



مدرس‌ان شریف

فصل اول

«مفاهیم بنیادی ترمودینامیک»

مقدمه

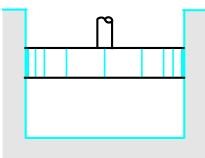
ترمودینامیک در اصل علم انرژی و آنتروپی است. بنابر تعریفی دیگر، ترمودینامیک علم بررسی گرما (حرارت) و کار و خواصی از ماده در ارتباط با گرما و کار معرفی می‌شود. همانند تمامی علوم، پایه ترمودینامیک بر مشاهدات تجربی استوار است. ترمودینامیک به دو شاخه کلاسیک و آماری تقسیم می‌شود. ترمودینامیک کلاسیک بر پایه اندازه‌گیری‌های ماکروسکوپی استوار است و قادر به تعیین مکانیزم فرآیندها از دیدگاه میکروسکوپی نیست. ترمودینامیک کلاسیک فقط با سیستم‌های در حال تعادل سر و کار دارد و قادر به تعیین سرعت و شدت فرآیندها نیست. به عبارت دیگر آنچه از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک اهمیت دارد حالت اولیه و نهایی یک سیستم است نه مسیری که سیستم برای رسیدن از حالت اولیه به حالت نهایی طی نموده است. در ترمودینامیک آماری خواص یک سیستم از تحلیل نیروهای بین مولکولی و اثرات متقابل ذرات بر یکدیگر استخراج می‌شود. موضوع بحث این کتاب ترمودینامیک کلاسیک می‌باشد. در ترمودینامیک کلاسیک یافته‌های تجربی در قالب چند قانون پایه فرمول‌بندی شده‌اند که به قوانین اول، دوم و سوم ترمودینامیک موسوم هستند. علاوه بر این قوانین، قانون صفرم ترمودینامیک هم در این علم ارائه شده که در بسط ترتیبی پیش از قانون اول می‌آید. **قانون صفرم** مفهوم دما را تعریف می‌کند. **قانون اول** نحوه تبدیل کار و گرما را به یکدیگر بیان می‌کند. این قانون در واقع قانون بقای انرژی می‌باشد. **قانون دوم** محدودیتی برای تعیین جهت انجام فرآیندها در دنیای واقعی تعیین می‌کند. نهایتاً **قانون سوم** مقدار عددی آنتروپی را مشخص می‌کند. آنتروپی خاصیتی است که برای تعیین جهت انجام فرآیندها توسط قانون دوم به کار می‌رود. این قوانین و خواص ترمودینامیکی مربوط به آنها در فصول آتی ارائه شده و مثال‌های متعددی هم برای کاربرد آنها بیان شده است. از بین این چهار قانون، قوانین اول و دوم ترمودینامیک برای تحلیل مسائل مطرح در آزمون‌ها کافی می‌باشند. این فصل به تعریف برخی از مفاهیمی می‌پردازد که پایه علم ترمودینامیک کلاسیک را تشکیل می‌دهند. از جمله این مفاهیم کلیدی «سیستم ترمودینامیکی»، «خاصیت ترمودینامیکی» و «حالت ترمودینامیکی» می‌باشند که در ادامه هر یک تعریف شده‌اند.

