

# فصل اول

مقدمه، تعاریف و مفاهیم اساسی

## مقدمه

✚ ترمودینامیک را می‌توان علم انرژی نامید که در آن تبدیل انواع انرژی به یکدیگر و ارتباط بین خواص وابسته به انرژی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

✚ ترمودینامیک از لغات یونانی ترمو به معنی گرما و دینامیک به معنی قدرت گرفته شده است و در آن مباحث تبدیل گرما به کار و تمامی جنبه‌های انرژی و تبدیلات انرژی از قبیل تولید قدرت، تبرید و روابط بین خواص مواد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ✚ تجزیه و تحلیل خواص ترمودینامیکی و روابط انرژی:

- **ترمودینامیک کلاسیک** ← مطالعه ترمودینامیک بر پایه اندازه‌گیری‌های ماکروسکوپی: عدم نیاز به اطلاع از رفتار انفرادی ذرات سازنده ماده و اثرات متقابل آنها بر یکدیگر: فرض ماده بصورت پیوسته، همگن و بدون منافذ میکروسکوپی
- **ترمودینامیک آماری** ← مطالعه ترمودینامیک بر پایه دیدگاه میکروسکوپی؛ مطالعه بر مبنای میانگین رفتار گروه‌های بزرگ ذرات منفرد

## اصل پایستاری انرژی:

انرژی در ضمن برهم کنش، می‌تواند از شکلی به شکل دیگر تبدیل شود اما مقدار کل آن ثابت می‌ماند. بنابراین انرژی نمی‌تواند خلق یا نابود شود.



✘ در این درس، مباحث تنها از دیدگاه **ترمودینامیک کلاسیک** مورد بررسی قرار خواهند گرفت که بر مشاهدات تجربی استوار بوده و قابل اثبات ریاضی نیستند.

# واحدهای اصلی اندازه گیری

کمیت‌های فیزیکی با ابعاد مشخص می‌گردند؛ ابعاد اصلی شامل طول، جرم، زمان، دما، شدت جریان الکتریکی، شدت نور و مقدار ماده می‌باشد.

EU	SI	نشان	ابعاد
فوت (ft)	متر (m)	l	طول
پوند جرمی (lb <sub>m</sub> )	کیلوگرم (kg)	m	جرم
ثانیه (s)	ثانیه (s)	t	زمان
فارنهایت (°F)	سلسیوس (°C)	T	دما
رانکین (°R)	کلوین (K)		
آمپر (A)	آمپر (A)	I	شدت جریان الکتریکی
کاندلا (cd)	کاندلا (cd)	I <sub>v</sub>	شدت نور
مول (mol)	مول (mol)	n	مقدار ماده

ابعادی مانند سرعت، انرژی و حجم که براساس ابعاد اصلی بیان می‌شوند، ابعاد ثانویه یا فرعی گفته می‌شوند.

# واحدهای فرعی اندازه گیری - نیرو

طبق قانون دوم نیوتن نیرو معادل حاصلضرب جرم در شتاب می باشد:

$$F = ma$$

در SI واحد نیرو نیوتن (N) است؛ یک نیوتن معادل نیرویی است که به جرم یک کیلوگرم شتابی با آهنگ ۱ متر بر

مجدور ثانیه می دهد ( $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$ ) ← معادل وزنی ۱ سیب کوچک

در سیستم واحدهای انگلیسی نیرو به عنوان یک کمیت مستقل تعریف می شود:

یک پوند نیرو ( $\text{lb}_f$ ) معادل نیرویی است که یک پوند جرمی را به اندازه ۳۲,۱۷۴ فوت بر ثانیه شتاب

دهد ( $1 \text{ lb}_f = 32.174 \text{ lb}_m \cdot \frac{\text{ft}}{\text{s}^2}$ ) ← معادل وزنی ۴ سیب

دقت کنید هنگامی که معادله ای شامل هر دو واحد ( $\text{lb}_m$ ) و ( $\text{lb}_f$ ) باشد، ثابت بعدی  $g_c$  باید در معادله فوق وارد شود:

$$F = \frac{1}{g_c} ma$$

$$(\text{lb}_f) = \frac{1}{g_c} \times 1(\text{lb}_m) \times 32.174 \left( \frac{\text{ft}}{\text{s}^2} \right) \rightarrow g_c = 32.174 \frac{\text{lb}_m \cdot \text{ft}}{\text{lb}_f \cdot \text{s}^2}$$

# واحدهای فرعی اندازه گیری - فشار

فشار معادل نیروی نرمال اعمال شده بر واحد سطح تعریف می شود:

$$P = \frac{F_N}{A}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

✓ واحد فشار در سیستم متریک پاسکال (Pa) است:

$$1 \text{ psi} = 1 \frac{\text{lbf}}{\text{in}^2}$$

✓ واحد فشار در سیستم انگلیسی psi است:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{\rho Vg}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh$$

برای یک ستون عمودی از یک سیال معین تحت تأثیر جاذبه:

فشار هوا: نیرویی که وزن مولکول های جو بر اجسام وارد می کنند؛ یک اتمسفر فشار متوسط جو در سطح دریا برابر است

با:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 14.696 \text{ psi} = 760 \text{ mmHg} = 10.33 \text{ mH}_2\text{O}$$

## فشار خلأ

- به فشار کمتر از فشار اتمسفر اطلاق می گردد.
- $P_{vac}$

## فشار پیمانه ای

- اختلاف فشار بین فشار مطلق و فشار اتمسفر محلی می باشد.
- $P_{gauge}$

## فشار مطلق

- فشار واقعی در هر مکان که نسبت به خلأ مطلق (یعنی فشار صفر) اندازه گیری می شود.
- $P_{abs}$

فشارهای مطلق، پیمانه‌ای و خلأ همگی کمیت‌های مثبت با روابط زیر می‌باشند:

$$P_{gauge} = P_{abs} - P_{atm}$$

$$P_{vac} = P_{atm} - P_{abs}$$

برای فشارهای بیشتر از  $P_{atm}$

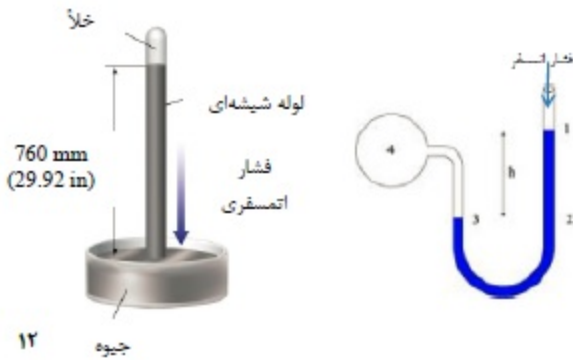
برای فشارهای کمتر از  $P_{atm}$

### بارومتر

- وسیله ای برای اندازه گیری فشار هوا
- براساس ارتفاع مایع در ستون می توان فشار هوا را محاسبه کرد.

### مانومتر

- وسیله ای U شکل برای اندازه گیری فشار نسبی
- $P_{gauge} = \rho gh$
- $P_2 = P_3 = P_4 = \rho gh + P_1$



# واحدهای فرعی اندازه گیری - کار

کار شکلی از انرژی است و زمانی انجام می شود که نیرویی در فاصله ای عمل کند، کار بصورت نیرو ضربدر فاصله تعریف می شود:

$$dW = F_{ext} dl$$

✓ نیروی که در راستای جابجایی باشد کار انجام می دهد.  $1J = 1 N.m$

✓ واحد کار در سیستم متریک ژول است

✓ واحد کتر در سیستم انگلیسی  $lb \cdot ft$  است.

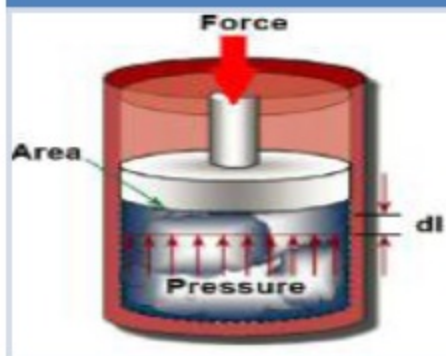
✓ کار انبساط و تراکم، کار فنر، کار گرانشی، کار محوری و کار الکتریکی از انواع کار هستند.

✗ هرگاه نیرو و جابجایی در یک جهت باشند کار انجام شده مثبت و هرگاه در مخالف جهت باشند کار انجام شده منفی است.

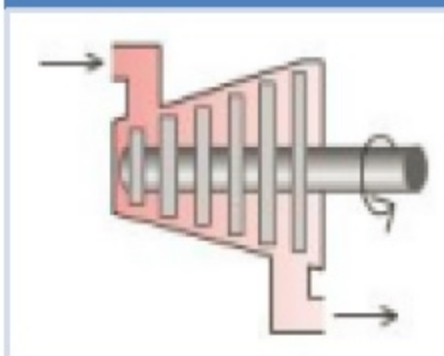
کار الکتریکی	کار فنر	کار محوری	کار انبساط و تراکم (حرکت مرزی) تعادلی
کار مربوط به جریان الکتریسیته	کار فنر در اثر کشیدگی یا فشردگی	کار محور دورانی	برای یک تغییر در حال تعادل
$W_{\text{الکتریکی}} = VI\Delta t$	$F_{\text{فنر}} = kx \rightarrow W_{\text{فنر}} = \frac{kx^2}{2}$	$F_{\text{محوری}} = \frac{\tau}{r} \rightarrow W_{\text{فنر}} = 2\pi nr$	$dW = -PdV \rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$



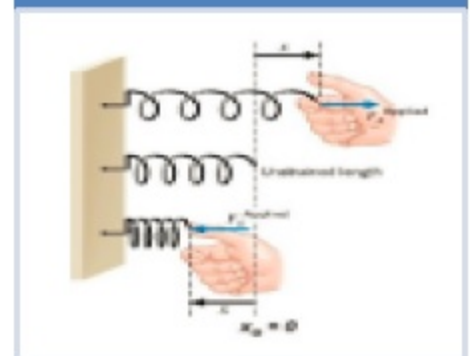
### کار انبساط و تراکم تعادلی



### کار محوری



### کار فنر



✓ برای یک تغییر در حال تعادل در کار انبساط و تراکم تعادلی:

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{F}{A} \rightarrow F = PA \\ V = Al \rightarrow dl = \frac{dV}{A} \end{array} \right.$$

$$\rightarrow dW = PA \frac{dV}{A} \rightarrow dW = -PdV \rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

# واحدهای فرعی اندازه گیری - انرژی

کلمه انرژی از کلمه یونانی به معنی انجام کار گرفته شده است. انرژی می تواند درون سیستم ذخیره شود (مانند انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل، انرژی داخلی) یا از سیستمی به سیستم دیگر منتقل شود (انرژی های در حال گذر به شکل کار و گرما). شکل های مختلف انرژی عبارتند از: گرمایی، مکانیکی، جنبشی، پتانسیل، الکتریکی، مغناطیسی، شیمیایی، هسته ای. انرژی کل هر سیستم در غیاب اثرات مغناطیسی، الکتریکی و کشش سطحی از انرژی جنبشی، پتانسیل و داخلی تشکیل شده است.

بایستی توجه داشت **علم ترمودینامیک** اطلاعاتی در مورد مقدار مطلق انرژی نمی دهد بلکه فقط با تغییرات آن سر و کار دارد.

✓ واحد انرژی در سیستم متریک ژول یا نیوتن متر است.

✓ واحد انرژی در سیستم انگلیسی  $lb \cdot ft$  است.

