسم کنیم با در نظر گرفتن نقاط A و B و C و D و E و F.

$$g_A = g_F$$

بین A و F ناصیه اشباع داریم که با فرض تقابل ترمودینامیک باید $g_A = g_F$ باشد

$$dg = -SdT + VdP$$

با در نظر گرفتن تعریف g

$$dg = VdP$$

در ناصیه اشباع ثابت است و در این صورت:

$$\int_A^F dg = \int_A^F VdP \rightarrow g_F - g_A = \int_A^F VdP = 0$$

با انتگرال گیری:

مساحت قسمت های هاشور خنده باید برابر باشد که در ناصیه اشباع قرار دارند و با در نظر گرفتن نقاط مینیمم اشباع حاصل می شود

می توان ضریب a و b را با استفاده از آزمایش بدست آورد.

ولی طلا با استفاده از روابط 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 منحنی:

از رابطه اول $\rightarrow \frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$

از رابطه دوم $\rightarrow \frac{-2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c-b} - \frac{a}{v_c^2}$$

یعنی باید دستگاه معادلات حاصل فرسود: با این روش نقطه عطف به عنوان نقطه بحرانی:

$$\begin{cases} a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = \frac{RT_c}{8 P_c} \end{cases}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad v_c = 3b$$

لا با ترتیب معادله واندر والس و $Pv = ZRT$ و با در نظر گرفتن ضرایب a, b, c حاصل:

$$Z^3 - \left(\frac{P_r}{8T_r} + 1\right)Z^2 + \left(\frac{27P_r}{64T_r^2}\right)Z - \frac{27P_r^2}{512T_r^3} = 0 \quad \text{for the critical corresponding state}$$

به این ترتیب Z می تواند یک حالت بحرانی بر خود بخورد چون

همچنین پارامتری که وابسته به نوع ماده باشد و وجود ندارد. به این حالت بحرانی دارد. البته در وقت بنیم $P_r = \frac{P}{P_c}$ و $T_r = \frac{T}{T_c}$ این معادله واندر والس می تواند به این شکل در یک معادله بحرانی بر حسب P_r و T_r می تواند وجود داشته باشد.

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$$

می دانیم که Z_c (یا ضرایب) معادله P_c و T_c و v_c بر حسب a, b و c می توان دید:

$$Z_c = \frac{3}{8}$$

یعنی به صورت ثابت است که $Z_c = \frac{3}{8}$ می تواند به صورت ثابت در تمام گازها باشد.

Richard Kwong

$$P = \frac{\bar{R}T}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{1/2}}$$

از توجه فرمایید بدست آمده

این معادله از معادلات Beti Bridgeman است که جدول مربوط به آب را داده است.

این معادله از معادلات Virial است که این امکان را می دهد که term ها در این معادله بر حسب P_r بر حسب شکل

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots\right)$$

بر حسب رتبه می توان هر چند جمله از این رابطه را استفاده کرد.

ضرایب A, B, C, D در این رابطه بستگی به خواص ماده (در واقع وابسته به دماست)

به عنوان مثال برای گاز ایده آل:

$$A = RT \rightarrow \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

این رابطه را می توان بر حسب حجم هم بیان کرد:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

می توان نشان داد که ضرایب A, B, C, D و 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 واندرالس 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 همی می خواند که بتواند با صحت dh را حساب کرد.

$$d(pv) = pdv + vdp$$

$$\left[\int_{p_0}^p v dp \right]_T = (pv - p_0 v_0) - \left[\int_{v_0}^v p dv \right]_T$$

همه مابقی مورد نظر در p_0 و v_0 در دمای T

این معادله حالت همی داریم

$$p, T, v \text{ (cyclic relation)}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$\int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = - \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$h - h_0 = \left[\int_{T_0}^T cpdT \right]_{p_0} + (pv - p_0 v_0) - \left\{ \int_{v_0}^v \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv \right\}_T$$

Generalized charts.

در مورد نمودارهای عمومی به ترمودینامیک، از بیان رابطه واندرالس شروع کنید:

$$pV = ZRT$$

$$Z^3 - \left(\frac{Pr}{8Tr} + 1 \right) Z^2 + \left(\frac{27Pr}{64 Tr^2} \right) Z - \frac{27Pr^2}{512 Tr^3} = 0$$

$$Z = Z(Tr, Pr), \quad Z_c = \frac{3}{8}$$

قاعده واندرالس

wander waals corresponding state

$$Z = Z(Tr, Pr, Z_c)$$

لذا به ترمودینامیک هر ماده ای یک بیایترام Z مربوط به خودش را دارد و این از این دو اعتبار رابطه $pV = ZRT$ و از این می آید. (چون در این صورت بجهت آنکه به سادگی تر مورد نیاز می آید تا آنکه به دنبال حالتی Z باشیم) ولی دیده شد که Z_c برای مختلف حدود 0.2 تا 0.3 است و بسیار نزدیک به یکدیگر است، لذا بیایترامهای عمومی برای چند مقدار حدود Z_c تهیه شده است. ماهر فاندای که دانسته باشیم، Z_c مربوط به آن رابطه

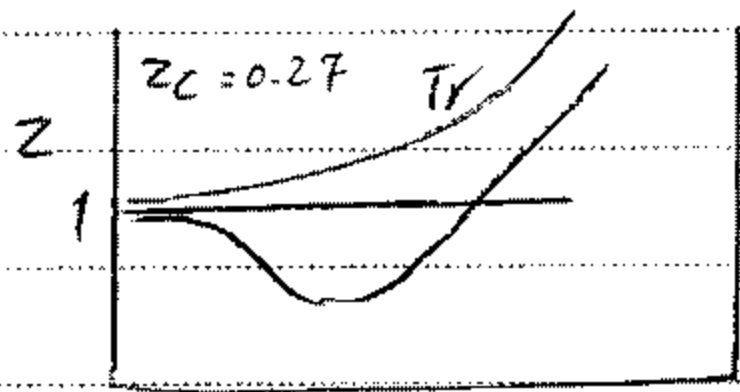
Subject:

Year:

Month:

Date: / / 31

گروه دوم به شما یک معادله برای ضریب تراکم داده شده است و بعد از آن نمودار استفاده می‌کنیم:



$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} P_r$$

لا روش دیگر (برحالی استفاده از ویلیامزهای عمومی) روش زیر است که روش از ویلیامزهای عمومی ضریب تراکم است:
 Pitzer curl method

$$Z = Z^0(T_r, P_r) + \omega Z^1(T_r, P_r)$$

ω : acentric factor

حالا ما استفاده از رابطه فوق می‌توانیم برای این را

$$(h^* - h)_{Tr} = \left[R T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d \ln(P_r) \right]_{Tr}$$

انحراف انتالپی یک گاز صاف در دمای آدنسار P_r در دمای T_r نسبت به گاز ایده‌آل در همان شرایط:

انحراف انتروپی از انتروپی گاز ایده‌آل

بر همین صورت برای انتروپی:

$$(s^* - s)_{Tr} = - \left[R \int_0^{P_r} (1 - Z) d \ln P_r \right]_{Tr} + \left(\frac{h^* - h}{T_r T_c} \right)_{Tr}$$

✓ شرایط نزدیک معادله حالت باید داشته باشد:

معادله حالت ← معادله این T و P

معادله واندر والس اغلب شرایط را به نفع ظاهر شد پیش بینی می‌کند (البته یعنی از شرایطی که نمی‌توانیم از آن استفاده کنیم)

1) $\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{RT} \right) = 1$ at any temperature

2) $\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{PV}{RT} \right) = 1$ at any pressure

$T \rightarrow \infty$ یعنی T نسبت به T_c خیلی بزرگ باشد.

Subject:

Year:

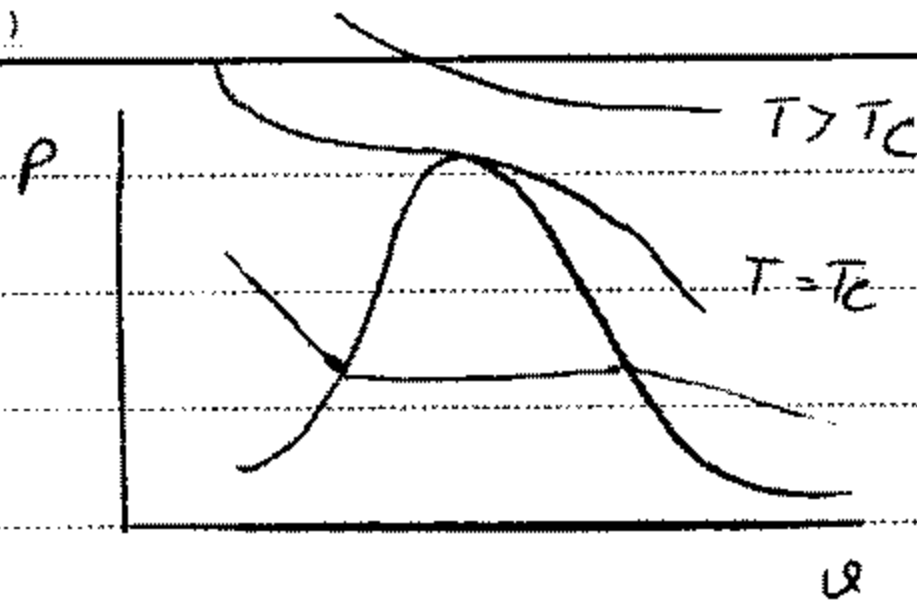
Month:

Date:

()

$$4) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$



$$5) \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V=V_c} = 0$$

رجوع شود به یادگزارم $P-T$ پیوست

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V_c} = 0 \text{ as } P \rightarrow 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V_c} = 0 \text{ as } P \rightarrow \infty$$

$$6) \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = 0$$

این نقطه Boyle Tem و مانند ثابت و حدود 2.5 برابر است

رجوع شود به یادگزارم $Z-P$ پیوست

$$7) \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = 0 : \text{ Fold back Temp.}$$

یعنی وقتی به $P \rightarrow 0$ ، ثابت فشار $Z-P$ با افزایش T از یک منحنی شروع می شود و بالا می رود تا به یک پیوستگی به Fold back Temp ($T_r \approx 5$) برسد. سپس بعد از آن دوباره یک کم می شود و به سمت یک خط $Z=1$ میل می کند. (در فشار $P \rightarrow 0$)

$$8) \text{ معادله حالت باستی برآورد Inversion curve را پیش بینی کند } (A = \text{const} \text{ مربوط به فریب اول یا سوم})$$

$$\mu_g = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = \frac{RT^2}{Pc_p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V = 0 \quad \text{یا} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = 0 \Rightarrow T_{\text{Inversion}} = \checkmark$$

می توان برض از شرایط را به طریق ریاضی در معادله حالتی در خواصیم پیوسته بدسیم ، و در نیمه اول باستی توجه کنیم

که بعد از نیمه فریب بدست آمدند ، باید این فریب بتواند نیمه شرایط را هم ارضا کند

Subject:

Year:

Month:

Date:

1327

تأطال simple system pure substance را بررسی نمودیم و حال به بررسی:

simple system multicomponent system

همه پردازیم، هم جهان سیستم ساده را به عنوان پیش فرض داریم، سیستم ساده یعنی سیستمی که به عاری از نیروها خارجی باشد

variable composition → برداشتهای شیمیایی بر روی درز

برای سیستمی خاصیت شد انرژی داخلی برای constant composition داریم: $U = U(S, V)$

ولی برای variable composition داریم: $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r)$

خواص تابع توزیع مولی اجزای ترکیب نیز خواص بود.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV \\ dU = T ds - p dV \end{array} \right.$$

برای حالت خاص

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} = -p \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{پتانسیل شیمیایی} \\ \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} \end{array}$$

mass transfer driving force بین پتانسیل شیمیایی است.

$$dU = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)}$$

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dH = T ds + V dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\text{تعریف جدید برای پتانسیل شیمیایی بدین صورت:} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j (j \neq i)}$$

Subject:

Year. Month. Date. ()

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dG = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

$$A = A(T, v, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dA = -s dT - p dv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

الفون برای یک مورد نشان می دهیم که تعاریف پتانسیل شیمیایی ارائه شده در فوق، هم با هم معادلند

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = d(U + pV - TS) \Rightarrow$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + p dV + v dp - T ds - s dT$$

$$dG = dH - T ds - p dv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + p dv + v dp - T ds - s dT$$

$$dU + d(pV - TS) = T ds - p dv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + d(pV - TS)$$

$$\underbrace{d(U + pV - TS)}_H$$

$$= v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

به همین ترتیب میتوان نشان داد که تعاریف دیگر μ_i هم با این تعریف معادلند.

