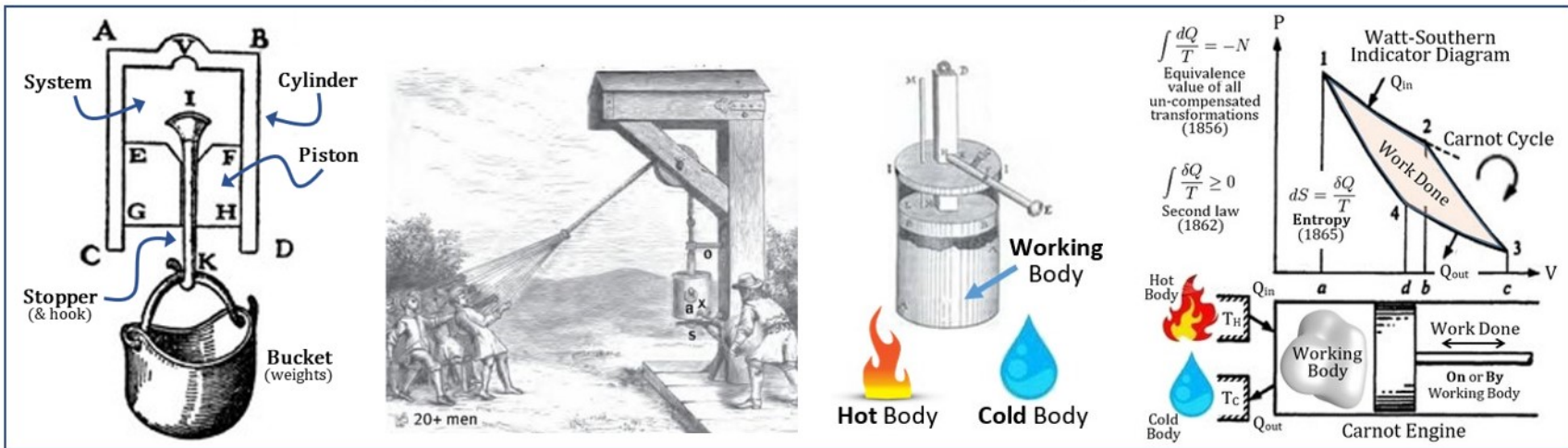


Thermodynamics

Ch.1: Introduction



History of Thermodynamics



Galileo Vacuum Device
(1632)

Guericke Vacuum Engine
(c.1670)

Papin Engine
(1690)

