

# **The First Law of Thermodynamics**

- شاید به نظر برسد که قانون اول ترمودینامیک امتداد قانون بقای انرژی است که در سیستم های مکانیکی شناخته شده بود.

- اما بیشتر از این است

- این قانون انرژی داخلی (Internal energy) یا Thermodynamic potential را معرفی می کند و قانون اول بیان می کند که انرژی ممکن است از یک فرم به فرم دیگر تبدیل شود

- به علاوه این قانون مفهوم مهم دیگری را بیان می کند:  
انتقال انرژی حرارتی (حرارت) نوع متفاوتی از انرژی است که در حین انجام کار مشاهده می شود.

the important concept that the transfer of thermal energy (heat) is a different kind of energy than that which is done during a process of *work*. First, we start with

## مثال برای روشن شدن موضوع

- در یک سیستم بدون و متشکل از اجسام صلب الاستیک انرژی کینیتیک به انرژی های دیگر تبدیل می شود.
- برخورد بین دو جسم از این سیستم باعث انتقال انرژی از یک جسم به جسم دیگر می شود و کار انجام شده روی یکی برابر کار انجام شده روی دیگری است.

- در اینحالت کل انرژی گینتیک جسم ثابت می ماند
- اگر این سیستم تحت تاثیر میدان جاذبه باشد آنگاه مجموع انرژی پتانسیل و جنبشی ثابت است. تغییر در مکان اجسام در میدان جاذبه در کنار تغییر در سرعت اجسام انرژی کل سیستم را تغییر نمی دهد.
- اگر بین اجزاء اصطکاک وجود داشته باشد انرژی کل سیستم دینامیک کاهش می یابد ولی در عوض انرژی حرارتی تولید می شود. بنابراین منطقی است که فرض شود که رابطه ای بین انرژی تلف شده دینامیکی و انرژی حرارتی تولیدی وجود داشته باشد

- برقرای چنین رابطه ای اصول بنای ترمودینامیک است اما امروزه این قوانین فراتر از رابطه بین انرژی دینامیک و انرژی اتلافی است.

- از ابتدای توسعه علم ترمودینامیک این علم بر اساس یکسری تابع حالت استوار شده است که در این فصل چند تا از این موارد معرفی می شوند یعنی مفهوم انرژی داخلی internal energy و انتالپی Enthalpy

## THE RELATIONSHIP BETWEEN HEAT AND WORK

- رابطه بین گرما و کار توسط Count rumford پیشنهاد شد 1814-1735
- در حین سوراخکاری لوله های توپ متوجه شده که
- حرارت متناسب با کار انجام شده است

- این پیشنهاد در نوع خود انقلابی بود زیرا قبلا تصور می شد حرارت یک سیال نامرعی است که caloric نامیده می شد که بین ذرات تشکیل دهنده سیستم جا دارد.
- در این تئوری دمای ماده بوسیله مقدار گاز (سیال) کالریک موجود در آن تعیین می شود



- تصور می شد که هنگامی که دو جسم در تماس با هم قرار می گیرند به علت سیلان کالریک هر دو جسم به یک دما می رسند

- تعادل حرارتی هنگامی برقرار می شود که فشار گاز کالریک در هر دو جسم مساوی باشد.

- بعد از 40 سال در نتیجه آزمایشهای james prescott joule (1818-1889) رابطه کمی بین حرارت و کار برقرار شد.
- - آزمایش ژول: انجام کار در یک سیستم آدیاباتیک و اندازه گیری افزایش دما
- مشاهده شد که بین کار و افزایش دمای آب مشاهده شد و این رابطه ربطی به نوع کار انجام شده نداشت

## • انواع کار انجام شده در سیستم ژول

1. Rotating a paddle wheel immersed in the water
2. An electric motor driving a current through a coil immersed in the water
3. Compressing a cylinder of gas immersed in the water
4. Rubbing together two metal blocks immersed in the water

- این تناسب بین کار انجام شده و افزایش دما باعث توسعه مفهوم معادل مکانیکی حرارت
- mechanical equivalent of heat
- شد و برای تعریف این مفهوم لازم بود که واحدی برای انرژی حرارتی تعریف شود.

- این واحد کالری است calorie
- کالری مقدار انرژی حرارتی برای لازم برای افزایش دمای یک گرم آب از دمای 14.5 درجه سانتی گراد به 15.5 درجه سانتی گراد

- بر اساس این تعریف ژول مقدار معادل مکانیکی این حرارت برابر 0.2389 کالری را ژول نامید Joule
- $1J=0.239c$

این واحد در سال ۱۹۶۰ رایج شد و به نام thermochemical calorie نامیده می شود و در سیستم SI واحد انرژی است و در ترموشیمی هم استفاده می شود.



