

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان  
مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



دانشگاه خوارزمی

دانشگاه خوارزمی

موضوع در این درس به ترمودینامیک نگاه میکشیم و خواص داریم

قسمت اول ترمودینامیک مولکولی یا "statistical thermodynamic" یا به عبارتی ترمودینامیک آماری است

در خواص بررسی کنیم که آیا نتایج حاصل از ترمودینامیک آماری را می توانیم با نتایج

در فشارها و دماهای خیلی کم معین است به بیرون سیستم منتقل کنیم. در نتیجه از ترمودینامیک آماری استفاده می کنیم

pure substance: ماده خالص ماده است که در هر فاز، ساختار مولکولی (مبدا) ثابت دارد.  
single system: جمع نیروی خارجی (مانند وزن) را در نظر نمی گیریم فقط فشار را به عنوان یک  
generalized force: در نظر می گیریم

در این ترمودینامیک در خواص مواد غیر خالص را بررسی کرده و نیروهای خارجی و generalized را در نظر می گیریم. مثلاً در آب شیرین این آب - نمک داریم در بویلرها محرمات ماده ناخالص است.

فاز (شیمیایی) + مکانیک + فیزیک = تعادل  
تعادل شیمیایی به معنای واقعی (ترکیب) + تعادل فاز = تعادل شیمیایی  
statistical thermodynamic: بررسی می باشد نوشته شده تا من نبود.

- Quantum Mechanics
- Classical Thermodynamic
- Probability

نگاه داریم:

ترمودینامیک آماری می تواند درصاحب دیگری هم چون تشعشع هم به کار آید.

انواع مختلفی از انرژی داریم.

1 Intermolecular Pot. energy

میدان انرژی که ذرات در فضا دارند، دارای انرژی پتانسیل بین مولکولی است.  
این نیرو تا میزان خاصی حازم است و اگر بیشتر از این میزان شود، راننده خواهد بود.  
سرعت متوسط مولکول های صوتی اتاق ← 370 - 380 m/s

Subject:

Year:      Month:      Date:      ( )

در ماده را با ذرات آن در نظر بگیریم، فاصله ذرات آنقدر زیاد است که هیچ زده‌ای همسوز ذرات دیگر را حس نمی‌کند و می‌توان از انرژی پتانسیل بین آن‌ها صرف نظر نمود.  
علاوه بر این نیروها محاسبه نمی‌کنیم و از آن صرف نظر می‌کنیم.

### 2 Translational Energy

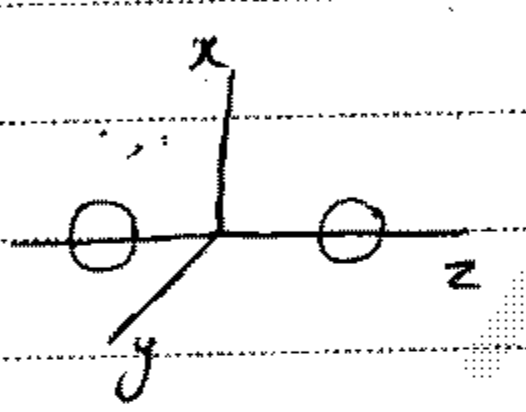
انرژی که ذرات در حال حرکت دارند (انرژی جنبشی ذرات)

### 3 Electronic energy

برودت تقسیم می‌شود:

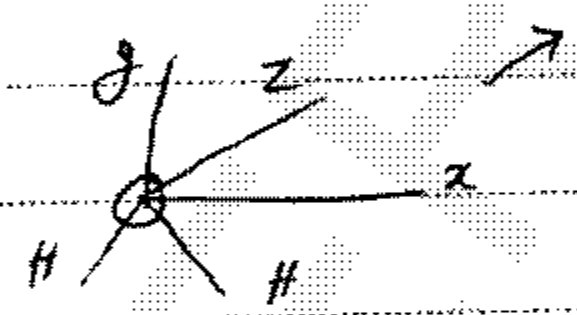
- 1. Orbital angular Momentum of electron about the nucleus.
- 2. angular Momentum of electron spinning about their axes.

### 4 Rotational energy



در این مولکول حول محور چرخش داریم  
حول z به علت شعاع کم اتم، انرژی ناچیز،  
چرخش ناخواسته است.

### 5 Vibrational energy



نیروی که اتم‌ها در مولکول به هم وصل می‌کنند، صلب نیست، پس انواع موادی ارتعاشی را می‌تواند داشته باشد.



rigid rotator and harmonic oscillator

ساده‌ساز اول ←  
(فاصله ثابت بوده و نیروی کشش از مرکز داریم)

هر دو هم از مواد را به صورت تقریبی در نظر می‌گیریم و از جمع آن‌ها استفاده می‌کنیم.