< صفحه 33 وجود ندارد !! >

Subject:

Year:

Month:

Date:

34

در رابطه بدست آمده در جلسه قبل بر این مورد توافق بود

$$1) dU = Tds - pdv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j (j \neq i)}$$

$$2) dH = Tds + vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s, p, n_j (j \neq i)}$$

$$3) dA = -sdT - pdv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

$$4) dG = -sdT + vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

• در سمت راست که μ_i به ظاهر 4 تعریف دارد دل جانش در واقع یک تعریف است و میتوان از هر کدام به دیگری رسید

• در صورتی که شرط دینورسبیل کامل باشد این روابط بنویسیم تعداد زیادی رابطه حاصل میشود که همه روابط با اصول است چون

ع مولد تعداد زیادی رابطه است در این تعدادی از آن ها مطرح میشود:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n} = -\left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad \text{از رابطه 4 داریم:}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right)_{T, p, n_j (j \neq k)} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \rightarrow \text{خود متجانس تعداد زیاد رابطه است}$$

از رابطه 3 داریم:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{v, n} = -\left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial v}\right)_{T, n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_k}\right)_{T, v, n_j (j \neq k)} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

! هدف نهایی بدست آمدن فرمول غیر قابل اندازه گیری است مانند چند چیزی

تغییر ابعاد متغیرها

$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \dots, \lambda z_r)$$

در صورتی که تابع با متغیرهای توانی بتواند همزن باشد:

$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \dots, \lambda z_r) = \lambda^m f(z_1, z_2, \dots, z_r)$$

همزن بودن:

$$m f(z_1, z_2, \dots, z_r) = \sum_i z_i \left(\frac{\partial f}{\partial z_i}\right)_{z_j (j \neq i)} = \sum_i z_i \left(\frac{\partial f}{\partial z_i}\right)_{z_j (j \neq i)}$$

در این صورت:

این همزن است \rightarrow مثلا اگر μ_i با z_j در فرمول U هم برابر بود \rightarrow $U = U(s, v, n)$

این همزن داخلی را معرفی میکنیم:

(1) $U = U(s, v, n)$

در این صورت:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{v, n} s + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{s, n} v + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j (j \neq i)} n_i \rightarrow$$

$$U = Ts - pv + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

Subject:

Year. Month. Date. ()

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

$$G = U + pV - TS$$

درون انرژی

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i$$

درون انرژی و درون انرژی و درون انرژی

$$sdT - vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0$$

Gibbs Duhem equation

درون انرژی و درون انرژی و درون انرژی

$$T, p = cte \rightarrow \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0$$

(! در دهنه فایده ظاهر داشته باشیم $G = \mu n$ یا به عبارتی $\mu = \bar{g} = \frac{G}{n}$ و به عبارتی $\mu = \bar{g}$)

$\sum x_i = 1$, $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^r n_i}$ mole fraction

$$du = Tds - pdv + \sum_{i=2}^r \mu_i dx_i$$

$$x_1 + x_2 = 1, du = Tds - pdv + \sum_{i=2}^r \mu_i dx_i = Tds - pdv + \mu_2 dx_2$$

$$du = Tds - pdv + \mu_2 dx_2 + \mu_1 dx_1$$

$$du = Tds - pdv + (\mu_2 - \mu_1) dx_2$$

$$sdT - vdp + \sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0$$

(extensive) A, G, H خواص من A, G, H خواص من extensive

که حال می خواهیم مجموعه خواص را مورد بررسی قرار دهیم که دارای خاصیت زیر است:

این دسته از خواص را با این علامت نشان می دهیم: \bar{Y}_i partial molar property

$$Y = Y(T, p, n) \rightarrow dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T, n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$\left\{ dY_{T, p} = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i dn_i \right\}$$

$$dn_i = n_i d\lambda \rightarrow dY_{T, p} = Y d\lambda$$

$$Y d\lambda = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i n_i d\lambda \rightarrow Y = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i n_i$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(35)

از این رابطه برداشت می‌کنیم که در صورتی که این رابطه برقرار نباشد، سیستم از حالت تعادل خارج می‌شود.

$$dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\bar{y}_i$$

در صورتی که این رابطه برقرار نباشد، سیستم از حالت تعادل خارج می‌شود. حال اگر این رابطه برقرار باشد، $dy_{T,P} = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i$ و $\sum_{i=1}^r n_i d\bar{y}_i = 0$ است.

$$\left\{ \sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial \bar{y}_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j (j \neq k)} = 0 \right\}$$

این روابط را می‌توان بر حسب mole fraction هم نوشت:

$$y = \frac{Y}{\sum_{i=1}^r n_i} = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i x_i \rightarrow dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dx_i$$

$$y = y(T,P,n) \rightarrow \bar{y}_i = \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$y = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i n_i$$

$$dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i$$

$$\sum_{i=1}^r \bar{y}_i = 1 \rightarrow \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = 0$$

$$\sum_{i=1}^r x_i d\bar{y}_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \bar{y}_i}{\partial x_k} \right)_{T,P} = 0$$

حال می‌خواهیم بدانیم آیا یک خاصیت مشابه برقرار است:

اگر G_i تعریف شود به صورت $G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

حالت $G_i = P_i$ را می‌توان به صورت $G_i = P_i$ نوشت.

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$(4) \rightarrow P_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

قبلاً گفتیم برای این سیستم برقرار است:

extensive می‌توان این رابطه را نوشت:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{S}_i \rightarrow \bar{S}_i = - \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{V}_i \rightarrow \bar{V}_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_{T,n}$$

در صورتی که $P_i = P(T,P,n_1,n_2,\dots,n_r)$ در این صورت:

$$dH_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}} dn_k$$

$$dG_i = dH_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_k} \right)_{T,P} dn_k$$

این می‌تواند به صورت عام فرض extensive و PMP را برقرار کند!

$$dG_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP \rightarrow dG = -S dT + V dP$$

برای حالت ثابت:

2

$$G = H - TS$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \rightarrow$$

این خاصیت‌ها خواص extensive توسط PMP امکان پذیر است. $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$

(3)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \xrightarrow{\text{مشارک آن}} \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i - T \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T}\right)_P$$

حال شکل این است که partial molar property بر پایه طرد P

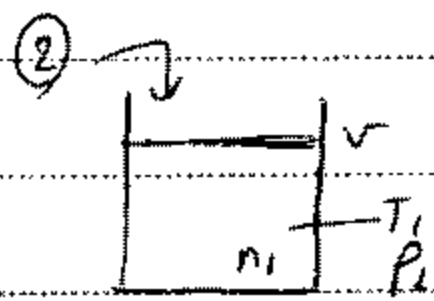
ابتدا مفهوم تغییر آن را در نظر بگیریم:

فرض کنید که ظرف داریم که در آن 1 مول از ماده 1 در آن قرار دارد: T و P.

ظرف درجه است و هم در هر لحظه قابل جدا شدن است:

یعنی ماده (2) را به ظرف اضافه کنیم چه می‌شود؟ (بین 2 دانش نداریم)

بسیار از خواص غیر قابل اندازه‌گیری هستند مانند G و A و H.

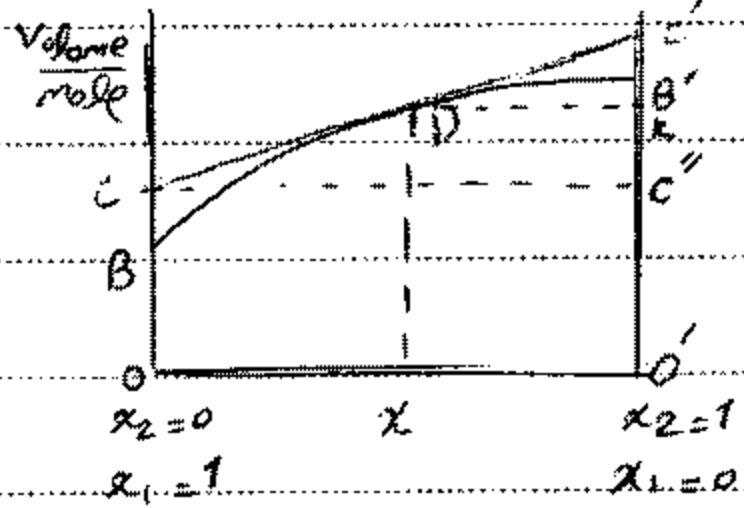


$$V = V(n_2)$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} \rightarrow V = \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i n_i$$

این استنتاج PMP در طول هم را مستقیماً بدست می‌دهد. سایر خواص را می‌توان بر مبنای این استنتاج بدست آورد.

در PMP



$$\text{length}(OC) = \bar{V}_1$$

$$\text{length}(OC') = \bar{V}_2$$

هم در موله خواص (2)

$$\text{length}(xO) = V$$

$$\text{length}(OB) = V_1^0$$

$$\text{length}(OB') = V_2^0$$

در هم:

از داده‌ها فقط استنتاج می‌کنیم:

$$y = \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i x_i \rightarrow V = (1-x_2)\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0 \xrightarrow{\text{مشارک آن}} (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P} = -\bar{V}_1 + (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} + \bar{V}_2 + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (4)$$

$$\bar{V}_1 = V - x_2 \left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

$$\bar{V}_2 = V + (1-x_2) \left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(36)

در رابطه با هر معادله معادل از نظر قیاسی در رسم:

$$\bar{v}_2 = OX + XO' \frac{CC''}{CC'} \rightarrow \frac{C'K}{CC''} = \frac{XO'}{CC''} \rightarrow \text{جایگزینی}$$

$$\bar{v}_2 = OX + C'K = C'O' \rightarrow \text{length } (O'C') = \bar{v}_2$$

تا به حال روابط را بر سیستم جذبی بدست آورده ایم.

در صورتی که ترکیبات ثابت باشد، اگر به جای خواص معمول، خواص PMP را قرار دهیم، روابط حسب نیازها ثابت بدست می آید.

(در بدست آوردن خواص extensive م. م. م. از $\sum_{i=1}^n \nu_i = 0$ استفاده کرد)

درست است که در روابط بدست آمد اما باز هم خواص را مستقیماً بدست آورده چون از طریق آزمایش ضعیفی از PMP ها را می توان بدست آورد.

حال می خواهیم رابطه دیگر برای سیستم این خواص داشته باشیم:

ابتدا باید روابط کاربردی را بدست آوریم:

برای سیستم خواص در نظر می گیریم، خواص باظمت Fugacity را می نویسیم:

$$dg = -sdT + vdp \xrightarrow{\text{در دما ثابت}} dg = vdp \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} dg_T = \int v dp = RT \ln(P) \quad \text{برای بدست آوردن}$$

قبلاً گفتیم که اساساً داشتن یک رابطه بین رابطه گاز ایده آل، برای یک گاز واقعی چه مفید است، درستی در صورتی که داریم:

اگر فشار و دما گاز حقیقی بخوانیم، روابط را استفاده کنیم، معنی آن همان بدست خواهد بود.

ولی اگر بتوانیم فشاری برای گاز حقیقی تعریف کنیم که بتواند آن را در رابطه گاز ایده آل همان تجربه را بدهد (مجموع گاز واقعی را بدهد)

می توان از رابطه بالا استفاده کرد، یعنی در این رابطه که در آنجا تعریف کردیم، همان تجربه را بدهد.

برای فشاری که از آن استفاده کردیم، همان تجربه را بدهد، در این آن هم در حالتی که در بار

$$dg_T = RT \ln(f)$$

برای بدست آوردن آن:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad \text{استرال تری از رابطه } dg_T \text{ بدست می آید} \quad g = g^* + RT \ln \left(\frac{f}{P^*} \right) \quad \left(\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \right)$$

$$\frac{G}{n} = g = h \rightarrow h = h^* + RT \ln \left(\frac{f}{P^*} \right) \quad \text{همین رابطه را می توان برای پتانسیل شیمیایی نوشت}$$

$$g - g^* = RT \ln \frac{f}{P^*} = \left[\int_{P^*}^P v dp \right]_T \quad \text{or} \quad RT \ln f = RT \ln P^* + \left[\int_{P^*}^P v dp \right]_T$$

$$RT \ln p = RT \ln P^* + \left[\int_{P^*}^P v dp \right]_T \quad \text{با فرض این رابطه برای گاز ایده آل}$$

$$RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \frac{P^*}{P} + \left[\int_{P^*}^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dp \right]_T \quad \text{با فرض این رابطه برای گاز ایده آل}$$

$$\lim_{P^* \rightarrow 0} \frac{P^*}{P} = 1 \quad \text{جایگزینی } dp = \frac{dP_r}{P_r} \text{ و } PV = ZRT \text{ و با داشتن خواص می توان بدست آورد}$$

با فرض این رابطه برای گاز ایده آل:

Subject:

Year: Month: Date: ()

$$\left(\ln \frac{P}{P_T} \right) = \left[\int_0^P (z-1) d \ln P_T \right]$$

این معادله بیانگر تغییر پتانسیل برای fugacity در دما و فشار است (در اینجا فرض شده که $P_T = P$ است).
 ولی این بیانگر اینست که با افزایش فشار، z از 1 دور می‌شود و $P_T = zP = 2RT$ بدست می‌آید. ولی خواص دیگر
 کاربرد بسیاری fugacity برای سیستم‌های چند جزئی است:

multi component

در دما و فشار استاندارد، $P = P^*$ و در این حالت $P_T = P^*$ است.

$$dG_i = dK_i = RT d \ln (P_i)$$

چون $\lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P_i}{P^*} = 1$ است، در حالت استاندارد، $P_i = P^*$ و $\ln \frac{P_i}{P^*} = 0$ است.

یعنی در حالت استاندارد، $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P^*} = 1$ است.

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^* + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^*} \right) \quad \text{or} \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^*} \right)$$

در دما و فشار استاندارد، $P = P^*$ و در این حالت $\bar{G}_i = \bar{G}_i^*$ است.

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = RT \ln \frac{f_i}{P^*} = \left[\int_{P^*}^P \frac{\bar{V}_i}{P} dP \right]$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P^*} = \frac{P^*}{P^*} = 1$$

$$\ln f_i = \ln (x_i P) + \int_0^P \left[\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dP$$

در این ترتیب رابطه پتانسیل در دما و فشار استاندارد، $P = P^*$ و در این حالت $\bar{G}_i = \bar{G}_i^*$ است.

$$d\bar{G}_i = dK_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$$

در دما و فشار استاندارد، $P = P^*$ و در این حالت $\bar{G}_i = \bar{G}_i^*$ است.

