دانشگاه صنعتی شاهرود

جلسه چهارم
مقدمه ای بر مفاهیم ترمودینامیک

مفاهیم ترمودینامیک

مفاهیم ترمودینامیک :

ماده mater : هر چیزی که فضا را اشغال کرده باشد ماده نامیده می شود، ترمودینامیک کلاسیک درمورد رفتار ماده بحث می کند.

سیستم system : مجموعه ای که از لحاظ ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می گیرد سیستم نامیده می شود. سیستم می تواند متشکل از یک مولکول و یا شامل کل جهان باشد.

درجه حرارت : درجه حرارت کمیتی است که نشان می دهد دو جسم تا چه حد از تعادل حرارتی دور هستند. به عبارت دیگر هر گاه دو جسم در تعادل حرارتی باشند دمای یکسان دارند.

اصل صفرم ترمودینامیک : هرگاه دو جسم در تعادل حرارتی باشند دمای یکسان دارند .

نکته : دو خاصیت مهم درخصوص تعادلها :

1) هرگاه A با B و B با C در تعادل حرارتی باشد A با C نیز در تعادل حرارتی خواهد بود.

2) هرگاه A با B در تعادل حرارتی باشد و B را به چند قسمت تقسیم کنیم، A با هر قسمت در حال تعادل خواهد بود .

خاصیت ترمومتری :

خواصی از ماده که به سهولت قابل اندازه گیری بوده و به مقدار زیاد متاثر از دما باشد بنام خاصیت ترمومتری خوانده می شود.

بعنوان مثال مغناطیس جزء خواص ترمومتری می باشد چون قابل اندازه گیری است درحالی که چون در قدیم قابل اندازه گیری نبود جزء خواص ترمومتری نبود.

مقدار حرارت (گرما) :

ماهیت گرما انرژی بوده و لذا واحدهای آن کالری یا ژول می باشد .

یک کالری مقدار گرمایی است که دمای یک گرم آب را یک درجه افزایش می دهد .

ظرفیت گرمایی ویژه آب ٤١٨٧ ژول بر کیلو گرم سانتی گراد می‌باشد .

انواع سیستم ها :

1- سیستم ایزوله : به سیستمی گفته می شود که بین سیستم و محیط هیچگونه تبادل جرم و انرژی صورت نگیرد.

2- سیستم بسته : سیستمی است که با محیط مبادله جرم نداشته و تنها مبادله انرژی خواهد داشت .

3- سیستم باز : سیستم باز هم می تواند مبادله جرم و هم مبادله انرژی با محیط داشته باشد .

4- سیستم همگن : سیستمی است که از یک فاز تشکیل شده باشد (فاز مجموعه ای با خواص یکسان را گویند، فاز مایع، گاز ، ...)

5- سیستم ناهمگن : سیستمی که از چند فاز تشکیل شده باشد .

محیط : هرآنچه که جزء سیستم نباشد، جزء محیط می باشد .

جهان سیستم **Universe** :

محیط متاثر از سیستم + سیستم = جهان سیستم

بعنوان مثال اگر در اتاقی که کاملاً ایزوله است آزمایشی انجام شود فضای داخل اتاق را جهان سیستم گویند.

منبع حرارتی : هرگونه مبادله گرمایی بین سیستم و محیط از طریق منبع حرارتی انجام میشود.

منبع مکانیکی : هرگونه مبادله انرژی مکانیکی سیستم با محیط از طریق منبع مکانیکی انجام میشود .

حالت سیستم :

حالات سیستم بر 2 نوع است :

1- حالت میکروسکوپی

2- حالت ترمودینامیکی

حالت یک سیستم مشخص است هرگاه تمام اطلاعات ماکروسکوپی سیستم مشخص باشد. هرگاه یکی از خواص ماکروسکوپی تغییر کند، حالت سیستم تغییر کرده است .

نکته : حالت ترمودینامیکی بوسیله پارامترهای ماکروسکوپی سیستم که بنام پارامتر حالت معروف هستند مشخص می شود.

