

فصل دوم

قانون اول و دوم ترمودینامیک

فصل دوم

« قانون اول ترمودینامیک »

بیان قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته

چنانچه قبلاً ذکر شد قانون صفرم ترمودینامیک خاصیتی به نام «دما» را معرفی می‌کند. مشابه قانون صفرم، قانون اول ترمودینامیک خاصیتی به نام «انرژی» را معرفی می‌کند. مشاهدات تجربی نشان می‌دهند که هر سیستمی خاصیتی به نام انرژی دارد که نه خلق و نه از بین می‌رود بلکه از صورتی به صورت دیگر تبدیل می‌شود. انرژی سیستم را می‌توان مجموع انرژی داخلی، انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و انرژی شیمیایی سیستم در نظر گرفت. در بسیاری از حالت‌های مورد بحث انرژی شیمیایی قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد. از طرف دیگر انرژی داخلی (u) در همهٔ حالت‌ها باید در نظر گرفته شوند. انرژی داخلی یک سیستم از حرکت مولکول‌های تشکیل‌دهنده آن ایجاد می‌شود و چون حرکت مولکول‌ها تابعی از دمای یک سیستم است، انرژی داخلی یک سیستم نیز تابعی از دمای آن خواهد بود.

انرژی داخلی، u ، تابعی از حالت یک سیستم است بنابراین می‌توان آن را به صورت تابعی از متغیرهای حالت سیستم بیان نمود: $u = u(v, T)$ یا $u = u(P, v)$ یا $u = u(P, T)$.

قانون اول ترمودینامیک بیان می‌کند که تغییر انرژی یک سیستم برابر است با اختلاف بین گرمای اضافه شده به سیستم و کار انجام شده توسط سیستم:

$$\Delta E = Q - W$$

که E انرژی سیستم Q گرمای ورودی به سیستم و W کار انجام شده توسط سیستم می‌باشد.

$$\Delta E = Q - W$$

که E انرژی سیستم Q گرمای ورودی به سیستم و W کار انجام شده توسط سیستم می‌باشد.
 E چنانچه ذکر شد برابر است با مجموع انرژی داخلی، جنبشی، پتانسیل و ... لذا:

$$E = U + E_K + E_P + \dots$$

می‌توان قانون اول را برای واحد جرم به صورت زیر نوشت:

$$\Delta e = q - w$$

در بسیاری از حالت‌های مورد بحث انرژی‌های جنبشی و پتانسیل ناچیز هستند و می‌توان ΔE را برابر با ΔU فرض کرد. در چنین حالت‌هایی قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر در می‌آید:

$$\Delta U = Q - W \quad \text{یا} \quad \Delta u = q - w$$

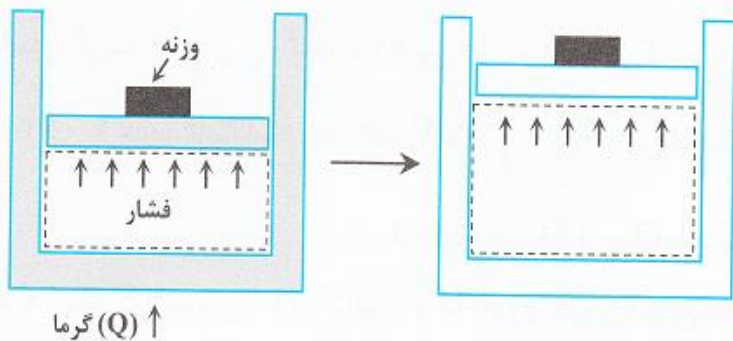
در این حالت مشاهده می‌شود که اگر چه Q و W تابع حالت نیستند ولی ΔU تابع حالت است و از حرکت مولکول‌ها ناشی می‌شود. بنابراین ΔU مستقل از مسیری است که سیستم طی نموده است در حالیکه Q و W هر دو تابع مسیری هستند که سیستم برای تغییر حالت طی نموده است. معمولاً برای تأکید بر این تفاوت قانون اول به صورت دیفرانسیلی نوشته می‌شود:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{یا} \quad du = \delta q - \delta w$$

علامت δ نشان می‌دهد که جمله‌های دیفرانسیلی مذکور دیفرانسیل وابسته به مسیر می‌باشند.

در استفاده از قانون اول ترمودینامیک علامت متغیرها مهم می‌باشد:

- گرمای انتقال داده شده به سیستم (گرمای ورودی) با علامت مثبت در نظر گرفته می‌شود و برعکس گرمای خارج شده از سیستم با علامت منفی.
- کار انجام شده توسط سیستم (کار خروجی) با علامت مثبت در نظر گرفته می‌شود و برعکس کار انجام شده روی سیستم (کار ورودی) با علامت منفی.



به عنوان مثالی از کاربرد قانون اول ترمودینامیک، سیستم نشان داده شده در شکل ۱ را در نظر بگیرید:

هنگامی که گاز داخل سیلندر گرم می‌شود، نیرویی از طرف گاز به وزنه وارد می‌شود و وزنه جابجا می‌شود در نتیجه سیستم کار انجام می‌دهد. تغییر انرژی سیستم (تغییر دمای گاز) توسط قانون اول ترمودینامیک و با توجه به مقدار Q و W تعیین می‌شود.

شکل ۱. تغییر انرژی یک سیستم با گرمای اضافه شده به سیستم و کار انجام شده توسط آن رابطه دارد.

نکته ۱: انتقال گرما و کار، تنها مکانیزم‌هایی هستند که انرژی به واسطه آن‌ها از مرزهای سیستم عبور می‌کند.

شکل بحث شده از قانون اول ترمودینامیک معمولاً شکل «جرم کنترلی» نامیده می‌شود چرا که برای تحلیل سیستم‌های با جرم ثابت (سیستم بسته) مناسب است. در بخش‌های بعد خواهیم دید که چگونه می‌توان این شکل از قانون اول را برای حجم کنترل‌هایی با جریان جرم ورودی و خروجی (سیستم باز) بازنویسی نمود. شکل جدید قانون اول معمولاً شکل «حجم کنترلی» نامیده می‌شود.

قانون اول ترمودینامیک در فرآیندهای چرخه‌ای

در فرآیندهای چرخه‌ای (سیکلی) مقدار عددی کار و گرما با هم برابر می‌باشد. از آنجا که انرژی یک تابع حالت سیستم می‌باشد، هر فرآیندی که حالت سیستم را به حالت اولیه برگرداند تغییری در انرژی آن ایجاد نخواهد نمود لذا:

$$U_{\text{نهایی}} = U_{\text{اولیه}}$$

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

در نتیجه $\Delta U = 0$ خواهد بود و با توجه به قانون اول ترمودینامیک $\oint \delta Q = \oint \delta W$ می‌باشد که علامت \oint انتگرال روی مسیر را نشان می‌دهد.

مثال ۱: طی یک فرآیند سیکلی چهار فرآیند تبادل حرارت و سه فرآیند تبادل کار مطابق زیر انجام شده است:

$$\begin{cases} Q_1 = -20 \text{ (Btu)} & , & Q_2 = +3 \text{ (Btu)} & , & Q_3 = -5 \text{ (Btu)} & , & Q_4 = +12 \text{ (Btu)} \\ W_1 = +10 \text{ (Btu)} & , & W_2 = -13 \text{ (Btu)} & , & W_3 = ? \end{cases}$$

مقدار کار در فرآیند ۳ یعنی (W_3) برابر است با:

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک برای فرآیندهای چرخه‌ای داریم:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = W_1 + W_2 + W_3 \Rightarrow -20 + 3 - 5 + 12 = 10 - 13 + W_3$$

$$W_3 = -7 \text{ (Btu)}$$

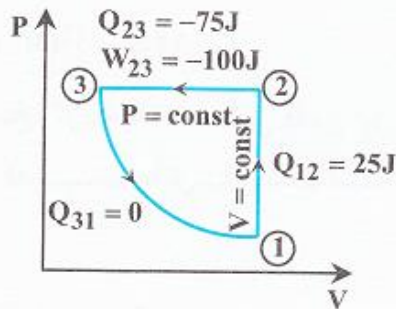
گرماهای ویژه: رابطه بین تغییر دما و گرما

یکی از سؤالات مطرح در ترمودینامیک این است که اضافه (یا کم شدن) مقدار مشخص گرما، به (یا از) یک سیستم، دمای آن را چقدر تغییر می‌دهد. میزان این تغییر بستگی به جنس ماده سیستم دارد. در حالت کلی می‌توان نوشت:

$$Q = C\Delta T$$

که C به ماده بستگی دارد و در حالت کلی تابعی از دما است. C گرمای ویژه جسم موردنظر نامیده می‌شود. دو فرآیند پرکاربرد عبارتند از فشار ثابت و حجم ثابت. گرماهای ویژه متناظر با این دو فرآیند گرمای ویژه فشار ثابت (C_p) و گرمای ویژه حجم ثابت (C_v) نامیده می‌شوند.

مثال ۲: مقداری گاز در یک سیلندر دارای پیستون (بدون همزن) موجود است. با این گاز فرآیند چرخه‌ای (Cycle) زیر انجام می‌گیرد.



از فرم شماره ۱ قانون اول استفاده می‌کنیم:

$$\oint_c dQ = \oint_c dW \Rightarrow Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} = W_{12} + W_{23} + W_{31}$$

فرآیند ۱ → ۲ حجم ثابت است لذا $W_{12} = \int_1^2 PdV = 0$ می‌باشد.

$$+25 + (-75) + 0 = 0 + (-100) + W_{31} \Rightarrow W_{31} = +50 \text{ J} , Q_{\text{cycle}} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} = -50 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta H_{\text{cycle}} = \Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

با توجه به اینکه S (انتروپی)، H (انتالپی) و U (انرژی درونی) توابع حالت می‌باشند، داریم:

کله مثال ۳: آب از آبشاری به ارتفاع ۱۰۰ متر سرازیر می‌شود، یک کیلوگرم آب را در نظر بگیرید و فرض نمایید که هیچ انرژی بین این یک کیلوگرم آب و محیطش مبادله نمی‌شود. پس از آنکه این یک کیلوگرم آب، بداخل رودخانه پایین آبشار وارد شود، چه تغییری در دمای آن ایجاد می‌شود؟

$$C_{p \text{ آب}} = 4184 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{C}}$$

باید دقت کرد که آب در بالای آبشار تنها دارای انرژی پتانسیل می‌باشد و در هنگام سرازیر شدن، با توجه به عدم تبادل انرژی با محیط خود ($Q = W = 0$) تمام انرژی پتانسیل به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود. در انتهای مسیر آبشار (سطح رودخانه) کل انرژی جنبشی به انرژی داخلی تبدیل می‌شود. (چون ۱kg آب بعنوان سیستم می‌باشد پس سیستم بسته است):

$$\Delta E = Q - W \Rightarrow \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W = 0$$

$$\text{در بالای آبشار} \Rightarrow E_{k_1} = 0, E_{p_1} = mgh, \Delta U_1 = 0$$

$$\text{در پایین آبشار و نزدیک به سطح رودخانه} \Delta U_2 = 0, E_{p_2} = 0, E_{k_2} = E_{p_1} = mgh$$

$$\text{در سطح رودخانه} \Delta U_3 = E_{k_2} = E_{p_1} = mgh, E_{k_3} = 0, E_{p_3} = 0$$

$$\Delta U_3 = E_{k_2} = E_{p_1} = mgh = 1 \times 9.8 \times 100 = 980, \Delta U_3 = mc_p \Delta T \Rightarrow 980 = 1 \times 4184 \times \Delta T \Rightarrow \Delta T = 0.234^\circ \text{C}$$

مثال ۴: در کدام یک از گزینه‌های زیر انرژی انتقال یافته به صورت حرارت یا کار به ۱kg آب مایع با دمای اولیه 25°C و سرعت اولیه صفر متر بر ثانیه بیشتر است؟ $(g = 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}, C_p = 4/2 \frac{\text{KJ}}{\text{kg K}})$

(۱) افزایش یک درجه سانتیگراد دمای آب در فشار ثابت.

(۲) افزایش ارتفاع به میزان ۲ متر به صورت آدیباتیک.

(۳) افزایش سرعت آب به میزان ۱۰ متر بر ثانیه به صورت آدیباتیک.

(۴) افزایش سرعت آب به میزان ۵ متر بر ثانیه و ارتفاع آب به میزان ۱ متر به صورت آدیباتیک.

برای گزینه‌های مختلف مقادیر ΔE را محاسبه می‌کنیم.

$$\Delta E_1 = \Delta U_1 + \Delta E_{P_1} + \Delta E_{K_1} \Rightarrow \Delta E_1 = mc_p \Delta T + 0 + 0 \Rightarrow \Delta E_1 = 1 \times 4200 \times 1 = 4200 \text{ J}$$

$$\Delta E_2 = \Delta U_2 + \Delta E_{P_2} + \Delta E_{K_2} \Rightarrow \Delta E_2 = 0 + mg \Delta Z + 0 \Rightarrow \Delta E_2 = 1 \times 10 \times 2 = 20 \text{ J}$$

$$\Delta E_3 = \Delta U_3 + \Delta E_{P_3} + \Delta E_{K_3} \Rightarrow \Delta E_3 = 0 + 0 + \frac{1}{2} m (V_3^2 - V_1^2) \Rightarrow \Delta E_3 = \frac{1}{2} \times 1 \times (10^2 - 0^2) = 50 \text{ J}$$

$$\Delta E_4 = \Delta U_4 + \Delta E_{P_4} + \Delta E_{K_4} \Rightarrow \Delta E_4 = 0 + mg \Delta Z + \frac{1}{2} m (V_4^2 - V_1^2) \Rightarrow \Delta E_4 = 1 \times 10 \times 1 + \frac{1}{2} \times 1 \times (5^2 - 0^2) = 22.5 \text{ J}$$

مثال ۵: دو تانک که کاملاً عایق شده‌اند به هم متصل هستند. یکی از تانک‌ها محتوی گازی به فشار ۲bar و دمای 29° می‌باشد و در دیگری خلاء

کامل است. شیر بین این دو تانک را باز می‌کنیم تا سیستم به تعادل برسد. در حالت تعادل فشار چند bar و درجه حرارت چند درجه کلون می‌باشد؟

$$Q - W = \Delta U$$

مطابق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته داریم:

از آن جا که سیستم عایق‌بندی شده است ($Q = 0$) و چون کاری انجام نمی‌شود ($W = 0$) داریم:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \Rightarrow U_1 = U_2 \Rightarrow T_1 = T_2 \Rightarrow T = \text{cte}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{1 \times 2}{2} = 1 \text{ bar}$$

با فرض کامل بودن گاز داریم:

قانون اول ترمودینامیک بر حسب آنتالپی

فرم دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک را برای یک فرآیند برگشت پذیر در نظر می گیریم (در فرآیند برگشت پذیر $\delta W = PdV$ می باشد):

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1)$$

$$H = U + PV$$

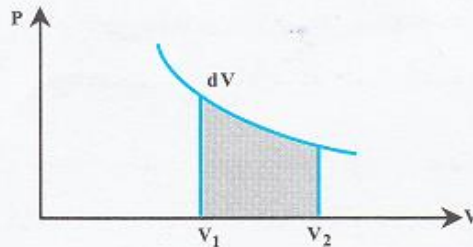
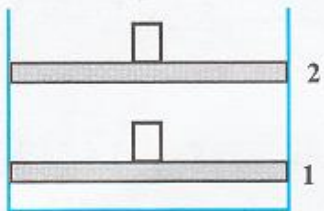
$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

توجه شود که از تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل صرف نظر شده است.
از طرف دیگر تعریف آنتالپی را در نظر می گیریم:
که می تواند به صورت زیر مشتق گیری شود:

با جایگزینی dU از رابطه (۱)، برای فرآیند برگشت پذیر خواهیم داشت:

این رابطه قانون اول ترمودینامیک بر حسب آنتالپی برای یک فرآیند برگشت پذیر را نشان می دهد.



توجه شود که نیرو در رابطه کار، نیروی خارجی می باشد و فشار هم فشار خارجی می باشد. از آنجا که در فرآیندهای برگشت پذیر نیروی خارجی تقریباً برابر است با نیروی داخلی و فشار خارجی نیز تقریباً برابر است با فشار داخلی، رابطه کار برگشت پذیر را می توان به فرم زیر نوشت:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} PdV$$

شکل ۴. تولید کار در اثر انبساط

مثالهایی از کاربرد قانون اول در سیستم‌های بسته

جریان آدیاباتیک و پایای یک گاز از یک شیر (آزمایش ژول – تامسون)

شکل ۲ جریان آدیاباتیک و پایا از یک شیر را نشان می‌دهد. هدف تعیین رابطه بین خواص بالا دست شیر (با زیرنویس ۱) و خواص پایین دست شیر (با زیرنویس ۲) می‌باشد.

جهت پیاده‌سازی قانون اول ترمودینامیک بر یک مسأله اولین گام انتخاب یک سیستم مناسب می‌باشد. در این مسأله سیستم را متشکل از واحد جرم گاز در نظر می‌گیریم. حالت اولیه سیستم را حالتی می‌گیریم که جرم موردنظر از شیر گذشته باشد و فقط اندکی از آن قبل از شیر باشد. دو طرف سیستم را پیستون‌هایی فرض می‌کنیم که فشاری معادل فشار گاز به پیستون سیستم وارد می‌کنند. (شکل ۲)



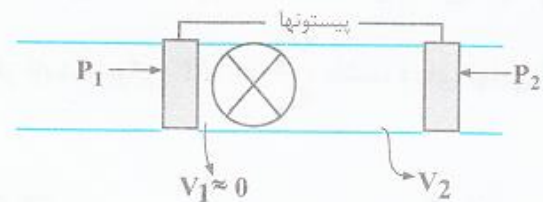
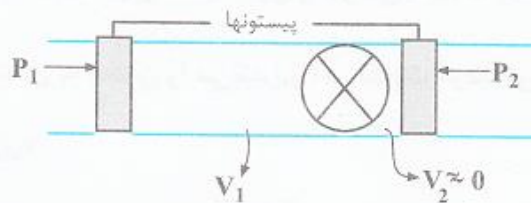
شکل ۲. سیستم در نظر گرفته شده برای حل مسأله. شکل سمت چپ حالت اولیه و شکل سمت راست حالت نهایی را نشان می‌دهد.

Q 50

با توجه به آدیاباتیک بودن فرآیند و با فرض اینکه تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل ناچیز باشند قانون اول ترمودینامیک برای سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta U = -W$$

جهت محاسبه کار انجام شده توسط سیستم طی فرآیند، کار انجام شده توسط پیستون‌های راست و چپ روی سیستم را محاسبه می‌کنیم. فرض می‌کنیم فرآیند باز شدن شیر به آرامی انجام می‌شود و در نتیجه P_1 و P_2 طی فرآیند ثابت باقی می‌مانند ولی موقعیت پیستون‌ها جابجا می‌شود.



شکل ۲. سیستم در نظر گرفته شده برای حل مسأله. شکل سمت چپ حالت اولیه و شکل سمت راست حالت نهایی را نشان می‌دهد.

جهت محاسبه کار انجام شده توسط سیستم طی فرآیند، کار انجام شده توسط پیستون‌های راست و چپ روی سیستم را محاسبه می‌کنیم. فرض می‌کنیم فرآیند باز شدن شیر به آرامی انجام می‌شود و در نتیجه P_1 و P_2 طی فرآیند ثابت باقی می‌مانند ولی موقعیت پیستون‌ها جابجا می‌شود.

کار انجام شده توسط پیستون سمت چپ برابر است با:

$$W_{LP} = P_1 \Delta V = P_1 (V_{1f} - V_{1i}) = P_1 (0 - V_1) = -P_1 V_1$$

کار انجام شده توسط پیستون سمت راست برابر است با:

$$W_{RP} = P_2 (V_{2f} - V_{2i}) = P_2 (V_2 - 0) = P_2 V_2$$

بنابراین کار خالص انجام شده روی سیستم برابر است با:

$$W_{net} = W_{LP} + W_{RP} = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

در نتیجه قانون اول به صورت زیر در می‌آید:

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

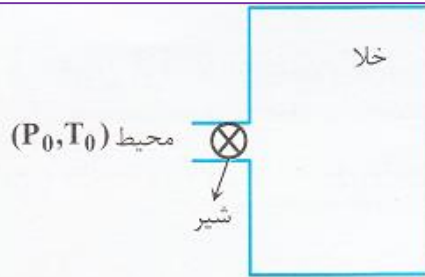
به عبارت دیگر، در حالت‌های اولیه و نهایی مقدار $U + PV$ نیز ثابت می‌ماند. مقدار $U + PV$ برابر با آنتالپی سیستم می‌باشد که با H نمایش داده می‌شود:

$$H = U + PV, \quad h = u + Pv = u + \frac{P}{\rho}$$

نکته ۲: در فرآیند جریان آدیاباتیک و پایای گاز از یک شیر آنتالپی ثابت باقی می‌ماند.

پر شدن یک مخزن خالی

فرآیند پر شدن مخزن خالی یک فرآیند گذرا می‌باشد. مسأله در شکل ۳ نشان داده شده است: در لحظه $t = 0$ شیر مخزن باز شده و هوا وارد مخزن می‌شود، جریان تا جایی ادامه می‌یابد که فشار مخزن با فشار بیرون برابر شود. مخزن عایق کاری شده و تبادل حرارتی با محیط ندارد. هدف تعیین دمای نهایی گاز داخل مخزن می‌باشد.



شکل ۳. پر شدن یک مخزن خالی

سیستم را برابر با تمام گازی در نظر می‌گیریم که وارد مخزن می‌شود. در حالت اولیه سیستم کاملاً بیرون از مخزن قرار دارد و در حالت نهایی سیستم کاملاً درون مخزن قرار دارد. تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل از حالت اولیه به حالت نهایی را ناچیز فرض می‌کنیم، در نتیجه قانون اول ترمودینامیک به صورت مقابل در می‌آید:

$$\Delta U = -W$$

جهت محاسبه کار انجام شده روی سیستم باید توجه داشته باشیم که فشار خارجی روی مرزهای بخشی از سیستم که بیرون از مخزن قرار دارد همواره برابر با P_0 می‌باشد در حالیکه فشار خارجی روی مرزهای بخشی از سیستم که درون مخزن قرار دارد صفر می‌باشد. لذا مقدار کار انجام شده روی سیستم برابر است با:

$$W = W_{os} + W_{ias} = P_0(0 - V_0) + 0 \times (V_f - 0) = -P_0 V_0$$

که W_{os} و W_{ias} به ترتیب کار انجام شده روی بخش خارجی و داخلی سیستم را نشان می‌دهند. V_0 حجم اولیه سیستم و V_f حجم مخزن می‌باشد. لذا قانون اول به صورت زیر در می‌آید:

$$U_f - U_0 = -(-P_0 V_0) = +P_0 V_0 \Rightarrow U_f = U_0 + P_0 V_0 = H_0$$

یعنی انرژی داخلی حالت نهایی با آنتالپی حالت اولیه برابر می‌باشد.

$$U_f = H_0 \Rightarrow C_v T_f = C_p T_0 \Rightarrow T_f = \gamma T_0$$

در حالت خاص اگر گاز مورد نظر ایده‌آل باشد خواهیم داشت:

نکته ۲: در فرآیند پر شدن یک مخزن خالی از یک گاز، انرژی داخلی حالت نهایی با آنتالپی حالت اولیه برابر خواهد بود. در صورتی که گاز ایده‌آل باشد رابطه بین دمای نهایی (T_f) و دمای اولیه (T_i) گاز عبارتست از: $T_f = \gamma T_0$ که γ نسبت گرماهای ویژه گاز می‌باشد.

$$\begin{aligned} & \text{برای گاز ایده‌آل} \\ & \left. \begin{aligned} U &= n C_v \Delta T \\ H &= n C_p \Delta T \end{aligned} \right\} \\ & U = Q - W = Q = n C_v \Delta T \\ & H = U + P V = Q - W + P V = n C_p \Delta T \end{aligned}$$

مثال ۶: شیر متصل به یک مخزن صلب عایق را باز می‌کنیم تا یک گاز کامل در دمای 30°C و فشار 5bar وارد آن شود. وقتی فشار داخل مخزن به 5bar می‌رسد شیر متصل به مخزن را می‌بندیم. اگر نسبت گرماهای ویژه این گاز ثابت و برابر $\frac{C_p}{C_v} = 1/3$ باشد، دمای نهایی گاز درون مخزن تقریباً

چند درجه سانتی‌گراد است؟

با توجه به اینکه $m_1 = 0$ ، $Q = 0$ و گاز هم کامل است، از مطلب فوق استفاده می‌کنیم:

$$T_f = \gamma T_i = \frac{C_p}{C_v} \times T_i = 1/3 \times (273/15 + 30) = 394/095 \text{ }^\circ\text{K} \Rightarrow T_f = 120/945 \text{ }^\circ\text{C}$$

مثال ۷: مخزنی حاوی 40kg سیال با ظرفیت گرمایی $C = 2/5 \frac{\text{KJ}}{\text{kg K}}$ می‌باشد که در داخل آن یک همزن الکتریکی تعبیه شده است. 5090KJ

کار توسط همزن به سیال داده می‌شود. چنانچه اتلاف گرما از مخزن 1500KJ باشد:

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow mC_v\Delta T = Q - W \Rightarrow 40 \times 2/5 \times \Delta T = -1500 - (-5090) \Rightarrow \Delta T = 35/9 \text{ }^\circ\text{C}$$

توجه شود که کار مصرف شده توسط سیستم و همچنین گرمای خارج شده از سیستم با علامت منفی در نظر گرفته می‌شوند.