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial K_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \bar{G}_i^*}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{f_i}{P^*} + RT \left[\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln P_i^*}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$d\bar{G}_i = dK_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP \rightarrow \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i$$

$$R \ln \frac{f_i}{P^*} = \frac{\bar{G}_i}{T} - \frac{\bar{G}_i^*}{T}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(3*)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\bar{S}_i^* - \bar{S}_i = \frac{\bar{G}_i}{T} - \frac{\bar{G}_i^*}{T} + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P$$

باینوم بر رابطه ایس و در اینم

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

در این صورت:

$$\left\{ \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2} \right\} \text{ این رابطه دیتا بر حسب Fugacity در دسترس}$$

• علاوه بر این برای دیتا در دسترس از residual partial molar properties استفاده می شود. این مثال این موضوع را بیان می کند.

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} - \bar{V}_i$$

■ به عنوان مثال: برای گاز متان در فشارهای مختلف r_{PMP} در دسترس داریم:

P (psia)	\bar{V}_{CH_4}		
0	0.8	$\ln \frac{f_{CH_4}}{x_{CH_4}P} = \left[\int_0^P \left(\frac{\bar{V}_{CH_4}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dp \right]_T$	
200	0.752		
400	0.700	$= - \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_{CH_4}}{RT} \right) dp$	
600	0.651		
800	0.612	$\ln \left(\frac{f_{CH_4}}{x_{CH_4}P} \right) = 0.159$	
1000	0.582		
1250	0.557	$f_{CH_4} = 0.853 * 0.7 * 1500 \rightarrow$	$P = x_{CH_4}P$
1500	0.535	$f_{CH_4} = 896 \text{ psia}$	$= 0.7 * 1500 = 1050 \text{ psia}$

در واقع چون یک real mixture است فشاری برابر 896 psia دارد و در صورتی که این مثال بود $P = 1050 \text{ psia}$ بود.

تغییر $\ln f_i$ را می توانیم بر حسب Fugacity حساب کنیم. در این باره در متن آن PMP به دست می آید. پس با استفاده از رابطه $\ln f_i = \ln(x_i P) + \left\{ \int_0^P \left[\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dp \right\}_T$

این از روش های این است که محلول را ایده آل در نظر بگیریم (در صورتی که محلول را می توان ایده آل در نظر گرفت) محلول ایده آل بودن ساده را برای P می رهبر: $f_i = x_i P_i^0$ ملاحظه خاص \rightarrow ملاحظه خاص

$$\ln f_i = \ln(x_i P) + \left\{ \int_0^P \left[\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dp \right\}_T$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad \left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P} \right)_T = \frac{V_i^0}{RT} \rightarrow \text{با هم یکنواختی در دسترس}$$

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 ایده آل را در این رابطه قرار دهیم:

$$\{ \bar{V}_i = V_i^0 \}$$

اولین نتیجه:

حال باید خواص مخلوط ایده آل را دوست آوریم:

یکی از موارد مورد بررسی ΔH_{mixing} است: وقتی اجزای مخلوط برهم بین از اختلاط جمی خواهر داشت، در خواصیم نسیم برآیا این ΔV وجود دارد یا نه؟

$$V_{before\ mixing} = \sum_i n_i V_i^0$$

$$\Rightarrow \Delta V_{mixing} = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^0) = 0$$

$$V_{after\ mixing} = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

• این در موردیست که مخلوط ایده آل باشد، اختلاف جمی ایجاد نمی کند (قبل و بعد از اختلاط)

البته همیشه این طور نیست، مثلاً حل شدن عسل در مقداری آب: ΔV_{mixing} ای کار می شود. در ΔV_{mixing} وقتی منفی است، به معنای آنست که در دمای قابل ملاحظه نیاید.

• در مورد سایر خواص:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial T} \right)_P = \frac{h_i^{0*} - h_i^0}{RT^2}$$

$$\Delta H_{mixing} = 0$$

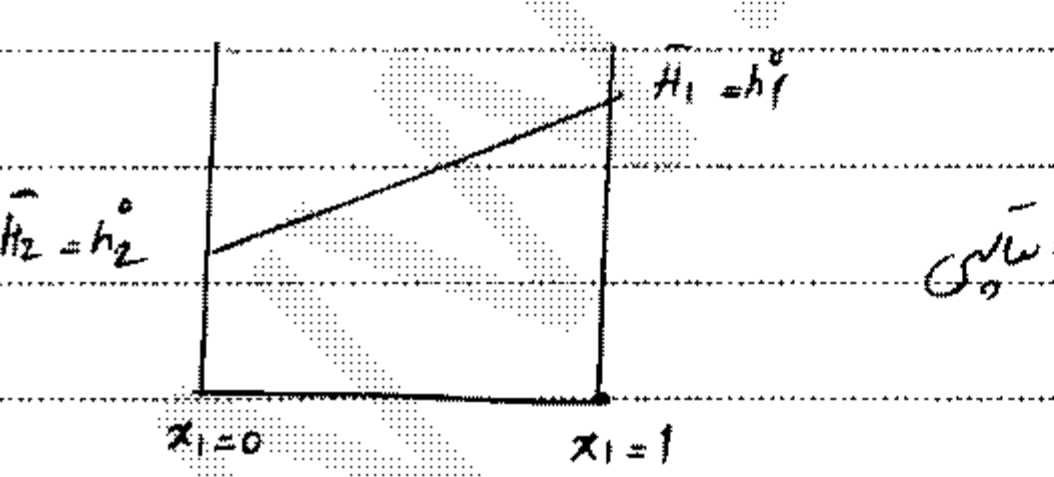
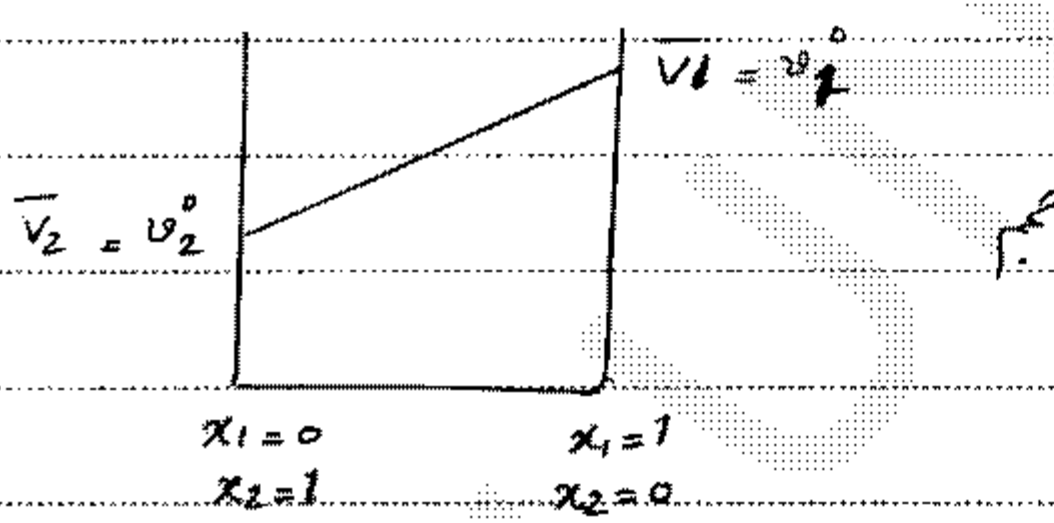
در موردیست که شرط را بر وجه با شرایط مورد بررسی این باشد، با هم بودن این رابطه داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln (f_i / p_i^0)}{\partial T} \right)_P = \frac{h_i^0 - \bar{H}_i}{RT}$$

با قرار دادن شرط مخلوط ایده آل:

$$f_i = x_i p_i^0 \rightarrow \bar{H}_i = h_i^0 \quad \Delta H_{mixing} = 0$$

اختلاط برود استاتیکی برای مخلوط ایده آل تاثيری ندارد.



$$Y = \sum n_i \bar{G}_i \quad , \quad y = \sum x_i \bar{G}_i \quad \} \quad Y = n y$$

• حال به بررسی اثر دبی مخلوط ایده آل می پردازیم:

تغییرات بین دو دینامیک

$$f_i = x_i f_i^0$$

$$\left[\frac{d\bar{G}_i}{T} \right] = [RT d \ln(f_i)] \quad \text{or} \quad d\bar{G}_i = RT d(\ln f_i^0 + \ln x_i)$$

(در حالت ایده آل)

$$d \ln f_i^0 = 0 \rightarrow [d\bar{G}_i = RT d \ln x_i] \rightarrow \text{تغییرات در دینامیک}$$

$$\int_{g_i}^{\bar{G}_i} d(\bar{G}_i) = RT \int_{x_i=1}^{x_i} d \ln(x_i) \rightarrow \bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln x_i$$

در دینامیک به یکنواختی در حالت ایده آل تغییرات در دینامیک:

$$f_i = f_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T s_i \quad : \quad \text{برای حالت ایده آل در داخل مخلوط}$$

$$g_i^0 = h_i - T s_i \quad : \quad \text{برای حالت خالص}$$

$$s_i - s_i^0 = \frac{\bar{H}_i - h_i^0}{T} - \frac{\bar{G}_i - g_i^0}{T}$$

تغییرات در دینامیک در حالت ایده آل:

$$\bar{s}_i - s_i^0 = -R \ln x_i \rightarrow s = \sum n_i \bar{s}_i = \sum n_i s_i^0 - R \sum n_i \ln x_i$$

$$\Delta s_{mixing} = \sum n_i (\bar{s}_i - s_i^0) = -\sum n_i R \ln x_i$$

این اختلاف باعث افزایش اثر دبی و سردی می شود. تغییرات در دینامیک در حالت ایده آل:

• حال در خواص نشان دهیم در مخلوط گازهای ایده آل (در دینامیک) (IGM: Ideal Gas mixture) و مخلوط ایده آل (ISM: Ideal solution mixture) چه تفاوتی با هم دارند. بر این منظور مثال حل کرده ایم از صورت فرض استفاده می شود.

مخلوط گازهای ایده آل (در دینامیک) (IGM: Ideal Gas mixture) و مخلوط ایده آل (ISM: Ideal solution mixture) چه تفاوتی با هم دارند. بر این منظور مثال حل کرده ایم از صورت فرض استفاده می شود.

مقدار حجم گاز داخل این مخزن را در دو حالت زیر بدست آورید:

الف) ISM
ب) IGM

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

$$\bar{V}_{CH_4} = \bar{V}_{CH_4}^0 \quad \text{و} \quad \bar{V}_{C_2H_4} = \bar{V}_{C_2H_4}^0$$

$$V = (n_{CH_4} \bar{V}_{CH_4}^0) + (n_{C_2H_4} \bar{V}_{C_2H_4}^0) \rightarrow$$

باید از دینامیک گاز ایده آل استفاده کرد. چون ماده حقیقی است. این از راه ها استفاده از معادله حالت می باشد.

Subject:

Year. Month. Date. ()

$$CH_4 \begin{cases} T_r = \frac{298.2}{191.7} = 1.56 \\ P_r = \frac{8.25}{4.64} = 1.78 \end{cases} \rightarrow Z_{CH_4} = 0.88 \rightarrow v_{CH_4}^0 = Z_{CH_4} RT_p = 0.2645 \frac{m^3}{kmol}$$

$$C_2H_4 \begin{cases} T_r = \frac{298.2}{282.4} = 1.06 \\ P_r = \frac{8.25}{5.12} = 1.61 \end{cases} \rightarrow Z_{C_2H_4} = 0.35 \rightarrow v_{C_2H_4}^0 = 0.1052 \frac{m^3}{kmol}$$

$$V = 0.75 (0.2645) + 0.25 (0.1052) = 0.2247 \frac{m^3}{kmol}$$

$$m = \frac{V}{v} = \frac{0.5 \times 19}{0.2247} = 42.3 \text{ kg} \quad (M_{mix} = \sum x_i m_i = 0.75 \times 16 + 0.25 \times 28 = 19)$$

(ب) با فرض IGM در صورتی که عملیات در دمای محیط انجام می‌دهیم:

$$P_{CH_4} = x_{CH_4} P = 6.188 \text{ MPa}$$

$$P_{C_2H_4} = x_{C_2H_4} P = 2.063 \text{ MPa}$$

$$m_{CH_4} = \frac{P_{CH_4} V}{RT} = 20 \text{ kg}$$

$$m_{C_2H_4} = \frac{P_{C_2H_4} V}{RT} = 11.67 \text{ kg}$$

$$m_p = 20 + 11.67 = 31.67 \text{ kg}$$

برای تهیه مدل IGM گازهای را پیش می‌زنند

مقدار واقعی به عمل ISM بسیار نزدیک تر است.

لازم است تا زمانی که با ISM قرارداد، تا به نتایج واقعی نزدیک تر باشد ولی پیش‌بینی‌ها برای عملیات (فقط) خواهد بود.
 دارد: بیشتر مبنای عملیات است که از روش‌ها مورد استفاده برای داده‌های حاصل در سیستم‌های چند فاز به استفاده می‌شود.
 مدل‌های از روش‌ها استفاده از مدارک حالت بود:

در ضرایب مدارک حالت استفاده شده برای خطوط کارایی است آوریم به وقت کنیم که خیلی خیلی عملی ندارد و صرفاً پیشنهاد است:

• linear combination: $k = \sum x_i k_i$ (مقدار در هر دو طرف و اندر دو طرف است)

• linear square root combination: $k = \left[\sum x_i k_i^2 \right]^{1/2}$ (مقدار در هر دو طرف و اندر دو طرف است)

• linear cube root combination: $k = \left[\sum x_i k_i^3 \right]^{1/3}$ (مقدار در هر دو طرف و اندر دو طرف است)

• leventy combination: $k = \frac{1}{4} \sum x_i k_i + \frac{3}{4} \left(\sum x_i k_i^{1/3} \right) \left(\sum x_i k_i^{2/3} \right)$ (مقدار در هر دو طرف و اندر دو طرف است)

این ترکیب در داده‌های واقعی زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق و کامل برده.

