



# ترمودینامیک ۱

مدرس:

حسین عجمین

[h.ajamein@gmail.com](mailto:h.ajamein@gmail.com)

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



## زمان کلاس ها:

دوشنبه ۶ - ۴:۳۰

چهارشنبه ۶ - ۴:۳۰

## ارزشیابی:

میان ترم ۴۰٪

پایان ترم ۵۰٪

تکالیف ۱۰٪



## منابع

➤ مبانی ترمودینامیک مهندسی شیمی

"Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics"

J. M. Smith and H.C. Van Ness, M. Abbott, *7th Ed., McGraw-Hill, New York, 2004*

➤ ترمودینامیک: دیدگاهی از لحاظ مهندسی

"Thermodynamics: An Engineering Approach"

Y. A. Çengel and M. Boles, *6th Ed., McGraw-Hill, New York, 2008*

➤ اصول ترمودینامیک کلاسیک

"Fundamentals of Classical Thermodynamics"

G. J. Van Wylen; R. E. Sonntag and C. Borgnakke, *6th Ed., John Wiley & Sons. Inc., 2002.*

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# سرفصل مطالب

- ❖ فصل اول: مقدمه، تعاریف و مفاهیم اساسی
- ❖ فصل دوم: قانون اول ترمودینامیک
- ❖ فصل سوم: روابط فشار، حجم و درجه حرارت سیالات خالص
- ❖ فصل چهارم: اثرات گرمایی
- ❖ فصل پنجم: قوانین دوم و سوم ترمودینامیک
- ❖ فصل ششم: خواص و روابط ترمودینامیکی سیالات خالص



# فصل اول

مقدمه، تعاریف و مفاهیم اساسی

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



## 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.

# سیستم‌های اندازه‌گیری

سیستم اندازه‌گیری واحدها:

✓ سیستم واحدهای متریک (SI = Système International d' Unités)

✓ سیستم واحدهای انگلیسی (USCS = United States Customary System)

پیشوندها:

ضریب	نماد	پیشوند
$10^{-1}$	d	دسی
$10^{-2}$	d	سانتی
$10^{-3}$	m	میلی
$10^{-6}$	$\mu$	میکرو
$10^{-9}$	n	نانو
$10^{-12}$	p	پیکو

ضریب	نماد	پیشوند
10	da	دکا
$10^2$	h	هکتو
$10^3$	k	کیلو
$10^6$	M	مگا
$10^9$	G	گیگا
$10^{12}$	T	ترا



## واحدهای اصلی اندازه‌گیری

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 اندازه‌گیری نیرو

طبق قانون دوم نیوتن نیرو معادل حاصلضرب جرم در شتاب می‌باشد:

$$F = ma$$

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

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

یک پوند نیرو ( $\text{lb}_f$ ) معادل نیرویی است که یک پوند جرمی را به اندازه  $32,174$  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 معادله‌ای 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:

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

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

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

$$1 psi = 1 \frac{lb_f}{in^2}$$

✓ 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:

$$1 atm = 101325 Pa = 1.01325 bar = 14.696 psi = 760 mmHg = 10.33 mH_2O$$



### 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.
- $P_{abs}$

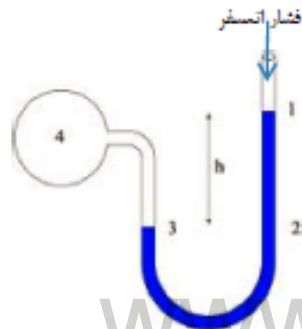
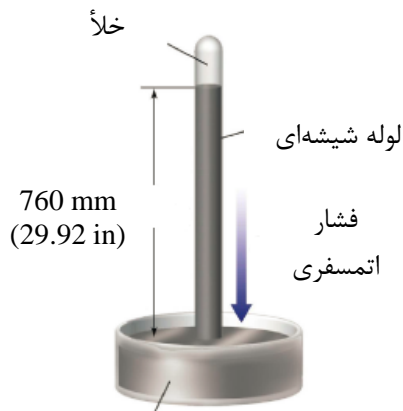
فشارهای مطلق، پیمانه‌ای و خلأ همگی کمیت‌های مثبت با روابط زیر می باشند:

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

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

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 اندازه‌گیری - کار

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

$$dW = F_{ext} dl$$

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

✓ واحد کار در سیستم متریک ژول است

✓ واحد کتر در سیستم انگلیسی lb<sub>f</sub> ft است.

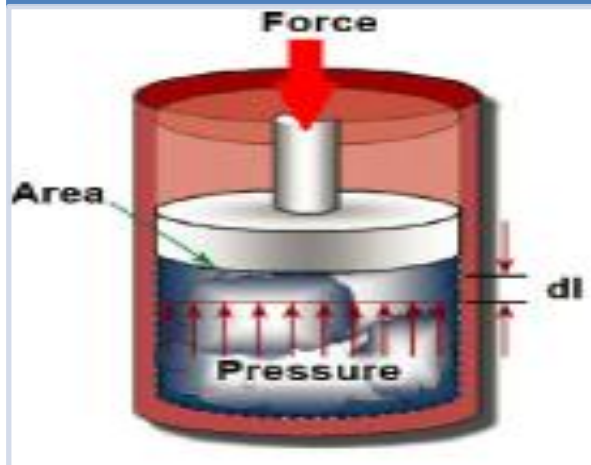
✓ کار انبساط و تراکم، کار فنر، کار گرانشی، کار محوری و کار الکتریکی از انواع کار هستند.

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

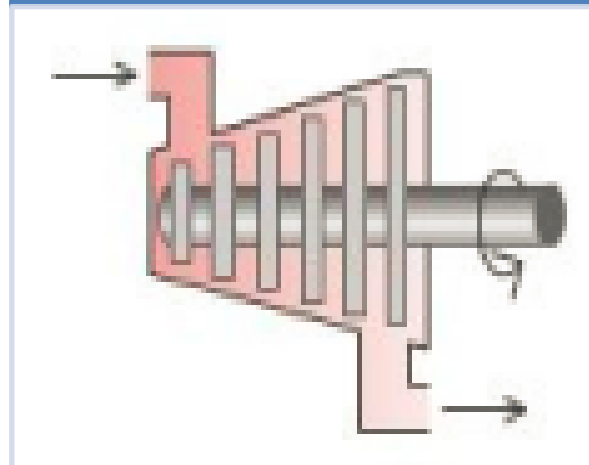
کار الکتریکی	کار فنر	کار محوری	کار انبساط و تراکم (حرکت مرزی) تعادلی
کار مربوط به جریان الکتریسیته	کار فنر در اثر کشیدگی یا فشردگی	کار محور دورانی	برای یک تغییر در حال تعادل
$W_{\text{الکتریکی}} = VI\Delta t$	$F_{\text{فنر}} = kx \rightarrow W_{\text{فنر}} = \frac{kx^2}{2}$	$F_{\text{محوری}} = \frac{\tau}{r}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



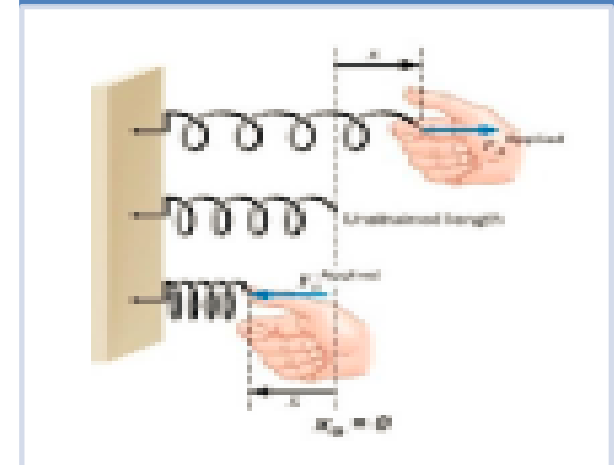
### کار انبساط و تراکم تعادلی



### 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 اندازه‌گیری - انرژی

کلمه انرژی از کلمه یونانی به معنی انجام کار گرفته شده است. انرژی می‌تواند درون سیستم ذخیره شود (مانند انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل، انرژی داخلی) یا از سیستمی به سیستم دیگر منتقل شود (انرژی‌های در حال گذر به شکل کار و گرما). شکل‌های مختلف انرژی عبارتند از: گرمایی، مکانیکی، جنبشی، پتانسیل، الکتریکی، مغناطیسی، شیمیایی، هسته‌ای. 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** اطلاعی در مورد مقدار مطلق انرژی نمی‌دهد بلکه فقط با تغییرات آن سر و کار دارد.

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

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

## شکل‌های مختلف انرژی:

- **ماکروسکوپیکی**: در ارتباط با چارچوب مرجع خارجی است (انرژی جنبشی و پتانسیل).
- **میکروسکوپیکی**: مربوط به ساختار و درجه فعالیت مولکولی می‌باشد. مجموع تمام شکل‌های 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 گرما

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.

## واحدهای فرعی اندازه‌گیری - دما

دما معیاری برای اندازه‌گیری گرمی یا سردی است.

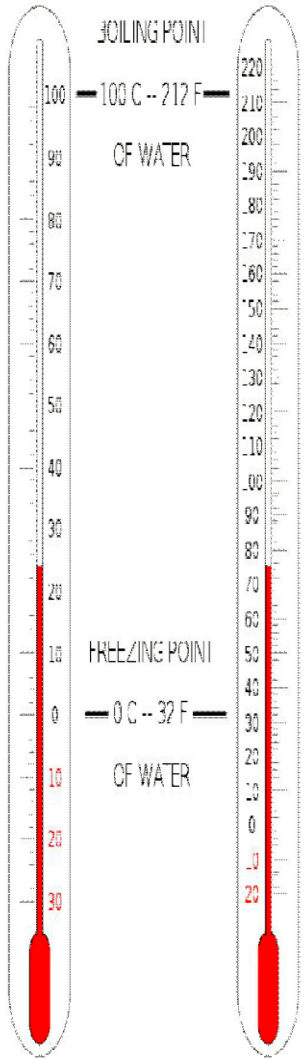
### قانون صفرم ترمودینامیک (اصل همدمایی):

اگر دو جسم با جسم سومی در تعادل گرمایی باشند، آنگاه آن دو جسم با یکدیگر در تعادل گرمایی هستند. لازم به ذکر است تساوی دمایی تنها لازمه تعادل گرمایی می‌باشد. 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 اندازه‌گیری دما بکار می‌رود.

✚ دماسنج‌ها معمولاً براساس اصل انبساط سیالات در اثر گرما ساخته می‌شوند. حالت‌های مرجع ساده برای ساخت دماسنج‌ها نقطه جوش و انجماد آب است. نقطه یخ ( $0^{\circ}\text{C}$ ) مخلوط یخ و آب در فشار ۱ atm و نقطه بخار آب ( $100^{\circ}\text{C}$ ) مخلوط آب مایع و بخار آب در فشار ۱ atm است.

✚ پایین‌ترین دما در مقیاس کلونین  $0\text{ K}$  است. دانشمندان در سال ۱۹۸۹ با استفاده از روش‌های خاص تبرید توانستند به دمای  $0,000000002\text{ K}$  برسند.



CENTIGRADE

FAHRENHEIT

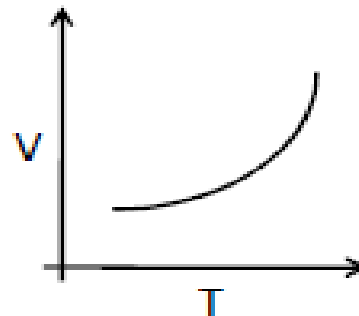
### مقیاس دمای فارنهایت (°F)

- دمای °F ۳۲ = نقطه انجماد آب در فشار استاندارد
- دمای °F ۲۱۲ = نقطه جوش آب در فشار استاندارد

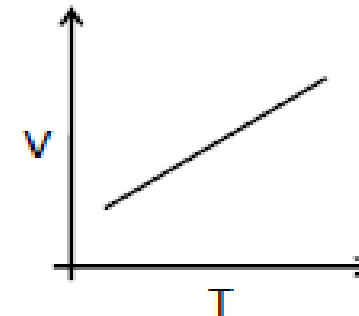
### مقیاس دمای سلسیوس (°C)

- دمای °C ۰ = نقطه انجماد آب در فشار استاندارد
- دمای °C ۱۰۰ = نقطه جوش آب در فشار استاندارد

- ✓ مقیاس های سلسیوس و فارنهایت، مقیاس های دو نقطه ای می باشند.
- ✓ مقیاس دمای ترمودینامیکی مقیاس دمای مستقل از خواص ماده می باشد.
- ✓ 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

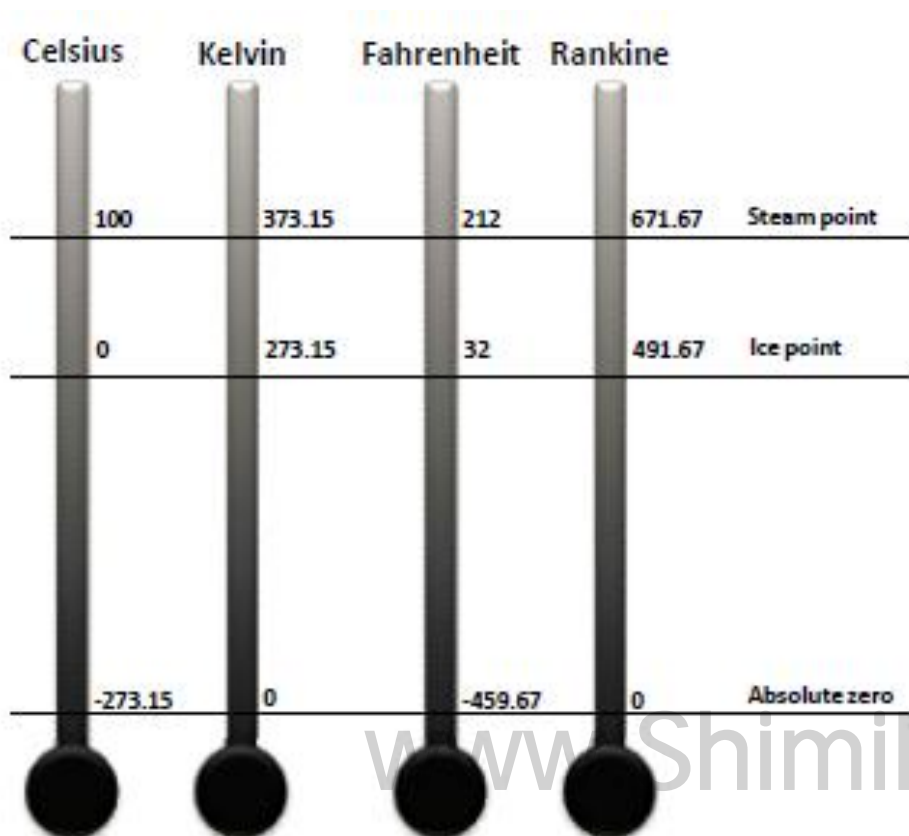


حجم سیال با دما خطی تغییر می کند. سیال مناسب برای دماسنجی. مثل جیوه



### دمای مطلق:

- ✓ در مقیاس کلوین (K) و رانکین (R) از گاز ایده آل به عنوان سیال دماسنجی استفاده می شود.
- ✓ صفر مطلق برابر ۲۷۳/۱۵- در مقیاس کلوین و ۴۵۹/۶۷- در مقیاس رانکین است.
- ✓ در محاسبات ترمودینامیکی از دمای مطلق استفاده می کنیم.



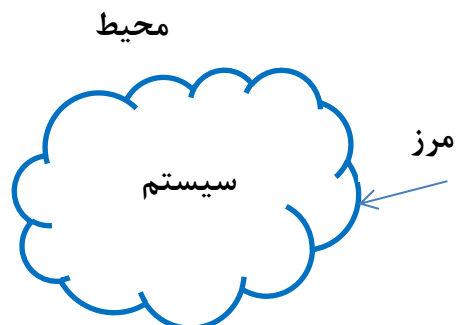
$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

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

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

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

## تعریف سیستم



**سیستم:** مقداری از ماده یا ناحیه‌ای از فضاست 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: بادکنک 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 می گویند. 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 می کنیم؛ 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 می کنیم؛ 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 می گوئیم و با حروف کوچک نشان می دهیم.**

مثال: حجم و جرم خاصیت مقداری می باشند 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، می توان تمام خواص سیستم را اندازه گیری یا محاسبه کرد که مجموع این خواص، حالت سیستم را مشخص می کند. به عبارتی در یک حالت مشخص تمامی خواص سیستم مقادیر ثابتی است.

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

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

✓ تعادل مکانیکی: فشار در هیچ نقطه ای داخل سیستم با زمان تغییر نمی کند.

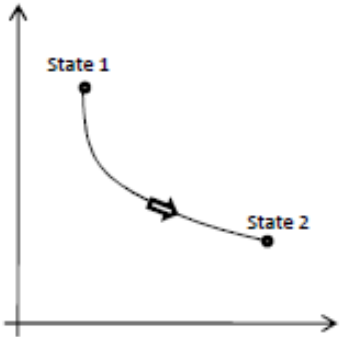
✓ تعادل فازی: انتقال ماده بین فازها صورت نمی گیرد.

✓ تعادل شیمیایی: ترکیب شیمیایی سیستم در طول زمان تغییر نمی کند (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 همدمای (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 ایده‌آل (کامل)

**گاز ایده‌آل** به عنوان گازی در نظر گرفته می‌شود که در آن:

✓ از نیروی جاذبه و دافعه بین مولکولی صرف‌نظر شود.

✓ حجم اشغال شده توسط خود مولکول‌های گاز ناچیز باشد.

**معادله حالت گاز ایده‌آل:** معادله‌ای که فشار، دما و حجم مخصوص ماده‌ای را به هم ارتباط دهد معادله حالت است. معادله حالت گاز ایده‌آل ساده‌ترین و مشهورترین معادله حالت گازهاست.

$$PV = nRT$$

$$Pv = RT$$

$$R = \frac{P_{sc}V_{sc}}{n_{sc}T_{sc}} = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$P \propto \frac{1}{V} (T = cte) : \text{قانون Boyle}$$

P, فشار مطلق

T, دمای مطلق

$$V \propto T (P = cte) : \text{قانون Charles}$$

n, تعداد مول‌ها

V, حجم کل گاز

$$V \propto n (P, T = cte) : \text{قانون Avogadro}$$

v, حجم ویژه

R, ثابت گازها

کلیه گازها در دمای بالا و فشار پایین، رفتار گاز ایده‌آل از خود نشان می‌دهند.

(دمای بالا و فشار پایین نسبت به دما و فشار بحرانی هر گاز سنجیده می‌شود).



## روش اصولی حل مساله

- ۱) شکل سیستم را رسم نموده و متغیرها را روی شکل نشان دهید.
- ۲) اطلاعات داده شده را در سمت چپ صفحه نوشته و تبدیل واحدهای لازم را انجام دهید.
- ۳) موارد خواسته شده را پایین همان ستون مشخص کنید.
- ۴) تمامی مفروضات را تعیین نموده و بنویسید.
- ۵) در صورت امکان تغییرات سیستم را در نمودارهای مربوطه رسم کنید.
- ۶) معادلات اصلی را نوشته و با توجه به مفروضات تا حد امکان ساده کنید.
- ۷) اطلاعات داده شده را در معادلات قرار داده و با دقت محاسبه کنید.
- ۸) جواب نهایی را در کادر انداخته و از لحاظ منطقی بودن چک کنید.

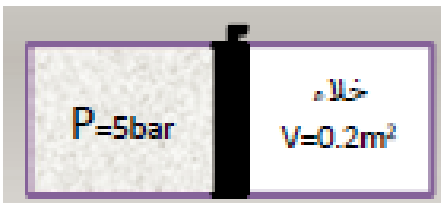


**مثال ۱:** در جایی که فشار هوا ۵۵۰ میلی‌متر جیوه است یک بارومتر آبی چه ارتفاعی را نشان می‌دهد؟ چگالی جیوه ۱۳/۶ برابر چگالی آب است.

$$P = \rho_1 g h_1 = \rho_2 g h_2 \rightarrow h_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2} h_1 = \frac{13.6}{1} \times 550 \text{ mm} = 7480 \text{ mmH}_2\text{O} = 7.48 \text{ mH}_2\text{O}$$

**مثال ۲:** برای افزایش بهره‌وری یک چاه نفت مقداری گاز پرفشار متان به مخزن نفت تزریق می‌کنیم در صورتی که فشار وارد بر نفت ۱۵ بار افزایش پیدا کرده باشد مشخص کنید نفت در لوله چند متر بالا آمده است؟ چگالی نفت خام ۰/۸ برابر چگالی آب است.

$$\Delta P = \rho g h \rightarrow h = \frac{\Delta P}{\rho g} = \frac{15 \times 100000}{0.8 \times 1000 \times 9.8} = 191.3 \text{ m}$$



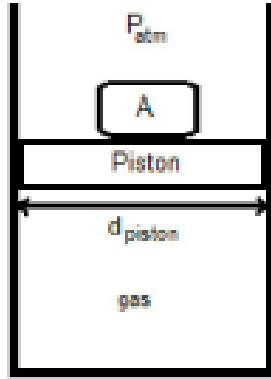
**مثال ۳:** با برداشتن حد فاصل بین دو قسمت چه مقدار کار انجام می‌شود؟ کاری انجام نمی‌شود چون نیروی خارجی وجود ندارد.

**مثال ۴:** گازی توسط پیستونی به قطر ۱۰ سانتیمتر که بر روی آن وزنه‌ای قرار دارد محبوس است. جرم پیستون ۵۰۰ گرم و جرم وزنه ۲ کیلوگرم است. شتاب جاذبه محل ۹/۸ متر بر مجذور ثانیه و فشار اتمسفر ۰/۹۷ اتمسفر است. الف) با فرض ناچیز بودن اصطکاک بین سیلندر و پیستون، نیروی اعمال شده به گاز چقدر است؟

ب) فشار گاز بر حسب تور چقدر است؟



ج) چنانچه گاز گرم شود و پیستون و وزنه ۲۰ سانتیمتر به بالا رود کار انجام شده به ژول و تغییر انرژی پتانسیل وزنه چقدر است؟



جواب الف:

$$A_{piston} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 3.14 \times \left(\frac{0.1}{2}\right)^2 = 0.00785 \text{ m}^2$$

$$F_A = W_A = m_A g = 2 \times 9.8 = 19.6 \text{ N}$$

$$F_{piston} = W_{piston} = m_{piston} g = 0.5 \times 9.8 = 4.9 \text{ N}$$

$$F_{atm} = P_{atm} \times A_{atm} = 98285 \times 0.00785 = 771.5 \text{ N}$$

$$F_{gas} = F_A + F_{piston} + F_{atm} = 19.6 + 4.9 + 771.5 = 796 \text{ N}$$

جواب ب:

$$P_{gas} = \frac{F_{gas}}{A_{piston}} = \frac{796}{0.00785} = 101401.3 \text{ Pa} \times \frac{1 \text{ Torr}}{133.32 \text{ Pa}} = 760.59 \text{ Torr}$$

جواب ج:

$$d_{piston} = 10 \text{ cm} = 0.1 \text{ m}$$

$$m_{piston} = 500 \text{ g} = 0.5 \text{ kg}$$

$$m_A = 2 \text{ kg}$$

$$g = 9.8 \text{ m/s}^2$$

$$P_{atm} = 0.97 \times 101325 = 98285 \text{ Pa}$$

$$l = 20 \text{ cm} = 0.2 \text{ m}$$

$$F_{gas} = ?$$

$$P_{gas} = ? (\text{Torr})$$

$$W, \Delta E_P = ?$$

$$W_{gas} = F_{gas} dl = 796 \times 0.2 = 159.2 \text{ J}$$

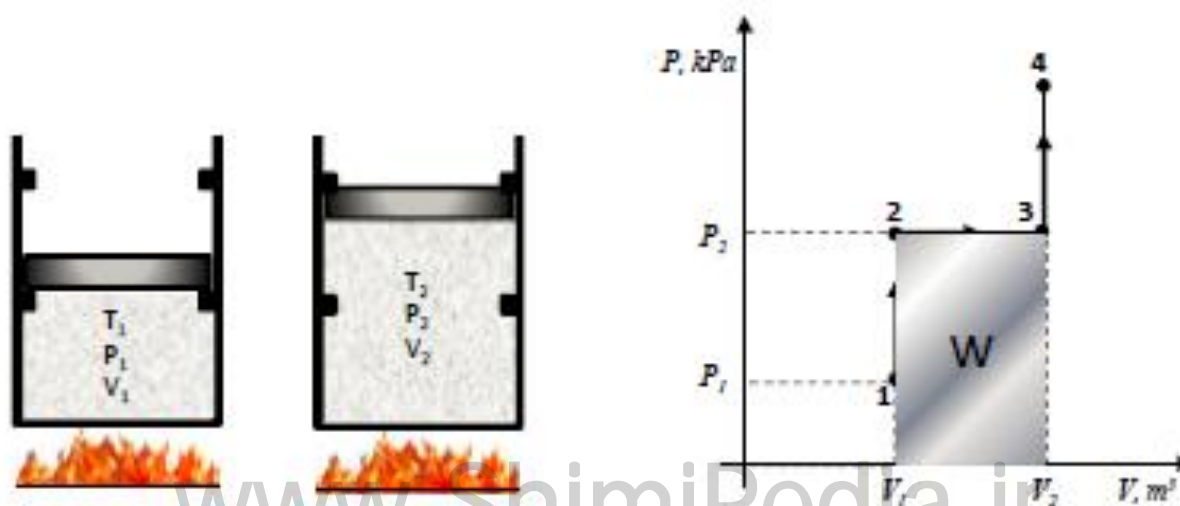
$$\Delta E_P = m_A g \Delta z = 2 \times 9.8 \times 0.2 = 3.92 \text{ J}$$



**مثال ۵:** یک سیلندر پیستون حاوی مقداری گاز است. این گاز بطور برگشت پذیر طبق معادله  $P(V - b) = C$  متراکم می‌شود بطوریکه حجم نهایی نصف حجم اولیه می‌باشد. کار انجام یافته چقدر است؟  $b$  و  $C$  مقادیر ثابتی هستند.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V - b} dV = C \ln(V - b) \Big|_{V_1}^{V_2} = C \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} = P_1(V_1 - b) \ln \frac{\frac{1}{2}V_1 - b}{V_1 - b}$$

**مثال ۶:** یک مجموعه سیلندر و پیستون که حرکت پیستون درون سیلندر بوسیله دو مانع درون سیلندر محدود شده است، حاوی مقداری گاز است. در صورتی که بصورت خیلی آرام شروع به گرم کردن کنیم نمودار فشار-حجم را رسم کرده و کار انجام شده را مشخص نمایید.





## تمرین های فصل اول

(۱) یک وسیله جرم سنج فنری که برای شتاب جاذبه  $32.2 \text{ ft/m}^2$  کالیبره شده برای جسمی در سطح مریخ عدد ۴۰ را نشان می دهد. جرم و وزن این جسم بر روی مریخ چقدر است؟ شتاب جاذبه مریخ  $38.6 \text{ ft/m}^2$  می باشد.

(۲) حجم سیال در دمای مختلف برای دو سیال A و B در جدول زیر داده شده است. مشخص کنید کدام سیال دماسنجی مناسب تری است و چرا؟

دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
حجم سیال A ( $\text{g/cm}^3$ )	۰.۹۸	۱.۰۰	۱.۰۳	۱.۰۶	۱.۰۹	۱.۱۲
حجم سیال B ( $\text{g/cm}^3$ )	۱.۰۱	۱.۰۳	۱.۰۸	۱.۱۴	۱.۲۱	۱.۳۰

(۳) یک دماسنج که یک طرف آن براساس مقیاس سلسیوس و طرف دیگر آن براساس مقیاس فارنهایت درجه بندی شده، در چه دمایی یک عدد یکسان را نشان می دهد؟



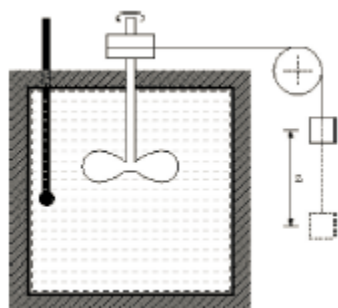
# فصل دوم

قانون اول ترمودینامیک

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

# انرژی داخلی

مجموع انرژی های میکروسکوپی یک سیستم را انرژی داخلی می گویند و با نماد  $U$  نشان می دهند.