تا اینجا نحوه پیاده‌سازی قانون اول ترمودینامیک روی سیستم‌های بسته با جرم ثابت توضیح داده شده است. چنانچه دو مثال ذکر شده نیز نشان می‌دهد پیاده کردن این قانون در فرم مذکور برای فرآیندهای جریانی نسبتاً پیچیده می‌باشد و مستلزم به کار بستن ابتکار و تجربه در تعیین سیستم می‌باشد. بنابراین در این قسمت قانون اول ترمودینامیک برای یک سیستم باز (حجم کنترل) که مرزهای ثابتی دارد و جریان می‌تواند از مرزهای آن وارد و یا خارج شود استخراج می‌شود. در ادامه خواهیم دید که استخراج این فرم از قانون اول سبب تسهیل در تحلیل تجهیزات مهندسی می‌شود.

بقای انرژی (قانون اول ترمودینامیک)

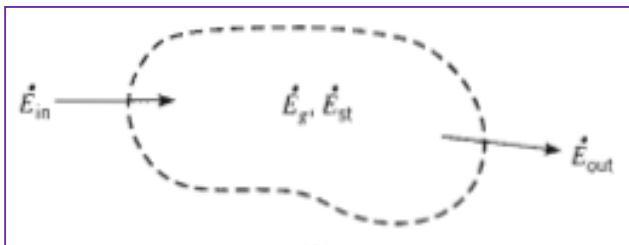
حجم کنترل:

ناحیه ای از فضا، محدود به سطح کنترل که ماده و انرژی می‌تواند از آن بگذرد.

در هر لحظه t نرخ ورود انرژی گرمایی و مکانیکی به حجم کنترل، به اضافه نرخ تولید انرژی گرمایی در آن، منهای نرخ خروج انرژی گرمایی و مکانیکی از حجم کنترل بایستی با نرخ افزایش مقدار انرژی ذخیره شده در حجم کنترل برابر باشد.

$$\dot{E}_{in} + \dot{E}_g - \dot{E}_{out} = \dot{E}_{st}$$

$$E_{in} + E_g - E_{out} = \Delta E_{st}$$



عبارت تولید انرژی، E_g

در برگیرنده تبدیل سایر انواع انرژی (مانند شیمیایی، الکتریکی، الکترومغناطیسی و یا هسته ای) به انرژی گرمایی است. این یک پدیده حجمی است، یعنی در داخل حجم کنترل رخ می دهد و با اندازه حجم متناسب است.

ذخیره انرژی، E_{st}

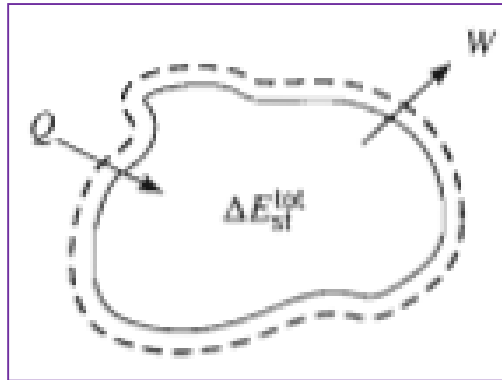
ذخیره انرژی نیز یک پدیده حجمی است. تغییرات در حجم کنترل میتواند ناشی از تغییرات انرژیهای داخلی، جنبشی و یا پتانسیل محتویات آن باشد.

$$\Delta E_{st} = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE$$

تغییر در انرژی داخلی، ΔU ، شامل چند جز است؛ انرژی محسوس، انرژی نهان انرژی هسته ای.

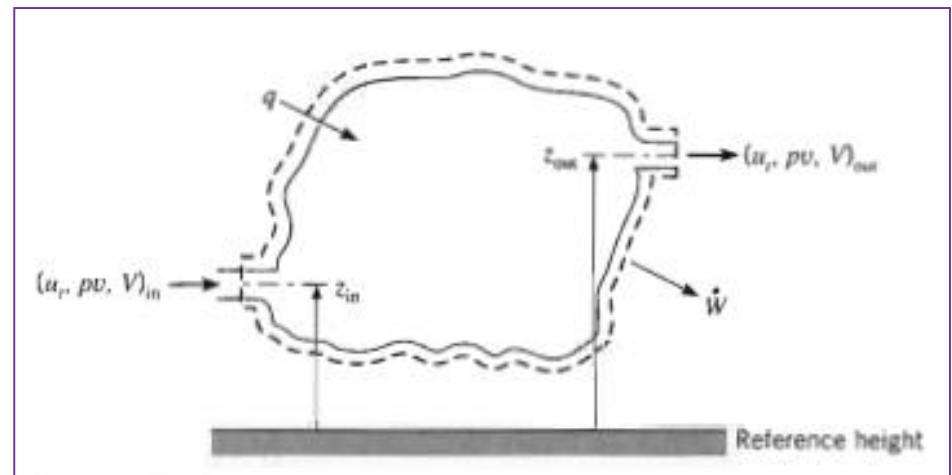
سیستم بسته (با جرم ثابت) و سیستم باز (با حجم ثابت)

$$\Delta E_{st}^{tot} = Q - W$$



$$\Delta E_{st} = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE$$

$$E_{in} + E_g - E_{out} = \Delta E_{st}$$



$$\dot{m} (u, + pv + \frac{1}{2} V^2 + gz)_{in} - \dot{m} (u, + pv + \frac{1}{2} V^2 + gz)_{out} + \dot{q} - \dot{W} = 0$$



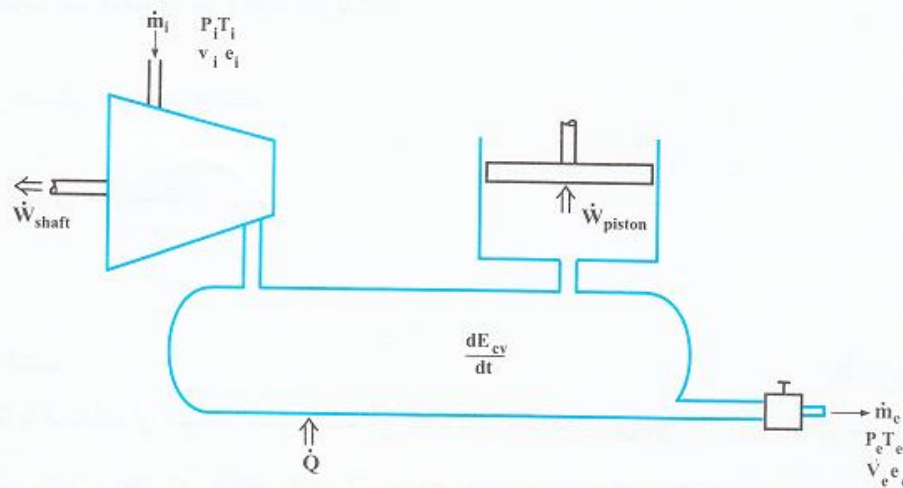
شکل ۴. یک حجم کنترل جهت بررسی بقای جرم

در استفاده از حجم کنترل لازم است علاوه بر موازنه انرژی (قانون اول)، موازنه جرم نیز در نظر گرفته شود. حجم کنترل نشان داده شده در شکل ۴ را در نظر می‌گیریم. نرخ تغییر جرم محبوس در داخل حجم کنترل برابر است با اختلاف بین نرخ جرم جریان ورودی و نرخ جرم جریان خروجی. بنابراین در حالت کلی معادله بقای جرم به صورت زیر می‌باشد:

$$\sum_{n_i} \dot{m}_i - \sum_{n_e} \dot{m}_e = \frac{dm_{cv}}{dt}$$

که n_i و n_e به ترتیب تعداد جریان‌های ورودی و خروجی می‌باشد. زیرنویس CV بیانگر حجم کنترل می‌باشد.

جهت استخراج قانون اول ترمودینامیک برای یک سیستم باز یک حجم کنترل به صورت کلی شکل ۵ را در نظر می‌گیریم.



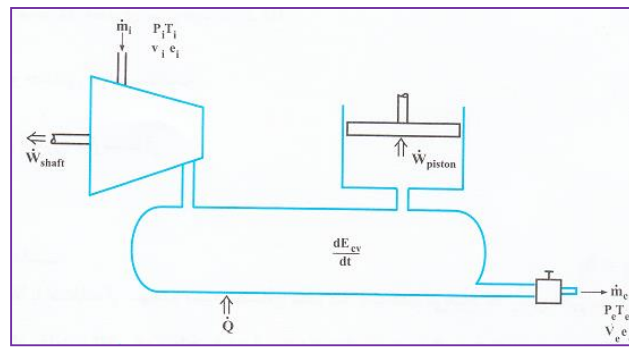
شکل ۵. شکل شماتیکی یک حجم کنترل در حالت کلی

قانون اول

$$\Delta E = Q - W$$

قانون اول ترمودینامیک بیان می‌کند که:

(نرخ جریان انرژی از CV به بیرون) - (نرخ جریان انرژی به داخل CV) + (نرخ کار انجام شده) - (نرخ گرمای اضافه شده به CV) = نرخ تغییر انرژی در CV



قانون اول ترمودینامیک بیان می کند که:

(نرخ جریان انرژی از CV به بیرون) - (نرخ جریان انرژی به داخل CV) + (نرخ کار انجام شده) - (نرخ گرمای اضافه شده به CV) = نرخ تغییر انرژی در CV

$$e = u + \frac{v^2}{2} + gz$$

انرژی سیالی که وارد حجم کنترلی می شود یا از آن خارج می شود به ازای واحد جرم سیال برابر است با:

که v سرعت سیال است. از انرژی شیمیایی صرف نظر شده است. علاوه بر این هرگاه سیالی به یک حجم کنترل وارد یا خارج می شود یا کار انجام می دهد یا کار مصرف می کند. مقدار خالص این کار برابر است با:

$$W_{\text{flow}} = P_e v_e \dot{m}_e - P_i v_i \dot{m}_i$$

در حالت کلی با در نظر گرفتن همه جریان های انرژی ممکن (گرما، کارشفت، کار پیستون و ...) قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{d}{dt} E_{cv} = \sum \dot{Q}_{cv} - \sum \dot{W}_{\text{shaft}} - \sum \dot{W}_{\text{shear}} - \sum \dot{W}_{\text{piston}} - \sum \dot{W}_{\text{flow}} + \sum \dot{m} \left(u + \frac{v^2}{2} + gz \right)$$

جهت ساده سازی معادله قانون اول می توان u موجود در e را با Pv موجود در جمله کار جریان ترکیب نمود:

$$\frac{d}{dt} E_{cv} = \sum \dot{Q}_{cv} - \sum \dot{W}_{\text{shaft}} - \sum \dot{W}_{\text{shear}} - \sum \dot{W}_{\text{piston}} + \sum \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right)$$

در بسیاری از موارد مطرح در این کتاب کار برشی و پیستون وجود ندارد و می توان از فرم ساده شده قانون اول استفاده نمود:

$$\frac{d}{dt} E_{cv} = \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{\text{shaft}} + \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) - \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right)$$

فرم دیگر این قانون به صورت زیر می باشد که بیشتر از این فرم استفاده می شود:

$$Q + \sum m_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) = W + \sum m_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) - m_r \left(u_r + \frac{v_r^2}{2} + gz_r \right) - m_1 \left(u_1 + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \right)$$

$$\frac{d}{dt} E_{cv} = \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{shaft} + \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) - \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right)$$

فرم دیگر این قانون به صورت زیر می‌باشد که بیشتر از این فرم استفاده می‌شود:

$$Q + \sum \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) = W + \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) + \dot{m}_r \left(u_r + \frac{v_r^2}{2} + gz_r \right) - \dot{m}_1 \left(u_1 + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \right)$$

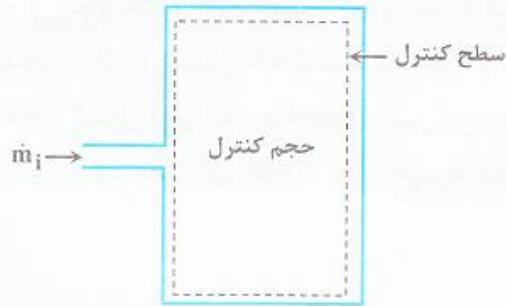
در حالت خاص جریان پایا حالت پایا (Steady State Steady Flow : SSSF) داریم:

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = 0$$

$$\dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} = \dot{m} \left[\left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) - \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) \right]$$

بنابراین قانون اول ترمودینامیک برای جریان پایا عبارتست از:

مثال‌هایی از کاربرد قانون اول در سیستم باز



شکل ۶. حجم کنترل جهت تحلیل مسأله پر شدن مخزن

پر شدن یک مخزن خالی با گاز اتمسفر مجاور

مسأله مطرح شده در شکل ۳ را در نظر می‌گیریم. جهت حل مسأله با استفاده از قوانین استخراج شده برای سیستم باز، حجم کنترلی به صورت شکل ۶ در نظر می‌گیریم.

به دلیل عایق بودن مخزن \dot{Q}_{cv} صفر است. کار محوری نیز وجود ندارد. لذا:

با صرف نظر کردن از انرژی پتانسیل و جنبشی خواهیم داشت:

از طرف دیگر معادله بقای جرم، حجم کنترل عبارتست از:

در نتیجه:

با انتگرال‌گیری از این معادله خواهیم داشت:

این نتیجه همان نتیجه‌ای است که قبلاً با استفاده از سیستم بسته استنتاج شده بود. مشاهده می‌شود که روش اخیر بسیار ساده‌تر می‌باشد.

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right)$$

$$\frac{dU_{cv}}{dt} = \dot{m}_i h_i$$

$$\frac{dm_{cv}}{dt} = \dot{m}_i$$

$$\frac{dU_c}{dt} = \frac{dm_{cv}}{dt} h_i$$

$$U_{final} = m_{final} h_i \Rightarrow u_{final} = h_i$$

$$\frac{d}{dt} E_{cv} = \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{shaft} + \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) - \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right)$$

فرم دیگر این قانون به صورت زیر می‌باشد که بیشتر از این فرم استفاده می‌شود:

$$Q + \sum \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) = W + \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) + \dot{m}_r \left(u_r + \frac{v_r^2}{2} + gz_r \right) - \dot{m}_1 \left(u_1 + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \right)$$

مثال ۸: یک گاز ایده آل در لوله‌ای عایق و افقی که سطح مقطع آن با طول لوله تغییر می‌کند (که این موجب تغییر سرعت گاز می‌گردد) جریان دارد.

اگر گاز در مقطعی از لوله دارای دمای 125°C و سرعت $15 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ باشد، دمای آن در مقطعی که سرعت آن $500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ می‌باشد، چقدر خواهد بود؟

در فرآیند موردنظر تغییرات نسبت به زمان وجود ندارد. با صرف نظر کردن از تغییرات انرژی پتانسیل و با توجه به اینکه \dot{Q} و

\dot{W} صفر می‌باشند، مطابق قانون اول ترمودینامیک برای حالت SSSF داریم:

$$h_e - h_i + \frac{V_e^2 - V_i^2}{2} = 0 \Rightarrow C_p(T_e - T_i) = \frac{V_i^2 - V_e^2}{2}$$

$$1000(T_e - 125) = 15^2 - 500^2 \Rightarrow T_e = 0/11^{\circ}\text{C}$$

تولید می‌کند. دمای آب مایع ورودی به $Q = 17955 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{hr}}$ و آنتالپی ویژه بخار خروجی در آن را

$$Q = \dot{m}_f q \Rightarrow \dot{m}_f = \frac{17955 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{hr}}}{4500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 399 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$$

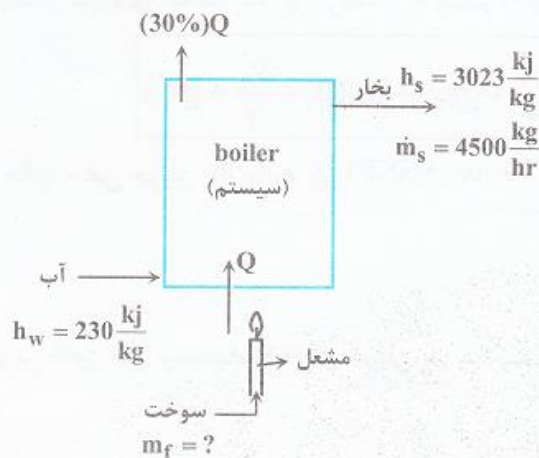
سی باشد. چنانچه بازدهی دیگ بخار

مثال ۹: یک دیگ بخار (Boiler) در

دیگ بخار 55°C است. جداول بخار آب، آن

$h_s = 3023 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ به دست می‌دهند. ارزش

70% باشد، مصرف سوخت برابر چند $\frac{\text{kg}}{\text{hr}}$



سیستم مسأله در شکل مقابل رسم شده است. بازده 70% درصد دیگ

بخار به این معنی است که 30% درصد گرمای تولید شده توسط مشعل هدر می‌رود. با توجه به اینکه زمان تأثیری در فرآیند ندارد می‌توان فرآیند را حالت - پایا جریان - پایا فرض نمود. قانون

بقای جرم سیستم بیان می‌کند که $\dot{m}_w = \dot{m}_s = 4500 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$ با توجه به

صفر بودن کار فرآیند به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Q_{in} + \dot{m}_w h_w = 0 + \dot{m}_s h_s$$

$$0/7Q = 4500 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} \times (3023 - 230) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$Q = 17955 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{hr}}$$

$$Q = \dot{m}_f q \Rightarrow \dot{m}_f = \frac{17955 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{hr}}}{4500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 399 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$$

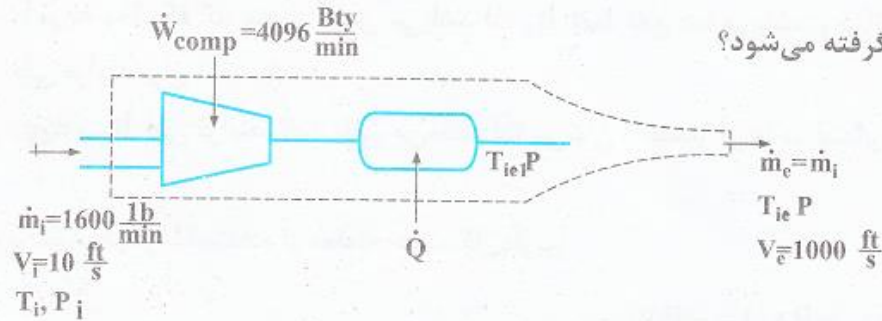
نکته ۴: در فرآیندهای جریانی اگر ذکر شود «جریان سریع می‌باشد»، منظور این است که محیط و سیستم باز (حجم کنترل) فرصت تبادل حرارت را ندارند و در نتیجه فرآیند مذکور «آدیاباتیک» می‌باشد.

نکته ۵: در فرآیندهای جریانی اگر ذکر شود «جریان به آهستگی برقرار می‌باشد»، منظور این است که محیط و سیستم باز (حجم کنترل) فرصت تبادل حرارت را دارند و هر دو به تعادل دمایی رسیده‌اند، پس فرآیند مذکور «دما ثابت» می‌باشد.

مثال ۱۰: هوا با دبی جرمی $\dot{m} = 1600 \frac{\text{lb}}{\text{min}}$ و سرعت خطی $u_1 = 10 \frac{\text{ft}}{\text{s}}$ وارد یک کمپرسور آدیاباتیک با قدرت $4096 \frac{\text{Btu}}{\text{min}}$ شده و سپس در یک

دستگاه تبادل حرارتی تا دمای اولیه اش خنک می‌گردد. آنگاه هوا وارد یک نازل همگرا می‌شود تا سرعت آن به $u_2 = 1000 \frac{\text{ft}}{\text{s}}$ افزایش یابد. اگر هوا یک

گاز ایده‌آل فرض شود، چه مقدار حرارت $(\frac{\text{Btu}}{\text{min}})$ در دستگاه تبادل حرارت گرفته می‌شود؟



با توجه به وجود نازل نمی‌توان از تغییرات انرژی جنبشی صرفنظر نمود. با ناچیز فرض کردن تغییرات انرژی پتانسیل خواهیم داشت:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}(h_e - h_i + \frac{V_e^2 - V_i^2}{2})$$

$$\dot{Q} = \dot{W} + \frac{\dot{m}}{2}(V_e^2 - V_i^2)$$

با توجه به اینکه $T_i = T_e$ و هوا گاز ایده‌آل فرض شده است. لذا $h_i = h_e$ می‌باشد:

با توجه به انگلیسی بودن واحدها باید سازگاری جمله‌های معادله فوق را رعایت نمود.

برای سازگار نمودن واحدها از دو رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$1 \text{ lbs} = 32/174 \frac{\text{lbm.ft}}{\text{sec}^2}, \quad 1 \text{ Btu} = 778/3 \text{ lbs}$$

لذا جمله دوم برابر خواهد بود با:

$$\frac{\dot{m}}{2}(V_e^2 - V_i^2) = \frac{1600 \text{ lbm}}{2 \text{ min}} (1000^2 - 10^2) \frac{\text{ft}^2}{\text{sec}^2}$$

$$= 800(1000^2 - 10^2) \times \frac{1}{32/174} \frac{\text{lbs.ft}}{\text{min}}$$

$$= 800(1000^2 - 10^2) \times \frac{1}{32/174} \times \frac{1}{778/3} \frac{\text{Btu}}{\text{min}} = 31944 \frac{\text{Btu}}{\text{min}}$$

$$\dot{Q} = -4096 + 31944 = -9016 \frac{\text{Btu}}{\text{min}}$$

در نتیجه:

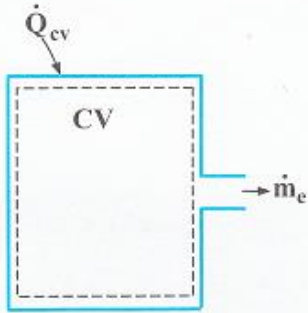
علامت منفی نشان می‌دهد که حرارت از حجم کنترل خارج شده است.