سیستم ترمودینامیکی

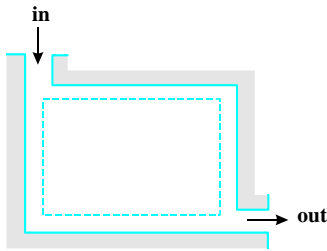
سیستم ترمودینامیکی وسیله یا ترکیبی از وسایل مختلف است که محتوای آن مقداری ماده باشد. به عبارت دیگر، سیستم ترمودینامیکی حاوی جرم یا ناحیه مشخصی از فضا است که باید مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد. برای تعریف دقیق‌تر سیستم ترمودینامیکی، حجم معیاری که ماده و وسیله موردنظر در داخل سطح معیار آن باشد، در نظر گرفته می‌شود. هر چیزی که خارج از سطح معیار باشد، محیط خوانده می‌شود. مرز جدایی سیستم ترمودینامیکی و محیط، سطح معیار خواهد بود. سطح معیار ممکن است که باز بوده و جرم از آن عبور کند و یا اینکه بسته باشد. همچنین انرژی ممکن است به صورت انتقال حرارت و یا کار از سطح معیار عبور کند یا اینکه قادر به عبور نباشد. مرزهای سیستم ممکن است متحرک و یا ثابت باشند. ترمودینامیک کلاسیک دنیا را به سیستم‌هایی با مرزهای واقعی یا فرضی تقسیم می‌کند. در این تقسیم‌بندی سیستم‌هایی که مورد توجه نیستند به عنوان محیط اطراف سیستم مورد تحلیل، در نظر گرفته می‌شوند. سیستم‌های ترمودینامیکی را می‌توان به یک حالت ترمودینامیکی نسبت داد و با تعداد محدودی پارامتر (مانند دما و فشار) بیان نمود. براساس نوع جریان جرم و انرژی از طریق مرزهای سیستم، می‌توان سیستم‌ها را به سه دسته تقسیم نمود:

سیستم بسته یا جرم کنترل (Control mass)

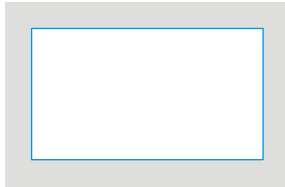
در این نوع سیستم هیچ جرمی بین سیستم و محیط مبادله نمی‌شود. لذا سیستم دارای جرم ثابتی است. توجه شود که در این گونه سیستم‌ها هیچ محدودیتی در مورد تبادل انرژی به صورت کار و حرارت بین سیستم و محیط وجود ندارد. همچنین ممکن است در اثر انجام یک واکنش ترکیب مواد درون سیستم تغییر کند، ولی همواره جرم آن ثابت باقی خواهد ماند. مقداری گاز درون یک تجهیز سیلندر - پیستون (شکل ۱) مثالی از یک سیستم بسته یا جرم کنترل می‌باشد.



شکل ۱. سیستم بسته



شکل ۲. سیستم باز



شکل ۳. سیستم ایزوله یا منزوی

سیستم باز یا حجم کنترل (Control volume)

در این نوع سیستم، جرم می‌تواند بین سیستم و محیط مبادله شود. لذا بسته به نوع ماده درون سیستم و شرایط ترمودینامیکی، جرم سیستم لزوماً ثابت نمی‌باشد. توجه شود که در این نوع سیستم‌ها محدودیتی در مورد تبادل انرژی بین سیستم و محیط وجود نخواهد داشت. یک محفظه صلب دارای یک جریان ورودی و یک جریان خروجی (شکل ۲) نمونه‌ای از یک سیستم باز است.

سیستم منزوی یا ایزوله (Isolated)

این سیستم حالت خاصی از یک سیستم بسته (جرم کنترل) است؛ به نحوی که هم تبادل جرم بین سیستم و محیط وجود نداشته و هم انتقال انرژی بین آنها وجود ندارد. یک مخزن صلب کاملاً عایق‌بندی شده (شکل ۳) مثالی از یک سیستم ایزوله یا منزوی است.

خاصیت یک سیستم

به هر یک از مشخصه‌های یک سیستم ترمودینامیکی یک خاصیت آن سیستم گفته می‌شود. هر یک از خواص سیستم در یک حالت معین همواره مقدار مشخصی دارد و این خواص برای یک حالت خاص صرف‌نظر از چگونگی رسیدن سیستم به آن حالت، همواره یکسان هستند. در حقیقت یک خاصیت سیستم را می‌توان به‌عنوان مقدار کمی تعریف کرد که به حالت سیستم بستگی داشته و به مسیر رسیدن سیستم به آن حالت خاص بستگی ندارد. خواص سیستم‌های ترمودینامیکی بر دو گونه می‌باشند:

خواص مقداری (Extensive Properties)

خواصی هستند که اندازه آنها بستگی به مقدار جرم سیستم دارد. به این خواص، خواص غیرمتمرکز، گسترده و بسیط هم می‌گویند مانند: جرم، حجم، انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، انرژی درونی، آنتالپی، آنتروپی و ...