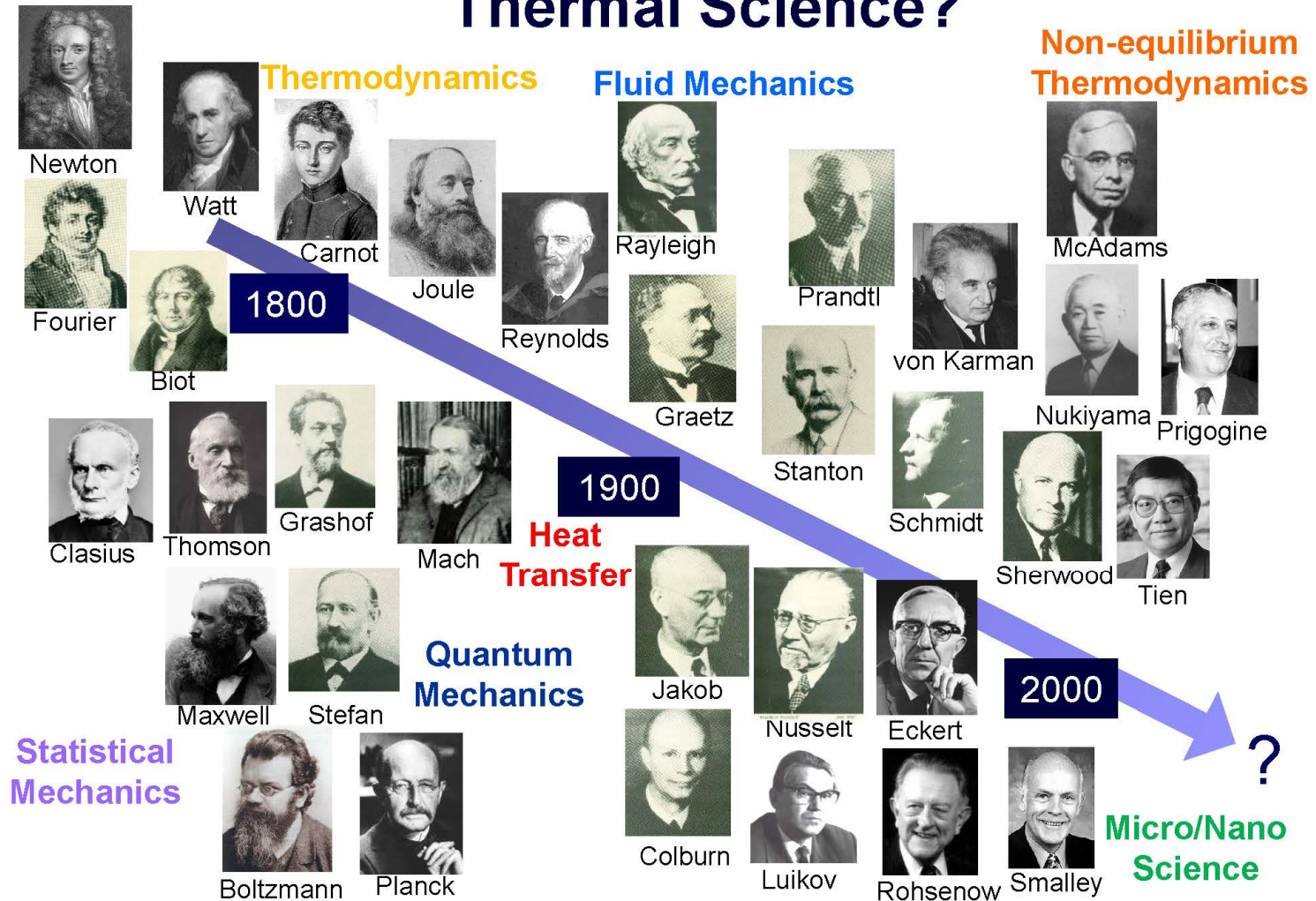
Carnot Engine
(1824)

<u>École Polytechnique</u>	<u>Glasgow school</u>	<u>Berlin school</u>	<u>Edinburgh school</u>
			
<u>Sadi Carnot</u> (1796-1832)	<u>William Thomson</u> (1824-1907)	<u>Rudolf Clausius</u> (1822-1888)	<u>James Maxwell</u> (1831-1879)
<u>Vienna school</u>	<u>Gibbsian school</u>	<u>Dresden school</u>	<u>Dutch school</u>
			
<u>Ludwig Boltzmann</u> (1844-1906)	<u>Willard Gibbs</u> (1839-1903)	<u>Gustav Zeuner</u> (1828-1907)	<u>Johannes van der Waals</u> (1837-1923)



IHTC
Since 1951

What Is Our Role Beyond the History of Thermal Science?



- Thermodynamics: heat + dynamic(movement/power)
- علمی است که به رابطه بین انرژی و کار می پردازد
و همچنین برای بررسی حالات بین حالات تعادل و متغیرهای سیستم می پردازد.
- حرارت فرمی از انرژی که بین دو ناحیه با تفاوت دما
جابجا میشود تعریف می کند
- Thermal energy=heat

- Thermodynamics: conservation and conversion of energy

• ترمودینامیک در مورد رفتار و برهمکنش های بین سیستم و محیط می پردازد.

- System: part of universe

- سیستم قسمتی از عالم هست که مرود بررسی و مطالعه قرار می گیرد و پیرامون/محیط (surrounding) قسمتی از عالم است که بیرون ز سیستم قرار می گیرد
- بین سیستم تبادل انرژی و کار انجام می شود و تغییراتی در هر دو ایجاد می شود و ترمودینامیک به بررسی کیفیت و ککمیت این تغییرات می پردازد.
- بین سیستم و پیرامون مرز (boundary) دارد که می تواند خصوصیات متفاوتی داشته باشد و اجازه و نوع برهمکنش سیستم با محیط را تعیین می کند

- چند تعریف

- Simple thermodynamic system

- ترکیب سیستم ساده بوده و سیستم با پیرامون تنها از طریق فشار و دما برهمکنش دارد.