مثال ۱۱: در مخزنی به حجم ۵۰۰lit یک گاز کامل ($M_w = ۳۰$, $C_p = ۱ \frac{KJ}{kgk}$) در دمای $۲۵^\circ C$ و فشار $۱۰ MPa$ قرار دارد. این مخزن نشست

$$R = ۸/۳ \frac{KJ}{kgk}$$

می کند و پس از مدت زمانی طولانی فشار داخل مخزن نصف می شود. حرارت تبادل شده طی این فرآیند چقدر است؟

مسأله خالی شدن یک مخزن، یک مسأله گذرا می باشد. با توجه به اینکه فرآیند در مدت زمان طولانی انجام گرفته است لذا می توان فرآیند را دما ثابت فرض نمود. (نکته ۵) حجم کنترل نشان داده شده در شکل را در نظر می گیریم. قانون بقای جرم و قانون اول ترمودینامیکی برای این مسأله گذرا به صورت زیر نوشته می شود. (از تغییرات انرژی پتانسیل و جنبشی صرف نظر می کنیم):



$$\frac{dm_{cv}}{dt} = -\dot{m}_e$$

$$\frac{dU_{cv}}{dt} = \dot{Q}_{cv} - \dot{m}_e h_e$$

از طرف دیگر $U_{cv} = m_{cv} u_{cv}$ می باشد و چون فرآیند در دمای ثابت انجام می شود u_{cv} با زمان تغییر نمی کند لذا:

در نتیجه با جاگذاری \dot{m}_e از معادله بقای جرم خواهیم داشت:

$$\dot{Q}_{cv} = u_{cv} \frac{dm_{cv}}{dt} + \dot{m}_e h_e = \frac{dm_{cv}}{dt} (u_{cv} - h_e)$$

$$\int_1^2 \dot{Q}_{cv} dt = (u_{cv} - h_e) \int_1^2 \frac{dm_{cv}}{dt} dt \Rightarrow Q = (u_{cv} - h_e) (m_2 - m_1)$$

با توجه به اینکه گاز مخزن کامل می باشد لذا h_e فقط تابع دما می باشد و در نتیجه طی فرآیند ثابت باقی می ماند. بنابراین گرمای منتقل شده به مخزن طی فرآیند برابر است با:

u_{cv} و h_e طی فرآیند ثابت باقی می مانند لذا می توان از مقدار آن ها در ابتدای فرآیند استفاده نمود:

$$u_{cv} - h_e = u_1 - h_1 = u_1 - (u_1 + P_1 v_1) = -P_1 v_1$$

از طرف دیگر با استفاده از معادله حالت گاز داریم:

$$m_2 - m_1 = \frac{P_2 V}{RT} - \frac{P_1 V}{RT} = \frac{V}{RT} (P_2 - P_1) = -\frac{P_1 V}{2RT}$$

$$Q = P_1 v_1 \times \frac{P_1 V}{2RT}$$

لذا:

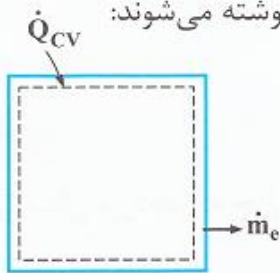
بر اساس معادله حالت گاز کامل $P_1 v_1 = RT$ می باشد در نتیجه:

$$Q = \frac{P_1 V}{2} = \frac{1}{2} \times 100000 \frac{\text{KN}}{\text{m}^2} \times 0.5 \text{m}^3 = 25000 \text{KJ}$$

مثال ۱۲: در یک گلخانه خالی با حجم 60m^3 به علت وجود پنجره و درز، فشار برابر فشار بیرون یعنی 100kPa می باشد. بر اثر تشعشع خورشیدی دمای گلخانه از 10°C (دمای بیرون) به 40°C می رسد. هوا گاز ایده آل در نظر گرفته می شود.

($R = 0.287 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$, $C_v = 0.7159 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$). انرژی ذخیره شده در گلخانه برابر است با:

جهت حل مسأله مجبوریم از برخی فرضیات استفاده نماییم. اولاً به دلیل اینکه ابتدا فشار داخل و خارج گلخانه برابر است و با گذشت زمان گلخانه گرم تر شده و در نتیجه فشار داخل آن بیشتر می شود لذا می توان فرض کرد که هوایی وارد آن نمی شود و فقط هوا از آن خارج می شود. لذا حجم کنترلی به صورت شکل زیر در نظر می گیریم. معادلات بقای جرم و انرژی برای این مسأله گذرا به صورت زیر نوشته می شوند:



$$\frac{dm_{cv}}{dt} = -\dot{m}_e$$

$$\frac{dU_{cv}}{dt} = \dot{Q}_{cv} - \dot{m}_e h_e = \dot{Q}_{cv} + \frac{dm_{cv}}{dt} h_e$$

$$Q_{cv} = (U_{cv,2} - U_{cv,1}) - (m_{cv,2} - m_{cv,1}) h_e$$

با انتگرال گیری از معادله خواهیم داشت:

توجه شود که h_e را ثابت فرض نموده ایم. h_e را برابر با مقدار متوسط به صورت زیر تقریب می زنیم:

$$h_e = C_p T_e = C_p \frac{T_1 + T_2}{2} = (C_v + R) \frac{T_1 + T_2}{2} = (0.7159 + 0.287) \times \frac{283 + 313}{2} = 299 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$$

$$Q_{cv} = C_v(m_2 T_2 - m_1 T_1) - (m_2 - m_1)h_e$$

همچنین در گاز ایده‌آل داریم $U = mC_v T$ در نتیجه:

$$m_1 = \frac{PV}{RT_1} = \frac{100 \times 60}{0.287 \times 283} = 73.83 \text{ kg}$$

که m_1 و m_2 با استفاده از معادله حالت گاز کامل محاسبه می‌شوند:

$$m_2 = \frac{PV}{RT_2} = \frac{100 \times 60}{0.287 \times 313} = 66.76 \text{ kg}$$

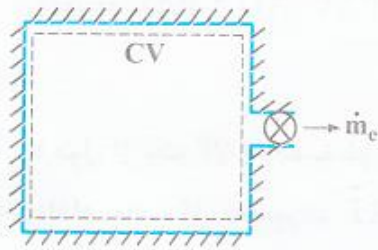
$$Q_{cv} = 0.7159(66.76 \times 313 - 73.83 \times 283) - (66.76 - 73.83) \times 299 = +2115 \text{ KJ}$$

لذا Q_{cv} برابر است با:

مثال ۱۳: درون مخزن عایقی گاز کاملی در فشار 20° اتمسفر و دمای 25°C وجود دارد. شیر متصل به آن مخزن را باز می‌کنیم تا آن گاز بوسیله

پمپ خلاء کاملا خارج شود. در لحظه‌ای که مخزن کاملا خالی شود دمای گاز خروجی چند درجه کلوین است؟ (می‌دانیم که $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1/3$)

حجم کنترل شکل مقابل را در نظر می‌گیریم. معادلات بقای جرم و انرژی برای این مسأله گذرا به صورت زیر نوشته می‌شوند:



$$\frac{dm_{cv}}{dt} = -\dot{m}_e$$

$$\frac{dU_{cv}}{dt} = -\dot{m}_e h_e = \frac{dm_{cv}}{dt} h_e$$

$$h_e = C_p T_e, \quad U_{cv} = m_{cv} C_v T_{cv}$$

با توجه به ایده‌آل بودن گاز داریم:

بنابراین با انتگرال‌گیری از قانون اول دیفرانسیلی خواهیم داشت (h_e ثابت فرض شده است یعنی فرآیند همدمای فرض شده):

$$U_{cv,2} = U_{cv,1} = (m_{cv,2} - m_{cv,1}) h_e$$

$$-m_i C_v T_i = -m_i C_v T_e \Rightarrow T_e = \frac{C_v}{C_p} T_i = \frac{T_i}{\gamma}$$

با توجه به اینکه مخزن خالی شده است $m_{cv,2} = 0$ می‌باشد لذا:

$$T_e = \frac{T_i}{\gamma} = \frac{298\text{K}}{1/3} = 229^\circ\text{K}$$

که γ نسبت گرماهای ویژه می‌باشد. توجه شود که واحد دماها کلوین می‌باشد. بنابراین T_e در مثال حاضر برابر است با:



نکته ۶: هرگاه مخزنی عایق از یک گاز ایده‌آل، با دمای T_1 پر شده باشد و طی یک فرآیند جریانی کاملا تخلیه شود و از تغییرات انرژی پتانسیل و

جنبشی آن صرف نظر شود، دمای گاز خروجی از مخزن به فرم $T_e = \frac{T_1}{\gamma}$ می‌باشد. توجه شود که حتما باید $m_2 = 0$ ، $Q = 0$ و گاز، یک گاز ایده‌آل باشد.

فرآیند برگشت پذیر (Reversible)

فرآیند برگشت پذیر فرآیندی است که با صرف همان مقدار کار تولید شده یا مصرف شده در مسیر رفت بتوان سیستم را به حالت اولیه اش بازگرداند، بدون آنکه تغییر قابل توجهی در شرایط محیط ایجاد شود.

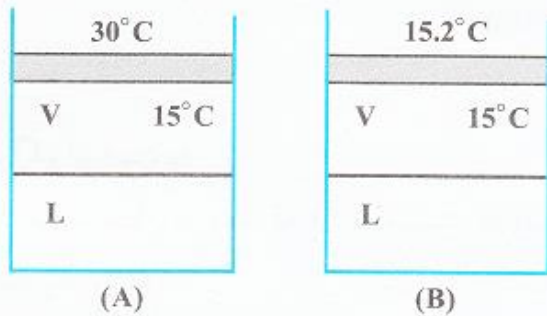
در فرآیند برگشت پذیر همواره کار مسیر رفت برابر کار مسیر برگشت می باشد. در طی فرآیند برگشت پذیر شرایط محیط تغییر قابل توجهی نمی کند. این فرآیند در فرآیندهای تولید کار (فرآیند انبساط)، حداکثر کار را تولید و در فرآیندهای مصرف کار (فرآیند تراکم) حداقل کار را مصرف می کند. در فرآیندهای برگشت پذیر تغییر متغیرها به صورت دیفرانسیلی می باشد، بدین معنی که اختلاف بین نیروی محرکه و نیروی مقاوم دیفرانسیلی است و سیستم خیلی از حالت تعادل دور نمی شود، به همین دلیل به این فرآیندها، فرآیندهای شبه تعادلی نیز می گویند. فرآیندهای برگشت پذیر در مقایسه با سایر فرآیندها دارای بیشترین راندمان می باشند. این فرآیندها بسیار کند و بدون اصطکاک می باشند.

شایان ذکر است رابطه‌ی $W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$ فقط و فقط برای فرآیندهای برگشت پذیر صادق می باشد.

برگشت پذیری بر دو نوع است: برگشت پذیری داخلی و برگشت پذیری خارجی.

وقتی که سیستمی در داخل مرزهای خود برگشت پذیر باشد، آن سیستم برگشت پذیر داخلی می باشد. وقتی که سیستم در خارج از مرزهای خود هیچ برگشتناپذیری نداشته باشد، آن سیستم برگشت پذیر خارجی می باشد.

باید دقت کرد که وقتی از برگشت پذیری یک سیستم صحبت می شود، منظور برگشت پذیری داخلی آن می باشد.



به عنوان مثال اگر دو سیستم روبرو در حالت تعادل بخار - مایع و دما ثابت باشند، اگر کمی دما بالا رود (۰/۱°C) در هر دو سیستم کل مایع به بخار تبدیل می شود و برعکس، اگر کمی دما کم شود (۰/۱°C) در هر دو سیستم کل بخار به مایع تبدیل می شود. در نتیجه هر دو سیستم A و B برگشت پذیر داخلی هستند. ولی اختلاف دمای محیط با سیستم در سیستم A به میزان ۱۵°C می باشد، در حالی که در سیستم B به میزان ۰/۲°C می باشد. پس سیستم B بازگشت پذیر خارجی می باشد ولی سیستم A بازگشت پذیر خارجی نمی باشد.

طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم های بسته، اگر انرژی پتانسیل و جنبشی بدون تغییر باقی بماند و فرآیند برگشت پذیر حجم ثابت باشد، گرمای مبادله شده (Q) با تغییرات انرژی داخلی سیستم برابر می شود.

$$\Delta U = Q - W = Q - \int P_{ex} dV, V = cte \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow Q = \Delta U$$

همچنین براساس قانون اول ترمودینامیک برای سیستم های بسته، اگر تغییرات انرژی پتانسیل و جنبشی وجود نداشته باشد و فرآیند برگشت پذیر فشار ثابت باشد، گرمای مبادله شده (Q) با تغییرات انتالپی (ΔH) برابر می باشد.

$$\Delta U = Q - W = Q - \int P_{ex} dV, P_{ex} = cte \Rightarrow \Delta U = Q - P \int dV = Q - P\Delta V \Rightarrow \Delta U = Q - P\Delta V, \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

$$Q = \Delta H$$

کله مثال ۱۴: n مول از یک گاز ساده به طور ایزوترمال ($T = \text{const}$) و برگشت پذیر انبساط می یابد تا این که حجم نهایی به دو برابر حجم اولیه گاز برسد. چنانچه معادله حالت گاز به صورت $P(v - b) = RT$ باشد (b مقدار ثابتی است)، کار انجام شده از کدام یک از روابط زیر بدست می آید؟

با توجه به این که فرآیند برگشت پذیر است داریم:

$$W = nW = n \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ex}} dv = n \int_{v_1}^{2v_1} \frac{RT}{(v - b)} dv = nRT [\ln(2v_1 - b) - \ln(v_1 - b)]$$

$$W = nRT \ln\left(\frac{2v_1 - b}{v_1 - b}\right) = nRT \ln\left(1 + \frac{v_1}{v_1 - b}\right)$$

کله مثال ۱۵: مخزن غیرعایق A به حجم 400 L حاوی گاز آرگون در 25°C و 25 kPa است. سیلندر غیرعایق B دارای پیستون بدون اصطکاک است و جرم پیستون طوری است که فشار 15 kPa آن را شناور می کند و در ابتدا خالی است. شیر کمی باز می شود و آرگون وارد B می شود تا نهایتاً به حالت 15°C و 15 kPa برسد (در مخزن A و سیلندر B). کار انجام شده توسط آرگون چقدر است؟



گاز آرگون را گاز ایده آل در نظر می گیریم:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}, \quad T_1 = T_2 = 30^\circ \text{C}, \quad P_1 = 25 \text{ kPa}, \quad P_2 = 15 \text{ kPa}, \quad V_1 = 400 \text{ Lit}$$

$$25 \times 400 = 15 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 666/15, \quad V_{B1} = 0, \quad V_{B2} = V_2 - V_1 = 666/15 - 400 = 266/15 \text{ Lit}$$

با استفاده از رابطه ی کار برگشت پذیر داریم:

$$W = \int P_{\text{ex}} dV, \quad P_{\text{ex}} = 15 \text{ kPa} \Rightarrow W = P_{\text{ex}} (V_{B2} - V_{B1}) = 15 \times (266/15 - 0) = 266 \text{ kJ}$$

محاسبه کار در فرآیندهای برگشت پذیر گاز ایده آل

فرآیندهای برگشت پذیر گاز ایده آل شامل پنج فرآیند: دما ثابت، حجم ثابت، فشار ثابت، آدیباتیک و فرآیند پلی تروپیک می باشد. در قسمت زیر با استفاده از رابطه کار برگشت پذیر ($W = \int P_{ex} dV$) روابط کار فرآیندهای مذکور محاسبه شده است.

الف - فرآیند دما ثابت یا همدم (ایزوترم) گاز ایده آل

در این فرآیند با توجه به اینکه گاز ایده آل داریم و دما ثابت است:

$$PV = n\bar{R}T \Rightarrow P = \frac{n\bar{R}T}{V}, \quad W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n\bar{R}T}{V} dV, \quad T = cte$$

$$W = n\bar{R}T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = n\bar{R}T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

از طرفی با توجه به معادله حالت گاز ایده آل داریم: $PV = n\bar{R}T \rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$T = cte \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W = n\bar{R}T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

از طرف دیگر با توجه به ثابت بودن دما داریم:

$$\Delta U = C_V \Delta T \Rightarrow \Delta U = 0$$

بنابراین قانون اول به صورت زیر در می آید:

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

$$Q = W = n\bar{R}T \ln \frac{V_2}{V_1} = n\bar{R}T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$Q = W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

اگر گازی حقیقی با معادله حالت مشخص داشته باشیم و فرآیند دما ثابت و برگشت پذیر باشد، آنگاه جهت محاسبه کار فرآیند بایستی از معادله حالتش مقدار P را در رابطه $W = \int P dV$ قرار داد و انتگرال گرفت.

مثال ۱۶: سیلندری حاوی ۲۰۰ lit گاز نیتروژن تحت فشار ۱۲۰ kpa و در دمای ثابت متراکم می‌شود، به نحوی که حجم گاز به نصف برسد. مقدار کار انجام گرفته چقدر است؟

با استفاده از رابطه‌ی به دست آمده برای کار $(W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1})$ داریم:

$$W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = (120 \times 10^3) (200 \times 10^{-3}) \ln \frac{1}{2} = -16636 \text{ J} = -16.64 \text{ kJ}$$

ب - فرآیند حجم ثابت (ایزومتر) گاز ایده‌آل

در فرآیندهای حجم ثابت طبق فرمول کار برگشت‌پذیر، مقدار کار صفر می‌شود:

$$V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W = \int PdV = 0$$

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

نکته ۷: در فرآیند حجم ثابت برای سیستم بسته و طبق قانون اول ترمودینامیک، از آن‌جا که مقدار گرما با تغییرات انرژی داخلی برابر می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که گرما نیز به یک تابع حالت تبدیل می‌شود.

ج - فرآیند فشار ثابت (ایزوبار) گاز ایده‌آل

از فرمول کار برای فرآیند برگشت‌پذیر داریم:

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

$$W = P(V_2 - V_1)$$

نکته ۸: در فرآیند فشار ثابت هم گرما و هم کار تابع حالت می‌باشند، چرا که گرما برابر ΔH است که خود تابع حالت می‌باشد. کار نیز طبق رابطه $W = P\Delta V$ تابع حالات ابتدا و انتهای مسیر می‌باشد و تابع حالت است.

دو فرآیند آدیاباتیکی و برگشت پذیر گاز ایده آل (سیستم بسته)

فرآیند آدیاباتیکی فرآیندی است که طی آن هیچ گرمایی بین سیستم و محیطش مبادله نمی شود. در این فرآیند هیچ یک از پارامترهای P ، V و T ثابت نیستند و همگی تغییر می کنند. در این فرآیند $dQ = 0$ بوده و از طرفی طبق قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$dU = -Pdv \quad \frac{Pv = RT}{\text{(گاز ایده آل)}} \quad C_v dT = -RT \frac{dv}{v} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dv}{v} \Rightarrow C_v dT = -RT \frac{dv}{v} \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{-R}{C_v} \frac{dv}{v}$$

$$\boxed{\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dv}{v}}$$

$$du = \cancel{dq} - dw$$

از طرفی در مورد گازهای مختلف داریم $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ و $R = C_p - C_v$ که γ یا ضریب اتمیسیته یا نسبت گرماهای ویژه نامیده می شود. با ادغام این دو

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad ; \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

رابطه، روابط مربوط به C_p و C_v بر حسب γ و R به صورت روبه رو به دست می آیند:

حال با جایگذاری روابط بدست آمده برای C_p ، C_v در رابطه خواهیم داشت:

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\gamma-1}}$$

$$T_2 v_2^{\gamma-1} = T_1 v_1^{\gamma-1} = T v^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \int_{v_1}^{v_2} -\frac{R}{C_v} \frac{dv}{v} \rightarrow \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = -\frac{R}{C_v} \ln v \Big|_{v_1}^{v_2}$$

با استفاده دوباره از معادله حالت گاز ایده آل داریم:

$$T = \frac{Pv}{R}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{-R/C_v}$$

$$\boxed{P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma = P v^\gamma = \text{cte}}$$

برای گاز ایده آل: $u = n C_v \Delta T$
 $H = n C_p \Delta T$

$u = a - w = a = n C_v \Delta T$
 $H = u + Pv = a - w + Pv = n C_p \Delta T$

$u, w, etc \rightarrow w, etc$

حال با جایگذاری روابط بدست آمده برای C_p و C_v در رابطه خواهیم داشت: $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dv}{v}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma = P v^\gamma = \text{cte}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\gamma = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^\gamma$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_2 v_2^{\gamma-1} = T_1 v_1^{\gamma-1} = T v^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \int_{v_1}^{v_2} -\frac{R}{C_v} \frac{dv}{v} \rightarrow \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = -\frac{R}{C_v} \ln v \Big|_{v_1}^{v_2}$$

با استفاده دوباره از معادله حالت گاز ایده آل داریم:

$T = \frac{Pv}{R}$ که با جاگذاری آن در رابطه بالا خواهیم داشت:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{-R/C_v}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{-R/C_v} \quad (2)$$

از ادغام دو رابطه (1) و (2) خواهیم داشت:

(3)

توجه شود که در روابط فوق دما به صورت مطلق می باشد.

مثال ۱۷: یک گاز ایده‌آل از یک مخزن صلب و کاملاً عایق به بیرون نشت می‌کند. اگر C_p ثابت باشد، دمای گاز درون مخزن چگونه تغییر خواهد کرد؟

در اثر نشت گاز به بیرون فشار گاز محبوس در مخزن کاهش می‌یابد. برای فرآیند آدیاباتیکی گاز ایده‌آل رابطه زیر برقرار می‌باشد:

$$Pv^k = \text{cte (I)}, \quad k = \frac{C_p}{C_v}$$

$$Pv = RT \quad \text{(II)}, \quad R = C_p - C_v = \text{cte}$$

از طرف دیگر معادله حالت گاز ایده‌آل به صورت روبه‌رو می‌باشد:

$$P\left(\frac{RT}{P}\right)^k = \text{cte} \Rightarrow \frac{T^k}{P^{k-1}} = \frac{\text{cte}}{R} = \text{cte} \Rightarrow T^k \propto P^{k-1}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

از ادغام دو رابطه (I) و (II) خواهیم داشت:

توجه شود که می‌توان به جای استخراج این رابطه مستقیماً از رابطه (۳) استفاده نمود.

$$\frac{k-1}{k} = \frac{\frac{C_p}{C_v} - 1}{\frac{C_p}{C_v}} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = \frac{R}{C_p}$$

از طرفی بنا به تعریف k داریم:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_p}}$$

در نتیجه می‌توان نوشت:

توجه شود که k و γ هر دو به ضریب اتمیسیته اشاره می‌کنند.

همچنین کار در فرآیند آدیباتیک و برگشت‌پذیر گاز ایده‌آل به فرم زیر می‌باشد:

$$\Delta U = Q - W = 0 - W \Rightarrow W = -\Delta U = -nC_V \Delta T, C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$W = \frac{n\bar{R}(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{mR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

با استفاده از دو رابطه (۱) و (۳) و جایگذاری آن‌ها در معادله فوق می‌توان کار فرآیند آدیباتیک را چنین نوشت:

$$W = \frac{n\bar{R}T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] = \frac{n\bar{R}T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

مثال ۱۸: سیلندر و پیستونی حاوی هوا در دمای 25°C و فشار 200KPa است. هوا طی یک فرآیند آدیاباتیک و برگشت پذیر تا فشار $1/6\text{MPa}$ متراکم می‌گردد. با فرض گرمای ویژه ثابت برای هوا ($C_p = 1\text{KJ/kg}^{\circ}\text{C}$, $k = 1/4$)، مقدار کار انجام شده بر روی هوا چند $\frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$ است؟

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \Rightarrow T_2 = 298 \times \left(\frac{16 \times 10^9}{2 \times 10^5}\right)^{\frac{0/4}{1/4}} = 539/8^{\circ}\text{K}$$

ابتدا T_2 را به دست می‌آوریم:

از طرفی با توجه به مقادیر k و C_p و R را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$\begin{cases} k = \frac{C_p}{C_v} \\ C_p - C_v = R \end{cases} \xrightarrow[C_p=1]{k=1/4} R = \frac{k-1}{k} C_p = \frac{0/4}{1/4} \times 1 = 0/285 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}$$

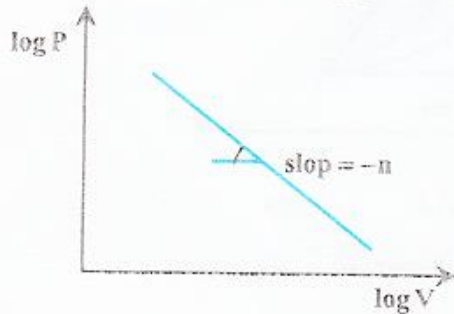
حال از رابطه بدست آمده برای کار استفاده می‌کنیم:

$$W = \frac{R(T_1 - T_2)}{k-1} = \frac{0/285 \times (539/8 - 298)}{0/4} = -172/28 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

که علامت منفی به دلیل انجام کار روی سیستم می‌باشد. توجه شود که مقدار کار محاسبه شده برای یک کیلوگرم هوا می‌باشد.

