

دانش اگر در ثریا هم باشد مردمانی از سرزمین پارس بر آن دست خواهند یافت.

پیامبر اعظم (ص)

شرح جامع

ترمودینامیک

«مهندسی شیمی»

مولف: حسام احمدیان بهروز

ویراستار: حامد خوری

انتشارات ارشد

پیشگفتار ناشر

خداوند بزرگ را شاکریم که فرصتی عنایت فرمود تا بتوانیم قدمی در جهت گسترش علم و فرهنگ کشور عزیزمان برداریم و مسیری هموار را در اختیار مخاطبان و داوطلبان علاقمند به ادامه تحصیل قرار دهیم. از آنجائی که درحوزه کتاب‌های درسی و کمک درسی کارشناسی ارشد کتاب‌های زیادی به رشته تحریر در آمده است با این حال وجود یک مجموعه جامع، دقیق، کامل و دارای رفرنس(منابع) مستند احساس می‌شود.

همیشه دغدغه داشتیم که ای کاش می‌شد تمامی منابع پراکنده و گاهاً دست نایافتنی کنکور در یک مجموعه به گونه‌ای جذاب و شیوا آماده می‌شد و همچنین سوالات دوره‌های قبل کنکور نیز به گونه‌ای تشریحی پاسخ داده می شدند، که خدشه‌ای بر آنها وارد نشود و خیال داوطلبان عزیز آنقدر آسوده باشد که اطلاعات مندرج در پاسخنامه‌ها را برای بهره‌گیری در آزمون خود بکار گیرند. این کار با یاری خداوند بزرگ و همکاری نخبه‌ترین دانشجویان و اساتید کشور در انتشارات ارشد هماهنگ گردید و در تمامی مقاطع تحصیلی از کاردانی به کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری در حوزهٔ آزمون‌های سراسری – آزاد و پیام نور بسته‌های آموزشی شامل کتاب‌های بانک سوالات و کتاب‌های شرح جامع درس آماده گردید. در تهیه مجموعه‌های فوق‌الذکر از فارغ‌التحصیلان کارشناسی ارشد و دکتری که حائز رتبه‌های تک رقمی کنکور می‌باشند، استفاده کرده‌ایم، تا شما عزیزان بتوانید در راستای افزایش توان علمی خود در جهت نیل به مقصود خویش نایل آیید. بدون تردید می‌توان گفت که برای اولین بار در نظام آموزشی کشور مجموعه‌ای به این سبک عرضه می‌شود که در کیفیت و کمیت بی‌نظیر بوده و تمامی نیازهای دانشجویان و داوطلبان عزیز را پوشش می‌دهد. امید است که استفاده از این مجموعه عزیزان را در جهت موفقیت در آزمون یاری رسانده باشد. در پایان لازم به ذکر است که بی نقصی محض از آن خداوند متعال می‌باشد، بنا براین از تمامی خوانندگان و داوطلبان عزیز خواهشمندیم نظرات سازنده خود را در مورد این کتاب به سایت انتشارات ارشد اعلام نمایند تا ما را در جهت هر چه بهتر آماده کردن این محصولات یاری رسانند.

با تشکر

ناشـــــر

www.arshadbook. ir

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مفاهیم، تعاریف و اصول اولیه ۷
فصل دوم: ترمودینامیک II: (MORAN) ۱۲
فصل سوم: کار و گرما ۱۸
فصل چهارم: قانون دوم ترمودینامیک ۲۵
فصل پنجم: انتروپی ۳۳
فصل ششم: کار برگشت پذیر، برگشت‌ناپذیری ۴۱
فصل هفتم: روابط ترمودینامیکی ۴۵
فصل هشتم: خواص ترمودینامیکی مخلوط همگن ۵۴