## شکل های مختلف انرژی:

- **ماکروسکوپیکی**: در ارتباط با چارچوب مرجع خارجی است (انرژی جنبشی و پتانسیل).
- **میکروسکوپیکی**: مربوط به ساختار و درجه فعالیت مولکولی می باشد. مجموع تمام شکل های میکروسکوپی انرژی، انرژی داخلی سیستم است.

## انرژی پتانسیل

- انرژی که یک جسم در میدان جاذبه به سبب ارتفاعش دارد
- انرژی پتانسیل (PE) می نامند.

$$E_P = mgz \text{ و در سیستم انگلیسی } E_P = \frac{mgz}{g_c}$$

- $g$  شتاب ثقل و  $z$  ارتفاع مرکز ثقل سیستم نسبت به صفحه مرجع انتخابی است.

## انرژی جنبشی

- انرژی که یک جسم به دلیل حرکت نسبت به یک دستگاه مختصات مرجع کسب نماید انرژی جنبشی (KE) می نامند.

$$E_K = \frac{mu^2}{2} \text{ و در سیستم انگلیسی } E_K = \frac{mu^2}{2g_c}$$

- $u$  سرعت نسبت به یک چارچوب مرجع است.

انرژی جنبشی:

$$dW = fdl \rightarrow dW = madl \rightarrow dW = m \frac{du}{dt} dl = m \frac{dl}{dt} du \rightarrow dW = mudu$$
$$dW = mudu \rightarrow W = \int_{u_1}^{u_2} mudu = \frac{mu_2^2}{2} - \frac{mu_1^2}{2}$$

انرژی پتانسیل:

$$dW = Fdl \rightarrow dW = mgdl \rightarrow dW = \int_{z_1}^{z_2} mgdl = mgz_2 - mgz_1$$

# واحد‌های فرعی اندازه‌گیری - کرما

بر اساس تجربه هرگاه جسم گرم با یک جسم سرد در تماس قرار گیرد، جسم گرم سردتر شده و جسم سرد گرمتر می‌شود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که چیزی از جسم گرم به جسم سرد منتقل می‌شود که به آن گرما می‌گوییم. آزمایشات ژول نشان داد که گرما همجنس کار و انرژی است. جزیف بلاک نیز بدرستی تمایز بین گرما و دما را نشان داد.

- گرما از دمای بالا به دمای پایین جریان می‌یابد. ( $\Delta T$  نیروی محرکه انتقال گرما)
- گرما مانند کار، انرژی در حال گذر از جسمی به جسم دیگر است.
- گرما داخل جسم ذخیره نمی‌شود.

واحد گرما در سیستم متریک ژول یا نیوتن متر و نیز کالری است.  
واحد گرما در سیستم انگلیسی  $\text{lb}_f \cdot \text{ft}$  و نیز BTU (British Thermal Unit) است.

# واحد های فرعی اندازه گیری - دما

دما معیاری برای اندازه گیری گرمی یا سردی است.

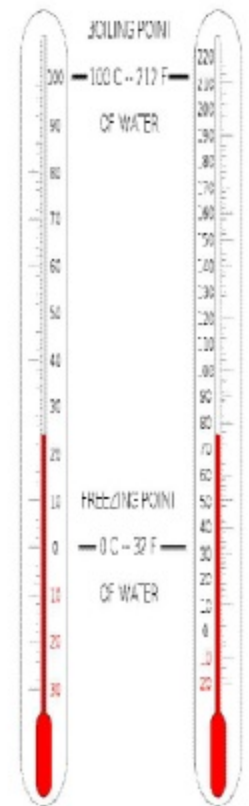
## قانون صفرم ترمودینامیک (اصل همدمايي):

اگر دو جسم یا جسم سومى در تعادل گرمایی باشند، آنگاه آن دو جسم یا یکدیگر در تعادل گرمایی هستند. لازم به ذکر است تساوی دمایی تنها لازمه تعادل گرمایی می باشد. اگر جسم سوم را دماسنج در نظر بگیریم، دو جسم در تعادل گرمایی هستند هرگاه دارای دو دمای خوانده شده یکسان باشند حتی اگر با هم در تماس نباشند.

✚ قانون صفرم ترمودینامیک به عنوان مبنایی برای صحت اندازه گیری دما یکار می رود.

✚ دماسنج ها معمولاً براساس اصل انبساط سیالات در اثر گرما ساخته می شوند. حالت های مرجع ساده برای ساخت دماسنج ها نقطه جوش و انجماد آب است. نقطه یخ ( $0^{\circ}\text{C}$ ) مخلوط یخ و آب در فشار  $1\text{ atm}$  و نقطه بخار آب ( $100^{\circ}\text{C}$ ) مخلوط آب مایع و بخار آب در فشار  $1\text{ atm}$  است.

✚ پایین ترین دما در مقیاس کلونین  $0\text{ K}$  است. دانشمندان در سال  $1989$  با استفاده از روش های خاص تبرید توانستند به دمای  $0.000000002\text{ K}$  برسند.



CENTIGRADE

FAHRENHEIT

## مقیاس دمای فارنهایت ( $^{\circ}\text{F}$ )

- دمای  $^{\circ}\text{F}$  ۲۲- نقطه انجماد آب در فشار استاندارد
- دمای  $^{\circ}\text{F}$  ۲۱۲- نقطه جوش آب در فشار استاندارد

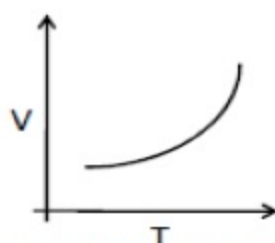
## مقیاس دمای سلسیوس ( $^{\circ}\text{C}$ )

- دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۰- نقطه انجماد آب در فشار استاندارد
- دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۰۰- نقطه جوش آب در فشار استاندارد

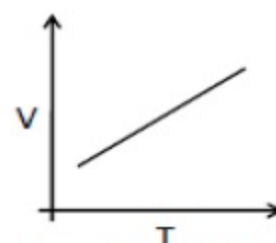
✓ مقیاس‌های سلسیوس و فارنهایت، مقیاس‌های دو نقطه‌ای می‌باشند.

✓ مقیاس دمای ترمودینامیکی مقیاس دمای مستقل از خواص ماده می‌باشد.

✓ لازم به ذکر است بهترین سیال برای دماسنجی سیالی است که تغییرات حجم با دما کاملاً خطی باشد.



تغییرات حجم سیال با دمای خطی نیست.  
سیال نامناسب برای دماسنجی، مثل آب



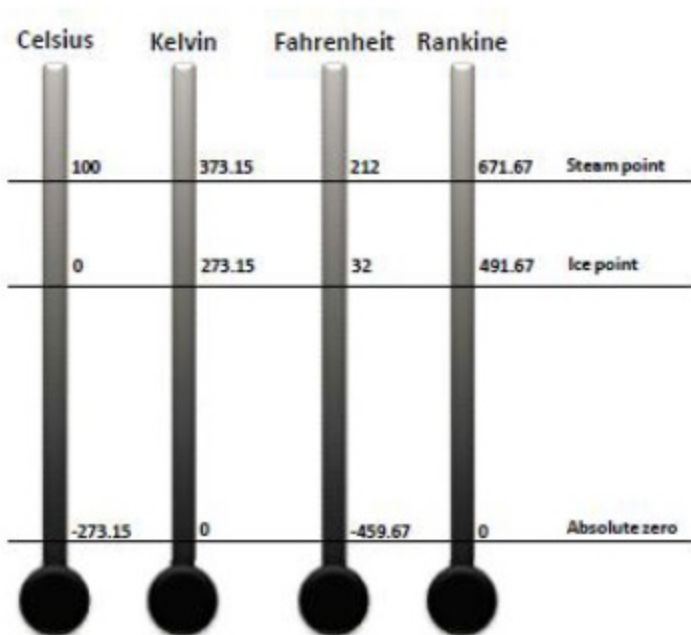
حجم سیال با دما خطی تغییر می‌کند.  
سیال مناسب برای دماسنجی، مثل جیوه

## دمای مطلق:

✓ در مقیاس کلونین (K) و رانکین (R) از گاز ایده‌آل به عنوان سیال دماسنجی استفاده می‌شود.

✓ صفر مطلق برابر ۲۷۳/۱۵- در مقیاس کلونین و ۴۵۹/۶۷- در مقیاس رانکین است.

✓ در محاسبات ترمودینامیکی از دمای مطلق استفاده می‌کنیم.



$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(\text{R}) - 459.67$$

$$\Delta T(^{\circ}\text{F}) = 1.8 \times \Delta T(^{\circ}\text{C})$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1.8 \times T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

# تعریف سیستم



**سیستم:** مقداری از ماده یا ناحیه‌ای از فضا است که برای مطالعه انتخاب می‌شود.

**محیط:** ناحیه‌ای که در خارج از سیستم قرار می‌گیرد محیط نامیده می‌شود.

**مرز:** سطح حقیقی یا مجازی که سیستم را از محیط جدا می‌کند. مرز سیستم می‌تواند ثابت یا متحرک باشد. به زبان ریاضی، مرز دارای ضخامت صفر می‌باشد، از این رو نه جرمی دارد و نه حجمی در فضا اشغال می‌کند.

**سیستم بسته (جرم کنترل):** سیستمی که شامل مقدار ثابتی از جرم می‌باشد و هیچ جرمی نمی‌تواند از مرز آن عبور کند اما انرژی (به صورت گرما و کار) می‌تواند از مرز عبور کند. همچنین حجم سیستم بسته لازم نیست ثابت بماند. حتی ممکن است ترکیب شیمیایی ماده داخل مرز نیز تغییر نماید. مثال: یادکنک بسته، سیستم سیلندر- پیستون.

**سیستم باز (حجم کنترل):** سیستمی که می‌تواند هم جرم و هم انرژی با محیط تبادل کند. مرز حجم کنترل، سطح کنترل نام دارد. مثال: وسایلی که با جریان سر و کار دارد مانند کمپرسور، توربین، نازل یا آبگرمکن.

**سیستم ایزوله (منزوی):** سیستمی که نمی‌تواند جرم و انرژی با محیط مبادا کند سیستم منزوی است. مثال: فلاسک چای.

**✘ روابط ترمودینامیکی سیستم‌های باز و بسته متفاوت می‌باشند بنابراین قبل از شروع تحلیل بایستی نوع سیستم را مشخص نمود.**



# خواص سیستم

خاصیت (property): هر یک از مشخصات سیستم را خاصیت می‌گویند. برخی از خواص مشهور سیستم عبارتند از فشار (P)، دما (T)، حجم (V)، جرم (m). بایستی توجه داشت تمام خواص مستقل از یکدیگر نیستند.

❖ خواص شدتی یا متمرکز (Intensive properties): خواصی که مستقل از مقدار ماده موجود در سیستم هستند. مثال: دما، فشار، چگالی، حجم ویژه. سیستم را به دو قسمت مساوی تقسیم می‌کنیم؛ در این حالت مقدار خواص شدتی در هر دو قسمت بدون تغییر است.

❖ خواص مقداری یا غیر متمرکز (Extensive properties): خواصی که به مقدار ماده موجود در سیستم وابسته هستند. مثال: جرم، حجم و انرژی. سیستم را به دو قسمت مساوی تقسیم می‌کنیم؛ در این حالت مقدار خواص مقداری در هر قسمت نصف مقدار خواص سیستم اولیه است.

خواص  
سیستم

✘ برای تبدیل یک خاصیت مقداری به یک خاصیت شدتی کافی است مقادیر آن را به واحد جرم محاسبه کنیم (بر جرم کل سیستم تقسیم کنیم) که به آن اصطلاحاً خواص ویژه می‌گوییم و با حروف کوچک نشان می‌دهیم.

مثال: حجم و جرم خاصیت مقداری می‌باشند ولی حاصل تقسیم آن دو معادل حجم ویژه (v) که معکوس چگالی است یک خاصیت شدتی است.