فرآیند پلی تروپیک و برگشت پذیر گاز ایده آل

هرگاه گازی یک فرآیند برگشت پذیر همراه با انتقال حرارت را طی کند، به نحوی که نمودار تغییرات $\log P$ بر حسب $\log v$ به صورت یک خط مستقیم باشد، فرآیند مذکور را فرآیند پلی تروپیک می گویند و معادله ی آن به فرم $Pv^n = cte$ می باشد.



دقت شود که شیب خط $-n$ می باشد و همواره $\gamma = \frac{C_p}{C_v} < n$ می باشد. با لگاریتم گیری از دو طرف

معادله فوق خواهیم داشت: $\log Pv^n = cte \Rightarrow Pv^n = cte$
روابط زیر را در فرآیند پلی تروپیک داریم:

$$P_1 v_1^n = P_2 v_2^n = Pv^n = cte$$

شکل ۷. نمودار فرآیند پلی تروپیک

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^n$$

از طرفی چون گاز ایده آل است $(Pv = \bar{R}T)$ ، با جایگذاری معادل P در رابطه $Pv^n = cte$ داریم:

$$\frac{RT_1}{v_1} v_1^n = \frac{RT_2}{v_2} v_2^n = \frac{RT}{v} v^n = cte \Rightarrow \frac{T_1 v_1^{n-1}}{v_1} = \frac{T_2 v_2^{n-1}}{v_2} = \frac{T v^{n-1}}{v} = cte$$

$$T_1 v_1^{n-1} = T_2 v_2^{n-1} = T v^{n-1} = cte$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{n-1}$$



اگر روابط $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$ و $TV^{n-1} = cte$ را با هم ادغام کنیم آنگاه خواهیم داشت:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

برای یک فرآیند پلی تروپیک و برگشت پذیر گاز ایده آل مقدار کار برابر است با:

$$W = \int PdV, PV^n = cte = K \Rightarrow W = \int \frac{K}{V^n} dV = \frac{K}{1-n} (V_1^{1-n} - V_2^{1-n}) = \frac{K}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1}$$

با توجه به مقدار $K = P_1 V_1 = P_2 V_2$ خواهیم داشت:

از طرف دیگر با استفاده از معادله حالت گاز کامل می توان کار انجام شده طی فرآیند مورد نظر را بر حسب دمای اولیه و نهایی گاز نیز محاسبه نمود:

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1} = \left[\frac{RT_1 - RT_2}{n-1} \right] \times \text{تعداد مول}$$

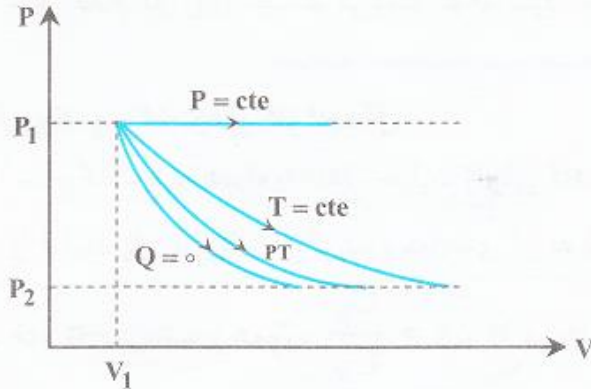
استفاده از رابطه فرآیندهای مختلف گاز ایده آل را می توان به صورت حالت های خاصی از فرآیند پلی تروپیک بیان نمود که با مقادیر مختلف n بیان می شوند:

$$\left\{ \begin{array}{ll} n = 0 \rightarrow PV^0 = cte \Rightarrow P = cte & \text{(فرآیند فشار ثابت)} \\ n = 1 \rightarrow PV^1 = cte \Rightarrow PV = RT = cte \Rightarrow T = cte & \text{(فرآیند دما ثابت)} \\ 1 < n < \gamma \rightarrow PV^n = cte & \text{(فرآیند پلی تروپیک)} \\ n = \gamma \rightarrow PV^\gamma = cte & \text{(فرآیند آدیاباتیکی)} \\ n = \infty \rightarrow PV^\infty = cte \Rightarrow P^\frac{1}{\infty} V = cte^\frac{1}{\infty} \Rightarrow V = cte & \text{(فرآیند حجم ثابت)} \end{array} \right.$$

در فرآیند پلی‌تروپیک مقدار حرارت مبادله شده طبق قانون اول ترمودینامیک به فرم زیر است: $\Delta U = Q - W \Rightarrow C_v \Delta T = Q - \frac{R - \bar{R}}{n-1} (T_1 - T_2)$

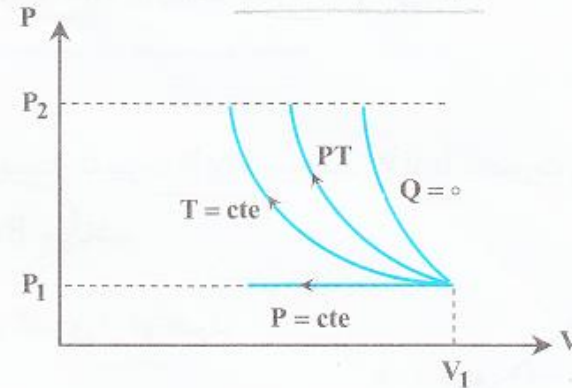
$$Q = (C_v - \frac{R}{n-1})(T_2 - T_1)$$

در شکل‌های زیر مقایسه کار فرآیندهای مختلف نشان داده شده است:



فرآیند انبساط B

شکل ۹. نمودارهای P-V انواع فرآیندهای انبساط



فرآیند تراکم A

شکل ۸. نمودارهای P-V انواع فرآیندهای تراکم

در فرآیند تراکم طبق شکل A، مقایسه کار فرآیندهای مختلف به صورت زیر است:

$$W|_{P=cte} < W|_{T=cte} < W|_{PT} < W|_{Q=0} \text{ (آدیباتیک) } < W|_{\text{پلی تروپیک}} < W|_{P=cte}$$

در فرآیند انبساط طبق شکل B، مقایسه کار فرآیندهای مختلف به صورت زیر است:

$$W|_{P=cte} > W|_{T=cte} > W|_{PT} > W|_{Q=0} \text{ (آدیباتیک) } > W|_{\text{پلی تروپیک}} > W|_{P=cte}$$

مثال ۱۹: اگر برای سیستم بسته $\alpha = \frac{w}{q}$ و $\beta = \frac{\Delta u}{q}$ باشد، برای تحول پلی تروپیک $Pv^{0.8} = \text{const}$ گاز کامل با $k = \frac{C_p}{C_v} = 1.4$

با استفاده از قانون اول و روابط کار و انرژی داخلی داریم:

$$q - w = \Delta u \Rightarrow q = w + \Delta u \Rightarrow 1 = \frac{w}{q} + \frac{\Delta u}{q} \Rightarrow 1 = \alpha + \beta \quad (1)$$

$$w = \frac{R\Delta T}{1-n}, \Delta u = C_v\Delta T \Rightarrow \frac{w}{\Delta u} = \frac{R}{(1-n)C_v} \Rightarrow \frac{\frac{w}{q}}{\frac{\Delta u}{q}} = \frac{R}{(1-n)C_v} \Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{(1-n)C_v}$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{(C_p - C_v)}{C_v} = \frac{k-1}{1-n} = \frac{1.4-1}{1-0.8} = 2 \Rightarrow \alpha = 2\beta \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow \alpha = \frac{2}{3}, \beta = \frac{1}{3}$$

مثال ۲۰: در تحول پلی تروپیک رورسیبل گاز کامل داریم $Pv^n = cte$.

در حالت پلی تروپیک همواره n از $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ کوچکتر و از یک بزرگتر است. ($1 < n < \gamma$)

$$PV^\circ = cte \Rightarrow P \times 1 = cte \Rightarrow P = cte$$

در حالت فشار ثابت مقدار n در رابطه $PV^n = cte$ برابر صفر می باشد.

مثال ۲۱: یک گاز ناشناخته طی یک فرآیند پلی تروپیک و غیرایزوترم (غیرهم‌دما) از حجم اولیه 10 m^3 و فشار اولیه 100 kpa به حجم 5 m^3 می‌رسد. در طی این فرآیند گاز 750 kJ کار جذب می‌کند. در این صورت فشار حالت نهایی (P_2) و ضریب پلی تروپیک (n) برای فرآیند برابر است با:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} \Rightarrow 750 = \frac{\Delta P_2 - 100 \times 10}{1-n} \quad (1)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n \Rightarrow P_2 = 100 \left(\frac{10}{5}\right)^n \Rightarrow P_2 = 100 \times 2^n \quad (2)$$

از طرفی برای فشار و حجم داریم:

$$(1), (2) \rightarrow 750 = \frac{100 \times 2^n \times 5 - 1000}{1-n}$$

$$P_2 = 100 \times 2^{1/225} = 234 \text{ kpa}$$

که می‌توان با امتحان کردن گزینه‌ها به جواب $n = 1/225$ رسید.

کاربرد قانون اول ترمودینامیک (در فرآیندهای جریانی) در تجهیزات مهندسی

تجهیزات مهندسی که در آنها فرآیندهای جریانی انجام می‌شود عبارتند از: پمپ، کمپرسور، توربین، شیر اختناق، شیبوره، بویلر، مبدل حرارتی و لوله. در تمامی این تجهیزات حالت پایا (SSSF) حاکم می‌باشد و در نتیجه معادله‌ی قانون اول ترمودینامیک برای آن به شکل زیر می‌باشد:

$$\dot{Q} + \sum \dot{m}_i (h_i + e_{p_i} + e_{k_i}) = \dot{W} + \sum \dot{m}_e (h_e + e_{p_e} + e_{k_e})$$

دقت شود که کار محوری (\dot{W}) تنها برای پمپ، کمپرسور و توربین وجود دارد و در بقیه تجهیزات وجود ندارد.

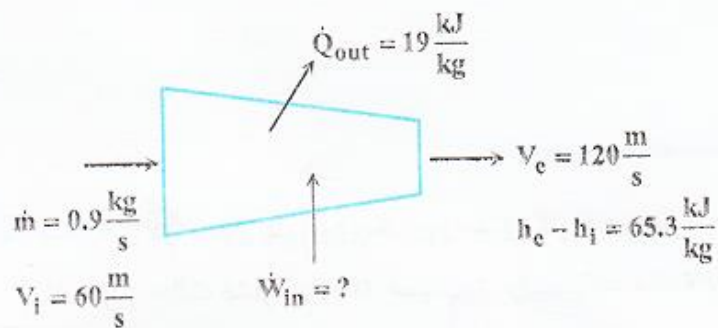
پمپ: وسیله‌ای است جهت انتقال یک سیال (اغلب مایع) از محلی به محل دیگر. این وسیله می‌تواند آدیاباتیک و یا غیر آدیاباتیک باشد. اگر سرعت سیال در پمپ خیلی زیاد باشد (فرآیند سریع) پمپ آدیاباتیک می‌باشد. در پمپ تغییر انرژی پتانسیل وجود دارد، ولی اغلب بدلیل ثابت بودن سطح مقطع جریان، تغییر انرژی جنبشی نداریم. در ضمن در پمپ کار محوری مصرف می‌شود.

کمپرسور: وسیله‌ای است که با مصرف کار محوری روی یک سیال گازی، سبب افزایش فشار آن می‌شود. اغلب کمپرسورها بدلیل سرعت زیاد گاز درون آنها، آدیاباتیک هستند، تغییر انرژی پتانسیل در آنها ناچیز است، و تغییر انرژی جنبشی آنها اندک است. در کمپرسورها همچنین آنتالپی در جهت جریان کاهش پیدا می‌کند.

توربین: وسیله‌ای است که در آن، بوسیله انرژی سیال ورودی و انبساط آن، کار محوری تولید می‌شود. در توربین، تغییر انرژی پتانسیل ناچیز است، تغییر انرژی جنبشی اندک می‌باشد و اغلب موارد بدلیل سرعت زیاد، سیال عبوری از آن آدیاباتیک می‌باشد. در توربین‌ها اما برخلاف کمپرسورها، آنتالپی در جهت جریان افزایش پیدا می‌کند.

مثال ۲۲: برای تهیه‌ی هوای متراکم از یک کمپرسور مجهز به خنک‌کننده با آب استفاده می‌شود. هوا با سرعت $60 \frac{m}{s}$ وارد کمپرسور شده و با سرعت $120 \frac{m}{s}$ از آن خارج می‌شود. چنانچه نرخ جریان هوا $0.9 \frac{kg}{s}$ و تغییرات آنتالپی آن طی فرآیند تراکم برابر $65.3 \frac{kJ}{kg}$ باشد و نیز گرمای انتقال یافته به آب خنک‌کننده $19 \frac{kJ}{kg}$ باشد، قدرت مصرفی کمپرسور برابر خواهد بود با:

مثال ۲۲: برای تهیه‌ی هوای متراکم از یک کمپرسور مجهز به خنک‌کننده با آب استفاده می‌شود. هوا با سرعت $60 \frac{m}{s}$ وارد کمپرسور شده و با سرعت $120 \frac{m}{s}$ از آن خارج می‌شود. چنانچه نرخ جریان هوا $0.9 \frac{kg}{s}$ و تغییرات آنتالپی آن طی فرآیند تراکم برابر $65.3 \frac{kJ}{kg}$ باشد و نیز گرمای انتقال یافته به آب خنک‌کننده $19 \frac{kJ}{kg}$ باشد، قدرت مصرفی کمپرسور برابر خواهد بود با:

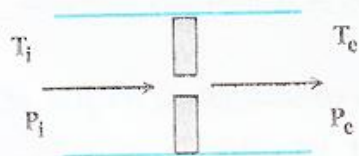


از قانون اول ترمودینامیک برای حالت SSSF داریم:

$$\dot{Q}_{out} - \dot{W}_{in} = \dot{m}(h_e - h_i + \frac{V_e^2 - V_i^2}{2})$$

$$-19 \times 0.9 - \dot{W}_{in} = 0.9(65.3 + \frac{120^2 - 60^2}{2 \times 10^{-3}}) \Rightarrow \dot{W}_{in} = -80.73 kW$$

شیر اختناق (فشار شکن): در این وسیله، یک سیال جاری به طور ناگهانی با مانعی در مسیر جریان مواجه می‌شود و طی این فرآیند فشار آن افت پیدا می‌کند (می‌شکند). توجه شود که این مانع می‌تواند یک صفحه سوراخ دار یا یک شیر نیمه‌باز (فشار شکن) باشد. در طی فرآیند اختناق، کار محوری صفر است، انرژی‌های پتانسیل و جنبشی تغییر نمی‌کنند و فرآیند نیز آدیاباتیک می‌باشد. در فرآیند اختناق روابط زیر حاکم است:



$$\dot{Q} + \dot{m}_i (h_i + \cancel{\phi_{p_i}} + \cancel{\phi_{k_i}}) = \dot{W}_s + \dot{m}_e (h_e + \cancel{\phi_{p_e}} + \cancel{\phi_{k_e}}) \Rightarrow \dot{m}_i h_i = \dot{m}_e h_e$$

$$m_i - m_e = m_2 - m_1 = 0 \Rightarrow m_i = m_e$$

از طرفی از قانون بقای جرم داریم:
در نتیجه داریم:

شکل ۱۰-۱. فرآیند اختناق در شیر نیمه‌باز

$$h_i = h_e$$

ضریب ژول - تامسون: این ضریب عبارت است از تغییر دمای گاز عبوری از شیر اختناق نسبت به تغییر فشار در آنتالپی ثابت که به فرم زیر می باشد:

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

با جایگزینی $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$ از معادلات ترمودینامیکی (که در فصل های بعدی معرفی خواهند شد) ضریب ژول - تامسون برابر خواهد بود با:

$$\mu_{jt} = \frac{v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{-C_p}$$

برای گازهای ایده آل از آنجا که آنتالپی تنها تابع دما می باشد $(dh = C_p dT)$ و طی فرآیند اختناق نیز آنتالپی ثابت می ماند، می توان نتیجه گرفت که در این فرآیند برای گازهای ایده آل دما ثابت می ماند $(T_i = T_e)$ و ضریب ژول - تامسون آنها صفر است: $\mu_{jt} = 0$.
برای اکثر گازها در دمای اتاق، ضریب ژول - تامسون مثبت می باشد، یعنی اکثر گازها در فرآیند اختناق سرد می شوند:

$$\mu_{jt} > 0, P_i > P_e \Rightarrow T_i > T_e \Rightarrow \text{(گاز سرد می شود)}$$

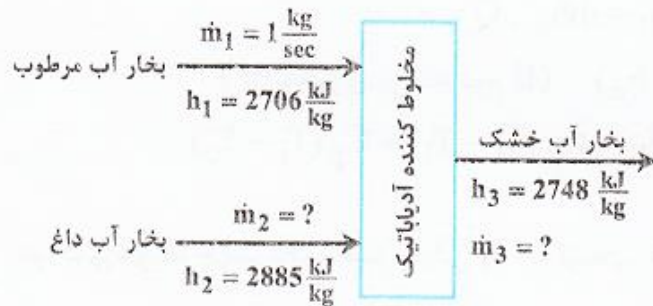
برای گازهای هیدروژن و هلیوم در دمای اتاق، ضریب ژول - تامسون منفی می باشد، یعنی طی فرآیند اختناق این گازها گرم می شوند:

$$\mu_{jt}(H_2, He) < 0, P_i > P_e \Rightarrow T_i < T_e \Rightarrow \text{(گاز گرم می شود)}$$

محفظه اختلاط: از این وسیله برای مخلوط کردن چند جریان ورودی و خروج یک جریان خروجی از مخلوط حاصل استفاده می شود. در این وسیله معمولاً کار خروجی وجود ندارد و به دلیل عایق بندی، گرما نیز صفر می باشد.
همچنین از تغییرات انرژی های پتانسیل و جنبشی نیز می توان صرف نظر کرد. با توجه به نکات ذکر شده، معادله ی قانون اول ترمودینامیک برای محفظه اختلاط آدیاباتیک به شکل زیر می باشد:

$$\sum_i \dot{m}_i h_i - \sum_e \dot{m}_e h_e = 0$$

مثال ۲۳: جریانی از بخار آب مرطوب با نرخ $\dot{m}_1 = 1 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ و جریان دیگری از بخار آب داغ وارد یک محفظه‌ی اختلاط آدیاباتیک می‌شوند. جریان بخار آب خشک اشباع از مخلوط کننده خارج می‌شود. فشار کلیه‌ی جریان‌های ورودی و خروجی یکسان و ثابت است و جریان‌ها در حالت یکنواخت steady می‌باشند. نرخ جریان بخار آب داغ و بخار آب خشک اشباع به ترتیب برابر خواهد بود با:



طبق قانون بقای جرم و قانون اول برای محفظه اختلاط داریم:

$$\begin{cases} \dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 & (1) \\ \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_3 h_3 & (2) \end{cases} \Rightarrow \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = (\dot{m}_1 + \dot{m}_2) h_3$$

$$1 \times 2706 + \dot{m}_2 \times 2885 = (\dot{m}_2 + 1) \times 2748 \Rightarrow \dot{m}_2 = 0.392 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (3)$$

$$\xrightarrow{(1), (3)} \dot{m}_3 = 1.392 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

شیپوره: شیپوره‌ها وسیله‌های حالت پایا می‌باشند که به دو دسته‌ی همگرا و واگرا تقسیم می‌شوند. شیپوره‌های همگرا (نازل) با کاهش فشار سیال در جهت جریان باعث افزایش سرعت آن می‌شوند. شیپوره‌های واگرا (دیفیوزر) اما با کاهش دادن سرعت سیال در جهت جریان، باعث افزایش فشار سیال می‌شوند. در شیپوره‌ها کار محوری وجود ندارد ($W = 0$). همچنین با وجود این که تغییر انرژی پتانسیل وجود دارد، اما به دلیل ناچیز بودن مقدار آن معمولاً از آن صرف نظر می‌شود. از انتقال گرما نیز معمولاً با تقریب خوبی می‌توان چشم‌پوشی کرد.

مثال ۲۴: گاز کاملی در دمای 45°C با سرعت $20 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ وارد یک شیپوره عایق کاری شده می‌شود و در دمای صفر درجه سانتی‌گراد آن را ترک

می‌کند. سرعت گاز خروجی چند $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ می‌باشد؟ ($C_p = 1 \frac{\text{KJ}}{\text{kg.k}}$)

با نوشتن قانون اول ترمودینامیک برای حالت پایا داریم:

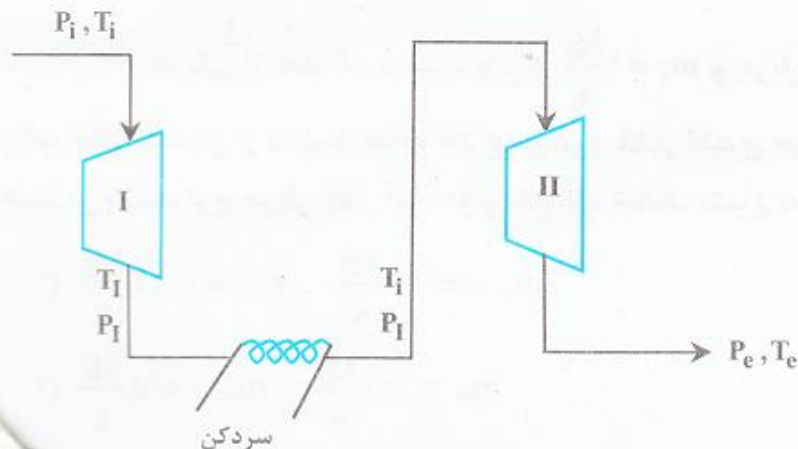
$$h_e - h_i + \frac{V_e^2 - V_i^2}{2} = 0 \Rightarrow C_p (T_e - T_i) + \frac{V_e^2 - V_i^2}{2} = 0$$

$$1000(0 - 45) + \frac{V_e^2 - 20^2}{2} = 0 \Rightarrow V_e = 200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

کمپرسور وسیله‌ای است که برای تراکم گاز به کار می‌رود و بدلیل سرعت فرآیند درون آن، این وسیله عایق یا آدیاباتیک می‌باشد. بنابراین اگر زیرنویس‌های i و e به ترتیب نشان‌دهنده حالت‌های ورودی و خروجی کمپرسور باشند خواهیم داشت:

$$\frac{T_e}{T_i} = \left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

در صورتی که دمای خروجی از کمپرسور بزرگتر از 25°C باشد، نمی‌توان از یک کمپرسور تک مرحله‌ای استفاده کرد و باید کمپرسور را چند مرحله‌ای ساخت. از آنجایی که کار کمپرسورها کار تراکم است و کمپرسورها نیز آدیاباتیک می‌باشند و اینکه کار تراکم در حالت آدیاباتیک از کار دما ثابت بیشتر است، جهت کاهش کار مصرفی کمپرسورها را به صورت چند مرحله‌ای می‌سازند و بین مراحل از خنک کننده استفاده می‌کنند. به این ترتیب فرآیند تراکم به تراکم دما ثابت نزدیک می‌شود. شکل (۱۱) شماتیکی از این فرآیند را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱. فرآیند تراکم در یک کمپرسور دو مرحله‌ای

مطابق قانون اول ترمودینامیک و با توجه به اینکه کل جرم ورودی (\dot{m}) از کمپرسور خارج می‌شود، داریم:

$$\dot{Q} + \dot{m}h_i = \dot{W}_I + \dot{m}h_I, \quad \dot{Q} = 0$$

$$\dot{W}_I = \dot{m}(h_i - h_I) \quad (\text{کار محوری مرحله اول I})$$

$$\dot{Q} + \dot{m}h_i = \dot{W}_{II} + \dot{m}h_e, \quad \dot{Q} = 0$$

$$\dot{W}_{II} = \dot{m}(h_i - h_e) \quad (\text{کار محوری مرحله دوم II})$$

$$\dot{W}_t = \dot{W}_I + \dot{W}_{II} = C_p(T_i - T_I) + C_p(T_i - T_e)$$

در کمپرسورها جهت یافتن فشار میانی P_I ، به گونه‌ای که کار کل مصرفی حداقل شود داریم:

$$\frac{\partial \dot{W}_t}{\partial P_I} = 0 \Rightarrow \boxed{P_I = \sqrt{P_i P_e} \quad (\text{فشار میانی})}$$