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

۱- انرژی جنبشی مولکول ها:

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

۳- انرژی مربوط به پیوندهای اتمی (موقع انجام واکنش های شیمیایی ظاهر می شود)

۴- انرژی مربوط به ذرات داخل اتم (موقع انجام واکنش های هسته ای ظاهر می شود)

انواع انرژی داخلی

ژول نشان داد که در یک ظرف عایق، کار محوری باعث افزایش دمای آب می شود. 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 می شود و آب به حالت اول برمی گردد.

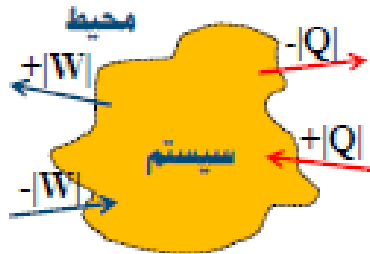




# قانون اول ترمودینامیک

اصل پایستاری انرژی: اگرچه انرژی به شکل های مختلفی درمی آید، کمیت کلی انرژی ثابت است. انرژی هنگامی که در شکلی ناپدید می شود همزمان در شکل دیگری ظاهر می شود. یعنی در برهم کنش بین سیستم و اطرافش، مقدار انرژی که سیستم دریافت می کند، دقیقاً برابر است با مقدار انرژی که اطراف سیستم از دست می دهد. مجموع انرژی سیستم و محیط مقدار ثابتی است.

انرژی نه می تواند خلق شود و نه نابود می شود، بلکه فقط می تواند تغییر شکل دهد.



قرارداد: مقدار عددی گرما وقتی از محیط به سیستم انتقال می یابد مثبت است. مقدار عددی کار وقتی که سیستم کار انجام می دهد، مثبت است.

$$\bullet = \text{تغییرات انرژی سیستم} + \text{تغییرات انرژی محیط}$$

$$\text{تغییرات انرژی محیط} = Q - W$$

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

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

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

# 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 عایق‌بندی شده است، شمع روشنی قرار دارد. در مورد تغییرات انرژی داخلی اتاق در اثر سوختن شمع نظر دهید.



$$Q - W = \Delta U$$

$$W = 0$$

$$Q = 0$$

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



**مثال:** سیستمی در عبور از مسیر ۱ از نقطه A تا B، در قبال دریافت ۵۵ ژول گرما، ۲۵ ژول کار انجام می‌دهد. الف) اگر این سیستم در مسیر ۲ از A به B برسد و ۱۰ ژول کار انجام دهد به چقدر گرما نیاز خواهد داشت؟ ب) اگر در مسیر ۳ از B به A ۸۰ ژول گرما گرفته شود، چقدر کار لازم خواهد بود؟

$$dU_{AB,1} = Q - W = 55 - 25 = 30$$

الف)

$$dU_{AB,2} = Q - W \rightarrow Q = dU + W = 30 + 10 = 40 J$$

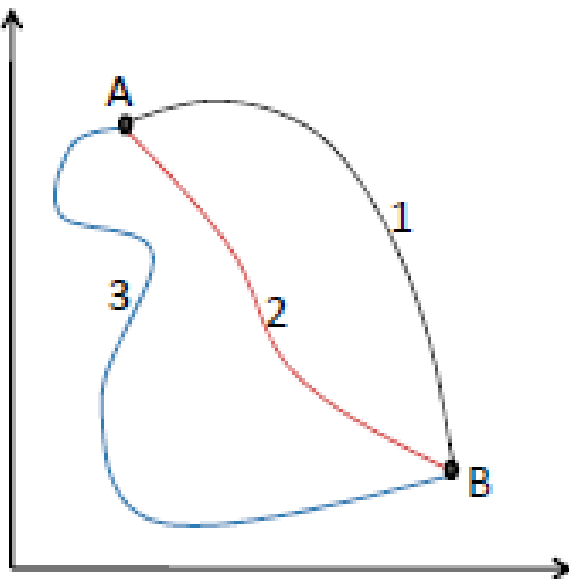
یعنی ۴۰ ژول باید به سیستم گرما داد تا از نقطه A به نقطه B برسد.

ب)

$$dU_{BA} = -dU_{AB}$$

$$W = Q - dU_{BA} = -80 - (-30) = -50 J$$

باید ۵۰ ژول کار به سیستم داد (علامت منفی کار به معنی کار انجام شده محیط است)



## توابع حالت و مسیر

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

**تابع حالت (State Function):** کمیت‌هایی که دارای دیفرانسیل کامل هستند و وابسته به مسیر نمی‌باشند بلکه فقط به حالت‌های ابتدایی و انتهایی مسیر بستگی دارند. مثال: دما، فشار، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس، حجم ویژه و انرژی داخلی.

❌ دیفرانسیل یک تابع حالت به مفهوم یک تغییر بسیار جزئی در آن کمیت می‌باشد.  $\int_{(1)}^{(2)} dT = \Delta T$

❌ توابع حالت را میتوان بصورت تابعی از دما و فشار بیان کرد.

❌ این توابع جز خواص سیستم هستند.

❌ مقدار این توابع را میتوان بصورت نقطه نشان داد.

❌ تغییر توابع حالت در فرآیند چرخه‌ای صفر است.

**تابع مسیر (Path Function):** کمیت‌هایی که دارای دیفرانسی جزئی هستند. این توابع علاوه بر حالت‌های ابتدایی و انتهایی به مسیری که یک فرآیند از حالتی به حالت دیگر میرسد نیز وابسته هستند. مثال: کار و گرما

❌ دیفرانسیل یک تابع مسیر به مفهوم یک مقدار بسیار جزئی از آن کمیت میباشد.  $\int_{(1)}^{(2)} \delta Q = Q$

❌ کار و گرما را نمیتوان توسط نقطه نشان داد بلکه توسط سطح نشان داده میشوند.



❖ به طور مثال، آب در فشار یک اتمسفر در ۱۰۰ درجه سلسیوس به جوش می‌آید، بنابراین چه آب را اول منجمد کنی بعد گرمش کنی چه هزار بار سرد و گرم کنی باز اگر دمایش به ۱۰۰ درجه برسد شروع به جوشیدن می‌کند چون دما و فشار جوش تابع حالت هستند نه مسیر! اما مقدار گرما یا کار بسته به مسیر طی شده متفاوت خواهد بود.

- ❖ کار و گرما صرفاً در مرزهای سیستم میتواند وجود داشته باشند. (اصطلاحاً به پدیده‌های مرزی معروفند).
- ❖ هر دو پدیده در حال گذر می‌باشند.
- ❖ هر دو توابع وابسته به مسیر هستند. ( هر دو زمانی اتفاق می‌افتند که سیستم متحمل یک تغییر حالت بشود).
- ❖ کار و گرما منسوب به فرآیند هستند نه حالت.
- ❖ سیستم‌ها انرژی دارند نه کار و گرما.
- ❖ کار و گرما هر دو بعد یکسان دارند (کیلوژول).

نکات مهم کار و گرما



# آنتالپی

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

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

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

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

$$H = U + PV \quad \text{آنتالپی}$$

❖ 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  $100$  درجه سلسیوس و فشار  $101.33$  کیلوپاسکال

تبخیر می‌شود را حساب کنید. حجم ویژه آب و بخار آب به ترتیب  $0.00104$  و  $1.673$  متر مکعب بر کیلوگرم است و مقدار  $2256.9$

کیلوژول گرما برای این تغییر لازم است.

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

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

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

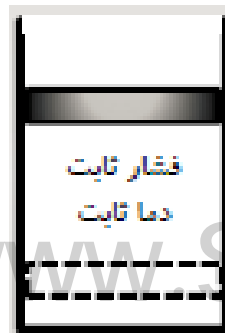
$$v_{\text{water}} = 0.00104 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

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

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

$$U = ?$$

$$H = ?$$



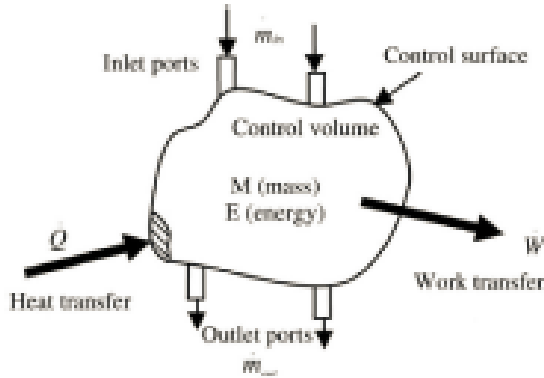
در فشار و دمای ثابت منبسط می‌شود و کار انجام می‌دهد.

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

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

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

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



# قانون اول ترمودینامیک - سیستم باز

- ✓ اصل بقای جرم
- ✓ اصل بقای انرژی

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

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

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

$\dot{m}$  = دبی جرمی جریان

اصل بقای جرم برای یک سیستم باز:

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

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

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

$$Q - W + \sum E_{in} - \sum E_{out} = \Delta E_{CV} \qquad \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{E}_{in} - \sum \dot{E}_{out} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_{CV} \qquad \dot{E} = \text{دبی انرژی جریان}$$



# کار جریان

**کار جریان:** مقدار کاری که برای ورود و خروج جریان از مرز سیستم مورد نیاز است. المانی از جرم ماده را در نظر بگیرید که به سیستم وارد شده و سپس از آن خارج می‌شود.

$$W_i = F_i \cdot L_i = P_i \cdot A_i \cdot L_i = P_i V_i$$

$W_i$  کار انجام شده توسط محیط برای ورود المان به داخل سیستم

$$W_e = F_e \cdot L_e = P_e \cdot A_e \cdot L_e = P_e V_e$$

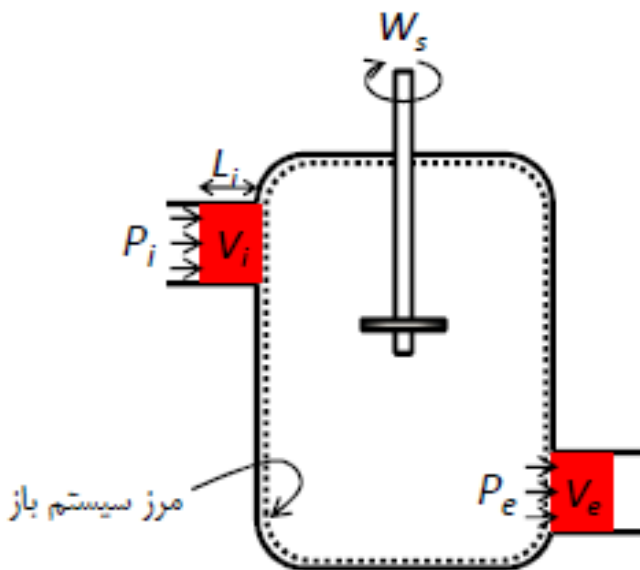
$W_e$  کار انجام شده توسط سیستم برای خروج المان از داخل سیستم

$$W = W_s + W_i + W_e$$

$$W = W_s + P_i V_i + P_e V_e$$

$W_s$  شامل کار محوری، کار الکتریکی و کار انبساط و تراکم است.

کاری که در قانون اول باید در نظر گرفته شود







# قانون اول ترمودینامیک - سیستم باز

قانون اول برای حجم کنترل (سیستم باز):  $Q - W + \sum E_{in} - \sum E_{out} = \Delta E_{CV}$

$$Q - W_s + \sum P_i V_i - \sum P_e V_e + \sum m_i \left( u_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum m_e \left( u_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \Delta E_{CV}$$

$$\xrightarrow{v=mv} Q - W_s + \sum m_i P_i v_i - \sum m_e P_e v_e + \sum m_i \left( u_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum m_e \left( u_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \Delta E_{CV}$$

$$\rightarrow Q - W_s + \sum m_i \left( u_i + P_i v_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum m_e \left( u_e + P_e v_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \Delta E_{CV}$$

$$\xrightarrow{u+Pv=h} Q - W_s + \sum m_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum m_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \Delta E_{CV}$$

در سیستم باز همواره با دبی جریان کار داریم پس طرفین را به  $\Delta t$  تقسیم می‌کنیم:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum \dot{m}_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum \dot{m}_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \frac{d}{dt} (E_{C.V})$$

تغییرات انرژی	سرعت	ارتفاع	آنتالپی دبی	سرعت	ارتفاع	آنتالپی دبی	کار محوری یا دبی گرما
حجم کنترل	جریان	جریان	ویژه جرمی	جریان	جریان	ویژه جرمی	حرکت مرزی
بازمان	خروجی	خروجی	خروجی	ورودی	ورودی	ورودی	



# قانون اول ترمودینامیک - حالت پایا. جریان پایا

حالت پایا، جریان پایا (Steady state, Steady flow):

در داخل حجم کنترل هیچ خاصیتی نسبت به زمان تغییر نکند.  $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{CV} = 0$   $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{CV} = 0$   $\sum m_i = \sum m_e$

در مرزهای حجم کنترل نیز شرایط ثابت باشد.

مقدار کار و گرمای مبادله شده نیز نسبت به زمان ثابت باشد.

**جریان پایا به این مفهوم است که هیچ خاصیتی از سیستم نسبت به زمان تغییر نکند.**

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum \dot{m}_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum \dot{m}_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \frac{d}{dt} (E_{C.V})$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum \dot{m}_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum \dot{m}_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = 0$$

اگر تنها یک ورودی و یک خروجی داشته باشیم و از تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل صرف‌نظر کنیم:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \dot{m}_i h_i - \dot{m}_e h_e = 0$$

$$q = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}}$$

$$w_s = \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}}$$

$$q - w_s = \Delta h$$

$$Q - W_s = \Delta H$$

در بسیاری از وسایل مهندسی (غیر از مواقعی که راه‌اندازی می‌شوند) جریان پایدار حاکم است، مثل: توربین‌ها، مبدل‌های حرارتی، پمپ‌ها

# قانون اول ترمودینامیک - حالت یکنواخت. جریان یکنواخت

حالت یکنواخت، جریان یکنواخت (Uniform state, Uniform flow):

- ❖ در هر لحظه، حالت جرم در هر نقطه از حجم کنترل یکسان است. هر چند حالت حجم کنترل ممکن است با زمان تغییر کند.
- ❖ جریان سیال در یک ورودی یا خروجی یکنواخت و پایدار است.

$$Q - W_s + \sum m_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum m_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \Delta E_{CV}$$

$$Q - W_s + \sum m_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum m_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \sum m_2 \left( u_2 + gz_2 + \frac{V_2^2}{2} \right) - \sum m_1 \left( u_1 + gz_1 + \frac{V_1^2}{2} \right)$$

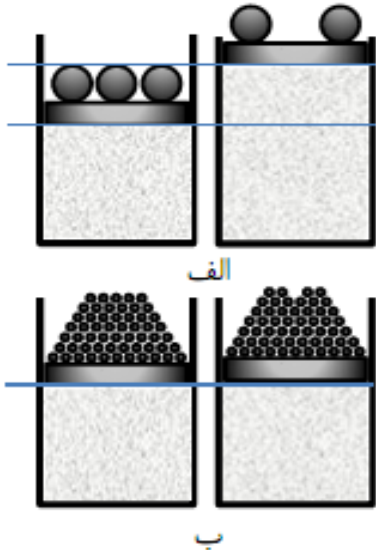
۱: حالت اولیه سیستم، ۲: حالت ثانویه سیستم

- ❖ اگر تنها یک ورودی و یک خروجی داشته باشیم و از تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل صرف‌نظر کنیم:

$$Q - W_s + m_i h_i - m_e h_e = m_2 u_2 - m_1 u_1$$



# فرآیندهای برگشت پذیر



فرآیند برگشت پذیر، فرآیندی است که بدون برجای گذاشتن هیچ اثری بر روی اطراف می‌تواند معکوس شود یا بعبارت دیگر، فرآیندی است که بتوان جهتش را در هر نقطه‌ای 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 چشم‌پوشی شود.

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

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

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

رابطه تراکم و انبساط 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 ایده‌آل است که عملاً هیچگاه مشاهده نمی‌شود ولی چون آنالیز ترمودینامیکی فرآیندهای برگشت پذیر در ترمودینامیک قابل بحث و ارزیابی است، لذا محاسبه کار برای فرآیندهای برگشت پذیر انجام می‌شود و توسط راندمان به کار غیر برگشت پذیر مرتبط می‌شود. عواملی که باعث غیر برگشت پذیری می‌شوند، عبارتند از: اصطکاک، افزایش حجم ناگهانی، اختلاط دو سیال غیر هم‌نوع، 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 (گرمایی 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

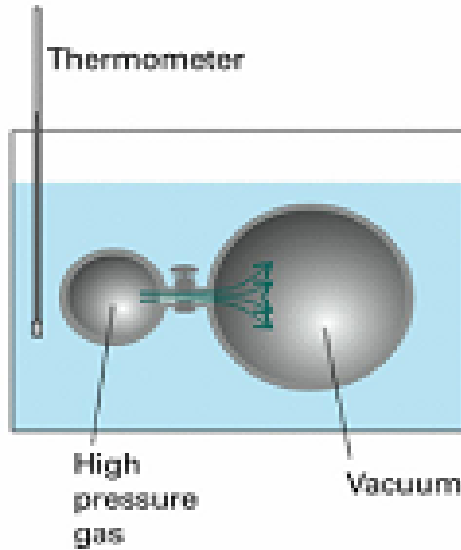
برای یک فرآیند برگشت پذیر حجم ثابت:

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

برای یک فرآیند برگشت پذیر فشار ثابت:

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

# ظرفیت گرمایی



برای گاز ایده‌آل انرژی داخلی و آنتالپی فقط تابع دماست.  
 $C_P$  و  $C_V$  گاز ایده‌آل تنها وابسته به دماست.  
 $C_P$  و  $C_V$  گاز ایده‌آل تک اتمی حتی با دما نیز تغییر نمی‌کند!

$$\left. \begin{array}{l} h = u + Pv \\ Pv = RT \end{array} \right\} h = u + RT \rightarrow dh = du + RdT \rightarrow \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$$C_P - C_V = R$$

$$\frac{C_P}{C_V} = k$$

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

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

برای گاز ایده‌آل:

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:  $C_V = 3R$

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



# 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.

**$C_p = C_v = C$  مواد تراکم ناپذیر با هم برابرند، پس برای جامدات و مایعات:  $C_p = C_v = C$**

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

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

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

تغییر انرژی داخلی برای مواد تراکم ناپذیر:

تغییر آنتالپی برای مواد تراکم ناپذیر:

(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.



## مثال 1

مثال - در یک مجموعه سیلندر و پیستون، هوا در دمای ۲۷ درجه سانتی گراد و فشار ۱۵۰ کیلو پاسکال محبوس است در حالیکه پیستون روی گیره‌ها واقع شده است. حجم اولیه هوا ۴۰۰ لیتر و وزن پیستون به نحوی است که حداقل فشار ۳۵۰ کیلو پاسکال برای به حرکت درآوردن آن نیاز است. هوای داخل سیلندر را به آرامی حرارت می‌دهیم تا جایی که حجم آن دو برابر شود. محاسبه کنید: الف) دمای نهایی گاز داخل پیستون ب) کاری که توسط گاز داخل پیستون انجام می‌گیرد ج) کل حرارت افزوده شده د) نمودار PV را برای این فرآیند رسم کنید. (هوا را گاز ایده آل با  $C_V = 5/2R$  در نظر بگیرید)

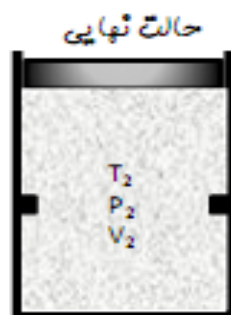


$$T_1 = 27 \text{ }^\circ\text{C} = 300.15 \text{ K}$$

$$P_1 = 150 \text{ kPa} = 150 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$V_1 = 400 \text{ lit} = 0.4 \text{ m}^3$$

$$P_{\text{lifting}} = 350 \text{ kPa}$$



$$V_f = 2V_1 = 800 \text{ lit} = 0.8 \text{ m}^3$$

$$P_f = 350 \text{ kPa} = 350 \times 10^3 \text{ Pa}$$

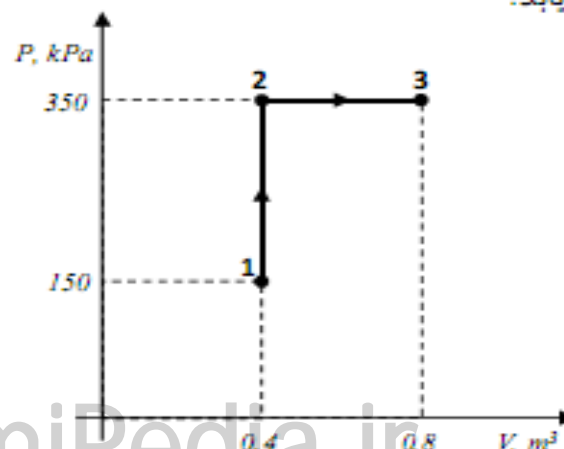
$$T_f = ?$$

$$W = ?$$

$$Q = ?$$

مفروضات و اطلاعات:

- هوای داخل سیستم را به عنوان سیستم در نظر می‌گیریم.
- جرمی وارد و خارج نمی‌شود پس سیستم بسته است.
- سیستم دو فرآیند طی می‌کند؛ یک فرآیند حجم ثابت که در آن فشار به ۳۵۰ کیلو پاسکال می‌رسد؛ از آن به بعد یک فرآیند هم فشار که حجم گاز به دو برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد.





## ادامه مثال 1

الف) دمای نهایی با استفاده از رابطه گاز ایده‌آل حساب می‌شود:

$$PV = nRT \xrightarrow{n, R = \text{cte}} \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \rightarrow \frac{150 \times 10^3 \times 0.4}{300.15} = \frac{350 \times 10^3 \times 0.8}{T_3} \rightarrow T_3 = 1400.7 \text{ K}$$

ب) کار انجام یافته در کل فرآیند:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \xrightarrow{V = \text{cte}} W = 0$$

$$W_{23} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \xrightarrow{P = \text{cte}} W = P(V_2 - V_1) = 350 \times 10^3 \times (0.8 - 0.4) = 140,000 \text{ J} = 140 \text{ kJ}$$

$$W_{13} = W_{12} + W_{23} = 140 \text{ kJ}$$

ب) کل گرمای انتقال یافته:

برای یک فرآیند برگشت‌پذیر حجم ثابت  $Q_{12} = n\Delta u = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \frac{5}{2} nR \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1)$

$$PV = nRT \xrightarrow{n, R = \text{cte}} \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \rightarrow \frac{150 \times 10^3 \times 0.4}{300.15} = \frac{350 \times 10^3 \times 0.4}{T_2} \rightarrow T_2 = 700.35 \text{ K}$$

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \rightarrow \frac{150 \times 10^3 \times 0.4}{8.314 \times 300.15} \rightarrow n = 24.04 \text{ mol}$$

$$Q_{12} = \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 24.04 \times 8.314 \times (700.35 - 300.15) = 200 \text{ kJ}$$

برای یک فرآیند برگشت‌پذیر فشار ثابت  $Q_{23} = n\Delta h = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \frac{7}{2} nR \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{7}{2} nR(T_2 - T_1)$

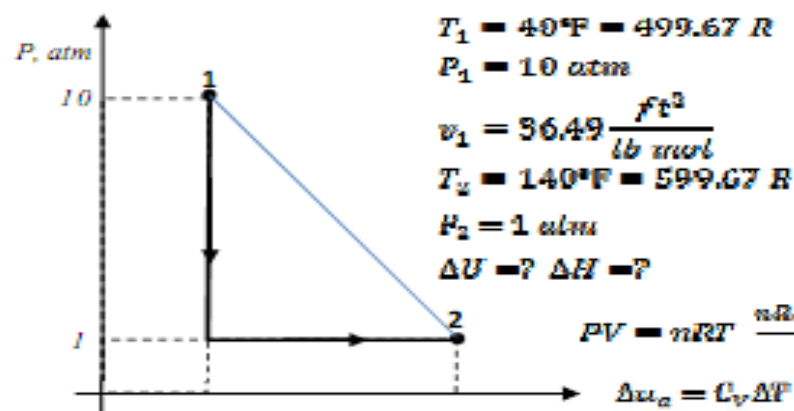
$$Q_{23} = \frac{7}{2} nR(T_3 - T_2) = \frac{7}{2} \times 24.04 \times 8.314 \times (1400.7 - 700.35) = 489.9 \text{ kJ}$$

$$Q_{13} = Q_{12} + Q_{23} = 200 + 489.9 = 689.9 \text{ kJ}$$



## مثال 2

مثال- تغییرات انرژی داخلی و آنتالپی را برای هوا وقتی از یک حالت اولیه  $40^\circ\text{F}$  و  $10\text{ atm}$  و حجم مولی  $36/49\text{ ft}^3/\text{lb mol}$  به یک حالت نهایی  $140^\circ\text{F}$  و  $1\text{ atm}$  تغییر می یابد را محاسبه کنید. هوا را گاز کامل فرض نمایید.  $C_p=7\text{ Btu/lb mol}\cdot^\circ\text{F}$  و  $C_v=5$



جواب) از آنجا که تغییر خواص مستقل از مسیر و تابع حال است پس می توان محاسبات را بر مبنای یک فرآیند برگشت پذیر دو مرحله ای تصور کرد:

(a) سرد کردن در حجم ثابت تا فشار نهایی  
(b) گرم کردن در فشار ثابت تا دمای نهایی

- در مرحله اول حجم ثابت است پس دمای حد واسط

$$PV = nRT \xrightarrow{nRV=const} \frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} \rightarrow T = \frac{T_2 \times P_2}{P_1} = 49.97\text{ R}$$

$$\Delta u_a = C_v \Delta T \rightarrow \Delta u_a = 5 \times (49.97 - 499.67) = -2248.5\text{ Btu/lbmol}$$

$$\Delta h_b = C_p \Delta T \rightarrow \Delta h_b = 7 \times (599.67 - 49.97) = 3847.9\text{ Btu/lbmol}$$

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

$$\Delta h_a = \Delta u_a + v\Delta P = -2248.5 + 36.49 \times (1 - 10) \times \frac{14.5038\text{ psia}}{0.986923\text{ atm}} \times \frac{0.000947831\text{ Btu}}{0.00512197\text{ ft}^3 \cdot \text{psia}}$$

برای مرحله اول (حجم ثابت)

$$= -3141.6\text{ Btu/lbmol}$$

$$Pv = RT \rightarrow \frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} \rightarrow v_2 = v_1 \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} = 36.49 \times \frac{10 \times 599.67}{1 \times 499.67} \rightarrow v_2 = 437.93\text{ ft}^3/\text{lb mol}$$

برای مرحله دوم (فشار ثابت)

$$\Delta u_b = \Delta h_b - Pdv = 3847.9 - 1 \times (437.93 - 36.49) \times \frac{14.5038\text{ psia}}{0.986923\text{ atm}} \times \frac{0.000947831\text{ Btu}}{0.00512197\text{ ft}^3 \cdot \text{psia}}$$

$$= 2756.2\text{ Btu/lbmol}$$

$$\Delta u = \Delta u_a + \Delta u_b = -2248.5 + 2756.2 = 507.7\text{ Btu/lbmol}$$

برای کل فرآیند:

$$\Delta h = \Delta h_a + \Delta h_b = -3141.6 + 3847.9 = 706.3\text{ Btu/lbmol}$$



# فصل سوم

خواص مواد خالص

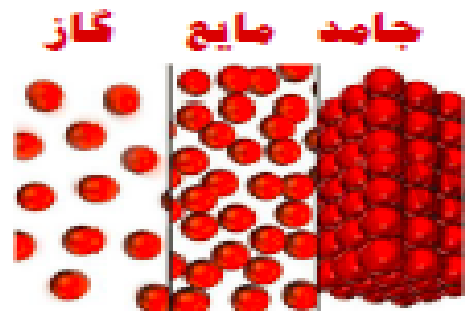
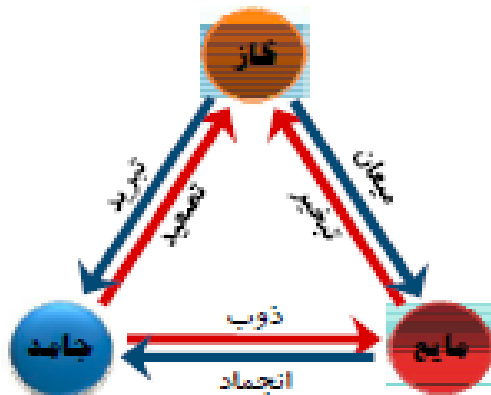
[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

**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:** آرایش مولکولی مشخص و کاملاً همگنی است که توسط سطوح مرزی مشخصی از فازهای دیگر قابل تشخیص است. بعبارتی 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.