این ترکیب در داده‌های واقعی زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق و کامل برده.

این ترکیب در داده‌های واقعی زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق و کامل برده.

این ترکیب در داده‌های واقعی زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق و کامل برده.

این ترکیب در داده‌های واقعی زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق و کامل برده.

این ترکیب در داده‌های واقعی زیاد استفاده می‌شود.

Subject:

Year:

Month:

Date:

(37)

دوین دینامیک هم درجه بندی علمی زیاد ندارد ولی مورد استفاده است

1) $Z = \sum x_i z_i \rightarrow$

2) Kay's rule:

داده های جاری

همه مخلوط داشته باشیم یک دینامیک از یک سار جاری برای مخلوط است

$P_{em} = \sum x_i P_{ei}$, $T_{em} = \sum x_i T_{ei}$

تفاوت جاری

$P_r = \frac{P}{P_{em}}$

$T_r = \frac{T}{T_{em}}$

$[d\bar{G}_i = RT d \ln f_i]_T$

$\int_{G_A^\ominus}^{\bar{G}_A} d\bar{G}_A = RT \int_{f_A^\ominus}^{f_A} d \ln f_A$

$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{f_A}{f_A^\ominus} \right) = \bar{H}_A^\ominus - T S_A^\ominus - RT \ln x_A + RT \ln \left(\frac{f_A}{f_A^\ominus} \right)$

$\bar{S}_A^\ominus - S_A^\ominus = -R \ln x_A$, $\bar{H}_A^\ominus = h_A^\ominus$

$\bar{G}_A = h_A^\ominus - T S_A^\ominus + T S_A^\ominus - T S_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{f_A}{f_A^\ominus} \right) \rightarrow h_A^\ominus - T S_A^\ominus = g_A^\ominus \rightarrow$

$\bar{G}_A = g_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{f_A}{f_A^\ominus} \right)$, $\alpha = \frac{f_A}{f_A^\ominus}$ (activity)

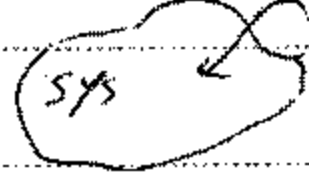
لا حال می خواهیم تعادل را محدود می قرار دهیم

تاکنون تعادل در چند مسائل پیش فرض ما بوده است ، حال می خواهیم بررسی کنیم که تعادل پس حاصل می شود یا نه

در واقع با معیارها تعادل:

راه ها زیاد هست ، خود اصل انرژی انتروپی ، یعنی در صورت تعادل و مجرب انرژی انتروپی کم شود

$dS_0 = \frac{-dQ}{T}$, $dS + dS_0 \geq 0$



Subject:

Year:

Month:

Date: ()

در دایره دایره: $ds = \frac{dq}{T} \geq 0$ یا به عبارتی $dq - Tds \leq 0$

حال باید دید در داخل سیستم چه اتفاق می افتد. dq در داخل سیستم تغییر می کند و در خارج با اعمال قانون اول این dq را بدست آورد (سیستم را نسبت به تعادل گرفته و در نتیجه کار pdv است):

1) $dq = dU + pdv \rightarrow \{dU + pdv - Tds \leq 0\}$

از دید ریاضی

از دید تعادل: وقتی جمع به بالا میزنیم می بینیم که در واقع ترسیم می شود: سیستم از تعادل خارج شده، حال میسر را باید به گونه ای برداریم که جمع این سه عبارت کمتر شود و تا در نهایت به تعادل برسد.

• وقت کنیم که هر خواصی در شرایط خاص اتفاق می افتد: مثلاً با انترپزی حجم ثابت، معیار ما برای تعادل $(dU)_{T,P} \leq 0$ است در واقع مشخص کردن معیار تعادل سیستم به شرایط بستگی دارد.

• فرض کنیم $dU + pdv - Tds \leq 0$ یکی از 4 رابطه طر توصیفی است که 3 رابطه دیگر هم داریم: با تغییر این سری از روابط:

$$\left. \begin{array}{l} 2) H = U + pV \\ 3) G = H - TS \\ 4) A = U - TS \end{array} \right\} \begin{array}{l} dH - vdp - Tds \leq 0 \\ dG - vdp + sdT \leq 0 \\ dA + pdv + sdT \leq 0 \end{array}$$

این 4 رابطه معیارها تعادل را به ما می دهند

• رابطه 1 هم با تعریف تعادل توصیفی تطابق خوبی ندارد:

اگر سیستم داشته باشیم که تعادل حرارتی و مکانیکی داشته باشد، ترا تعادل بودن آن باید معادل شیمیایی هم باشد یعنی برقراری شرط زیر:

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

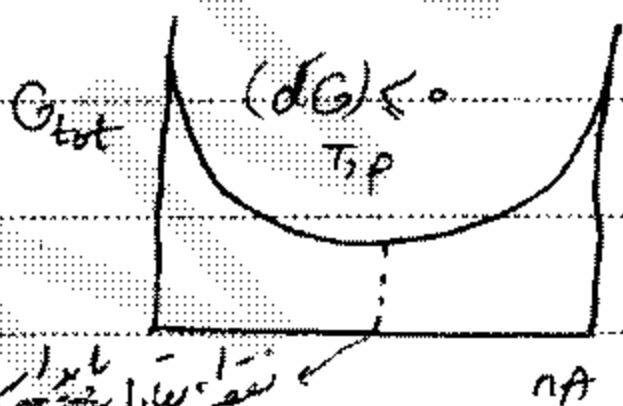
در واقع جامع ترین رابطه که تعادل را بیان می کند این رابطه است

(مثلاً در دنیا یک موکتی، تعادل شیمیایی ندارد و یا در شرایط خاص دیگر سایر معیارها استفاده می شود ولی کلی ترین رابطه که اکثر مواقع قابل استفاده است $(dG)_{T,P} \leq 0$ می باشد)

یعنی صورت در عدد معیار 4: در دما و حجم ثابت، $(dA)_{T,V} \leq 0$ شرط تعادل است.

و یا در صورت متغیر دما: $ds \geq 0$ (روش برای تعیین عمده)

✓ از این 4 رابطه در تعادل معیارها تعادل را بدست آوردیم و در اینجا هم ترین ها مطرح شد.



از طریق روش شیمیایی برای صورت در نظر می گیریم:

در صورت G_{tot} را بر حسب NA رسم کنیم به صورت زیر است:

این متن تقریباً تعادل را به ما می دهد:

فازها مختلف را

$$dG_{T,p} = 0$$

با اعمال این معیار بر روی رابطه موافق خواهیم داشت:

$$(dG)_{T,p} = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} \left(\sum_{i=1}^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) = 0$$

درای ضرایب خواهیم بود

باید این رابطه را بر روی محدودیت های این رابطه هم اعمال کنیم:

$$\sum_{\alpha=1}^{\varphi} n_i^{\alpha} = \text{const}$$

برای معادله فاز محدودیت زیر را داریم:

در فازهای مختلف مقدار مول ها مختلف است (اجزای جدیدی تشکیل نمی شود)

برای این که این شرط بر این نیز برقرار باشد شرط معادله فاز:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^{\varphi}$$

یعنی پتانسیل شیمیایی در همه فازها باید برابر باشد

(این شرط موافق بر ترمودینامیک هم هست، مثلاً در علم مواد هم هست)

که فعال بزرگتر می گیریم:

phase 2
A+B
phase 1
A+B

فرض داریم که معادله 2 فاز است و در فاز 1 و 2 داریم:

$$dG^1 = -s^1 dT + v^1 dp + \mu_A^1 dn_A + \mu_B^1 dn_B$$

$$dG^2 = -s^2 dT + v^2 dp + \mu_A^2 dn_A + \mu_B^2 dn_B$$

فرض می کنیم در آه ثابت مقدار از فاز 1 به فاز 2 برود و در نتیجه فاز 2 در دو فاز تغییر می کند:

فاز 1 → فاز 2

$$n_A^1 + n_A^2 = n$$

$$dn_A^2 = -dn_A^1$$

از این رابطه داریم:

باید مساوی:

$$dG_{T,p} = dG_{T,p}^1 + dG_{T,p}^2 = 0 \rightarrow \mu_A^1 dn_A + \mu_A^2 dn_A = 0$$

$$\mu_A^1 = \mu_A^2$$

وقتی روی μ به تغییر می کنیم چون μ همان p_{mp} است این در واقع تعریف است:

$$\bar{G}_i^1 = \bar{G}_i^2 = \dots = \bar{G}_i^{\varphi}$$

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^{\varphi}$$

که در واقع این رابطه هم به نوعی معیار معادله است:

این روابط معادلات هم بر وجه به معادله فاز دارند.

Subject:

Year. Month. Date. ()

این دستاویز به تعداد (۴-۱) رابطه برای تعادل به ما می‌دهد و در واقع به این تعداد شرط باید برقرار باشد تا تعادل حاصل شود. تعداد جزئی تعداد آنها

تعداد مولها

در قدم بعدی خواهیم نمودار تعادل فاز را بدست آوریم:

به دنبال حالتی هستیم که در آن همه اجزا در تعادل باشند و در این حالت $f_A^L = f_A^V = f_A^G$ و $f_B^L = f_B^V = f_B^G$

این از حالت متفرقی محلول ایده‌آل است (به صورت ۲ جزئی) ideal solution

دو جزء A و B و دو فاز بخار و مایع داریم و روابط را برآورد کنیم:

$$\begin{cases} f_A^L = f_A^V \\ f_B^L = f_B^V \end{cases} \quad \begin{cases} f_A^L = x_A f_A^{\circ L} = y_A f_A^{\circ V} \\ x_B f_B^{\circ L} = y_B f_B^{\circ V} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} x = \text{مول فرستاده‌ای در مجموع مایع} \\ y = \text{مول فرستاده‌ای در مجموع بخار} \end{cases}$$

بر این ترتیب x_A ، x_B ، y_A و y_B محمولها را می‌نویسیم

برای بدست آوردن Fugacity فرض محلول ایده‌آل الزامی است، چون دستاویز عملی برای حالت ایده‌آل داریم:

Fugacity حالت خالص از دستاویز بدست می‌آید:

بر این ترتیب ۴ مقدار و ۴ محمول داریم.

فاز خالص A یا مایع است یا بخار. به همین دلیل از حالت شرایط فرضی ماست (FIGURE 3-8) که از دستاویزهای انتهای کتاب حذف شده است (چون وجود خارجی ندارد)

این ۲ تا Fugacity فاز خالص از دستاویزهای انتهای کتاب و ۲ تا Fugacity از دستاویزها فرضی حاصل می‌شود.

این حالت در محلول ایده‌آل است و باید ما را به این حالت برساند

Rault's Rule Ideal gas

این از شرایط ساده شده دیگر استفاده از این قاعده است که در دستاویز به دستاویز Fugacity نداریم.

شرایط زیر را برای این قاعده داریم:

$$\begin{cases} f_A^L = f_A^{\text{sat}} \\ f_B^L = f_B^{\text{sat}} \end{cases} \quad \begin{cases} f_A^V = f_A^{\text{sat}} \\ f_B^V = f_B^{\text{sat}} \end{cases}$$

در این حالت ما را به دستاویزهای انتهای کتاب می‌رساند و در دستاویزهای انتهای کتاب به دستاویزهای انتهای کتاب می‌رساند

$$f_A^{\circ V} = P \quad , \quad f_B^{\circ V} = P$$

$$\begin{cases} x_A P_A^{\text{sat}} = y_A P \\ x_B P_B^{\text{sat}} = y_B P \\ x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases} \quad \rightarrow \quad x_A, x_B, y_A, y_B = \checkmark$$

با حل این دستگاه معادله $male\ fraction$ تعداد بدست می آید.
 برای تعیین فرکانس مثال را در دمای $80^\circ K$ حل کرده و سپس با نتایج مقایسه در دمای $80^\circ K$ می کنیم.

■ هوایی در 21% اکسیژن و 79% نیتروژن (در فشار $0.1\ MPa$ و دمای $80^\circ K$ در بریم)
 مول فرکانس های تعادلی را با استفاده از معادله راؤول بدست آورده و سپس با اعداد دمای $80^\circ K$ مقایسه می کنیم.
 با استفاده از 4 معادله بدست آمده برای راؤول:

$$\begin{cases} x_A (0.137) = y_A (0.1)\ MPa & N_2 = A \text{ و } O_2 = B \\ x_A (0.00204) = y_B (0.1) & \\ x_A + x_B = 1 & \\ y_A + y_B = 1 & \end{cases} \quad \begin{cases} x_A = 0.654 \\ y_A = 0.896 \\ y_B = 1 - 0.896 \text{ و } x_B = 1 - 0.654 \end{cases}$$

4 معادله در 4 مجهول داریم.

با توجه به دمای $80^\circ K$ برای N_2 و O_2 در دمای $80^\circ K$ و 90% فاز مایع و 65% فاز مایع در دمای $80^\circ K$ برای N_2 در حالت تعادل شیمیایی مورد بحث قرار می گیرد.