# حالت و تعادل سیستم



حالت ۲



حالت ۱

حالت (state): وضعیت و شرایط سیستم به شکلی که با خواصش تعریف شود. هرگاه هیچ تغییری در سیستم صورت نگیرد، می‌توان تمام خواص سیستم را اندازه‌گیری یا محاسبه کرد که مجموع این خواص، حالت سیستم را مشخص می‌کند. به عبارتی در یک حالت مشخص تمامی خواص سیستم مقادیر ثابتی است.

تعادل (Equilibrium): در یک حالت تعادل هیچ نیروی موازنه نشده‌ای در سیستم وجود ندارد.

✓ تعادل گرمایی: دما در تمام نقاط سیستم یکنواخت است.

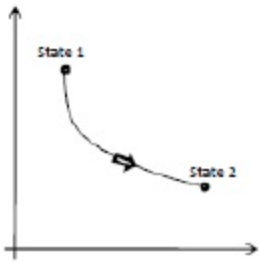
✓ تعادل مکانیکی: فشار در هیچ نقطه‌ای داخل سیستم با زمان تغییر نمی‌کند.

✓ تعادل فازی: انتقال ماده بین فازها صورت نمی‌گیرد.

✓ تعادل شیمیایی: ترکیب شیمیایی سیستم در طول زمان تغییر نمی‌کند (عدم وجود واکنش).

✚ سیستم در تعادل ترمودینامیکی نیست مگر اینکه تمام انواع تعادل مربوطه را دارا باشد.

# فرآیند و چرخه



فرآیند (Process): هرگونه تغییر سیستم از یک حالت تعادلی به حالت تعادلی دیگر، فرآیند است.

مسیر: مجموعه حالت‌هایی که سیستم در ضمن انجام یک فرآیند از آنها می‌گذرد، مسیر فرآیند نام دارد.

فرآیند شبه تعادلی (Quasi-Equilibrium): هرگاه فرآیند طوری انجام شود که همواره سیستم به مقدار بینهایت کوچک از حالت تعادل انحراف داشته باشد. یعنی فرآیند بقدری آهسته است که طی آن تغییر خواص در یک قسمت سیستم از تغییر خواص در قسمت دیگر سریع‌تر نیست.

- ❖ فرآیند چرخه‌ای (Cyclic): هرگاه حالت ابتدایی و نهایی یک فرآیند یکسان باشد.
- ❖ فرآیند بی دررو (Adiabatic): فرآیندی است که در طی آن هیچ گرمایی از مرزهای سیستم عبور نکند.
- ❖ فرآیند هم‌دما (Isothermal): فرآیندی است که در طی آن دمای سیستم ثابت می‌ماند.
- ❖ فرآیند هم فشار (Isobar): فرآیندی است که در طی آن فشار سیستم ثابت می‌ماند.
- ❖ فرآیند هم حجم: فرآیندی است که در طی آن حجم سیستم ثابت می‌ماند.

انواع فرآیندها

# گاز ایده آل (کامل)

گاز ایده آل به عنوان گازی در نظر گرفته می شود که در آن:

✓ از نیروی جاذبه و دافعه بین مولکولی صرفنظر شود.

✓ حجم اشغال شده توسط خود مولکول های گاز ناچیز باشد.

معادله حالت گاز ایده آل: معادله ای که فشار، دما و حجم مخصوص ماده ای را به هم ارتباط دهد معادله حالت است. معادله حالت گاز ایده آل ساده ترین و مشهورترین معادله حالت گازهاست.

$PV = nRT$		قانون Boyle: $P \propto \frac{1}{V} (T = cte)$	P, فشار مطلق	T, دمای مطلق
$Pv = RT$	←	قانون Charles: $V \propto T (P = cte)$	n, تعداد مولها	V, حجم کل گاز
$R = \frac{P_{sc}V_{sc}}{n_{sc}T_{sc}} = 8.314 \frac{J}{mol.K}$		قانون Avogadro: $V \propto n (P, T = cte)$	v, حجم ویژه	R, ثابت گازها

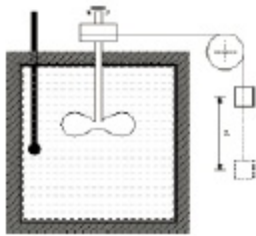
کلیه گازها در دمای بالا و فشار پایین، رفتار گاز ایده آل از خود نشان می دهند.  
(دمای بالا و فشار پایین نسبت به دما و فشار بحرانی هر گاز سنجیده می شود).

# فصل دوم

قانون اول ترمودینامیک

# انرژی داخلی

مجموع انرژی‌های میکروسکوپی یک سیستم را انرژی داخلی می‌گویند و با نماد  $U$  نشان می‌دهند.



- ۱- انرژی جنبشی انتقالی
- ۲- انرژی جنبشی دورانی
- ۳- انرژی جنبشی نوسانی

۱- انرژی جنبشی مولکول‌ها:

۲- انرژی مربوط به نیروهای بین مولکولی  
(موقع تغییر فاز ظاهر می‌شود)

۳- انرژی مربوط به پیوندهای اتمی (موقع  
انجام واکنش‌های شیمیایی ظاهر می‌شود)

۴- انرژی مربوط به ذرات داخل اتم (موقع  
انجام واکنش‌های هسته‌ای ظاهر می‌شود)

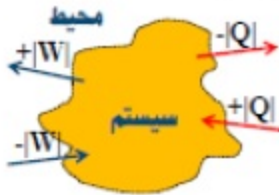
انواع انرژی داخلی

زول نشان داد که در یک ظرف عایق، کار محوری باعث افزایش دمای آب می‌شود. پس نتیجه گرفت که انرژی باید به شکلی دیگر در داخل ماده ذخیره شود. با برداشتن عایق این انرژی به شکل گرما درآمده و به محیط منتقل می‌شود و آب به حالت اول برمی‌گردد.

# قانون اول ترمودینامیک

اصل پایستاری انرژی: اگرچه انرژی به شکل‌های مختلفی درمی‌آید، کمیت کلی انرژی ثابت است. انرژی هنگامی که در شکلی ناپدید می‌شود همزمان در شکل دیگری ظاهر می‌شود. یعنی در برهم‌کنش بین سیستم و اطرافش، مقدار انرژی که سیستم دریافت می‌کند، دقیقاً برابر است با مقدار انرژی که اطراف سیستم از دست می‌دهد. مجموع انرژی سیستم و محیط مقدار ثابتی است.

انرژی نه می‌تواند خلق شود و نه نابود می‌شود، بلکه فقط می‌تواند تغییر شکل دهد.



قرارداد: مقدار عددی گرما وقتی از محیط به سیستم انتقال می‌یابد مثبت است. مقدار عددی کار وقتی که سیستم کار انجام می‌دهد، مثبت است.

• تغییرات انرژی سیستم + تغییرات انرژی محیط

$$\text{تغییرات انرژی محیط} = Q - W$$

$$\text{تغییرات انرژی سیستم} = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P$$

$$Q - W = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P$$

$$Q - W = \Delta U + \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(z_2 - z_1)$$

# قانون اول ترمودینامیک - حالات خاص سیستم بسته

برای یک سیستم بسته ساکن عایق (آدیاباتیک):

$$-W = \Delta U$$

برای یک سیستم بسته ساکن ایزوله:

$$\Delta U = 0$$

برای یک سیستم بسته ساکن که تغییر ارتفاع و

حرکت نداشته باشد:

$$Q - W = \Delta U$$

$$\delta Q - \delta W = dU$$

مثال: در یک اتاق که دیوارهای آن عایق بندی شده است، شمع روشنی قرار دارد. در مورد تغییرات انرژی داخلی اتاق در اثر سوختن شمع نظر دهید.



$$Q - W = \Delta U$$

$$W = 0$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = 0 \rightarrow U = \text{constant}$$



# آنتالپی

هرگاه به ازای تغییر بسیار جزئی فشار، مرز سیستم حرکت می کند:

قانون اول ترمودینامیک  $\Delta U = Q - W \rightarrow Q = U_2 - U_1 + W$

کار مرز متحرک  $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \xrightarrow{P=cte} W = PV_2 - PV_1$

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1$$

$$H = U + PV \quad \text{آنتالپی}$$

❖ از آنجا که U، T و V تابع حالت هستند پس H نیز تابع حالت است.

مثال: تغییر انرژی داخلی و آنتالپی را برای یک کیلوگرم آب که در دمای ثابت ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۰۱٫۳۳ کیلوپاسکال تیخیر می شود را حساب کنید. حجم ویژه آب و بخار آب به ترتیب ۰٫۰۰۱۰۴ و ۱٫۶۷۳ متر مکعب بر کیلوگرم است و مقدار ۲۲۵۶٫۹ کیلوژول گرما برای این تغییر لازم است.

$$m = 1 \text{ kg}$$

$$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P = 101.33 \text{ kPa} = 10133 \text{ Pa}$$

$$v_{\text{water}} = 0.00104 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$v_{\text{steam}} = 1.673 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$Q = 2256.9 \text{ kJ}$$

$$U = ?$$

$$H = ?$$



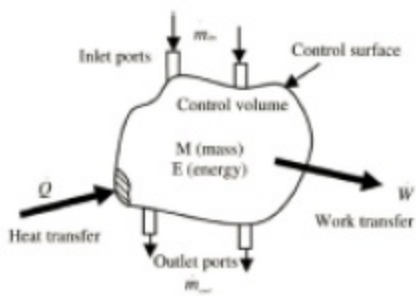
در فشار و دمای ثابت متنسب می شود و کار انجام می دهد.

$$W = P\Delta V = 101.33 \times (1.673 - 0.00104) = 169.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q - W = 2256.9 - 169.4 = 2087.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + W = Q = 2256.9 \text{ kJ}$$



# قانون اول ترمودینامیک - سیستم باز

- ✓ اصل بقای جرم
- ✓ اصل بقای انرژی

برای یک سیستم باز (control volume) باید ۲ اصل برقرار باشد:

اصل بقای جرم برای یک سیستم باز:

$$\sum m_{in} - \sum m_{out} = \Delta m_{CV}$$

$$\sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{out} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{CV}$$

$\dot{m}$  = دبی جرمی جریان

$$\left\{ \text{تغییر خالص جرم سیستم} \right\} = \left\{ \text{کل جرم خروجی از سیستم} \right\} - \left\{ \text{کل جرم ورودی به سیستم} \right\}$$

اصل بقای انرژی (قانون اول) برای یک سیستم باز:

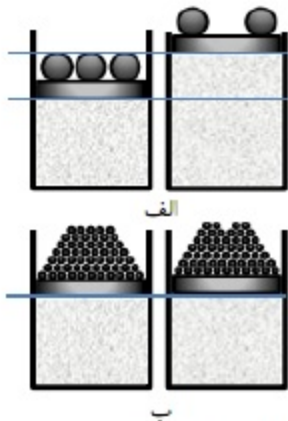
$$\left\{ \text{تغییر خالص انرژی سیستم} \right\} = \left\{ \text{کل گرما و کار عبوری از مرز سیستم} \right\} + \left\{ \text{کل انرژی ورودی به سیستم توسط جرم} \right\} - \left\{ \text{کل انرژی خروجی از سیستم توسط جرم} \right\}$$

$$Q - W + \sum E_{in} - \sum E_{out} = \Delta E_{CV}$$

$$\dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{E}_{in} - \sum \dot{E}_{out} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_{CV}$$

$\dot{E}$  = دبی انرژی جریان

# فرآیندهای برگشت پذیر



فرآیند برگشت پذیر، فرآیندی است که بدون برجای گذاشتن هیچ اثری بر روی اطراف می تواند معکوس شود یا بعبارت دیگر، فرآیندی است که بتوان جهتش را در هر نقطه ای بوسیله یک تغییر بسیار جزئی در شرایط خارجی معکوس نمود. یک پیستون و سیلندر بدون اصطکاک را در نظر بگیرید که از اثرات جاذبه بر گاز داخل سیلندر و همچنین انتقال گرما چشم پوشی شود.