برخی از پارامترهای ترمودینامیکی عبارتند از P,V,m(n),T,P,H,G,S,...

پارامترهای فوق مستقل از هم نبوده با یکدیگر مرتبطند. معادله ای که بین پارامترهـای حالـت برقـرار است بنام معادله حالت معروف است .

نکته : برخی از پارامترهای فوق توسط دسـتگاههایی قابـل انـدازه گیـری انـد کـه بـه ایـن پارامترهـا، پارامترهای قابل اندازه گیری گفته می شود. مانند m ، v ، ... لکن برخی دیگـر را بایـد محاسـبه کـرد مانند ρ

تحول : به هر گونه تغییر حالت تحول گفته می شود .

در تحولات 2 نکته حائز اهمیت می باشد :

1- حالت ابتدایی و حالت نهایی تحول

2- مسیر تحول

بعنوان مثال هنگامی که دما از صفر به صد می رسد، علاوه بر اهمیت دماهای صفر و صد مسیر نیز که

می تواند در حجم ثابت یا فشار ثابت باشد اهمیت دارد .

انواع مسیرها جهت انجام تحولات :

1- مسیر ایزوترم (تک دما) در طول تحول دما ثابت است .

2- مسیر ایزوبار (تک فشار) در طول تحول فشار ثابت است .

3- مسیر ایزوکور (حجم ثابت) در طول تحول حجم ثابت است .

4- مسیر آدیاباتیک (بی دررو) انتقال گرما وجود ندارد .

5- مسیر رور سیبل (برگشت پذیر)

6- مسیر غیر رور سیبل (برگشت ناپذیر)

مفهوم مسیر رور سیبل

تعریف مسیر رور سیبل :

در مسیر رور سیبل با تغییر بسیار جزئی یک عامل خارجی میتوان جهت تحول را برعکس کرد.

مثال) اگر ظرف آبی را در نظر بگیرید که قطعه ای یخ در آن قرار داده شود، منبع حرارتی با شعله بسیار کوچک در زیر آن قرار می دهیم، اگر دمای این منبع برابر 0/000001 شود یخ ذوب شده و اگر 0/000001- شود، آب یخ می زند (مسیر تحول برگشت پذیر است)

لکن اگر دمای آب 15 درجه سانتیگراد باشد در هر صورت یخ ذوب می شود و در واقع تحول یکطرفه می باشد .

مفهوم کار

کار : نتیجه عمل علیه یک نیروی مقابله کننده را کار می نامی که برابر است با حاصلضرب نیروی مقابله کننده در تغییر مکان .

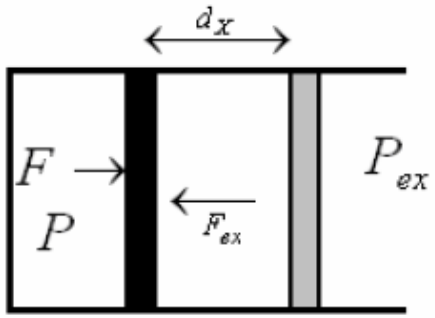
نکته : در محاسبه کار می بایست از نیروی مقابله کننده استفاده شود نه نیروی اعمال شده ، بعنوان مثال برای بلند کردن جسم A مهم نیست زور بازوی شخص چقدر است بلکه آنچه که مهم است وزن جسم A می باشد .

$$dw=Fdx \quad \rightarrow \quad w = \int F dx$$

توجه شود که کار انواع مختلفی دارد : کار سطح ، کار الکتریکی ، کار مکانیکی ، ...