به صورتی که در آن حالت، به صورت فایبر سوبین بوده ولی در آن حالت به دید میسر و لوبی پر از حتمه می شود.  
 مهم ترین نتیجه کار در کس مولکول، دیدگاه است که از مکانیک کوانتوم آمده است. انرژی به صورت پویستیمت بعد سمانه ای است.  
 یعنی با دران سوکار با هم که می تواند اتم، مولکول، فوتون، الکترون و... باشد. مثلاً در تسخیر ذرات فوتون است. رفتار کار در داخل  
 ایتاق، مولکول های هوا است.

پس از دیدگاه میسر و لوبی ذرات سیمار و انرژی سمانه ای است. این ذرات در جایگاه های قرار گرفته و سمانب با آن جایگاه، مقدار انرژی  
 یقین می شود.

این از ساده ترین انواع انرژی در معر می شد. انرژی جنبشی است (Translational energy)

رابطه زیر را بدون اثبات در نظر می گیریم:

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8m v^2/3} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

این رابطه برای انرژی (Translational energy) را نشان می دهد. در این رابطه:

$h$ : ثابت پلانک

$m$ : می تواند اتم، مولکول، فوتون و... باشد → حجم ذره /

$v$ : حجم ذره در آن حالت می شود.

$k_x, k_y, k_z \rightarrow$  Quantum numbers = 1, 2, 3, ... (Quantum states)

در واقع با مقدار این  $k_x, k_y, k_z$  می توان انرژی ترازها را بدست آورد.  
 در صورت داشتن یک حجم معین و یک ذره معین، با مقدار این  $k_x, k_y, k_z$  می توان انرژی ترازها را بدست آورد. چون مقدار معینی  
 برای  $k_x, k_y, k_z$  قابل تعریف است، در ضمن حجم سیستم از جمله پارامترهای تأثیرگذار در این رابطه است.  
 علاوه بر انرژی ترازها، انرژی سیستم هم قابل تعریف است.

همه است که ذرات چگونه بر روی ترازهای انرژی قرار می گیرند، با قرار گرفتن ذرات در جایگاه ها و ترازها انرژی سیستم از  
 این رابطه بدست می آید.

$$U = \sum_n \epsilon_n$$

ذرات با قرار گرفتن در ترازها انرژی، انرژی را از آن خود می کنند. تراز بدون ذره اشغال ندارد.  
 در واقع این رابطه نحوه محاسبه میسر و لوبی انرژی را بیان می کند.

اعداد کوانتومی سطح انرژی را یقین می کنند. مختصر سطح انرژی 111 است.

112, 121, 211

تقریبی از اعداد کوانتومی هستند که میزان انرژی سمانه را می دهند مثل

ترتیب اعداد کوانتومی در سطح انرژی معینی را انتقال می دهند به عنوان "Degeneracy" سمانه می شوند.

این می توان نتیجه گرفت که Translational energy، Degeneracy هستند.



شکلی از nondegeneracy: در صورتی که در حالتی که  $k_x, k_y, k_z$  و  $k_i^2$  در این صورت ترکیب می‌تواند انرژی یکسانی را برساند این nondegeneracy است، به همین صورت هر vibration

به نوعی می‌تواند پیوستگی انرژی را برای انرژی سیستم در نظر گرفت، چون تعداد درجات آزادی در آن می‌تواند در یک حالت انرژی (مثلاً ارتعاش) اعمال شود. هر دو سیستم می‌توانند یک سیستم انواع دیگری از انرژی را هم دارد (در حالتی که قبل مطرح شد)

در قسم بعدی باید دید درجات به چه صورت در آنجا انرژی توزیع می‌شوند، برای این منظور مثال زیر را در نظر می‌گیریم:

فرض کنیم که 4 سطح انرژی در 4 ذره داریم که تماماً یکسان اند، در آنجا خواهیم دید که درجات می‌توانند قابل تشخیص یا غیر قابل تشخیص باشند و در واقع طبق مطالب قابل نامگذاری هستند (این در مطالب بعدی به درجات قابل تشخیص در کوانتوم می‌پردازیم غیر قابل تشخیص و برای برخی قابل تشخیص)

فرض بعدی: به ازای هر ذره، هر تعداد ذره می‌تواند قرار گیرد (بدون شرط مناسب بودن شرایط) به منظور از مناسب بودن شرایط یعنی برقراری در واقع زیر:

قانون پیوستگی جسم  $N = \sum_j N_j$   
 انرژی داخلی  $U = \sum_j \epsilon_j N_j$

در واقع توزیع‌هایی قابل قبول است که این دو شرط را داشته باشند!  
 در صورتی که این دو رابطه برای توزیع برقرار باشد، این توزیع یک macrostate سیستم است:  
 در این مثال:

Energy Level	macro I	N = 4
3	1	U = 3
2	0	
1	0	
0	3	

به این ترتیب برای این سیستم با این شرایط، تعداد حالت‌ها محدود و برابر با 3 می‌باشد.