*Dewar flask* (known more popularly as a *thermos flask*).

- از بحث گذشته معلوم شد که انتقال انرژی حرارتی و انجام کار روی سیستم یا توسط سیستم خواص ذاتی سیستم نیست یا متغیرهای سیستم نیست اما با انتقال حرارت یا انجام کار خصوصیات سیستم عوض می شود



## INTERNAL ENERGY AND THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- از آزمایشهای ژول می توان نتیجه گرفت که : تغییرات یک جسم در یک محفظه ادیاباتیک از یک حالت اولیه به حالت نهایی شامل مقدار کار یکسانی است که به نوع عملیات انجام شده بستگی ندارد
- این جمله قانون اول ترمودینامیک است و با توجه به این قانون لازم است یک تابع حالت State function تعریف شود که به وضعیت داخلی سیستم وابسته است.
- این تابع انرژی داخلی (Internal energy(U) نامیده شد

- در واقع انرژی داخلی ظرفیت سیستم برای انجام کار است
- مثال : برای روشن شدن مفهوم انرژی داخلی

# مثال

$$\begin{aligned}w &= \text{force} \times \text{distance} \\ &= mg \times (h_2 - h_1) \\ &= mgh_2 - mgh_1 \\ &= \text{potential energy at position } h_2 - \text{potential energy at position } h_1\end{aligned}$$

$$f = ma = m \frac{dv}{dt}$$

$$dw = f \, dl$$

$$dw = m \frac{dv}{dt} dl = m \frac{dl}{dt} dv = mv \, dv$$

$$w = \frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2$$

= the kinetic energy of the body at velocity  $v_2$  (state 2)

– the kinetic energy of the body at velocity  $v_1$  (state 1)

- کاری که توسط یا روی سیستم آدیاباتیک با انرژی جنبشی و پتانسیل ثابت انجام می شود باعث تغییراتی در حالت سیستم می شود که بوسیله انرژی داخلی توصیف می شود

- بنابراین کاری که توسط یا روی سیستم آدیاباتیک انجام می شود برابر است با تفاوت بین تغییرات انرژی داخلی بین حالت اولیه و نهایی سیستم است.

- کار انجام شده توسط سیستم مثبت در نظر گرفته می شود
- کار انجام شده روی سیستم منفی در نظر گرفته می ر شود
- در این درس کار ناشی از تغییر حجم در نظر گرفته می شود PdV یا به صورت ساده PV work

- هنگامی که گاز منبسط می شود و کار در برابر فشارمقاوم خارجی انجام می شود کار انجام شده توسط سیستم مثبت است و بنابراین انرژی داخلی سیستم باید کاهش می یابد
- برای یک سیستم آدیاباتیکی اگر کاری روی سیستم انجام شود حالت سیستم از A به B تغییر می کند

$$\int_1^2 PdV$$

$$w = -(U'_B - U'_A)$$

• اگر کار روی سیستم انجام شود  $U'_B > U'_A$  ( $w < 0$ )

• اگر کار بوسیله سیستم انجام شود  $U'_B < U'_A$  ( $w < 0$ )



- در آزمایشهای ژول تغییر در حالت یک سیستم آب آدیاباتیک بررسی و افزایش دمای آب اندازه گیری شد. سپس
- **افزایش دمای یکسانی** و بنابراین **تغییر حالت یکسان** در سیستمی مشاهده شد که در آن سیستم آب در تماس با آب گرمتر قرار گرفت و دما از سیستم گرمتر به سیستم سردتر منقل شد.
- در انتقال انرژی حرارتی قرار داد شد که حرارت ورودی به سیستم مثبت در نظر گرفته شود و حرارت خروجی از سیستم منفی در نظر گرفته شود

thermal energy which transfers *out* of a body (an exothermic process) :

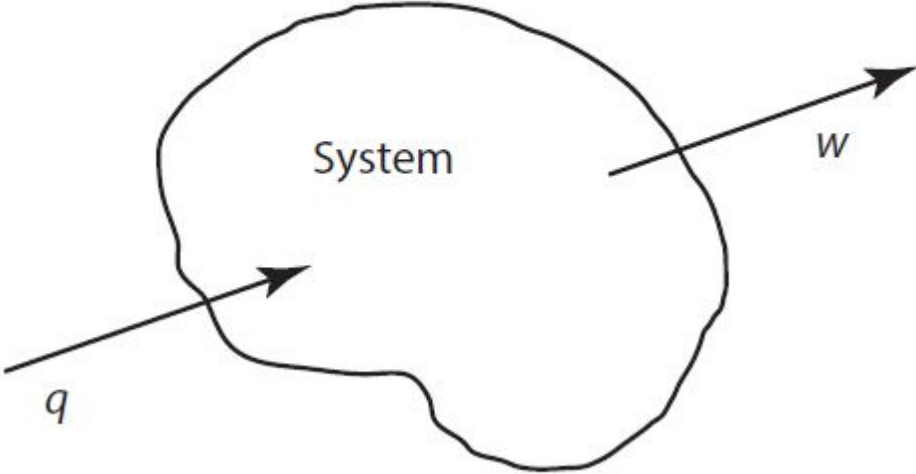
thermal energy which transfers *into* a body (an endothermic pro-