اما کار موضوع بحث ، کاری است که در اثر تغییر حجم در سیستم انجام می شود، این نوع کار به کـار

انبساطی یا کار تغییر حجم یا کار P-V معروف است و بصورت زیر محاسبه میشود:



$$dw = F_{ex}\, dx$$

$$P_{ex} = \frac{F_{ex}}{A} \Rightarrow dw = P_{ex} A dx \Rightarrow (Adx = dV)$$

$$\Rightarrow dw = P_{ex} dV$$

بررسی چند حالت در فرمول کار :

حالت 1 : $P_{ex}=0 \rightarrow \quad w = \int P_{ex} dx = 0$

حالت 2 : $P_{ex}=k \qquad w = \int_1^2 K dv = K(V_2 - V_1)$

حالت 3 : $P_{ex}=f(P)$

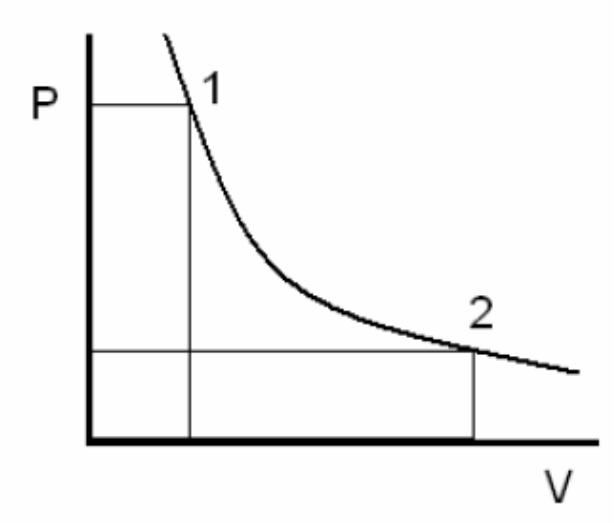
حالت خاص $(P_{ex}\sim P) \qquad P_{ex}=P-\varepsilon$

اگر گاز ایده آل باشد

$$P_{ex} \approx P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv = \int_{V_1}^{V_2} nRT d\ln v = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

نکته : کار انجام شده در واقع برابر با سطح زیر نمودار P-V می باشد.



اگر منحنی تغییر فشار برحسب حجم به صورت $P=\frac{2}{V^2}+7$

باشد مقدار کار انجام شده جرحسب لیتر براتمسفر حرارت

تغییر حجم از ۱ تا ۲ لیتر چقدر است؟

$$W=\int_1^2 P\,dV = \int_1^2 \left(\frac{2}{V^2}+7\right)dV = -\frac{2}{V}+\frac{V^2}{2}\Big|_1^2$$

$$\underbrace{\left(-\frac{2}{2}+\frac{4}{2}\right)}_{1} - \underbrace{\left(-\frac{2}{1}+\frac{1}{2}\right)}_{-1/5} = 2/5 \text{ lit atm}$$

کاری که سیستم روی محیط انجام می‌دهد

$2/5$ lit atm است

برای محاسبهٔ کار دو روش وجود دارد:

۱ـ تحول آرام صورت گیرد: به این تحول‌ها، تحول‌های برگشت‌پذیر (Reversible) گفته می‌شود. در این تحول در هر لحظه می‌توان جهت تحول را با تغییر بی‌نهایت کوچک معکوس کرد. در صورتی تحولی برگشت‌پذیر است که سیستم با حذف نیروی تغییر دهنده‌ی آن به حالت اولیه خود باز گردد. مانند فنری که در اثر اعمال نیرویی طولش زیاد شود و پس از حذف نیرو، طول آن مجدداً به حالت اولیه برگردد. سیستم‌هایی که در نزدیکی حالت تعادل باشند برگشت‌پذیر هستند.

۲ـ تحول سریع صورت گیرد: به این تحول‌ها، تحول‌های برگشت‌ناپذیر (Irreversible) گفته می‌شود. در واقع سیستم با حذف نیرو به حالت نخست خود بر نمی‌گردد، مانند وزنه‌ای که در اثر سقوط از ارتفاع h بر روی فلزی مقداری حرارت ایجاد می‌کند. با گرم کردن دوباره‌ی فلز وزنه به حالت اولیه‌ی خود برنمی‌گردد.