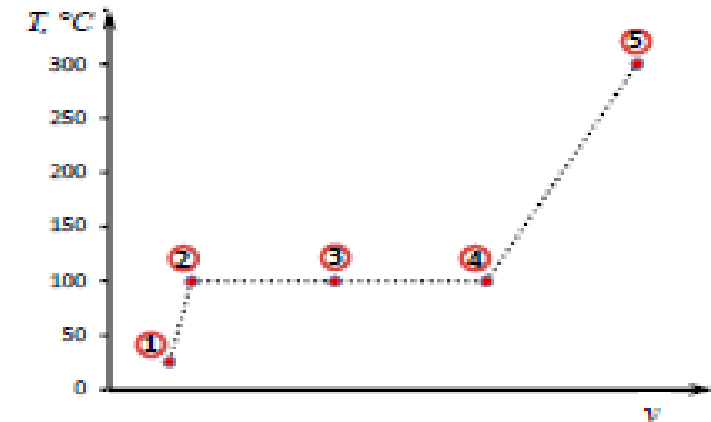
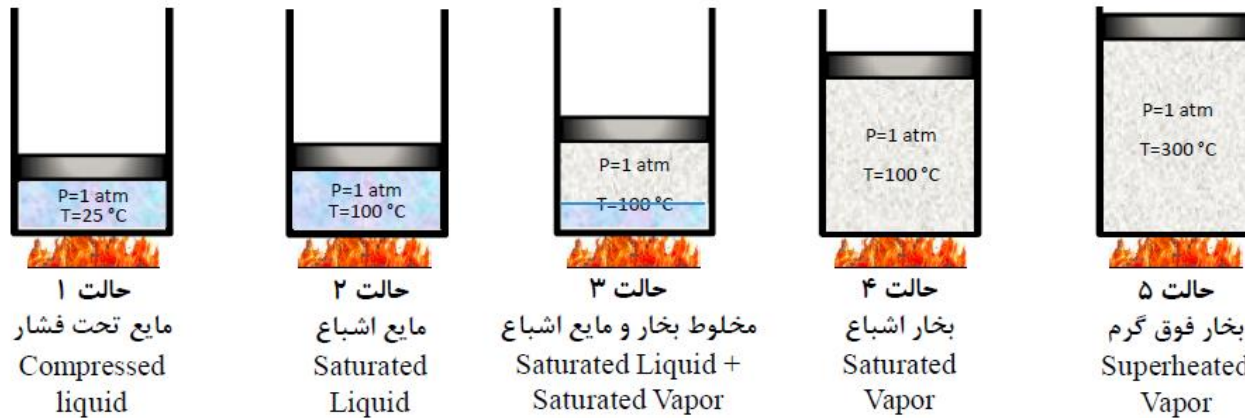
**مایع (Liquid):** دسته‌های مولکولی شناورند ولی مولکول‌ها ساختار منظم خود را در هر دسته حفظ می‌کنند. مولکول‌ها با جاذبه مولکولی متوسط در موقعیت‌های ثابتی نسبت به هم قرار ندارند.

**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:

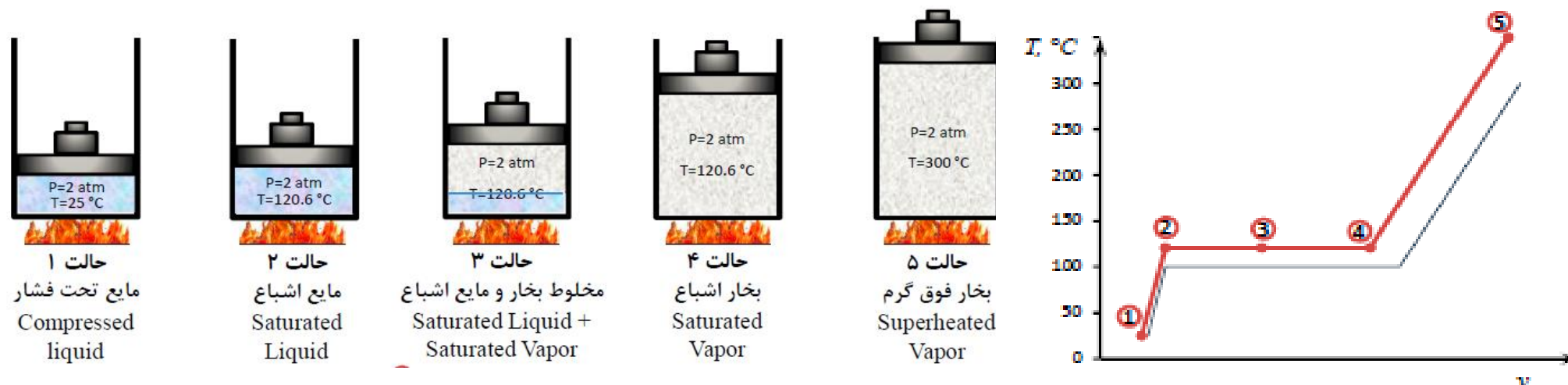


# مسخنی اشباع مایع - بخار



به آبی که در دمای  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  و فشار  $1\text{ atm}$  است و اصطلاحاً تحت فشار است (نقطه ۱) گرما می‌دهیم تا به دمای  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  برسد و بجوشد. به نقطه‌ای که اولین حباب بخار تشکیل می‌شود، مایع اشباع می‌گوییم (نقطه ۲)؛ اگر گرما دادن را ادامه دهیم دمای آب بالا نمی‌رود بلکه آب بیشتری به بخار تبدیل می‌گردد. در چنین شرایطی بخار با آب در حال تعادل است (نقاط ۲ تا ۴ مثل نقطه ۳). در نهایت به نقطه‌ای می‌رسیم که تمام مایع، بخار می‌شود که به آن بخار اشباع می‌گوییم (نقطه ۴). با ادامه گرما، دمای بخار بالا رفته و به بخار فوق گرم تبدیل می‌شود (نقطه ۵).

## منحنی اشباع مایع - بخار



آزمایش قبلی را برای آبی که در دمای  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  تحت فشار 2 atm است تکرار می‌کنیم؛ مایع تحت فشار به دلیل فشار بیشتر از قبلی کمی متراکم‌تر شده است. با شروع گرما مشاهده می‌شود که آب در دمای 100  $^\circ\text{C}$  بخار نمی‌شود، بلکه مایع اشباع دارای دمای  $120.6 \text{ }^\circ\text{C}$  است. با ادامه گرمادهی تعادل دو فازی آب و بخار ادامه پیدا می‌کند تا به نقطه بخار اشباع برسیم. با افزودن گرمای بیشتر دمای بخار آب بالا رفته و وارد منطقه فوق گرم می‌شود. به همین ترتیب در فشارهای مختلف، دماهای اشباع متناظر خواهیم داشت.



# نمودار P-T اشباع مایع - بخار

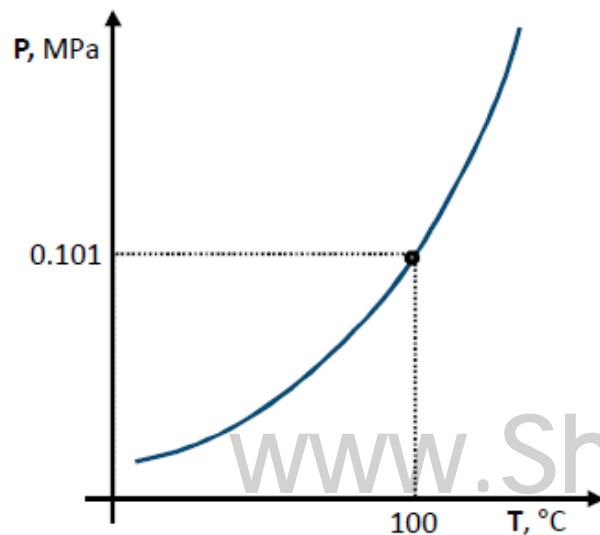
**عبارت ناقص:** آب در دمای ۱۰۰ °C می جوشد <----- **عبارت کامل:** آب در فشار ۱ atm در دمای ۱۰۰ °C می جوشد.

دمای اشباع مایع ( $T_{sat}$ ): در یک فشار معین، دمایی که مایع شروع به جوشیدن می کند را دمای اشباع مایع می گوئیم.

فشار اشباع مایع ( $P_{sat}$ ): در یک دمای معین، فشاری که مایع شروع به جوشیدن می کند را فشار اشباع مایع می گوئیم.

✓ در یک فرآیند تغییر فاز، دما و فشار، خواص کاملاً وابسته به هم بوده و رابطه‌ی معلومی بین آنها وجود دارد.

$$T^{sat} = f(P^{sat})$$



Saturation Temperature (°C)	Saturation Pressure (MPa)	Specific Volume (m³/kg)	
		Saturated Liquid	Saturated Vapor
0.01	0.00061165	0.0010002	205.99
5	0.00087258	0.0010001	147.01
10	0.0012382	0.0010003	106.30
15	0.0017058	0.0010009	77.875
20	0.0023393	0.0010018	57.757
25	0.0031699	0.0010030	43.337
30	0.0042470	0.0010044	32.878
35	0.0056290	0.0010060	25.205
40	0.0073849	0.0010079	19.515
45	0.0095950	0.0010099	15.252
50	0.012352	0.0010121	12.027
55	0.015762	0.0010146	9.5643
60	0.019946	0.0010171	7.6672
65	0.025042	0.0010199	6.1935
70	0.031201	0.0010228	5.0895
75	0.038595	0.0010258	4.1289
80	0.047414	0.0010291	3.4052
85	0.057867	0.0010324	2.8258
90	0.070182	0.0010360	2.3591
95	0.084608	0.0010396	1.9806
100	0.10142	0.0010435	1.6718



## نمودار T-u برای تعادل مایع-بخار

مایع متراکم (تحت فشار): مایعی که دمای آن پایین‌تر از دمای اشباع در فشار مشخص باشد.

مایع اشباع: مایعی که در آستانه تبخیر است و هر گونه افزایش گرما منجر به تبخیر مقداری از آن شود.

مخلوط اشباع مایع-بخار: در این حالت فازهای مایع و بخار با هم در تعادل هستند.

بخار اشباع: با انتقال گرما و ادامه تبخیر، آخرین قطره مایع بخار شده و دفع گرما منجر به تبدیل مقداری بخار به مایع می‌شود.

بخار فوق گرم (بخار سوپرهیت): بخاری که دمای آن بالاتر از دمای اشباع آن در فشار مشخص باشد.

دمای اشباع: دمایی که یک ماده در فشار مشخص شروع به تغییر فاز می‌کند.

فشار اشباع: فشاری که یک ماده در دمای مشخص شروع به تغییر فاز می‌کند.

خط مایع اشباع: خطی فرضی است که نقاط مایع اشباع را به هم وصل می‌کند.

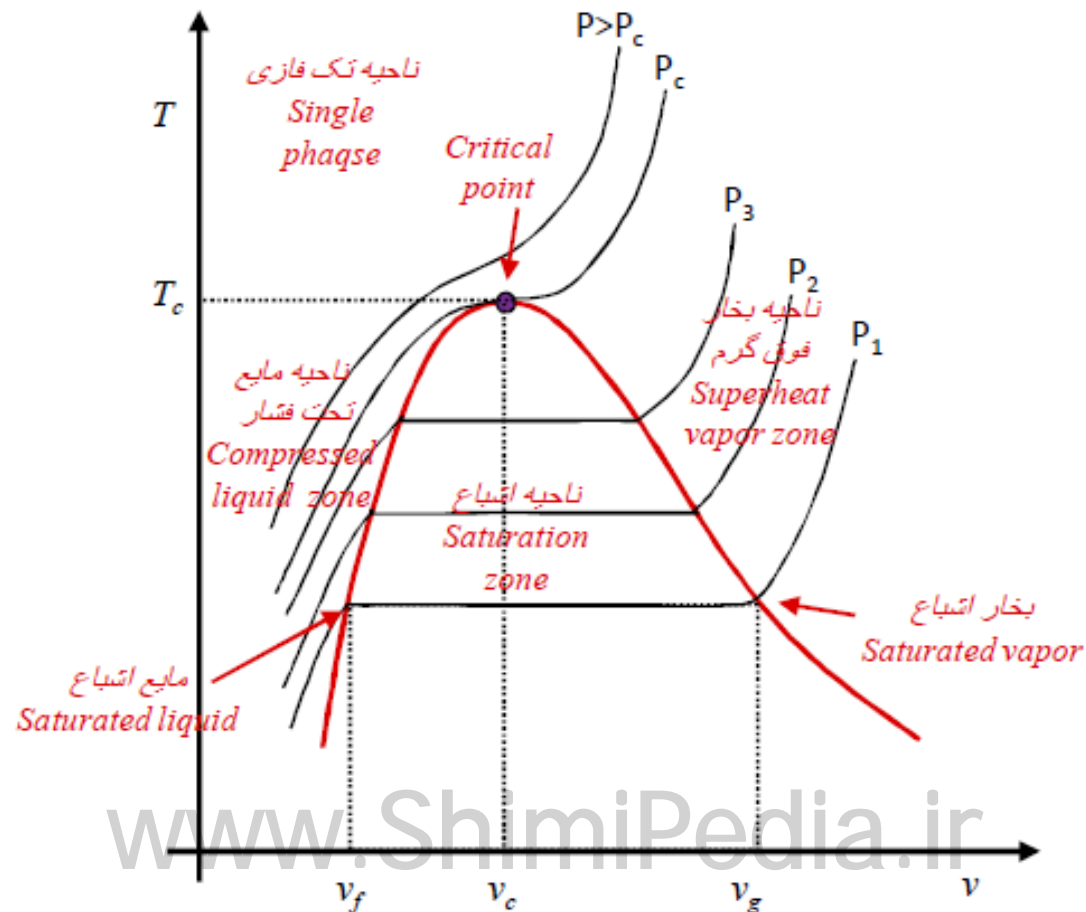
خط بخار اشباع: خطی فرضی است که نقاط بخار اشباع را به هم وصل می‌کند.

نقطه بحرانی: نقطه‌ای است که در آن، نقطه مایع اشباع و نقطه بخار اشباع بر هم منطبق می‌شود. هر ماده، دما و فشار بحرانی و حجم ویژه بحرانی مخصوص دارد. برای آب:



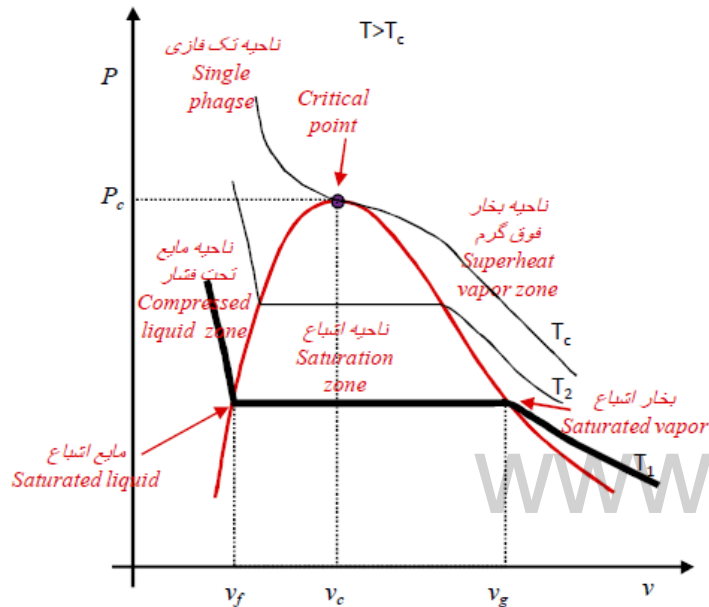
$$T_c = 374.14 \text{ }^\circ\text{C}, P_c = 22.09 \text{ MPa}, v_c = 0.003155 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

در فشارهای بالای فشار بحرانی، فرآیند تغییر فاز قابل تمییز نیست ولی حجم ویژه ماده پیوسته با افزایش دما، افزایش می یابد.





# نمودار P-v برای تعادل مایع-بخار



در دمای ثابت با کاهش فشار، ماده از حالت مایع فشرده به حالت اشباع می‌رسد. سپس در فشار و دمای اشباع، ماده از مایع به تدریج بخار می‌شود. کاهش فشار در نقطه‌ی بخار اشباع باعث می‌شود تا وارد ناحیه‌ی بخار سوپرهیت شویم.



# نمودار P-T اشباع جامد-مایع-بخار

نمودار فازی (Phase Diagram): مشخص کننده فاز ماده در دما و فشار مشخص.

منحنی تبخیر (Evaporation): جدا کننده مایع از بخار.

منحنی ذوب (Melting): جدا کننده جامد از مایع.

منحنی تصعید (Sublimation): جدا کننده جامد از بخار

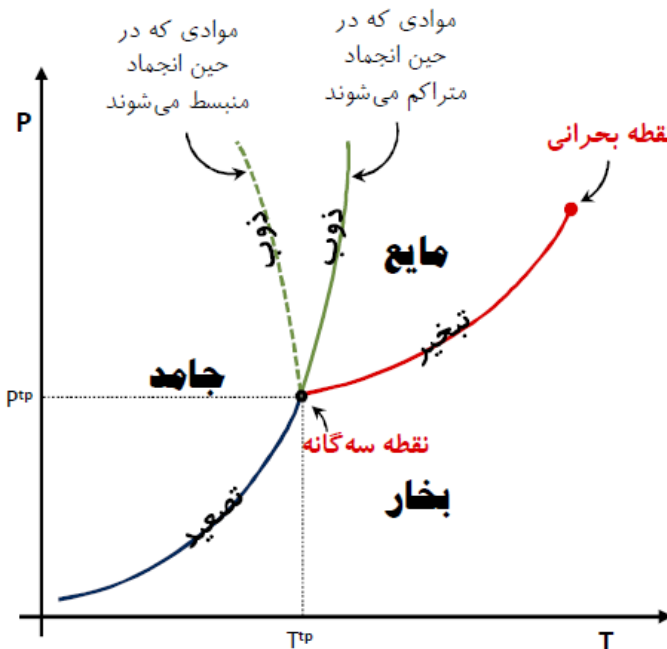
نقطه سه گانه (Triple Point): نقطه‌ای که هر سه فاز ماده در حال تعادل هستند. دما و فشار نقطه‌ی سه گانه برای هر ماده منحصر به فرد است.

$$T_{water}^{tp} = 273.16 K, P_{water}^{tp} = 0.6113 kPa$$

✘ در فشار پایین‌تر از فشار نقطه سه گانه هیچ ماده‌ای نمی‌تواند به صورت مایع در تعادل پایدار وجود داشته باشد.

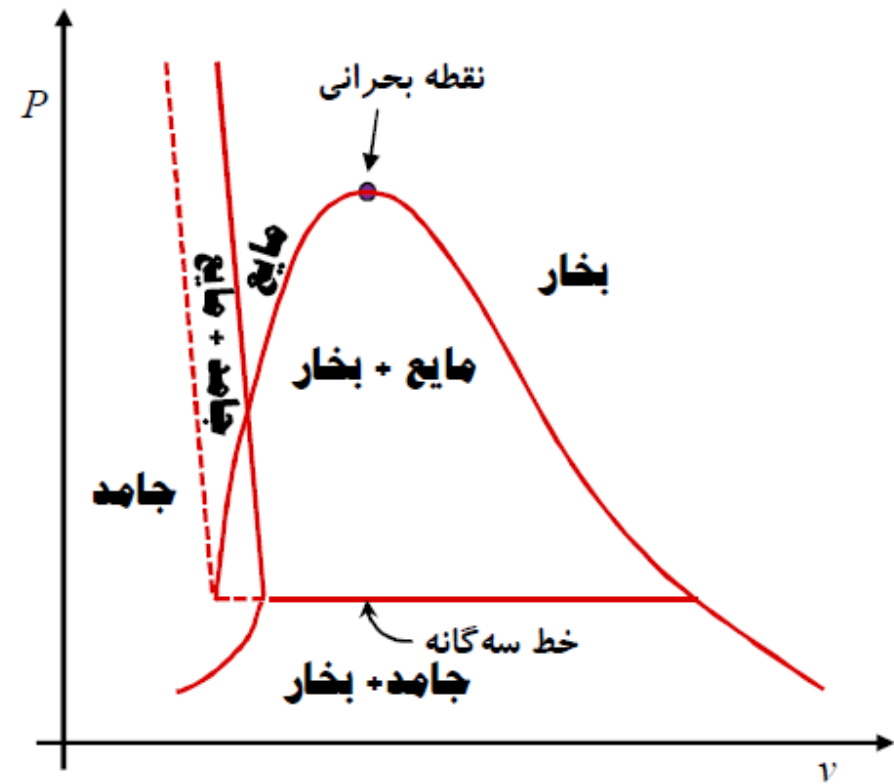
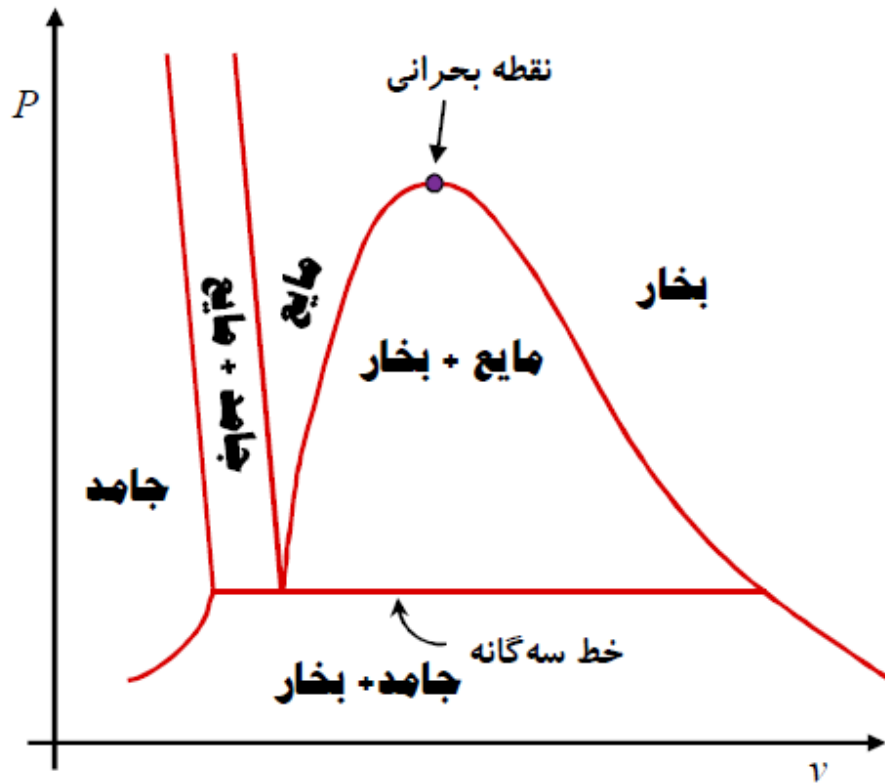
✘ موادی مثل آب که در حین انجماد منبسط می‌شوند، می‌توانند در فشارهای بالاتر و دمای طیر نقطه سه گانه به صورت مایع وجود داشته باشند.

✘ در فشار بالاتر از فشار بحرانی فاز مایع و بخار قابل تشخیص وجود ندارد.





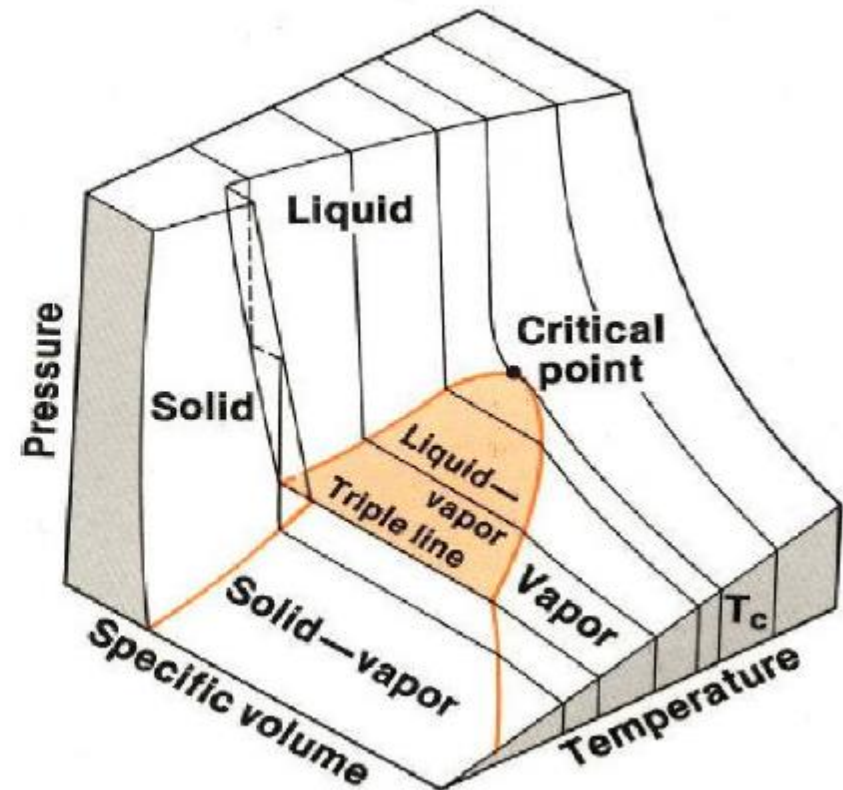
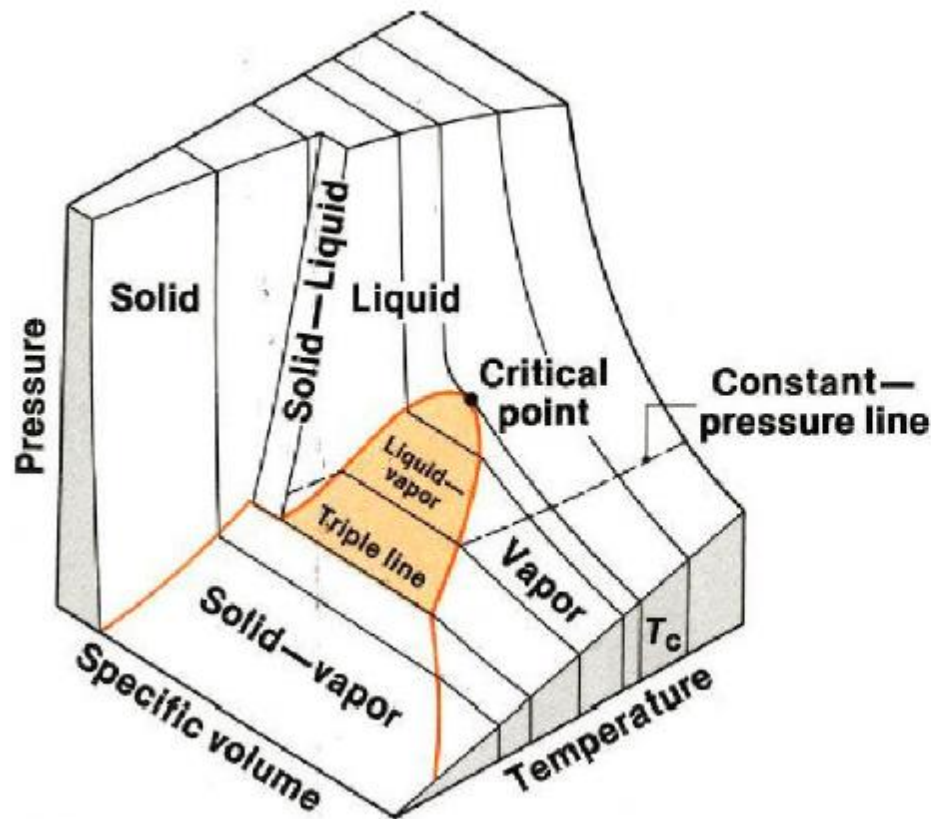
# نمودار P-v اشباع جامد-مایع-بخار



برای موادی که در حین انجماد متراکم می شوند. برای موادی که در حین انجماد منبسط می شوند.