در کمپرسورها جهت یافتن فشار میانی P_I ، به گونه‌ای که کار کل مصرفی حداقل شود داریم:

$$\frac{\partial W_t}{\partial P_I} = 0 \Rightarrow \boxed{P_I = \sqrt{P_i P_e} \text{ (فشار میانی)}}$$

کار حداقل وقتی حاصل می‌شود که هر دو مرحله، دارای نسبت تراکم یکسانی باشند. (C_R نسبت تراکم می‌باشد)

$$C_R = \frac{P_I}{P_i} = \frac{P_e}{P_I}$$

در کمپرسورهای n مرحله‌ای جهت مینیمم شدن کار، فشارهای میانی به فرم زیر می‌باشند:

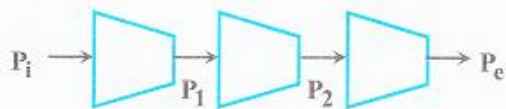
$$\frac{P_I}{P_i} = C_R, \frac{P_{II}}{P_I} = C_R, \frac{P_{III}}{P_{II}} = C_R, \dots, \frac{P_e}{P_{n-1}} = C_R$$

اگر همه نسبت‌های تراکم فوق را در هم ضرب کنیم داریم:

$$\frac{\cancel{P_I}}{P_i} \times \frac{\cancel{P_{II}}}{\cancel{P_I}} \times \frac{\cancel{P_{III}}}{\cancel{P_{II}}} \times \dots \times \frac{P_e}{P_{n-1}} = \frac{P_e}{P_i}$$

$$\boxed{\frac{P_e}{P_i} = C_R^n}$$

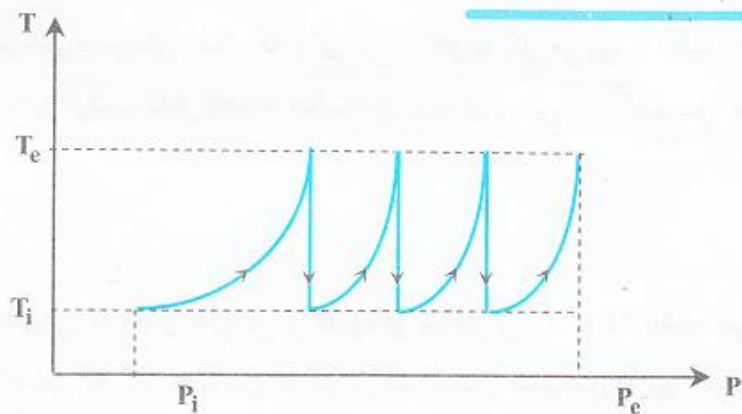
مثال ۲۵: برای تهیه نیتروژن متراکم از یک کمپرسور سه مرحله‌ای استفاده می‌شود. نیتروژن تحت شرایط متعارف 100 kPa و 25°C وارد کمپرسور (مرحله اول) شده و بعد از متراکم شدن تا فشار نهایی 2 MPa از کمپرسور (مرحله سوم) خارج می‌گردد. فشارهای میانی برحسب kPa برابرند با:



$$\frac{P_e}{P_1} = C_R^3 \Rightarrow \frac{2000}{100} = C_R^3 \Rightarrow C_R = \sqrt[3]{20}$$

$$\frac{P_1}{P_i} = C_R = \sqrt[3]{20} \Rightarrow P_1 = 100 \sqrt[3]{20}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = C_R = \sqrt[3]{20} \Rightarrow P_2 = P_1 \times \sqrt[3]{20} = 100 \sqrt[3]{400}$$



مزایای چند مرحله‌ای ساختن کمپرسور عبارتند از:

۱- نزدیک کردن کار، به کار ایزوترمال.

۲- حداقل کردن کار مصرفی.

۳- کم کردن حجم دستگاه.

۴- کم کردن هزینه خرید.

۵- بالا بردن راندمان کمپرسور

نمودار T-P برای کمپرسورهای چند مرحله‌ای، با مبرد بین مراحل و نسبت تراکم

یکسان مراحل به فرم روبرو است:

شکل ۱۲. نمودار T-P کمپرسورهای چند مرحله‌ای با خنک کننده بین مراحل

« قانون دوم ترمودینامیک »

قانون اول ترمودینامیک بیانگر بقای انرژی می‌باشد و هیچ محدودیتی بر روی جهت انتقال انرژی تحمیل نمی‌کند، در حالیکه تمام تجربیات نشانگر وجود چنین محدودیتی می‌باشند. به عنوان مثال فنجان چای گرمی را در نظر بگیرید. به تجربه می‌دانیم که این فنجان به هوای اطراف گرما می‌دهد و خنک می‌شود. با این حال اگر فرآیندی را در نظر بگیریم که هوای اطراف به فنجان گرما می‌دهد و در نتیجه هوا خنک‌تر و چای گرم‌تر می‌شود قانون اول ترمودینامیک هیچ محدودیتی اعمال نمی‌کند. بدین معنی که با استفاده از قانون اول ترمودینامیک می‌توان افزایش انرژی درونی فنجان را مساوی مقدار گرمای انتقال داده شده از هوا قرار داد و بقای انرژی را برقرار نمود. بنابراین نیاز به قانون دومی وجود دارد که تعیین کند آیا جهت فرض شده امکان‌پذیر است یا خیر. قانون دوم ترمودینامیک با تمرکز بر روی جهت جریان انرژی، این نیاز را برطرف می‌کند. به بیان دیگر، قانون دوم ترمودینامیک جهت انجام فرآیندها را مشخص می‌کند.

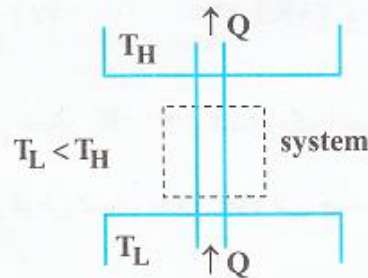
**قانون دوم ترمودینامیک جهت انجام فرآیندهای
ترمودینامیکی را مشخص می‌کند**

بیان قانون دوم ترمودینامیک

روش‌های متعددی برای بیان قانون دوم ترمودینامیک وجود دارد. در اینجا سه بیان مختلف این قانون ذکر می‌شود. اگر چه این سه بیان ممکن است متفاوت به نظر برسند ولی هر سه معادل هم هستند. بیان قانون دوم نیاز به تعریف مفهوم «منبع گرمایی» دارد.

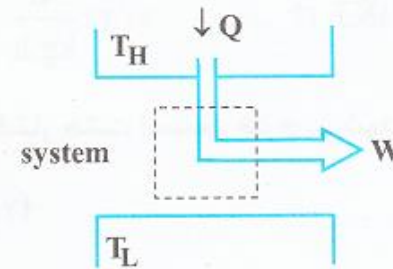
منبع گرمایی: یک سیستم بسته با جرم یا اندازه بزرگ می‌باشد که با جذب یا دفع انرژی (حرارت) در طی یک فرآیند، تغییر دما نداشته باشد. سه بیان مختلف از قانون دوم ترمودینامیک به شرح زیر می‌باشند:

۲- فرآیندی که تنها نتیجه آن انتقال گرما از یک محیط سردتر به یک محیط گرم‌تر بدون مصرف کار باشد امکان‌پذیر نمی‌باشد (بیان کلازیوس)



شکل ۲. این فرآیند امکان‌پذیر نمی‌باشد (بیان کلازیوس)

۱- فرآیندی که تنها نتیجه آن جذب گرما از یک منبع گرمایی و تبدیل آن به کار باشد امکان‌پذیر نمی‌باشد (بیان کلونین - پلانک)



شکل ۱. این فرآیند امکان‌پذیر نمی‌باشد (بیان کلونین - پلانک)

۳- برای هر سیستم در حال تعادل یک خاصیت به نام آنترופی وجود دارد که با S نمایش داده می‌شود. آنترופی یک خاصیت ترمودینامیکی سیستم است. برای یک فرآیند برگشت‌پذیر، تغییرات آنترופی به صورت زیر می‌باشد.

$$dS = (dQ_{\text{reversible}}) / T$$

مجموع تغییر آنترופی هر سیستم و محیط اطراف آن مثبت می‌باشد و هر چه فرآیند به فرآیند برگشت‌پذیر نزدیک شود این مجموع تغییر آنترופی به صفر نزدیک می‌شود.

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0$$

در یک سیستم ایزوله، یعنی سیستمی که هیچ تبادلی با محیط اطراف ندارد، تغییرات سیستم تأثیری در محیط ندارد. در این حالت قانون‌های اول و دوم به صورت زیر می‌باشند:

$$\Delta E_{\text{system}} = 0, \quad \Delta S_{\text{system}} \geq 0$$

به عبارت دیگر در یک سیستم ایزوله، انرژی کل (انرژی داخلی + انرژی جنبشی + انرژی پتانسیل + ...) ثابت باقی می ماند. آنتروپی فقط می تواند افزایش پیدا کند یا (در صورتی که فرآیند برگشت پذیر باشد) ثابت باقی بماند.

حالت حدی، ثابت $S_{total} =$ یا $\Delta S_{total} = 0$ ، بهترین (بالاترین راندمان) فرآیندی را که عملاً می تواند وجود داشته باشد را نشان می دهد. اگر چه هر سه بیان فوق معادل هم هستند ولی بیان سوم بیشتر از دو بیان دیگر کاربرد دارد.

قانون دوم ترمودینامیک جهت انجام فرآیندهای ترمودینامیکی را مشخص می کند

$$\Delta S_{total} \geq 0$$

اگر فرآیند برگشت پذیر باشد مقدار آنتروپی
مساوی صفر خواهد بود.

$$\Delta S_{total} = 0$$

محاسبه تغییرات آنتروپی برای چند فرآیند پایه‌ای

در این قسمت تغییرات آنتروپی طی چند فرآیند پایه‌ای محاسبه شده است. هدف اصلی این قسمت نشان دادن این موضوع است که بیان کلوین - پلانک و کلازیوس را می‌توان با مفهوم آنتروپی بیان نمود.

۱- انتقال حرارت با یک منبع گرمایی

یک منبع گرمایی یک سیستم بسته با جرم یا اندازه بزرگ می‌باشد که با جذب یا دفع حرارت در طی یک فرآیند، تغییر دما نداشته باشد. فرآیند دفع یا

جذب حرارت توسط یک منبع گرمایی یک فرآیند برگشت پذیر است. با توجه به تعریف آنتروپی ($dS = dQ_{rev} / T$) خواهیم داشت:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

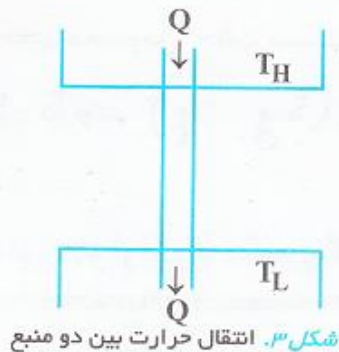
که Q گرمای انتقال یافته به منبع گرمایی است (علامت مثبت Q بیانگر انتقال گرما به منبع گرمایی می‌باشد)

۲- انتقال حرارت بین دو منبع گرمایی

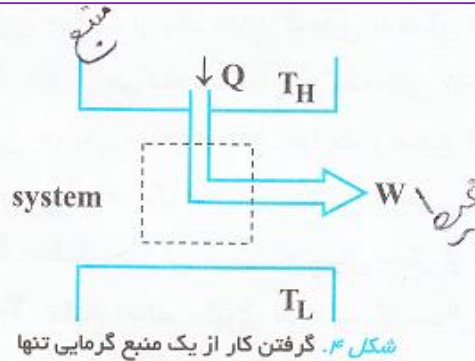
تغییر آنتروپی دو منبع نشان داده شده در شکل ۳ برابر است با مجموع تغییر آنتروپی هر یک از دو منبع. اگر دمای منبع گرم T_H و دمای منبع سرد T_L باشد تغییر کل آنتروپی برابر است با:

$$\Delta S = \left(\frac{-Q}{T_H}\right) + \left(\frac{Q}{T_L}\right) = \frac{Q}{T_H T_L} (T_H - T_L) \quad \Delta S > 0 \rightarrow T_H > T_L$$

بر اساس قانون دوم تغییر آنتروپی باید برابر یا بزرگتر از صفر باشد. لذا براساس فرمول فوق T_H باید بزرگتر یا مساوی T_L باشد. به عبارت دیگر قانون دوم می‌گوید که جهت انتقال گرما از منبع گرم به منبع سرد می‌باشد که همان بیان کلازیوس قانون دوم می‌باشد.



۳- بررسی امکان گرفتن کار از یک منبع گرمایی تنها



در این بخش می‌خواهیم نشان دهیم که با استفاده از بیان قانون برحسب آنتروپی (بیان سوم) می‌توان به بیان کلونین - پلانک رسید. فرآیند فرضی شکل ۴ را در نظر می‌گیریم:

در شکل ۴ یک وسیله (یا سیستم) از یک منبع گرمای Q را دریافت می‌کند و بدون هیچگونه اتلاف گرمایی کار تولید می‌کند. تغییر آنتروپی کلی برابر است با مجموع تغییر آنتروپی منبع، سیستم و محیط اطراف. تغییر آنتروپی منبع برابر است با $\Delta S = -Q/T_H$. تغییر آنتروپی سیستم صفر است چرا که

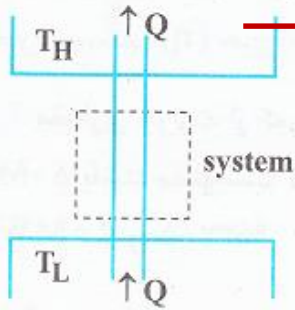
فرآیند مورد بررسی برگشت پذیر بوده ($dS = \frac{dQ}{T}$) و از طرفی تمامی حرارت را به کار تبدیل می‌کند یعنی تجمع حرارت در سیستم صفر است ($dQ_{sys} = 0$) لذا تغییر آنتروپی آن صفر می‌باشد ($dS_{sys} = 0$). محیط اطراف نیز فقط کار دریافت می‌کند لذا آنتروپی آن تغییر نمی‌کند. در نتیجه تغییر آنتروپی کل برابر است با:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{منبع} + \Delta S_{سیستم} + \Delta S_{محیط}$$

$$= -Q/T_H + 0 + 0 = -\frac{Q}{T_H} < 0$$

که نشان می‌دهد تغییر آنتروپی کل منفی می‌باشد. لذا بر اساس قانون دوم ترمودینامیک فرآیند فرض شده غیر ممکن است. بدین ترتیب نشان داده شد که بیان اول و سوم قانون دوم ترمودینامیک با هم معادل هستند.

۴- بررسی امکان انتقال حرارت از یک منبع گرمایی با دمای پایین به یک منبع گرمایی با دمای بالا بدون مصرف کار



در این قسمت می‌خواهیم نشان دهیم که با استفاده از بیان سوم قانون دوم ترمودینامیک می‌توان به بیان کلازیوس رسید.

فرآیند فرضی شکل ۵ را در نظر می‌گیریم:

در شکل ۵ حرارت به وسیله سیستم برگشت‌پذیر از منبع گرمایی با دمای پایین‌تر (T_L) به منبع گرمایی با دمای بالاتر (T_H) منتقل می‌شود و سیستم هیچ‌گونه کاری مصرف نمی‌کند.

شکل ۵. انتقال حرارت از منبع با دمای پایین به منبع با دمای بالا بدون مصرف کار

تغییر آنتروپی کل برابر است با تغییر آنتروپی منابع گرمایی سرد و گرم به اضافه تغییر آنتروپی سیستم و تغییر آنتروپی محیط. تغییر آنتروپی سیستم صفر است چرا که سیستم برگشت‌پذیر است ($dS = \frac{dQ}{T}$) و اینکه تجمع حرارتی در آن وجود ندارد ($dQ = 0$) تغییر آنتروپی محیط نیز صفر است زیرا هیچ‌گونه حرارتی با محیط مبادله نشده است. بدین ترتیب تغییر آنتروپی کل به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{منابع گرمایی}} + \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} = \frac{-Q}{T_L} + \frac{+Q}{T_H} + 0 + 0 = \frac{Q}{T_H T_L} (T_L - T_H) < 0$$

طبق رابطه فوق تغییر آنتروپی کل منفی می‌شود لذا براساس قانون دوم ترمودینامیک فرآیند موردنظر غیرممکن است به این ترتیب نشان داده شد که بیان سوم و دوم قانون دوم ترمودینامیک با هم معادل هستند. حال با توجه به مفاهیم بیان شده به بررسی فرآیندهای ایده‌آلی می‌پردازیم که برای تبدیل گرما کار و یا بلعکس به کار می‌روند.



نکته ۱:

روش‌های افزایش آنروپی یک سیستم یکی حرارتی دادن به سیستم و دیگری انجام فرآیند برگشت ناپذیر بر روی آن می‌باشد و تنها روش کاهش آنروپی یک سیستم حرارت گرفتن از آن می‌باشد.

با توجه به نکته فوق هر فرآیند آدیاباتیک و برگشت پذیر یک فرآیند آنروپی ثابت می‌باشد، ولی هر فرآیند آنروپی ثابت لزوماً آدیاباتیک و برگشت پذیر نمی‌باشد، زیرا ممکن است سیستم حرارت از دست بدهد و یک فرآیند بازگشت ناپذیر روی آن انجام شود، که در نهایت باعث شود آنروپی حالت اول با حالت دوم یکی باشد (آنروپی ثابت باشد).

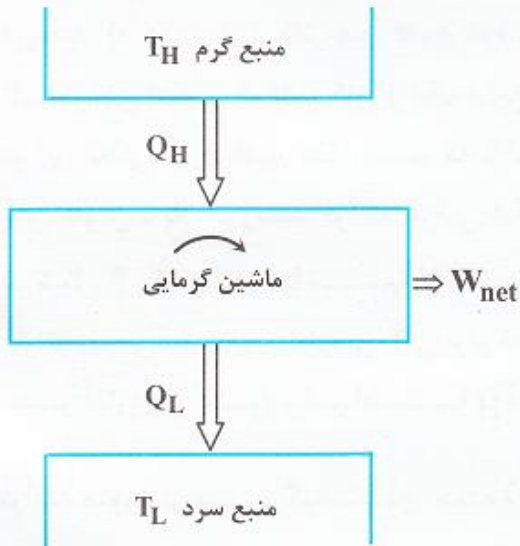
لازم به تأکید است که آنروپی یک خاصیت گسترده سیستم است و از آنروپی به ازای واحد جرم (آنروپی ویژه) می‌توان همانند سایر خواص مانند آنتالپی ویژه و حجم مخصوص، حالت سیستم را تعیین کرد. در منطقه اشباع می‌توان با استفاده از کیفیت، آنروپی را محاسبه کرد:

$$S = (1-x)S_f + xS_g$$

$$S = S_f + xS_{fg}$$

$$\rightarrow S = S_f - xS_f + xS_g \rightarrow S = S_f + x(S_g - S_f) \rightarrow S = S_f + xS_{fg}$$

موتور حرارتی یا ماشین گرمایی (Heat Engine)



شکل ۶. ماشین گرمایی

موتور حرارتی وسیله یا ماشینی است، که در یک فرآیند چرخه‌ای از حرارت، کار تولید می‌کند. این ماشین مقداری حرارت از یک منبع گرمایی با دمای بالا می‌گیرد و طی یک فرآیند سیکلی مقداری از این حرارت را به کار تبدیل می‌کند و مقدار حرارت باقی مانده را به یک منبع گرمایی با دمای پایین دفع می‌کند. در ماشین حرارتی جذب و دفع حرارت از منابع گرمایی گرم و سرد و نیز تولید کار، توسط یک سیال عامل صورت می‌گیرد. یک نمونه از ماشین گرمایی عبارت است از ایستگاه تولید نیرو بوسیله بخار.

Q_H : مقدار حرارتی است که سیال عامل از منبع گرمایی با دمای T_H دریافت می‌کند.
 W_{net} : مقدار خالص کاری می‌باشد که سیال عامل در سیکل مربوطه تولید می‌کند.
 Q_L : مقدار حرارتی است که سیال عامل به منبع گرمایی با دمای T_L دفع می‌کند.
 از قانون اول ترمودینامیک برای یک سیکل بسته ($\oint dW = \oint dQ$) خواهیم داشت:

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

$$W_{net} = Q_H - Q_L$$

در نتیجه با توجه به تعریف راندمان و با جایگزینی رابطه قبل در آن داریم:

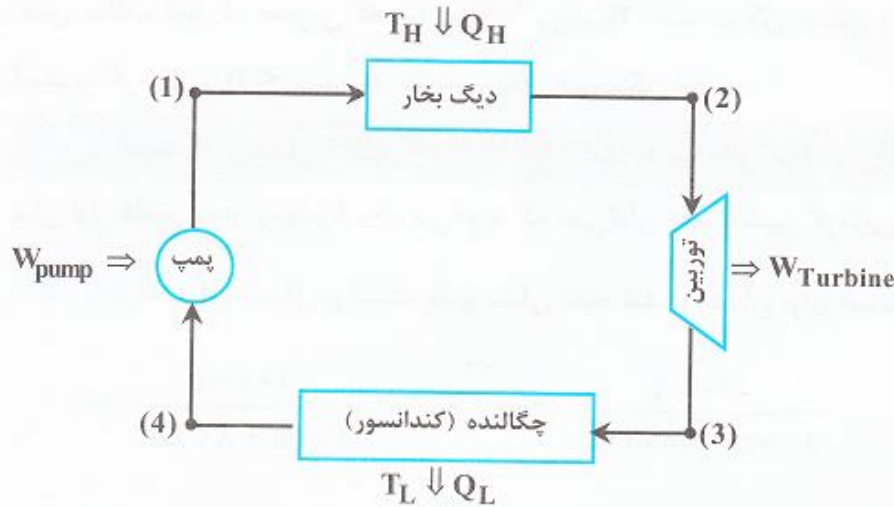
$$\eta = \frac{\text{کار خالص خروجی}}{\text{گرمای ورودی}} = \frac{W_{net}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (\text{راندمان})$$

$$= \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

طبق این رابطه، در صورتی راندمان ماشین گرمایی (η) برابر یک می‌شود که مقدار گرمای خروجی از سیستم (Q_L) برابر صفر شود. اما با توجه به اینکه صفر شدن Q_L تنها زمانی ممکن است که منبع سرد در دمای صفر مطلق ($T_L = 0K$) باشد و با در نظر گرفتن این نکته که چنین منبع گرمایی وجود ندارد، راندمان سیستم (η) هیچ‌گاه یک (۱۰۰٪) نمی‌شود.

مثال ۱: مقداری حرارت از کوره به میزان 80 MW به یک ماشین حرارتی (نیروگاه) انتقال می‌یابد. اگر میزان حرارت خروجی به رودخانه معادل 50 MW باشد، مطلوبست تعیین توان خروجی و بازده حرارتی این ماشین حرارتی.

$$W = Q_H - Q_L = 80 - 50 = 30\text{ MW} , \eta_t = \frac{W}{Q_H} = \frac{30}{80} = 0.375 \Rightarrow \eta_t = 37.5\%$$



شکل ۷. ماشین گرمایی کارنو

هرگاه یک ماشین گرمایی در سیکلی کار کند که همه فرآیندهای آن سیکل برگشت پذیر باشند، آن ماشین یک ماشین گرمایی کارنو می‌باشد و سیکل مربوطه نیز یک سیکل برگشت پذیر خواهد بود. براساس قانون دوم ترمودینامیک ماشین کارنو بالاترین راندمان ممکن را دارا می‌باشد. راندمان هر ماشین واقعی از راندمان ماشین کارنو کمتر خواهد بود.

در شکل (۷) یک ماشین حرارتی کارنو، چهار فرآیند برروی سیال عامل صورت می‌گیرد:

فرآیند ۱-۲: طی این فرآیند سیال عامل در دیگ بخار به صورت برگشت پذیر از منبع گرمایی در دمای ثابت T_H مقداری حرارت (Q_H) جذب می‌کند.