$$q = (U'_B - U'_A)$$

$$U'_B > U'_A$$

• اگر  $q$  مثبت باشد آنگاه

Surroundings



System

$q$

$w$

- حال اگر حالاتی در نظر بگیریم که انتقال همزمان حرارت و انجام کار وجود داشته باشد

$$\Delta U' = U'_B - U'_A = q - w \quad (2.1)$$

- این معادله خلاصه قانون اول ترمودینامیک است
- این قانون همچنین به عنوان قانون بقای انرژی هم در نظر گرفته می شود
- اگر انرژی داخلی سیستم به اندازه  $(q - w)$  تغییر کند انرژی محیط به اندازه  $-(q - w)$  تغییر می کند
- بنابراین انرژی کل Universe ثابت است
- $Universe = system + surrounding$

• برای تغییرات بسیار کوچک در سیستم

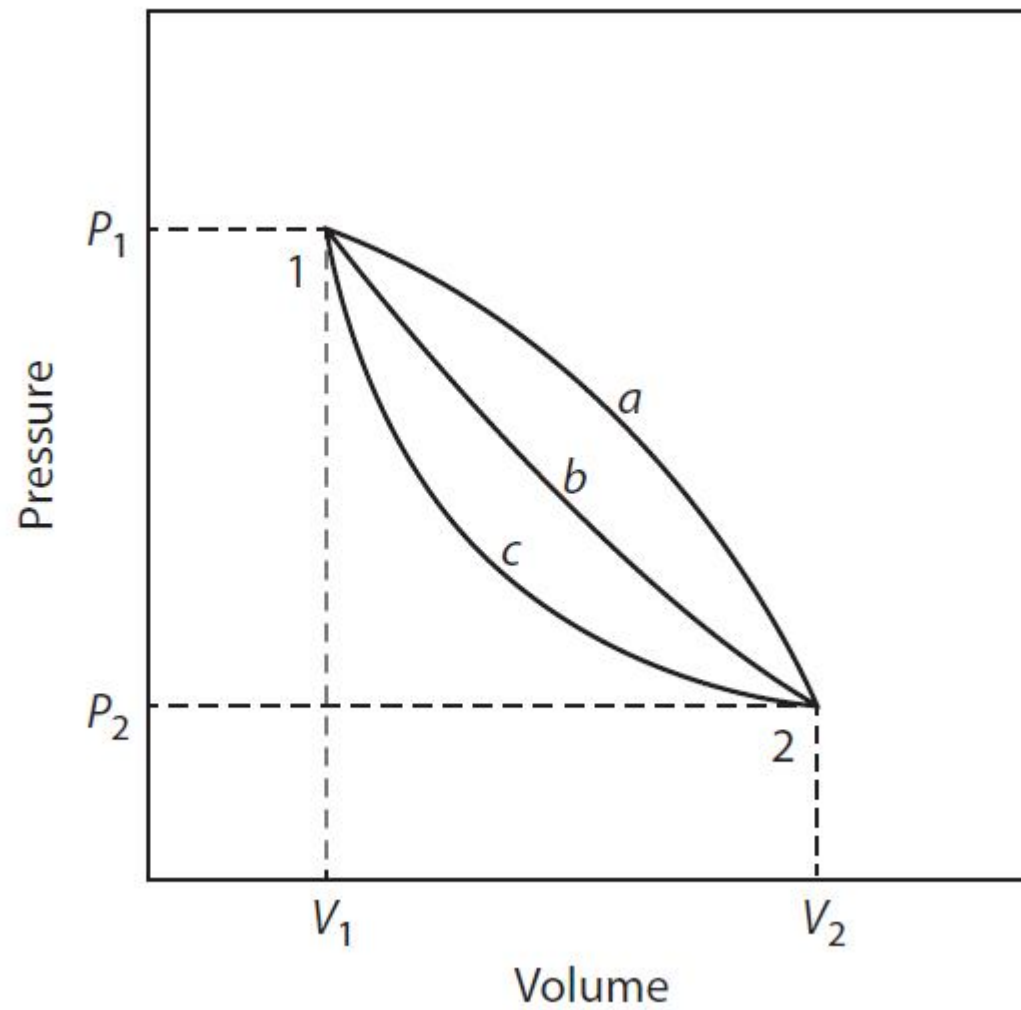
$$dU' = \delta q - \delta w$$

$\bar{U}$ , the total internal energy, is an extensive state variable

- کار و انرژی حرارتی به مسیر سیستم وابسته هستند و بدون داشتن مسیر نمی توان مقادیر آنها را محاسبه کرد