فصل اول

مفاهیم، تعاریف و اصول اولیه

فصل اول

مفاهیم، تعاریف و اصول اولیه

مقدمه

ترمودینامیک علمی است که در آن ذخیره سازی ، تبدیل و انتقال انرژی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. انرژی به صورت انرژی درونی (مرتبط با دما)، انرژی جنبشی (به سبب حرکت) ، انرژی پتانسیل (به سبب ارتفاع) و انرژی شیمیائی (به سبب ترکیب شیمیائی)، ذخیره می‌شود و از یکی از این فرم ها به فرم دیگری تبدیل می‌شود و به صورت کار یا گرما می‌تواند از مرز عبور کند. در ترمودینامیک ، روابط ریاضی توسعه داده می‌شوند که تبدیل و انتقال انرژی را به خواص مواد مثل دما و فشار و آنتالپی مرتبط می‌سازند. بنابراین مواد و خواص آنها ، به عنوان یک موضوع مهم در این کتاب بحث خواهد گردید. قسمت اعظمی‌از کتاب به روابط ریاضی که بر پایه مشاهدات تجربی بدست آمده اند ، اختصاص دارد که آنها را قوانین اول و دوم ترمودینامیک می‌نامیم .

هدف اصلی مهندسان از مطالعه ترمودینامیک ، آنالیز و یا طراحی یک سیستم در مقیاس بزرگ مثل یک نیروگاه هسته ای و یا یک سیکل سرما ساز می‌باشد. یک چنین سیستم هائی را می‌توان به عنوان یک ساختار پیوسته در نظر گرفت که در آنها رفتار ملکول های سازنده، در کمیت های قابل اندازه گیری مثل دما و فشار و سرعت، متوسط گیری شده است. این نگرش، منجر به ترمودینامیک ماکروسکوپی و یا ترمودینامیک مهندسی خواهد شد. چنانچه رفتار تک تک ملکول ها مدنظر باشد باید به ترمودینامیک آماری مراجعه نمود.

سیستم های ترمودینامیکی و حجم کنترل

یک سیستم ترمودینامیکی به صورت مقداری ماده که معمولاً درون یک سطح بسته واقع شده است، تعریف می‌شود. این سطح، معمولاً مانند سطح محبوس کننده گاز درون یک سلیندر بسیار واضح می‌باشد و یا اینکه مثل مرز کج و معوج مقدار ماده ای مشخص که از یک پمپ جریان می‌یابد، می‌تواند یک مرز مجازی باشد.

در شکلسیستم، گاز فشرده شده و یا همان سیال عامل می‌باشد و مرز سیستم توسط نقطه چین نشان داده شده است.

تمام مواد خارج از سیستم را به طور یکجا، محیط می‌نامند. ترمودینامیک درباره تقابل سیستم و محیط اطرافش و یا تقابل چند سیستم با هم بحث می‌کند. یک سیستم از طریق انتقال انرژی از مرز خود، با محیط اش اثر متقابل دارد. هیچ گونه ماده ای از مرز یک سیستم مشخص عبور نمی‌کند در صورتی که سیستم با محیط خود هیچ گونه انرژی مبادله نکند، آنرا یک سیستم ایزوله می‌نامند.

در بسیاری از موارد برای آنالیز مسائل ، اگر توجه خود را بر روی یک حجم در فضا که مواد به درون آن جریان دارند و یا از آن خارج می‌شوند متمرکز کنیم، حل مسئله بسیار ساده تر خواهد شد. یک چنین حجمی‌را حجم کنترل می‌نامند. یک پمپ و یا یک توربین نمونه هایی از حجم کنترل می‌باشند. سطحی که حجم کنترل را کاملاً احاطه می‌کند، یک سطح

کنترل نامیده می‌شود که یک نمونه در شکلنشان داده شده است. بنابراین در حل مسائل ، باید یک سیستم و یا یک حجم کنترل را در نظر بگیریم. اگر از مرزهای یک ناحیه ، جریان مواد وجود داشته باشد به کاربردن حجم کنترل لازم است و در غیر این صورت ، سیستم باید در نظر گرفته شود.

در ابتدا آنالیز یک سیستم ارائه خواهد شد و پس به مطالعه حجم کنترل خواهیم پرداخت.

خواص و حالات یک سیستم

ماده درون یک سیستم می‌تواند در فازهای مختلفی چون جامد، مایع و یا گاز باشد. یک فاز، مقداری از ماده است که ترکیب شیمیائی در سراسر آن یکسان می‌باشد که در این صورت همگن خواهد بود.