انواع برهمکنش ها

- 1- Isolated system
- کاری بوسیله یا روی سیستم انجام نمی شود ولی ماده و انرژی یا ماده نمی تواند وارد سیستم شوند و بنابراین انرژی و ترکیب سیستم ایزوله ثابت باقی می ماند
- سیستم های ایزوله بوسیله محیط تحت تاثیر قرار نمی گیرند

Closed system

سیستمی که دیواره آن اجازه تبادل ماده را نمی دهد
در این سیستم ها با محیط تبادل انرژی دارند ولی تبادل ماده
وجود ندارد

Open system

- سیستم هایی که با محیط تبادل انرژی و ماده دارند

The boundaries are both permeable and diathermal.

انواع مرزهای (دیواره ها)

- *Adiabatic*: No thermal energy can pass through.
- *Diathermal*: Thermal energy can pass through.
- *Permeable*: Matter can pass through.
- *Impermeable*: Matter cannot pass through.
- *Semipermeable*: Some components are able to pass through, while others are not.

- در هر سیستم مورد مطالعه نورد بر همکنش بین محیز و سیستم باید مشخص باشد

قوانین ترمودینامیک

- 4 قانون در توصیف ترمودینامیک به کار می رود
- 1- قانون صفر: معرفی دما
- 2- قانون اول: معرفی انرژی- بقای انرژی- انتقالی
- 3- قانون دوم: معرفی انتروپی و تعیین کمی و کیفی فرایندها
- 4- قانون سوم : نحوه تغییرات انتروپی

- سیستم می تواند یک ماشین (موتور حرارتی) یا یک وسیله و ... باشد
- در مطالعه ترمودینامیک مواد سیستم شامل ماده است
- ماده: (matter) هر چیزی که وزن داشته و فضا را اشغال می کند
- خصوصیات ماده شامل دما، فشار، ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی و ... می باشد
- هدف اصلی ترمودینامیک کاربردی تعیین اثرات محیط بر خصوصیات تعادلی یک سیستم است

- محیط با سیستم از طریق انتقال فرم های مختلفی از انرژی یا ماده اندرکنش دارد و بنابراین بررسی موضوع دیگر علم ترمودینامیک تعیین رابطه بین حالت تعادل سیستم در حضور تاثیرات عوامل خارجی است

THE CONCEPT OF STATE

- مفهوم State
- مفهوم اساسی در ترمودینامیک
- تعریف: وضعیت است که سیستم در آن مشاهده می شود.
- مفهوم حالت با توجه به پیشوند آن مشخص می شود
- Microscopic state
- Macroscopic state
- Quantum state

- به عنوان مثال
- اگر جرم، سرعت، مکان و تمام مدهای حرکتی اجزاء سیستم و ... مشخص باشد آنگاه حالت میکروسکوپی
- Microscopic state
- مشخص می شود که در نتیجه تمام پارمترهای ترمودینامیکی سیستم قابل اندازه گیری خواهد بود.
- در اینحالت برای یک سیستم با ابعاد میکرومتری منجر به یک فضا با 10^{24} متغیر می شود

- در غیبت چنین دانش گسترده و پیچیده از سیستم،
ترمودینامیک کلاسیک از متغیرهایی استفاده می کند که در
صورت مشخص شدن حالت ماکروسکپی سیستم مشخص
می شود

Macroscopic state •

- مشخص شده است که هنگامی که تعداد محدودی از متغیرهای ترمودینامیکی ثابت باشد آنگاه مقادیر سایر خصوصیات ترمودینامیکی ثابت است.