# نمودار P-v-T



برای موادی که در حین انجماد منبسط می شوند. برای موادی که در حین انجماد متراکم می شوند.

# قانون فاز

## تعادل (Equilibrium):

۱- هیچ فرآیندی داخل سیستم اتفاق نمی افتد.

۲- گرادیان دما، فشار و غلظت داخل سیستم وجود ندارد.

۳- تعادل گرمایی، مکانیکی، شیمیایی و فازی در سیستم حاکم است.

درجه آزادی (Degree of Freedom): تعداد متغیرهای شدتی مستقل یک سیستم در حال تعادل که باید به دلخواه تعیین شوند تا

حالت شدتی آن سیستم ثابت و معین شود.

$$F = N + 2 - \pi$$

← درجه آزادی
↑ تعداد اجزاء
← تعداد فاز

## قانون فاز:

**مثال ۱:** برای یک مخلوط در حال تعادل آب و الکل تعداد فاز، مساوی ۲ و تعداد اجزا ۲ است. پس درجه آزادی سیستم  $F = 2 + 2 - 2 = 2$  است. یعنی فقط با داشتن ۲ متغیر مستقل مثلاً دما و ترکیب مولی یک جز، سایر خواص سیستم مثل فشار، ترکیب مولی جز دیگر، حجم، آنتالپی، انرژی داخلی و ... بدست می آید.

**مثال ۲:** درجه آزادی برای نقطه سه گانه چند است؟ صفر





# جدول ترمودینامیکی - جدول مایع و بخار اشباع

✗ در بعضی از جداول، مقادیر  $v_{fg}$ ،  $u_{fg}$  و  $h_{fg}$  را هم برای سهولت استفاده می آورند.  
✗ هنگام استفاده از جدول بخار باید به واحدها توجه کرد.

جدول اشباع  
جدول بخار فوق گرم

جدول ترمودینامیکی

$h_f$  آنتالپی ویژه مایع اشباع  
 $h_g$  آنتالپی ویژه بخار اشباع

$u_f$  انرژی داخلی ویژه مایع اشباع  
 $u_g$  انرژی داخلی ویژه بخار اشباع

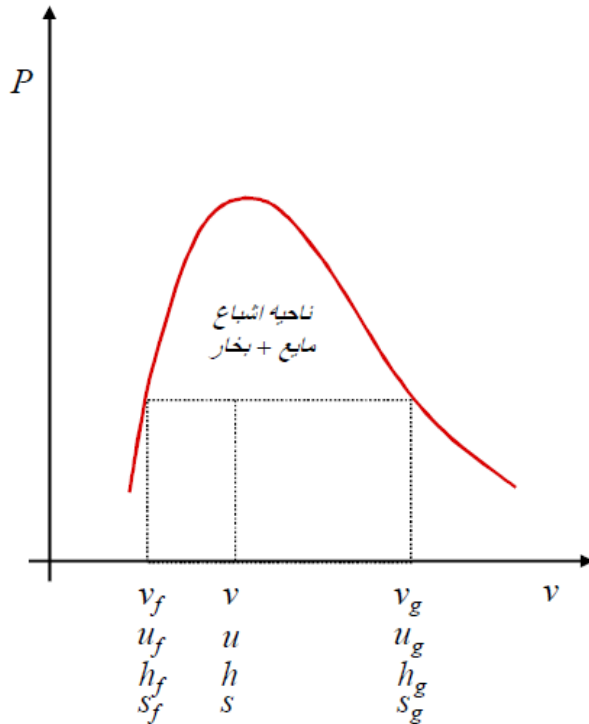
$v_f$  حجم ویژه مایع اشباع  
 $v_g$  حجم ویژه بخار اشباع

دمای اشباع  
فشار اشباع

## SATURATED WATER TABLE

Temp °F	Press psia	Specific Volume		Enthalpy			Internal Energy		Entropy	
		$v_f$	$v_g$	$h_f$	$h_{fg}$	$h_g$	$u_f$	$u_g$	$s_f$	$s_g$
32.018	.08866	.016022	3302.	0.01	1075.4	1075.4	.00	1021.2	.00000	2.1869
40	.12166	.016020	2445.	8.02	1070.9	1078.9	8.02	1023.9	.01617	2.1592
60	.2563	.016035	1206.9	28.08	1059.6	1087.7	28.08	1030.4	.05555	2.0943
80	.5073	.016073	632.8	48.09	1048.3	1096.4	48.08	1037.0	.09332	2.0356
100	0.9503	.016130	350.0	68.05	1037.0	1105.0	68.04	1043.5	.12963	1.9822
120	1.6945	.016205	203.0	88.00	1025.5	1113.5	87.99	1049.9	.16465	1.9336
140	2.892	.016293	122.88	107.96	1014.0	1121.9	107.95	1056.2	.19851	1.8892
160	4.745	.016395	77.23	127.96	1002.2	1130.1	127.94	1062.3	.23130	1.8484
180	7.515	.016509	50.20	147.99	990.2	1138.2	147.97	1068.3	.26311	1.8109
200	11.529	.016634	33.63	168.07	977.9	1145.9	168.04	1074.2	.29400	1.7762
212	14.698	.016716	26.80	180.16	970.3	1150.5	180.11	1077.6	.31213	1.7567
220	17.188	.016772	23.15	188.22	965.3	1153.5	188.17	1079.8	.32406	1.7441
240	24.67	.016888	15.98	208.81	952.8	1159.7	208.80	1085.8	.35585	1.7148





## کیفیت (Quality)

از آنجا که درجه‌ی آزادی برای حالت اشباع ۱ است و دما و فشار در ناحیه اشباع مستقل نیستند، بنابراین به یک خاصیت دیگر برای تحلیل مناسب یک مخلوط اشباع که قسمتی به صورت مایع و قسمتی به صورت بخار است، نیاز داریم خاصیت بی بعد کیفیت را بدین صورت تعریف نماییم؛

$$x = \frac{\text{جرم بخار}}{\text{جرم کل}} \quad x = \frac{m_g}{m_f + m_g} \quad (0 \leq x \leq 1)$$

x=0 مایع اشباع و x=1 بخار اشباع یا بخار خشک است.

$$V = V_{liq} + V_{vap}$$

$$mv = m_f v_f + m_g v_g \rightarrow (m_f + m_g)v = m_f v_f + m_g v_g$$

$$v = \frac{m_f}{m_f v_f + m_g v_g} v_f + \frac{m_g}{m_f v_f + m_g v_g} v_g$$

$$v = (1 - x)v_f + xv_g$$

$$v = v_f + xv_{fg}, \quad v_{fg} = v_g - v_f$$

$$s = s_f + xs_{fg}, \quad h = h_f + xh_{fg}, \quad u = u_f + xu_{fg}$$

برای سایر توابع ترمودینامیکی در محدوده اشباع:



# جدول ترمودینامیکی - بخار فوق گرم

در دما و فشارهای مختلف، مقادیر حجم ویژه، انرژی داخلی ویژه، آنتالپی ویژه داده شده است.

## SUPERHEATED STEAM TABLES

Pressure (psia)		Temperature (°F)											
(T <sub>sat</sub> )		250	300	350	400	450	500	600	700	800	900	1000	1100
14.696 (211.99)	v	28.42	30.52	32.60	34.67	36.72	38.77	42.86	46.93	51.00	55.07	59.13	63.19
	h	1168.8	1192.6	1216.3	1239.9	1263.6	1287.3	1335.2	1383.8	1433.1	1483.4	1534.5	1586.4
	u	1091.5	1109.6	1127.6	1145.6	1163.7	1181.8	1218.6	1256.1	1294.4	1333.6	1373.7	1414.6
	s	1.7832	1.8157	1.8458	1.8741	1.9008	1.9263	1.9737	2.0175	2.0584	2.0967	2.1330	2.1674
100 (327.86)	v	.	.	4.592	4.934	5.265	5.587	6.216	6.834	7.445	8.053	8.657	9.260
	h	.	.	1200.4	1227.5	1253.6	1279.1	1329.3	1379.2	1429.6	1480.5	1532.1	1584.5
	u	.	.	1115.4	1136.2	1156.2	1175.7	1214.2	1252.8	1291.8	1331.5	1371.9	1413.1
	s	.	.	1.6191	1.6517	1.6812	1.7085	1.7582	1.8033	1.8449	1.8838	1.9204	1.9551
200 (381.86)	v	.	.	.	2.361	2.548	2.724	3.058	3.379	3.693	4.003	4.310	4.615
	h	.	.	.	1210.8	1240.7	1268.8	1322.1	1373.8	1425.3	1477.1	1529.3	1582.2
	u	.	.	.	1123.5	1146.4	1168.0	1208.9	1248.8	1288.6	1328.9	1369.8	1411.4
	s	.	.	.	1.5600	1.5938	1.6239	1.6767	1.7234	1.7660	1.8055	1.8425	1.8776
300 (417.43)	v	.	.	.	.	1.6361	1.7662	2.004	2.227	2.442	2.653	2.860	3.066
	h	.	.	.	.	1226.2	1257.5	1314.5	1368.3	1421.0	1473.6	1526.5	1579.8
	u	.	.	.	.	1135.4	1159.5	1203.2	1244.6	1285.4	1326.3	1367.7	1409.6
	s	.	.	.	.	1.5365	1.5701	1.6266	1.6751	1.7187	1.7589	1.7964	1.8317
400 (444.70)	v	.	.	.	.	1.1745	1.2843	1.4760	1.6503	1.8163	1.9776	2.136	2.292
	h	.	.	.	.	1209.6	1245.2	1306.6	1362.5	1416.6	1470.1	1523.6	1577.4
	u	.	.	.	.	1122.6	1150.1	1197.3	1240.4	1282.1	1323.7	1365.5	1407.8



# جداول ترمودینامیکی - بخار فوق گرم

شکلدیگری از جداول ترمودینامیکی برای بخار فوق گرم؛

## SUPERHEATED STEAM

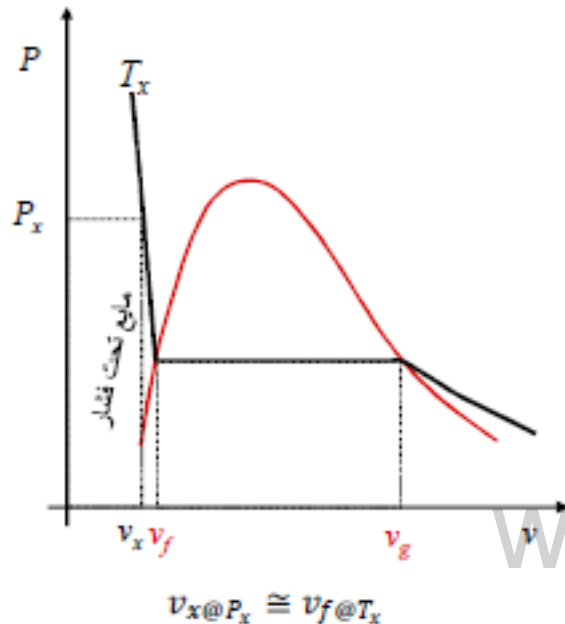
$v$  in  $m^3/kg$ ,  $u$  in  $kJ/kg$ ,  $h$  in  $kJ/kg$ ,  $s$  in  $kJ/(kg^{\circ}K)$

P= 0.7 bar					P= 1 bar			
T	v	u	h	s	v	u	h	s
100	2.434	2510	2680	7.534	1.695	2506	2676	7.361
120	2.571	2540	2720	7.637	1.793	2537	2717	7.467
160	2.841	2599	2798	7.828	1.984	2598	2796	7.660
200	3.108	2659	2877	8.001	2.172	2658	2875	7.834
240	3.374	2719	2956	8.161	2.359	2719	2954	7.995
280	3.639	2780	3035	8.310	2.545	2780	3034	8.144
320	3.904	2842	3115	8.450	2.730	2842	3115	8.285
360	4.170	2905	3196	8.583	2.917	2904	3196	8.417
400	4.434	2968	3279	8.708	3.102	2968	3278	8.543
450	4.764	3049	3383	8.858	3.334	3049	3382	8.693
500	5.094	3132	3488	8.999	3.565	3132	3488	8.834
550	5.423	3213	3593	9.129	3.796	3216	3596	8.969
600	5.753	3298	3701	9.257	4.027	3302	3705	9.097



# جداول ترمودینامیکی - مایع متراکم

جداول ترمودینامیکی موجود برای ناحیه‌ی مایع تحت فشار مشابه جداول ناحیه بخار فوق گرم است، ولی کلاً جداول ترمودینامیکی کمی برای این ناحیه موجود می‌باشد. به طور کلی در مراجع و متون اطلاعات زیادی در مورد مایع تحت فشار وجود ندارد. چون خواص مایع تحت فشار نسبتاً مستقل از فشار است. در صورت عدم وجود اطلاعات برای مایع تحت فشار، می‌توان با اقریب خوبی مایع تحت فشار را مانند مایع اشباع در دمای داده شده در نظر گرفت:



$$v \cong (v_f)_T$$

$$u \cong (u_f)_T$$

از سه خاصیت حجم، انرژی درونی و آنتالپی خاصیتی که بیشترین اثر پذیری از فشار را دارد، آنتالپی است. بنابراین در فشارهای بالا خواهیم داشت:

$$h \cong (h_f)_T + (v_f)_T (P - P^{sat})$$



## استفاده از جداول

نحوه تشخیص حالت مایع تحت فشار، مخلوط اشباع و بخار فوق گرم با استفاده از جدول بخار: حداقل دو متغیر از  $T$ ،  $P$ ،  $v$ ،  $u$  و  $h$  داده شده باشد:

۱-  $T$  و  $P$  مشخص:

اگر  $T < [T^{sat}]_P$  - دما از دمای اشباع در فشار داده شده کمتر باشد در محدوده مایع تحت فشار قرار دارد.

اگر  $T = [T^{sat}]_P$  - دما دقیقاً برابر دمای اشباع در فشار داده شده باشد در محدوده اشباع مایع و بخار قرار دارد.

اگر  $T > [T^{sat}]_P$  - دما از دمای اشباع در فشار داده شده بیشتر باشد در محدوده بخار فوق گرم قرار دارد.

اگر  $P > [P^{sat}]_T$  - اگر فشار از فشار اشباع در دمای داده شده بیشتر باشد در محدوده مایع تحت فشار قرار دارد.

اگر  $P = [P^{sat}]_T$  - اگر فشار دقیقاً برابر فشار اشباع در دمای داده شده باشد در محدوده اشباع مایع و بخار قرار دارد.

اگر  $P < [P^{sat}]_T$  - اگر فشار از فشار اشباع در دمای داده شده کمتر باشد در محدوده بخار فوق گرم قرار دارد.

۲-  $T$  یا  $P$  و یکی از خواص ویژه (حجم، انرژی داخلی، آنتالپی) مشخص:

ابتدا در دما یا فشار داده شده خاصیت ویژه مربوطه را برای مایع اشباع  $v_f$  و بخار اشباع  $v_g$  پیدا می‌کنیم. ( $v$  می‌تواند  $u$  یا  $h$  باشد)

اگر مقدار خاصیت داده شده کمتر از مقدار خاصیت مایع اشباع باشد در محدوده مایع تحت فشار قرار دارد.  $v < [v_f]_T$

اگر مقدار خاصیت داده شده بین مقدار خاصیت مایع اشباع و بخار اشباع باشد در محدوده اشباع مایع و بخار قرار دارد.  $[v_f]_T < v < [v_g]_T$

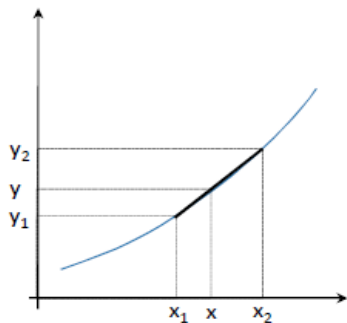
اگر مقدار خاصیت داده شده بیشتر از مقدار خاصیت بخار اشباع باشد در محدوده بخار فوق گرم قرار دارد.  $v > [v_g]_T$



## درون‌یابی داده‌ها

در استفاده از جداول در بسیاری از موارد دقیقاً عدد مورد نظر وجود ندارد، بنابراین باید با استفاده از خطی سازی بین دو نقطه همجوار عدد مورد نظر را پیدا کرد.  $x_1$ ،  $x_2$ ،  $y_1$  و  $y_2$  مقادیر خوانده شده از جدول بوده و  $x$  مقدار مشخص متغیر معلوم و  $y$  کمیتی است که باید مشخص شود. هر کدام از متغیرهای  $T$ ،  $P$ ،  $v$ ،  $u$  و  $h$  می‌توانند جای  $x$  و  $y$  قرار بگیرند.

$$y = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1) + y_1$$



**مثال ۳: حجم مخصوص آب را در دمای  $300^\circ\text{C}$  و فشار  $856\text{ kPa}$  بدست بیاورید.**

ابتدا از جدول اشباع آب، فشار اشباع در دمای  $300^\circ\text{C}$  را پیدا می‌کنیم:  $P^{\text{sat}} = 8592.7\text{ kPa}$ ، چون فشار اشباع بدست آمده در  $300^\circ\text{C}$  بیشتر از فشار داده شده است، پس در ناحیه بخار داغ قرار داریم. می‌خواهیم حجم ویژه را در فشار و دمای داده شده بدست آوریم، اما این فشار در جدول بخار فوق داغ وجود ندارد. در عوض فشارهای  $850$  و  $875$  در همان دما موجود است. پس با درونیابی، حجم مورد نظر را پیدا می‌کنیم:

$$P = 850\text{ kPa} \rightarrow v = 304.68\text{ cm}^3/\text{gr}, P = 875\text{ kPa} \rightarrow v = 295.79\text{ cm}^3/\text{gr} \Rightarrow v \\ = 304.68 + \frac{295.79 - 304.68}{875 - 850}(865 - 850) = 299.35\text{ cm}^3/\text{gr}$$



مثال ۴: جدول زیر را کامل کنید.

	T, °C	P, kPa	u, kJ/kg	x	phase
a	120.2	200	1719.5	0.6	V+L
b	125	232.1	1600	0.535	V+L
c	395.6	1000	2950	-	SHV
d	75	500	313.9	-	CL
e	173	850	731.3	0.0	SL



مثال ۵: آب در دمای  $400^\circ\text{C}$  و فشار  $1700\text{ kPa}$  وارد یک شیر فشارشکن می‌شود و فشار خروجی تا  $250\text{ kPa}$  کاهش می‌یابد. اگر اتلاف انرژی جنبشی ناچیز باشد، دمای خروجی چقدر است؟

حل: با توجه به اینکه ورودی و خروجی جرم در مرز سیستم داریم و در عین حال تغییرات با زمان نداریم، پس قانون اول ترمودینامیک برای یک سیستم باز با شرایط جریان پایا حاکم است. در شیر فشارشکن جریان آدیاباتیک فرض می‌شود، چون زمان کافی و سطح لازم برای انتقال حرارت وجود ندارد. همچنین هیچ کاری انجام نمی‌شود. تغییرات انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی هم، ناچیز فرض می‌شود؛

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum \dot{m}_i \left( h_i + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \sum \dot{m}_e \left( h_e + gz_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = \frac{d}{dt} (E_{C.V}) \rightarrow h_i = h_e$$

از جدول اشباع، دمای آب اشباع در فشار  $1700\text{ kPa}$ ،  $124/3^\circ\text{C}$  می‌باشد، پس شرایط ورودی، بخار فوق گرم می‌باشد. مقدار آنتالپی را از جدول بخار سوپرهیت می‌خوانیم؛

$$T_i = 400^\circ\text{C}, P_i = 1.7\text{ MPa} \rightarrow h_i = 3252.6\text{ kJ/kg}$$

در خروجی، آنتالپی برابر آنتالپی ورودی بوده و فشار هم  $250\text{ kPa}$  است. از جدول اشباع در فشار  $250\text{ kPa}$ ، آنتالپی بخار اشباع برابر با  $2716\text{ kJ/kg}$  است. پس هنوز در ناحیه بخار سوپرهیت قرار داریم؛

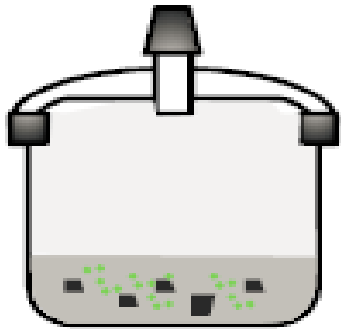
$$h_e = 3252.6\text{ kJ/kg}, P_e = 0.25\text{ MPa} \rightarrow T_e = 388.7^\circ\text{C}$$

$$\mu_{JT} > 0 \rightarrow \Delta T < 0 \quad \mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad \text{ضریب ژول - تامسون در شیر فشارشکن (فرآیند Throttling):}$$





مثال ۶: یک زودپز با حجم ۶ L و با سوپاپی به وزن ۵۴ gr که روی روزنه‌ی زودپز به قطر ۳ mm قرار دارد، در ابتدا حاوی یک کیلوگرم آب است، پس از رسیدن دیگ به فشار عملکرد، گرما با شدت ۵۰۰ وات و به مدت نیم ساعت به زودپز منتقل می‌شود. با در نظر گرفتن فشار جو معادل ۱bar تعیین کنید؛ الف) دمای پخت، ب) مقدار آب خارج شده از دیگ حین پخت غذا.



حل: از آنجا که خواص بخاری که حجم کنترل را ترک می‌کند، در کل فرآیند ثابت است، پس فرآیند به صورت جریان یکنواخت می‌تواند مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد؛

$$P_{abs} = P_{atm} + P_A = P_{atm} + \frac{mg}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} = 10^5 + \frac{0.054 \times 9.8}{3.14 \times 0.0015^2} = 175 \text{ kPa}$$

الف) از جدول اشباع، دمای متناظر با فشار عملکرد را پیدا می‌کنیم:

$$P^{sat} = 175 \text{ kPa} \rightarrow T^{sat} = 116.06 \text{ }^\circ\text{C}$$

ب) برای حالت جریان یکنواخت برای سیستم ساکن، قانون اول به شکل زیر نوشته می‌شود؛

$$Q - W_s + m_i h_i - m_e h_e = m_2 u_2 - m_1 u_1 \quad m_e = m_1 - m_2$$

$$V_1 = 6 \text{ lit} = 0.006 \text{ m}^3$$

$$m_A = 54 \text{ gr} = 0.054 \text{ kg}$$

$$d = 3 \text{ mm} = 0.003 \text{ m}$$

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

$$\dot{Q} = 500 \text{ W}$$

$$\Delta t = 0.5 \text{ hr} = 1800 \text{ s}$$

$$P_{atm} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = ?$$

$$m_{lost} = ?$$



$$Q = \dot{Q}\Delta t = 500 \times 1800 = 900 \text{ kJ} \quad v_1 = \frac{V}{m_w} = \frac{0.006}{1} = 0.006 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h_e = h_g = 2700.6 \text{ kJ/kg} \quad x_1 = \frac{v_1 - v_f}{v_{fg}} = \frac{0.006 - 0.001}{1.004 - 0.001} = 0.005$$

$$u_1 = u_f + x_1 u_{fg} = 468.8 + (0.005 \times 2038.1) = 497 \text{ kJ/kg} \rightarrow U_1 = m_w u_1 = 497 \text{ kJ}$$

$$Q = \left(m_1 - \frac{V}{v_2}\right) h_e + \frac{V}{v_2} u_2 - m_1 u_1$$

$$v_2 = v_f + x_2 v_{fg} = 0.001 + 1.003 x_2$$

$$u_2 = u_f + x_2 u_{fg} = 486.8 + 2038.1 x_2$$

$$\begin{aligned} x_2 &= 0.009 \\ v_2 &= 0.01 \text{ m}^3/\text{kg} \\ m_2 &= 0.6 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$m_1 - m_2 = 0.4 \text{ kg}$$

## رابطه PVT

در نواحی تک فاز نمودارها ( $PV$ ،  $PT$  و  $TV$ ) رابطه‌ای بین  $P$  و  $V$ ،  $T$  وجود خواهد داشت که می‌توان آن را به صورت زیر بیان کرد؛

$$f(P, V, T) = 0$$

یعنی برای هر سیال همگن در حالت تعادل یک معادله حالتی وجود دارد که فشار، حجم مولی ویژه و دمای آن را به هم ارتباط می‌دهد. در حالت کلی، معادله حالت را برای هر یک از سه کمیت  $P$ ،  $V$  و  $T$  می‌توان به صورت تابعی از دو کمیت دیگر حل کرد؛

$$V = f(T, P) = 0$$

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

$$\frac{dV}{V} = \beta dT = -\kappa dP$$

$$P = f(T, V) = 0$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{ضریب انبساط پذیری حجمی:} \\ \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{ضریب تراکم پذیری ایزوترم:} \end{array} \right.$$

✘ برای مایعات  $\beta$  و  $\kappa$  کوچک بوده و تابع ضعیفی از دما و فشارند، لذا می‌توان برای تغییرات کوچک  $P$  و  $T$  آنها را ثابت در نظر گرفت:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT - \int_{P_1}^{P_2} \kappa dP \quad \rightarrow \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$$



مثال ۷: برای استون (ASETONE)، در  $T=20^{\circ}\text{C}$  و  $P=1\text{bar}$  داریم:

$$\beta = 1.487 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}, \kappa = 62 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}, v = 1.287 \text{ cm}^3/\text{gr}$$

محاسبه کنید: الف)  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ، ب) فشار حاصل وقتی در حجم ثابت تا  $30^{\circ}\text{C}$  گرم شود، ج) تغییر حجم زمانی که از حالت اولیه به دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار ۱۰ بار برسد.