- کار انجام شده در مسیر  $a$  بیشتر است و بنابراین حرارت انتقال یافته نیز به مسیر بستگی دارد چون  $L$  تابع حالت است
- در مسیر  $a$  کار کمتری انجام شود حرارت جذب شده کمتر است



• در طی یک فرایند سیکلی

$$\Delta U' = \int_1^2 dU' + \int_2^1 dU' = (U'_2 - U'_1) + (U'_1 - U'_2) = 0$$

- علت صفر شدن تغییرات  $U$  در فرایند سیکلی این است که  $U$  یک تابع حالت state function است

$$\oint dU' = 0 \text{ is a property of a state variable.}$$

- در آزمایش ژول در یک فرایند آدیاباتیکی

$$(U'_2 - U'_1) = -w, \text{ the process was adiabatic } (q = 0),$$

- $U'$  یک خاصیت ترمودینامیکی اکستنسیو است. برای یک سیستم ساده با ترکیب ثابت، در صورتی که دو متغیر مستقل ثابت باشد، مقدار این تابع  $U'$  ثابت می ماند

$$U' = U'(V', T)$$

$$dU' = \left( \frac{\partial U'}{\partial T} \right)_{V'} dT + \left( \frac{\partial U'}{\partial V'} \right)_T dV'$$

- در open system تعداد مول سیستم ثابت نیست و

$$dU' = \left( \frac{\partial U'}{\partial T} \right)_{V',n} dT + \left( \frac{\partial U'}{\partial V'} \right)_{T,n} dV' + \left( \frac{\partial U'}{\partial n} \right)_{T,V'} dn$$

system to be composed of but one chemical component

## CONSTANT-VOLUME PROCESSES

(isochore or isometric processes),

closed system

$$\int PdV' = 0$$

$$dU' = \delta q_v$$

$$\Delta U' = q_v$$

$$(dU')_V = \left( \frac{\partial U'}{\partial T} \right)_{V'} dT = \delta q_V$$

$(\partial U' / \partial T)_{V'}$  is the constant-volume heat capacity



## CONSTANT-PRESSURE PROCESSES AND THE ENTHALPY, $H$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P \times (V_2 - V_1)$$

$$U'_2 - U'_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$(U'_2 + PV_2) - (U'_1 + PV_1) = q_p$$

thermodynamic state variables

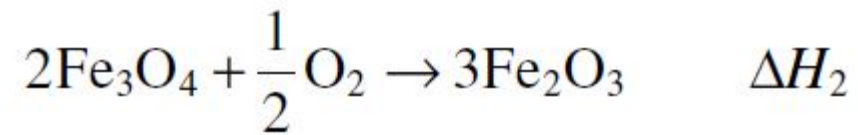
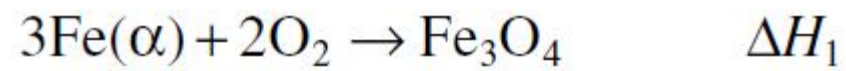
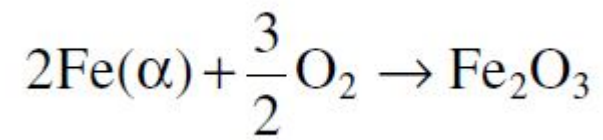
$$H' \equiv U' + PV'$$

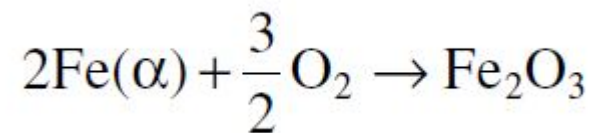
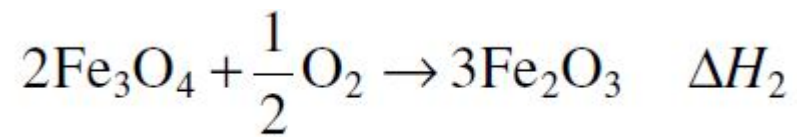
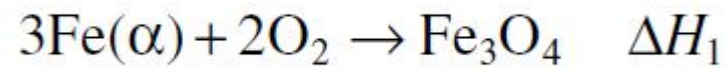
$$dH' = dU' + PdV' + V'dP$$

$$dH' = dU' + PdV'$$

$$\Delta H' = H'_2 - H'_1 = q_P$$

- تغییرات انتالپی در فشار ثابت برابر انرژی حرارتی است که وارد سیستم شده یا از آن خارج می شود





$$\Delta H = \frac{2}{3}\Delta H_1 + \frac{1}{3}\Delta H_2$$

- استفاده از مجموع واکنش‌ها برای انتالپی کل یک واکنش نتیجه مستقیم قانون اول و غیر وابسته بودن تغییرات انتالپی به مسیر است

Thermodynamics and the path independency of enthalpy changes. It is called *Hess law of constant heat summation* (Germain Hess, 1802–1850) and is commonly used in thermochemistry.