- در یک سیستم ساده (simple system) یک سیستم با ترکیب ثابت) اگر دو پارامتر ترمودینامیکی ثابت گردد مقادیر سایر متغیرهای ترمودینامیکی ثابت می شود
- بنابراین گفته میشود در اینحالت دو متغیر غیر وابسته وجود دارد

only two thermodynamic variables are independent

- بنابراین این دو متغیر، متغیرهای غیروابسته نامیده می شوند

- Independent variables

- در اینصورت متغیرهای دیگر، متغیرهای وابسته نامیده می شوند

- Dependent variable

Duhem postulate

- هنگامی که دو متغیر مستقل ثابت باشد
- حالت ترمودینامیکی سیستم ساده به صورت منحصر بفردی مشخص می شود

- حالاتی وجود دارد که تعداد متغیرهای مستقل جهت تعیین حالت ترمودینامیکی سیستم بیشتر باشد برای مثال هنگامی که میدان های ترمودینامیکی غیر از دما و فشار نیز وجود داشته باشند مثل میدان های الکتریکی یا مغناطیسی

متغیرهای ذاتی Intrinsic properties

- متغیرهایی هستند که به تاریخچه سیستم وابسته نیستند و از مسیر طی شده توسط سیستم در حین عملیات و تغییر از حالت اولیه به نهایی مستقل هستند.
- این متغیرها تابع حالت سیستم هستند و بوسیله مشتقات کامل از متغیرهای وابسته نشان داده می شوند

Extrinsic properties

- خواصی که که به تاریخچه سیستم وابسته هستند.
- این خصوصیات جزء خصوصیات تعادلی سیستم نیستند.
- برخی از خواص غیرذاتی می تواند برای تولید مواد با خصوصیات بهینه استفاده شوند.

- اگر یک مول از یک گاز خالص در نظر گرفته شود
- حجم (متغیر وابسته) به مقادیر دما و فشار (متغیرهای غیروابسته/مستقل) وابسته هستند

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

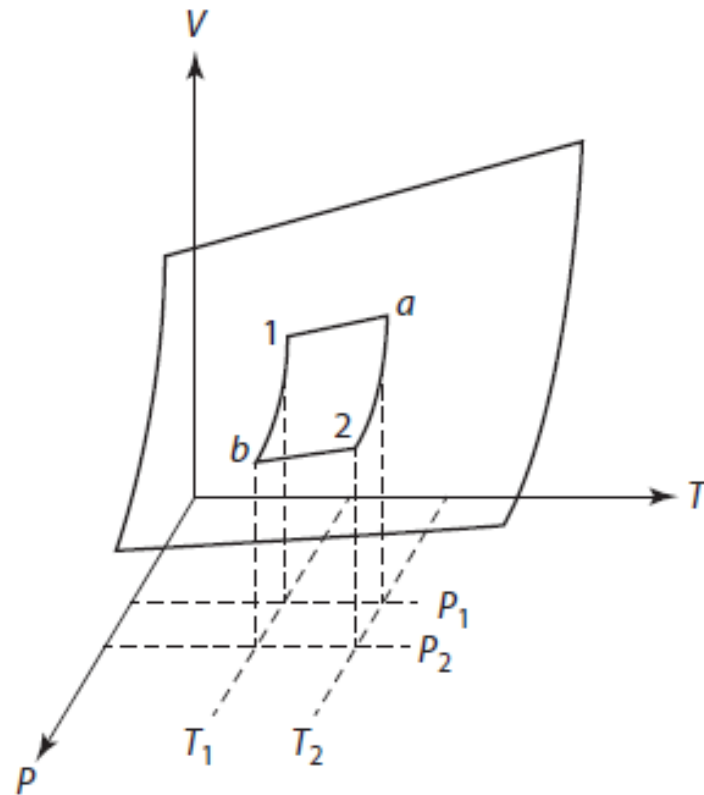


Figure 1.1 The equilibrium states of existence for 1 mole of gas in V - P - T space, shown to lie on a surface.