خواص شدتی (Intensive Properties)

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

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

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

کلمه مثال ۱: کدام یک از موارد زیر جزء خواص شدتی نمی‌باشد:

- (۱) چگالی (۲) انرژی درونی (۳) ظرفیت حرارتی ویژه (۴) جرم مولکولی

پاسخ: گزینه «۲» همان‌طور که در بالا توضیح داده شد، انرژی درونی جزء خواص مقداری می‌باشد و مقدار آن بستگی به مقدار ماده سیستم دارد.

حالت یک سیستم

حالت یک سیستم، به وضعیتی از سیستم اطلاق می‌شود که آن سیستم را منحصر به فرد کرده و سیستم به واسطه آن حالت دارای خواصی می‌شود. وقتی که یک سیستم تحت شرایطی مشخص در تعادل باشد، می‌توان حالت آن را تعریف نمود. حالت یک سیستم با خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده‌ی معینی مشخص می‌شود که برخی از موارد آشنای آن دما، فشار و چگالی هستند. بسیاری از خواص چنین سیستمی فقط تابع حالت آن بوده و مستقل از مسیری هستند که سیستم برای رسیدن به حالت فعلی پیموده است. تعداد خواصی که برای تعیین حالت یک سیستم موردنیاز می‌باشد درجات آزادی سیستم نامیده می‌شود که توسط قانون فاز گیبس تعیین می‌شوند. خواصی که برای تعریف حالت سیستم به کار می‌روند متغیرهای حالت نامیده می‌شوند. به محض تعریف متغیرهای حالت، سایر خواص سیستم قابل تعیین خواهند بود. به عنوان مثال حالت بیشتر سیستم‌های ترمودینامیکی با دما و فشار آنها تعیین می‌شود و سایر خواص مانند انرژی درونی و آنتالپی به‌صورت توابعی از این متغیرهای حالت تعیین می‌شوند.

نکته ۲: حالت یک سیستم بسته ساده تراکم‌پذیر به‌وسیله‌ی دو خاصیت شدتی و مستقل از هم مشخص می‌شود که این خواص شدتی شامل دما، فشار، حجم مولی و ... می‌باشند.

تبادل یک سیستم

یک سیستم زمانی به تبادل خاصی می‌رسد که نیرو محرکه مربوط به آن تبادل، در کل سیستم وجود نداشته باشد. تبادل یک سیستم شامل انواع تبادل گرمایی، مکانیکی، فازی و شیمیایی می‌باشد. توجه شود که تبادل ترمودینامیکی یک سیستم وقتی حاصل می‌شود که سیستم از نظر تمام تغییر حالت‌های ممکن در تبادل باشد. به عبارت دیگر تبادل ترمودینامیکی یک سیستم شامل همه‌ی تبادل‌های چهارگانه گرمایی، مکانیکی، فازی و شیمیایی آن سیستم به‌طور هم‌زمان می‌باشد.

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

تبادل مکانیکی: این نوع از تبادل زمانی برقرار می‌شود که کلیه نقاط سیستم هم فشار شوند ($\Delta P = 0$). به تعریفی دیگر نیرو محرکه انتقال مومنوم در سیستم صفر شود.

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

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

فرآیند و انواع آن

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

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

فرآیند برگشت‌پذیر: فرآیندی است که پس از انجام آن، سیستم و محیط اطراف قابل برگشت به حالت اولیه خود هستند. فرآیند برگشت‌پذیر یک فرآیند ایده‌آل است که برای تعیین بازده ماکزیمم یک فرآیند به کار می‌رود.

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

- فرآیند آدیاباتیک (بی‌در رو): فرآیندی که طی آن بین سیستم و محیط اطراف تبادل گرما صورت نگیرد.
- فرآیند ایزوبار: فرآیندی که در فشار ثابت انجام گیرد.
- فرآیند ایزوترم: فرآیندی که در دمای ثابت انجام گیرد.
- فرآیند ایزنتروپیک: فرآیندی که طی آن آنترופی سیستم تغییر نکند.