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \xrightarrow{dV=0} \beta dT - \kappa dP = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{62 \times 10^{-6}} = 24 \frac{\text{bar}}{^{\circ}\text{C}} \quad \text{الف)}$$

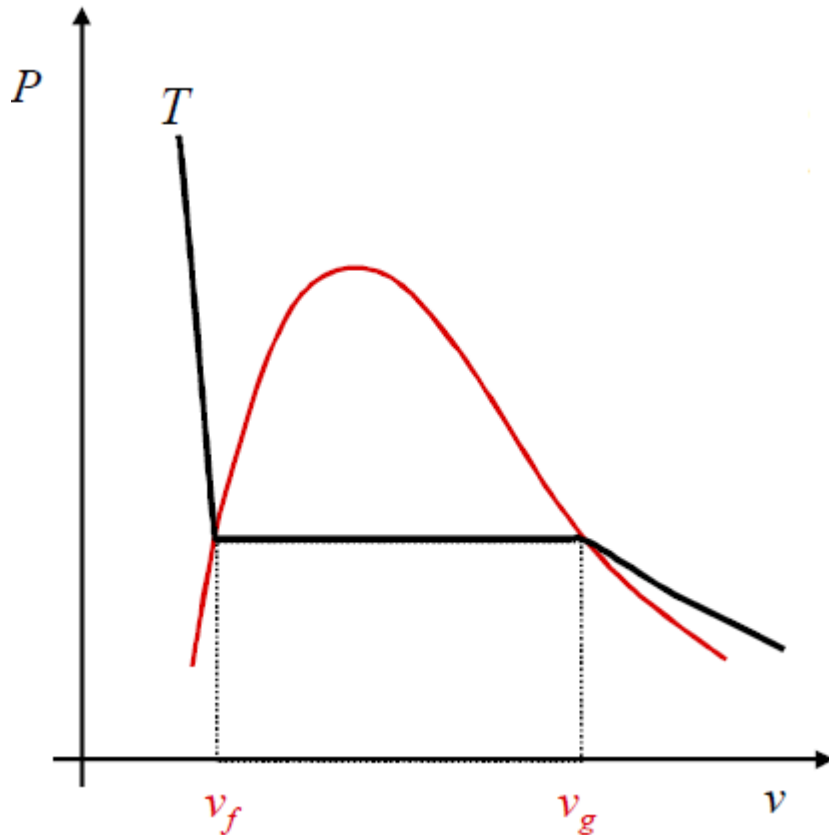
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \rightarrow \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\beta}{\kappa} \rightarrow \frac{P_2 - 1}{30 - 20} = 24 \rightarrow P_2 = 241 \text{ bar} \quad \text{ب)}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT - \int_{P_1}^{P_2} \kappa dP \rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \quad \text{ج)}$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = 1.487 \times 10^{-3} (0 - 20) - 62 \times 10^{-6} (10 - 1) = -0.0303$$

$$V_2 = V_1 \times \exp(-0.0303) = 1.249 \text{ cm}^3/\text{gr}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -0.038 \text{ cm}^3/\text{gr}$$



## سطح وریال

برای یک منحنی دما ثابت، با افزایش فشار، حجم کاهش می‌یابد. بنابراین حاصلضرب فشار در حجم برای یک گاز (یا بخار) بیشتر ثابت است تا هر یک از آنها.

برای حاصلضرب فشار در حجم یک بسط سری براساس فشار پیشنهاد داده شده است:

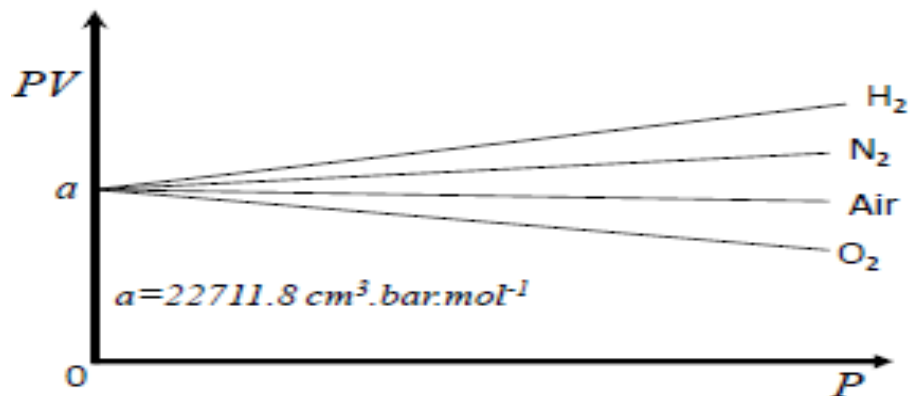
$$PV = a + bP + cP^2 + \dots$$

$$PV = a(1 + BP + CP^2 + \dots)$$

$$b = aB', \quad c = aC'$$

که در این معادله  $a$ ،  $B'$ ،  $C'$  برای یک دمای مشخص و برای یک ماده شیمیایی مشخص ثابت است. تمامی ضرایب تابعیت دمایی دارند، اما تنها تابعیت دمایی  $a$  از دما برای تمامی مواد یکسان است.

✘ این سری نامتناهی است، اما برای فشارهای کم نشان داده شده است که تنها دو جمله اول سری نتایج رضایت بخشی ارائه می‌دهد و با افزایش فشار بایستی تعداد جملات بیشتری نیز به کار برده شود.



اگر منحنی معادله ویریال را برای گازهای مختلف در دمای ثابت رسم کنیم، شکل زیر ظاهر خواهد شد:

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = (PV)^* = a$$

بنابراین برای تمامی گازها می توان نوشت:

$$a = f(T)$$

از آنجاکه اندازه گیری فشار، حجم و دما در فشار صفر عملاً میسر نیست، ارقام حاصل را در فشارهای پایین اندازه گیری کرده و برای فشار صفر برون یابی می کنند. مقدار پذیرفته شده جهانی:  $a = 22711.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1}$

این خاصیت قابل توجه گازها که  $(PV)^*$  فقط تابع دماست، آنها را در زمینه دماسنجی با ارزش نموده است و برای ایجاد مقیاس دماسنجی مستقل از نوع گاز به کار می رود، فقط کافی است رابطه تابعیت دما مشخص شود:

$$(1) \quad (PV)^* = a = RT \quad \text{ثابت تناسب است:}$$

(2) تخصیص مقدار ۲۷۳/۱۶ درجه برای دمای نقطه سه گانه آب:

$$\frac{(PV)^*}{(PV)_{tp}^*} = \frac{T}{273.16} \rightarrow T = 273.16 \frac{(PV)^*}{(PV)_{tp}^*}$$

$$R = \frac{(PV)_{tp}^*}{273.16} = \frac{22711.8 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1}}{273.16 \text{ K}} = 83.144 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

## ضریب تراکم پذیری (Compressibility Factor):

$$\left. \begin{aligned} PV &= a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \\ (PV)^* &= a = RT \end{aligned} \right\}$$

$$\frac{PV}{RT} \equiv Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

رابطه‌ی معادل دیگر ضریب تراکم‌پذیری:

$$\left. \begin{aligned} B' &= \frac{B}{RT} & C' &= \frac{C - B^2}{(RT)^2} \\ D' &= \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \end{aligned} \right\}$$

$$\frac{PV}{RT} \equiv Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

روابط فوق به بسط ویریا و پارامترهای  $D, C, B$  و  $D', C', B'$  به ضرایب ویریا موسومند.

✘ معادلات ویریا دارای یک مبنای محکم در تئوری است. در معادله ویریا جمله اول مربوط به نیروهای بین دو مولکول، جمله دوم

مربوط به نیروهای بین سه مولکول و ... است. [www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



✘ وقتی که فشار یک گاز کاهش می‌یابد، مولکول‌های گاز از یکدیگر فاصله بیشتری می‌گیرند و حجم مولکول‌ها نسبت به حجم اشغال شده توسط گاز کوچک‌تر شده و کسر بسیار کمی را شامل می‌شود. از طرفی نیروهای بین مولکولی به دلیل افزایش فاصله کاهش می‌یابد. در هنگامی که فشار به سمت صفر نزدیک می‌شود، مولکول‌ها با فاصله بینهایت از هم دور می‌شوند. گازی که چنین شرایطی داشته باشد، گاز ایده‌آل یا گاز کامل نامیده می‌شود.

✘ برای گاز کامل، جمله‌های مربوط به برهم‌کنش مولکول‌ها در بسط ویریا صفر است. به عبارتی ضریب تراکم‌پذیری گاز کامل معادل ۱ است.

$$\frac{PV}{RT} \equiv Z = 1$$

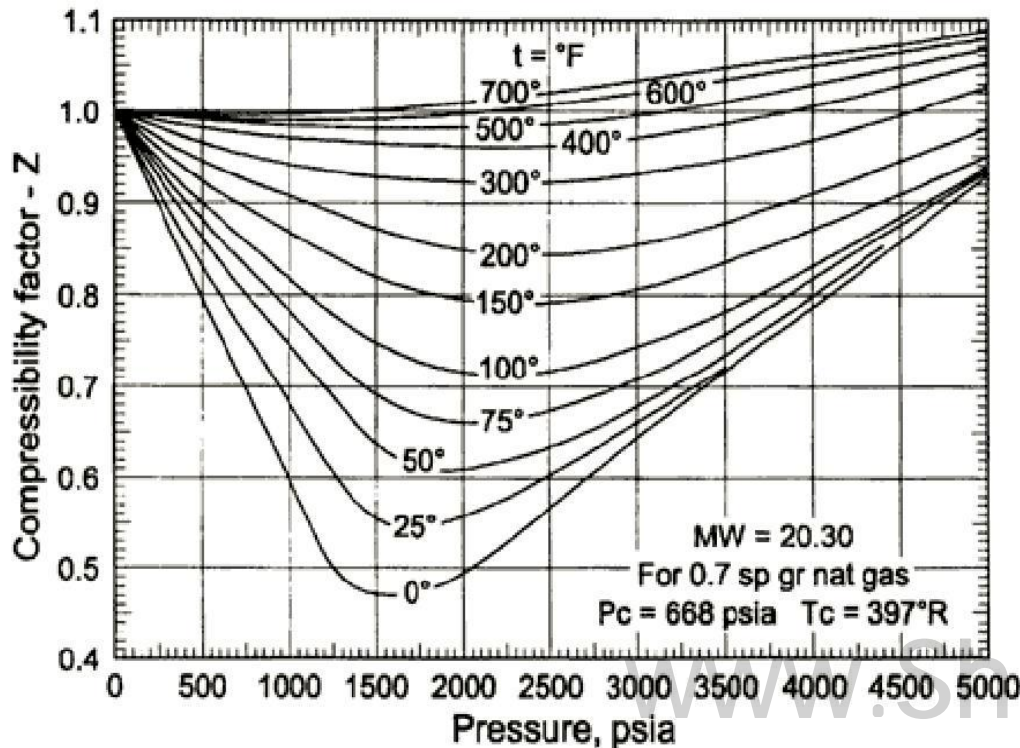
کاربرد معادله ویریا:

در شکل، ضریب تراکم‌پذیری برای متان در دما و فشارهای مختلف نشان داده شده است؛ تمام ایزوترم‌ها در فشار صفر، تراکم‌پذیری برابر ۱ دارند و در فشارهای پایین به صورت خطوط مستقیم می‌باشند.

$$\frac{PV}{RT} \equiv Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

$$\frac{dZ}{dP} = B' + C'P + \dots$$

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_{P \rightarrow 0} = B'$$





معادله‌ی خط مماس در فشارهای پایین:

معادلات ویریال (جمله‌های اول و دوم بسط ویریال):

این معادلات به طور رضایت‌بخشی برای بیشتر بخارها زیر دماهای بحرانی و فشار زیر ۱۵ بار، فشار، حجم و دما را به هم مرتبط می‌کند. ضریب ویریال تابعی از طبیعت ماده و دماست.

$$\left\{ \begin{array}{l} Z = 1 + B'P \\ Z = 1 + \frac{BP}{RT} \\ Z = 1 + \frac{B}{V} \end{array} \right.$$

برای فشارهای تا ۵۰ bar، استفاده از سه جمله اول ویریال جواب قابل قبولی را به دست می‌دهد.

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

مثال ۸: برای بخار ایزوپروپانول ضرایب ویریال در دمای ۲۰۰ °C عبارتند از:  $B = -388 \text{ cm}^3/\text{mol}$  و  $C = -26000 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$ . حجم و ضریب تراکم‌پذیری را برای این ماده در دمای ۲۰۰ °C و فشار ۱۰ bar به روش‌های زیر حساب کنید؛

الف) معادله گاز کامل، ب) بسط دو جمله‌ای ویریال و ج) بسط سه جمله‌ای ویریال.

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{83.14 \times (200 + 273.15)}{200} = 3934 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

الف) معادله گاز کامل؛

$$V = \frac{RT}{P} + B = \frac{83.14 \times (200 + 273.15)}{200} - 388 = 3546 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

ب) بسط دو جمله‌ای ویریال؛

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{RT/P} = \frac{3546}{3934} = 0.9014$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

ج) بسط سه جمله‌ای ویریال؛

چون معادله درجه ۳ بر حسب حجم می‌شود و حل آن از روش‌های آنالیتیک سخت است، بنابراین از روش عددی حدس و خطا استفاده می‌کنیم؛

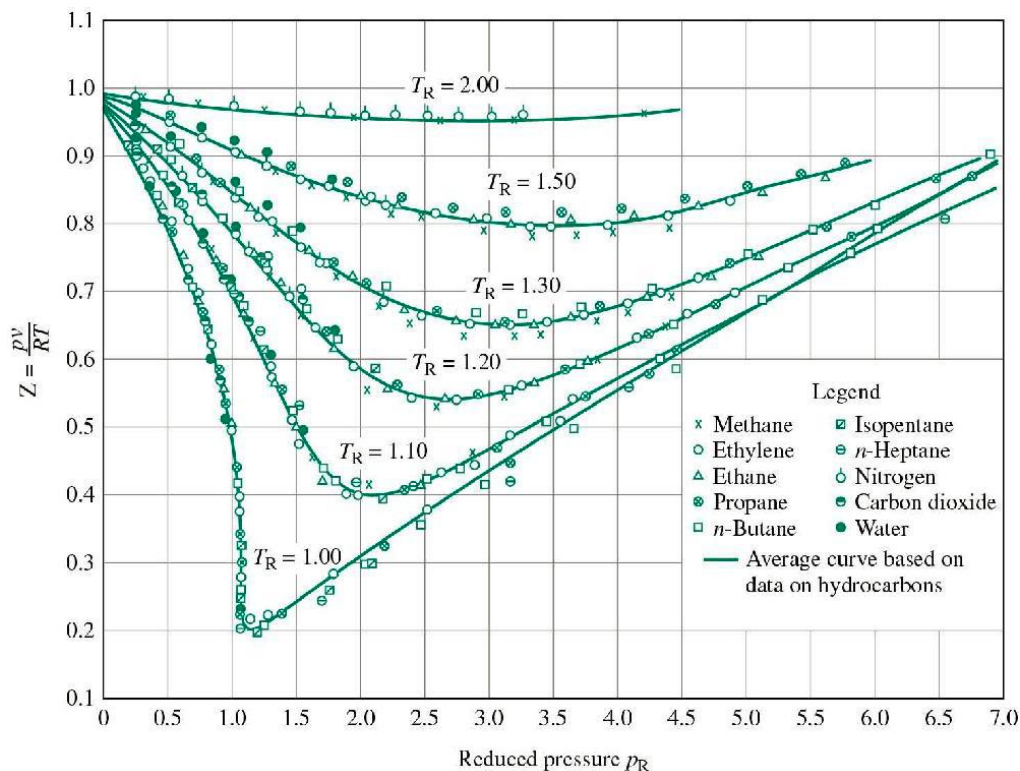
$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} \left( 1 + \frac{B}{V_i} + \frac{C}{V_i^2} \right)$$

$$V_1 = 3934 \left( 1 - \frac{388}{3934} + \frac{26000}{3934^2} \right) = 3539 \text{، بنابراین: } V_0 = 3934$$

$$V_2 = 3539 \left( 1 - \frac{388}{3539} + \frac{26000}{3539^2} \right) = 3495$$

تا زمانی تکرار می‌کنیم که اختلاف حدس و جواب بسیار کم باشد.

$$V_5 = 3488 \text{ cm}^3/\text{mol}$$



## تئوری حالات متناظر (Corresponding States)

بر اساس تئوری وندروالس، تمامی گازها وقتی که در  $T_r$  و  $P_r$  یکسان مقایسه شوند، انحراف آنها از حالت گاز ایده‌آل یکسان خواهد بود و دارای ضریب تراکم‌پذیری  $Z$  برابری خواهند بود.

$$Z = f(T_r, P_r)$$

خاصیت کاهیده (Reduced Property):

نسبت خاصیت یک ماده به همان خاصیت در نقطه بحرانی؛

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{فشار کاهیده} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{دمای کاهیده}$$

$$v_r = \frac{v}{v_c} \quad \text{حجم کاهیده}$$

✗ معادلات حالتی که ضریب تراکم‌پذیری  $Z$  برحسب خواص کاهیده بیان شوند، اصطلاحاً معادلات حالت تعمیم یافته نامیده

می‌شوند، چرا که این معادلات حالت عمومی پیدا کرده و منحصر برای یک نوع ماده نمی‌شوند.

✗ برای پیدا کردن ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از تئوری حالات متناظر، ابتدا از جداول مربوطه خواص نقطه بحرانی را برای ماده

مورد نظر خوانده و مقادیر خواص کاهیده را حساب می‌کنیم؛ سپس با مراجعه به دیاگرام‌های ارائه شده برای حالات متناظر،

مقدار  $Z$  را برای دما و فشار کاهیده می‌خوانیم.

## ضریب بی مرکزی (Acentric Factor)

اگرچه استفاده از تئوری حالات متناظر برای گازهای واقعی، نتایج بهتری نسبت به معادله گاز کامل نشان می‌دهد، ولی بجز برای گازهای ساده‌ای چون آرگون، انحراف تئوری حالات متناظر از نتایج تجربی نسبتاً قابل ملاحظه است و دلیل عمده آن در نظر نگرفتن ساختار مولکولی مواد در تئوری حالات متناظر است. به همین دلیل پیترز و همکارانش، با معرفی پارامتر ضریب بی مرکزی برای مواد، تاثیر ساختمان مولکول‌ها را وارد معادلات حالت کردند.

از آنجا که براساس معادله آنتوان، لگاریتم فشاربخار یک سیال خالص با معکوس دمای مطلق به صورت تقریباً خطی تغییر می‌کند:

$$\frac{d \log P_r^{sat}}{d \left( \frac{1}{T_r} \right)} = a$$

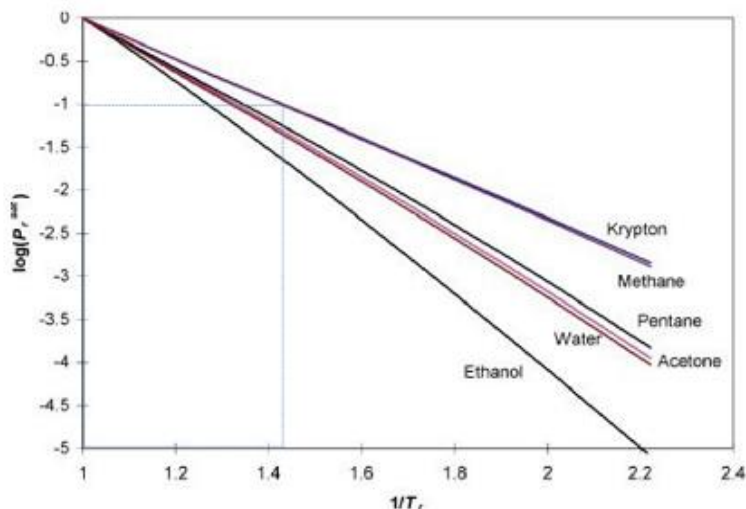
در صورتی که قضیه حالات متناظر صادق باشد، شیب خط فوق برای تمامی سیالات خالص یکسان می‌شود ولی عملاً هر سیال شیب مخصوص به خود را دارد. پیترز

دریافت که برای همه گازهای ساده در دمای کاهیده‌ی ۰/۷ لگاریتم فشاربخار کاهیده برابر ۱- است، بنابراین ضریب بی مرکزی به عنوان

$$\omega \equiv -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7}$$

مشخصه انحراف ماده از ماده‌ی ساده برحسب فشاربخارش تعریف می‌شود:

ضریب بی مرکزی را می‌توان برای هر سیالی با توجه به دما و فشار بحرانی و یک فشار بخار منفرد اندازه‌گیری شده در دمای نقصانی برابر ۰/۷ تعیین کرد که معمولاً در جداول ترمودینامیکی مربوط به دما و فشار بحرانی ارائه می‌شود.





# ضریب تراکم پذیری تعمیم یافته پیتزر

$$Z \equiv Z^0 + \omega Z^1$$

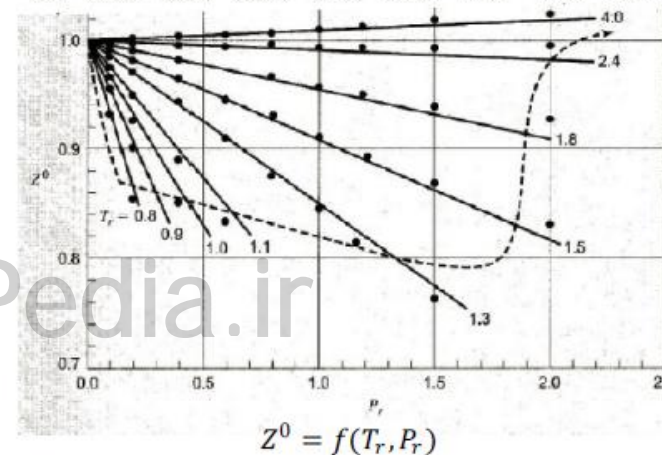
- $Z^0$  و  $Z^1$  توسط لی-کسلا (Lee-Kesler) به صورت توابعی از  $T_r$  و  $P_r$  داده شده و توسط نمودارها یا جداول کتاب خوانده می شوند (جداول ضمیمه E کتاب اسمیت-ون نس، ویرایش هفت و یا نمودارهای فصل شش ویرایش شش).
- $\omega$  از جدول نقاط بحرانی در ضمیمه کتاب خوانده می شود.

Table E.4: Values of  $Z^1$

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
$T_r$								
0.30	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7915
0.35	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2738	-0.4523	-0.6279	-0.8863
0.40	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8936
0.45	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8608
0.50	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4233	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5446	-0.7521
0.60	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6928
0.65	-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5230
0.80	-0.0648	-0.0777	-0.0946	-0.1229	-0.1741	-0.2729	-0.3611	-0.4830

Table E.1: Values of  $Z^0$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
$T_r$								
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056
0.55	0.0020	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939
0.60	0.0020	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842
0.65	0.0020	0.0090	0.0180	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765
0.70	0.0020	0.0088	0.0178	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703
0.75	0.0020	0.0087	0.0176	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330	0.1656





## ضرایب ویریال پیترز

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right) \frac{P_r}{T_r} = 1 + B_r \frac{P_r}{T_r}$$

پیترز و همکاران (Pitzeretal.) پیشنهاد کردند که:

$$B_r = B^0 + \omega B^1$$

مقادیر ضرایب دوم معادله ویریال  $B^0$  و  $B^1$  تنها تابع دما بوده و به صورت زیر از داده‌های جداول لی - کسلر ارائه شده‌اند:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

**مراحل محاسبه Z:** ابتدا از جداول خواص بحرانی،  $T_c$ ،  $P_c$  و  $\omega$  را خوانده و با توجه به مقادیر دما و فشار موجود،  $T_r$  و  $P_r$  را حساب می‌کنیم، سپس از روابط بالا  $B^0$  و  $B^1$  را پیدا کرده و در نهایت  $Z$  را محاسبه می‌کنیم.

ضرایب سوم معادله ویریال،  $C^0$  و  $C^1$  هم در صورت لزوم از روابط زیر محاسبه می‌گردند:

$$C^0 = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_r} - \frac{0.00313}{T_r^{10.5}}$$

$$C^1 = -0.02676 + \frac{0.05539}{T_r^{2.7}} - \frac{0.00242}{T_r^{10.5}}$$

$$C_r = C^0 + \omega C^1$$

$$Z = 1 + B_r \frac{P_r}{T_r} + C_r \left(\frac{P_r}{T_r}\right)^2$$



### معادلات حالت درجه سوم (Cubic Equation of State)

ساده ترین نوع معادله برای تعیین رابطه ی بین دما، فشار و حجم (PVT) هم برای مایع و هم برای گاز می باشند که از لحاظ عددی پیچیدگی زیادی ندارند.

معادله ون دروالس (van der waals - 1873):

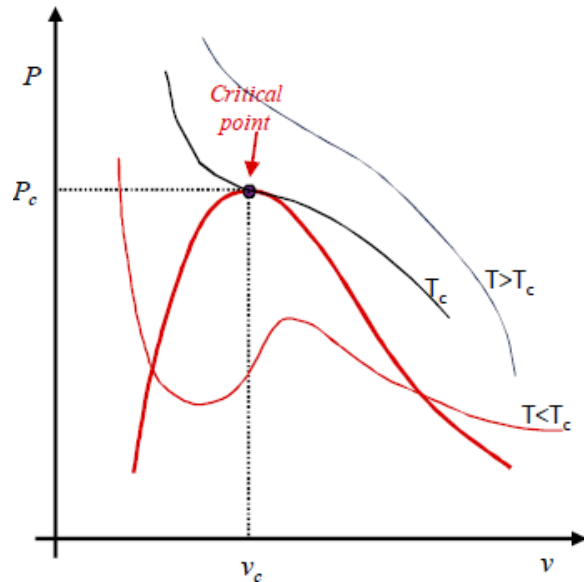
$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$Pv^3 - (bP + RT)v^2 + av - ab = 0$$

- $v - b$  حجم آزاد و  $\frac{a}{v^2}$  تصحیح برهمکنش مولکولی می باشد.
- ضرایب  $a$  و  $b$  اعداد همیشه مثبت و تابع دما و نوع ماده بوده و به ترتیب مربوط به نیروهای بین مولکولی و حجم خود مولکول های گاز هستند.
- اگر  $a = b = 0$ ، معادله ون دروالس تبدیل به معادله گاز ایده آل می شود.

- با داشتن دما و فشار می توان معادله درجه سوم را برای حجم حل کرد. در دماهای بالاتر از دمای نقطه بحرانی در هر فشاری فقط یک ریشه مثبت ولقعی وجود خواهد داشت. در دما و فشار بحرانی برای حجم ویژه سه جواب برابر به دست خواهد آمد. در دمای پایین تر از نقطه بحرانی و فشار بالای فشار بحرانی، فقط یک جواب واقعی برای حجم ویژه به دست خواهد آمد (ناحیه تک فازی) ولی در فشارهای پایین تر از نقطه بحرانی سه ریشه مثبت ولقعی وجود خواهد داشت که ریشه کوچک تر برای حجم ویژه مایع اشباع و ریشه بزرگ تر برای حجم ویژه بخار اشباع است اما ریشه وسطی فاقد معنی است. ممکن است حل معادله درجه سوم، جواب های مختلط داشته باشد، ولی به هر حال جواب قابل قبول از لحاظ فیزیکی همواره عدد واقعی بوده و مثبت و بزرگ تر از  $b$  می باشد.

- معمولاً به جای حل آنالیتیک معادلات درجه سوم، از روش حدس و خطا بیشتر استفاده می شود.