- در یک دستگاه مختصات سه بعدی شامل حجم، دما و فشار، مقادیر $P-V-T$ که تعادل را نشان می دهند روی یک صفحه قرار می گیرند
- اگر مقدار هر 2 متغیر ثابت باشد، آنگاه مقدار متغیر سوم در حالت تعادل ثابت می ماند

• اگر دو مسیر 1-a-2 و 1-b-2 را در شکل در نظر بگیرید

$$\Delta V = \Delta V_{1 \rightarrow a} + \Delta V_{a \rightarrow 2}$$

$$\Delta V = (V_a - V_1) + (V_2 - V_a)$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

where:

$1 \rightarrow a$ occurs at the constant pressure, P_1

$a \rightarrow 2$ occurs at the constant temperature, T_2

$$\Delta V_{1 \rightarrow a} = V_a - V_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT$$

$$\Delta V_{a \rightarrow 2} = V_2 - V_a = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} dP$$

for the path $1 \rightarrow b \rightarrow 2$:

$$\Delta V_{1 \rightarrow b} = V_b - V_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP$$

$$\Delta V_{b \rightarrow 2} = V_2 - V_b = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{P_2} dT$$

$$\Delta V_{1 \rightarrow 2} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_2} dT \quad (1.3)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.4)$$

بنابراین: تغییرات حجم از حالت 1 به 2 تنها به تفاوت حجم بین 1 و 2 بستگی دارد و مستقل از مسیر طی شده بین دو حالت مستقل است.

دلیل این پدیده این است که

حجم گاز یک state function است تغییرات حجم آن با مشتق کامل ارائه می گردد

Exact differential

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \text{ the isothermal compressibility with dimensions of } P^{-1}$$

and

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ the coefficient of thermal expansion with dimensions of } T^{-1}$$

$$dV = \alpha V dT - \beta_T V dP$$

EXAMPLE OF EQUILIBRIUM

- در شکل ارائه شده، حالات تعادل سیستم روی یک سطح در فضای $V-T-P$ قرار می گیرد. یعنی
- در مقادیر مختلف دما-فشار-حجم یک نقطه منحصر بفرد تعادلی وجود دارد
- یعنی اگر دما و فشار را روی سیستم تغییر دهیم مقدار تعادلی حجم تعیین می شود.
- می توان در نظر گرفت که رابطه بین حجم-دما-فشار وجود دارد که حالت تعادل را تعیین می کند

- به عنوان مثال یک مول از گاز را در نظر بگیرید که در سیلندر قرار گرفته و فشار اعالی بر پیستون برابر فشار اعمالی خارجی است
- دمای سیلندر و پیستون برابر دمای محیط است
- مرزهای سیستم Diathermal است

- اگر حالت سیستم ثابت شود آنگاه تعادل برقرار می شود
- (State of gas is fixed)
- یعنی بین متغیرهای خارجی اعمالی و داخلی بالانس برقرار می شود مثلا فشار اعمالی بر سیستم برابر فشار داخلی و دما برابر دمای محیط می شود

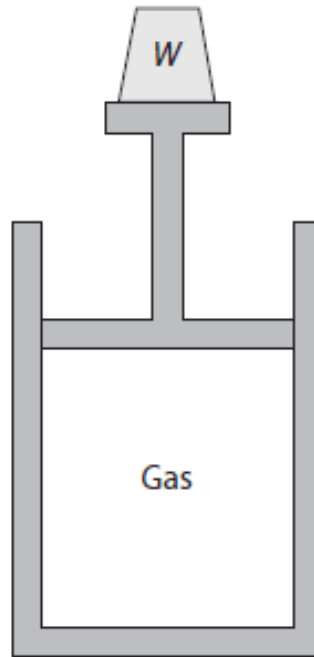


Figure 1.2 One mole of a gas is shown to be contained in a cylinder by a piston. The walls of the cylinder are diathermal, and W is the mass that is exerting pressure on the gas.

- $P_1 \& T_1 = V_1$

- $P_2 \& T_2 = V_2$

- تغییرات در سیستم به روش های مختلفی می تواند انجام شود

- مثل تغییرات در فشار در دمای ثابت Isothermal

- اگر در فشار دمای ثابت فشار زیاد شود به وسیله اضافه کردن نیروی خارجی، حجم گاز کم می شود تا مجددا تعادل برقرار شود و حالت سیستم از 1 به b تغییر می کند. در اینحالت روی سیستم گاز کار انجام می شود.