الف) با برداشتن وزنه های بزرگ، پیستون از حال تعادل خارج شده و به بالا شتاب می گیرد و تا زمانی که به حالت تعادل جدید برسد نوسان خواهد داشت. وقتی فرآیند آغاز می شود هیچ تغییر کوچکی نمی تواند جهت فرآیند را معکوس کند پی فرآیند برگشت ناپذیر است. ب) تصور کنید با برداشتن وزنه های بسیار کوچک یکی پس از دیگری همان مسیر قبلی طی شود. در این صورت می توان فرض کرد که با برداشتن هر وزنه کوچک نوسانی صورت نمی گیرد و با گذاردن همان وزنه جهت فرآیند معکوس می شود، پس فرآیند برگشت پذیر است.

**✘ بطور کلی یک فرآیند زمانی برگشت پذیر است که نیروی خالصی که آن را به حرکت درمی آورد به مقدار بسیار جزئی باشد.**

گرما وقتی به شکل برگشت پذیر انتقال می یابد که از یک جسم با دمای  $T$  به جسمی با دمای  $T+dT$  انتقال یابد.

رابطه تراکم و اتبساط یک سیال (کار مرز متحرک) زمانی درست است که یک فرآیند برگشت پذیر انجام شود.  $W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$

فرآیند برگشت پذیر یک فرآیند ایده آل است که عملاً هیچگاه مشاهده نمی شود ولی چون آنالیز ترمودینامیکی فرآیندهای برگشت پذیر در ترمودینامیک قابل بحث و ارزیابی است، لذا محاسبه کار برای فرآیندهای برگشت پذیر انجام می شود و توسط راندمان به کار غیر برگشت پذیر مرتبط می شود. عواملی که باعث غیر برگشت پذیری می شوند، عبارتند از: اصطکاک، افزایش حجم ناگهانی، اختلاط دو سیال غیر هم نوع، واکنش شیمیایی.

# فرآیندهای حجم ثابت و فشار ثابت

u: انرژی داخلی به ازای هر مول  
n: تعداد مول

$$\begin{cases} dU = \delta Q - \delta W \\ d(nu) = \delta Q - \delta W \end{cases}$$

قانون اول ترمودینامیک

$$\begin{aligned} \delta W &= PdV = Pd(nv) \\ d(nu) &= \delta Q - Pd(nv) \end{aligned}$$

اگر سیستم یک فرآیند برگشت پذیر انجام دهد:

برای فرآیند حجم ثابت:

$$d(nu) = \delta Q - Pd(nv) \rightarrow \delta Q = d(nu) \rightarrow$$

$$Q = n\Delta u$$

برای فرآیند فشار ثابت:

$$d(nu) = \delta Q - Pd(nv) \rightarrow \delta Q = d(nu) + Pd(nv)$$

$$nh = nu + P(nv) \xrightarrow{P=cte} d(nh) = d(nu) + Pd(nv)$$

$$Q = n\Delta h$$

# ظرفیت گرمایی (گرمای ویژه)

$$C = \frac{\delta Q}{n \cdot dT}$$

ظرفیت گرمایی: انرژی مورد نیاز برای بالا بردن دمای یک مول ماده به اندازه یک درجه.

$C_p$  همواره از  $C_v$  بزرگتر است، زیرا انرژی مورد نیاز برای انبساط در فشار ثابت نیز باید تامین شود.  $C_p > C_v$

$$\left. \begin{aligned} C_v &= \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v && \text{ظرفیت حرارتی در حجم ثابت} \\ C_p &= \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p && \text{ظرفیت حرارتی در فشار ثابت} \end{aligned} \right\} \text{ظرفیت گرمایی}$$

با توجه به اینکه انرژی داخلی، ظرفیت گرمایی و دما همه توابع حالت هستند، پس این رابطه برای تمامی فرآیندهایی که حجم اولیه با حجم نهایی یکی باشد صادق است، هر چند مسیر طی شده حجم ثابت نباشد! این رابطه هم برای فرآیند برگشت پذیر و هم برگشت ناپذیر صادق است.

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \text{برای یک فرآیند حجم ثابت:}$$

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{برای یک فرآیند فشار ثابت}$$

ظرفیت گرمایی در حالت کلی تابعی از دما و فشار است ولی تابعیت فشار آن بسیار ناچیز است.

نحوه محاسبه  $\Delta u$  و  $\Delta h$  از روی ظرفیت گرمایی:

(۱) استفاده از معادلات دقیق تجربی ظرفیت گرما برحسب دما

(۲) استفاده از جداول  $u$  و  $h$  براساس معادلات دقیق ظرفیت گرمایی

(۳) استفاده از مقادیر میانگین در محدوده های دمای مورد نظر

(۴) استفاده از ظرفیت گرمایی اولیه با فرض عدم تغییر با دما

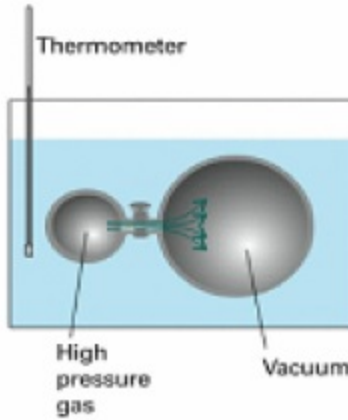
برای یک فرآیند برگشت پذیر حجم ثابت:

$$Q = n \Delta u = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

برای یک فرآیند برگشت پذیر فشار ثابت:

$$Q = n \Delta h = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

# ظرفیت گرمایی



ژول نشان داد که با انبساط یک گاز در خلاء یعنی با تغییر حجم و فشار گاز، نه کاری انجام می شود و نه گرمایی منتقل می شود. پس طبق قانون اول، تغییرات انرژی داخلی صفر است؛ پس انرژی داخلی گاز کامل، فقط تابع دماست.

برای گاز ایده آل انرژی داخلی و آنتالپی فقط تابع دماست.

$C_p$  و  $C_v$  گاز ایده آل تنها وابسته به دماست.

$C_p$  و  $C_v$  گاز ایده آل تک اتمی حتی با دما نیز تغییر نمی کند

$$\left. \begin{aligned} h &= u + P v \\ P v &= R T \end{aligned} \right\}$$

$$h = u + R T \rightarrow dh = du + R dT \rightarrow \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

برای گاز ایده آل:

$$\frac{C_p}{C_v} = k$$

$$C_p = \frac{kR}{k-1}$$

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

از ترمودینامیک آماری داریم:

❖ اگر گاز تک اتمی باشد:  $C_v = 1.5R$

❖ اگر گاز چند اتمی خطی باشد:  $C_v = 2.5R$

❖ اگر گاز چند اتمی غیر خطی باشد:  $C_v = 3R$

# ظرفیت گرمایی مواد تراکم ناپذیر

ماده تراکم ناپذیر: ماده‌ای که حجم مخصوص آن تغییر نکند.

✓ مایعات و جامدات را می‌توان با تقریب خوبی تراکم ناپذیر در نظر گرفت.

~~$C_p = C_v = C$~~  مایعات و جامدات: پس برای جامدات و مایعات:  ~~$C_p = C_v = C$~~

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT \cong \bar{C}(T_2 - T_1)$$

تغییر انرژی داخلی برای مواد تراکم ناپذیر:

$$h = u + Pv \rightarrow dh = du + v dP + P dv$$

تغییر آنتالپی برای مواد تراکم ناپذیر:

$$\Delta h = \Delta u + v dP$$

(۱) برای جامدات اغلب  $v dP$  در مقایسه با  $\Delta u$  بسیار ناچیز است، پس:  $\Delta h \cong \Delta u = C \Delta T$

(۲) برای مایعات دو حالت خاص در نظر می‌گیریم:

❖ فرآیند فشار ثابت:  $\Delta h = \Delta u = C \Delta T$

❖ فرآیند دما ثابت:  $\Delta h = v dP$

~~کار  $P dv$  مربوط به تغییر حالت یک ماده تراکم ناپذیر همواره صفر است.~~

~~انرژی داخلی یک ماده تراکم پذیر تابع فشار نیست ولی آنتالپی آن تابع فشار است.~~

# فصل سوم

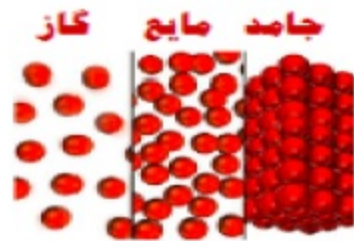
خواص مواد خالص



تعریف ماده خالص: ماده‌ای که ترکیب شیمیایی ثابت و یکسانی داشته باشد، مثال: آب، نیتروژن، هلیوم و ...

- ✘ لازم نیست ماده خالص بصورت عنصر شیمیایی تنها و یا ترکیب شیمیایی تنها باشد. مخلوطی از عناصر یا ترکیب‌های شیمیایی مختلف تا زمانی که بصورت مخلوط همگن باشد، ماده خالص است. مثال: هوا که مخلوطی از گازهای مختلف است.
- ✘ مخلوطی از دو یا تعداد بیشتری از فازهای یک ماده خالص، مادامی که ترکیب شیمیایی تمام فازها یکسان است، ماده خالص به شمار می‌رود. مثال: مخلوط آب و یخ یا آب مایع و بخار آب.

فاز: فاز، آرایش مولکولی مشخص و کاملاً همگنی است که توسط سطوح مرزی مشخصی از فازهای دیگر قابل تشخیص است. عبارتی ناحیه‌ی همگنی از ماده که دارای خواص شدتی یکنواخت باشد، فاز نامیده می‌شود.



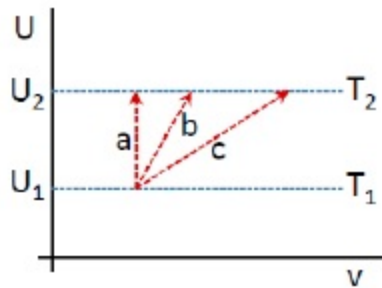
**جامد (Solid):** مولکول‌ها در جامدات به صورت سه بعدی (شبکه) مرتب شده‌اند و این آرایش در سرتاسر جامد تکرار می‌شود. مولکول‌ها با جاذبه بین مولکولی زیاد در موقعیت‌های ثابتی قرار دارند.

**مایع (Liquid):** دسته‌های مولکولی شناورند ولی مولکول‌ها ساختار منظم خود را در هر دسته حفظ می‌کنند. مولکول‌ها با جاذبه مولکولی متوسط در موقعیت‌های ثابتی نسبت به هم قرار ندارند.

**گاز (Gas):** مولکول‌ها دور از هم بوده و بدون نظم مولکولی با سطح انرژی بسیار بالایی به یکدیگر و دیواره ظرفی که در آن قرار دارند، برخورد می‌کنند. مولکول‌ها با جاذبه کم و به صورت اتفاقی حرکت می‌کنند.