- یک خاصیت هر نوع کمیتی است که سیستم را توصیف می‌کند.
- حالت یک سیستم عبارت است از شرایط آن که توسط مقادیر اختصاص داده شده به خواص آن در یک لحظه مشخص توصیف می‌گردد. خواص متداول عبارت اند از فشار، حجم و دما، سرعت و موقعیت مهمترین ویژگی یک خاصیت داشتن یک مقدار منحصر بفرد وقتی است که سیستم یک وضعیت مشخصی دارد و این مقدار منحصر بفرد به حالات قبلی که سیستم از آنها گذر کرده است، بستگی ندارد و یا به عبارتی تابع مسیر نمی‌باشد از آنجائی که یک خاصیت وابسته به مسیر نمی‌باشد بنابراین هر گونه تغییری در آن به حالت اولیه و نهائی سیستم بستگی دارد. اگر از نماد ϕ برای نشان دادن یک خاصیت استفاده کنیم می‌توان نوشت که:

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi = \phi_2 - \phi_1$$

که در اینصورت باید $d\phi$ ، یک دیفرانسیل کامل باشد و $\phi_2 - \phi_1$ نشان دهنده تغییرات در خاصیت ϕ برای تغییر از حالت ۱ به حالت ۲ می‌باشد.

کمیت هایی مثل کار وجود دارند که تابع مسیر اند و بنابراین برای آنها دیفرانسیل کامل وجود ندارد. خواص ترمودینامیکی را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم بندی کرد: خواص شدتی و مقداری.

خاصیت شدتی خاصیتی است که به جرم سیستم بستگی ندارد. دما و فشار، وابسته و سرعت مثال هایی از خواص شدتی می‌باشد زیرا که برای کل سیستم یکسان می‌باشد.

خاصیت مقداری: خاصیتی است که وابسته به جرم سیستم است. حجم و مومنتوم و انرژی جنبشی مثال هایی از خواص مقداری می‌باشد. خواص مقداری سیستم جدید حاصل از ترکیب دو سیستم عبارت است مجموع خواص مقداری دو سیستم اولیه.

اگر یک خاصیت مقداری را بر جرم تقسیم کنیم، حاصل یک خاصیت شدتی می‌باشد. بنابراین حجم ویژه بصورت $v = \frac{V}{m}$ تعریف می‌شود.

تعادل ترمودینامیکی

وقتی در مورد دما و فشار یک سیستم صحبت می‌کنیم. فرض بر این است که دما و فشار در تمام نقاط سیستم، یکسان می‌باشند. وقتی که خواص، در نقطه به نقطه یک سیستم ثابت می‌باشند و با گذشت زمان هیچ گونه تمایلی به تغییر در آنها وجود ندارد، در این صورت تعادل ترمودینامیکی وجود خواهد داشت. اگر مثلاً دما در قسمتی از مرز سیستم به صورت

ناگهانی عوض شود توزیع خودبه خودی دما در سیستم تا زمانی که همه قسمتهای سیستم به دمای یکسانی برسند، وجود خواهد داشت.

اگر یک سیستم در اثر یک اغتشاش کوچک، دچار تغییرات شدیدی در خواص اش شود گفته می‌شود که در حالت تعادل کم ثبات (metastable) می‌باشد. مخلوط گازوئیل و هوا مثالی از یک چنین سیستمی‌می‌باشد.

وقتی که سیستم از یک حالت تعادلی به حالت تعادلی دیگری تغییر می یابد، مسیر حالت های متوالی که سیستم از آنها گذشته است را فرایند می گویند.

اگر در گذر از یک حالت به حالت بعدی، انحراف از حالت تعادل، بسیار کوچک باشد یک فرایند شبه تعادلی روی داده است و هر حالت را می توان به صورت ایده آل به عنوان یک فرایند تعادلی در نظر گرفت.

بسیاری از فرایندها از جمله تراکم و یا انبساط گازها در موتورهای احتراق داخلی را می توان با تقریب خوبی به عنوان یک فرایند شبه تعادلی در نظرگرفت.