در حالت تعادل، تعادل فاز بررسی شد. معادله تعادل با فرکانس راؤول بدست می آید.
 معادله معروفی داریم تحت عنوان Gibbs phase rule : برای سیستم های nonreactive برقرار است.
 این معادله می نویسد:

ماده خالص در فازهای مختلف یا سیستم یک جزئی در فازها مختلف با دما و فشار ثابت در حالت تعادل است.
 در حالت تعادل Thermodynamic state ما هنگام ششگونی است. T, P برای یک سیستم یک جزئی معلوم باشد.
 اما در مورد یک سیستم چند جزئی $(T, P, (r-1)\varphi)$ باید معلوم باشد. $(r-1)\varphi$: تعداد فازها.

برای ترتیب تعداد درجات آزادی $2 + (r-1)\varphi$ خواهد بود.
 از طرفی از جنبه پیش می دانیم که تعدادی معادله را داریم از تعادل فاز می توانیم داشته باشیم که تعداد آن ها $(\varphi-1)r$ است.
 (یادآوری: $\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^\varphi$ در داخل هر فاز یکی از مول ترکیب ها مستقل نیست.)
 برای ترتیب 2 در حالت تعادل:

$$F = ((r-1)\varphi + 2) - (\varphi-1)r$$

$$\{ F = r - \varphi + 2 \}$$

- $i\varphi \quad F=0 \quad \text{invariant}$
- $i\varphi \quad F=1 \quad \text{univariant}$
- $i\varphi \quad F=2 \quad \text{divariant}$

✓ حالتی که در آن یک سیستم یک مؤلفه (single component) $\phi = 1$ باشد و در این صورت:

if $\phi = 1, r = 1 \rightarrow F = 2$

if $\phi = 2, r = 1 \rightarrow F = 1 \rightarrow$ univariant \rightarrow مسأله دو پایه هم وابسته هستند برای حل کردن: نقطه بحرانی را در نظر بگیریم:

$r = 1$
 $\phi = 3 \rightarrow F = 0 \rightarrow$ invariant \rightarrow قائده مشخص باشد بود آ هم مشخص است

multi component ✓

یک از متغیرهای آن سیستم دو چیز است: یعنی برای این سیستم درجه آزادی داده و فشار از هم مستقل بوده در حالت نیاز به داشتن یکی از مول فرگشت ها هست.

if $r = 2, \phi = 2 \rightarrow F = 2$

یعنی در این حالت مسأله دو پایه صورت مستقل اند و یا داده یکی از مول فرگشت ها.

مورد بعدی: بررسی نقطه جوش و تغییرات یک محلول در یک ماده خالص: در این در فشار بخار ماده مورد نظر با فشار محیط یکی شود و در این حالت جوش آن ماده است. \rightarrow با یاد گرفتن یک مسأله دیگر به ماده خالص و یک از یک محلول (درقت کنیم ماده ای که اضافه می شود نباید فرار باشد (مثلا آب و الکل مشمول قائده می شود در ماده می آید نخواهد بود)

با استفاده از قائده راؤل: $P_i = x_i P_i^0$

در این صورت: $P_i = f(T, x_i)$

در این صورت: $dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{x_i} dT + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_T dx_i$

برای بدست آوردن این مشتقات جری: از قائده راؤل $\left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_T = P_i^0$
 از قائده کلیرون: $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{x_i} = \left(\frac{\partial P_i^0}{\partial T}\right)_{x_i} = x_i \frac{\partial P_i^0}{\partial T} = x_i \frac{h_i^* g}{T(u_i^* g - u_i^* f)}$

1- حال باید در نظر گرفت که $u_i^* g \ll u_i^* f$ در حدود فشار کمینف برقرار است و این می توان از $u_i^* f$ صرف نظر کرد.
 2- هم چنین می توان $u_i^* g$ را می توان از معادله حالت گاز ایده آل بدست آورد: $u_i^* g = \frac{RT}{P_i^0}$

بر این ترتیب با استفاده از این در تقریب: $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{x_i} = x_i P_i^0 \frac{h_i^* g}{RT^2}$

3- فشار محیط اصولاً تغییرناپذیر است پس $dP_i = 0$ است. بر این ترتیب رابطه زیر حاصل می شود:
 $P_i^0 dx_i = - \frac{h_i^* g}{RT^2} x_i P_i^0 dT$
 باید بین دو حالت: حاصل خالص و حلال یک محلول جدید حاصل شود و متغیر آن فرقت:

Subject:

Year:

Month:

Date:

1433

$$\int_{x_1=1}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = -\frac{h_{if}^{\circ}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

(عاشق) فرض می‌کنیم نسبت به جلال بسیار دقیق است و لذا h_{if}° ضعیف تغییر می‌کند. \leftarrow دمای جوش ماده خالص

$$\ln x_1 = -\frac{h_{if}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

با انتگرال گیری داریم:

4 تا داریم می‌توان فرض ساده شده می‌کنیم: ماده افزودنی به جلال بسیار کم است و داریم $x_2 \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$

$$\ln(1-x_2) \approx -x_2$$

در این صورت:

5 از طرفین انتگرال می‌گیریم که دما T_0 به دمای آن نزدیک باشد و در این صورت در نهایت:

$$\left\{ x_2 = \frac{h_{if}^{\circ}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} \right\}$$

Van't Hoff law of boiling point

این قانون را در رابطه (با فرض همای انجام شده) در توالی تغییرات نقطه جوش را

$$\left\{ \Delta T = \frac{R T_0^2 x_2}{h_{if}^{\circ}} \right\}$$

با افزودن x_2 بدست آورد.

$$\left\{ \Delta T = \frac{R T_0^2 x_2}{h_{if}^{\circ}} \right\}$$

6 مشابه این رابطه برای حالت انجماد هم می‌تواند استفاده کرد.

7 طبقه فرض می‌کنیم که دمای جوش ماده افزودنی بسیار کمتر از ماده خالص باشد.

8 در مایه اتویسل و در نظریه داریم: 16 آب (صله) داریم. اتیلن گلیکول (Ethlen glycol) (prestone)

$$\rho_{\text{preston}} = 1.12 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

9 نقطه اتیلن گلیکول باید اضافه کرد تا دمای آب و اتیلن به 15°C برسد. \rightarrow freezer point

$$x_2 = \frac{h_{if}^{\circ}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} \rightarrow \text{Van't Hoff law of freezer point}$$

$$h_{if}^{\circ} = h_{if}^{\circ} - h_{if}^{\circ} \rightarrow \text{عدد در جدول هست}$$

$$= 2834.8 - 2501.4$$

$$= 333.4 \text{ J/gr}$$

$$x_2 = \frac{0 - (-15) \times 333.4}{8.314 (273.15)^2} = 0.145 \text{ mole preston}$$

mole solution

$$0.145 \times 62 = 0.584 \text{ gr preston}$$

$$+ 0.855 \times 18 = \text{gr H}_2\text{O}$$

$$(0.584) \times \frac{1 \text{ g/cm}^3}{1.12 \text{ g/cm}^3} = 0.521 \text{ L preston}$$

L H₂O

10 در این مقدار افزودنی ضعیف می‌کنیم نسبت! ولی باز هم از رابطه

بدست آمده حاصل از فرضیات استفاده می‌کنیم.

11 در این ترتیب:

Subject:

Year: Month: Date: ()

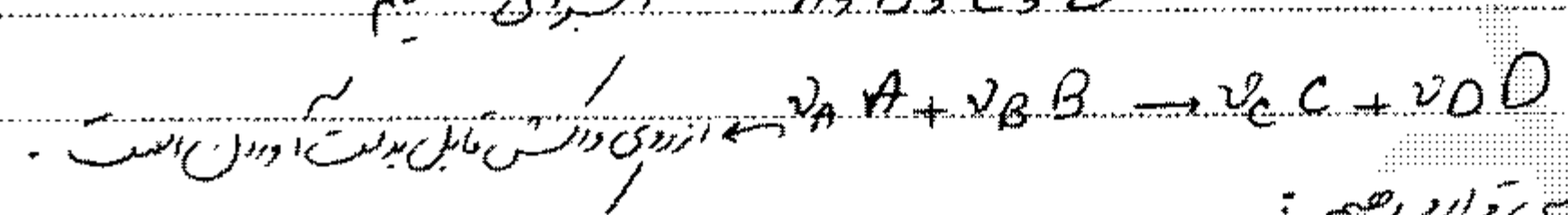
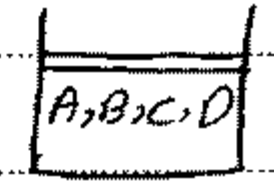
$$y + \frac{y}{0.521} = 16^L \Rightarrow y = 5.5^L$$

این برای اینکه به این مقدار معادله برسد، باید 5.5^L استیلن طی طول اضافه شود.

تأیید حال فرض استیسی طایفه روابط و موارد مطرح شده، معادل فاز بود، اکنون در این بخش من خواهم معادل استیسی را در نظر بگیرم. در این حالت بین اجزاء استیسی وجود دارد و امکان ترکیب شدن آن ها هست.

در ابتدا فرض می کنیم در فقط یک استیسی بین اجزای سیستم داریم:

اجزای سیستم A, B, C, D



در این شرایط معادل استیسی را مورد بررسی قرار می دهیم:

$d n_A = \nu_A d \epsilon$ (درجه استیسی و درجه تغییر) $d y = \sum \bar{y}_i d n_i$
 $d n_B = -\nu_B d \epsilon$ $d G_{T,p} = \bar{G}_C d n_C + \bar{G}_D d n_D + \bar{G}_A d n_A + \bar{G}_B d n_B$
 $d n_C = \nu_C d \epsilon$ پس $d n_i$ را جایگزین می کنیم:
 $d n_D = \nu_D d \epsilon$

$$d G_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) d \epsilon = 0$$

$$d G_{T,p} = 0$$

$$\bar{G}_i = g_i^\circ + RT \ln a_i$$

پس می توانیم \bar{G}_i را بدست آورده و ساده کنیم. آیا می توانیم در حالتی که عدد استیسی را تغییر دهیم این رابطه در عبارت بالا:

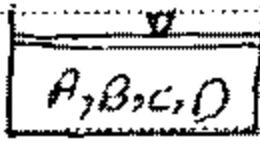
$$d G_{T,p} = [\nu_C (g_C^\circ + RT \ln a_C) + \nu_D (g_D^\circ + RT \ln a_D) - \nu_A (g_A^\circ + RT \ln a_A) - \nu_B (g_B^\circ + RT \ln a_B)] d \epsilon = 0$$

معادله g_i° را می توانیم جایگزین کنیم و در این رابطه بیرون کشیده و ΔG° را بدست می آوریم:

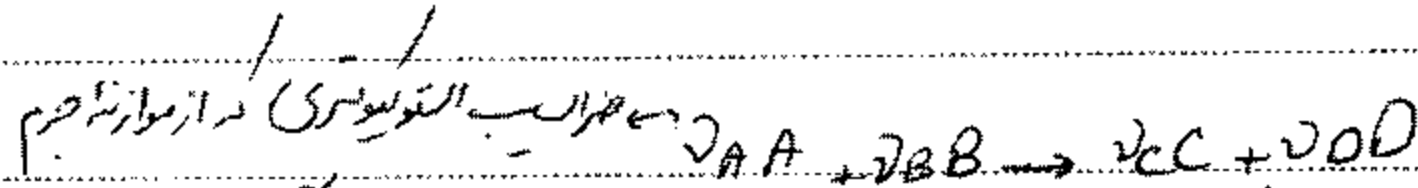
$$\Delta G^\circ = \nu_C g_C^\circ + \nu_D g_D^\circ - \nu_A g_A^\circ - \nu_B g_B^\circ$$

قابل جایگزینی است.

در صورت تعادل شیمیایی صحت میسرود:



ظرفی داریم با اجزای A و B و C و D که بر خلاف جهت واکنش شیمیایی دارند ولی فقط یک واکنش (بعبارت دیگر از یک واکنش هم خواهیم داشت)



این واکنش در دما و فشار ثابت صورت میگیرد (یعنی تعادل شیمیایی در دما و فشار ثابت دارد) در این صورت:

$dn_A = -\nu_A dc$ $dn_C = \nu_C dc$
 $dn_B = -\nu_B dc$ $dn_D = \nu_D dc$

در این صورت باید $dG_{T,p} = 0$ باشد تا تعادل شیمیایی حاصل میسرود:

$dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i$

با نوشتن رابطه بالا بر روی dG خواهیم داشت:

$dG_{T,p} = \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D + \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B = 0$

با اعمال روابط زیری dn_i :

$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) dc$

پس باید $\Delta G_{T,p}$ را در این رابطه قرار داد:

$\bar{G}_i = g_i + RT \ln a_i$

(وقت کنیم در این رابطه حالتی بدست آید که حالت مرجع به صورت محلول ایده‌آل باشد)

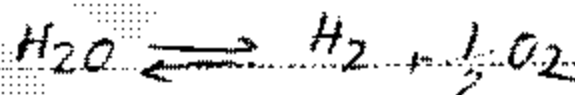
$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$

با قرار دادن در رابطه $dG_{T,p}$:

$\Delta G^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0$ (یک قسمت از رابطه بالا است در قوس)

در حالت استاندارد این ΔG^0 قابل محاسب است.

ΔG^0 را برای واکنش زیر محاسب کنید: $T = 2000 \text{ K}$ و $T = 298 \text{ K}$



$\Delta G^0_{298} = 1 (g_{H_2}^0) + \frac{1}{2} (g_{O_2}^0) - 1 (g_{H_2O}^0)$

قبل از آنکه در اینجا مقدار هر یک از اجزای در حالت مرجع را بدست آوریم (فرض)

قبل از آنکه در اینجا مقدار هر یک از اجزای در حالت مرجع را بدست آوریم (فرض) و یا بر اساس مولر و دما و فشار در نظر گرفتن درستی از دما و دما استفاده میسرود است.