فازهای اصلی ماده:

## روابط گاز ایده‌آل



$$\delta Q - \delta W = dU$$

فرآیند حجم ثابت: (Isometer):

$$Q = \Delta U = n \int C_v dT$$

دقت: برای هر تغییری از دما تغییرات انرژی درونی از این رابطه بدست می‌آید. اما فقط زمانی که فرآیند حجم ثابت باشد گرمای مبادله شده برابر تغییرات انرژی داخلی خواهد بود (فقط مسیر a)

$$\left. \begin{array}{l} h = u + Pv \\ Pv = RT \end{array} \right\} h = u + RT$$

$$dh = du + R dT \rightarrow \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$$C_p - C_v = R$$

$$\delta Q - \delta W = dU$$

فرآیند فشار ثابت: (Isobar):

$$Q = \Delta H = n \int C_p dT$$

دقت: برای هر تغییری از دما تغییرات انتالپی از این رابطه بدست می‌آید. اما فقط زمانی که فرآیند فشار ثابت باشد گرمای مبادله شده برابر تغییرات انتالپی خواهد بود.

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV$$

$$\delta Q - \delta W = dU$$

فرآیند دما ثابت: (Isotherm):

$$Q = W$$

$$Q = W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

یا

$$Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

برای فرآیند ساکن برگشت‌پذیر مکانیکی:

$$\delta Q - \delta W = du \rightarrow du = -\delta W$$

برای یک فرآیند برگشت پذیر  $C_v dT = -Pdv \xrightarrow{Pv=RT} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dv}{v}$

$$\left. \begin{aligned} \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} \rightarrow \frac{R}{C_v} = \gamma - 1 \end{aligned} \right\} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dv}{v}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} \rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{v_1}{v_2} \rightarrow \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}}$$

$$Pv = RT \rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2} \xrightarrow{\text{با جایگذاری معادله بالا}} \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

از مقایسه دو رابطه‌ی بالایی برای گاز ایده‌ال که یک فرآیند برگشت پذیر آدیاباتیکی انجام می‌دهد، خواهیم داشت:  $\boxed{P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma = cte}$

$$\delta W = -du \rightarrow W = -\int_{T_1}^{T_2} C_v dT \xrightarrow{\text{فرض ثابت بودن } C_v} W = -C_v(T_2 - T_1) = -\frac{RT_2 - RT_1}{\gamma - 1} \rightarrow \boxed{W = \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{\gamma - 1}}$$

از آنجا که در بسیاری موارد حجم ثانویه مجهول است:

$$\left. \begin{aligned} W &= \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{\gamma - 1} \\ P_1 v_1^\gamma &= P_2 v_2^\gamma = cte \end{aligned} \right\} \boxed{W = \frac{P_1 v_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

$$\boxed{W = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

## فرآیند پلی تروپیک

فرآیند پلی تروپیک فرآیندی است که هیچ شرایط خاصی بجز شرط برگشت پذیری مکانیکی ندارد.

$$\delta Q - \delta W = dU \rightarrow \Delta U = Q - W$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \Delta U = n \int C_v dT \quad \Delta H = n \int C_p dT$$

برای یک فرآیند پلی تروپیک داریم:

$$Pv^n = cte$$

فرآیند فشار ثابت  $n = 0 \rightarrow P = constant$

فرآیند همدمای گاز ایده آل  $n = 1 \rightarrow Pv = constant$

فرآیند آدیاباتیکی گاز ایده آل  $n = \gamma \rightarrow Pv^\gamma = constant$

فرآیند حجم ثابت  $n = \infty \rightarrow v = constant$

برای محاسبه کار یک فرآیند برگشتناپذیر ابتدا کار یک فرآیند فرضی برگشت پذیر که تغییر مشابهی را در حالت ایجاد نماید، محاسبه می گردد و سپس این نتیجه را در بازده ضرب یا تقسیم می کنیم:

— اگر فرآیند کار تولید کند مقدار کار برگشت پذیر بزرگتر از کار واقعی است و باید در بازده ضرب شود.  $+W_{irreversible} = \eta \times W_{reversible}$

— اگر فرآیند نیازمند کار باشد مقدار کار برگشت پذیر کمتر از کار مورد نیاز واقعی بوده و باید بر بازده تقسیم شود.  $-W_{irreversible} = \frac{W_{reversible}}{\eta}$

# فصل پنجم

قانون دوم ترمودینامیک

## بیان قانون دوم

بایستی در نظر داشت که فرآیندها در جهت معینی روی می‌دهند، نه در جهت معکوس آن. بطور مثال یک لیوان آب داغ را در اتاق در نظر بگیرید، گرما از آب داغ به محیط منتقل می‌شود اما هرگز مشاهده نشده است که گرما از محیط به آب داغ منتقل شده و دمای آب درون لیوان بیشتر شود!

کار به آسانی به سایر اشکال انرژی تبدیل می‌شود، مثلاً به انرژی پتانسیل (به وسیله بالا بردن یک وزنه)، یا به انرژی جنبشی (توسط حرکت دادن جسم) و یا انرژی الکتریکی (توسط یک مولد الکتریسته). همانطور که گفته شد تبدیل کار به گرما به آسانی و به طور تقریباً کامل قابل انجام است. همه تلاش‌ها برای تبدیل کامل گرما به کار یا انرژی مکانیکی یا انرژی الکتریکی با شکست مواجه شده و راندمان تبدیل از ۴۰٪ تجاوز نمی‌کند. بنابراین گرما شکلی از انرژی است که دارای ارزش کمتری نسبت به کار، انرژی مکانیکی و یا الکتریکی است.

قانون اول ترمودینامیک محدودیتی برای جهت وقوع فرآیند قائل نیست و برقراری قانون اول نیز به این معنی نیست که فرآیند واقعاً روی می‌دهد. همچنین قانون اول در مورد کمیت انتقال انرژی بحث می‌کند، اما در مورد کیفیت انرژی اطلاعاتی نمی‌دهد. به عبارت دیگر برای وقوع یک فرآیند، برقراری قانون اول شرط لازم است، نه کافی! عدم توانایی قانون اول برای تشخیص اینکه فرآیندی روی می‌دهد یا نه، با اصل دیگری به نام قانون دوم ترمودینامیک رفع می‌شود.

فرآیندی روی نمی‌دهد مگر اینکه هر دو قانون اول و دوم را برقرار نماید.

قانون دوم صرفاً برای تشخیص جهت فرآیندها نیست، بلکه همچنین می‌گوید انرژی علاوه بر کمیت، دارای کیفیت نیز می‌باشد. از قانون دوم ترمودینامیک برای تعیین حدود نظری عملکرد و وسایل مهندسی، مانند ماشین‌های گرمایی و یخچال‌ها، همچنین برای پیش‌بینی درجه تکمیل واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود.

### بیان قانون دوم:

(۱) هیچ وسیله‌ای نمی‌تواند چنان عمل کند که تنها اثر آن (در سیستم و محیط) تبدیل کامل گرمای جذب شده در سیستم، به کار انجام شده توسط سیستم باشد و یا تبدیل کامل گرمای جذب شده به کار توسط یک سیستم در یک فرآیند چرخه‌ای ناممکن است.

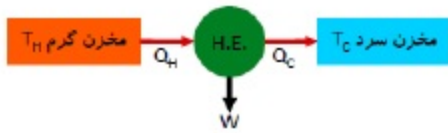
(۲) هیچ فرآیندی قادر به انتقال گرما از یک سطح دمای پایین به سطح دمای بالاتر نیست.

توجه: قانون دوم تولید کار از گرما را رد نمی‌کند، بلکه محدودیت تبدیل کل گرما به کار را بیان می‌کند، تولید کار از گرما اساس اکثر وسایل مکانیکی است.

تعریف منبع انرژی گرمایی (Thermal (or heat) Reservoir): یک جسم فرضی با ظرفیت انرژی گرمایی نسبتاً بزرگ که می‌تواند مقادیر معین گرما را بدون تغییرات دمایی دفع و یا جذب کند. اجسام بزرگ مانند اقیانوس‌ها، دریاچه‌ها و رودخانه‌ها، سیستم‌های دو فازی و همچنین کوره‌های صنعتی جزء مخزن‌های حرارتی محسوب می‌شوند.

✘ برای اینکه جسمی را منبع بدانیم، حتماً لازم نیست آن جسم بسیار بزرگ باشد. هر جسمی که ظرفیت انرژی گرمایی آن در مقایسه با انرژی که جسم تولید و دفع می‌کند، بزرگ‌تر باشد می‌توان به عنوان منبع دانست. بطور مثال هوای داخل اتاق در تحلیل دفع گرما از تلویزیون

# ماشین گرمایی (Heat Engine)



عبارتست از یک سیستم ترمودینامیکی که به شکل چرخه‌ای بین دو مخزن سرد و گرم عمل می‌کند و قادر است در ازای جذب مقدار خالصی گرما، یک مقدار خالصی کار تولید کند.

ماشین‌های گرمایی تفاوت زیادی با هم دارند، اما همه آنها دارای مشخصه‌های زیر هستند:

- گرما را از منبع دما بالا (انرژی خورشیدی، کوره‌ی نفتی، راکتور هسته‌ای و ...) دریافت می‌کنند.
- قسمتی از این گرما را به کار تبدیل می‌کنند (معمولاً به صورت شفت چرخان).
- گرمای بلااستفاده باقیمانده را به منبع دما پایین (اتمسفر، رودخانه و ...) دفع می‌کنند.
- در یک سیکل کار می‌کنند.

بازده ماشین گرمایی: کسری از گرمای ورودی که به کار خالص تبدیل می‌شود، معیاری برای عملکرد ماشین گرمایی است و آن را بازده گرمایی می‌گویند. در ماشین‌های گرمایی، خروجی مطلوب کار خالص خروجی است و ورودی مورد نیاز، مقدار گرمایی است که به سیال عامل داده می‌شود؛ بنابراین بازده گرمایی ماشین گرمایی بصورت زیر و همواره کوچک‌تر از یک است:

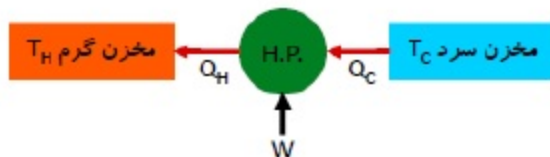
$$|Q_H| = |Q_C| + |W| \qquad \eta = \frac{|W_{net}|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

$Q_H$  گرمای خالصی دریافتی از مخزن گرم،  $Q_C$  گرمای خالص تخلیه شده به مخزن سرد،  $W$  کار خالص تولید شده



# پمپ گرمایی یا حرارتی (Heat Pump)

عبارت است از یک سیستم ترمودینامیکی که بصورت چرخه‌ای عمل می‌کند و در ازای دریافت مقدار خالص کار قادر است، مقداری گرما را از یک مخزن حرارتی در دمای پایین جذب کرده و به یک مخزن حرارتی در دمای بالا منتقل کند. یخچال‌ها و پمپ‌های گرمایی با سیکل یکسان کار می‌کنند ولی عملکرد آنها با هم متفاوت است. عملکرد پمپ گرمایی این است که فضای گرم شده را در یک دمای بالا نگه می‌دارد.



$$|Q_H| = |Q_C| + |W|$$

$$\beta_{Heat-pump} = \frac{|Q_H|}{|W_{net}|} = \frac{|Q_H|}{|Q_H| - |Q_C|}$$

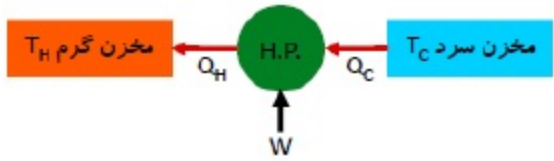
بازده پمپ گرمایی همیشه بزرگتر از واحد است.

$Q_H$  گرمای خالصی که پمپ حرارتی به مخزن گرم تخلیه می‌کند؛

$Q_C$  گرمای خالصی که پمپ حرارتی از مخزن سرد دریافت می‌کند؛

$W$  کار خالص دریافت شده.