کار انجام شده در تحولات برگشت پذیر(ایزوترم) به صورت زیر می باشد:

کار برگشت‌پذیر $W_{rev} = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ (۳)

از آنجایی که در تحول های برگشت ناپذیر فشار در هر لحظه برابر با P_{in} (فشار گاز ایده آل) نمی باشد، در نتیجه کار انجام شده در این تحول‌ها برابر است با:

کار غیر برگشت‌پذیر $\boxed{W_{irrev} = P_2(V_2 - V_1)}$ (۴)

کار انجام شده در تحولات برگشت پذیر (ایزوترم) همیشه بزرگتر از تحول‌های برگشت ناپذیر می باشد که این موضوع به صورت زیر اثبات می‌شود:

رابطه‌ی مربوط به کار برگشت‌پذیر را بر کار غیر برگشت‌پذیر تقسیم می‌کنیم:

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{nRTLn\frac{V_2}{V_1}}{P_2(V_2 - V_1)} \qquad (5)$$

چون گاز ایده آل است لذا $P_2 = \frac{nRT}{V_2}$ که با قرار دادن این مقدار در رابطهٔ ۵، خواهیم داشت:

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{Ln(\frac{V_2}{V_1})}{(1 - \frac{V_1}{V_2})} \qquad (6)$$

اگر مقدار $x = \frac{V_2}{V_1}$ در نظر گرفته شود، با جایگذاری مقدار $\frac{V_2}{V_1}$ با x در معادلهٔ ۶ می‌توان نوشت:

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{Ln\,x}{(\frac{x-1}{x})} \qquad (7)$$

طبق سری موجود برای تابع $Ln\,x$ می‌توان نوشت:

$$Lnx = (\frac{x-1}{x}) + \frac{1}{2}(\frac{x-1}{x})^2 + \frac{1}{3}(\frac{x-1}{x})^3 + \ldots.$$

با جایگذاری در معادلهٔ ۷، دو عبارت اول $\frac{(X-1)}{X}$ با یکدیگر ساده شده و عدد ۱ به همراه تعدادی عبارت دیگر نتیجه می‌شود، بنابراین می‌توان نوشت: $\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} > 1$ در نتیجه همواره کار در تحول‌های برگشت پذیر بزرگتر از تحول‌های برگشت‌ناپذیر است.

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{(\frac{x-1}{x}) + \frac{1}{2}(\frac{x-1}{x})^2 + \cdots}{(\frac{x-1}{x})} = 1 + \frac{1}{2}(\frac{x-1}{x}) + \cdots$$

Standard Expanssion of Maclaurin's series

- $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$
- $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} + \cdots$
- $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots$
- $\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \cdots$
- $ln\frac{(1+x)}{(1-x)} = 2x + \frac{2}{3}x^3 + \frac{2}{5}x^5 + \cdots$
- $sinx = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \cdots$
- $cosx = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots$
- $tanx = x + \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} + \frac{17x^7}{315} + \frac{62x^9}{2835} + \cdots$

تعریف حالت تعادل :

یک سیستم وقتی در حال تعادل است که در مقیاس ماکروسکوپی در حالت سیستم تغییری ایجاد نشود (در مقیاس میکروسکوپی می تواند تحول ایجاد شود.)

بطور کلی خواص پارامترهای ترمودینامیکی دو نوعند :

1- خواص کیفی (پارامترهای کیفی) یا متمرکز intensive

پارامترهایی که تابع مقدار سیستم نیستند و گاهاً به آنها خواص شدتی نیز می گویند. مانند دما، فشار و ...

2- خواص کمی یا مقداری (پارامترهای کمی) extensive

پارامترهایی هستند که تابع مقدار سیستم می باشند. مانند گرما، حجم ، آنتالپی، انتروپی و ...

فیلمی از قانون صفرم ترمو دینامیک

- **https://youtu.be/S2hsaTO0bO8**