macro II	macro III	می‌بینیم که در اینجا قابل تشخیص بودن درجات تأثیری ندارد و می‌تواند خواص هم دیده شود که می‌تواند تأثیرگذار باشد، این تنوع‌ها را به عنوان microstate می‌نامند.
0	0	
1	0	
1	3	در واقع هر "macrostate" خود شامل تعدادی microstate خواهد بود.
2	1	

Subject:

Year:

Month:

Date:

(3)

macro I

macro II

macro III

$A_0, B_0, C_0, D_3$

$A_0, B_0, C_1, D_2$

$A_0, B_1, C_1, D_1$

$A_0, B_0, D_0, C_3$

$A_0, B_0, D_1, C_2$

$B_0, A_1, C_1, D_1$

$A_0, C_0, D_0, B_3$

$A_0, C_0, B_1, D_2$

$C_0, A_1, B_1, D_1$

$B_0, C_0, D_0, A_3$

$A_0, D_0, B_1, C_2$

$D_0, A_1, B_1, C_1$

$w_I = 4$

$A_0, D_0, B_1, B_2$

$w_{III} = 4$

$B_0, C_0, A_1, D_2$

$B_0, C_0, D_1, A_2$

$B_0, D_0, A_1, C_2$

$B_0, D_0, C_1, A_2$

$C_0, D_0, A_1, B_2$

$C_0, D_0, B_1, A_2$

$w_{II} = 12$

در اینجا چون تعداد کم بود، امکان حل دستی وجود داشت.

حال اگر سیستم مورد نظر در حالت تعادل ترمودینامیکی باشد، کدام حالت اتفاق می افتد؟  
تعداد جایگاهها در حالت 2 بیشتر است، پس امکان تعادل در حالت II بیشتر است.  
تعداد microstate احتمال تعادل ترمودینامیکی را بیان می کند.

از نظر احتمال راضی هم داریم: (دانشجویان عزیز)

$$P_I = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}, \quad P_{II} = \frac{12}{20} = \frac{3}{5}, \quad P_{III} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}$$

پس از نظر راضی هم حالت II بیشترین احتمال را دارد.

نکته: تفاوت بارینایی واقعی اولی که در تعداد ذرات است و نکته بعدی اینست که هرگز انرژی قابل استفاده و فعال نیست، مثلاً در اینجا اگر  $\epsilon = 4$  داشته باشیم یا بیشتر، کاربری نداشت چون تعداد کم بود. اما در اینجا از طرفی درینایی واقعی مجموعه ای از گونه های مختلف انرژی داریم، در صورتی که در این مثال فقط یک نوع انرژی مطرح بود.

بدقت کنیم که با روابط راضی هم امکان بدست آوردن تعداد میبردها هست، مثلاً در اینجا:

$$w_I = \frac{4!}{3!1!0!0!} = 4, \quad w_{II} = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12, \quad w_{III} = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4$$

در این مثال ترازها انرژی non Degeneracy فرض کنند.

حال برای نزدیک تر شدن به واقعیت، ترازها انرژی را Degeneracy در نظر بگیریم.

Subject:

Year:      Month:      Date:      ( )

macrostate انرژی ندارد در تعداد microstate ها انرژی دارد.

$\epsilon_j$	0	$g_j$	3
	1		3
	2		4
	3		4

ترازها انرژی →  $\square \square \square \square$   
31      32      33      34

وضعیت کوانتومی

تراز انرژی 3 است پس همگی با 3 شروع می شوند، بهترین صورت برای سایر حالات:

$\epsilon_j$	0	$g_j$	3	$\square$	$\square$	$\square$	→
	1		3	$\square$	$\square$	$\square$	→
	2		4	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$
	3		4	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$

01    02    03  
11    12    13  
21    22    23    24  
31    32    33    34

بین هر دو تراز انرژی سطح انرژی بالاتر → سطح انرژی پایین تر و وضعیت کوانتومی دارد  
حالتی که در آن همه ذرات در یک تراز انرژی هستند  
بین هر دو تراز انرژی سطح انرژی بالاتر → سطح انرژی پایین تر و وضعیت کوانتومی دارد  
حالتی که در آن همه ذرات در یک تراز انرژی هستند

حال برای مشخص شدن تعداد microstate ها:

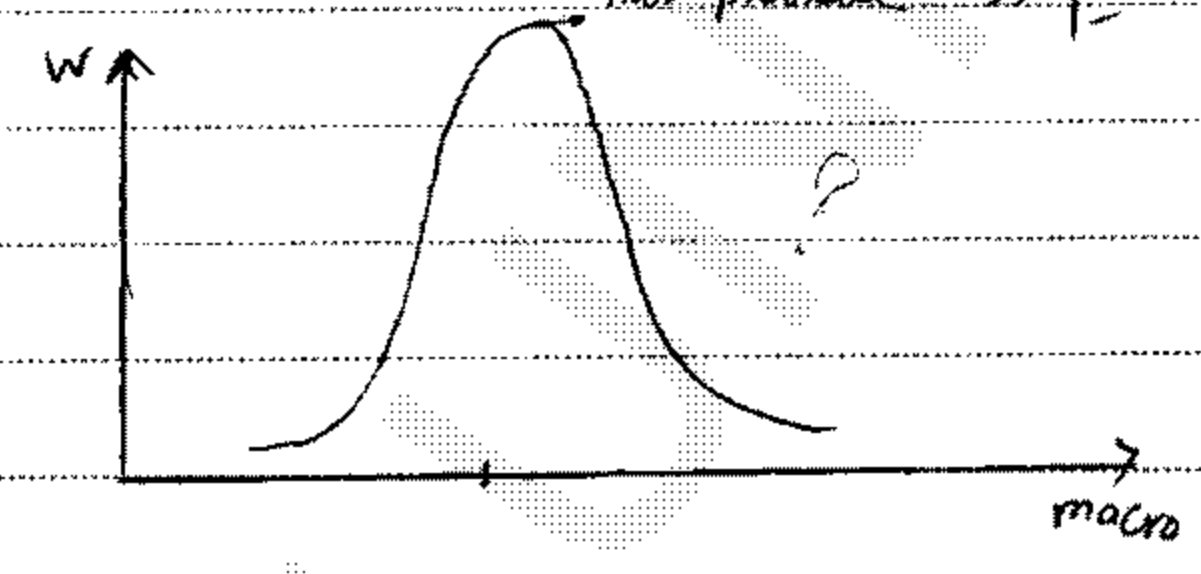
I  $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$   
تعداد اتم =  $\omega_I = 4 \times 108 = 432$

II  $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$   
 $\omega_{II} = 12 \times 108 = 1296$

III  $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$   
 $\omega_{III} = 4 \times 81 = 324$

Degeneracy بنا به تعداد میوه ها را افزایش می دهد

نقطه: تعداد جایگاه ها معمولاً بیشتر از تعداد ذرات است و این طور نیست که ذرات همه جایگاه ها را پر کنند  
نقطه: رفتار تقریبی سیستم با macrostate پرتره نسبت مستقیم دارد. most probable



محور عمودی W  
محور افقی macro

در این صورت با ابزارهایی که می توانیم مسائل واقعی را حل کنیم و تعداد  $N$  را برای macro most probable بدست آوریم  
در تقریب کارهای زیادی انجام شده که ما از نتایج آن استفاده می کنیم.

« molecules models »

این مدل‌ها بر 2 پایه مکانیک آماری و مکانیک کوانتوم توسعه پیدا کرده‌اند و این مدل‌ها از این قرارند:

و صفت کوانتومی

Boltzmann

از مکانیک آماری استفاده می‌کنند و مانند مدل حل ساده در ذرات قابل تشخیص اند و هر تعداد ذره بر روی پیرتران انرژی می‌تواند قرار گیرد.

تعداد میکرو حالت‌ها عبارتند از:

$$W = N! \prod_j \left( \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

مثلاً در مسئله قبل برای macro I:

$$W_I = N! \left( \frac{g_0^{N_0}}{N_0!} \right) \left( \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \right) \left( \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \right) \left( \frac{g_3^{N_3}}{N_3!} \right) =$$

$$4! \left( \frac{3^3}{3!} \right) \left( \frac{3^0}{0!} \right) \left( \frac{4^0}{0!} \right) \left( \frac{4^1}{1!} \right) = 432$$

در مدل‌های کبریا مکانیک کوانتوم هستند ذرات غیر قابل تشخیص و شرط دوم در حالت است.

Fermi-Dirac statistics

در این مدل ذرات غیر قابل تشخیص و هر ذره به ازای هر وضعیت کوانتوم به معنی یک ذره به ازای یک تراز است! با توجه به این مدل:

$$W_{FD} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!}$$

Bose-Einstein statistics

ذرات غیر قابل تشخیص و هر تعداد ذره بر روی وضعیت کوانتومی امکان پذیر است در این مدل:

$$W_{B-E} = \prod_j \left[ \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} \right]$$

حال سؤال این است که کدام مدل معتبر است؟

در بعضی حالات نتایج با هر سه روش بیان است مانند طرایده آل (که رتق است) ولی بیشتر مواقع نتایج کاملاً متفاوت است. کدام از این statistics ها خصوصیات متفاوتی را در خود دارد پس تشخیص روشن مناسب هم است، مثلاً:

Boltzmann

در تشخیص کبریا فوکلن سرد داریم ←

Fermi-Dirac

در بیان انرژی در حالت، هدایت حرارتی، هدایت الکتریکی ←



Subject:

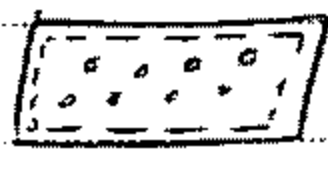
Year:

Month:

Date:

( )

در قسم بعد توزیع و همبستگی بر روی نمودار ... رابطه بین ...