توابع ترمودینامیکی

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

توابع حالت یا نقطه‌ای: این توابع تنها به حالت‌ها و یا نقاط ابتدایی و انتهایی مسیر فرآیند بستگی دارند و به چگونگی مسیر فرآیند بستگی ندارند. ویژگی‌های این توابع عبارتند از:

- این توابع جزء خواص سیستم می‌باشند.

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

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

از جمله توابع حالت می‌توان به انرژی داخلی، انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، آنتالپی، آنترופی، انرژی آزاد گیبس، انرژی آزاد هلمهولتز، دما، فشار، C_p و C_v اشاره کرد.

توابع مسیر یا فرآیندی: این توابع علاوه بر حالات یا نقاط ابتدایی و انتهایی مسیر، به خود مسیر یعنی چگونگی رسیدن از حالت ابتدایی به حالت انتهایی نیز بستگی دارند.

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

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

فرآیندهای بین سیستم و محیط ظاهر می‌شوند.

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

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



نکته ۴: در یک سیستم بسته و در حجم ثابت، طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته ($\Delta U = Q - W$)، گرما تابع حالت می‌شود. زیرا $W = 0$ است و در نتیجه $\Delta U = Q$ و از آنجایی که ΔU تابع حالت است، گرما هم تابع حالت می‌شود.

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

مثال ۲: کدام یک از توابع زیر جزء توابع حالت نمی‌باشد:

- (۱) کار در یک سیستم بسته و آدیاباتیکی
 (۲) حرارت در یک سیستم بسته حجم ثابت
 (۳) حرارت در یک سیستم بسته فشار ثابت
 (۴) کار در یک سیستم بسته دما ثابت

پاسخ: گزینه «۴» در گزینه‌های ۱، ۲ و ۳ طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته، کار و حرارت تابع حالت می‌باشند ولی در گزینه ۴ کار با توجه به رابطه $W = \int PdV$ تابع مسیر است.

انرژی

یکی از مفاهیم بسیار مهم در مطالعه علم ترمودینامیک، مفهوم انرژی است. انرژی مفهومی بنیادی مانند جرم و نیرو است که تعریف دقیق آن مشکل است. انرژی به صورت توانایی تولید یا انجام کار تعریف شده است. انرژی به دو گروه کلی قابل تقسیم می‌باشد. یک گروه انرژی‌هایی هستند که می‌توانند درون سیستم ذخیره شوند مانند انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی و انرژی داخلی و گروه دیگر انرژی‌هایی هستند که در حال گذر از مرز سیستم هستند مانند کار و گرما. **انرژی پتانسیل:** انرژی است که هر سیستم به واسطه ارتفاع در میدان گرانش زمین دارا می‌باشد و آن را با E_p نشان می‌دهند. اگر جسمی به جرم m در میدان گرانش زمین در ارتفاع Z نسبت به سطح زمین باشد، انرژی پتانسیل آن برابر است با:

$$E_p = mgz$$

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

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

انرژی‌های پتانسیل و جنبشی هر دو توابع حالت‌اند و جزء خواص سیستم محسوب می‌شوند، از طرف دیگر هر دو خواص مقداری بوده و انرژی‌هایی میکروسکوپی‌اند. **انرژی داخلی:** این انرژی برابر است با مجموع کلیه اشکال میکروسکوپی انرژی ذرات تشکیل دهنده جسم، که اشکال میکروسکوپی انرژی ذرات خود شامل انرژی‌های پتانسیل و جنبشی تک تک ذرات تشکیل دهنده‌ی جسم می‌شود. انرژی داخلی جسم را با U نمایش می‌دهند.