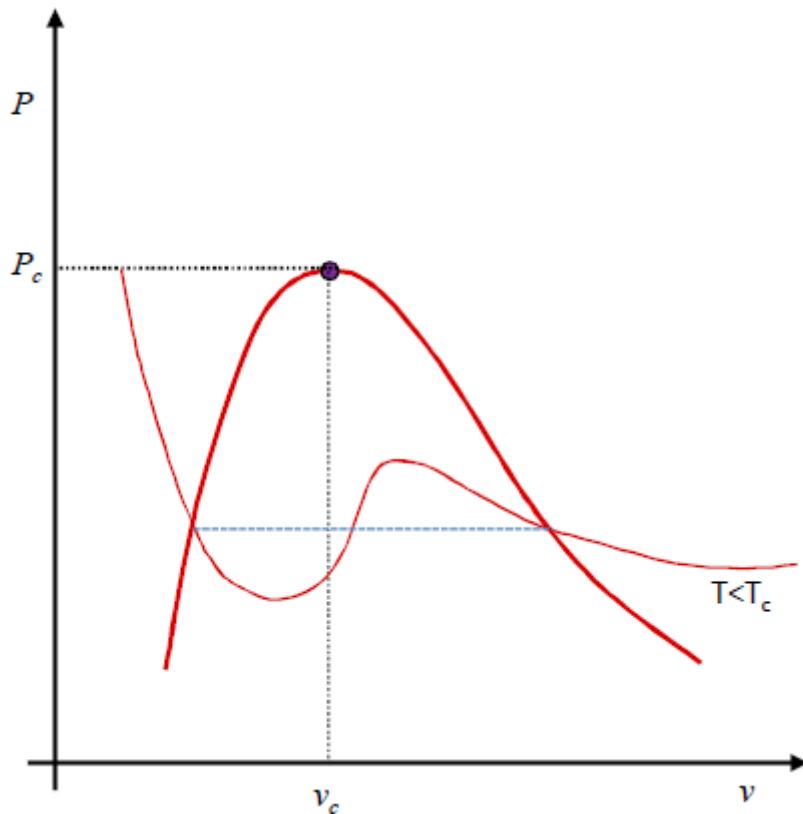




## رفتار معادلات حالت درجه سه

✓ در دمای پایین‌تر از دمای بحرانی با افزایش حجم، فشار در ناحیه مایع به سرعت کاهش یافته و پس از ورود به ناحیه اشباع به یک نقطه کمینه می‌رسد، سپس به یک مقدار حداکثری رسیده و دوباره کاهش می‌یابد و منحنی بخار اشباع را قطع می‌کند و در انتها به فاز بخار ادامه پیدا می‌کند. ایزوترم‌های تجربی چنین حالت انتقال ملایمی از مایع به بخار را نشان نمی‌دهند و مرحله تبخیر در فشار ثابت انجام می‌گیرد (خط افقی نقطه چین). این رفتار غیر واقعی معادلات حالت در ناحیه دوفازی به طور اجتناب ناپذیری پذیرفته می‌شود.

✓ در واقع رفتار پیش‌بینی شده توسط معادله حالت، چندان هم غیر واقعی نیست. کاهش فشار روی یک مایع اشباع فاقد مواضع هسته‌زایی بخار، باعث تبخیر شدن مایع نمی‌شود و فاز مایع می‌تواند تا فشارهای پایین‌تر از فشار بخار خود باقی بماند. برای بخار اشباع نیز با افزایش فشار بدون مایع شدن می‌تواند تا فشارهای بالاتر از فشار بخار اشباع خود باقی بماند.







## ثابت‌های معادلات حالت درجه سه

برای معادلات حالت درجه سوم، ثابت‌های معادلات از دما و فشار بحرانی قابل محاسبه است. در نقطه بحرانی، نمودار فشار-حجم دارای یک نقطه بیشینه و یک نقطه عطف است:

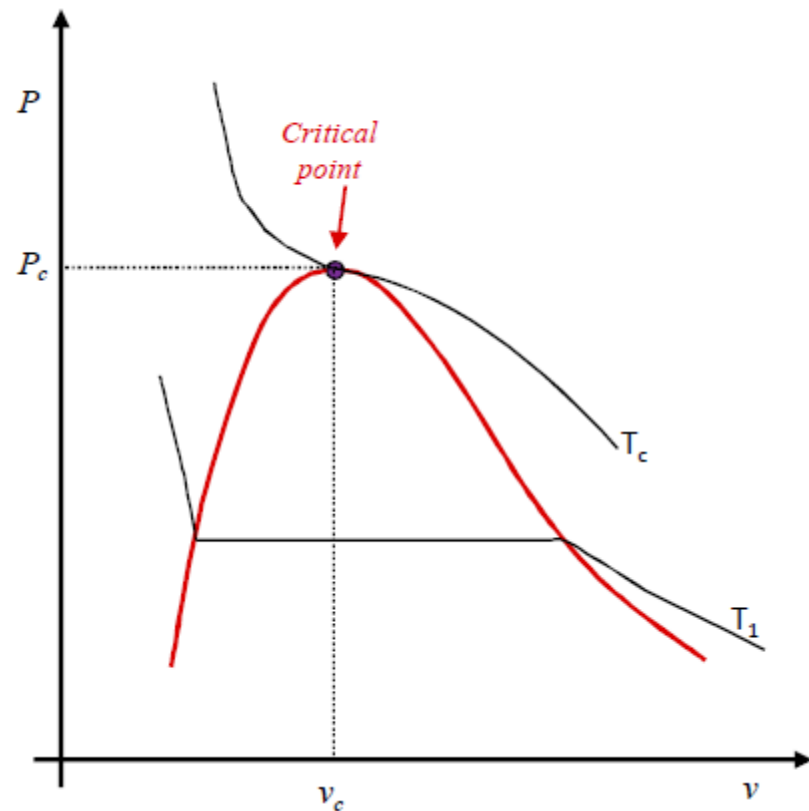
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

■ برای معادله ون دروالس:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 &\rightarrow \frac{RT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 &\rightarrow \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} = \frac{6a}{v_c^4} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} a &= \frac{9}{8} RT_c v_c \\ b &= \frac{v_c}{3} \end{aligned}$$

بهترین حالت برای ثابت‌های  $a$  و  $b$  بیان آنها به صورت مقادیر دما و فشار بحرانی است، پس با جایگزاری در معادله ون دروالس در حالت بحرانی داریم:

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$





## سایر معادلات حالت درجه سه

معادله ردلیش-کوانگ (Redlich-Kwong 1949):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

معادله سوآو-ردلیش-کوانگ (Soave-Redlich-Kwong 1972):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\theta}{v(v+b)} \quad a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\theta = [1 + (0.485 + 1.5517\omega - 0.156\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

معادله پنگ-راینسون (Peng-Robinson 1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\theta}{v(v+b) + b(v-b)} \quad a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\theta = [1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.27\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$$



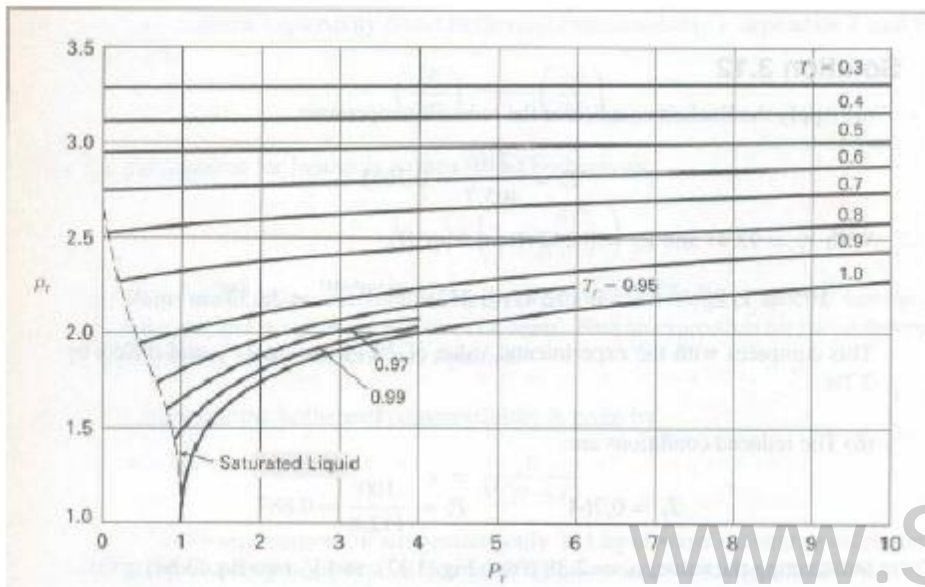
## رابطه عمومی برای مایعات

اگرچه حجم مولی مایعات را می‌توان به وسیله معادلات حالت درجه سوم محاسبه نمود، ولی نتایج حاصل دقت بالایی نخواهد داشت؛ به همین دلیل معادلات تعمیم یافته‌ای برای محاسبه حجم مولی مایعات اشباع پیشنهاد شده است.

معادله رکت (Rackett-1970):

$$v^{sat} = v_c Z_c^{(1 - T_r)^{0.2857}}$$

تنها اعداد لازم برای این معادله، ثابت‌های بحرانی است و نتایج حاصل برای حجم مولی مایع اشباع بین ۱ تا ۲ درصد دقیق می‌باشد.



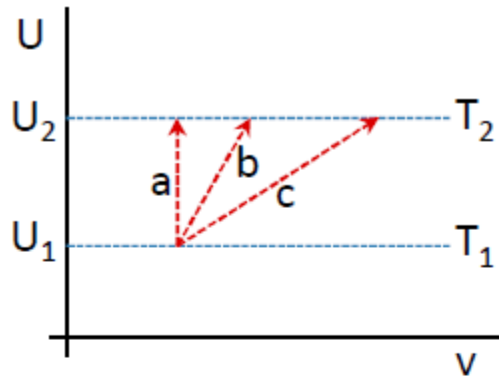
معادله تعمیم یافته لیدرسن و همکاران (Lydersen et al., 1955):

$$\rho_r = \frac{v_c}{v} \quad v = \frac{v_c}{\rho_r}$$

با استفاده از دما و فشار و همچنین معلومات نقطه بحرانی، از نمودار ارائه شده، مقدار  $\rho_r$  را خوانده و سپس حجم را برای مایع به دست می‌آوریم.



## 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)

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

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

$$C_p - C_v = R$$

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

فرآیند فشار ثابت: (Isobar):

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

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

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

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

فرآیند دما ثابت: (Isotherm):

$$Q = W$$

$$Q = W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{یا} \quad Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

برای فرآیند ساکن برگشت پذیر مکانیکی:



فرآیند آدیاباتیک: (Adiabatic):

$$\cancel{\delta Q} - \delta W = du \rightarrow du = -\delta W$$

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

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

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

از مقایسه دو رابطه‌ی بالایی برای گاز ایده‌ال که یک فرآیند برگشت‌پذیر آدیاباتیک 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 آنجاکه در بسیاری موارد حجم ثانویه مجهول است:

$$\left. \begin{aligned} W &= \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{\gamma - 1} \\ P_1 v_1^\gamma &= P_2 v_2^\gamma = cte \end{aligned} \right\} \boxed{W = \frac{P_1 v_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} \quad \boxed{W = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$



## 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 آدیاباتیک 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 می‌گردد و سپس این نتیجه را در بازده ضرب یا تقسیم می‌کنیم:

— 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.  $-W_{irreversible} = \frac{W_{reversible}}{\eta}$



## تمرینات فصل سوم

۱- یک متر مکعب گاز ایده‌آل از  $500\text{ K}$  و  $20\text{ MPa}$  به  $5$  برابر حجم اولیه‌اش به روش‌های زیر منبسط می‌شود: الف) فرآیند همدمای و برگشت‌پذیر مکانیکی، ب) فرآیند آدیاباتیک و برگشت‌پذیر مکانیکی، ج) فرآیند برگشت‌پذیر مکانیکی که انبساط در برابر فشار ثابت  $0.1\text{ MPa}$  صورت گیرد. برای هر حالت، دما، فشار نهایی و کار انجام شده را محاسبه کنید.

۲- حجم متان و اتان را در دمای  $55\text{ °C}$  و فشار  $11\text{ bar}$  به وسیله روش تعمیم یافته لی-کسلر، معادله ویریال، رابطه ردلیش کوانگ و رابطه پنگ-رابینسون محاسبه نمایید.

۳- حجم مولی مایع اشباع و بخار اشباع را برای ایزوبوتان در دمای  $90\text{ °C}$  که فشار بخاری برابر  $16.54\text{ bar}$  دارد را به وسیله معادله ردلیش-کوانگ یافته و با نتایج روش‌های تعمیم یافته مقایسه کنید.

۴- مخزنی به حجم  $100\text{ ft}^3$  حاوی  $20\text{ ft}^3$  مایع کلرین در تعادل با بخارش در  $140\text{ °F}$  می‌باشد. جرم بخار کلرین در مخزن را تعیین کنید. فشار بخار کلرین در دمای داده شده  $18.21\text{ bar}$  است.

۵- معادله حالت زیر برای گاز مشخصی صادق است که در آن  $b$  و  $\theta$  فقط تابع دما هستند:

$$Pv = RT + \left(b - \frac{\theta}{RT}\right)P$$

برای این گاز، ضریب تراکم‌پذیری همدمای  $K$  و ضریب گرمایی فشار  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  را به دست آورید.



۶- مخزنی به حجم  $0.2 \text{ m}^3$  شامل هوای  $30^\circ\text{C}$  در فشار  $1 \text{ atm}$  است. این مخزن به یک لوله‌ای که هوای فشرده در دمای  $55^\circ\text{C}$  و فشار ثابت  $15 \text{ bar}$  را تامین می‌کند وصل است. شیر باز می‌شود تا هوای مخزن با فشار خط لوله یکسان شود. با فرض اینکه این فرآیند به آرامی انجام گیرد به طوری که دمای مخزن در طی فرآیند در همان دمای اولیه ثابت بماند، گرمای منتقل شده از مخزن چقدر است؟ هوا را گاز ایده‌آل در نظر بگیرید.

۷- اگر  $20 \text{ kg}$  آب در ظرفی به حجم  $500 \text{ lit}$  تا دمای  $300^\circ\text{C}$  گرم شود، چه فشاری خواهد داشت؟

۸- یک مخزن عایق‌بندی شده به وسیله یک جداکننده به دو بخش تقسیم شده است. یک بخش از مخزن حاوی  $2/5 \text{ kg}$  آب در دمای  $60^\circ\text{C}$  و فشار  $600 \text{ kPa}$  بوده و بخش دیگر خالی است. با برداشتن جداکننده، دما و حجم نهایی را برای فشار نهایی  $10 \text{ kPa}$  حساب کنید.

۹- یک کمپرسور آدیاباتیک هوا به یک توربین بخار به طور مستقیم وصل شده است و توربین، یک ژنراتور را هم به گردش درمی‌آورد. بخار با شرایط  $12/5 \text{ MPa}$  و  $500^\circ\text{C}$  و با شدت  $25 \text{ kg/s}$  وارد توربین می‌شود و با فشار  $10 \text{ kPa}$  و کیفیت  $0.92$  آن را ترک می‌کند. هوا نیز با شرایط  $98 \text{ kPa}$  و  $23^\circ\text{C}$  و با شدت  $10 \text{ kg/s}$  وارد کمپرسور می‌شود و با فشار  $1 \text{ MPa}$  و دمای  $277^\circ\text{C}$  از آن خارج می‌شود. توان خالص منتقل شده توسط توربین به ژنراتور چقدر است؟

۱۰- یک زودپز به حجم  $4 \text{ lit}$  در فشار  $175 \text{ kPa}$  کار می‌کند. در ابتدا نیمی از حجم زودپز به وسیله مایع و نیمی از آن به وسیله بخار اشغال شده است. اگر بخواهیم زودپز بیش از یک ساعت بدون آب باقی نماند، بالاترین نرخ انتقال حرارت مجاز را تعیین کنید.





۱۱- یک دستگاه سیلندر و پیستون حاوی گاز هلیوم در  $150 \text{ kPa}$  و  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  و حجم  $0.5 \text{ m}^3$  می‌باشد. حال، این گاز را در یک فرآیند پلی تروپیک به  $400 \text{ kPa}$  و  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  متراکم می‌کنیم. انتقال حرارت را برای این فرآیند تعیین کنید.

۱۲-  $6000 \text{ kg/hr}$  گاز کربنیک به صورت پایا با شرایط  $1 \text{ MPa}$  و  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  وارد یک شیپوره همگرا عایق می‌شود و آن را در فشار  $100 \text{ kPa}$  و سرعت  $450 \text{ m/s}$  ترک می‌کند. سطح مقطع ورودی شیپوره  $40 \text{ cm}^2$  می‌باشد. سرعت ورودی گاز به شیپوره و همچنین دمای خروجی آن را محاسبه نمایید.



# فصل چهارم

آثار گرمایی

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



- آثار گرمایی محسوس: با انتقال گرما، دما نیز تغییر میکند. مثال: افزایش دمای آب در اثر حرارت
- آثار گرمایی نامحسوس: با انتقال گرما، دما نیز تغییر نمی‌کند. مثال: تغییر فاز، واکنش شیمیایی و اختلاط مواد

### آثار گرمایی محسوس:

در سیستمی که در آن تغییر فاز، واکنش شیمیایی و تغییر در ترکیب شیمیایی وجود ندارد، انتقال گرما باعث تغییر دمای سیستم می‌شود.

بر اساس قانون فاز برای یک ماده همگن با ترکیب ثابت، با مشخص بودن ۲ خاصیت شدتی حالت سیستم را می‌توان تعیین کرد.

$$F = N + 2 - \pi = 1 + 2 - 1 = 2$$

پس انرژی داخلی را می‌توان به عنوان تابعی از دما و حجم نوشت:

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \rightarrow du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

در دو حالت می‌توان جمله دوم را حذف نمود:

۱- برای هر فرآیند حجم ثابت بدون توجه به نوع ماده؛

۲- هرگاه انرژی داخلی مستقل از حجم باشد؛ بدون توجه به نوع فرآیند. برای گاز ایده‌آل و ماده تراکم ناپذیر صادق است.

$$du = C_v dT \rightarrow \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$



به همین ترتیب، آنتالپی را می‌توان به عنوان تابعی از دما و فشار نوشت:

$$h = h(T, P)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \rightarrow dh = C_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

در دو حالت می‌توان جمله دوم را حذف نمود:

۱- برای فرآیند فشار ثابت بدون توجه به نوع ماده؛

۲- هرگاه آنتالپی مستقل از فشار باشد؛ بدون توجه به نوع فرآیند. برای گاز ایده‌آل تحقیقاً و برای گازهای واقعی در فشار پایین، جامدات و مایعات خارج از ناحیه بحرانی تقریباً صادق است.

$$dh = C_P dT \rightarrow \Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

برای فرآیند سیستم بسته فشار ثابت و برگشت پذیر مکانیکی و همچنین برای فرآیند جریان پایا که تغییرات انرژی پتانسیل و جنبشی

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

و نیز کار محوری صفر باشد از قانون اول داریم:

برای محاسبه آنتالپی یا انرژی داخلی باید تابعیت دمایی ظرفیت گرمایی ویژه مشخص باشد تا بتوان انتگرال‌گیری کرد. برای این منظور معمولاً از یک رابطه تجربی استفاده می‌شود:

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

از آنجا که  $C_P/R$  بی‌بعد است، واحد  $C_P$  به واحد  $R$  بستگی خواهد داشت.

## ظرفیت گرمایی گازهای ایده‌آل

در فصل ششم نشان داده خواهد شد که ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل بیشتر از ظرفیت گرمایی گاز واقعی در محاسبه خواص ترمودینامیکی مانند آنتالپی و انرژی داخلی کاربرد دارد چرا که خاصیت یک گاز واقعی از مجموع اختلاف آن خاصیت با گاز ایده‌آل به علاوه خاصیت گاز ایده‌آل در آن شرایط محاسبه می‌گردد.

یک گاز واقعی وقتی که فشار به سمت صفر میل می‌کند به حالت گاز ایده‌آل درمی‌آید. حال اگر بخواهیم در شرایطی که آن گاز به یک مقدار جزئی فشار متراکم شود به صورت ایده‌آل باقی بماند، یک حالت فرضی گاز ایده‌آل برای هر گاز واقعی متصور می‌شویم. در چنین حالتی گازها دارای خواصی هستند که منعکس کننده‌ی ساختار مولکولی‌شان در حالت واقعی است. بنابراین ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل فرضی برای گازهای مختلف متفاوت خواهد بود که فقط تابع دما بوده و مستقل از فشار است.

$$C_p = \frac{5}{2}R, C_v = \frac{3}{2}R \quad \checkmark \text{ گاز ایده‌آل کلی: } C_p \text{ و } C_v \text{ مستقل از نوع ماده و دما}$$

$$C_p^{ig} - C_v^{ig} = R$$

$$\frac{C_p^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad \checkmark \text{ گاز ایده‌آل فرضی برای یک گاز: } C_p \text{ و } C_v \text{ هم تابع نوع ماده و هم تابع دما}$$



○ برای یک مخلوط گازی: یک مخلوط از گازهای ایده‌آل، خود نیز یک گاز ایده‌آل خواهند بود زیرا که مولکول‌ها هیچ تاثیری روی همدیگر ندارند، پس:

$$(C_P^{ig})_{mix} = \sum y_i (C_P^{ig})_i$$

$y_i$ : کسر مولی هر گاز خالص

○ برای مایعات و جامدات: برای مایعات و جامدات هم روابط تجربی ظرفیت گرمایی براساس دما در جداول داده می‌شود.

○ تاثیر فشار: برای گازها در فشارهای پایین و نیز برای مایعات و جامدات تاثیر فشار بر آنتالپی بسیار ناچیز است و اغلب از آن صرف‌نظر می‌شود.



## ظرفیت گرمایی میانگین

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = \int_{T_0}^T C_P dT$$

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = R \int_{T_0}^T [A + BT + CT^2 + DT^{-2}] dT$$

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = R \left[ AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right) \right] \quad \tau = \frac{T}{T_0}$$

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = R \left[ A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \right] (T - T_0) \quad \tau - 1 = \frac{T - T_0}{T_0}$$

$$\frac{(C_P)_{mh}}{R} = A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}$$

$(C_P)_{mh}$  نشان دهنده مقدار متوسط ظرفیت گرمایی در محدوده دمایی مورد نظر برای محاسبه آنتالپی است.

✘ اگر آنتالپی در دست باشد، برای پیدا کردن دمای نهایی، باید یک دمای اولیه را حدس بزنیم و سپس مقدار  $(C_P)_{mh}$  را از رابطه

بالا حساب کنیم، سپس از رابطه زیر مقدار دما را پیدا کنیم. اگر دمای محاسبه شده با دمای حدس زده شده یکی بود که

حدسمان درست بوده در غیر اینصورت دمای محاسبه شده را به جای حدس اولیه استفاده کرده و دوباره  $(C_P)_{mh}$  و دما را محاسبه

می‌کنیم. این عمل را آنقدر تکرار می‌نمائیم تا اختلاف دمای حدس و جواب به مقدار خیلی کم برسد.

$$T = \frac{\Delta h}{(C_P)_{mh}} + T_0$$



## آثار گرمایی تغییر فاز

برای تغییر فاز یک ماده، مقداری گرما از محیط به ماده منتقل می‌شود ولی دما ثابت می‌ماند. این انرژی که به آن گرمای نهان گفته می‌شود صرف شکستن پیوندهای بین مولکولی می‌شود.

بر اساس قانون فاز برای یک تغییر فاز یک ماده خالص، تنها با مشخص بودن یک خاصیت شدتی حالت سیستم را می‌توان تعیین کرد.

$$F = N + 2 - \pi = 1 + 2 - 2 = 1$$

بنابراین گرمای نهان تغییر فاز یک ماده تابعی از دماست و به وسیله یک معادله دقیق ترمودینامیکی قابل تعیین است.

**معادله کلاپیرون (Clapeyron):**

$$\Delta h = T \Delta v \frac{dP^{sat}}{dT}$$

$\Delta h$  گرمای نهان تغییر فاز،  $\Delta v$  تغییر حجم حین تغییر فاز،  $\frac{dP^{sat}}{dT}$  نسبت تغییر فشاربخار با تغییر دما

علاوه بر معادله فوق، گرمای نهان از طریق گرماسنجی تجربی برای بسیاری از مواد در جداول ترمودینامیکی ارائه شده است. اما ممکن است گرمای نهان در دمای خاصی داده نشده باشد، لذا باید از روش‌هایی برای تخمین گرمای نهان در آن دمای خاص استفاده کرد:

**معادله ریدل (Riedel):**

$$\frac{\Delta h_n}{RT_n} = \frac{1.092 (\ln P_C - 1.013)}{0.930 - T_{rn}}$$

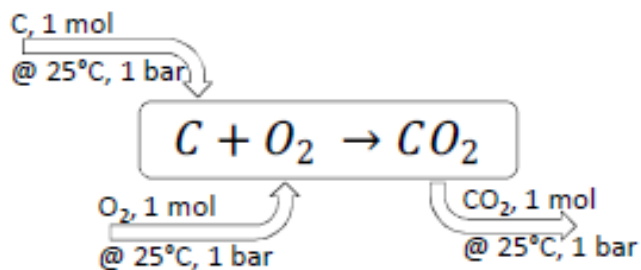
$\Delta h_n$  گرمای نهان تغییر فاز،  $T_n$  دمای جوش نرمال،  $P_C$  فشار بحرانی،  $T_{rn}$  دمای نرمال کاهیده





## گرمای واکنش

گرمای واکنش عبارتست از گرمای حاصل از یک واکنش یا گرمای مورد نیاز برای انجام آن واکنش زمانی که مواد واکنش دهنده و محصولات در دمای یکسانی قرار داشته باشند.



$$Q = \Delta H = H_P - H_R$$

$Q$  گرمای واکنش،  $H_P$  مجموع آنتالپی محصولات،  $H_R$  مجموع آنتالپی واکنش‌گرها

$$Q = \Delta H_{298}^0$$

که به صورت استاندارد به این صورت نشان می‌دهند:

حالات استاندارد:

برای گازها: حالت گاز ایده‌آل در فشار  $1 \text{ bar}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$ .

برای مایعات و جامدات: مایع و یا جامد خالص در فشار  $1 \text{ bar}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$ .

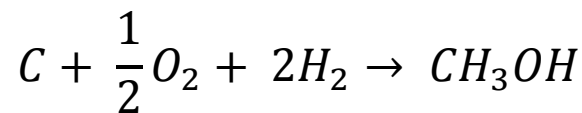
✓ فرض ایده‌آل بودن گازها در فشار  $1 \text{ bar}$  تا حد زیادی قابل قبول است زیرا انحراف گازها در این شرایط از گاز ایده‌آل زیاد نیست.

✓ گرمای واکنش برای ضرایب استوکیومتری نوشته می‌شود. در صورتی که ضریب استوکیومتری دو برابر شود، گرمای واکنش نیز دو

برابر می‌شود.

## گرمای استاندارد تشکیل

از آنجا که جدول‌بندی داده‌های مربوط به گرمای واکنش استاندارد برای تعداد بی‌شمار واکنش‌ها غیرعملی است، با داشتن گرمای تشکیل هر جز واکنش می‌توانیم گرمای واکنش استاندارد را برای هر واکنشی محاسبه می‌نمائیم. واکنش تشکیل: واکنشی است که یک ماده از عناصر تشکیل دهنده‌اش حاصل می‌شود.



طبق قرارداد برای کلیه عناصر، مقدار آنتالپی برابر صفر خواهد بود.

برای هر واکنش گرمای استاندارد تشکیل به صورت مقابل بیان می‌شود:

$$\Delta H_{f, 298}^0 = \sum (\Delta H_{f, 298}^0)_P - \sum (\Delta H_{f, 298}^0)_R$$

در کتاب‌های مرجع گرمای تشکیل برخی مواد آورده شده است:

به طور مثال واکنش زیر به عنوان یک واکنش تشکیل به حساب نمی‌رود، زیرا اسید سولفوریک را از عناصر سازنده آن به وجود نیاورده بلکه از سایر ترکیبات حاصل نموده است.