دقت کنید که در motion تعادل، محیط نقشی ندارد. ممکن است که محیط از طریق اصطکاک، روی سیستم کار انجام دهد زیرا که برای فرایند شبه تعادلی فقط لازم است که خواص سیستم در هر لحظه از فرایند یکسان باشد. (؟)

وقتی که سیستم از یک حالت اولیه، یک سری فرایندهای شبه تعادلی را پشت سر می گذارد و به حالت اولیه برمی‌گردد در این صورت، سیستم یک چرخه را طی کرده است و در پایان چرخه، خواص سیستم دارای همان مقادیر اولیه می باشند. هر خاصیتی که در طی فرآیند ثابت بماند پیشوند ایزو به اول اسم آن خاصیت اضافه می‌گردد. یک فرآیند ایزو ترم (هم دما) فرآیندی است که در طی آن دما ثابت است، در فرآیند ایزوبار(هم فشار)، فشار ثابت است.

در فرآیند ایزو متر یک (هم حجم) حجم ثابت است.

- دانیته عبارت است از جرم واحد حجم (P).

حجم ویژه عبارت است از حجم واحد جرم (V). بنابراین $v = \frac{۱}{p}$

فشار مطلق عبارت است از فشار نسبی (گیج) به اضافه فشار اتمسفریک محلی. فشار نسبی منفی را خلأ نیز می‌نامند.

$$P_{abs} = P_{gage} + P_{atmm}$$

مقیاس دمای نسبی

برای ایجاد یک مقیاس دمائی، باید تعداد تقسیمات که درجه نامیده می شوند را بین دو نقطه ثابت و تکرار پذیر، یعنی نقطه ice و نقطه steam ، انتخاب کنیم. نقطه ice وقتی وجود دارد که آب و یخ در فشار ۱۰۱ کیلو پاسکال در تعادل باشد. نقطه steam هم وقتی وجود دارد که آب مایع و بخارش در فشار ۱۰۱ کیلو پاسکال در تعادل باشد.

در مقیاس فارنهایت ، بین این دو نقطه، ۱۸۰ نقطه وجود دارد و در مقیاس سلسیوس (که معمولاً سانتی گراد نامیده می شود). ۱۰۰ نقطه وجود دارد. در مقیاس فارنهایت عدد ۳۲ و در مقیاس سلسیوس عدد صفر به نقطه ice اختصاص داده می شود. این انتخاب ها به ما اجازه می دهند که بتوانیم بنویسیم:

$$t_f = \frac{۹}{۵} t_c + ۳۲$$

$$t_c = \frac{۵}{۹}(t_f - ۳۲)$$

مقیاس دمای مطلق

قانون دوم ترمودینامیک به ما اجازه می دهد که مقیاس دمای مطلق تعریف کنیم.

رابطه بین دماهای مطلق و نسبی به صورت زیر می باشد:

$$T_R = t_f + ۴۵۹/۶۷$$
$$T_K = t_c + ۲۷۳/۱۵$$

دمای مطلق در مقیاس فارنهایت، درجه رانکین $\left(\dot{R}\right)$ و در مقیاس سلسیوس با کلوین (K) بیان می‌شود.

فصل دوم

ترمودینامیک II: (Moran)

فصل دوم

ترمودینامیک *II*: (*Moran*)

یک سیستم وقتی در حالت تعادل ترمودینامیکی می باشد که وقتی از محیط اطرافش جدا شود (ایزوله شود) هیچ گونه تغییر ماکروسکوپی قابل مشاهده ای در آن وجود نداشته باشد. علاوه بر این نباید هیچ گونه نیروئی غیر balanced (unbalanced forces) بین قسمت های مختلف سیستم حضور نداشته باشد.

این دو شرط، ما را مطمئن می کنند که سیستم در تعادل گرمائی و مکانیکی می باشد ولی هنوز این احتمال وجود دارد که تعادل به صورت کامل برقرار نشده باشد و یک فرآیند شامل واکنش شیمیائی و یا انتقال جرم بین فازها و یا هر دو رخ دهد. در این قسمت، هدف این است که شرایطی را معرفی کنیم تا بتوان براساس آن مشخص کرد که یک سیستم در یک حالت معین، به حالت تعادل می باشد و یا نه. این شرایط با استفاده از اصل بقای انرژی و قانون دوم ترمودینامیک بدست خواهند آمد.