که برای مولی مثل H_2 و O_2 در حالت استاندارد مرجع انتخابی یا صفر سنجیده و سپس بقیه بر اساس آن سنجیده میسرود که در اینها دما و فشار مرجع 298 K و 0.1 MPa است.

$$\Delta G^\circ = 1090 + 4c_3^\circ - 4c_1^\circ - 3c_2^\circ \quad , \quad g^\circ = g_f^\circ + \Delta h - T\Delta s$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

$$h_{T,P} = h_f^\circ + \Delta h_{(0.1 \text{ MPa}, 298 \text{ K} \rightarrow T, P)}$$

$$g_{T,P} = g_f^\circ + \Delta g_{(0.1 \text{ MPa}, 298 \text{ K} \rightarrow T, P)}$$

در این مسئله در حالت اول چون دما 298 ک است. مقادیر Δg منفرجه خواهد بود. پس معادله می باشد:

$$\Delta G_{298}^\circ = 1(\bar{g}_f^\circ)_{H_2} + \frac{1}{2}(\bar{g}_f^\circ)_{O_2} - (\bar{g}_f^\circ)_{H_2O} = 228583 \text{ kJ/kmol}$$

حال دما را $T=2000 \text{ K}$: مقادیر Δg را بدست آورده:

$$g^\circ = g_f^\circ + \Delta g = g_f^\circ + g_{(2000 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa})} - g_{(298 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa})}$$

$$= g_f^\circ + (h_{2000}^\circ - h_{298}^\circ) - 2000 \times (s_{2000}^\circ - s_{298}^\circ)$$

از ترمودینامیک آماري می توانیم Δh_{2000} را بدست آوریم.

برای O_2 و H_2 این عمل منفرجه است. Δg دارند. در جدول هست.

$$\Delta G = 135455 \text{ kJ}$$

این علامت مثبت می گویم که می توان ΔG° را حساب کرد!

قابل تغییر است

حال سایر شرایط دما را با $dG_{T,P}$ به صورت زیر است:

$$dG_{T,P} = \left\{ \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^{j_C} a_O^{j_O}}{a_A^{j_A} a_B^{j_B}} \right\} = 0$$

$$\ln \frac{a_C^{j_C} a_O^{j_O}}{a_A^{j_A} a_B^{j_B}} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \ln k = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad k: \text{equilibrium constant}$$

این فرایند استوکیومتری را با داشتن این رابطه می توانیم موازنه کنیم و می توانیم اضافه کرد. این در صورتی که در این شرایط جدید در بدست آوریم فرایند استوکیومتری حاصل می شود:

- 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 دماي مختلف در مراجع مختلف مقادیر ثابت تعادل را داریم و می توانیم بدست آوریم.

می خواهیم رابطه $\ln k$ را ساده تر کنیم:

در صورتی که حالت ابتدایی، حالت بخار را هم به صورت محلول ایده آل در نظر بگیریم (بعداً می بینیم که فرض ساده سازی است)

Subject:

Year:

Month:

Date:

45

$$a_i = \frac{x_i P_i}{P^0} \rightarrow \text{شرایط فعلی}$$

$$(P_i^0 = P^0)$$

در این صورت:

$$f^0_i \rightarrow \text{شرایط ابتدایی}$$

$$k = \frac{a_C^{2C} a_{O_2}^{2D}}{a_A^{2A} a_B^{2B}}$$

$$\frac{y_C^{2C} y_{O_2}^{2D}}{y_A^{2A} y_B^{2B}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2C+2D-2A-2B}$$

(درقت کنیم که شرایط ابتدایی را با شرایط فعلی داریم باز باید آن را برابر کنیم)

$$k = \frac{y_C^{2C} y_{O_2}^{2D}}{y_A^{2A} y_B^{2B}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2C+2D-2A-2B} \left[\frac{(P/P)^{2C} (P/P)^{2D}}{(P/P)^{2A} (P/P)^{2B}} \right]$$

این رابطه وقتی است که اعداد را باز باید آن را انتخاب کنیم و عمل کرده آن در نظر گرفتیم

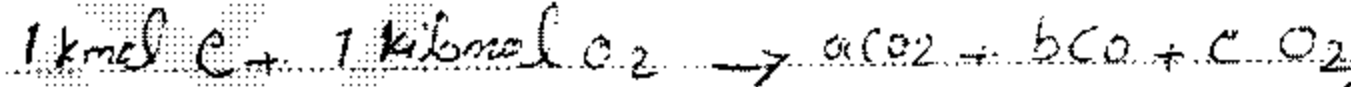
$$P/P = 1$$

حالت در صورتی که در باز باید آن را برابر کنیم

$$\left\{ k = \frac{y_C^{2C} y_{O_2}^{2D}}{y_A^{2A} y_B^{2B}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2C+2D-2A-2B} \right\}$$

در صورتی که احتراق در شرایط فشار است P_0 فشاری 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 ها را با هم ترکیب می کنیم و شرایط فشار و دما را می دانیم $(0.1 \text{ MPa}, 3000 \text{ K})$

مول برکت های متداول را در دما و فشار بالا می آوریم:

π
CO ₂
CO, O ₂

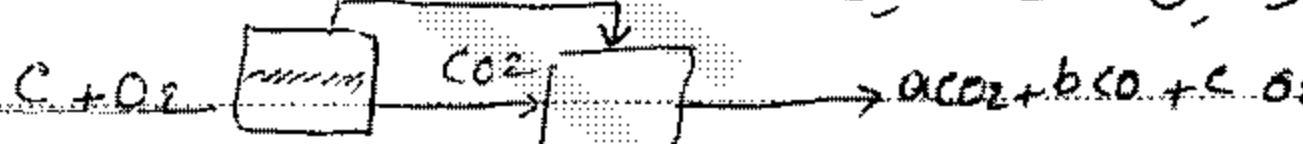
$$T_P = 3000 \text{ K}$$

$$P_P = 0.1 \text{ MPa}$$

در جدول آن کوئید به دنبال شیمیایی که اهمیت پیدا می کند را می بینیم: C و CO_2 و CO و O_2

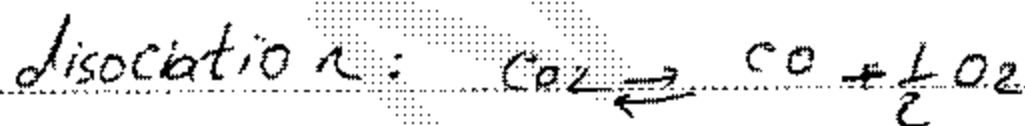
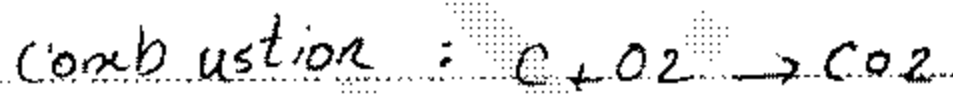
پس باید در جدول رابطه دیگر هستیم که متداول شیمیایی به ما می دهد.

حاصل متداول شیمیایی را به هم میزنیم و در جدول آن کوئید به دنبال شیمیایی که اهمیت پیدا می کند را می بینیم: C و CO_2 و CO و O_2



heating and dissociation

1 احتراق کامل
2 برای باز کردن احتراق ترکیبات پیچیده
به تجربه شدن می بینند.



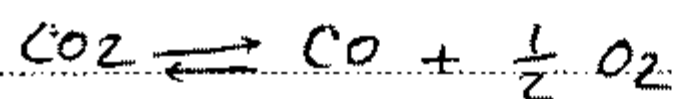
در حالتی که واکنش $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow a \text{ CO}_2 + b \text{ CO} + c \text{ O}_2$ حاصل می شود.

کاربرد این طرز نوشتن به این صورت است:

initial: 1

Subject:

Year: Month: Date: ()



initial: 1 0 0

change: -z z z/2

1-z z z/2

برای ترتیب آنها مجهول با z است که با نوشتن رابطه معادله برای بدانش بدست می آید:

$$y_{CO_2} = \frac{1-z}{1+z/2}$$
$$y_{CO} = \frac{z}{1+z/2}$$
$$y_{O_2} = \frac{z/2}{1+z/2}$$

در این حالت اختلاف 3000K است

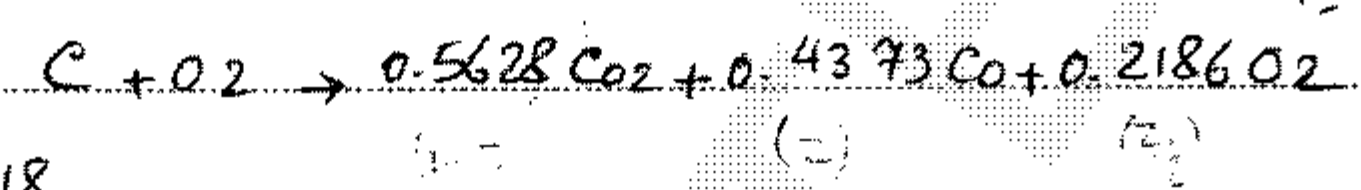
$$\ln k = -1.111 \rightarrow k = 0.329$$

$$k = 0.329 = \frac{y_{CO} y_{O_2}^{1/2}}{y_{CO_2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1/2-1}$$

است $P = P_0 = 0.1 MPa$

$$0.329 = \frac{\left(\frac{z}{1+z/2}\right) \left(\frac{z/2}{1+z/2}\right)^{1/2}}{\frac{1-z}{1+z/2}} \Rightarrow z = 0.4372$$

در حل این رابطه باید دقت کنیم که $0 < z < 1$



$$y_{CO_2} = \frac{0.5628}{1.2186} = 0.4618$$

$$y_{CO} = \frac{0.4372}{1.2186} = 0.3588$$

$$y_{O_2} = \frac{0.2186}{1.2186} = 0.1794$$

تقریباً غیر توانستیم مقدار واقعی سوخت را بدست آوریم (معمولاً استاندارد را بدانش) در این حالت با در نظر گرفتن معادله شیمیایی مشخص بودن ترکیبات ناقص سوخت کار ساده است. در این حالت باید دقت داشت که نسبت مولی است و در صورتی که واکنش های اختراق به صورت آنی نسبت مولی و واکنش با گاز تولید واکنش های شیمیایی را مویب نمود. (واکنش های اولیه این سوخت). اعداد شیمیایی در جدول مخلوط را جدول در نظر گرفتیم و در این واکنش به صورت آنی است. این واکنش ها همیشه در این جدول (مثلاً واکنش اختراق با 254 واکنش پایه دارد!)

در مجموع فرآیند اساسی را معادله شیمیایی بازنویسی می کنیم. برای بدست آوردن مقدار انتقال حرارت با توجه به جدول:

$$H = \sum n_i \bar{h}_i = \sum n_i h_i = \sum n_i (h_{f,i} + \Delta h)$$

$$Q_{c.v} = H_p - H_R$$
$$H_R = \sum n_i (h_{f,i} + \Delta h)_{25^\circ C} \quad H_R = 0$$
$$H_p = \sum n_e (h_{f,e} + \Delta h)_e$$

$$H_p = 0.5628 (h_{f,CO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 0.4373 (h_{f,CO} + \Delta h_{CO}) + 0.2186 (h_{f,O_2} + \Delta h_{O_2})$$

$$H_p = -121426$$

با جدول اعداد از جدول:

$$Q_{c.v} = -121426 \text{ kJ}$$

kmol. - -

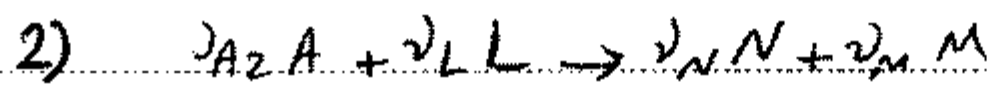
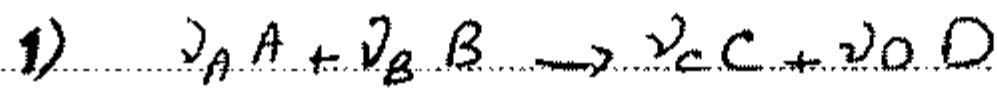
Subject:

Year: Month: Date: 46/

تا به حال فرض بر آن بوده که فقط واکنش تعادل بین ترکیبات وجود دارد. در صورتی که واکنش تعادل می تواند وجود داشته باشد:

A, B, C, D
L, M, N

به عنوان مثال واکنش های زیر را می توانیم در نظر بگیریم:



حال سئوای تعادل شیمیایی را با این شرایط جدید بررسی می کنیم:

$dn_A = -\nu_A d\epsilon_1 - \nu_{A2} d\epsilon_2$

$dn_B = -\nu_B d\epsilon_1$

$dn_C = \nu_C d\epsilon_1$

$dn_L = -\nu_L d\epsilon_2$

$dn_D = \nu_D d\epsilon_1$

$dn_N = \nu_N d\epsilon_2$

$dn_M = \nu_M d\epsilon_2$

$dG_{T,p} = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D + \bar{G}_L dn_L + \bar{G}_M dn_M + \bar{G}_N dn_N = 0$

$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D) - (\nu_A \bar{G}_A + \nu_B \bar{G}_B) d\epsilon_1 + (\nu_M \bar{G}_M + \nu_N \bar{G}_N - \nu_{A2} \bar{G}_{A2} - \nu_L \bar{G}_L) d\epsilon_2$