## HEAT CAPACITY

- ظرفیت حرارتی  $C$
- تغییرات انرژی حرارتی سیستم (گرفته شده یا داده شده) به تغییرات دما در ترکیب ثابت

$$C \equiv \frac{q}{\Delta T}$$

• در تغییرات کوچک دما

$$C \equiv \frac{\delta q}{dT}$$



- این مفهوم هنگام تغییر فاز کاربرد ندارد

- از انجایی که دو متغیر مستقل برای علاوه بر دما باید پارمتر دیگری تعریف شود تا حالت سیستم مشخص شود

$$C_v \equiv \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_V$$

$$C_p \equiv \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_P$$

$$C_v = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U'}{\partial T} \right)_V \quad \text{or} \quad dU' = C_v dT \quad (2.6a)$$

$$C_p = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial H'}{\partial T} \right)_P \quad \text{or} \quad dH' = C_p dT \quad (2.6b)$$

- ظرفیت حرارتی به اندازه سیستم وابسته است و بنابراین
- Extensive property است
- در عمل از ظرفیت حرارتی به ازاء واحد کمیت ارائه می شود

$$nc_p = C_p$$

$$nc_v = C_v$$

where  $c_p$  and  $c_v$  are the *molar values* of the heat capacity.

• Cp همواره از Cv بزرگتر است چرا؟

- کار انجام شده در فشار ثابت در اثر افزایش حجم به ازای افزایش واحد دما

$$\frac{PdV'}{dT} \text{ or } P\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_P$$

- بنابراین

$$c_p - c_v = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

- 2-7

For 1 mole of an ideal gas,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

and thus,  $c_p - c_v = R$ .



برای هر گاز

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$c_p - c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

• معادله 8-2

$$\begin{aligned}c_p - c_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]\end{aligned}$$

- تفاوت بین دو معادله 2.7 و 2.8 برای تفاوت بین  $C_p$  و  $C_v$  برابر است با

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

- برای محاسبه این تفاوت ژول آزمایش زیر را انجام داد
- یک ظرف مسی با گاز در فشار مشخص پر شد و این ظرف از طریق یک شیر به ظرف مشابه ولی خالی متصل شد. دو ظرف در یک داخل یک ظرف آدیاباتیک در داخل آب قرار داده شدند و شیر باز شد و اجازه داده شد تا انبساط آزاد انجام شود.
- بعد از این انبساط ژول نتوانست هیچ تغییر دمایی در سیستم مشاهده نکرد. از آنجایی که سیستم آدیاباتیک بود و کار انجام شده صفر بود با توجه به قانون اول

$$\Delta U = 0$$

and hence,

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = 0$$

Thus, since  $dT = 0$  (experimentally determined) and  $dV$  is not 0, the term

- چون  $dT=0$  است (به صورت آزمایشگاهی مشاهده شد) و  $dV$  برابر صفر نیست آنگاه

• بنابراین مقدار  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$  باید صفر باشد

• ژول نتیجه گفت که انرژی داخلی یک گاز تنها تابع دما است و مستقل از حجم است بنابراین برای یک گاز

$$c_p - c_v = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$



- اما در یک آزمایش دیگر که بوسیله ژول و تامسون انجام شد
- یک گاز با حجم مولی  $V_1$  و فشار  $P_1$  در داخل یک سیستم آدیاباتیکی از یک غشای متخلخل به فشار  $P_1$  و  $V_2$  عبور داده شد و در اینحالت تغییر دما مشاهده شد که نشان می دهد برای گازهای واقعی

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \neq 0$$

• مع الوصف اگر برای یک گاز اگر

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

• آنگاه

$$c_p - c_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



- برای یک گاز ایده آل  $PV=RT$

$$c_p - c_v = R$$

- دلیل اینکه ژول در آزمایش اول تغییر دما مشاهده نکرد این بود که ظرفیت حرارتی محفظه که از جنس مس بود از ظرفیت حرارتی گاز بسیار بزرگتر بود و بنابراین حرارت اندک تولید شده در سیستم جذب محفظه فلزی و آب جذب شده بود و تغییر دمایی اندک با وسایل آن زمان قابل اندازه گیری نبود

In Equation 2.8, the term

$$P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- کار انجام شده بوسیله سیستم به ازاء واحد افزایش دما در اثر انبساط در حضور فشار ثابت خارجی سیستم بود

• ترم دیگر یعنی

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

• نشان دهنده کار انجام شده به ازای واحد افزایش دما در انبساط در حضور نیروی مقاوم پیوستگی بین اجزای تشکیل دهنده سیستم است.