$$N = \sum_j N_j, \quad U = \sum_j N_j \epsilon_j$$

فرض می کنیم سیستم در حالت تعادل داخلی است:

این روابط تعریف می کنند:

$$W = N! \prod_j \left( \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

ابتدا از Boltzmann statistic شروع می کنیم یعنی فرض می کنیم که:

در واقع باید  $W$  را  $\max$  کرد و در شرط بالا باید فرض کنند

یکی از روش ها، روش لاگرانژ است و ابتدا  $\ln$  این رابطه را می گیریم:

$$\ln W = \ln N! + \sum_j \left( N_j \ln g_j - N_j \ln N_j \right)$$

$$\ln W = \ln N! + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j)$$

در این رابطه برای  $N$  به صورت:

$$\text{Stirling} \rightarrow \ln N! = N \ln N - N \rightarrow N = \sum_j N_j$$

با قرار دادن در رابطه بالا:

$$\ln W = N \ln N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j)$$

به دنبال بهینه کردن  $(\max)$  هستیم پس مشتق می گیریم:

$$d \ln W = \sum_j (\ln g_j dN_j - \ln N_j dN_j - dN_j)$$

Degeneracy برای همبستگی در اینجا لحاظ نمی شود.

$$\textcircled{3} d \ln W = \sum_j \ln \left( \frac{g_j}{N_j} \right) dN_j = 0$$

با ضرب  $\alpha$  در رابطه 1 و ضرب  $\beta$  در رابطه 2 و جمع جبری روابط:

$$\sum_j \left( \ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j \right) dN_j = 0 \rightarrow$$

برای تعادل ترمودینامیکی

$$\textcircled{1} N = \sum_j N_j \rightarrow dN = \sum_j dN_j = 0$$

در واقع داریم

$$\textcircled{2} U = \sum_j N_j \epsilon_j \rightarrow dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0$$

وقت کنیم در اینجا تنها با هم در امان تغییر در انرژی هست، تغییر حجم است که نداریم، این تغییر در تراز انرژی نداریم.

رابطه 1 را در  $\alpha$  و رابطه 2 را در  $\beta$  ضرب و ترکیب با رابطه 3، رابطه 4 بدست می آید.

رابطه 4 در واقع یک دستگاه معادله است که برای  $N=1$  و  $\epsilon_j=1$  و  $\beta$  بدست می آید.

برای  $N$  صافی بالاتر دیگر  $\alpha$  و  $\beta$  را داریم و این مورد است که این رابطه حتماً معتبر است.

$$\left( \ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j \right) = 0$$

چون در اینجا  $\beta$  و  $\alpha$  مستقل از  $N$  است.

این روابط برای  $N=1, 2$  مستقل نداریم ولی برای  $N$  ها بالاتر الزاماً این رابطه برقرار است.

Subject:

Year:

Month:

Date:

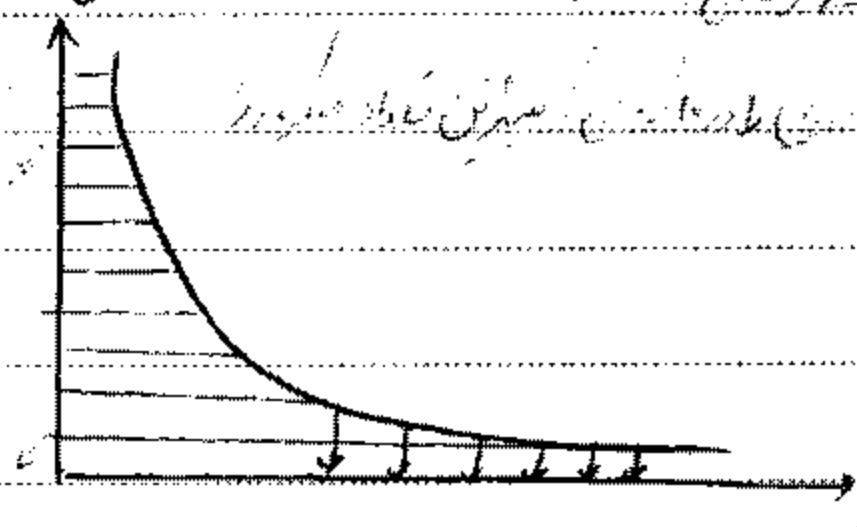
5

دانشگاه صنعتی امیرکبیر - تهران

$$N_{j,m.p} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_j}$$

م.پ → در حالت غیر کوانتیزه  
 در حالت کوانتیزه (macro state) →

این در مجموع به رابطه زیر می رسم:



$\frac{N_j}{g_j}$  در تعداد ذره به ازای هر box

این رابطه را هم می توانیم بر اساس این معنی زیر را خواهیم داشت: در حالت متقابل ترمودینامیک ذرات روی ترازها طبق این معنی توزیع می شوند. هر چه انرژی تراز بالاتر رود، تعداد ذرات در آن تراز کاهش می یابد.