$\bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln a_i$ (با فرض اینکه تعادل بین محلول در تعادل است)

$dG_{T,p} = (\Delta G_1^0 + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}) d\epsilon_1 + (\Delta G_2^0 + RT \ln \frac{a_N^{\nu_N} a_M^{\nu_M}}{a_{A2}^{\nu_{A2}} a_L^{\nu_L}}) d\epsilon_2$

در صورتی که خواص $dG_{T,p} = 0$ باید فرض کنیم $d\epsilon_1$ و $d\epsilon_2$ صفر باشند. در این صورت 2 آیه تعادل حاصل می شود:

$\Delta G_1^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0 \rightarrow \ln k_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{RT}$

$\Delta G_2^0 = \nu_M g_M^0 + \nu_N g_N^0 - \nu_{A2} g_{A2}^0 - \nu_L g_L^0 \rightarrow \ln k_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT}$

$k_2 = \frac{a_M^{\nu_M} a_N^{\nu_N}}{a_{A2}^{\nu_{A2}} a_L^{\nu_L}}, k_1 = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$

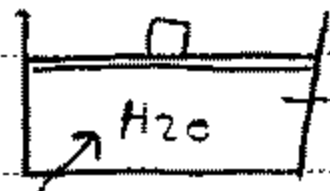
همان فرضیات قبلی را در نظر می گیریم: ابتدا و انتهای به صورت ایده آل هستند. در این صورت: حاصل مثال این محاسبه نشان داده می شود:

قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های متغیر

Subject: Year: Month: Date: ()

1 kmol H₂O

خواسته شده: محاسبه ترکیب مولی H₂O, O₂, و H₂ است



Pp = 0.1 MPa
Tp = 3000 K

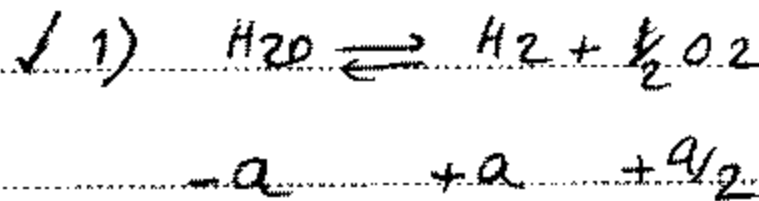
تعداد مول‌ها = 4 - 2 = 2

تعداد مول H₂O

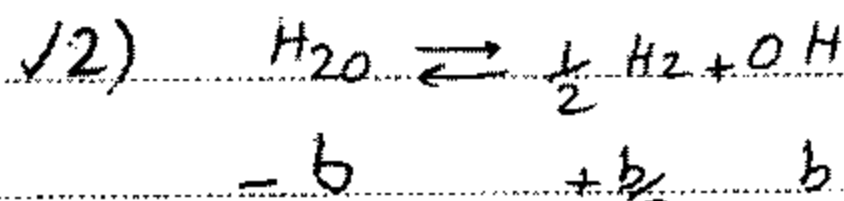
تعداد مول H₂

حرارت می‌دهیم

در وقت انجام در در واقعیت همین است مواد بسیار بیشتری در مجزیه وجود داشته باشند که در این صورت فقط مقدار معادلات زیر را می‌توانیم در نظر بگیریم



در واقعیت تعدادی زیر را ضرایب را نسبت به در انتهای کتاب و انتهای مقادیر مختلف به همراه باید بدانیم



راه شده است این محاسبات در انتهای کتاب در انتهای مقادیر و انتهای در نظر گرفته شود و در انتهای مقادیر موجود است

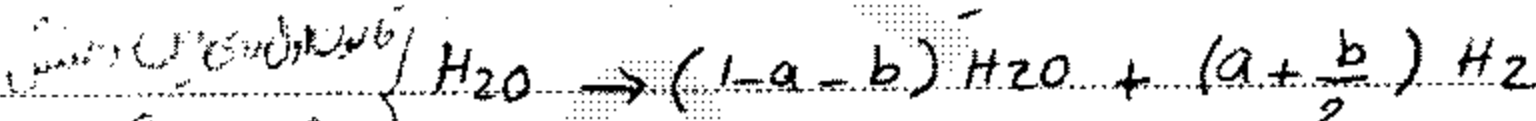
n_{H2O} = 1 - a - b

در ضمن هر مقداری که در انتهای مقادیر داریم می‌توانیم مستقل از این دو حالت خاص در نظر بگیریم

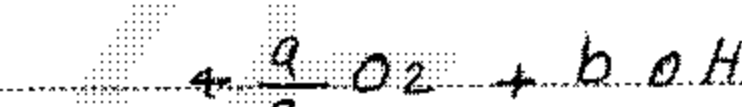
n_{H2} = a + b/2

در این صورت می‌توان گفت که در این صورت ماده است

n_{O2} = a/2



n_{OH} = b



با نوشتن رابطه تعدادی می‌توان فرض کرد که این رابطه درست است

Σn = n_t = 1 + a/2 + b/2

a > 0, b > 0, a + b < 1

در این صورت:

k₁ = $\frac{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}}{y_{H_2O}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1/2-1}$

k₂ = $\frac{y_{H_2}^{1/2} y_{OH}}{y_{H_2O}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2+1-1}$

k₁ = $\frac{\left(\frac{a+b/2}{1+a/2+b/2}\right) \left(\frac{a/2}{1+a/2+b/2}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1-a-b}{1+a/2+b/2}\right)^1} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2} = 0.0457$

k₂ = $\frac{\left(\frac{a+b/2}{1+a/2+b/2}\right)^{1/2} \left(\frac{b}{1+a/2+b/2}\right)}{\left(\frac{1-a-b}{1+a/2+b/2}\right)^1} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2} = 0.53$

با جایگزینی مقادیر a و b:

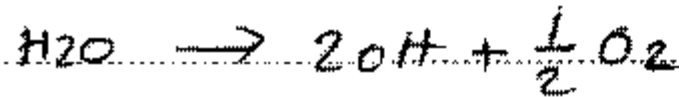
a = 0.108, b = 0.1086

در این صورت:

y_{H2O} = 0.7069, y_{H2} = 0.1464, y_{O2} = 0.0487, y_{OH} = 0.098

برای محاسبه انتقال حرارت و انقائون کامل برای محفظه داریم:

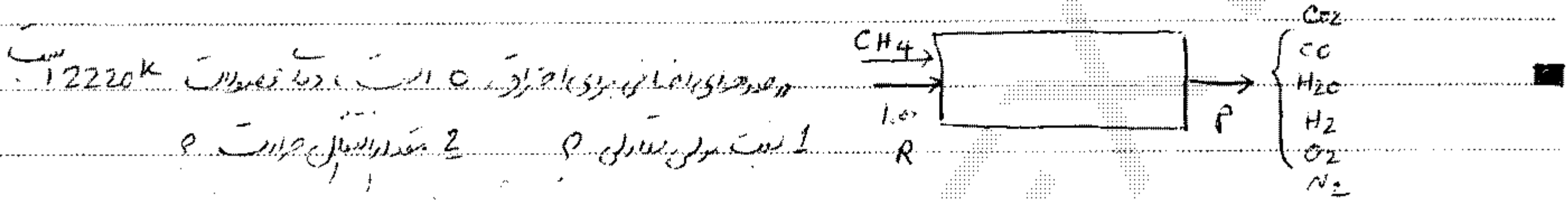
$$Q_{c.v} = H_P - H_R = \sum_P n_e (h_f^e + oh)_e - \sum_R n_i (h_f^i + oh)_i$$



دقت کنیم که ورودی و خروجی در این 2 تا نخواهد بود، مثلا

با ضرب و اکتساب اول در 2 داریم که در این 2 می توان همین رابطه را بدست آورد پس مستقل نخواهد بود.

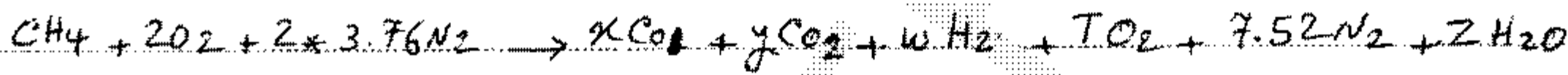
باعمل بدست آوردن عددی در حل مسائل تعادل شیمیایی بررسی می شود:



معمولا سازنده است، چون بر مبنای حد دیگری هم در محمولات خواصیم داشت: در نظر گرفتن واکنش احتراق در این صورتی (روش ایفای استوکیومتری)



فرض کنیم معلوم است



در این رابطه 5 مجهول داریم

تعداد اتم ها در هر طرف برابر است: تعداد اتم ها حاصل احتراق = تعداد اتم ها در هر طرف مستقل

$$2 = 4 - 2 = 2$$

در واقع 6 معادله داریم که چون پیچیدگی کم است 5 معادله را 5 مجهول داریم:

از موازنه جرم معادلات زیر را خواصیم داشت:

$$\begin{cases} x + y = 1 & (1) \\ 2w + 2z = 4 & (2) \\ x + 2y + 2T = 4 & (3) \end{cases}$$

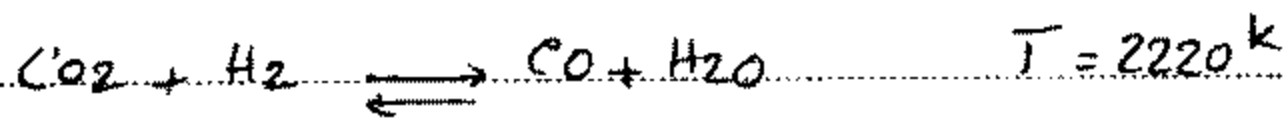
$$n_t = x + y + z + w + T + 7.52 = 10.52 + T$$

برای ترتیب برای نسبت های مولی داریم:

$$y_{CO_2} = \frac{z}{10.52 + T} \quad y_{H_2O} = \frac{z}{10.52 + T} \quad y_{O_2} = \frac{T}{10.52 + T}$$

$$y_{CO} = \frac{x}{10.52 + T} \quad y_{H_2} = \frac{w}{10.52 + T}$$

دقت کنیم که برای بدست آوردن نسبت های مابقی بهترین کار مراجعه به جدول آخر کتاب است:



$$K_1 = \frac{y_{CO} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1-1-1} = \frac{z z}{y \omega} = 5.51 \quad (4)$$

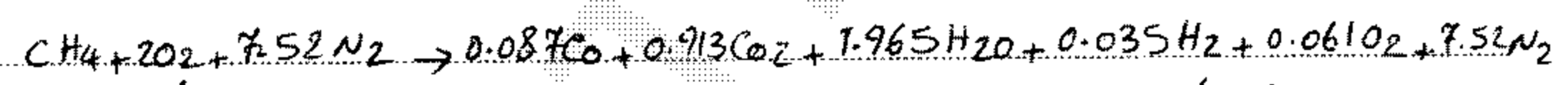
با نوشتن واکنش‌ها و ضرایب استوکیومتری (در سمت راست) و ضرایب استوکیومتری (در سمت چپ) می‌توانیم ضرایب استوکیومتری را تعیین کنیم.

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad K_2 = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO} y_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1-1-1/2} = K_2 = \frac{y(10.52+T)^{1/2}}{x T^{1/2}} = 738 \quad (5)$$

بر این ترتیب 5 معادله در 5 مجهول داریم که با حل آن می‌توانیم ضرایب استوکیومتری را پیدا کنیم. مقدار تبدیل آهسته، مقدار تبدیل آهسته نسبتاً زیاد است و واکنش‌های بسیار زیاد دیگری هم داریم که در این معادله در آن‌ها هم در است.

• برای بدست آوردن مقدار انتقال حرارت:

$x = 0.087$
 $y = 0.913$
 $z = 1.965$
 $\omega = 0.035$
 $T = 0.061$



نیاید اتفاق افتاده است که سوخت می‌ماند یا هوا در هر صورت همین نسبت با هم در هر دو صورت با هم می‌ماند این نسبت حل شده است. مقدار تبدیل آهسته نسبتاً زیاد است و واکنش‌های بسیار زیاد دیگری هم داریم که در این معادله در آن‌ها هم در است.

عدد 240 واکنش انجام می‌دهد و در هر دو صورت با هم می‌ماند این نسبت حل شده است. مقدار تبدیل آهسته نسبتاً زیاد است و واکنش‌های بسیار زیاد دیگری هم داریم که در این معادله در آن‌ها هم در 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 $\Delta \bar{h}$ کارایی آن فرقی می‌کند و مقدار را از جدول می‌خوانیم.

• در دو طرف معادله معادلات محدود بود و معادلات به صورت دلخواه می‌تواند در آنجا حل معادلات با درجه‌های مختلف است.

• با نوشتن بر اساس برای هر دو طرف معادله می‌توانیم واکنش‌ها را با هم جمع کنیم و ضرایب استوکیومتری را پیدا کنیم. در هر دو طرف معادله می‌توانیم واکنش‌ها را با هم جمع کنیم و ضرایب استوکیومتری را پیدا کنیم.

در صورتی که واکنش‌ها را با هم جمع کنیم و ضرایب استوکیومتری را پیدا کنیم. در هر دو طرف معادله می‌توانیم واکنش‌ها را با هم جمع کنیم و ضرایب استوکیومتری را پیدا کنیم.

Energy Generalized (Bejan) chapter 5
 chemical Availability (adv) (chapter 11)

این مفهوم داریم که N_1, N_2, \dots, N_n درون دالده: (N_1, N_2, \dots, N_n) و معادله‌ها را می‌توانیم برای هر یک از اینها بنویسیم (R_1, R_2, \dots, R_n) داریم.