- چون در گاز ایده آل ذرات تشکیل دهنده گاز با هم برهکنشی ندارند این ترم صفر است یعنی

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

- و نیز چون

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \neq 0$$

- می توان نتیجه گرفت مقدار

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

- برای گاز ایده ال برابر صفر است

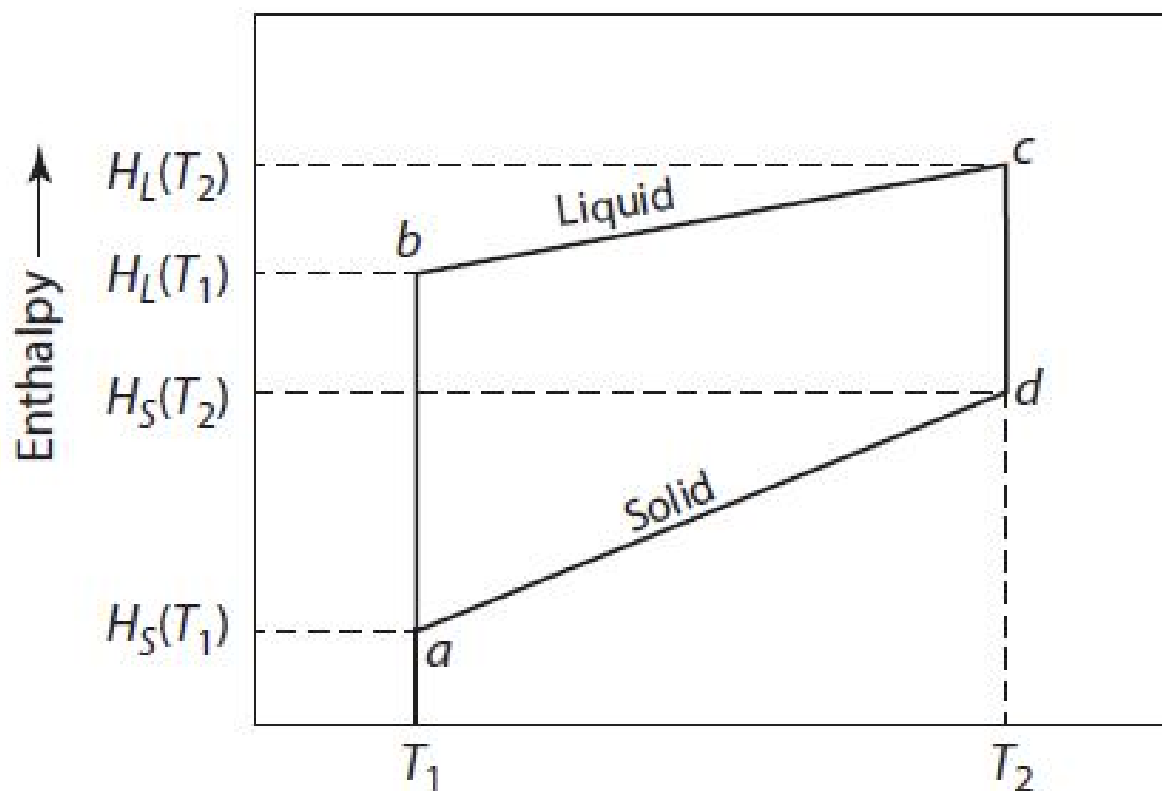


- در گازهای واقعی مقدار سهم فشار ناشی از عوامل داخلی نسبت به عوامل خارجی ناچیز است اما در مایعات و اینگونه نیست زیرا نیروهای داخلی بین اتمی قابل ملاحظه است
- در این حالت کار انجام شده در حین انبساط سیستم در برابر فشار مقاوم خارجی در مقایسه با کار انجام شده در برابر فشار داخلی ناچیز است بنابراین ترم

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

- خیلی بزرگ است

ظرفیت حرارتی می تواند با استفاده از قانون اول برای محاسبه انتالپی واکنش ها استفاده شود به عنوان مثال



# انجماد یک مول از مایع در دمای تعادلی ذوب

- دمای  $T_2$  دمای انجماد تعادلی باشد انتالپی انجماد برابر

$$H_S(T_2) - H_L(T_2) < 0$$

- زیرا هنگام انجماد حرارت سیستم را ترک و وارد محیط می شود (گرمایا / exothermic)