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

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

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

$$E = E_p + E_k + U$$

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

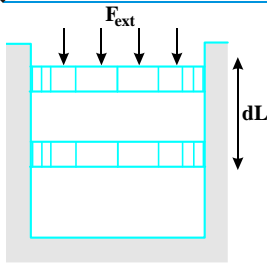
کار

کار شکلی از انرژی است که همواره در حال گذر از مرز سیستم می‌باشد. کار توسط یک سیستم هنگامی انجام می‌گیرد که تنها اثر آن بر محیط (هر چیزی خارج سیستم) بالا بردن وزنه‌ای باشد. مشخص است که بالا بردن وزنه یعنی وجود نیرویی که در فاصله‌ای عمل می‌کند. توجه شود که در این تعریف از اینکه واقعاً وزنه‌ای بالا برده شده یا واقعاً نیرویی در یک فاصله معین اثر کرده، ذکری نشده است؛ بلکه تنها اثر خالص سیستم بر محیط، معادل بالا بردن یک وزنه است. کار انجام شده توسط سیستم را کار مثبت و کار انجام شده بر روی سیستم را کار منفی در نظر می‌گیرند. علامت W معرف کار انجام شده توسط سیستم (کار مثبت) می‌باشد.

کار یک تابع مسیری است و دیفرانسیل آن ناقص می‌باشد، لذا در انتگرال‌گیری به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\int_1^2 \delta W = {}_1W_2$$

${}_1W_2$ نشان‌دهنده انجام فرایند بین حالت‌های ۱ و ۲ می‌باشد. در مورد کار در یک سیستم هرگز نوشته نمی‌شود $W_2 - W_1$.



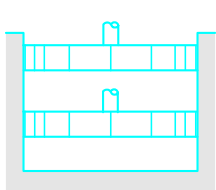
شکل ۴. کار مکانیکی در اثر نیروی خارجی

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

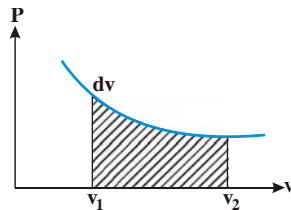
$$W = \int_1^2 F dL$$

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

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



شکل ۵. تولید کار در اثر انبساط



توجه شود که نیرو در رابطه کار، نیروی خارجی و فشار هم فشار خارجی می‌باشد. 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 می‌توان به فرم زیر نوشت:

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

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

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

مثال ۳: یک سیلندر مجهز به پیستون حاوی مقداری هوا می‌باشد. بر روی پیستون یک وزنه به جرم 2 kg قرار گرفته است. قطر سیلندر 2 cm بوده و فشار محیط معادل 1 bar می‌باشد. در اثر حرارت دادن به سیلندر، پیستون به میزان 1 cm بالا می‌رود. کار انجام شده طی این فرآیند برابر است با:

۱۹۶ J (۴)

10^4 J (۳)

۳۱۴ J (۲)

$333/6 \text{ J}$ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» از رابطه کار ترمودینامیکی استفاده می‌شود:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV, P_{ex} = P_o + \frac{mg}{A} = 10^5 + \frac{2 \times 9.8}{\frac{\pi}{4} \times (0.02)^2} = 10^5 + 6242 = 106242 \text{ Pa}$$

$$V_2 = V_1 + A \times \Delta L = V_1 + \frac{\pi}{4} \times (0.02)^2 \times 0.01 = V_1 + 0.000314 \text{ m}^3$$

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

$$W = P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ex} \Delta V = 106242 \times (V_1 + 0.000314 - V_1) = 333/6 \text{ J}$$

مثال ۴: یک سیلندر دارای پیستون حاوی مقداری گاز است. این گاز به‌طور برگشت پذیر طبق معادله‌ی $P(V - b) = \text{const}$ انبساط می‌یابد که در آن b مقدار ثابتی است. اگر حجم نهایی گاز دو برابر حجم اولیه‌اش باشد، کار انجام یافته عبارت خواهد بود از:

$$W = \left(\frac{V_1}{V_1 - b} \right) \ln \left(\frac{V_1 - b}{V_1 + b} \right) \quad (۲)$$

$$W = \frac{P_1}{V_1 - b} \ln \left(\frac{V_1 + b}{V_1 - b} \right) \quad (۱)$$

$$W = P_1 (V_1 - b) \ln \left(1 + \frac{V_1 + b}{V_1} \right) \quad (۴)$$

$$W = P_1 (V_1 - b) \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_1 - b} \right) \quad (۳)$$

پاسخ: گزینه «۳» با معلوم فرض کردن فشار و حجم اولیه گاز $(P_1 V_1)$ محاسبات به شرح زیر است:

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

از آنجا که کار به‌صورت برگشت پذیر انجام شده است، لذا:

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

با توجه به اینکه حجم نهایی دو برابر حجم اولیه می‌باشد:

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

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

اشکال دیگر کار

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

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

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

که در رابطه‌ی بالا Δt زمان می‌باشد.