فرآیند ۲-۳: در این فرآیند سیال عامل به طور آدیباتیک و برگشت پذیر (فرآیند آنتروپی ثابت) منبسط شده و با چرخاندن پره‌های توربین، کار محوری W_T را تولید می‌کند. از طرفی چون انبساط گاز در توربین با کاهش دما همراه است و نیز توربین آدیباتیک (عایق) می‌باشد، دمای سیال عامل در خروجی توربین T_L می‌باشد.

فرآیند ۳-۴: طی این فرآیند سیال عامل در کندانسور در دمای ثابت T_L و به طور برگشت‌پذیر، مقدار حرارت (Q_L) حرارت، به یک منبع گرمایی در دمای T_L دفع می‌کند.

فرآیند ۴-۱: در طی این تحول سیال عامل در خروجی کندانسور بوسیله یک پمپ به صورت آدیباتیک و برگشت‌پذیر (فرآیند آنتروپی ثابت) متراکم می‌شود و دمای آن به T_H افزایش می‌یابد. کار مصرفی پمپ (W_p) از کار تولیدی توربین (W_T) تامین می‌شود. سیال عامل در هر ماشین گرمایی یک سیکل را طی می‌کند و با توجه به قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \Rightarrow (+Q_H) + (-Q_L) = (+W_T) + (-W_p)$$

سیال عامل در هر ماشین گرمایی یک

سیکل را طی می کند و با توجه به قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \Rightarrow (+Q_H) + (-Q_L) = (+W_T) + (-W_P)$$

$$Q_H - Q_L = W_T - W_P = W_{\text{net}}$$

با توجه به برگشت پذیر بودن فرآیندها در ماشین گرمایی کارنو، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک همواره داریم:

$$\Delta S_{\text{total}} = +\frac{Q_H}{T_H} + \left(\frac{-Q_L}{T_L}\right) = 0$$

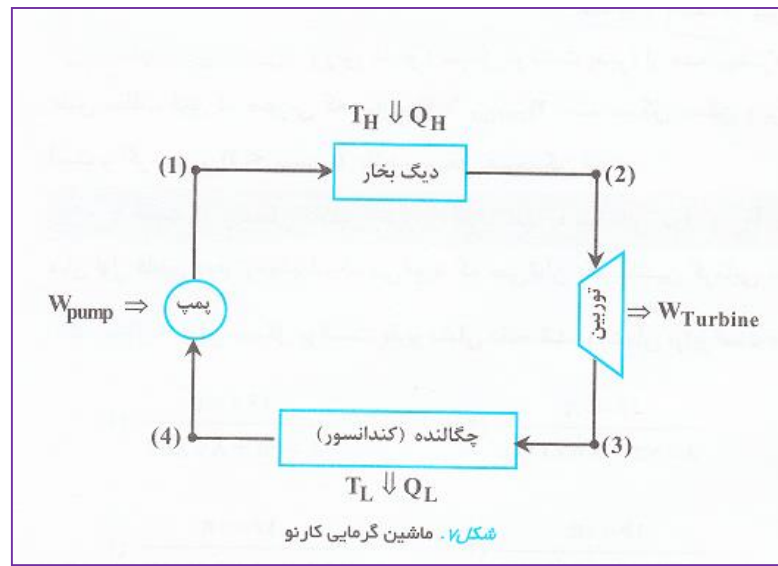
که ΔS تغییرات آنروپی سیستم می باشد. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

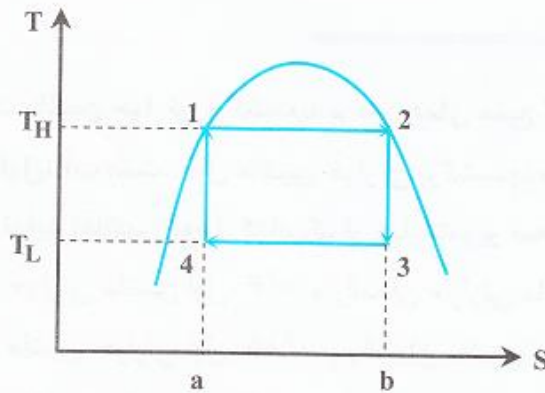
بنابراین رابطه ی راندمان ماشین کارنو را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (\text{راندمان ماشین گرمایی کارنو})$$

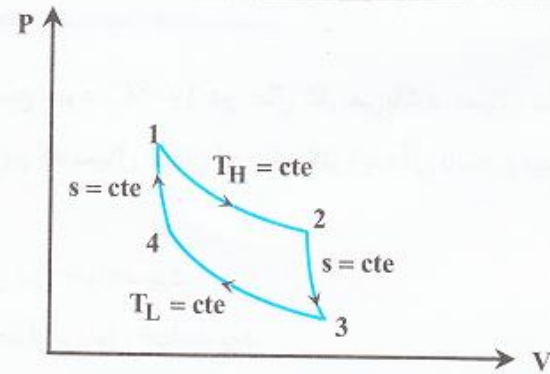




نمودار T-S و P-v سیکل کارنو به شکل زیر می باشد:



شکل ۹. ماشین گرمایی کارنو بر روی نمودار T-S



شکل ۸. ماشین گرمایی کارنو بر روی نمودار P-V

طبق نمودار T-S مساحت سطح (۱۲ba۱) برابر Q_H ، مساحت سطح (۳۴ab۳) برابر Q_L و مساحت سطح (۱۲۳۴۱) برابر کارخالص تولید می باشد. از روی سیکل در شکل (۹) می توان فهمید که:

$$Q_H = T_H \Delta S_{ab}$$

$$Q_L = T_L \Delta S_{ab}$$

$$W_{net} = Q_H - Q_L = (T_H - T_L) \Delta S_{ab}$$

در نتیجه داریم:

نکته ۲: در یک چرخه کارنو تغییرات آنترپوی (ΔS) و تغییرات انرژی داخلی (ΔU) برابر صفر می باشند.

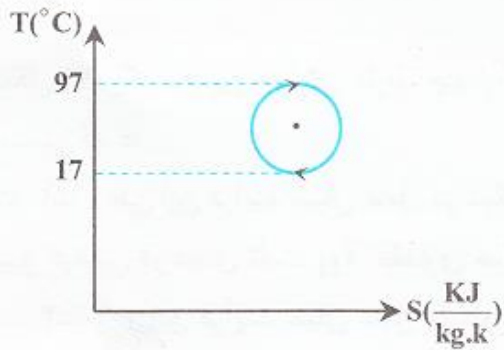
راندمان یک سیکل، زمانی حداکثر است که سیکل برگشت پذیر باشد. در بین تمام ماشین‌های حرارتی که در محدوده دو دمای ثابت T_H و T_L کار می‌کنند، راندمان ماشین حرارتی کارنو (سیکل برگشت پذیر) از همه بیشتر است.

طبق مطلب فوق در صورتی که $\eta_{\text{carno}} > \eta_{\text{cycle}}$ باشد سیکل ممکن و برگشت‌ناپذیر است، اگر $\eta_{\text{carno}} = \eta_{\text{cycle}}$ باشد سیکل ممکن و برگشت پذیر است و اگر $\eta_{\text{carno}} < \eta_{\text{cycle}}$ باشد، سیکل غیرممکن است.

نکته ۳: راندمان ماشین حرارتی کارنو تنها به دماهای T_H و T_L بستگی دارد و مستقل از نوع سیال عامل است.

بیان اول قانون دوم ترمودینامیک می‌گوید که نمی‌توان یک ماشین گرمایی ساخت که راندمان آن ۱۰۰٪ باشد.

مثال ۲: برای سیکل برگشت پذیر نشان داده شده راندمان برابر است با:



باید توجه داشت که دماها را باید مطلق در نظر گرفت. با توجه به شکل بالا قطر دایره ۸۰ می‌باشد و داریم:

$$W = S_{\text{circle}} = \frac{\pi}{4} d^2 = \frac{\pi}{4} (80)^2 = 1600\pi$$

$$Q_H = S_{\text{max}} = \frac{1}{2} S_{\text{circle}} + d \times \left(\frac{d}{2} + 17 + 273 \right) = 800\pi + 80 \times 330 \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{1600\pi}{800\pi + 80 \times 330}$$

مثال ۳: مخترعی مدعی است که یک ماشین حرارتی طراحی کرده که 1000 Btu گرما از منبع گرم با دمای 1000°R گرفته و 500 Btu کار تحویل می‌دهد. ساخت چنین ماشینی عملی

باید راندمان آنرا با راندمان ماشین کارنو مقایسه کنیم:

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{W}{Q_H} = \frac{500 \text{ Btu}}{1000 \text{ Btu}} = 0.5, \quad Q_L = Q_H - W = 1000 - 500 = 500 \text{ Btu}$$

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \Rightarrow \frac{1000}{500} = \frac{1000}{T_L} \Rightarrow T_L = 500^\circ \text{R} \Rightarrow \eta_{\text{carno}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{500}{1000} = 0.5$$

$\eta_{\text{cycle}} = \eta_{\text{carno}} \Rightarrow$ سیکلی عملی است و برگشت پذیر

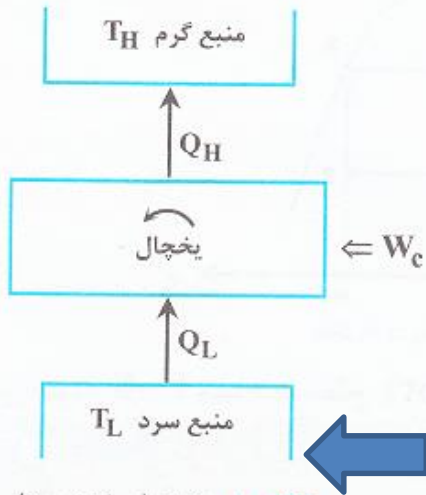
مثال ۴: یک ماشین حرارتی برگشت‌پذیر بین دمای منبع گرم 600°C و دمای منبع سرد 100°C در حال کار می‌باشد. سیال عامل این ماشین حرارتی (ماشین اول) آب است. حال ماشین حرارتی برگشت‌پذیر دیگری در نظر می‌گیریم که سیال عامل آن یک گاز ایده‌آل باشد و بین همان دو منبع گرم و سرد عمل نماید (ماشین دوم). کدامیک از عبارات زیر صحیح است؟

- (۱) راندمان حرارتی ماشین اول 0.6 و راندمان حرارتی ماشین دوم کمتر از ماشین اول خواهد بود.
- (۲) راندمان ماشین حرارتی اول 0.85 و راندمان ماشین حرارتی دوم برابر ماشین حرارتی اول خواهد بود.
- (۳) راندمان ماشین حرارتی اول 0.6 و راندمان ماشین حرارتی دوم و اول برابر است.
- (۴) راندمان ماشین حرارتی اول 0.85 و راندمان ماشین حرارتی دوم کمتر از ماشین حرارتی اول خواهد بود.

پاسخ: گزینه «۳» برای ماشین حرارتی کارنو راندمان تنها تابع دماهای منبع‌های سرد و گرم می‌باشد و به نوع سیال فعال بستگی ندارد.

$$\eta_{\text{carno}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{100 + 273}{600 + 273} = 0.5726 \approx 0.6$$

یخچال یا سیکل تبرید



شکل ۱۰. یخچال (سیکل تبرید)

یخچال وسیله یا دستگاهی است، که در یک فرآیند چرخه‌ای با مصرف کار، حرارت را از منبع سرد به منبع گرم منتقل می‌کند. در این دستگاه یک سیال عامل جذب گرما از منبع سرد و دفع گرما به منبع گرم را انجام می‌دهد:

Q_L : مقدار حرارتی است که سیال عامل از منبع سرد در دمای T_L جذب می‌کند. گاهی حرارت جذب شده را با Q_C نشان می‌دهند.

Q_H : مقدار حرارتی است که سیال عامل به منبع گرم در دمای T_H دفع می‌کند.

W_C : مقدار کاری است که سیکل تبرید مصرف می‌کند تا حرارت را از منبع با دمای پایینتر (T_L) به منبع با دمای بالاتر (T_H) منتقل کند.

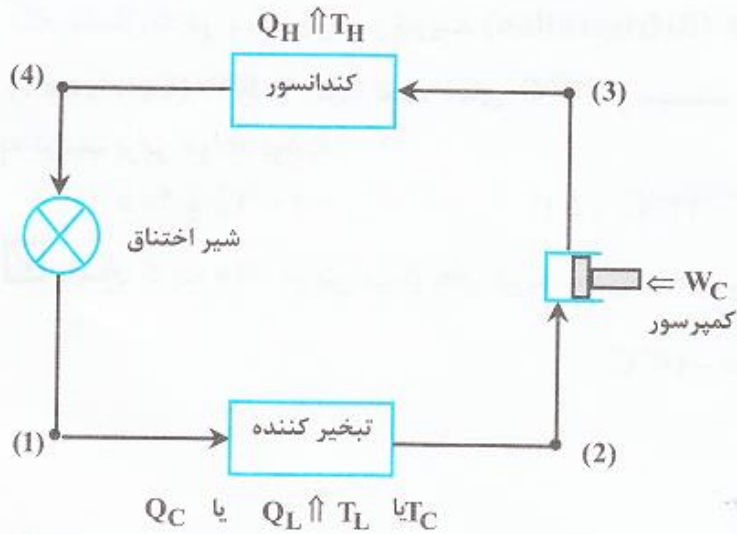
$$W_C = Q_H - Q_L$$

ضریب عملکرد یخچال: نسبت حرارت جذب شده از منبع سرد به کار مصرف شده توسط یخچال را ضریب عملکرد می‌گویند و آن را با β یا COP نشان می‌دهند:

$$COP = \beta = \frac{Q_L}{W_C} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

ایده‌آل‌ترین حالت یک یخچال وقتی است که کار مصرفی (W_C) برابر صفر شود یا ضریب عملکرد بی‌نهایت شود. همچنین بدترین حالت یک یخچال وقتی است که گرمای جذب شده (Q_L) برابر صفر شود یا ضریب عملکرد صفر شود. توجه شود که ضریب عملکرد همواره بین صفر و بی‌نهایت می‌باشد.

$$0 < \beta < \infty$$



شکل ۱۱. یخچالی که در سیکل کارنو کار می‌کند.

در صورتی که تمام فرآیندهای انجام شده درون سیکل تبرید برگشت پذیر باشند، سیکل را یخچال کارنو می‌نامیم.

در یخچال کارنو فرآیندهای زیر صورت می‌گیرد:

فرآیند ۱ → ۲: طی این فرآیند سیال عامل در تبخیر کننده به صورت دما ثابت و برگشت پذیر حرارت Q_C یا Q_L را جذب می‌کند.

فرآیند ۲ → ۳: در این فرآیند سیال عامل در کمپرسور به صورت آدیاباتیک و برگشت پذیر (آنتروپی ثابت) متراکم می‌شود.

فرآیند ۳ → ۴: طی این فرآیند سیال عامل در چگالنده به طور دما ثابت و برگشت پذیر حرارت Q_H را دفع می‌کند.

فرآیند ۴ → ۱: در این فرآیند سیال عامل در شیر اختناق (فشار شکن) به صورت آدیاباتیک و برگشت پذیر (آنتروپی ثابت) منبسط می‌شود.

نکته ۴: سیال عامل مورد استفاده در سیکل یخچال بایستی ضریب ژول - تامسون مثبت داشته باشد تا در هنگام عبور از شیر اختناق، دمای آن کاهش یابد. در صورتی که ضریب ژول - تامسون منفی باشد، در هنگام عبور از شیر اختناق، دمای آن افزایش می‌یابد که نامطلوب می‌باشد.

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h, \quad dP < 0 \Rightarrow \mu_{jt} > 0 \Rightarrow T_f < T_i$$

در یخچال کارنو از آنجا که همه فرآیندها برگشت پذیر می‌باشند، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک همواره داریم:

$$\Delta S_{sys} = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{(-Q_H)}{T_H} + \frac{(+Q_L)}{T_L} = 0; \quad \boxed{\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}}$$

در یخچال کارنو از آنجا که همه فرآیندها برگشت پذیر می باشند، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک همواره داریم:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{(-Q_H)}{T_H} + \frac{(+Q_L)}{T_L} = 0 \quad ; \quad \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

ضریب عملکرد یخچال کارنو

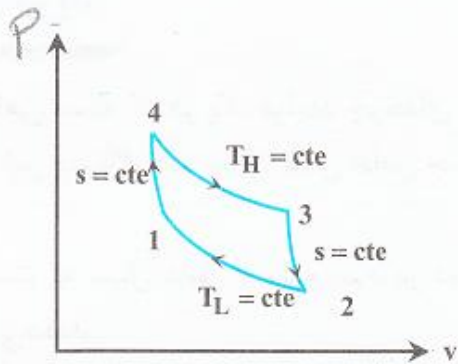
برای یخچال کارنو که یک سیکل تبریدی برگشت پذیر است و حداقل کار مصرفی بین همه سیکل های تبریدی را داراست، ضریب عملکرد به صورت زیر

$$\text{COP} = \beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \Rightarrow \text{COP} = \beta = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

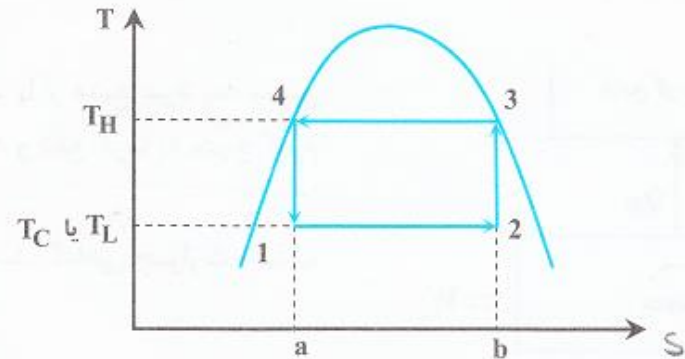
محاسبه می شود:

$$\text{COP}_{\text{carno}} = \beta_{\text{carno}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

نمودارهای $T-S$ و $P-v$ یخچال کارنو به صورت زیر می‌باشند:



شکل ۱۳. یخچال کارنو بر روی نمودار $P-v$



شکل ۱۲. یخچال کارنو بر روی نمودار $T-S$

طبق نمودار $T-S$ مساحت سطح $(۳۴ab۳)$ برابر Q_H ، مساحت سطح $(۱۲ba۱)$ برابر Q_L یا Q_C و مساحت سطح (۱۲۳۴۱) برابر W_C می‌باشد.



نکته ۵:

در هر فرآیند سیکلی از روی نمودار $T-S$ ، همیشه بزرگترین مساحت زیر نمودار $T-S$ برابر Q_H ، کوچکترین مساحت زیر نمودار $T-S$ برابر Q_L و مساحت درون سیکل برابر کار می‌باشد. اگر جهت انجام سیکل ساعتگرد باشد، سیکل کار تولید می‌کند و اگر جهت انجام سیکل پاد ساعتگرد باشد، سیکل کار مصرف می‌کند.

از روی نمودار $T-S$ می‌توان فهمید که: $Q_H = T_H \Delta S_{ab}$ ؛ $Q_L = Q_C = T_L \Delta S_{ab}$ ؛ $W_C = Q_H - Q_L = (T_H - T_L) \Delta S_{ab}$

در بین تمام سیکلهای تبرید که در محدوده دو دمای ثابت T_C و T_H کار می‌کنند، ضریب عملکرد (β) یخچال کارنو (سیکل برگشت پذیر) از همه بیشتر است. طبق مطلب فوق در صورتی که $\beta_{carno} > \beta_{cycle}$ باشد یخچال ممکن و برگشت ناپذیر، اگر $\beta_{carno} = \beta_{cycle}$ باشد یخچال ممکن و برگشت پذیر است و اگر $\beta_{carno} < \beta_{cycle}$ باشد، یخچال غیرممکن است.



نکته ۶:

ضریب عملکرد یخچالهای تبریدی کارنو به نوع سیال عامل بستگی ندارد و تنها به T_H و T_C بستگی دارد. در صورتی که در یخچالهای دیگر ضریب عملکرد به Q_H و Q_C و در نتیجه به نوع سیال عامل (C_p) بستگی دارد $(Q = \dot{m} C_p T)$. بیان دوم قانون دوم ترمودینامیک می‌گوید که نمی‌توان یک سیکل تبرید (یخچال) ساخت که ضریب عملکرد آن بی‌نهایت باشد.

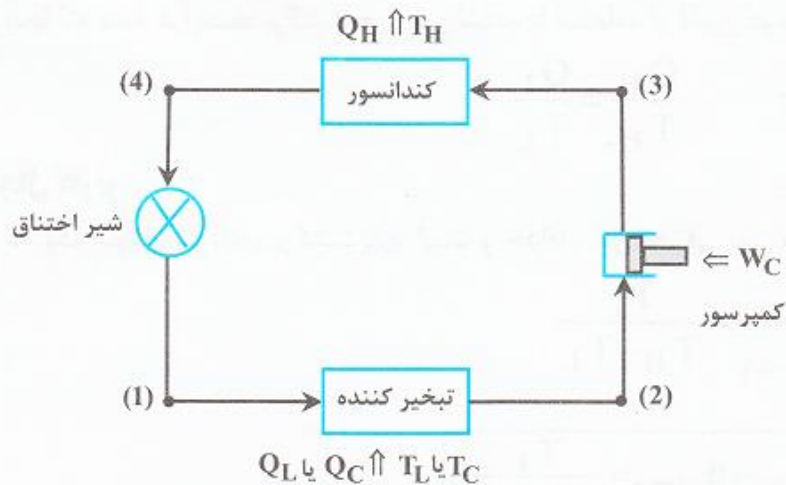
مثال ۵: در یک چرخه تبرید (Refrigeration) گرمای جذب شده در تبخیر کننده (Evaporator) 75 KW است. در کندانسور (Condenser) 90 KW گرما تحت دمای 27°C از سیستم دفع می‌شود. ماکزیمم ضریب پیشرفت COP_{max} این چرخه و مینیمم دمای تبخیر کننده به ترتیب برابر خواهد بود با:

در بین سیکل‌های تبرید، ماکزیمم ضریب عملکرد (COP) و مینیمم دمای تبخیر کننده (محفظه سرد) مربوط به یخچال کارنو می‌باشد.

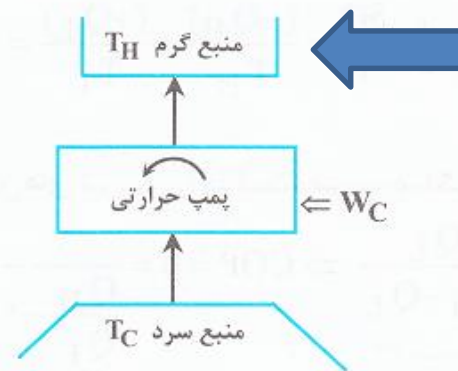
$$\text{COP}_{\text{max}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}, \quad \frac{T_H}{T_L} = \frac{Q_H}{Q_L} \Rightarrow \frac{(27 + 273)}{T_L} = \frac{90}{75} \Rightarrow T_L = 250^\circ \text{K} = -23^\circ \text{C}$$

$$\text{COP}_{\text{max}} = \frac{250}{300 - 250} = 5$$

وسيله يا دستگاهي مي‌باشد که در یک فرآيند چرخه‌اي با مصرف کار، حرارت را از منبع سرد به منبع گرم منتقل مي‌کند. تفاوت اين دستگاه با يخچال اين است که در اين دستگاه هدف انتقال Q_H مي‌باشد، در حالی که در يخچال هدف انتقال Q_C مي‌باشد. به بيان ديگر از اين دستگاه مي‌توان براي گرم کردن محيط استفاده کرد، در صورتی که از يخچال براي سرد کردن محيط استفاده مي‌شود. در اين دستگاه مانند يخچال، یک سيال عامل خاص جذب گرما از منبع سرد و دفع گرما به منبع گرم را انجام مي‌دهد.



شکل ۱۵. پمپ حرارتی که در سیکل کارنو کار می‌کند.