یک سیستم شامل یک سیال تراکم پذیر با جرم ثابت را در نظر بگیرید که دما و فشار در کل سیستم یکسان می- باشد. اگر سیستم به حالت سکون باشد و از اثر جاذبه صرف نظر کنیم، موازنه انرژی دیفرانسیلی به صورت زیر خواهد بود:

$$du = Sq - sw$$

اگر فقط کار فشار وجود داشته باشد در این صورت $sw = pdv$ ، بنابراین از رابطهخواهیم داشت:

$$SQ = du + Pdv$$

از آنجائی که دمای کل سیستم یکسان است موازنه انتروپی دیفرانسیلی بصورت زیر خواهد بود:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} + s\sigma$$

با حذف δQ بین دو رابطه ؟/؟ خواهیم داشت:

$$Tds - du - pdv = T\delta\sigma$$

در تمامی فرآیندهای واقعی ، انتروپی تولید می شود و در حالت برگشت پذیر ، تولید انتروپی صفر است.بنابراین رابطهیک قید را بر روی جهت فرایندها اعمال می کند و پس فرایندهای مجازاند که برای آنها $\delta\sigma \geq ۰$ یا :

$$Tds - du - pdv \geq ۰$$

یک حالت بسیار مهم در مطالعه تعادلات فازی و شیمیائی، حالتی است که دما و فشار مشخص می باشند. بدین منظور ، استفاده از تابع گیبس کار را ساده تر خواهد کرد:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

با دیفرانسیل دیگری ازبدست می آید که :

$$dG = du + pdv + vdp - Tds - sdT$$

و یا با مرتب سازی:

$$dG - vdp + sdT = -(Tds - du - pdv)$$

با مقایسه با رابطهمی توان نوشت که:

$$dG - vdp + sdT \le 0$$

بنابراین برای فرآیندهایی که در دما و فشار مشخص روی می دهند $dp = 0, dT = 0$ و بنابراین

$$dG|_{T,P} \le 0$$

نا مساوی بالا بیان می کند که تابع گیبس یک سیستم در دما و فشار مشخص، در طی یک فرایند برگشت ناپذیر کاهش می یابد. هر قدم از یک چنین فرایندی، باعث کاهش بیشتر تابع گیبس سیستم می شود و سیستم را به حالت تعادل تزایک تر می سازد و در نهایت حالت تعادل وقتی حاصل خواهد شد که سیستم به حداقل میزان تابع گیبس برسد. بنابراین وقتی

$$dG|_{T,p} = 0$$

سیستم در حالت تعادل می باشد.

پتانسیل شیمیائی و تعادل

می دانیم که هر خاصیت مقداری یک سیستم تک فازی ، تک جزئی تابع دو خاصیت شدتی مستقل و اندازه سیستم می باشد. اگر دما و فشار را به عنوان خواص شدتی مستقل و تعداد مول ها n را به عنوان معیار اندازه گیری اندازه سیستم در نظر بگیریم، تابع گیبس را می توان به صورت $G = G(T/P,n)$ در نظر گرفت. برای یک سیستم تک فازی چند جزئی، G را می توان به عنوان تابعی از دما و فشار و تعداد مول های هر یک در اجزاء حاضر در مخلوط در نظر گرفت و نوشت:

$$G = G(T/P/n_1/n_2/...../n_j)$$

در صورتی که تعداد مول هر جزء را α برابر کنید، سایز کلی سیستم (تعداد کل مول ها) هم α برابر می شود و بنابراین مقدار هر خاصیت مقداری هم α برابر می شود. بنابراین برای تابع گیبس می توان نوشت:

$$\alpha G(T/P/n_1/..../n_j) = G(T/P/\alpha n_1/.....\alpha n_j)$$

اگر از عبارت در حالی که دما و فشار و تعداد مول هر جزء ثابت است، نسبت به α دیفرانسیل بگیریم، با استفاده از قاعده زنجیره ای در سمت راست، خواهیم داشت:

$$G = \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + ... + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

این عبارت برای تمامی مقادیر α صادق است پس اگر $\alpha = 1$ باشد:

$$G = \sum_{i=1}^{j} n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) T/P/n_L$$