نقشه: در صورتی که Boltzmann استاندارد کنیم به رابطه فوق می رسم. در صورت اعمال روش مشابه برای سایر مدل ها در رابطه داریم:

$$N_{j,m.p} = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_j}$$

Boltzmann statistics → به عبارتی

$$N_{j,m.p} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j}}$$

Boltzmann

$$N_{j,m.p} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j} + 1}$$

Fermi-Dirac

$$N_{j,m.p} = \frac{g_j}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j} - 1}$$

Bose-Einstein

در حالت خاصی به  $g_j \gg N_j$  و  $e^{\alpha} \gg 1$ :

1. مفهوم کارگوشی این رابطه این است که مانده رقیق است و در نتیجه آن کم است. کارگوشی آن بین در واقع می توان گفت که چون  $e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_j}$  نسبت به 1 یا -1 بسیار بزرگ تر است، این نتایج هر دو در واقع برای کارگوشی (یا به عبارتی حالت رقیق) این است.

$$W = \frac{1}{N!} \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

corrected Boltzmann

2. برای شرایط بالا:

(این رابطه را ثابت کرده و کنترل رسم)

درست کنیم که در این حالت، ذرات غیر قابل تمییز هستند.

- $\epsilon_1 = 1$
- $\epsilon_2 = 2$
- $\epsilon_3 = 3$

■ سیستمی با 3 تراز انرژی غیر برابر:  $N = 3000$  و  $U = 4100$ ، سه تراز انرژی فضای دارد:

Degeneracy: سیستمی غیر قابل تمییز ذرات است یا به عبارتی  $g_j \gg N_j$

Degeneracy: سه تراز یکسان است:  $g_1 = g_2 = g_3 = g$

اگرچه ترازها چیزهایی داریم:  $N_1 = 2000$  و  $N_2 = 900$  و  $N_3 = 100$  آیا صریح است؟ آیا م.پ است؟ باید شرطهای بالا برقرار باشد:

$$100 + 900 + 2000 = 3000 \checkmark$$

$$2000 * 1 + 900 * 2 + 3 * 100 = 4100 \checkmark$$

برای بررسی M.P: یکی از روش ها استفاده از رابطه \* است. روش دیگر، استفاده از روش زیر است:

Subject:

Year: Month: Date: ( )

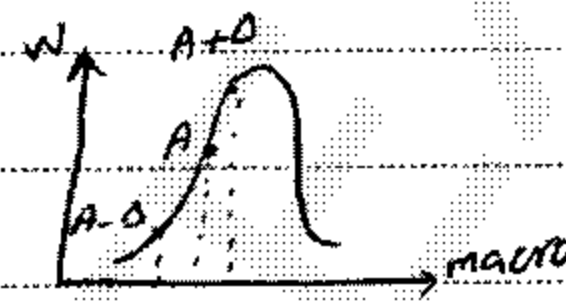
	A-Δ	A	A+Δ	هر کدام از A+Δ و A-Δ خودی macrostate است، چون شرایط را دارد.
N <sub>1</sub>	1999	2000	2001	
N <sub>2</sub>	902	900	898	برای بررسی M.P بودن حالت گفته شده برای هر حالت
N <sub>3</sub>	99	100	101	با تبدیل می آوریم مقایسه کنیم:

$$W_A = N! R \left( \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right) = 3000! \frac{g^{3000}}{2000! * 900! * 100!}$$

$$W_{A-\Delta} = \frac{3000! g^{3000}}{1999! 902! 99!}$$

$$W_{A+\Delta} = \frac{3000! g^{3000}}{2001! 898! 101!}$$

$$\frac{W_{A+\Delta}}{W_A} = 4 \quad , \quad \frac{W_{A-\Delta}}{W_A} = 0.246$$



معلوم است برحقی با این تعداد ذره کمیم بیش پیدا کند است. مستقر است در حالت A، حالت M.P نیست. قدم بعد بدست آوردن توزیع M.P است (بدلت آوریم خودی)

می خواهیم بینیم چه حالتی از روابط بدست آمده می توان دانست:

$$N = \sum_j N_j = e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

این  $\sum$  بررسی حالتی ترازها انرژی مانه است. بررسی هر تراز آن Degeneracy آن تراز را نشان داده می شود:

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad \text{partition function} \rightarrow \text{قابل محاسب است}$$

به شرطی که  $\beta$  مستقر باشد به اثر  $\beta$  ماهیت فریبش معلوم باشد،  $Z$  را می توان بدست آورد.  $Z$  مستقر شدن  $Z$ :

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} \Rightarrow N_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

بر این ترتیب در رابطه مقابل ترمودینامیکی می توان از  $N_j$  بدست آورد.

$$Z = Z(\beta, V)$$

در مورد  $Z$ : به نظر می رسد تابعی است از:

Degeneracy جزء یکی از خواص ماده است، قبلاً هم دیدیم که حجم جزیره یا بافتنه های آن اثر ندارد است.