- از روی شکل این مقدار برابر  $-cd$  است.
- اگر مایع به دمای  $T_1$  فوق تبرید شود انتالپی انجماد برابر

$$H_S(T_1) - H_L(T_1).$$

- و به صورت زیر محاسبه می شود

The enthalpy of the liquid at  $T_1 = H_L(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} c_P^L dT = H_L(T_2) + c_P^L(T_1 - T_2)$

The enthalpy of the solid at  $T_1 = H_S(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} c_P^S dT = H_S(T_2) + c_P^S(T_1 - T_2)$

Thus,  $H_S(T_1) - H_L(T_1) = H_S(T_2) - H_L(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} (c_P^S - c_P^L) dT$

- که مقدار آن برابر طول  $ba$  در شکل
- این مقدار نسبت به مقدار قبلی منفی تر است زیرا وابستگی دمایی انتالی جامد از مایع بزرگتر است
- وابستگی دمایی انتالی طرفیت حرارتی است.
- بنابراین تغییرات انتالی به صورت زیر است

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P$$

- و طرفیت حرارتی هم تابع دما هست

## REVERSIBLE ADIABATIC PROCESSES

- در حین فرایند بازگشت پذیر (reversible) حالت گاز عوض می شود ولی گاز هیچ گاه از حالت تعادل خارج نمی شود بنابراین گاز در طی فرایند بازگشت پذیر از یک سری حالات تعادلی عبور می کند

- مقدار کار  $\int_{V_1}^{V_2} P dV$

*reversible adiabatic process,  $q = 0$ ,*

- بنابراین

$$\text{First Law, } dU = -\delta w.$$

1 mole of an ideal gas.

$$dU = c_v dT$$

and, for a reversible adiabatic process,

$$dU = -\delta w = -PdV$$



$$c_v dT = -PdV$$

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$c_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_v} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{c_V}}$$

$$c_p - c_v = R$$

$$(c_p/c_v) - 1 = R/c_v$$

$$c_p/c_v = \gamma$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

From the ideal gas law,

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

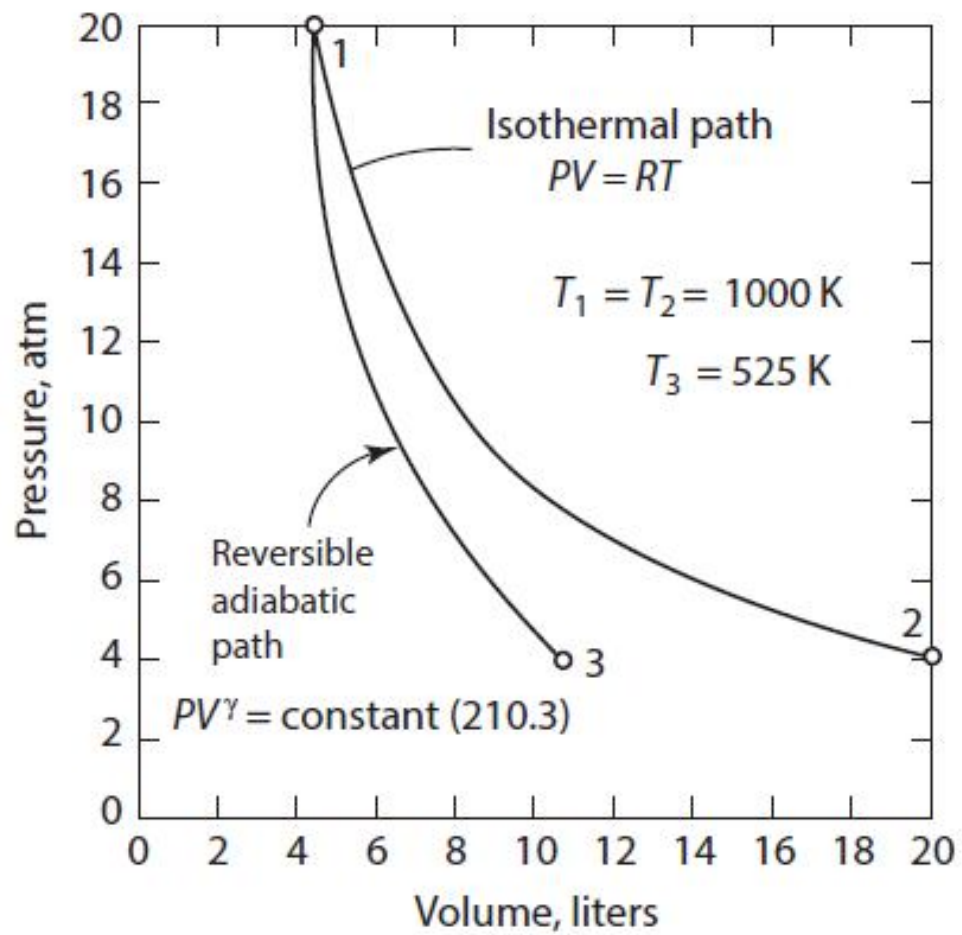
$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

$$P_2V_2^\gamma = P_1V_1^\gamma = PV^\gamma = \text{constant}$$

For an ideal gas, since

$$c_p = \frac{5}{2}R \text{ and } c_v = \frac{3}{2}R$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$