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

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

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

که در رابطه‌ی بالا τ گشتاور می‌باشد.

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

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

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

کج مثال ۵: در یک فنر رابطه نیرو با تغییر طول فنر به صورت $F = -3x^2 - 2x + 1$ می‌باشد. که در آن x بر حسب cm و F بر حسب N می‌باشد. در صورتی که طول فنر از 10 cm به 20 cm تغییر کند مقدار کار فنر برابر است با:

- (۱) -919 (۲) -62 (۳) -7290 (۴) -9190

پاسخ: گزینه «۳» از رابطه کار مکانیکی استفاده می‌شود: $W = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{10}^{20} (-3x^2 - 2x + 1) dx = -x^3 - x^2 + x \Big|_{10}^{20} = -7290\text{ N.cm}$

گرما یا حرارت

گرما به عنوان شکلی از انرژی تعریف می‌شود که از مرز یک سیستم در دمای معین عبور کرده و به سیستم دیگری (یا محیط اطراف) در دمای کمتر، به علت اختلاف دمای بین دو سیستم انتقال می‌یابد. به عبارت دیگر گرما همیشه از سیستمی با دمای بالاتر به سیستمی با دمای پایین‌تر انتقال می‌یابد و انتقال آن صرفاً به علت اختلاف دمای دو سیستم صورت می‌پذیرد. یک جسم (سیستم) هرگز حاوی گرما نیست بلکه گرما را تنها در حین عبور از مرز سیستم می‌توان تشخیص داد. به این ترتیب گرما پدیده‌ای گذرا است. گرما با علامت Q نشان داده می‌شود. در ترمودینامیک گرمای انتقالی به یک سیستم، مثبت و گرمای انتقالی از یک سیستم، منفی در نظر گرفته می‌شود. فرایندی را که طی آن انتقال گرمایی وجود ندارد ($Q = 0$)، فرایند آدیاباتیک یا بی‌دررو می‌نامند. گرما نیز همانند کار تابع مسیر فرایند است و دیفرانسیل ناقص دارد، لذا در انتگرال‌گیری به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\int_1^2 \delta Q = {}_1Q_2$$

${}_1Q_2$ معرف مقدار حرارت منتقل شده طی فرایند مربوطه بین حالت‌های ۱ و ۲ می‌باشد.

تشابه کار و گرما: - هر دو پدیده‌هایی انتقالی یا گذرا هستند. - هر دو پدیده‌هایی مرزی هستند و فقط در مرزهای سیستم قابل مشاهده می‌باشند. - هر دو تابع مسیر انجام فرایند می‌باشند و نه تابع حالت. - هر دو جزء خواص سیستم نمی‌باشند. - هر دو دارای بعد یکسان هستند.

آنتالپی

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

$$H = U + PV$$

آنتالپی تابع حالت بوده و جزء خواص مقدراری سیستم می‌باشد.

نکته ۹: واحد آنتالپی با واحد انرژی داخلی سیستم یکسان می‌باشد.

مثال ۶: تغییرات آنتالپی (ΔH) برای یک کیلوگرم آب در فشار ثابت 101 kPa ، وقتی از درجه حرارت 342 K تا 403 K گرم می‌شود، کدام

است؟ C_p (بخار مایع) = $1/87 \text{ kJ/kg.K}$ Δh (تبخیر آب) = $2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ C_p (آب مایع) = $4/2 \text{ kJ/kg.K}$

(۱) 2257 kJ (۲) 2369 kJ (۳) 2439 kJ (۴) 2509 kJ

پاسخ: گزینه «۳» دمای آب در ابتدا 70° C می‌باشد و به دمای نهایی 130° C می‌رسد. پس آب تا دمای 100° C به صورت مایع است و پس از تغییر فاز در دمای 100° C به صورت بخار می‌شود و از دمای 100° C تا 130° C به فرم بخار گرم می‌شود.