در شرایط محیطی P_0 و T_0 داریم .

می خواهیم مقدار انرژی محفوظ را در شرایط P_0 بدست آوریم . در این صورت هر یک از اجزای پتانسیل شیمیایی این

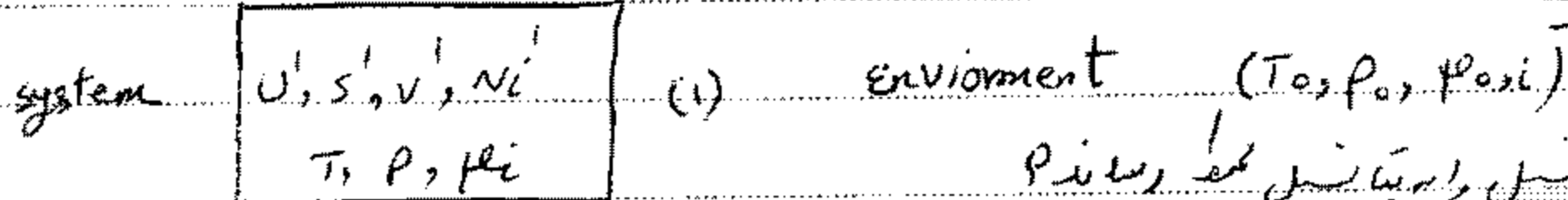
بر پتانسیل شیمیایی در شرایط محیطی برسد که هست $(P_{0,1}, P_{0,2}, \dots, P_{0,n})$.

شرایط محیطی : T_0, P_0 !

در واقع این بخش به سمت چپ اضافه می شود (در پتانسیل شیمیایی به شرایط محیطی)

فقط مسئله را در این سیستم بررسی می کنیم (بدون حجم کنترل بررسی می شود)

در داخل سیستم نظریه داریم با این شرایط :

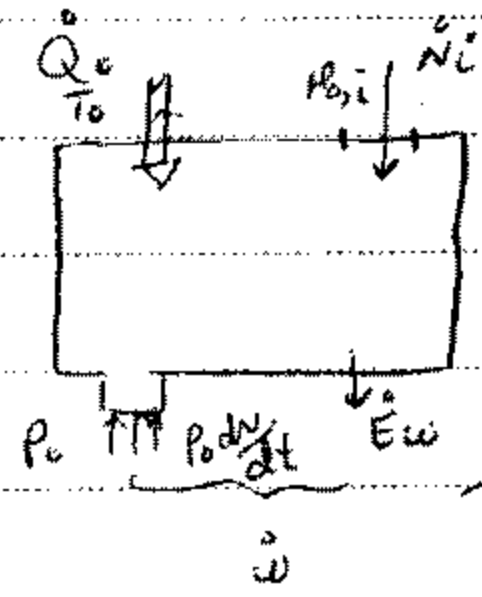


مقال این است که چگونه می توان این پتانسیل را به پتانسیل محیط رساند

باید تبادل با محیط صورت گیرد یعنی باید یک تبدیل حجم با محیط داشته باشد و بر همین مبنای باید یک عملی روی سیستم در نظر گرفت

که حجم بتواند از آن جا عبور کند که این حجم عبور کرده را با N_i نشان می دهند

در این صورت پتانسیل شیمیایی $P_{0,i}$ خواهد بود



مقداری که در این سیستم عبور می شود در آن است (available work)

که در واقع همان انرژی است و ما به دنبال حالت آن هستیم . $\dot{W} = \dot{E}_w + P_0 \frac{dV}{dt}$



با نوشتن این روابط می توان کار موجود را می سنجیم

$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$)
مقدار حجم عبور کرده از غشا مقداری انرژی دارد که باید در در رابطه قانون اول شود .

قانون اول : $\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_0 - \dot{W} + \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{h}_{0,i}$

قانون دوم : $\dot{s}_{gen} = \frac{ds}{dt} - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{s}_{0,i} \gg 0$

با استفاده از این شرایط (1) و (2) داریم :

$N_i^{(2)} - N_i^{(1)} = \int_1^2 \dot{N}_i dt$

$U^{(2)} - U^{(1)} = Q_0 - E_w - P_0(V^{(2)} - V^{(1)}) + \sum_{i=1}^n \bar{h}_{0,i} \int_1^2 \dot{N}_i dt$

$S_{gen} = S_2 - S_1 - \frac{Q_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \bar{s}_{0,i} \int_1^2 \dot{N}_i dt$

حال در مورد Q_0 راجع دو رابطه مختلف داریم :

$E_w = U^{(1)} - T_0 S^{(1)} + P_0 V^{(1)} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} N_i^{(1)} - [U^{(2)} - T_0 S^{(2)} + P_0 V^{(2)} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} N_i^{(2)}] - T_0 S_{gen}$

Subject:

Year:

Month:

Date:

()

$$U = TS - PV + \sum h_i N_i$$

این رابطه را می توان ساده کرد:
 با دقت در رابطه، صفت اول می توان گفت چنانچه اول صفت دوم داخل شود چنانچه اول صفت دوم برای یک شرایط است.
 در این صورت خواصیم داشت:

$$(E_w)_{rev} = U - T_0 S + P_0 V - \sum_{i=1}^n h_{0,i} N_i \rightarrow \text{حالت انرژی}$$

حالت در خواصیم، مقدار انرژی و این در حالت (حالت موجود در سیستم در شرایط دما و فشار *). بدلت آوریم.

$$\Xi = U - U^* - T_0 (S - S^*) + P_0 (V - V^*)$$

فقدان قابل جبران در سیستم را در نظر می گیریم.
 Ξ = physical energy

در حالت خاص: با در نظر گرفتن رابطه بدلت، $(E_w)_{rev}$

$$(E_w)_{rev} = U - U^* - T_0 (S - S^*) + P_0 (V - V^*)$$

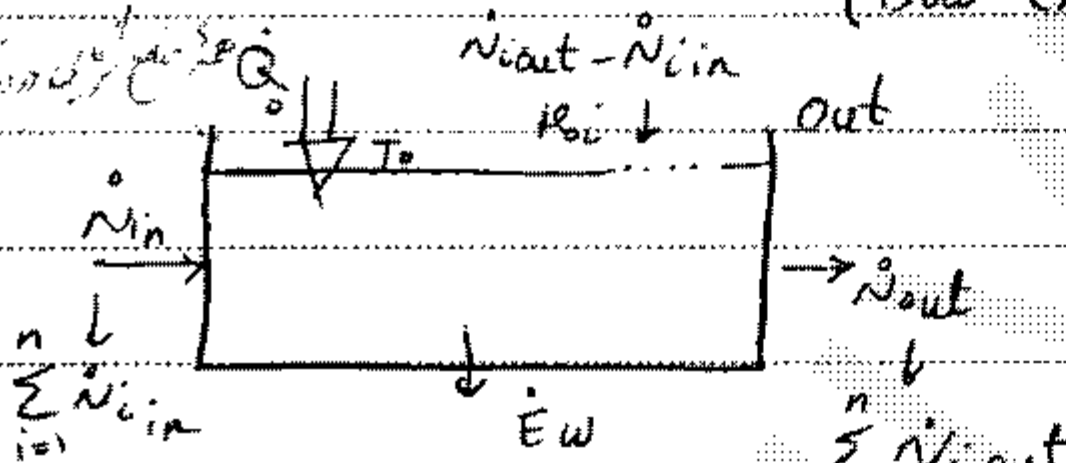
$$\Xi_{ch} = \sum_{i=1}^n (h_i^* - h_{0,i}) N_i$$

بر این ترتیب می توان گفت:

$$\{ (E_w)_{rev} = \Xi + \Xi_{ch} \} \quad \Xi_{ch} = \sum_{i=1}^n (h_i^* - h_{0,i}) N_i$$

$$\{ \Xi_{tot} = \Xi + \Xi_{ch} \}$$

در قسمت بعدی همین جهت را در داخل حجم کنترل بررسی می کنیم. (Flow exergy)



باید ما بتوانیم اول و دوم را نوشتیم و Ξ را حذف کرد از بین این 2 تا:

بندت بدلت آنها فرموده h_i
 $(T_0, P_0, h_{0,i})$ شرایط محیطی

$$\text{اول) } \dot{E}_w = \dot{Q}_0 + \sum_{i=1}^n (\bar{h}_i \dot{N}_i)_{in} - \sum_{i=1}^n (\bar{h}_i \dot{N}_i)_{out} + \sum_{i=1}^n h_{0,i} (\dot{N}_{i,out} - \dot{N}_{i,in})$$

$$\text{دو) } \dot{S}_{gen} = -\frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i \dot{N}_i)_{in} + \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i \dot{N}_i)_{out} - \sum_{i=1}^n \bar{s}_{0,i} (\dot{N}_{i,out} - \dot{N}_{i,in})$$

تغییرات انتروپی نسبت به زمان $\bar{s}_{0,i}$

با حذف Ξ بین این دو رابطه داریم: $(\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)$

$$\dot{E}_w = \sum_{i=1}^n ((\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{in} - h_{0,i}) \dot{N}_{i,in} - \sum_{i=1}^n ((\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{out} - h_{0,i}) \dot{N}_{i,out} - T_0 \dot{S}_{gen}$$

کاربرد جدید حالت انرژی است که در خواصیم بدلت آوریم. باید خروجی ها به شرایط قابل با هم برسد یعنی باید پارت برود.
 به خروجی به صورت $(\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{out} = (\bar{h}_{0,i} - T_0 \bar{s}_{0,i})$ که در واقع همان $h_{0,i}$ است و طبق روابط
 بدلت همان $h_{0,i}$ است و بین این ترتیب Ξ دوم حذف می شود.

Subject:

Year:

Month:

Date:

49

در همین ترتیب برای رسیدن به \dot{E}_{wrev} همسفر فرایند باید بر سر است پذیرد این ترتیب داریم:

$$\dot{E}_{wrev} = \sum_{i=1}^n ((\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{in} - P_{0,i}) \dot{N}_{i,in}$$

این \dot{E}_{wrev} در حالتی که در این صورت بدست آمد این رابطه را می توان به کار برد:

$$\bar{h} = \frac{1}{\dot{N}} \sum_{i=1}^n \bar{h}_{i,in} \dot{N}_{i,in}$$

این میان جریان های ورودی است این متوسط تعریف کنیم: به همین صورت می توان یک استرین متوسط تعریف کرد:

$$\bar{s} = \frac{1}{\dot{N}} \sum_{i=1}^n \bar{s}_{i,in} \dot{N}_{i,in}$$

با این دو تعریف \dot{E}_{wrev} به این صورت تعریف می شود:

$$\dot{E}_{wrev} = \bar{h} \dot{N} - T_0 \bar{s} \dot{N} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} \dot{N}_{i,in}$$

می توان کمترین 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

$$\psi_t = e_t = \bar{h} - T_0 \bar{s} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} x_i$$

در شرایط $T_0, P_0, P_{0,i}$

این رابطه وقتی استفاده می شود در شرایط مفروضه با شرایط محیطی پیوسته شود و در صورتی که شرایط مفروضه با یک شرایط غیر محیطی انتخاب می شود (که با * نشان داده می شود) داریم:

$$\bar{e}_x = (\bar{h} - \bar{h}^*) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}^*) + \sum_{i=1}^n (P_{0,i}^* - P_{0,i}) x_i$$

Flow energy total

\bar{e}_{phs}

\bar{e}_{ch}

که در واقع \bar{e}_{ch} نسبت به نرزه به عبارات مورد نظر همان است

به این ترتیب با جمع بندی طرح:

$$\bar{e}_{x,t} = \bar{e}_{x,phs} + \bar{e}_{x,ch}$$

$$\text{non flow chemical energy} = \text{chemical flow energy} \rightarrow \bar{e}_{ch} = \bar{e}_{ch}$$

یعنی فرقی نمی کند که داخل سیستم باشد یا داخل حجم کنترل (در مورد ch)

$$(1 - \frac{T_i}{T_0}) \dot{Q}_i$$

با نوشتن بالانس انرژی:

$$\dot{E}_w = \frac{d\dot{E}_t}{dt} + \sum_{i=1}^p (\dot{E}_t)_i + \sum_{j=1}^q (\dot{N} \bar{e}_t)_j - \sum_{k=1}^r (\dot{N} \bar{e}_t)_k - T_0 \dot{s}_{gen}$$

Subject:

Year: Month: Date: ()

جریان‌های درونی با جریان‌های خارجی معین است از لحاظ تعداد و بنا به
 در واقع رابطه می‌باشد. معین است ولی باید وقت برداشته حاصل جمع درجه‌هاست : *physical energy, chemical energy*
 البته این حالت کلی است. در حالت واقعی تبادل جرم هم وجود دارد.
 در ترکیب‌های مختلف مثل تبرید و تهویه مطبوع دارد.

$$\Phi_{ch} = \Psi_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_i^* - \mu_{i,iso}) \dot{y}_i$$

حالت معین این است که پتانسیل شیمیایی را باید چگونگی دولت آورد
 در صورتی که از ایده‌آل داشته باشیم (در بسیاری از موارد همین فرض است ولی با هم باید لحاظ ایده‌آل در نظر گرفت)
 می‌توان پتانسیل شیمیایی را به این صورت نوشت آورد.

$$\Phi_{ch} = \Psi_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_i^* - \mu_{i,iso}) \dot{y}_i = \sum_{i=1}^n \dot{y}_i R T_0 \ln \frac{P_i^* \rightarrow y_i^* P}{P_{i,iso} \rightarrow y_{i,iso} P_0}$$

ideal gas : $d\mu_i = RT \ln P_i$