- اگر فشار اعمالی بر سیستم ثابت باشد و دمای محیط زیاد شود انرژی حرارتی به سیستم منتقل می شود و باعث افزایش حجم گاز می شود و پیستون به سمت بالا می رود و سیستم از حالت a به b تغییر می کند و گاز روی پیستون (محیط) کار انجام می دهد

THE EQUATION OF STATE OF AN IDEAL GAS

- بوئل 1660: در دمای ثابت رابطه بین حجم و فشار به صورت آزمایشگاهی مشاهده کرد

$$P \propto \frac{1}{V}$$

Boyle's law.



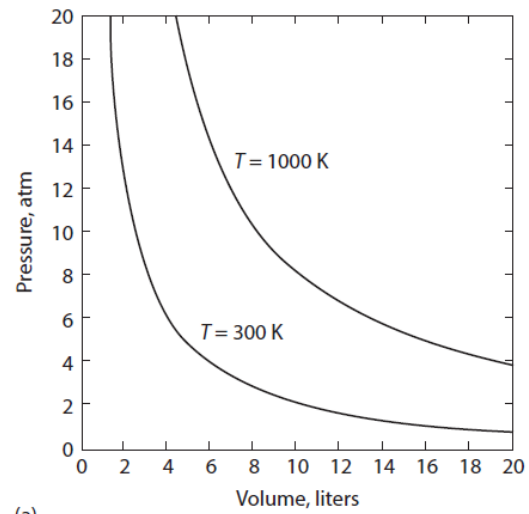
Jacques-alexander Cesar chares (1746-1823) •

در فشار ثابت •

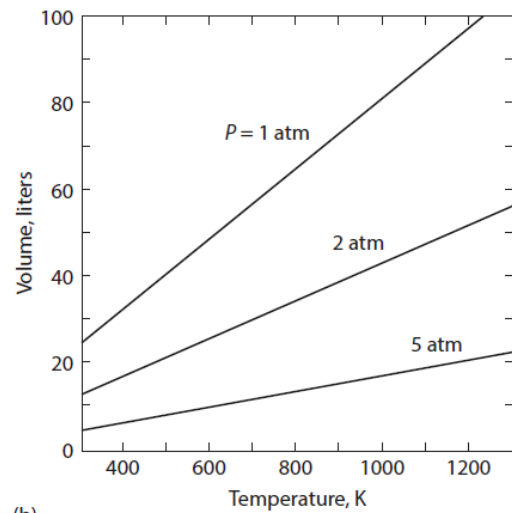
$$V \propto T$$

Charles' law,





(a)



(b)

Figure 1.3 (a) The variation, with pressure, of the volume of 1 mole of ideal gas at 300 and 1000 K. (b) The variation, with temperature, of the volume of 1 mole of ideal gas at 1, 2, and 5 atm.



• Joseph-luis Gay Lussac (1778-1850)

• مشاهده کرد که ضرایب حرارتی گاز کامل (permanent gas ثابت است).

• قبلا مشاهده شده بود که ضریب انبساط حرارتی گاز کامل ثابت است یعنی

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



- V : حجم یک مول گاز در دمای صفر درجه سانتی گراد.
- گیلوساک مقدار $1/276$ برای این ضریب به دست آورد که بعدا توسط henri victor regnault (1810-1878) آن را $1/273$ تعیین کرد

- بعدها مشخص شد دقت قوانین بویل و شارل در گازهای مختلف تا حدودی متفاوت است. معمولاً گازهایی که دمای جوش پایینتر دارند از قوانین بهتر تبعیت می کنند.
- به علاوه در فشارهای کم در گازهای مختلف این قوانین بهتر تبعیت می شوند
- بنابراین یک گاز فرضی مطرح شد به نام گاز ایده آل

- گاز ایده آل: گازی که از قوانین بویل و شارل در تمام دماها و فشارها تبعیت می کند

Perfect gas=Ideal gas •

- گازی که مقدار

$$\alpha = 1/273.15.$$

- نکته جالب : اگر ضریب محدود انبساط حرارتی محدود و برابر $1/273.15$ باشد آنگاه کاهش در حجم گاز به ازای هرجه کاهش دما برابر $1/273.15$ حجم گاز در صفر درجه سانتی گراد خواهد بود و بنابراین حد مطلق دمای پایین از صفر -273.15 دره سانتی گراد خواهد بود.