## یخچال (Refrigerator)



انتقال گرما از محیط دما پایین به محیط دما بالا، نیازمند وسیله خاصی به نام یخچال است. یخچال‌ها مانند ماشین‌های گرمایی، وسایلی سیکلی هستند. به سیال عاملی که در سیکل یخچال‌ها به کار می‌رود، می‌برد گفته می‌شود.

عملکرد یخچال این است که فضای سرد شده را با جذب گرما از آن در یک دمای پایین نگه می‌دارد و دفع گرما به محیط با دمای بالاتر یک بخش ضروری کارکرد است و هدف یخچال گرم کردن محیط نیست.

$$|Q_H| = |Q_C| + |W|$$

$$\beta_{\text{Refrigeration}} = \frac{|Q_C|}{|W_{\text{net}}|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$$

بازده یخچال می‌تواند بزرگ‌تر از واحد باشد، یعنی مقدار گرمای گرفته شده از فضای سرد شده می‌تواند بیشتر از مقدار کار ورودی باشد.

$Q_H$  گرمای خالصی که یخچال به مخزن گرم تخلیه می‌کند؛

$Q_C$  گرمای خالصی که یخچال از مخزن سرد می‌گیرد؛

$W$  کار خالص دریافت شده.

# تعاریف قانون دوم ترمودینامیک

بیان کلوین - پلانک (Kelvin-Plank):

غیر ممکن است که بتوان وسیله‌ای ساخت که بطور پیوسته در یک چرخه عمل بکند، بطوریکه تنها اثر آن در سیستم یا محیط عبارت باشد از تبدیل کامل گرمای جذب شده از یک مخزن حرارتی به کار.

$$\eta = \frac{|W_{net}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

یعنی امکان ندارد در یک ماشین گرمایی بازده ۱۰۰٪ باشد.

به عبارتی در یک ماشین گرمایی  $Q_C$  هیچوقت نمی‌تواند صفر باشد.

بیان کلازیوس (Clausius):

غیر ممکن است که بتوان وسیله‌ای ساخت که بطور پیوسته در یک چرخه عمل بکند، بطوریکه تنها اثر آن عبارت باشد از انتقال مقدار معینی گرما از یک مخزن در دمای پایین به یک مخزن در دمای بالا.

$$\beta_{Heat-pump} = \frac{|Q_H|}{|W_{net}|}$$

یعنی امکان ندارد در یک پمپ حرارتی، بازده بینهایت باشد

به عبارتی در یک پمپ حرارتی  $W$  هیچوقت نمی‌تواند صفر باشد.

این دو توصیف کاملاً منطبق بر هم هستند، یعنی اگر یکی نقض شود، آن دیگری نیز نقض خواهد شد.

## الطباق و تعریف

ترکیبی از یک ماشین حرارتی و پمپ حرارتی را در نظر می‌گیریم. فرض کنید چنین سیستمی توصیف کلوین پلانک را نقض کند:

برای ماشین گرمایی در صورت نقض توصیف کلوین پلانک (تبدیل کامل گرما به کار) خواهیم داشت:

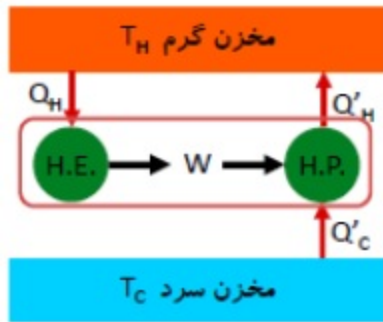
$$W = |Q_H|$$

برای پمپ گرمایی نیز خواهیم داشت:

$$|Q'_H| = |Q'_C| + |W|$$

$$|Q'_H| = |Q'_C| + |Q_H|$$

حال اگر کل سیستم را به عنوان یک پمپ حرارتی در نظر بگیریم که بین دو مخزن سرد و گرم کار می‌کند، مقدار خالص گرمای منتقل شده به مخزن گرم  $Q'_C$  است، یعنی اینکه سیستم بدون اینکه کاری از بیرون دریافت کند، مقداری گرما را از مخزن سرد به مخزن گرم منتقل می‌کند که با توصیف کلازیوس متناقض است.



## چرخه برگشت پذیر

براساس قانون دوم ترمودینامیک بازده ۱۰۰٪ برای هیچ ماشین گرمایی امکان ندارد. اما بالاترین میزان بازده برای یک ماشین گرمایی از لحاظ ترمودینامیکی مجموعه فرآیندهایی است که حداکثر کار را تولید کرده و حداقل کار را مصرف نمایند؛ بنابراین بیشترین بازده را فرآیندهای برگشت پذیر دارا می‌باشند.

فرآیند برگشت پذیر: فرآیندی که در آن، سیستم بدون تاثیر روی محیط به حالت اولیه‌اش برگردد. فرآیند برگشت پذیر در صورتی امکان پذیر است که گرما و کار مبادله شده بین سیستم و محیط برای یک چرخه (فرآیند رفت و برگشت) برابر صفر باشد. مانند آونگ بدون اصطکاک، انبساط و تراکم شبه تعادلی گاز.

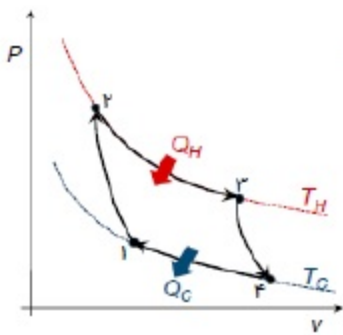
فرآیند برگشت ناپذیر: بعضی فرآیندها پس از وقوع نمی‌توانند خودبخود در جهت معکوس روی دهند و سیستم را به حالت اولیه برگردانند. در یک فرآیند برگشت ناپذیر معمولاً مقداری کار برای بازگشت سیستم به حالت اولیه نیاز است، در نتیجه امکان برگشت دادن سیستم به حالت اولیه بدون تغییر محیط امکان پذیر نیست. کلیه فرآیندهای خودبخودی برگشت ناپذیرند.

از عوامل برگشت ناپذیری می‌توان به اصطکاک، انبساط و تراکم غیر شبه تعادلی، انتقال گرمای ناشی از اختلاف دمای معین، اختلاط دو گاز یا مایعات غیر یکسان، واکنش‌های شیمیایی (تجزیه فازی به فاز دیگر)، جریان لزج سیال و ... اشاره نمود.

## چرخه کارنو (Carnot)

ایده‌آل‌ترین چرخه‌ی بازگشت‌پذیر، چرخه کارنو است و هر چقدر فرآیند چرخه‌ای یک ماشین گرمایی به چرخه ایده‌آل کارنو نزدیک‌تر باشد، بازده‌اش بیشتر خواهد بود. سیکل کارنو از چهار فرآیند برگشت‌پذیر تشکیل شده است:

### مراحل چهارگانه چرخه کارنو:



۱) تراکم آدیاباتیکی برگشت‌پذیر: سیستم در یک فرآیند آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر متراکم شده و مقداری کار بر روی آن انجام می‌شود (مساحت زیر منحنی ۱-۲) و دمای آن از  $T_C$  به  $T_H$  افزایش می‌یابد.

۲) انبساط همدمای برگشت‌پذیر: گرما بصورت برگشت‌پذیر و همدمای از مخزن گرم در دمای  $T_H$  به سیال عامل منتقل می‌شود و سیستم در اثر انبساط، مقداری کار انجام می‌دهد که برابر است با سطح زیر منحنی ۲-۳.

۳) انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر: سیستم در یک فرآیند آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر منبسط شده و مقداری کار انجام می‌دهد (مساحت زیر منحنی ۳-۴) و دمای آن از  $T_H$  به  $T_C$  کاهش می‌یابد.

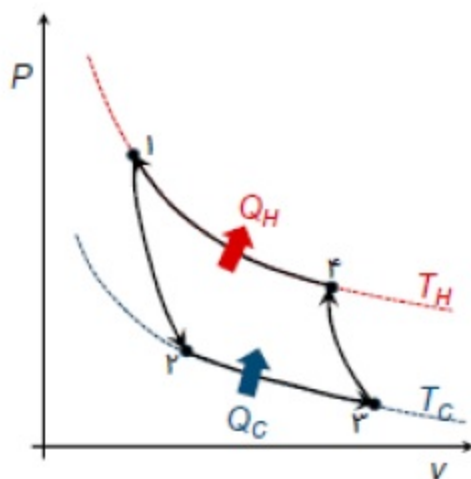
۴) تراکم همدمای برگشت‌پذیر: گرما بصورت برگشت‌پذیر و همدمای از سیستم عامل به مخزن سرد در دمای  $T_C$  منتقل شده و مقداری کار در اثر تراکم سیال بر روی سیستم انجام می‌شود که برابر است با سطح زیر منحنی ۴-۱.

سیالی که داخل این مراحل است، سیال عامل نام دارد. گاز ایده‌آل به عنوان ساده‌ترین سیال عامل در نظر گرفته می‌شود.

کار خالص تولید شده برابر مساحت بین ۴ مرحله است. این چرخه همانند یک موتور گرمایی عمل می‌کند که به موتور کارنو معروف است.

ماشین کارنو: چرخه کارنو همانند یک موتور گرمایی عمل می‌کند که به ماشین کارنو معروف است.

پمپ حرارتی کارنو: اگر جهت چرخه کارنو عوض شود، آنگاه ماشین کارنو در نقش یک پمپ حرارتی یا ماشین سرد کننده (Refrigerator) عمل خواهد کرد.



پمپ حرارتی کارنو

مراحل چهارگانه پمپ حرارتی کارنو:

- ۱- انبساط آدیاباتیکی برگشت پذیر
- ۲- انبساط همدمای برگشت پذیر
- ۳- تراکم آدیاباتیکی برگشت پذیر
- ۴- تراکم همدمای برگشت پذیر

## اصول کارنو

اصل اول کارنو: بازده یک ماشین حرارتی دلخواه که بین دو مخزن سرد و گرم عمل می کند هرگز نمی تواند از بازده ماشین حرارتی برگشت پذیر که بین همان دو مخزن عمل می کند بیشتر باشد.

ماشین گرمایی  $A'$  و ماشین کارنو  $A$  بین دو مخزن گرمایی یکسان عمل کرده و هر دو مقدار کار برابر  $W$  را تولید می کنند. فرض کنیم که بازده ماشین گرمایی  $A'$  از ماشین کارنو  $A$  بیشتر باشد:

$$\left. \begin{aligned} \eta_A &< \eta_{A'} \\ \frac{|W|}{|Q_H|} &< \frac{|W|}{|Q'_H|} \end{aligned} \right\} |Q_H| > |Q'_H|$$

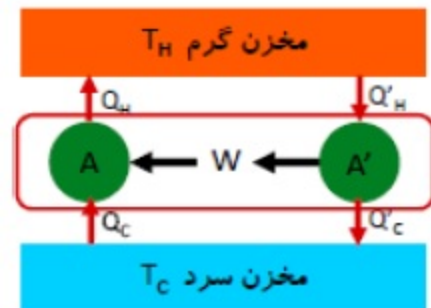
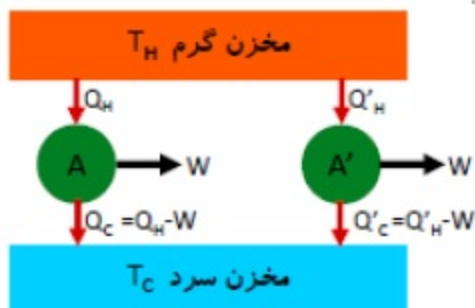
حال فرض می کنیم ماشین کارنو در جهت عکس و مانند یک پمپ گرمایی یا سرد دهنده ی کارنو عمل کرده و از کار تولید شده توسط موتور برگشت ناپذیر به عنوان کار ورودی استفاده کند. گرمای خالص گرفته شده از منبع سرد توسط مجموع دو ماشین برابر است با:

$$|Q_H| - |W| - (|Q'_H| - |W|) = |Q_H| - |Q'_H|$$

و گرمای خالص داده شده به منبع گرم نیز برابر است با:

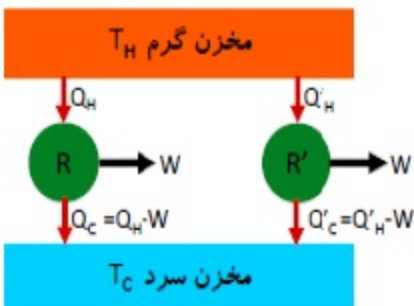
$$|Q_H| - |Q'_H|$$

در مجموع سیستم (ماشین گرمایی + سرد کننده) بدون اینکه از بیرون کاری دریافت کند، مقداری گرما از منبع سرد به منبع گرم منتقل نموده است که ناقض قانون دوم ترمودینامیک (بیان کلازیوس) است.