شکل ۱۴. پمپ حرارتی

ضریب عملکرد پمپ حرارتی

نسبت حرارت دفع شده به منبع گرم به کار مصرف شده توسط پمپ حرارتی را ضریب عملکرد پمپ حرارتی می‌گویند و آن را با β' یا $COP_{H,P}$ نشان می‌دهند هرچه قدر که ضریب عملکرد یک پمپ حرارتی بزرگ‌تر باشد عملکرد پمپ حرارتی به پمپ حرارتی برگشت پذیر نزدیک‌تر می‌شود:

$$COP_{H,P} = \beta' = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$$

پمپ حرارتی کارنو

در صورتی که تمام فرآیندهای انجام شده درون سیکل پمپ حرارتی برگشت پذیر باشند، سیکل را پمپ حرارتی کارنو می‌نامیم. پمپ حرارتی کارنو شامل چهار مرحله می‌باشد که دو مرحله آن دما ثابت و دو مرحله دیگر انتروپی ثابت می‌باشد.

هر چهار فرآیند موجود در پمپ حرارتی کارنو عیناً مشابه چهار فرآیند موجود در یخچال کارنو می‌باشند. همچنین مشابه یخچال، در پمپ حرارتی نیز از سیالی استفاده می‌کنیم که ضریب ژول - تامسون آن مثبت باشد، تا در هنگام عبور از شیر فشارشکن، سیال عامل خنک شود.

نمودارهای T-S و P-v پمپ حرارتی کارنو نیز، عیناً مشابه نمودارهای T-S و P-v یخچال کارنو می‌باشد.

در پمپ حرارتی کارنو با توجه به آنکه همه فرآیندها برگشت پذیر می‌باشند، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک همواره داریم:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \oint \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{(+Q_H)}{T_H} + \frac{(-Q_C)}{T_C} = 0$$

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

ضریب عملکرد پمپ حرارتی کارنو

برای پمپ حرارتی کارنو که یک سیکل برگشت پذیر است و حداقل کار مصرفی بین همه پمپ‌های حرارتی را داراست، ضریب عملکرد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{COP}_{\text{H.P}} = \beta' = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} \xrightarrow{\text{تقسیم صورت و مخرج بر } Q_H} \text{COP}_{\text{H.P}} = \beta' = \frac{1}{1 - \frac{Q_C}{Q_H}}$$

با جایگذاری رابطه‌ی $\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$ در رابطه قبل داریم:

$$\text{COP}_{\text{H.P}} = \beta' = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

با مقایسه‌ی ضریب عملکرد پمپ حرارتی کارنو و ضریب عملکرد یخچال کارنو داریم:

$$\text{COP}_{\text{Rf}} = \beta = \frac{T_C}{T_H - T_C}, \quad \text{COP}_{\text{H.P}} = \beta' = \frac{T_H + (T_C - T_C)}{T_H - T_C} = \frac{(T_H - T_C) + T_C}{T_H - T_C} = 1 + \frac{T_C}{T_H - T_C} = 1 + \beta$$

$$\beta' - \beta = 1$$

همواره ضریب عملکرد پمپ حرارتی کارنو یک واحد از ضریب عملکرد یخچال کارنویی که بین همان دو دما (T_C, T_H) کار می‌کند بیشتر است. همچنین

با توجه به آنکه محدوده β بین صفر و بینهایت می‌باشد همواره داریم: $1 < \beta' < \infty$

در بین تمام پمپ‌های حرارتی که بین دو دمای معین کار می‌کنند، پمپ حرارتی کارنو بزرگترین ضریب عملکرد را دارد. طبق این مطلب اگر $\beta'_{\text{cycle}} < \beta'_{\text{carno}}$ باشد پمپ حرارتی ممکن و برگشت پذیر است، اگر $\beta'_{\text{cycle}} = \beta'_{\text{carno}}$ باشد پمپ حرارتی ممکن و برگشت پذیر است و اگر $\beta'_{\text{cycle}} > \beta'_{\text{carno}}$ باشد، پمپ حرارتی غیرممکن است.

نکته ۷: ضریب عملکرد پمپ حرارتی کارنو تنها تابع T_H و T_C است و به نوع سیال عامل بستگی ندارد، در حالی که ضریب عملکرد سایر پمپ‌های حرارتی به Q_C و Q_H و در نتیجه به نوع سیال عامل بستگی دارند. ($Q = mC_pT$)

مثال ۶: از پمپ حرارتی برای گرم کردن خانه‌ای در زمستان استفاده می‌شود. اگر بخواهند اتاق را در 20°C نگهدارند، در حالیکه دمای محیط 10°C - و تبادل حرارت اتاق با 25KW محیط باشد، حداقل قدرت مصرفی پمپ حرارتی:

حداقل قدرت مصرفی مربوط به پمپ حرارتی کارنو می‌باشد:

$$\beta'_{\text{carno}} = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{T_H}{T_H - T_C} \Rightarrow \frac{25}{W_C} = \frac{293}{293 - 263} \Rightarrow W_C = 2/56\text{KW}$$

مثال ۷: یک پمپ حرارتی در زمستان هوای اتاقی را در 27°C ثابت نگه می‌دارد در حالی که دمای محیط 13°C - است. شدت انتقال حرارت به هوای اتاق 25KW و توان مصرفی 5KW می‌باشد. این پمپ حرارتی چگونه است؟

ضریب عملکرد پمپ حرارتی را با پمپ حرارتی کارنو مقایسه می‌کنیم:

$$\text{COP}_{\text{H.P}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{25}{5} = 5, \quad \text{COP}_{\text{carno}} = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{27 + 273}{(27 + 273) - (-13 + 273)} = 7/5$$

$\text{COP}_{\text{H.P}} < \text{COP}_{\text{carno}} \Rightarrow$ پمپ ممکن ولی برگشت‌ناپذیر است.

همانطور که در قسمت قبل بیان شد، تغییر آنتروپی در یک فرآیند برگشتناپذیر، بزرگتر از تغییر آنتروپی در یک فرآیند برگشتپذیر می‌باشد. این مطلب را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen}$$

یا

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W'}{T}$$

که براساس قانون دوم ترمودینامیک δS_{gen} باید عددی مثبت باشد. یعنی:

$$\delta S_{gen} \geq 0$$

یا

$$\frac{\delta W'}{T} \geq 0$$

توجه شود که W' کار تلف شده یا همان بازگشتناپذیری است (Irreversibility) که در پایان این فصل به آن اشاره شده است. در این رابطه، علامت تساوی مربوط به فرآیند برگشتپذیر می‌باشد که در آن تولید آنتروپی نداریم. این مقدار آنتروپی، δS_{gen} ، آنتروپی تولید شده در فرآیند بر اثر وقوع برگشتناپذیری‌های داخل سیستم یا جرم کنترل می‌باشد. عوامل عمده‌ی بازگشتناپذیری به شرح زیر می‌باشد:

الف - اصطکاک: یکی از عوامل برگشتناپذیری سیستم اصطکاک می‌باشد که در فرآیند انبساط سیستم (تولید کار)، کار مفید تولیدی را کاهش می‌دهد و در فرآیند تراکم سیستم (مصرف کار)، کار مصرفی توسط سیستم را افزایش می‌دهد. اصطکاک را هیچ‌گاه نمی‌توان به طور صددرصد از بین برد، بلکه تنها می‌توان مقدار آن را ناچیز کرد به نحوی که فرآیند به فرآیند برگشتپذیر نزدیک شود.

ب - اختلاط: یکی دیگر از عوامل بازگشتناپذیری سیستم، اختلاط می‌باشد که طی آن دو ماده در هم مخلوط (محلول) می‌شوند. باید دقت کرد که فرآیند اختلاط به‌طور خودبه‌خودی صورت می‌گیرد در حالیکه جهت جدا کردن دو ماده مخلوط شده از هم باید کار صرف کرد. پس (برگشت $W \neq$ رفت W) و فرآیند اختلاط برگشتناپذیر است.

ج - احتراق: در طی فرآیند احتراق، ماهیت ماده تغییر می‌کند به‌طوری که تبدیل مواد حاصل از احتراق به مواد اولیه در اغلب موارد غیرممکن می‌باشد.

د - انتقال حرارت: با توجه به اینکه انتقال حرارت همیشه از دمای بالاتر به دمای پایین‌تر صورت می‌گیرد و انتقال حرارت از دمای پایین‌تر به دمای بالاتر مستلزم انجام کار است. (مثل یخچال که با صرف کار حرارت را از دمای کمتر به دمای بیشتر منتقل می‌کند)، فرآیند انتقال حرارت برگشتناپذیر است.

هـ - فرآیند انبساط آزاد: در این فرآیند محیط عایق می‌باشد و بر خارج از سیستم یا محیط، خلاء حاکم می‌باشد ($P_{ex} = 0$). در نتیجه از آنجا که برای غلبه بر خلاء نیرو لازم نیست، $W_{رفت} = 0$ می‌باشد. اما از آنجایی که $W_{برگشت} < 0$ می‌باشد و $W_{برگشت} \neq W_{رفت}$ ، می‌توان نتیجه گرفت که این فرآیند نیز برگشتناپذیر می‌باشد.

با در نظر گرفتن رابطه‌ی $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen}$ برای یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر، طبق قانون دوم ترمودینامیک برای گرما داریم:

$$\delta Q_{irrev} = TdS - T\delta S_{gen}$$

یعنی میزان انتقال گرما در یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر، نسبت به یک فرآیند برگشت‌پذیر با همان میزان تغییر حالت، به میزان $T\delta S_{gen}$ کمتر است. همچنین با استفاده از قانون اول ترمودینامیک برای کار در یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر داریم:

$$\delta Q_{irrev} = dU + \delta W_{irrev}$$

با توجه به رابطه‌ی $dU = TdS - PdV$ که در ادامه اثبات خواهد شد داریم:

$$\delta W_{irrev} = PdV - T\delta S_{gen}$$

$$\left. \begin{aligned} du &= dq - dw = Tds - PdV \\ ds &= \frac{dq}{T} \rightarrow dq = Tds \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= Tds - T\delta S_{gen} \\ \delta Q &= du + \delta w \end{aligned} \right\} \rightarrow Tds - T\delta S_{gen} = du + \delta w \rightarrow \delta w = Tds - \delta U - T\delta S_{gen}$$

$$\delta w = \cancel{Tds} - \cancel{Tds} + PdV - T\delta S_{gen}$$

همان طور که از رابطه‌ی بالا مشاهده می‌شود، در یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر مقدار کار از PdV (کار فرآیند برگشت‌پذیر) به میزان $T\delta S_{gen}$ کمتر است. به ترم $T\delta S_{gen}$ کار تلف شده (W') یا بازگشت‌ناپذیری (Irreversibility) گفته می‌شود. منظور از کار تلف شده فرصتی است که برای انجام کار از دست رفته است و به معنای کار یا انرژی هدر رفته نمی‌باشد.

با توجه به مطالب گفته شده، به نتایج زیر می‌توان دست یافت:

(۱) برای افزایش آنتروپی سیستم دو راه وجود دارد: الف) انتقال گرما به سیستم، ب) طی کردن یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر.

(۲) در یک فرآیند آدیباتیک، از آنجا که $\delta Q = 0$ می‌باشد، افزایش آنتروپی همواره با بازگشت‌ناپذیری همراه است.

(۳) از آنجا که کار بازگشت‌ناپذیر از کار بازگشت‌پذیر کوچکتر می‌باشد، یک انبساط بازگشت‌ناپذیر سیستم کار کمتری نسبت به انبساط برگشت‌پذیر انجام می‌دهد. همچنین در یک فرآیند تراکم بازگشت‌ناپذیر، باید کار بیشتری نسبت به تراکم برگشت‌پذیر روی سیستم انجام داد.

(۴) با توجه به روابط $\delta Q_{irrev} = TdS - T\delta S_{gen}$ و $\delta W_{irrev} = PdV - T\delta S_{gen}$ ، در فرآیندهای برگشت‌ناپذیر سطح زیر نمودار $P - V$ و $T - S$ بیانگر کار و گرما نمی‌باشد.

نکته ۸: در یک فرآیند برگشت‌پذیر آنتروپی فقط با انتقال حرارت تغییر می‌کند اما در یک فرآیند برگشت‌ناپذیر آنتروپی هم با انتقال حرارت و هم با کار تغییر می‌کند.

مثال ۸: آنتروپی یک سیستم بسته با اضافه شدن گرما به آن:

(۱) افزایش می‌یابد چه فرآیند انتقال گرما برگشت‌پذیر انجام گیرد و چه برگشت‌ناپذیر.

(۲) ثابت می‌ماند اگر فرآیند انتقال گرما بطور برگشت‌پذیر (Reversible) انجام گیرد.

(۳) ثابت می‌ماند اگر مقدار گرمای انتقال یافته بسیار کوچک باشد.

(۴) کاهش می‌یابد اگر فرآیند انتقال گرما بطور برگشت‌ناپذیر (Irreversible) انجام گیرد.

پاسخ: گزینه «۱» روش‌های افزایش آنتروپی یک سیستم بسته حرارت دادن و انجام فرآیند برگشت‌ناپذیر بر روی آن است و روش کاهش آنتروپی تنها حرارت گرفتن از سیستم است.

مثال ۹: اگر بین دو منبع که دارای اختلاف درجه‌ی حرارت قابل ملاحظه‌ای هستند تبادل حرارتی در سیستم آدیاباتیکی صورت گیرد، تغییرات آنتروپی در سیستم

با توجه به اینکه بین دو منبع اختلاف دمای قابل ملاحظه‌ای وجود دارد، فرآیند برگشت‌ناپذیر می‌باشد. با آدیاباتیکی در نظر گرفتن

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}} \Rightarrow dS = \delta S_{\text{gen}}$$

سیستم داریم:

با توجه به رابطه $\delta Q_{\text{irrev}} = TdS - T\delta S_{\text{gen}}$ و این که آنتروپی تولیدی در فرآیند بازگشت‌ناپذیر همیشه مثبت می‌باشد، تغییرات آنتروپی نیز همیشه مثبت می‌باشد.

مثال ۱۰: یک مول گاز در یک سیلندر دارای پیستون تحت شرایط اولیه T_1 و P_1 موجود است. این گاز در دو نوبت جداگانه انبساط می‌یابد تا این که به شرایط نهایی T_2 و P_2 می‌رسد. چنانچه انبساط در نوبت اول آدیاباتیکی برگشت پذیر Reversible (فرآیند I) و نوبت دوم آدیاباتیکی برگشت ناپذیر Irreversible (فرآیند II) باشد و نیز $P_{1,I} = P_{2,II}$ باشند:

$$T_{2,I} < T_{2,II} \quad (۴) \qquad \Delta S_{II} < \Delta S_I \quad (۳) \qquad \Delta S_{II} = \Delta S_I \quad (۲) \qquad T_{2,I} > T_{2,II} \quad (۱)$$

✓ پاسخ: گزینه «۱» همان طور که در متن درس ذکر شد، کار تولیدی فرآیند برگشت پذیر (\dot{W}_{rev}) از کار تولیدی فرآیند برگشت ناپذیر (\dot{W}_{irrev}) بزرگتر است. با فرض این که $\Delta h = C_p \Delta T$ داریم:

$$\frac{\dot{W}_{irrev}}{\dot{W}_{rev}} = \frac{\dot{m}(h_1 - h_{2,I})}{\dot{m}(h_1 - h_{2,II})} = \frac{T_1 - T_{2,I}}{T_1 - T_{2,II}} < 1$$

$$T_1 - T_{2,I} < T_1 - T_{2,II} \Rightarrow T_{2,I} > T_{2,II}$$

ΔS در فرآیند برگشت ناپذیر بیشتر از فرآیند برگشت پذیر است. لذا گزینه‌های ۲ و ۳ صحیح نیست.

ترکیب قانون اول و دوم ترمودینامیک

ترکیب قانون اول و دوم ترمودینامیک

از ترکیب کردن قانون‌های اول و دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته و برگشت پذیر روابط جدیدی حاصل می‌شوند که این روابط برای سیستم

$$du = dq - dw \quad \xrightarrow{\text{سیستم برگشت پذیر}} \quad dw = Pdv, \quad ds = \frac{dq}{T} \quad \text{برگشت ناپذیر هم صادق هستند:}$$

$$\boxed{du = Tds - Pdv}$$

$$h = u + Pv \Rightarrow dh = du + d(Pv) = du + Pdv + vdp \quad (I) \quad \text{با استفاده از تعریف آنتالپی داریم:}$$

با ادغام روابط $du = Tds - Pdv$ و (I) خواهیم داشت:

$$\boxed{dh = Tds + vdp}$$

توجه شود که در دو رابطه اخیر تمام جمله‌ها تابع حالت سیستم می‌باشند و به مسیر بستگی ندارند. بنابراین همواره می‌توان از این رابطه‌ها استفاده نمود.

روابط چهارگانه ماکسول

روابط ماکسول مجموعه‌ای از روابط ترمودینامیکی هستند که با استفاده از تعریف پتانسیل‌های ترمودینامیکی قابل استخراج می‌باشند. پتانسیل ترمودینامیکی یک تابع اسکالر است که برای توصیف حالت ترمودینامیکی یک سیستم به کار می‌رود هم‌چنین جزء خواص سیستم محسوب می‌شود و دارای دیفرانسیل کامل است. چهار پتانسیل ترمودینامیکی پر کاربرد عبارتند از:

نام پتانسیل ترمودینامیکی	علامت	فرمول
انرژی داخلی	U	$\int (Tds - PdV)$
انتالپی	H	$\int (Tds + v dP)$
انرژی آزاد هلمهولتز	A	$\int (-PdV - s dT)$
انرژی آزاد گیبس	G	$\int (+v dP - s dT)$

جهت استخراج روابط چهارگانه ماکسول از این نکته استفاده می‌کنیم که چهار تابع پتانسیل ترمودینامیکی فوق جزء خواص سیستم محسوب می‌شوند و لذا دارای دیفرانسیل کامل اند یا به عبارتی معادله دیفرانسیل آن‌ها یک معادله کامل است. در معادله دیفرانسیل $Mdx + Ndy = C$ شرط کامل بودن معادله

به صورت $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ می‌باشد. لذا با استفاده از این مطلب می‌توان روابط چهارگانه ماکسول را در زیر به دست آورد:

$$u = \int (Tds - Pdv) \Rightarrow du = Tds - Pdv \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$$

$$h = \int (Tds + vdP) \Rightarrow dh = Tds + vdP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = +\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$$

$$a = \int (-Pdv - sdT) \Rightarrow da = -Pdv - sdT \Rightarrow \left(\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial(-s)}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = +\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

$$g = \int (vdP - sdT) \Rightarrow dg = +vdP - sdT \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(-s)}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

جهت استفاده از روابط ماکسول می توان با استفاده از قضیه ریاضی $\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\left(\frac{dx}{dy}\right)}$ هر یک از نسبت های فوق را عکس نمود.

روابط دیفرانسیلی آنتروپی

حال با استفاده از روابط ماکسول، به استخراج روابط دیفرانسیلی آنتروپی می پردازیم:

$$dh = Tds + vdP \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C_p \xrightarrow{\text{ادغام دو رابطه با همدیگر}} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (1)$$

$$du = Tds - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = C_v \xrightarrow{\text{ادغام روابط با همدیگر}} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T} \quad (2)$$

با استفاده از دیفرانسیل آنتروپی نسبت به T و P داریم:

$$s = s(T, P) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

با جایگذاری $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$ از روابط ماکسول و استفاده از رابطه (1) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

همچنین با استفاده از دیفرانسیل آنتروپی نسبت به T و v داریم:

$$s = s(T, v) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

با جایگذاری $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$ از روابط ماکسول و استفاده از رابطه (2) خواهیم داشت:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

نکته ۹: جهت بدست آوردن معادله تغییر آنتروپی یک گاز با معادله حالت مشخص، با توجه به این که محاسبه‌ی کدام‌یک از روابط $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ و $(\frac{\partial P}{\partial T})_v$ آسان‌تر است، از رابطه‌ی مربوطه استفاده می‌کنیم.

مثال ۱۱: تغییر آنتروپی گازی که از معادله حالت $v = \frac{RT}{P+b}$ (یک ثابت است) پیروی می‌کند و در یک تحول ایزوترمال از فشار P_1 به P_2 برسد چیست؟

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

با استفاده از رابطه دیفرانسیلی آنتروپی داریم:

با توجه به اینکه فرآیند ایزوترمال است $dT = 0$ می‌باشد. همچنین با استفاده از معادله حالت گاز کامل می‌توان $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ را به صورت زیر محاسبه نمود:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P+b}$$

$$ds = -\frac{R}{P+b} dP \quad ; \quad \Delta s_p = \int_{P_1}^{P_2} ds = -R \ln\left(\frac{P_2 + b}{P_1 + b}\right)$$

در نتیجه:

مثال ۱۲: تغییر آنتروپی گازی که از معادله حالت واندروالس پیروی می‌کند $(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ به چه صورت می‌باشد؟

با توجه به نکته فوق مشخص می‌باشد که محاسبه $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ کار دشواری می‌باشد، ولی محاسبه $(\frac{\partial P}{\partial T})_v$ کار آسانی است. پس از

رابطه مربوطه استفاده می‌کنیم: $ds = \frac{C_v}{T} dT + (\frac{\partial P}{\partial T})_v dv$ ، $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ ، $(\frac{\partial P}{\partial T})_v = \frac{R}{v-b} \Rightarrow \Delta s = C_v \ln(\frac{T_2}{T_1}) + R \ln(\frac{v_2 - b}{v_1 - b})$

$$v - b = \frac{RT}{P + \frac{a}{v^2}} \Rightarrow \Delta s = C_v \ln(\frac{T_2}{T_1}) + R \ln(\frac{P_1 + \frac{a}{v_1^2}}{P_2 + \frac{a}{v_2^2}})$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP$$

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

تغییر آنترופی در گازهای ایده ال

برای محاسبه تغییر آنترופی در گازهای ایده ال با توجه به معادله حالت آنها ($Pv = RT$)، از هر دو رابطه ارائه شده برای ds می‌توان استفاده کرد:

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP, \quad Pv = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P} \Rightarrow ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP$$

$$\Delta s = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right), \quad \Delta S = n_t \Delta s$$

(n_t : تعداد مول‌های گاز)

اگر از رابطه‌ی $ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$ استفاده کنیم داریم:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv, \quad Pv = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \Rightarrow ds = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{v} dv$$

$$\Delta s = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right), \quad \Delta S = n_t \Delta s$$

(n_t : تعداد مول‌های گاز)

مثال ۱۳: فشار یک گاز ایده آل در یک سیستم بسته طبق رابطه $PV^{1/2} = \text{const}$ از یک حالت به حالت دیگر افزایش می یابد. در صورتی که نسبت گرمای ویژه گاز $K = 1/275$ باشد در طی این فرآیند تغییر آنتروپی سیستم

با توجه به اینکه گاز ایده ال می باشد داریم:

$$\Delta s = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right), \quad PV^{1/2} = \text{cte} \Rightarrow \text{فرآیند پلی تروپیک} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\Delta s = C_p \times \frac{n-1}{n} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right), \quad C_p = \frac{kR}{k-1} \Rightarrow \Delta s = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \left(\frac{kR}{k-1} \left(\frac{n-1}{n}\right) - R\right)$$

$$\Delta s = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) (0.77R - R) = -0.23R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right), \quad P_2 > P_1 \Rightarrow \Delta s < 0 \Rightarrow s_2 < s_1$$

توجه شود که اگر $n > k$ می بود آنگاه Δs مثبت می شد.

هرگاه گاز ایده‌آلی با نسبت گرمای ویژه $k = \frac{C_P}{C_V}$ در یک فرآیند پلی‌تروپیک به فرم $Pv^n = cte$ شرکت کند، برای تغییرات آنتروپی آن داریم:

$$S_2 - S_1 = R \left[\frac{n-k}{(k-1)n} \right] \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

در مثال قبل نیز می‌توانستیم مستقیماً از این رابطه استفاده کنیم.

مثال ۱۴: گاز ایده‌آلی با فشار و دمای اولیه P_1 و T_1 در دو فرآیند متفاوت تا دمای T_2 گرم می‌شود. فرآیند اول فشار ثابت و فرآیند دوم حجم ثابت است. آنتروپی نهایی گاز (s_2) در کدام حالت بیشتر است؟

- (۱) در انتهای فرآیند حجم ثابت
 (۲) در انتهای فرآیند فشار ثابت
 (۳) در انتهای هر دو فرآیند برابر است.
 (۴) تغییر آنتروپی در هر دو فرآیند صفر است.