در این صورت:

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,cte} = - \sum_j g_j \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

با ترتیب باشد نوع همبستگی است

تبدل داریم به  $U = \sum_{j=1}^N N_j \epsilon_j$  حال در صورتی که  $N_j$  را از رابطه بدست آمده جایگزین کنیم:

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j} \Rightarrow U = \frac{N}{2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

این رابطه نزدیک اولین قدم، بدست آوردن روابطی برای خاصیت مورد نظر (مثل انرژی داخلی که بدست آمد) است. در صورتی که هدف مسئله از ترمودینامیک آماري باشد و برای بدست آوردن خواص از طریق روش میگرد سویی

بر این ترتیب هدف بدست آوردن این چنین روابطی برای خاصیت میگرد سویی خواص است که لازم است برای این مقادیر است تا بتواند در آن است. مانند  $\beta$  و  $Z$  در رابطه  $U$ .

واحد تغییر انرژی:  $dU = \delta Q - \delta W$  در رابطه جدید:

قانون اول: تبدیل داریم به  $dU = \delta Q - \delta W$  در رابطه جدید. خواص مساحت و تفاوت ها پیدا کنیم:

هم تعداد ذرات بر روی ترازها و هم مقدار ترازها همین است  $U = \sum_{j=1}^N N_j \epsilon_j \rightarrow dU = \sum_{j=1}^N N_j d\epsilon_j + \sum_{j=1}^N \epsilon_j dN_j$

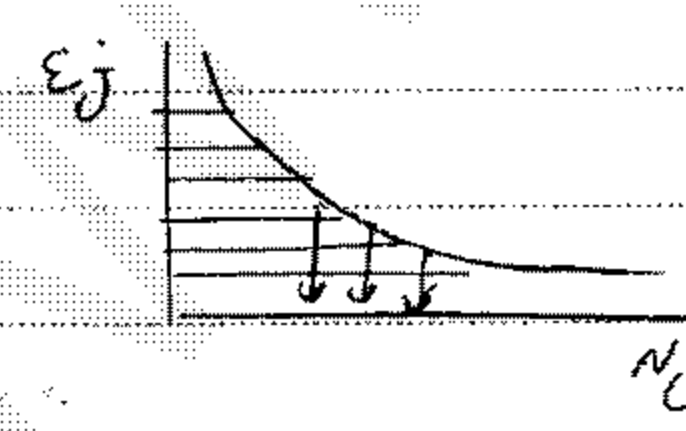
در مورد ترم های این رابطه:  $\delta W$  تغییر انرژی است.  $\delta Q$  تغییر انرژی است.  $dU$  تغییر انرژی است.  $\delta W$  تغییر انرژی است.  $\delta Q$  تغییر انرژی است.  $dU$  تغییر انرژی است.

توزیع مجدد ذرات بر روی ترازها انرژی داریم.  $dU = \delta Q - \delta W$  هم در ترم داریم. در این رابطه:

تیم اول ترمودینامیک آماري هم نشان از تغییر حجم دارد:  $\delta W = p dV$  اگر فرض کنیم برنت پذیر باشد

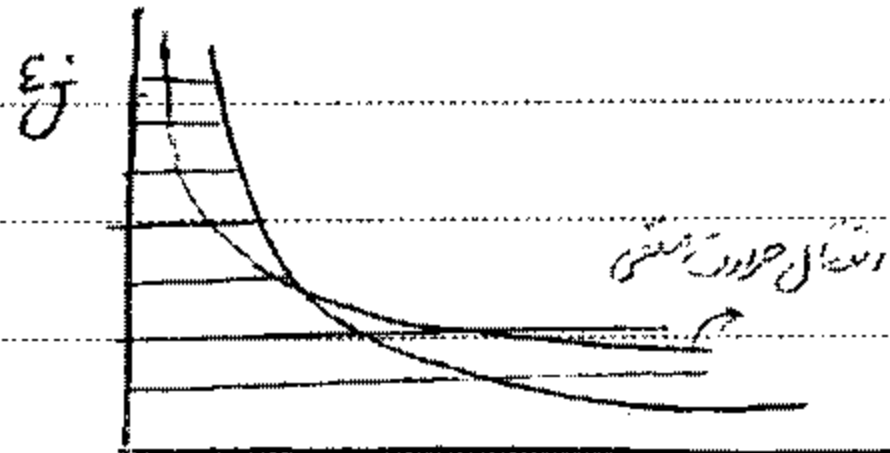
در واقع داریم:  $\delta W = p dV = \sum_{j=1}^N N_j d\epsilon_j$   $\delta Q = \sum_{j=1}^N \epsilon_j dN_j$   $\delta W = p dV$   $\delta Q = \sum_{j=1}^N \epsilon_j dN_j$

بر این ترتیب: توزیع مجدد ذرات بر روی ترازها انرژی = تبادل حرارت برنت پذیر  $\delta Q = \sum_{j=1}^N \epsilon_j dN_j$