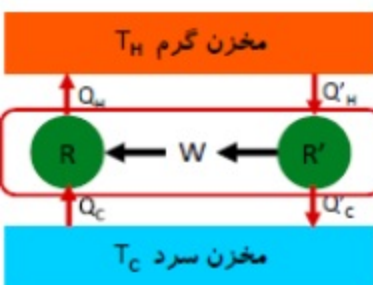
اصل دوم کارنو: تمامی ماشین‌های حرارتی برگشت‌پذیر که بین دو مخزن حرارتی عمل می‌کنند، صرفنظر از نوع سیال عامل دارای بازده یکسانی هستند. یعنی بازده یک ماشین گرمایی برگشت‌پذیر  $R'$  و ماشین کارنو  $R$  بین دو مخزن گرمایی یکسان عمل کرده و هر دو مقدار کار برابر  $W$  را تولید می‌کنند. فرض کنیم که بازده ماشین گرمایی برگشت‌پذیر فرضی  $R'$  از ماشین کارنو  $R$  بیشتر باشد:



$$\eta_R < \eta_{R'} \quad \left. \vphantom{\eta_R} \right\} \quad |Q_H| > |Q'_H|$$

$$\frac{|W|}{|Q_H|} < \frac{|W|}{|Q'_H|}$$

حال فرض می‌کنیم ماشین کارنو  $R$  در جهت عکس و مثل یک پمپ گرمایی یا سرد کننده‌ی کارنو عمل کرده و از کار تولید شده توسط موتور برگشت‌پذیر  $R'$  به عنوان کار ورودی استفاده کند. گرمای خالص گرفته شده از منبع سرد توسط مجموع دو ماشین برابر است با:



$$|Q_H| - |W| - (|Q'_H| - |W|) = |Q_H| - |Q'_H|$$

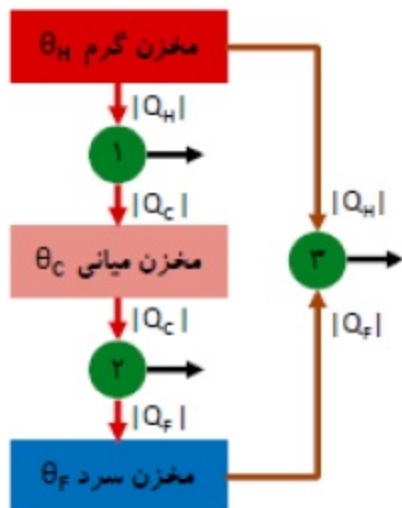
$$|Q_H| - |Q'_H|$$

و گرمای خالص داده شده به منبع گرم نیز برابر است با: در مجموع سیستم (ماشین گرمایی + سرد کننده) بدون اینکه از بیرون کاری دریافت کند، مقداری گرما از منبع سرد به منبع گرم منتقل نموده است که ناقض قانون دوم ترمودینامیک (بیان کلازیوس) است. پس باید بازده تمام ماشین‌های گرمایی برگشت‌پذیر برابر باشد.

# مقیاس دمای ترمودینامیکی

مقیاس درجه حرارتی که به خواص ماده‌ای که برای اندازه‌گیری دما به کار می‌رود، بستگی نداشته باشد.

دو ماشین کارنو را در نظر می‌گیریم که اولی بین مخزن گرم در دمای  $\theta_H$  و یک مخزن سرد در دمای  $\theta_C$  و دومی بین مخزن گرم با دمای  $\theta_C$  و مخزن سرد با دمای  $\theta_F$  عمل می‌کنند. گرمای دفع شده به منبع سرد توسط ماشین اول به وسیله ماشین دوم جذب می‌شود. در نتیجه دو ماشین که با هم کار انجام می‌دهند تشکیل ماشین سومی را می‌دهند که گرمای  $|Q_H|$  را از منبع گرم دریافت می‌کند و گرمای  $|Q_F|$  را به منبع سرد دفع می‌نماید.



$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \phi(Q_H, Q_C)$$

طبق اصل کارنو:

ماشین اول  $\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{1}{1 - \phi(Q_H, Q_C)} \rightarrow \frac{|Q_H|}{|Q_C|} = f(\theta_H, \theta_C)$

ماشین دوم  $\frac{|Q_C|}{|Q_F|} = f(\theta_C, \theta_F)$

ماشین سوم  $\frac{|Q_H|}{|Q_F|} = f(\theta_H, \theta_F)$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{|Q_H|}{|Q_F|} \cdot \frac{|Q_C|}{|Q_F|}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{|Q_H|}{|Q_C|} &= \frac{\frac{|Q_H|}{|Q_F|}}{\frac{|Q_C|}{|Q_F|}} \\ \frac{|Q_H|}{|Q_C|} &= f(\theta_H, \theta_C) \end{aligned} \right\} f(\theta_H, \theta_C) = \frac{f(\theta_H, \theta_F)}{f(\theta_C, \theta_F)}$$

از آنجا که  $\theta_F$  در سمت چپ معادله ظاهر نمی‌شود پس می‌تواند از سمت راست معادله حذف شود:

$$f(\theta_H, \theta_C) = \frac{\psi(\theta_H)}{\psi(\theta_C)}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\psi(\theta_H)}{\psi(\theta_C)}$$

طرف راست معادله بالا را می‌توان به عنوان نسبت دو دمای ترمودینامیکی تعریف نمود که برابر نسبت گرمای جذب به گرمای دفع شده به وسیله ماشین کارنو عمل کننده بین دو مخزن در این دماهاست و کاملاً مستقل از خواص هر ماده‌ای می‌باشد.

اگر در معادله بالا،  $\theta$  (که به عنوان انتخاب دلخواه از دمای تجربی است) دمای کلوین انتخاب شود، آنگاه:

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\psi(T_H)}{\psi(T_C)}$$

## چرخه کارنو برای گاز ایده آل

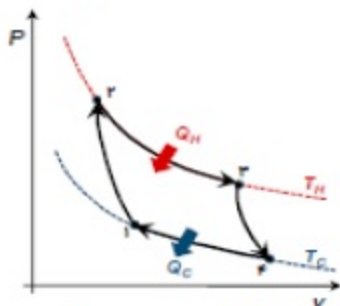
سیکل کارنو:

(۲-۱) تراکم آدیباتیک برگشت پذیر

(۳-۲) انبساط همدمای برگشت پذیر

(۴-۳) انبساط آدیباتیک برگشت پذیر

(۱-۴) تراکم همدمای برگشت پذیر



$$|Q_H| = \int_{V_2}^{V_3} P dV = \int_{V_2}^{V_3} \frac{RT_H}{V} dV = RT_H \ln \frac{V_3}{V_2} \quad \text{برای انبساط همدمای (۳-۲)}$$

$$|Q_C| = \int_{V_1}^{V_4} P dV = \int_{V_1}^{V_4} \frac{RT_C}{V} dV = RT_C \ln \frac{V_4}{V_1} \quad \text{برای تراکم همدمای (۱-۴)}$$

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = \ln \frac{V_4}{V_1} \quad \text{یا} \quad \ln \frac{V_4}{V_3} = \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v dT}{RT} = \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \text{برای انبساط آدیباتیک (۴-۳)} \\ \int_{T_C}^{T_H} \frac{C_v dT}{RT} = \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{برای تراکم آدیباتیک (۲-۱)} \end{array} \right.$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \quad \text{از مجموع روابط بالا خواهیم داشت:}$$

قانون اول برای گاز ایده آل در یک فرآیند برگشت پذیر:

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

برای فرآیند همدمای:

$$\delta Q = P dV = \frac{RT}{V} dV$$

برای فرآیند آدیباتیک:

$$-C_v dT = P dV = \frac{RT}{V} dV$$

$$-\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = P dV = \frac{dV}{V}$$

## مقیاس دمای ترمودینامیکی

$$- \text{ از ماشین کارنو: } \frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\psi(T_H)}{\psi(T_C)}$$

$$- \text{ از ماشین کارنو برای گاز ایده‌آل: } \frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

از مقایسه دو رابطه بالا می‌توان نتیجه گرفت که ساده‌ترین رابطه‌ی ممکن برای  $\psi$  به شکل زیر است:

$$\psi(T) = T$$

یعنی مقیاس دمای کلوین بر مبنای خواص گازهای ایده‌آل در واقع یک مقیاس ترمودینامیکی مستقل از خواص هر ماده است.

برای پمپ سرد کننده:

$$\beta_{ref} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

برای پمپ گرمایی:

$$\beta_{H-P} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

برای ماشین گرمایی:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

مثال ۱: یک نیروگاه حرارتی ۸۰۰ مگاواتی در  $300^\circ\text{C}$  عمل نموده و گرما را در  $25^\circ\text{C}$  به رودخانه دفع می‌کند. در صورتیکه مقدار بازده گرمایی نیروگاه ۶۰٪ مقدار ماکزیمم آن باشد، چه مقدار گرما به رودخانه دفع می‌شود؟

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{(25 + 273)}{(300 + 273)} = 0.48$$

$$\eta_{actual} = \frac{60}{100} \times 0.48 = 0.29$$

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{W}{W + |Q_C|} \rightarrow |Q_C| = \left(\frac{1 - \eta}{\eta}\right)W = \frac{1 - 0.29}{0.29} \times 80 = 195.8 \text{ MW}$$

برای یک ماشین کارنو داریم:

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

$$Q_H = -Q_C$$

آنتروپی (Entropy)

$$\frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_C} \rightarrow \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

به این ترتیب مجموع دو کمیت  $\frac{Q}{T}$  برای چرخه کامل (جذب و دفع گرما) یک ماشین کارنو، در مجموع صفر است.

از آنجایی که ویژگی اصلی یک خاصیت آن است که برای هر چرخه کامل صفر باشد، مثل دما، فشار، انرژی درونی ویژه و ... بنابراین رابطه فوق بر وجود خاصیتی دلالت دارد که تغییرات آن به وسیله نسبت کمیت گرما بر دما داده می شود.