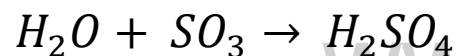
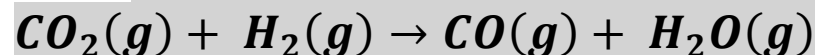


Table 1: Heats of formation for common combustion species

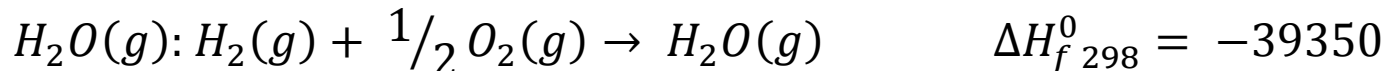
Substance	Composition	W (g/mol)	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)
water, gas	H <sub>2</sub> O(g)	18.0	-241.83
water, liquid	H <sub>2</sub> O(l)	18.0	-285.83
carbon dioxide	CO <sub>2</sub> (g)	44.0	-393.52
carbon monoxide	CO(g)	28.0	-110.53
carbon, gas	C(g)	12.0	716.67
hydrogen chloride	HCl(g)	36.5	-92.31
ammonia	NH <sub>3</sub> (g)	17.0	-45.90



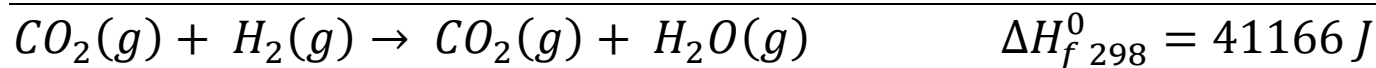
مثال ۱: گرمای واکنش شیفت آب- گاز زیر را در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  را محاسبه نمایید:



حل: می‌خواهیم گرمای واکنش بالایی را محاسبه کنیم. اولین مرحله ارزیابی گرمای واکنش استاندارد تشکیل مواد موجود در واکنش است (مواد اولیه و محصولات)؛ بنابراین گرمای تشکیل استاندارد تک تک مواد را می‌نویسیم:



سپس این معادلات، طوری نوشته می‌شوند که مجموع آنها واکنش مطلوب را تولید کند. یعنی طبق فرمول زیر:

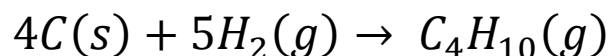


آنتالپی یک مول  $\text{CO}$  به علاوه یک مول  $\text{H}_2\text{O}$  به مقدار  $41166$  ژول بیشتر از آنتالپی یک مول  $\text{CO}_2$  و یک مول  $\text{H}_2$  می‌باشد.

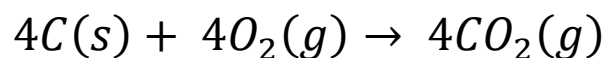
## گرمای استاندارد احتراق

فقط تعداد کمی از واکنش‌های تشکیل در واقعیت قابل انجام است؛ در نتیجه گرمای استاندارد واکنش تشکیل را باید به صورت غیرمستقیم تعیین کرد. معمول‌ترین واکنش، واکنش احتراق یا سوختن است که از ترکیب مواد با اکسیژن به وجود می‌آید. با داشتن گرمای احتراق می‌توان گرمای استاندارد تشکیل را برای مواد مختلف حساب نمود.

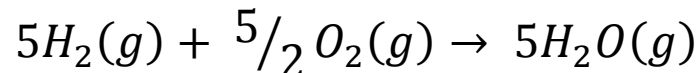
واکنش تشکیل نرمال بوتان را در نظر بگیرید:



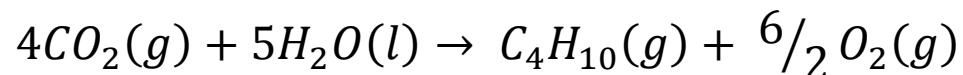
این واکنش را عملاً در آزمایشگاه نمی‌توان انجام داد، ولی این معادله از ترکیب واکنش‌های احتراق سه ماده واکنش حاصل می‌شود:



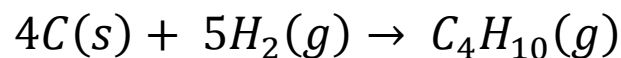
$$\Delta H_{298}^0 = 4 \times (-393,509)$$



$$\Delta H_{298}^0 = 5 \times (-285,830)$$

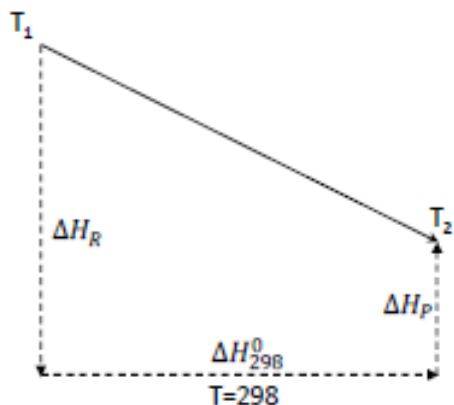


$$\Delta H_{298}^0 = 2,877,396$$



$$\Delta H_{298}^0 = -125,790 J$$

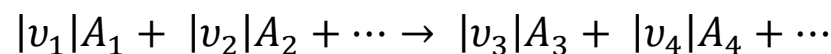
## تأثیر دما بر گرمای واکنش



برای محاسبه گرمای واکنش برای دماهای غیر از  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  یک فرآیند سه مرحله‌ای را در نظر می‌گیریم:  
 الف) مواد واکنش دهنده به دمای  $298\text{ K}$  رسانده می‌شوند.

ب) در دمای  $298\text{ K}$  واکنش انجام شده و واکنش دهنده‌ها به محصولات تبدیل می‌شوند.  
 ج) محصولات واکنش از دمای  $298\text{ K}$  به دمای نهایی رسانده می‌شوند.

برای محاسبه کردن تک تک عبارات معادله مذکور با در نظر گرفتن فرم کلی یک واکنش می‌توان نوشت:



$$\Delta H^0 = \Delta H_R + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_P$$

$U_i$ ها ضرایب استوکیومتری هستند که برای محصولات مثبت و برای مواد واکنش دهنده منفی در نظر گرفته می‌شوند.

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^R |v_i| (C_P)_{m,i} [298 - T_1]$$

$$\Delta H_P = \sum_{i=1}^P |v_i| (C_P)_{m,i} [T_2 - 298]$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^P |v_i| (\Delta H_{f,298}^0)_i - \sum_{i=1}^R |v_i| (\Delta H_{f,298}^0)_i$$

پس به طور کلی داریم:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^R |v_i| (C_P)_{m,i} [298 - T_1] + \Delta H_{298}^0 + \sum_{i=1}^P |v_i| (C_P)_{m,i} [T_2 - 298]$$

مثال) گرمای آزاد شده در واکنش زیر را زمانی که  $500^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شود محاسبه کنید؟



$$\Delta H_{298}^0 = 2 \times (\Delta H_{f298}^0)_{\text{NH}_3} - 3 \times (\Delta H_{f298}^0)_{\text{H}_2} - 1 \times (\Delta H_{f298}^0)_{\text{N}_2}$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \times (-46.11) - 3 \times (0) - 1 \times (0) = -92.22 \text{ kJ}$$

$$\frac{\Delta C_{p,m}}{R} = \Delta A + \Delta B \times T_{\text{ave}} + \frac{\Delta C}{3} (4T_{\text{ave}}^2 - T_1 \times T_2) + \frac{\Delta D}{T_1 \times T_2}$$

$$\Delta A = 2 \times 3.578 - 1 \times 3.28 - 3 \times 3.249 = -5.871$$

$$\Delta B = (2 \times 3.02 - 1 \times 0.593 - 3 \times 0.422) \times 10^{-3} = -4.181 \times 10^{-3}$$

$$\Delta D = (2 \times -0.186 - 1 \times 0.04 - 3 \times 0.083) \times 10^5 = -0.661 \times 10^5$$

$$\frac{\Delta C_{p,m}}{R} = -5.871 - 4.181 \times 10^{-3} \times 535.65 - \frac{-0.661 \times 10^5}{298.15 \times 773.15} = -3.9182$$

$$\Delta C_{p,m} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times -3.9182 = -32.6 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$\Delta H_R + \Delta H_P = \Delta C_{p,m} (T - 298) = -32.6 \times (773 - 298) = -15.49 \text{ kJ}$$

طبق قرار داد برای کلیه عناصر مقدار  $H$  برای صفر خواهد بود.

	A	B $\times 10^3$	C $\times 10^6$	D $\times 10^5$
NH3	3.578	3.02	0	-0.186
N2	3.28	0.593	0	0.04
H2	3.249	0.422	0	0.083

چون دماها یکسان است پس:

$$\Delta A = \sum v_i A_i \quad \Delta C = \sum v_i C_i$$

$$\Delta B = \sum v_i B_i \quad \Delta D = \sum v_i D_i$$

$$T_{\text{ave}} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{298.15 + 773.15}{2} = 535.65 \text{ K}$$

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \Delta H_R + \Delta H_P$$

$$\Delta H = -92.22 - 15.49 = -107.71 \text{ kJ}$$



# فصل پنجم

قانون دوم ترمودینامیک

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

## 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 الکتریسیته). 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 فرایندها 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.

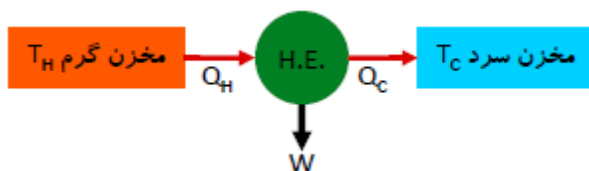
### بیان قانون دوم:

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 فاز 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.

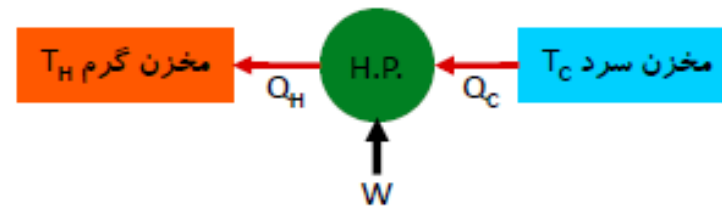
**بازده ماشین گرمایی:** کسری از گرمای ورودی که به کار خالص تبدیل می‌شود، معیاری برای عملکرد ماشین گرمایی است و آن را بازده گرمایی می‌گویند. در ماشین‌های گرمایی، خروجی مطلوب کار خالص خروجی است و ورودی مورد نیاز، مقدار گرمایی است که به سیال عامل داده می‌شود؛ بنابراین بازده گرمایی ماشین گرمایی بصورت زیر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



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

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

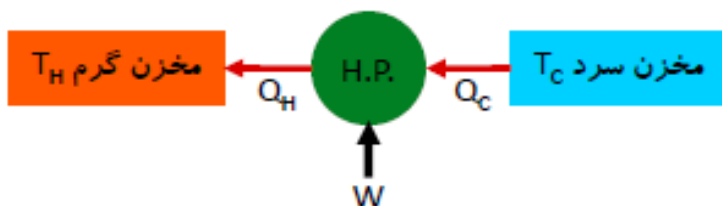
بازده پمپ گرمایی همیشه بزرگ‌تر از واحد است.

$Q_H$  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، مبرد 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.

## انطباق و تعریف

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

برای ماشین گرمایی در صورت نقض توصیف کلویین 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

بر اساس 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.

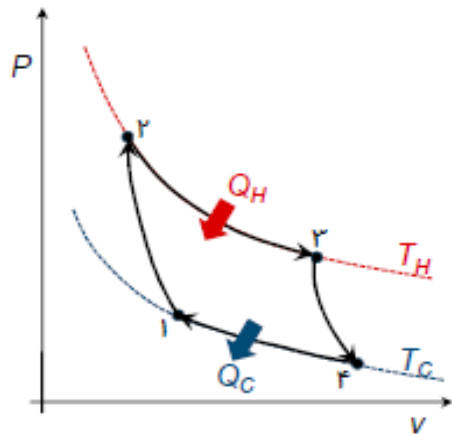
از عوامل برگشت ناپذیری می‌توان به اصطکاک، انبساط و تراکم غیر شبه تعادلی، انتقال گرمای ناشی از اختلاف دمای معین، اختلاط دو گاز یا مایعات غیر یکسان، واکنش‌های شیمیایی (تجزیه فازی به فاز دیگر)، جریان لزج سیال و ... اشاره نمود.



## 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.

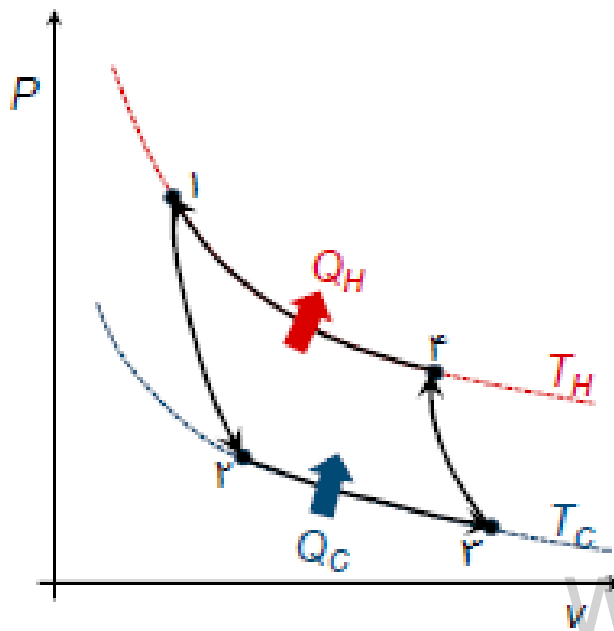




کار خالص تولید شده برابر مساحت بین ۴ مرحله است. این چرخه همانند یک موتور گرمایی عمل می‌کند که به موتور کارنو معروف است.

**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.



**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

پمپ حرارتی کارنو

## اصول کارنو

**اصل اول کارنو:** بازده یک ماشین حرارتی دلخواه که بین دو مخزن سرد و گرم عمل می‌کند هرگز نمی‌تواند از بازده ماشین حرارتی برگشت‌پذیر که بین همان دو مخزن عمل می‌کند 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 می‌کنند. فرض کنیم که بازده ماشین گرمایی  $A'$  از ماشین کارنو  $A$  بیشتر باشد:

$$\eta_A < \eta_{A'}$$

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

$$|Q_H| > |Q'_H|$$

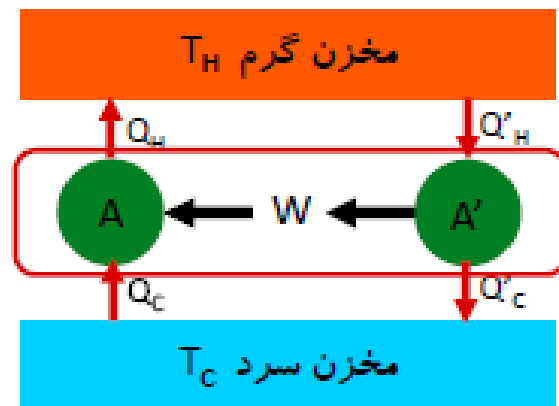
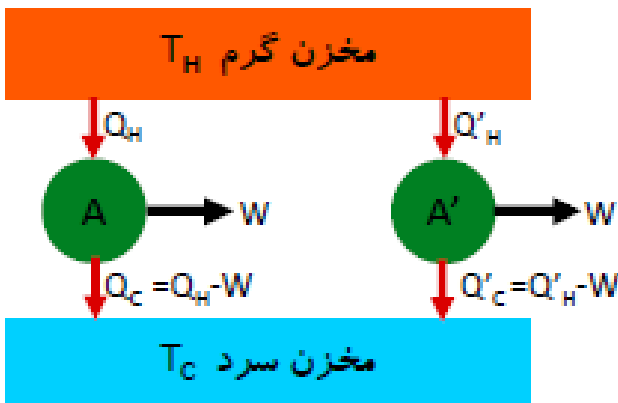
حال فرض می‌کنیم ماشین کارنو در جهت عکس و مانند یک پمپ گرمایی یا سرد کننده‌ی کارنو عمل کرده و از کار تولید شده توسط موتور برگشت‌ناپذیر به عنوان کار ورودی استفاده کند. گرمای خالص گرفته شده از منبع سرد توسط مجموع دو ماشین برابر است با:

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

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.

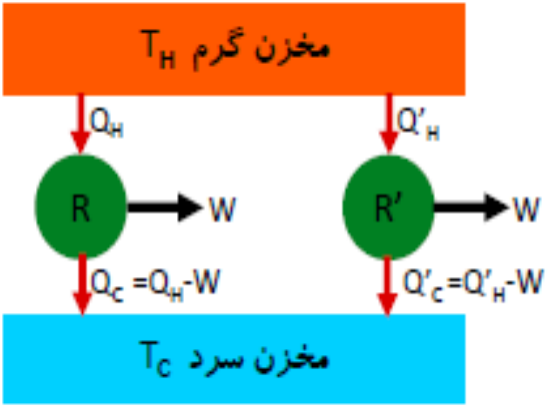




**اصل دوم کارنو:** تمامی ماشین‌های حرارتی برگشت پذیر که بین دو مخزن حرارتی عمل می‌کنند، صرفنظر از نوع سیال عامل دارای

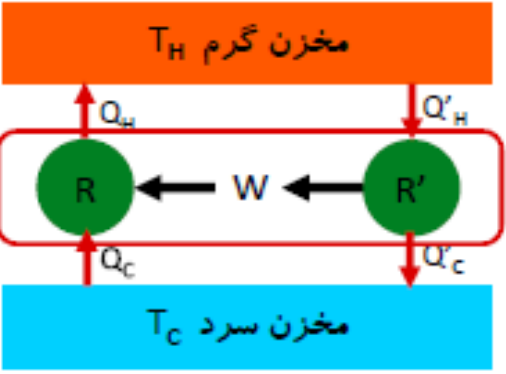
بازده یکسانی هستند. یعنی بازده یک ماشین گرمایی برگشت پذیر به نوع سیال و خواص آن بستگی ندارد.

ماشین گرمایی برگشت پذیر  $R'$  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 برگشت پذیر فرضی  $R'$  از ماشین کارنو  $R$  بیشتر باشد:



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

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 برگشت پذیر  $R'$  به عنوان کار ورودی استفاده کند. گرمای خالص گرفته شده از منبع سرد توسط مجموع دو ماشین برابر است با:



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

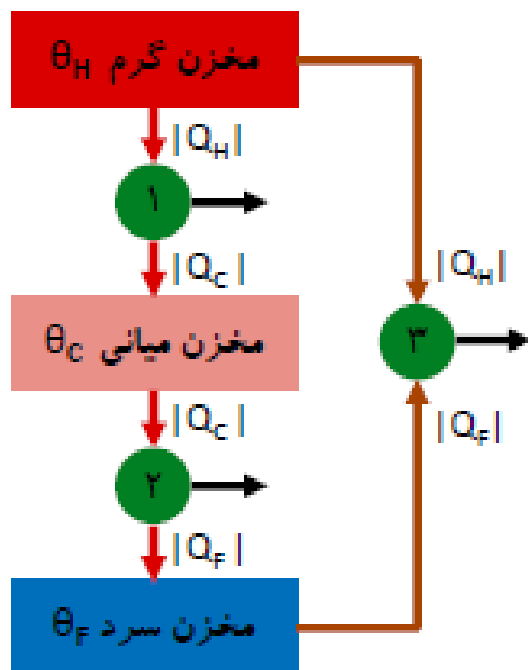
و گرمای خالص داده شده به منبع گرم نیز برابر است با:

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 کلایزیوس) است. پس باید بازده تمام ماشین‌های گرمایی برگشت پذیر برابر باشد.



## مقیاس دمایی 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  $\frac{|Q_H|}{|Q_F|} = f(\theta_H, \theta_F)$

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



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

از آنجا که  $\theta_F$  در سمت چپ معادله ظاهر نمی شود پس می تواند 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 می توان 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 ماده ای می باشد.

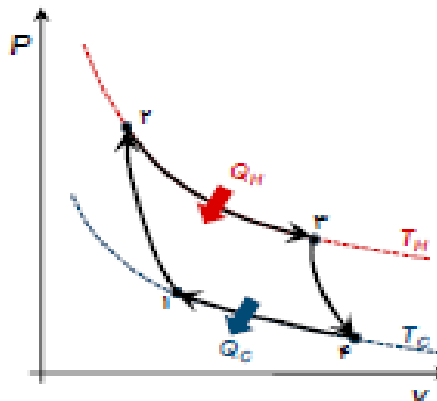
اگر در معادله بالا،  $\theta$  (که به عنوان انتخاب دلخواه از دمای تجربی است) دمای کلویین انتخاب شود، آنگاه:

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

## 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



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

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

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

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



## 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؟

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

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

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



## آنتروپی (Entropy)

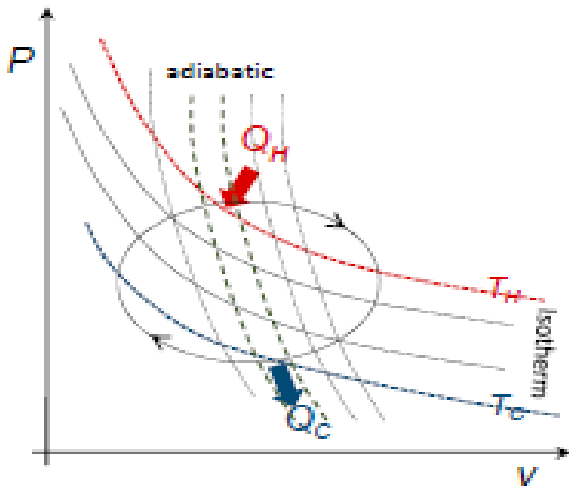
$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

$$Q_H = -Q_C$$

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

برای یک ماشین کارنو داریم:

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 می‌شود.



یک منحنی بسته اختیاری برگشت پذیر روی منحنی  $P - V$  در نظر می‌گیریم که توسط یک سیال عامل اختیاری طی می‌شود. با کشیدن خطوط هم‌دما و منحنی‌های آدیباتیک برگشت پذیر، کل منحنی بسته را به چندین چرخه کوچک تقسیم می‌کنیم. هر زوج از منحنی‌های آدیباتیک مجاور و منحنی‌های اتصال دهنده ایزوترم آنها نشانه یک چرخه کارنو است. اگر منحنی‌های آدیباتیک خیلی به هم نزدیک باشند، آنگاه مراحل ایزوترم بسیار کوچک شده و می‌توان 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 کمیت‌های  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  برای هر مجموعه‌ای از فرآیندهای چرخه‌ای برگشت پذیر مساوی صفر می‌گردد. در نتیجه وجود خاصیتی از سیستم

که تغییرات دیفرانسیلی آن به وسیله این کمیت‌ها استنباط می‌شود که به آن آنتروپی ( $S$ ) می‌گوییم:  $dQ_{rev} = TdS \rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$



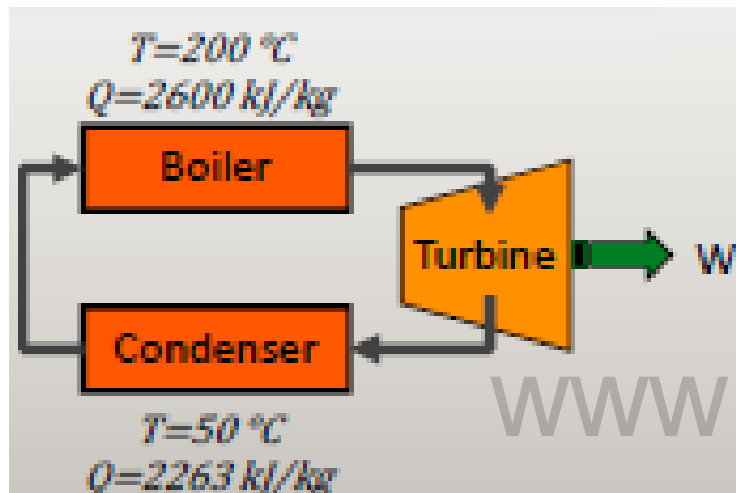
### نامساوی کلاویوس

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

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

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

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



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

برای امکان‌پذیری باید در نامساوی کلاویوس صدق کند:

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

پس این چرخه امکان‌پذیر است ولی برگشت‌پذیر 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:

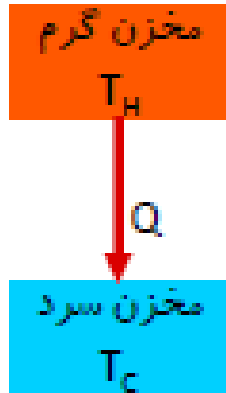
معادله اصل افزایش آنتروپی  $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$  برای فرآیندهای بازگشت پذیر مساوی و برای فرآیندهای برگشت ناپذیر رابطه‌ی بزرگ‌تر

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

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{یعنی آنتروپی یک سیستم بسته آدیاباتیکی همواره رو به افزایش است.}$$

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:

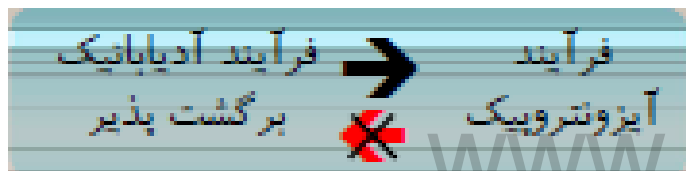
$$\Delta S_{total} = \Delta S_H + \Delta S_C = \frac{-|Q|}{T_H} + \frac{+|Q|}{T_C} = |Q| \frac{T_H - T_C}{T_H \cdot T_C} \geq 0$$

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:



## تغییر آنتروپی سیستم باز و بسته

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.

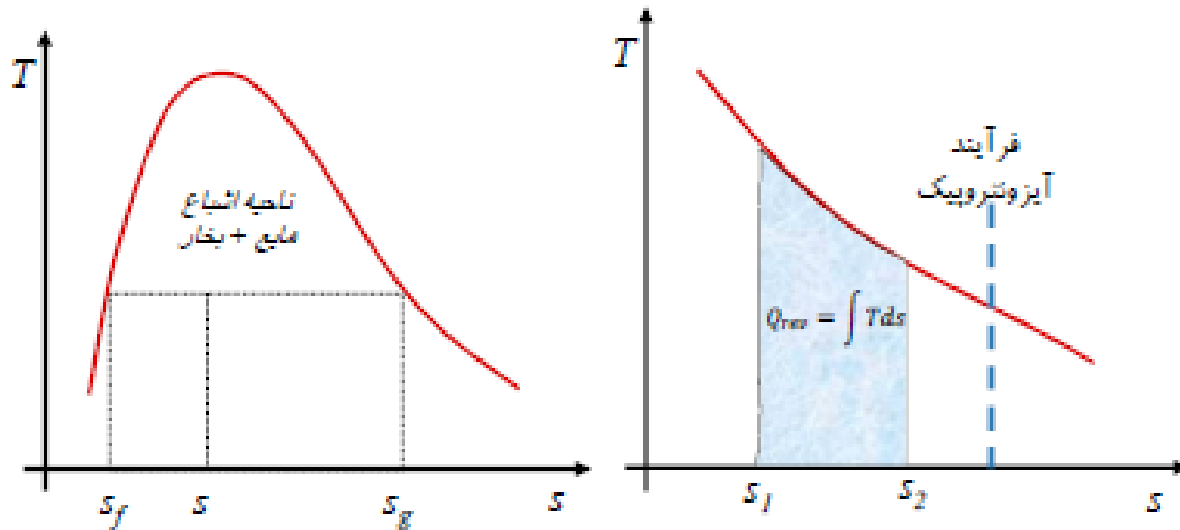
$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = Tds + v dP$$



## T-s نمودار

$dQ_{rev} = Tds$  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 می رود.

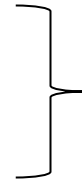
Temp., $T$ °C	Sat. press., $P_{sat}$ kPa	Specific volume, $m^3/kg$		Internal energy, $kJ/kg$			Enthalpy, $kJ/kg$			Entropy, $kJ/kg \cdot K$		
		Sat. liquid, $v_f$	Sat. vapor, $v_g$	Sat. liquid, $u_f$	Evap., $u_{fg}$	Sat. vapor, $u_g$	Sat. liquid, $h_f$	Evap., $h_{fg}$	Sat. vapor, $h_g$	Sat. liquid, $s_f$	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



## تغییر آنتروپی برای سیالات خاص

$$\begin{aligned} dh &= C_p dT \\ du &= C_v dT \\ Pv &= RT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} du &= Tds - Pdv \\ dh &= Tds + v dP \end{aligned}$$



$$Tds = C_v dT + Pdv$$

$$Tds = C_p dT - v dP$$

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dv$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{v}{T} dP$$

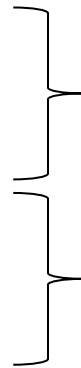
برای گاز ایده‌آل داریم:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dv$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{v}{T} dP$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$$



$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v} dv$$

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \frac{R}{P} dP$$

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

برای سیالات تراکم ناپذیر:

تغییرات حجم در برابر تغییرات فشار ناچیز است. پس برای چنین سیستم‌هایی می‌توان نوشت: ( $C$  ظرفیت گرمایی سیال تراکم ناپذیر)

$$Tds = C_v dT + Pdv$$

$$dv = 0$$



$$ds = \frac{C}{T} dT$$

$$\Delta s = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$



# فصل ششم

روابط ترمودینامیکی

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



## رابطه قانون اول

طبق قانون فاز، برای یک ماده در یک یا چند فاز تنها با داشتن تعداد محدودی متغیر می‌توان سایر خواص را براساس روابط ترمودینامیک محاسبه کرد، اما هیچ اطلاعاتی درباره چگونگی محاسبه خواص دیگر ارائه نمی‌دهد.