- دمای مطلق

- Absolute scale of temperature

- یا

- Ideal gas temperature scale

$$T \text{ (degrees absolute)} = T \text{ (degrees Celsius)} + 273.15$$

A combination of Boyle's law:

$$P_0V(T, P_0) = PV(T, P)$$

and Charles' law:

$$\frac{V(P_0, T_0)}{T_0} = \frac{V(P_0, T)}{T}$$

where:

- P_0 = standard pressure (1 atmosphere [atm])
- T_0 = standard temperature (273.15 degrees absolute)
- $V(P, T)$ = volume at pressure P and temperature T

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V}{T_0} = \text{constant}$$

- Leonard Avogadro (1776-1856)
- حجم تمام گازهای ایده آل در صفر درجه سانتی گراد و فشار یک اتمسفر (شرایط استاندارد دما-فشار) برابر 22.414 لیتر است بنابراین
- STP: Standard temperature and pressure

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.414 \text{ liters}}{273.15 \text{ K} \cdot \text{mole}} = 0.082057 \frac{\text{liter} \cdot \text{atm}}{\text{degree} \cdot \text{mole}}$$

ideal gas law.

$$PV = RT$$

- این گاز مدل به شدت در ترمودینامیک و مفاهیم آن استفاده می شود

- وجود دمای مطلق نشان می دهد که میتوان به هر سیستم یک تابع تک مقداره نسبت داده شود که نشان دهنده شدت انرژی حرارتی است

- Intensity of thermal energy

- قانون صفر ترمودینامیک : اگر سیستم A در تعادل حرارتی با سیستم B باشد و سیستم B در تعادل حرارتی با سیستم C باشد آنگاه سیستم A با سیستم C در تعادل حرارتی است.
- به عبارت دیگر : دمای مطلق هر سه سیستم برابر است
- یا دمای سیستم
- Temperature is a thermodynamic intensive state variable

- اگر شیب دمایی بین دو سیستم صفر باشد انگاه دو سیستم در حالت تعادل حرارتی هستند در غیر اینصورت انرژی حرارتی از دمای بالاتر به دمای پایین تر منتقل می شود.
- دما در واقع انرژی اتم های تکیل دهنده سیستم است

THE UNITS OF ENERGY AND WORK

- کار: نیرو در جابجایی
- کار و انرژی دیمانسون یکسانی دارند
- فشار : نیرو به ازای واحد سطح
- فشار.مساحت. فاصله = انرژی به ازای واحد حجم =
دیمانسیون انرژی PV
- بنابراین لیتر.اتمسفر واحد انرژی است
- واحد انرژی در سیستم ژول است : کار انجام شده بوسیله
نیروی یک نیوتن در فاصله یک متر

$$1 \text{ atm} = 101,325 \frac{\text{newtons}}{\text{meters}^2}$$

$$1 \text{ liter} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ newton} \cdot \text{meters} = 101.325 \text{ joules}$$

$$R = 0.082057 \frac{\text{liter} \cdot \text{atm}}{\text{degree} \cdot \text{mole}}$$

$$R = 8.3144 \frac{\text{joules}}{\text{degree} \cdot \text{mole}}$$

EXTENSIVE AND INTENSIVE THERMODYNAMIC VARIABLES

- متغیرهای حالات ترمودینامیکی intensive یا Extensive هستند
- متغیرهای Extensive: مقادیر این نوع پارامترها به اندازه سیستم بستگی دارد مثل حجم
- اگر مقادیر این پارامترها به ازای واحد حجم یا جرم بیان شوند آنگاه به اندازه سیستم وابسته نبوده و Intensive خواهند بود مثل حجم مولی
- Intensive properties: پارامترهایی که به اندازه سیستم وابسته نیستند : دما