یک منحنی بسته اختیاری برگشت پذیر روی منحنی  $P - V$  در نظر می گیریم که توسط یک سیال عامل اختیاری طی می شود. با کشیدن خطوط همدم و منحنی های آدیباتیک برگشت پذیر، کل منحنی بسته را به چندین چرخه کوچک تقسیم می کنیم. هر زوج از منحنی های آدیباتیک مجاور و منحنی های اتصال دهنده ایزوترم آنها نشانه یک چرخه کارنو است. اگر منحنی های آدیباتیک خیلی به هم نزدیک باشند، آنگاه مراحل ایزوترم بسیار کوچک شده و می توان نوشت:

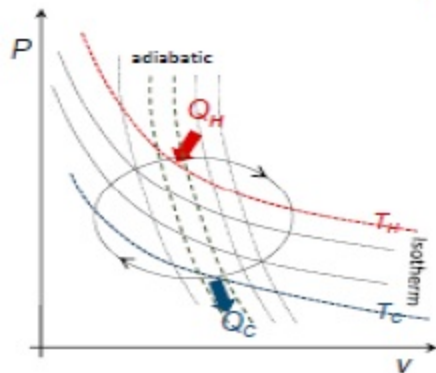
$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$$

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

بنابراین برای هر چرخه کوچک کارنو خواهیم داشت:

یعنی مجموع کمیت های  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  برای هر مجموعه ای از فرآیندهای چرخه ای برگشت پذیر مساوی صفر می گردد. در نتیجه وجود خاصیتی از سیستم

که تغییرات دیفرانسیلی آن به وسیله این کمیت ها استنباط می شود که به آن آنتروپی ( $S$ ) می گوئیم:  $dQ_{rev} = TdS \rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$



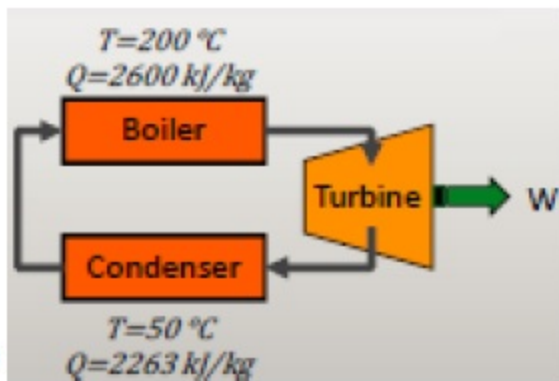
## نامساوی کلاویوس

از آنجا که راندمان واقعی یک ماشین گرمایی کمتر یا برابر راندمان ماشین کارنو است:

$$\eta_{actual} \leq \eta_{ideal} \rightarrow 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H} \rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_C|}{T_C} \leq 0 \rightarrow \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0: \text{ نامساوی کلاویوس}$$

نامساوی کلاویوس امکان پذیری یا عدم امکان پذیری یک فرآیند چرخه‌ای را مشخص می‌کند به طوریکه اگر مجموع مقادیر  $\frac{dQ}{T}$  کمتر یا مساوی صفر باشد، آن فرآیند امکان پذیر خواهد بود. زمانی نامساوی کلاویوس مساوی صفر است که یک فرآیند چرخه‌ای برگشت پذیر داشته باشیم.



مثال ۲: آیا چرخه نیروی نشان داده شده در شکل، امکان پذیر است یا نه؟

برای امکان پذیری باید در نامساوی کلاویوس صدق کند:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{2600}{200 + 273} + \frac{-2263}{50 + 273} = -1.5 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg.K}} < 0$$

پس این چرخه امکان پذیر است ولی برگشت پذیر نیست.

## اصل افزایش آنتروپی

اگر ماده‌ای برای رسیدن از نقطه ۱ تا ۲، دو فرآیند برگشت پذیر  $A$  و  $B$  را طی کند:

$$ds = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \left\{ \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_A = \left\{ \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_B$$

حال برای فرآیندهای برگشت پذیر همیشه تغییر آنتروپی برابر با تفاضل آنتروپی نهایی و آنتروپی اولیه است و خواهیم داشت:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{dQ_{irrev}}{T}$$

بنابراین در مجموع می‌توان نوشت که:

معادله اصل افزایش آنتروپی  $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$  برای فرآیندهای بازگشت پذیر مساوی و برای فرآیندهای برگشت ناپذیر رابطه‌ی بزرگ‌تر

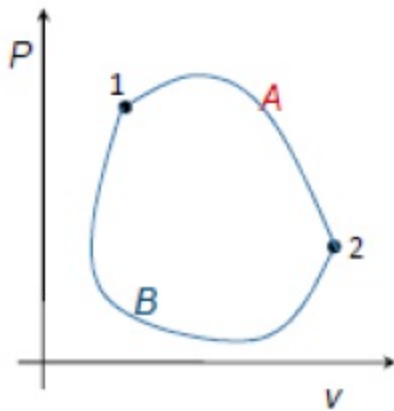
حال برای یک سیستم آدیاباتیک ( $Q = 0$ ) خواهیم داشت:

$$\Delta S \geq 0$$

یعنی آنتروپی یک سیستم بسته آدیاباتیک همواره رو به افزایش است.

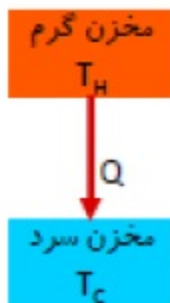
می‌توان گفت برای کل عالم که به عنوان یک سیستم ایزوله مقدار آنتروپی همواره در حال افزایش است!

در عین حال، آنتروپی به عنوان معیاری از بی‌نظمی مولکولی هم هست. پس کل جهان هستی به سوی بی‌نظمی پیش می‌رود!





## اصل افزایش آنتروپی



$$\Delta S_H = \frac{-|Q|}{T_H}$$

$$\Delta S_C = \frac{+|Q|}{T_C}$$

انتقال گرما از منبع گرم به سرد را در نظر می‌گیریم:

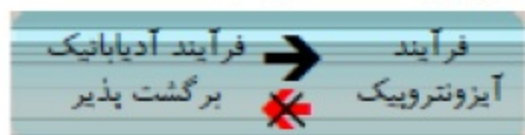
$$\Delta S_{total} = \Delta S_H + \Delta S_C = \frac{-|Q|}{T_H} + \frac{+|Q|}{T_C} = |Q| \frac{T_H - T_C}{T_H \cdot T_C} \geq 0$$

از آنجا که دمای منبع گرم از دمای منبع سرد بیشتر است، تغییر آنتروپی کل برای انتقال حرارت برگشت‌ناپذیر مثبت بوده و هر چه دمای دو منبع به هم نزدیک‌تر باشد، تغییر آنتروپی کمتر است. اگر دمای دو منبع فقط به مقدار بسیار ناچیزی متفاوت باشد، آنگاه انتقال گرما برگشت‌پذیر بوده و تغییر آنتروپی کل به صفر نزدیک می‌شود. حال برای آنتروپی تولید شده در یک فرآیند خواهیم داشت:

$$S_g = \Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

یعنی آنتروپی تولید شده طی یک فرآیند ( $S_g$ )، همیشه بزرگ‌تر از صفر است مگر آنکه فرآیند طی شده برگشت‌پذیر باشد. از آنجا که فرآیند برگشت‌پذیر یک فرآیند ایده‌آل فرضی است پس هر فرآیندی موجب افزایش آنتروپی جهان می‌گردد.

فرآیند آیزونتروپیک: هر فرآیندی که در آنتروپی ثابت انجام بگیرد، فرآیند آیزونتروپیک نامیده می‌شود.



$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

برای فرآیند برگشت‌پذیر داریم:

$$dS = 0$$

و اگر فرآیند برگشت‌پذیر آدیاباتیکی باشد:

در یک سیستم بسته:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

در اثر تحولی که سیستم بسته انجام می‌دهد، بین دو نقطه اختیاری خواهیم داشت:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_g$$

$\int_1^2 \frac{dQ}{T}$  برابر با انتقال آنتروپی و  $S_g$  برابر با تولید آنتروپی است. بایستی توجه داشت که هر دو این عبارات جزء خواص سیستم نیستند، یعنی وابسته به مسیر می‌باشند ولی مجموع جبری آنها یعنی  $\Delta S$  وابسته به مسیر نیست و جز خواص سیستم است.

در یک سیستم باز (حجم کنترل):

$$\Delta S_{C.V.} = \sum \frac{Q}{T_\sigma} + \sum m_i s_i - \sum m_e s_e + S_g$$

$\Delta S_{C.V.}$  تغییر کل آنتروپی،  $\sum \frac{Q}{T_\sigma}$  انتقال آنتروپی با گرما به محیط،  $\sum m_i s_i - \sum m_e s_e$  انتقال آنتروپی با جریان ورودی و خروجی،  $S_g$  تولید آنتروپی و  $T_\sigma$  دمای محیط می‌باشد.

برای حالت جریان پایا، تغییر آنتروپی با زمان صفر خواهد بود، پس:

$$\sum \frac{Q}{T_\sigma} + \sum m_i s_i - \sum m_e s_e + S_g = 0$$

## روابط آنتروپی با انرژی داخلی و آنتالپی

برای فرآیند برگشت پذیر از قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$du = dQ_{rev} - dW_{rev}$$

$$dQ_{rev} = Tds$$

$$dW_{rev} = Pdv$$

$$du = Tds - Pdv$$

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + Pdv + v dP$$

$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = (Tds - Pdv) + Pdv + v dP$$

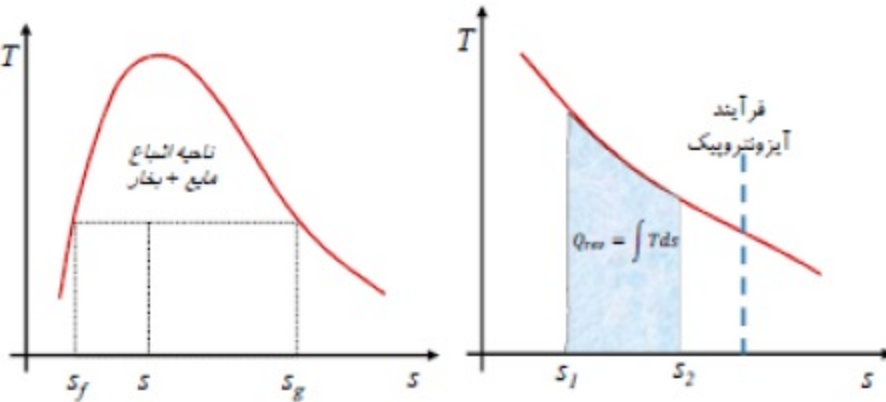
$$dh = Tds + v dP$$

توجه: هر دو فرمول زیر با در نظر گرفتن فرآیند برگشت پذیر به دست آمده‌اند، اما چون تمامی پارامترهای موجود در فرمول‌ها همگی جزء خواص سیستم هستند، پس این دو فرمول برای تمامی سیستم‌ها و طی حرکت در هر مسیر ترمودینامیکی از نقطه‌ای به نقطه دیگر درست است.

$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = Tds + v dP$$

## T-s نمودار



$dQ_{rev} = T ds$  سطح زیر منحنی  $T - s$  برابر است با مقدار کار برگشت پذیر.

در جداول ترمودینامیکی ناحیه اشباع و سوپر هیت بعضی مواد علاوه بر حجم ویژه، انرژی داخلی و آنتالپی، مقادیر آنتروپی نیز براساس دما و فشار آورده شده است که برای محاسبات ترمودینامیکی به کار می‌رود.

Temp., $T$ °C	Sat. press., $P_{sat}$ kPa	Specific volume, $m^3/kg$		Internal energy, $kJ/kg$			Enthalpy, $kJ/kg$			Entropy, $kJ/kg \cdot K$		
		Sat. liquid, $v_f$	Sat. vapor, $v_g$	Sat. liquid, $u_f$	Evap., $u_{fg}$	Sat. vapor, $u_g$	Sat. liquid, $h_f$	Evap., $h_{fg}$	Sat. vapor, $h_g$	Sat. liquid, $s_f$	Evap., $s_{fg}$	Sat. vapor, $s_g$
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9	0.001	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8	21.020	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7	42.022	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5	62.982	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3	83.915	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661
25	3.1698	0.001003	43.340	104.83	2304.3	2409.1	104.83	2441.7	2546.5	0.3672	8.1895	8.5567