REVERSIBLE ISOTHERMAL PRESSURE OR  
VOLUME CHANGES OF AN IDEAL GAS

$$dU' = \delta q - \delta w$$

$dT = 0$  and  $dU' = 0$  for an ideal gas



$$\delta w = \delta q = PdV = RT dV/V \quad \text{per mole of gas}$$

$$w = q = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

- کار انجام شده در طی فرایند بازگشت پذیر همدمای که مساحت زیر نمودار PV است از مقدار کار انجام دهنده در فرایند آدیاباتیکی بیشتر است
- علت: در طی فرایند همدمای انرژی حرارتی جذب می شود بوسیله سیستم تا دما ثابت بماند ولی در فرایند آدیاباتیکی انرژی حرارتی به سیستم وارد نمی شود
- در حین انبساط آدیاباتیکی انرژی داخلی کاهش می یابد ولی در طی فرایند همدمای انرژی داخلی ثابت و کاهش آن برابر کار انجام شده است

## OTHER FORMS OF WORK

- تا حالا تنها کار PV در نظر گرفته شد که این سیستم ساده بود simple system
- اما انواع دیگری از کار هم وجود دارد

$$dU' = \delta q - \sum \delta w_i$$

- مهم: انواع کارهای ارابه شده در فرمول کار انجام شده بوسیله سیستم است

## Magnetic Work on a Paramagnetic Material

The work done *on* a material by an external magnetic field is given by

$$\delta w' = -V\mu_0 \mathcal{H} dM$$

$$w' = -V\mu_0 \int_{M_1}^{M_2} \mathcal{H} dM$$

$M$  and  $\mathcal{H}$  have units of amp/m,  $\mu_0$  the permeability of vacuum has units of N/amp<sup>2</sup>, and  $V$  is in units of m<sup>3</sup>. The units of work in this equation are in joules. Both  $\mathcal{H}$  and  $M$  are axial vectors.

$$dU' = \delta q - \sum \delta w_i = \delta q - PdV + V\mu_0\mathcal{H} dM$$

For an adiabatic process at constant volume,

$$(dU')_{q,V} = V\mu_0\mathcal{H} dM$$

Thus, under the specified conditions, the internal energy,  $U'$ , of the paramagnetic material increases when an applied magnetic field increases its magnetization. Thus, the system is capable of doing more work, since some of the internal energy is available to perform work.

## Electrical Work on a Dielectric Material

The work done *on* a dielectric material by an external electric field is given by

$$\delta w' = -VEdD$$

$$w' = -V \int_{D_1}^{D_2} EdD$$

where  $E$  is the electric field intensity (N/coul) and  $D$  is electric displacement (coul·m/m<sup>3</sup>). The units of work are in joules. Both  $E$  and  $D$  are *polar* vectors.

$$dU' = \delta q - \sum \delta w_i = \delta q - PdV + VE dD$$

For an adiabatic process at constant volume,

$$(dU')_{q,V} = VE dD$$



## Work to Create or Extend a Surface

The reversible work done in *creating* a new surface (in joules) of area  $A$  is given as

$$\delta w' = -\gamma dA$$

$\gamma$  having units of  $\text{J/m}^2$  and  $A$  having units of  $\text{m}^2$ . The surface energy,  $\gamma$ , is a scalar.

$$dU' = \delta q' - \sum \delta w_i = \delta q' - PdV' + \gamma dA$$

For an adiabatic process at constant volume,

$$(dU')_{q,V} = \gamma dA$$

new surface area is created.

In the text to this point, we have ignored the surface energy of a material. Our implicit assumption has been that the volume terms are much larger than the surface terms, and hence, the surface terms may be neglected. Surface terms need to be included when the surface-to-volume ratio is not negligible, such as is the case for small particles.

A related quantity of work is the reversible work necessary to *increase* the surface area by *stretching* it with a stress  $\sigma$ . This work is given as

$$\delta w' = -\sigma dA$$

Surface stress is a second-rank tensor, with units of N/m. For a liquid, the surface stress,  $\sigma$ , is isotropic and is numerically equal to the surface energy,  $\gamma$ , which is positive. This is not necessarily the case for crystalline solids, where the surface stress may take on positive or negative values.