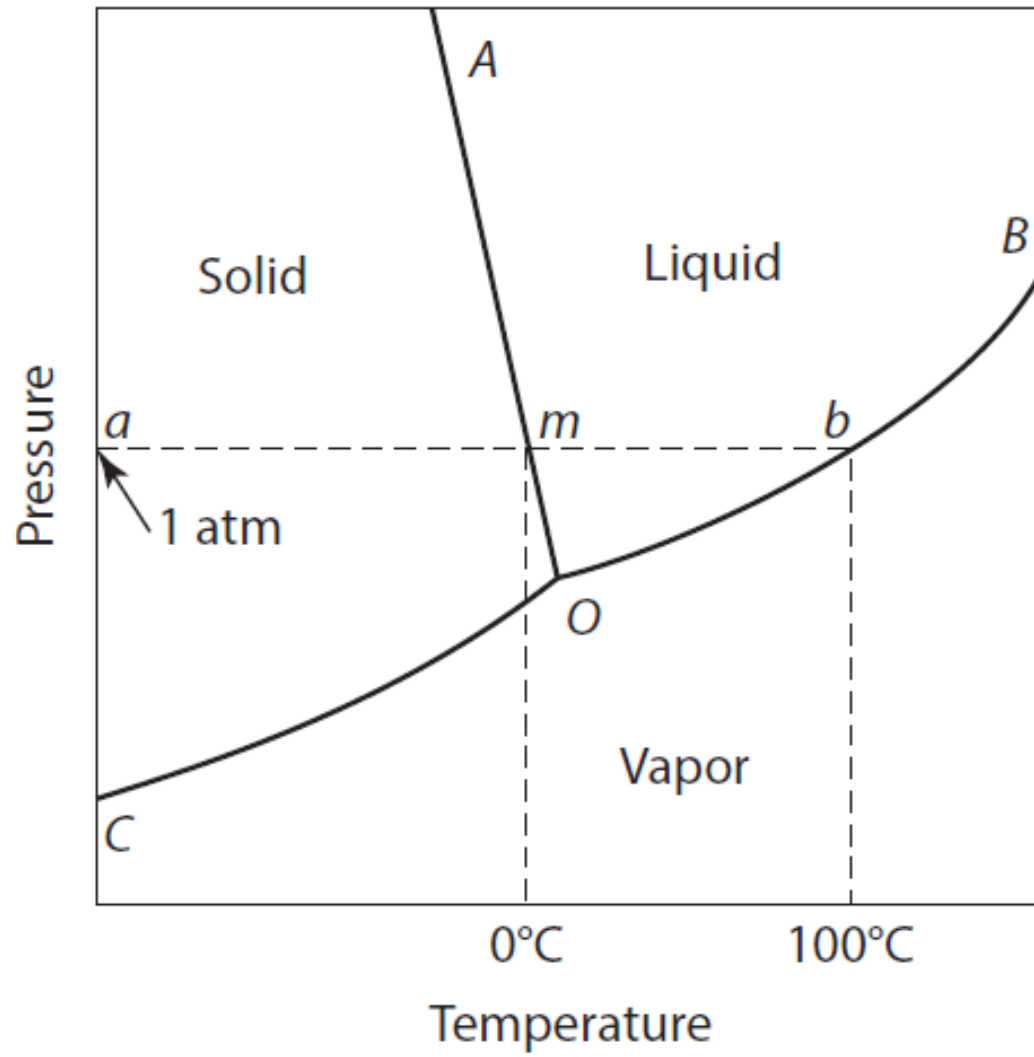
• برای n مول گاز ایده آل

$$PV' = nRT$$

$$PV = RT$$

EQUILIBRIUM PHASE DIAGRAMS AND THERMODYNAMIC COMPONENTS

- components are chemical
- species of fixed composition
- در سیستم های فازی واژه Component یعنی جزء شیمیایی با ترکیب ثابت



- وقتی حالت تعادل در داخل نواحی تک فاز قرار می گیرد سیستم همگن نامیده می شود

- Homogeneous system

- وقتی سیستم روی خطوط قرار می گیرد تعادل فازی بین دو فاز برقرار است و سیستم Heterogeneous نامیده می شود

- Phase: finite volume in the physical system within which the thermodynamic variables are uniformly constant