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

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

$$\Delta H_{\text{total}} = 1 \times 4/2 \times (100 - 70) + 1 \times 2257 + 1 \times 1/87 \times (130 - 100) = 2439 \text{ kJ}$$

قانون صفرم ترمودینامیک

قانون صفرم ترمودینامیک بیان می‌کند که هرگاه دو جسم یا دو سیستم به طور جداگانه با جسم یا سیستم سوم در حال تعادل گرمایی بوده یا به عبارت دیگر هم‌دمای باشند، آنگاه آن دو جسم یا دو سیستم با یکدیگر هم‌دمای هستند. توجه شود که سیستم سوم در روش تجربی مذکور یک دماسنج است که بر مبنای استاندارد خاصی درجه‌بندی شده است. این قانون مبنایی تجربی دارد و از آنجایی که این اصل قابل استخراج از قوانین دیگر نیست و از طرفی به طور منطقی هم پیش از قوانین اول و دوم ترمودینامیک بیان می‌شود، آن را قانون صفرم ترمودینامیک می‌نامند. این قانون در واقع اساس یا مبنای اندازه‌گیری دما است. به عبارت دیگر هرگاه که جسمی در تعادل دمایی با یک دماسنج باشد، می‌توان گفت که جسم دمایی را که از روی دماسنج خوانده می‌شود، داراست.

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

گاز ایده‌آل با کامل

گاز کامل به عنوان گازی با چگالی بسیار پایین تعریف شده است. بنابراین نیروهای بین مولکولی و انرژی‌های مربوط به آن کوچک و قابل صرف‌نظر کردن می‌باشند. همچنین در این گاز از حجم مولکول‌های خود گاز نیز صرف‌نظر می‌شود. در چگالی‌های خیلی پایین تمام گازها و بخارها به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شوند و رابطه رفتاری $P-v-T$ آنها همان معادله حالت گاز ایده‌آل خواهد بود. در چگالی‌های بیشتر، رفتار آنها از معادله حالت گاز کامل دورتر می‌شود. در یک گاز مفهوم چگالی کم از روی ضریب تراکم‌پذیری (Z) مشخص شده که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

لازم به ذکر است که در یک گاز ایده‌آل $Z=1$ است و انحراف Z از مقدار واحد، میزان انحراف معادله حالت واقعی گاز از معادله حالت گاز ایده‌آل را تعیین

می‌کند. معادله حالت گاز ایده‌آل که بیانگر رابطه بین فشار، حجم و دمای آن می‌باشد به صورت مقابل است:

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

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

$$\bar{R} = 8/314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} = 1/987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}, \quad R = \frac{\bar{R}}{M_w}$$

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

$$P = \rho RT$$

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

$$PV = mRT$$

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

با توجه به رابطه‌ی معادله حالت گاز کامل ($PV = mRT$) نتایج زیر حاصل می‌شود:

- اگر دمای گاز ثابت باشد: $T = cte \rightarrow P \propto \frac{1}{V}$
- در حالتی که حجم گاز ثابت است: $V = cte \rightarrow P \propto T$
- در صورتی که فشار گاز ثابت باشد: $P = cte \rightarrow V \propto T$

مثال ۷: دو مخزن صلب هریک با حجم 0.6 m^3 بوسیله شیریهی به هم مرتبط هستند که در ابتدا شیر بسته است. یکی از مخزن‌ها حاوی 2 kg گاز متان ($R = 0.52 \frac{\text{kJ}}{\text{gr K}}$) و دیگری حاوی 4 kg گاز اکسیژن ($R = 0.26 \frac{\text{kJ}}{\text{gr K}}$) می‌باشد. شیر را باز می‌کنیم تا این دو گاز کاملاً مخلوط شوند و به تعادل برسند. فشار نهایی مخلوط 680 kPa است. دمای نهایی مخلوط گاز برابر خواهد بود با:

- (۱) 340 K (۲) 400 K (۳) 680 K (۴) 800 K

پاسخ: گزینه «۲» ابتدا باید فشار نهایی هر گاز را به طور جداگانه به دست آورد:

$$m_A R_A = n_A \bar{R}_A = 2 \times 0.52 = 1.04, \quad m_B R_B = n_B \bar{R}_B = 4 \times 0.26 = 1.04 \Rightarrow n_A = n_B, \quad y_A = y_B = 0.5$$

$$P_{At} = y_A \cdot P_t = 0.5 \times 680 = 340$$

$$V_{At} = 2 \times 0.6 \Rightarrow P_{At} V_{At} = m_A R_A T \Rightarrow 340 \times 1.2 \times 0.6 = 2.0 \times 0.52 \times T \Rightarrow T = 392 \approx 400 \text{ K}$$

گرمای ویژه

گرمای ویژه یک ماده عبارت است از مقدار گرمایی که دمای واحد جرم آن ماده را به میزان یک درجه افزایش دهد.

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

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

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

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

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

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

$$C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P, \quad C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

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

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

رابطه C_P با C_V در مولکول‌های مختلف به صورت زیر است:

- در مولکول‌های تک اتمی $C_V = \frac{3}{2}R$ ، - در مولکول‌های دو اتمی و چند اتمی خطی $C_V = \frac{5}{2}R$ ، - در مولکول‌های چند اتمی غیر خطی $C_V = 3R$

رابطه بین C_P ، C_V ، R و k (ضریب اتمیسیته) در گازهای ایده‌آل به صورت مقابل می‌باشد:

$$C_P = \frac{kR}{k-1}, \quad C_V = \frac{R}{k-1}$$

نکته ۱۱: برای مواد تراکم‌ناپذیر ($\rho = cte$) مانند مایعات و جامدات مقدار C_V با C_P برابر است: $C = C_P = C_V$

مثال ۸: برای گاز کاملی رابطه $PV^k = cte$ ($k = \frac{1}{3}$) برقرار است. میزان تغییرات انرژی درونی یک مول از آن وقتی که گاز از دمای 200 K تا 400 K گرم می‌شود برحسب ژول برابر است با:

- (۱) $5542/66$ (۲) $7205/46$ (۳) 260 (۴) 2600



$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به اینکه انرژی درونی گاز کامل فقط تابع دما می‌باشد، لذا:

$$C_v = \frac{\bar{R}}{k-1} = \frac{8/314}{1/3-1} = 27/713$$

از طرف دیگر:

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

لذا:

مثال ۹: انرژی داخلی یک گاز تک اتمی به وسیله رابطه $U = \frac{1}{3} nRT$ نشان داده می‌شود که در آن n تعداد مول‌های گازها می‌باشد. دو مول از گاز از دمای

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

$$\Delta U = 200R, C_v = \frac{1}{3}R \quad (4) \quad \Delta U = 600R, C_v = \frac{9}{3}R \quad (3) \quad \Delta U = 100R, C_v = \frac{1}{3}R \quad (2) \quad \Delta U = 600R, C_v = \frac{3}{3}R \quad (1)$$

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

پاسخ: گزینه «۴»

$$\Delta U = nC_v \Delta T = 600C_v \quad (2)$$

از طرفی:

$$(1) = (2) \Rightarrow 200R = 600C_v \rightarrow C_v = \frac{1}{3}R$$

بنابراین از تساوی روابط ۱ و ۲ خواهیم داشت:

ماده تراکم‌ناپذیر

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

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

$$C_p = C_v = C$$

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

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

$$h = u + Pv \Rightarrow dh = du + PdV + v dP$$

برای آنتالپی مواد تراکم‌ناپذیر نیز داریم:

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

$$dh = du + v dP$$

در نتیجه برای جامدات، از آنجا که از ترم $v dP$ به دلیل ناچیز بودن می‌توان صرف‌نظر کرد، رابطه‌ی آنتالپی به صورت زیر در می‌آید:

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

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

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