هدف از مطالعه‌ی روابط ترمودینامیکی به دست آوردن عبارات ریاضی با استفاده از قوانین اول و دوم ترمودینامیک جهت محاسبه مقادیر آنتالپی و آنتروپی با استفاده از داده‌های  $PVT$  و ظرفیت گرمایی است. با نوشتن قانون اول ترمودینامیک برای یک فاز همگن داریم:

$$\left. \begin{aligned} dU &= dQ_{rev} - dW_{rev} \\ dQ_{rev} &= TdS \\ dW_{rev} &= PdV \end{aligned} \right\} \quad \boxed{dU = TdS - PdV} \quad \boxed{1}$$

رابطه بالا با در نظر گرفتن فرآیند برگشت‌پذیر به دست آمده است، اما چون تمامی پارامترهای موجود در فرمول‌ها همگی جز خواص سیستم هستند پس این رابطه برای تمامی سیستم‌ها و طی حرکت در هر مسیر ترمودینامیکی از نقطه‌ای به نقطه دیگر درست است.

## انرژی هلمهولتز و انرژی گیبس

آنتالپی  
Enthalpy

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = (TdS - PdV) + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \quad (۲)$$

انرژی هلمهولتز  
Helmholtz

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dA = (TdS - PdV) - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (۳)$$

انرژی گیبس  
Gibbs

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dG = (TdS + PdV) - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \quad (۴)$$

علاوه بر انرژی درونی و آنتالپی، دو کمیت دیگر انرژی هلمهولتز ( $A$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $G$ ) تعریف شده‌اند. انرژی گیبس به دلیل اینکه متغیرهای آن دما و فشار است در محاسبات ترمودینامیک کاربرد خیلی زیادی دارد.



## معادلات ماکسول (Maxwell)

تابع  $F$  را به عنوان تابعی از  $x$  و  $y$  در نظر می‌گیریم:  $F = F(x, y)$

برای دیفرانسیل تابع  $F$  داریم:  $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$

از طرفی:  $dF = Mdx + Ndy$

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$$

$$N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x &= \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y &= \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

$$1 \quad dU = TdS - PdV \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad 5$$

$$2 \quad dH = TdS + VdP \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad 6$$

$$3 \quad dA = -PdV - SdT \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad 7$$

$$4 \quad dG = VdP - SdT \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad 8$$

معادلات ماکسول رابطه‌ی بین کمیت‌های مختلف را به دست می‌دهد که در محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی بسیار مفید است.



## رابطه‌ای برای آنتالپی و آنتروپی

مفیدترین روابط خواص ترمودینامیکی برای آنتالپی و آنتروپی یک فاز همگن هنگامی است که این روابط به عنوان توابعی از دما و فشار بیان شوند (چون اندازه‌گیری دما و فشار نسبت به سایر خواص آسان‌تر است). پس محاسبه‌ی مشتق‌های زیر اهمیت بیشتری دارند:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad 9$$

$$dH = TdS + VdP \xrightarrow{1/dP} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad 8$$

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

$$\left.\begin{array}{l} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{array}\right\} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad 10$$

$$dH = TdS + VdP \xrightarrow{1/dT} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad 8 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad 11$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad 8$$

$$H = H(T, P) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \xrightarrow{9,10} dH = C_P dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad 12$$

$$S = S(T, P) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \xrightarrow{8,11} dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad 13$$



## آنتالپی و آنتروپی بر حسب $\beta$ و $\kappa$

ضریب انبساط پذیری حجمی  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V$

ضریب تراکم پذیری ایزوثرم  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\kappa V$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \beta T) \quad H - H_f \approx (1 - \beta_{ave} T) V_{ave} (P - P^{sat})$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\beta V \quad S - S_f \approx -\beta_{ave} V_{ave} (P - P^{sat})$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \rightarrow dH = C_p dT - V(1 - \beta T) dP$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

$$U = H - PV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V$$

$$\stackrel{10}{\rightarrow} \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = (\kappa P - \beta T) V$$



## آنتالپی و آنترופی سیالات خاص

$$\beta^{ig} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{R}{P} \right) = \frac{1}{V} \left( \frac{V}{T} \right) = \frac{1}{T}$$

برای گاز ایده‌آل داریم:

$$\kappa^{ig} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{1}{P} \left( \frac{RT}{PV} \right) = \frac{1}{P}$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \beta T) \rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right\}^{ig} = V \left( 1 - \frac{1}{T} T \right) = 0$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = (\kappa P - \beta T) V \rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \right\}^{ig} = \left( \frac{1}{P} P - \frac{1}{T} T \right) V = 0$$

پس برای گاز ایده‌آل؛ آنتالپی و انرژی داخلی تابع فشار نیست و آنترופی، هم تابع دما و هم تابع فشار است.

$$\beta^{incomp} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \kappa^{incomp} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$$

برای سیالات تراکم ناپذیر:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \beta T) \rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right\}^{incomp} = V$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = (\kappa P - \beta T) V \rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \right\}^{incomp} = 0$$

پس برای سیال تراکم ناپذیر:

آنترופی و انرژی داخلی تابع فشار نیست.

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\beta V \rightarrow \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right\}^{incomp} = 0$$

آنتالپی هم تابع دما و هم تابع فشار است.



مثال) رابطه بین  $C_p$  و  $C_v$  را برای سیالات حقیقی بدست آورید.

$$\left. \begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv \\ dU &= TdS - PdV \xrightarrow{1/dV} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v &= \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \\ \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v &= C_v \end{aligned} \right\} \begin{aligned} du &= C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \\ dh &= C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dP \end{aligned} \quad \text{از طرفی:}$$

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + Pdv + vdP \longrightarrow$$

$$dh - du = (C_p - C_v)dT + \left[V - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dP - \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv$$

$$dh - du = Pdv + vdP$$

$$(C_p - C_v)dT = \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dP + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] dv$$

در دما و فشار ثابت بر  $dT$  تقسیم می‌کنیم:

$$(C_p - C_v) = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \beta TV \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dv = \beta V dT - \kappa V dP \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{\kappa}$$

$$(C_p - C_v) = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\beta^2}{\kappa} TV$$

## تابع مولد (Generating function)

از میان توابع ترمودینامیکی  $(U, H, S, G, A)$ ، تابع انرژی گیبس به عنوان تابع مادر شناخته می‌شود، زیرا با داشتن تابعیت این تابع می‌توان سایر توابع را به دست آورد. یک روش مرسوم در ساده‌سازی روابط ریاضی، استفاده از توابع بی بعد است. بنابراین در ترمودینامیک اکثراً به جای خود توابع از شکل بی بعد آنها استفاده می‌شود، که برای توابع انرژی از تقسیم تابع بر  $RT$  و برای آنتروپی از تقسیم تابع بر  $R$  به دست می‌آید:

$$\left(\frac{G}{RT}\right) = \left(\frac{H}{RT}\right) - \left(\frac{S}{R}\right)$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT \quad d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}(VdP - SdT) - \frac{H - TS}{RT^2}dT \rightarrow d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{V}{RT} = \left[ \frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right]_T \\ \frac{H}{RT} = -T \left[ \frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P \end{array} \right.$$

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT} \quad \frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

یعنی تنها با داشتن تابعیت انرژی گیبس از دما و فشار، می‌توان خواص دیگری مانند حجم، آنتالپی، آنتروپی و انرژی داخلی را از روابط

بالا محاسبه کرد. اما در عمل یک روش عمومی مناسب برای پیدا کردن چنین تابعیتی وجود ندارد!





## خواص باقیمانده (Residual properties)

از آنجا که یک روش عمومی مناسب برای پیدا کردن تابعیت  $G$  از  $T$  و  $P$  وجود ندارد، پس توابع باقیمانده را تعریف می‌کنیم:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT$$

$$d\left(\frac{G^{ig}}{RT}\right) = \frac{V^{ig}}{RT} dP - \frac{H^{ig}}{RT^2} dT$$

$$M^R = M - M^{ig}$$

$\swarrow$  خاصیت باقیمانده (در دما و فشار)       $\uparrow$  خاصیت واقعی (در دما و فشار)       $\nwarrow$  خاصیت گاز ایده‌آل (در فشار صفر)

$$\begin{cases} G^R = G - G^{ig} \\ V^R = V - V^{ig} \end{cases}$$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP - \frac{H^R}{RT^2} dT \xrightarrow{\text{دمای ثابت } dT=0} d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP \rightarrow \frac{G^R}{RT} - \left[\frac{G^R}{RT}\right]_{P=0} = \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP$$

$$V^R = V - V^{ig} \rightarrow V^R = \frac{zRT}{P} - \frac{RT}{P} = RT \frac{z-1}{P} \left. \vphantom{\frac{G^R}{RT}} \right\} \frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP + J_1$$

$$\text{از طرفی } \frac{H^R}{RT} = -T \left[ \frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_P \longrightarrow \frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} + J_2$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \rightarrow \frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P} + J_3$$

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P}$$

چون در محاسبات  $\Delta G$ ،  $\Delta H$  و  $\Delta S$  لازم می‌شود، پس مقادیر ثابت  $J$  در محاسبات حذف می‌شوند. به عبارتی مقادیر  $J$  را می‌توان مبنا و به صورت دلخواه مساوی صفر قرار داد.



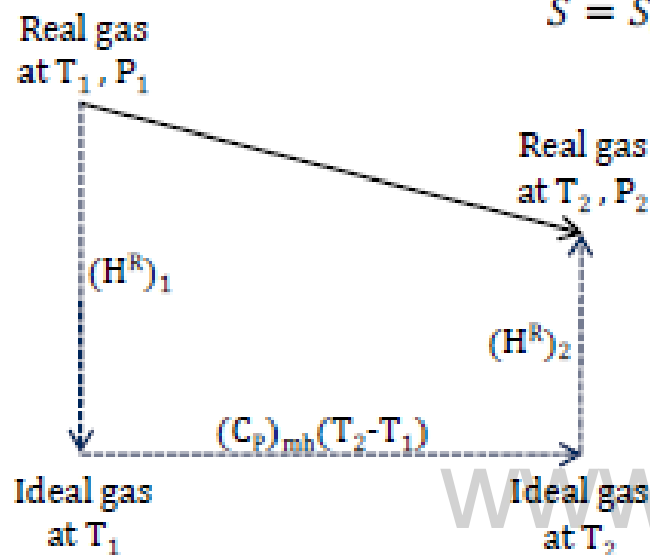
سوال، آیا مقدار حجم باقیمانده در نزدیکی فشار صفر مساوی صفر می‌شود؟  $\lim_{P \rightarrow 0} V^R = ?$

$$\left. \begin{aligned} \lim_{P \rightarrow 0} V^R &= \lim_{P \rightarrow 0} V - \lim_{P \rightarrow 0} V^{ig} = RT \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{z-1}{P} \right) = RT \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T \\ z &= 1 + B'P + C'P^2 + \dots \rightarrow \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T = B' + 2C'P + \dots \end{aligned} \right\} \lim_{P \rightarrow 0} V^R = RTB' = B$$

نکته: دمای بویل دمایی است که ضریب دوم ویریاال مساوی صفر است. به عبارتی در دمای بویل در تمامی فشارها  $z=1$  است. پس در دمای بویل،  $V^R=0$  می‌شود!

$$H = H_0^{ig} + (C_P^{ig})_{mh} (T - T_0) + H^R$$

$$S = S_0^{ig} + (C_P^{ig})_{ms} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R$$



برای محاسبه  $\Delta H$  و  $\Delta S$  برای یک گاز واقعی در طی یک فرآیند، سه مرحله متصور می‌شویم: ابتدا گاز از شرایط اولیه به حالت گاز ایده‌آل در همان دما می‌رسد سپس در فشار صفر به دمای نهایی رسانده می‌شود و در آخر به فشار نهایی می‌رسد.

$$\Delta H = (C_P^{ig})_{mh} (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R$$

$$\Delta S = (C_P^{ig})_{ms} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$



## روش محاسبه خواص باقیمانده

### (۱) استفاده از معادلات حالت خاص مثل معادلات حالت درجه سوم

در این روش با جایگذاری معادله در روابط مربوطه و انتگرال گیری می توان مقدار آنتالپی و آنترופی را محاسبه کرد. البته در بیشتر موارد به مشتق های جزئی نیاز داریم و انتگرال گیری کمی پیچیده است

مثال: اگر رفتار گازی از معادله  $P = \frac{RT}{v-b}$  پیروی کند مقدار تغییر آنتالپی آن از دما و فشار اولیه تا دما و فشار نهایی چیست؟

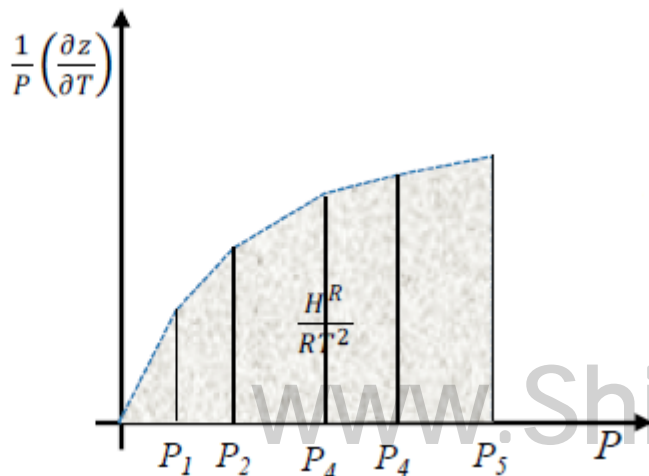
$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_P \times \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v-b-v}{(v-b)^2} \times \frac{R}{P} = \frac{b}{(v-b)^2} \times \frac{v-b}{T}$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} = -T \int_0^P \frac{1}{T} \frac{b}{v-b} \frac{dP}{P} \rightarrow H^R = -T \int_0^P \frac{b}{T} \frac{RT}{v-b} \frac{dP}{P} = -bP$$

$$\Delta H = (C_p)_{mh}(T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1)$$

### (۲) استفاده از جداول حجم سنجی

اگر حجم یک گاز در دما و فشارهای مختلف، توسط آزمایش به دست آمده باشد می توان مقادیر  $Z$  و همچنین تغییرات  $Z$  با دما را از روی داده ها برای دمای داده شده محاسبه کرد و سپس از فشار صفر تا فشار داده شده انتگرال گیری عددی نمود. (مثال فصل ۶ کتاب اسمیت-ون نس)



	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$
$P_1$	$V_{11}$	$V_{12}$	$V_{13}$	$V_{14}$	$V_{15}$
$P_2$	$V_{21}$	$V_{22}$	$V_{23}$	$V_{24}$	$V_{25}$
$P_3$	$V_{31}$	$V_{32}$	$V_{33}$	$V_{34}$	$V_{35}$
$P_4$	$V_{41}$	$V_{42}$	$V_{43}$	$V_{44}$	$V_{45}$
$P_5$	$V_{51}$	$V_{52}$	$V_{53}$	$V_{54}$	$V_{55}$



## ۳) استفاده از نمودارها یا جداول تعمیم یافته

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

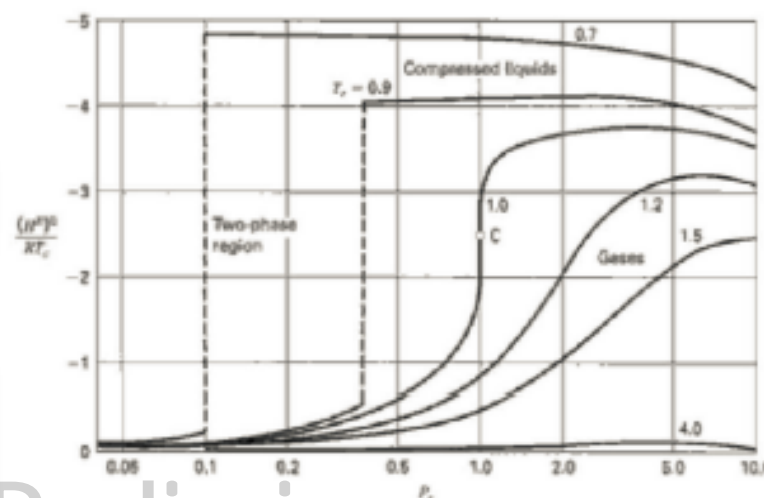
$$\frac{H^R}{RT_c} = \left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^0 + \omega \left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^1$$

$$\frac{S^R}{R} = \left(\frac{S^R}{R}\right)^0 + \omega \left(\frac{S^R}{R}\right)^1$$

– توابع  $\left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^0$  و  $\left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^1$  و همچنین  $\left(\frac{S^R}{R}\right)^0$  و  $\left(\frac{S^R}{R}\right)^1$  به صورت توابعی از  $T_r$  و  $P_r$  توسط نمودارها یا جداول کتاب خوانده می‌شوند. (جدول ضمیمه E کتاب اسمیت-ون نس، ویرایش هفتم یا نمودارهای فصل ششم ویرایش ششم).

Table E.12 Values of  $(S^R)^1/R$ 

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000
$T_r$							
0.30	-16.586	-16.547	-16.488	-16.390	-16.195	-15.837	-15.468
0.35	-15.278	-15.251	-15.211	-15.144	-15.011	-14.751	-14.496
0.40	-13.896	-13.877	-13.849	-13.803	-13.714	-13.541	-13.376
0.45	-12.496	-12.482	-12.462	-12.430	-12.367	-12.248	-12.145
0.50	-11.153	-11.143	-11.129	-11.107	-11.063	-10.985	-10.920
0.55	-9.914	-9.907	-9.897	-9.882	-9.853	-9.806	-9.769
0.60	-8.799	-8.794	-8.787	-8.777	-8.760	-8.736	-8.723
0.65	-7.810	-7.807	-7.801	-7.794	-7.784	-7.779	-7.785



برای محاسبه به این روش کافی است  $P_c$ ،  $T_c$  و  $\omega$  را برای ماده مورد نظر از جدول نقاط بحرانی خوانده و سپس  $T_r$ ،  $P_r$  را محاسبه کرده و از جداول یا چارتهای مربوطه مقادیر  $\left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^0$  و  $\left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^1$  و همچنین  $\left(\frac{S^R}{R}\right)^0$  و  $\left(\frac{S^R}{R}\right)^1$  را خوانده و در نهایت مقادیر آنتالپی و آنتروپی باقیمانده را بدست آوریم.



## ۴) استفاده از روش عمومی پیترز

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{R} \left(\frac{1}{T} \frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2}\right)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} = -T \int_0^P \frac{P}{R} \left(\frac{1}{T} \frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2}\right) \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) \int_0^P dP \rightarrow \frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R} \left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right)$$

$$B = \frac{RT_C}{P_C} (B^0 + \omega B^1) \begin{cases} \frac{dB}{dT} = \frac{RT_C}{P_C} \left(\frac{dB^0}{dT} + \omega \frac{dB^1}{dT}\right) \\ \frac{B}{T} = \frac{RT_C}{P_C} \left(\frac{B^0}{T} + \omega \frac{B^1}{T}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \\ B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \\ \frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \\ \frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \end{cases}$$

$$\frac{H^R}{RT} = -P_r \left[ \left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r}\right) + \omega \left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r}\right) \right]$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left[ \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right]$$

برای محاسبه به روش عمومی پیترز ابتدا  $T_C$ ،  $P_C$  و  $\omega$  را برای ماده مورد نظر از جدول نقاط بحرانی خوانده و سپس  $T_r$ ،  $P_r$  را محاسبه کرده و از روابط بالا  $B^0$ ،  $B^1$ ،  $\frac{dB^0}{dT_r}$  و  $\frac{dB^1}{dT_r}$  را حساب کرده و در فرمول نهایی جاگذاری می‌کنیم.

مثال) نیتروژن از شرایط اولیه  $T_1 = 200 \text{ K}$  و  $P_1 = 0.5 \text{ Mpa}$  به شرایط ثانویه  $T_2 = 300 \text{ K}$  و  $P_2 = 4 \text{ Mpa}$  حالت می‌دهد، با روش بیتزر مقدار تغییر آنتالپی را حساب کنید.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT + H_2^R - H_1^R \qquad \frac{H^R}{RT} = -P_r \left[ \left( \frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left( \frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r} \right) \right]$$

از جدول نقاط بحرانی  
برای نیتروژن

$$\begin{cases} T_c = 126.2 \text{ K} \\ P_c = 34 \text{ bar} \\ \omega = 0.04 \end{cases}$$

$$(T_r)_1 = \frac{T_1}{T_c} = 1.58$$

$$(T_r)_2 = \frac{T_2}{T_c} = 2.38$$

$$(P_r)_1 = \frac{P_1}{P_c} = 0.15$$

$$(P_r)_2 = \frac{P_2}{P_c} = 1.18$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.120$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.022$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.114$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.134$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} = 0.205$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} = 0.071$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} = 0.067$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} = 0.008$$

$$\left( \frac{H^R}{RT} \right)_1 = -0.042$$

$$\left( \frac{H^R}{RT} \right)_2 = -0.092$$

$$(H^R)_1 = -70.04 \text{ J/mol}$$

$$(H^R)_2 = -229.47 \text{ J/mol}$$

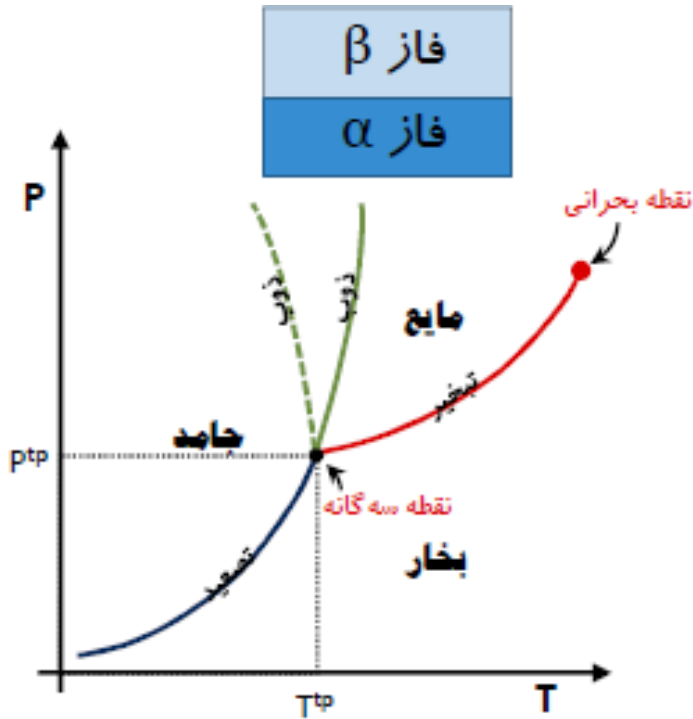
$$\left( \frac{C_p^{ig}}{R} \right)_{N_2} = 3.280 + 0.593 \times 10^{-3} T + 0.04 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\bar{T} = \frac{T_2 - T_1}{2} = 250 \text{ K}$$

$$\bar{C}_p^{ig} = 8.314 \times 3.49 = 29.01 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT = \bar{C}_p^{ig} (T_2 - T_1) = 2901.58 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT + H_2^R - H_1^R = 2901.6 - 229.47 - (-70.04) = 2742 \text{ J/mol}$$



### سیستم دو فازی (رابطه‌ی دما و فشار تعادلی)

در یک سیستم دو یا چند فازی در حال تعادل، دما و فشار ثابت می‌ماند.

$$dG = VdP - SdT = 0 \rightarrow G^\alpha = G^\beta$$

پس در یک تغییر فاز، علاوه بر دما و فشار، انرژی آزاد گیبس هم تغییر نمی‌کند.

$$G^\alpha = G^\beta \rightarrow dG^\alpha = dG^\beta$$

$$\rightarrow V^\alpha dP - S^\alpha dT = V^\beta dP - S^\beta dT$$

$$\rightarrow (S^\beta - S^\alpha)dT = (V^\beta - V^\alpha)dP$$

$$\rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{(S^\beta - S^\alpha)}{(V^\beta - V^\alpha)} \\ (S^\beta - S^\alpha) &= \frac{(H^\beta - H^\alpha)}{T} \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{(H^\beta - H^\alpha)}{T(V^\beta - V^\alpha)}$$

معادله کلاپیرون  $\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}}$

معادله کلاپیرون برای تبخیر  $\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{h_{fg}}{Tv_{fg}}$

فرض اول  $v_g \gg v_f \rightarrow v_{fg} \approx v_g$

فرض دوم  $P \rightarrow 0 \rightarrow v_g = \frac{RT}{P^{sat}}$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{h_{fg}}{T \frac{RT}{P^{sat}}} \rightarrow \frac{dP^{sat}}{P^{sat}} = -\frac{h_{fg}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{d(\ln P^{sat})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{h_{fg}}{R}$$

معادله کلاوزیوس-کلاپیرون



اگر  $h_{fg}$  را ثابت در نظر بگیریم (که به دلیل وابستگی به دما چنین فرضی اشتباه است) آنگاه:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

که این رابطه در عمل به طور تجربی تایید شده و با تقریب خوبی می‌توان آن را به کار برد. (ثوابت برای هر ماده در جداول ارائه می‌شود)

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

معادله آنتوان

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} + D \ln T + ET^6$$

معادله ریسل



## تمرینات فصل ششم

۱- بخار آب در فشار  $700 \text{ kPa}$  و دمای  $220^\circ \text{C}$  در یک شیر فشارشکن تا فشار  $250 \text{ kPa}$  منبسط می‌شود. دمای نهایی بخار و

تغییر آنترופی را حساب کنید. چنانچه بخار را گاز ایده‌آل فرض کنیم، آنگاه دمای نهایی و تغییر آنترופی آن چقدر خواهد شد؟

۲- گاز دی‌اکسیدکربن طی فرآیندی از دما و فشار اولیه  $100^\circ \text{C}$  و  $180 \text{ bar}$  به دما و فشار نهایی  $250^\circ \text{C}$  و  $80 \text{ bar}$  می‌رسد. تغییر

انتالپی، آنترופی، انرژی داخلی را برای فرآیند حساب کنید.

۳- جریانی از هوا در دما و فشار  $750 \text{ K}$  و  $10 \text{ bar}$  با جریان دیگری از هوا در شرایط  $400 \text{ K}$  و  $3 \text{ bar}$  مخلوط می‌شود. اگر نسبت

شدت جرمی جریان دومی به جریان اولی ۳ برابر باشد، با فرض برگشت‌پذیر و آدیاباتیک بودن فرآیند اختلاط، دما و فشار گاز حاصل را

حساب کنید. (هوا را گاز ایده‌آل با  $c_p = \frac{7}{2}R$  در نظر بگیرید).

۴- اگر برای مایعی  $\beta$  و  $\kappa$  ثابت فرض شوند، برای یک فرآیند همدمای برگشت‌پذیر نشان دهید؛

$$\Delta S = \frac{\beta}{\kappa} (V_2 - V_1) \quad (\text{الف})$$

$$\Delta H = \frac{1 - \beta T}{\kappa} (V_2 - V_1) \quad (\text{ب})$$