پاسخ: گزینه «۲» با نوشتن معادلات ds و مقایسه آنها داریم:

$$\Delta s = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right), \quad P = cte \Rightarrow \Delta s = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right), \quad T_2 > T_1$$

$$\Delta s' = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right), \quad v = cte \rightarrow \Delta s' = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right), \quad T_2 > T_1$$

$$C_P > C_V \Rightarrow \Delta s > \Delta s' \Rightarrow s_2 - s_1 > s'_2 - s_1 \Rightarrow s_2 > s'_2$$

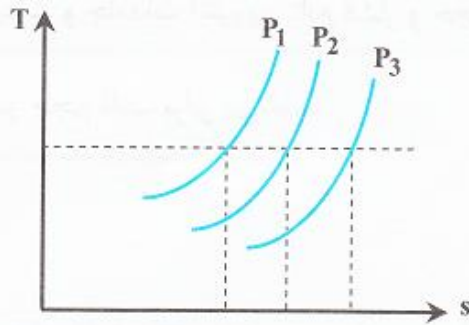
نکته ۱۰: آنتروپی گازهای ایده‌آل، همان‌گونه که از روابط ارائه شده برای آنها نیز پیداست، هم تابع فشار است و هم تابع دما. در حالی که آنتالپی و انرژی داخلی یک گاز ایده‌آل تنها به دمای آن وابسته است.

نمودارهای T-s گازها

۱- نمودار T-P-s

در کلیه گازها با افزایش فشار، مولکول‌های گاز به هم نزدیک می‌شوند و در نتیجه آنتروپی (بی‌نظمی) کاهش می‌یابد. البته این نتیجه را می‌توان از معادله $ds = (T, P)$ نیز فهمید:

$$T = \text{cte} \Rightarrow \downarrow P \Rightarrow \uparrow s \Rightarrow P_1 > P_2 > P_3$$

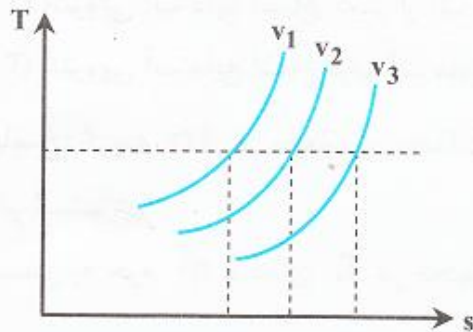


شکل ۱۷. نمودار T-P-s گازها

۲- نمودار T-v-s

در کلیه گازها با افزایش حجم مولی، مولکول‌های گاز از هم دور می‌شوند و در نتیجه آنتروپی (بی‌نظمی) افزایش می‌یابد. البته این نتیجه را می‌توان از معادله $ds = (T, v)$ نیز فهمید:

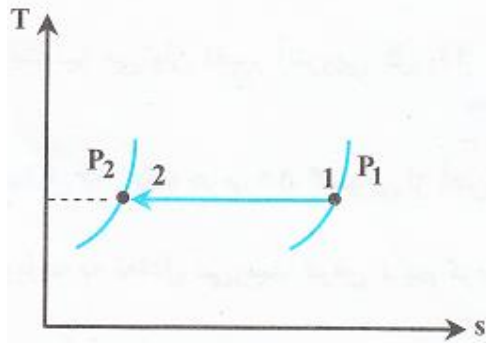
$$T = \text{cte} \Rightarrow \uparrow v \Rightarrow \uparrow s \Rightarrow v_1 < v_2 < v_3$$



شکل ۱۸. نمودار T-v-s گازها

۳- نمودار T-s در فرآیند تراکم دما ثابت

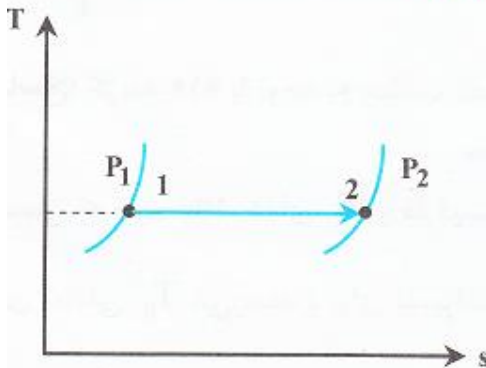
در فرآیند تراکم دما ثابت، آنتروپی (بی‌نظمی) و حجم مولی کاهش می‌یابند، اما فشار افزایش می‌یابد.



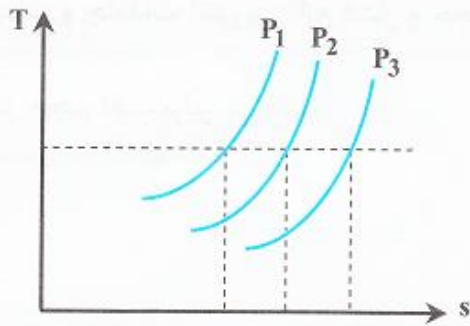
شکل ۱۹. نمودار T-s در فرآیند تراکم دما ثابت

۴- نمودار T-s در فرآیند انبساط دما ثابت

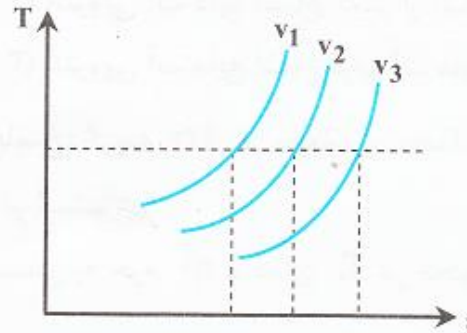
در فرآیند انبساط دما ثابت، آنتروپی (بی‌نظمی) و حجم مولی افزایش می‌یابند، اما فشار کاهش می‌یابد:



شکل ۲۰. نمودار T-s در فرآیند انبساط دما ثابت



شکل ۱۷. نمودار T-P-s گازها



شکل ۱۸. نمودار T-v-s گازها

نکته ۱۱: برای یک گاز در یک تحول معین (ابتدا و انتهای تحول معین باشد)، شیب نمودار T-P-s از شیب نمودار T-v-s کمتر است.

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \quad (I) \quad , \quad ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (II)$$

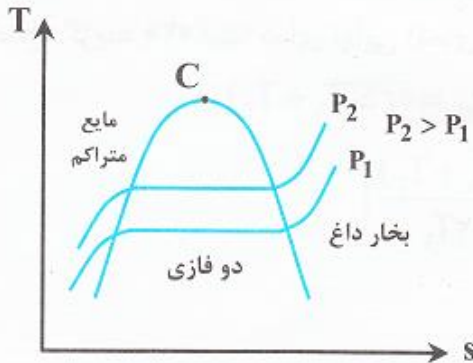
اثبات نکته ۱۱: روابط دیفرانسیلی آنتروپی به صورت زیر می‌باشد:

$$P = cte \Rightarrow (I) \quad ds = \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_p} \quad (\text{شیب نمودار } T-P-s)$$

$$v = cte \Rightarrow (II) \quad ds = \frac{C_v}{T} dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_v} \quad (\text{شیب نمودار } T-v-s)$$

$$C_p > C_v \Rightarrow \frac{T}{C_p} < \frac{T}{C_v}$$

شیب نمودار T-P-s > شیب نمودار T-v-s



شکل ۱۹. نمودار T-s مواد خالص

نمودار T-s مواد خالص

نمودار T-s مواد خالص مشابه نمودار T-v مواد خالص می‌باشد. طبق این نمودار در ناحیه مایع متراکم با افزایش دما در فشار ثابت، آنتروپی زیاد می‌شود. در ادامه در ناحیه دو فازی در دمای ثابت، آنتروپی نیز زیاد می‌شود. نهایتاً در ناحیه بخار داغ با افزایش دما آنتروپی نیز زیاد می‌شود.

تغییرات آنتروپی مایعات و جامدات

در مایعات و جامدات آنتروپی تابع فشار و حجم نیست و تنها تابع دما می‌باشد. از طرفی در مایعات و جامدات گرمای ویژه در فشار ثابت تقریباً با گرمای

$$ds = \frac{C_v}{T}dT = \frac{C_p}{T}dT, \quad C_p = C_v = C \Rightarrow ds = \frac{C}{T}dT$$

ویژه در حجم ثابت برابر می‌باشد:

$$\Delta S = mC \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

مثال ۱۶: یک جرم ۵۰ کیلوگرمی از آهن در ۵۰۰K در داخل یک دریاچه بزرگ انداخته می‌شود که در دمای ۲۸۵K می‌باشد. جرم آهن در نهایت با

آب دریاچه به تعادل می‌رسد. فرض کنیم گرمای ویژه متوسط برای آهن $0.45 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.k}}$ باشد. تعیین کنید تغییر آنتروپی برای جرم آهن چقدر است؟

$$\Delta S_{\text{sys}} = mC \ln\left(\frac{T_{\infty}}{T}\right) = 50 \times 0.45 \times \ln\left(\frac{285}{500}\right) = -12.647 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

با توجه به مطالب گفته شده داریم:

مثال ۱۷: نیم کیلوگرم از یک مایع در دمای T_1 با نیم کیلوگرم از همان مایع در دمای T_2 در یک ظرف عایق مخلوط می‌گردد. با فرض گرمای ویژه ثابت C برای این مایع، تغییرات آنتروپی سیستم (مایع) و محیط روی هم چقدر است؟

ابتدا دمای نهایی (دمای تعادلی) مخلوط را بدست می‌آوریم:

$$mCT_{eq} = m_1C_1T_1 + m_2C_2T_2, \quad m_1 = m_2 = m/2, \quad m_1 + m_2 = m, \quad C = C_1 = C_2 \Rightarrow T_{eq} = m/2(T_1 + T_2)$$

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m/2C \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1}\right) + m/2C \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_2}\right) = m/2C \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)}{2T_1}\right] + m/2C \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)}{2T_2}\right]$$

$$\Delta S_t = m/2C \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right] = C \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right]^{m/2} = C \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)}{2(T_1T_2)^{1/2}}\right]^m$$

مثال ۱۸: مقدار یک تن بر ساعت روغن ($C_p = 2/5 \frac{KJ}{Kg K}$) در $150^\circ C$ به یک مبدل حرارتی وارد می‌شود. برای سرد کردن آن مقدار $1/5 \frac{ton}{hr}$ آب

در $20^\circ C$ ($C_p = 4/18 \frac{KJ}{kg K}$) به مبدل وارد می‌شود و در $65^\circ C$ از آن خارج می‌شود. تغییر در آنتروپی روغن برابر خواهد شد با:

ابتدا دمای نهایی روغن را محاسبه می‌کنیم:

$$-Q_{oil} = Q_{water} \Rightarrow -(\dot{m}C_p\Delta T)_{oil} = (\dot{m}C_p\Delta T)_{water} \Rightarrow -1 \times 2/5 \Delta T_{oil} = 1/5 \times 4/18 \times (65 - 20)$$

$$\Delta T_{oil} = (T_2 - 150) = -112/18 \Rightarrow T_2 = +37/14^\circ C, \quad \dot{m}_{oil} = 1000 \frac{kg}{hr}$$

حال با جایگذاری در معادله‌ی مربوطه برای آنتروپی داریم:

$$\Delta S_{oil} = \dot{m}C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow \Delta S_{oil} = 1000 \times 2/5 \times \ln\left(\frac{37/14 + 273}{150 + 273}\right) = -775/8 \frac{KJ}{hr.K}$$

مثال ۱۹: در یک سیکل کارنو، گرمای خروجی از منبع گرم 1500 kg و دمای این منبع 500 k است. تغییر آنتروپی منبع سرد چند $\frac{\text{KJ}}{\text{K}}$ است؟

از آن جا که فرآیندها در سیکل کارنو برگشت پذیر می باشند، برای منبع گرم داریم:

$$\Delta S_{\text{منبع گرم}} = \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{1500}{500} = -3 \frac{\text{KJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{منبع سرد}} = +3 \frac{\text{KJ}}{\text{K}}$$

تغییر آنتروپی منبع سرد، منفی تغییر آنتروپی منبع گرم می باشد. در نتیجه:

$$\Delta S = \frac{\pm Q}{T_0}$$

تغییر آنتروپی منابعی که خیلی بزرگاند، به طوری که در طی تحول، دمای آنها ثابت می ماند به صورت مقابل می باشد:
در رابطه فوق Q مقدار حرارتی است که منبع جذب $(+Q)$ یا دفع $(-Q)$ می کند و T_0 هم دمای مطلق منبع است.

قانون دوم ترمودینامیک برای سیستم بسته (جرم کنترل)

بر اساس قانون دوم ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته، فرآیندهایی بر روی سیستم‌های بسته قابل انجام‌اند که تغییر خالص آنتروپی (تولید آنتروپی S_G) آنها بزرگتر یا مساوی صفر باشد:

$$T_o > T \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} \geq \frac{Q}{T}, \quad \Delta S_{\text{surr}} = \frac{-Q}{T_o}$$

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \geq 0$$

قانون دوم ترمودینامیک برای سیستم باز (حجم کنترل)

قانون دوم ترمودینامیک برای سیستم‌های باز بیان می‌کند که فرآیندهایی بر روی سیستم‌های باز قابل انجام‌اند، که تغییر خالص آنتروپی آنها بزرگتر یا مساوی صفر باشد:

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = (m_2 s_2 - m_1 s_1) + \left(\sum_e m_e s_e - \sum_i m_i s_i + \frac{\pm Q_{\text{surr}}}{T_o} \right) \geq 0$$

۱- برای فرآیندهای پایا همواره $\frac{ds}{dt} = 0$ می‌باشد و $\Delta S_{\text{sys}} = m_2 s_2 - m_1 s_1 = 0$.

۲- اگر سیستم پایا، آدیاباتیک و برگشت پذیر باشد، با استفاده از رابطه S_{gen} خواهیم داشت: $\sum m_e s_e = \sum m_i s_i$

۳- اگر سیستم پایا، آدیاباتیک و برگشت ناپذیر باشد، با استفاده از رابطه S_{gen} خواهیم داشت: $\sum m_e s_e > \sum m_i s_i$



شکل ۲۲. افزایش آنتروپی سیستم بسته



شکل ۲۳. افزایش آنتروپی سیستم باز

مثال ۲۰: در یک مخزن اختلاط غیر عایق دو جریان یکی به شدت $3 \frac{\text{kg}}{\text{S}}$ و با آنروپی $0/9 \frac{\text{KJ}}{\text{kgK}}$ و دیگری با شدت $9 \frac{\text{kg}}{\text{S}}$ و با آنروپی $9/3 \frac{\text{KJ}}{\text{kgK}}$

به طور کاملاً یکنواخت (SSSF) مخلوط می‌شوند. آنروپی جریان خروجی برابر $5/9 \frac{\text{KJ}}{\text{kgK}}$ می‌باشد. اگر شدت انتقال حرارت از محیط به مخزن برابر

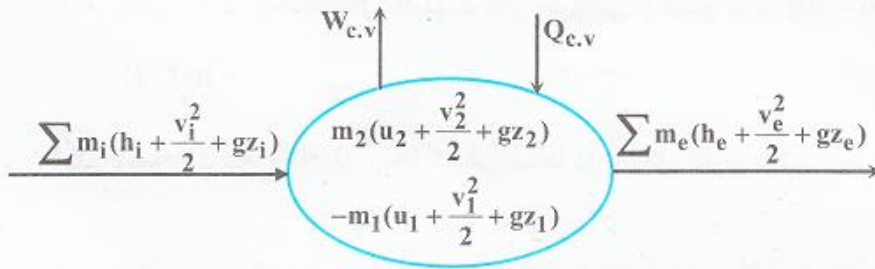
3700 kW و دمای محیط برابر 30°C باشد، شدت تغییر خالص آنروپی (برحسب $\frac{\text{kw}}{\text{k}}$) چقدر است؟

با توجه به پایا بودن فرآیند از رابطه S_{gen} استفاده می‌کنیم:

$$S_{\text{gen}} = (m_2 s_2 - m_1 s_1) + \left(\sum m_e s_e - \sum m_i s_i + \frac{\pm Q_{\text{surr}}}{T_o} \right) \geq 0, \quad m_2 s_2 - m_1 s_1 = 0 \quad (\text{سیستم پایا})$$

$$S_{\text{gen}} = 7 \times 5/9 - (3 \times 0/9 + 4 + 4/3) - \frac{3700}{303/15} = 5/69 \frac{\text{kw}}{\text{k}}$$

کار برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر

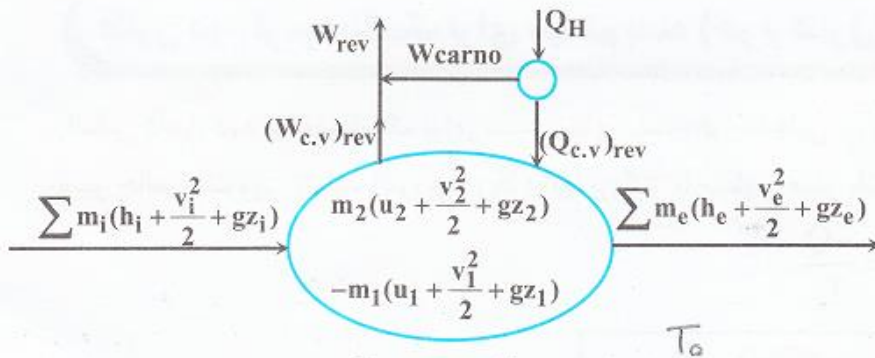


شکل ۲۴. فرآیند جریاندار حقیقی (برگشت‌ناپذیر)

برای درک مفاهیم کار برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر شکل‌های زیر را در نظر می‌گیریم. شکل (۲۴) یک سیستم جریاندار (c.v) حقیقی را نشان می‌دهد که فرآیندهای انجام شده در آن همگی برگشت‌ناپذیراند. در این حجم کنترل انرژی‌های ورودی و خروجی، حرارت ورودی ($Q_{c,v}$) و کار خروجی ($W_{c,v}$) همگی برگشت‌ناپذیراند.

با استفاده از قانون اول برای فرآیندهای جریاندار، کار برگشت‌ناپذیر خروجی به صورت زیر می‌باشد:

$$W_{c,v} = Q_{c,v} + \sum m_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) - \sum m_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) + m_1 \left(u_1 + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \right) - m_2 \left(u_2 + \frac{v_2^2}{2} + gz_2 \right)$$



شکل ۲۵. فرآیند جریاندار برگشت‌پذیر

شکل (۲۵) یک سیستم جریاندار (c.v) برگشت‌پذیر را نشان می‌دهد که تمامی فرآیندهای آن مشابه فرآیندهای شکل (۲۴) می‌باشد، با این تفاوت که همه فرآیندهای آن برگشت‌پذیراند و حرارت ورودی به سیستم از یک ماشین کارنو تامین می‌شود. در ضمن این ماشین کارنو مقداری کار تولید می‌کند که به کار خروجی از سیستم اضافه می‌شود و دمای محیط نیز T_0 می‌باشد.

$$W_{\text{rev}} = (W_{\text{c.v.}})_{\text{rev}} + W_{\text{carno}}$$

در سیستم جریاندار برگشت پذیر شکل فوق همواره داریم:

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک برای فرآیندهای جریاندار، کار برگشت پذیر خروجی از سیستم شکل (۲۵) به صورت زیر می باشد:

$$W_{\text{rev}} = \sum m_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) + \underbrace{Q_H}_{\Delta S_{\text{sys.}}} - \sum m_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) + m_1 \left(u_1 + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \right) - m_2 \left(u_2 + \frac{v_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

با توجه به اینکه کل سیستم شکل (۲۵) برگشت پذیر است، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک معادل Q_H را به دست می آوریم:

$$\Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = \left(\sum m_e s_e - \sum m_i s_i + \frac{-Q_H}{T_o} \right) + (m_2 s_2 - m_1 s_1) = 0$$

$$Q_H = \sum m_e T_o s_e - \sum m_i T_o s_i + m_2 T_o s_2 - m_1 T_o s_1$$

با جایگذاری معادل Q_H از رابطه قبل در رابطه ارائه شده برای کار برگشت پذیر خواهیم داشت:

$$W_{\text{rev}} = \sum m_i \left(h_i - T_o s_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) - \sum m_e \left(h_e - T_o s_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) + m_1 \left(u_1 - T_o s_1 + \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \right) - m_2 \left(u_2 - T_o s_2 + \frac{v_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

بازگشت ناپذیری (Irreversibility)

بازگشت ناپذیری یا کار تلف شده (Lost work)، برابر تفاوت کار برگشت پذیر و برگشت ناپذیر می باشد و به صورت زیر نوشته می شود:

$$I = W_{rev} - W_{c.v}$$

حال با جایگذاری دو رابطه ای که در قسمت قبل برای $W_{c.v}$ و W_{rev} ارائه شد در رابطه قبل خواهیم داشت:

$$I = \sum m_e T_o s_e - \sum m_i T_o s_i + m_r T_o s_r - m_1 T_o s_1 - Q_{c.v}$$

$$I = T_o \left(\sum m_e s_e - \sum m_i s_i + m_r s_r - m_1 s_1 + \frac{-Q_{c.v}}{T_o} \right) = T_o \Delta S_{net}$$

$$I \geq 0$$

با توجه به اینکه همواره ΔS_{net} بزرگتر یا مساوی صفر است و اینکه T_o دمای مطلق محیط بوده و مثبت یا مساوی صفر می باشد، داریم:
در این رابطه حالت تساوی مربوط به فرآیند برگشت پذیر و حالت نامساوی مربوط به فرآیند برگشت ناپذیر است.

مثال ۲۱: یک قطعه فلز به جرم 2 kg با ظرفیت حرارتی $0.6 \frac{\text{KJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ و دمای 400°K به درون حوض آبی با دمای 25°C انداخته می شود. مقدار کار

تلف شده طی این فرآیند چقدر است:

با توجه به بزرگ بودن حجم آب، دمای نهایی قطعه فلزی 25°C خواهد بود:

$$\Delta S_{net} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = mC \ln \frac{T'}{T_s} + \frac{mC(T_s - T')}{T_o} = 2 \times 0.6 \times \ln \left(\frac{298}{400} \right) + \frac{2 \times 0.6 \times (400 - 298)}{298}$$

$$\Delta S_{net} = 0.0575 \frac{\text{KJ}}{\text{K}}, \quad I = W_{lost} = T_o \Delta S_t = 298 \times 0.0575 = 17.13 \text{ KJ}$$

کار برگشت پذیر در حالت پایا و در واحد جرم جریان به صورت زیر می باشد:

$$W_{rev} = (h_i - T_o s_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i) - (h_e - T_o s_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e)$$

طبق رابطه فوق در صورتی کار برگشت پذیر ماکزیمم می شود، که حالت نهایی یا خروجی آن در تعادل با محیط باشد. در این رابطه در صورتی که $v_e = z_e = 0$ و $h_e = h_o$ و $s_e = s_o$ باشد، آنگاه کار برگشت پذیر ماکزیمم می شود (h_o و s_o مربوط به محیطاند) مقدار حداکثر کار برگشت پذیر در حالت پایا و در واحد جرم جریان را قابلیت کاردهی در واحد جرم جریان می گویند و آنرا با ψ نشان می دهند:

$$\psi = (h - T_o s + \frac{v^2}{2} + gz) - (h_o - T_o s_o)$$

کار برگشت پذیر در واحد جرم جریان، بین دو حالت مختلف، برابر تفاضل قابلیت کاردهی بین آن دو حالت است:

$$W_{rev} = \psi_i - \psi_e, \quad W_{rev} = \sum m_i \psi_i - \sum m_e \psi_e$$

در صورتی که تغییرات انرژی های جنبشی و پتانسیل ناچیز باشد، رابطه ارائه شده در بالا برای قابلیت کاردهی به صورت زیر ساده می شود:

$$\psi = (h - h_o) - T_o (s - s_o) = (u - u_o) + P_o (v - v_o) - T_o (s - s_o)$$

قانون سوم ترمودینامیک

طبق این قانون آنتروپی مطلق برای تمام مواد بلوری کامل در درجه حرارت صفر مطلق، صفر است. از این قانون برای محاسبه آنتروپی مطلق استفاده می‌شود. مثلاً آنتروپی مطلق یک گاز در درجه حرارت T به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$S = \int_0^{T_f} \frac{(C_p)_s}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{(C_p)_l}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{(C_p)_g}{T} dT$$