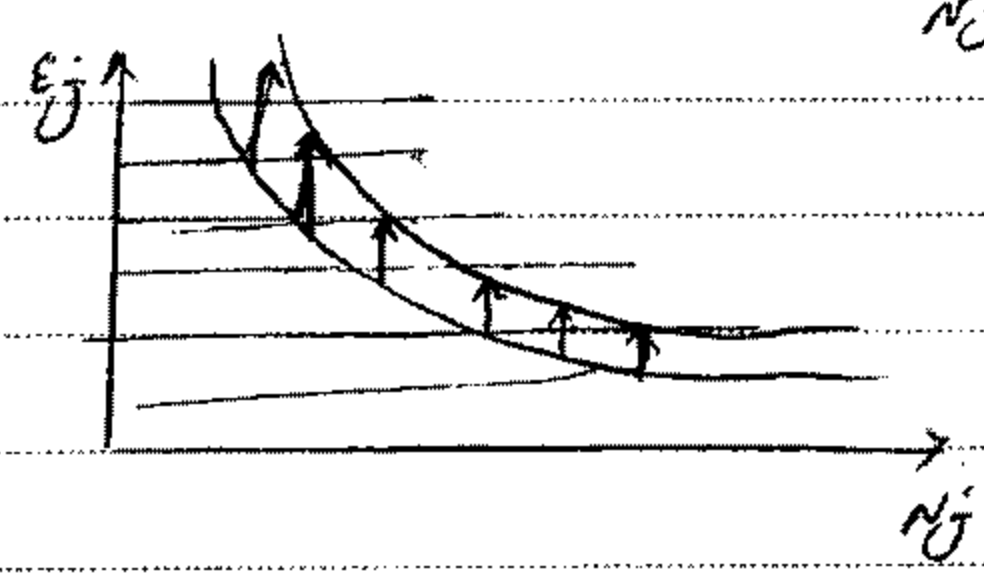


فرض کنیم سیستم داریم در حال تعادل ترمودینامیکی: با توزیع مجدد ذرات در ترازهای انرژی مشخص، معنی در روابط جدید به صورت زیر (صفر بعد) است.





تعداد ذرات روی هر تراز تغییر کرده است.  
 در این حالت انتقال حرارت منتهی است؛ چون ذرات در ترازها بالا تر کمتر شدند  
 و ترازهای پایین تر رفتند. از سیستم حرارت گرفته شده.



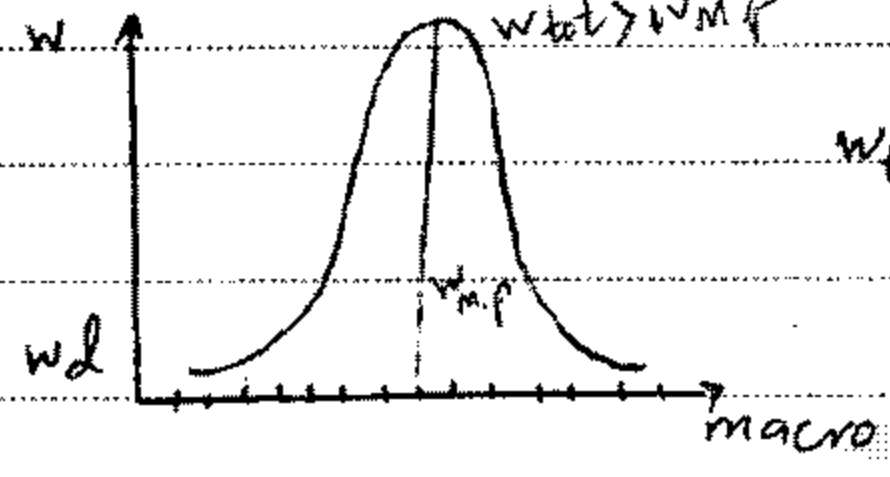
در این سیستم در بین تعداد ذرات در هر تراز ثابت ولی تراز انرژی  
 بالا رفته. یعنی انرژی کل در این حالت بیشتر است. کار منتهی بر پشت پذیر داریم  
 اول ما در حالت تعادل داریم و در این حالت ما در تعادل داریم و در این حالت ما در تعادل داریم  
 در این حالت ما در تعادل داریم و در این حالت ما در تعادل داریم  
 در صورت انرژی:

$w_A$	$w_B$
$S_A$	$S_B$

$S = S_A + S_B$

در این حالت مقدار انرژی منتهی است.  
 انرژی کل خاصیت extensive است یعنی مثلا در سطح زیر  
 هر چه انرژی کمتر، اطلاعات در مورد ماهیت و برعکس.

حال می خواهیم یک ارتباط بین انرژی و مقدار سیستم ها برقرار کنیم (هر دو مورد هر چه کمتر باشد، اطلاعات بیشتری داریم)  
 قبل از این که



$w_{total} = \sum w_d$

هر چه اطلاعات یک سیستم بیشتر، اطلاعات  
 در مورد نحوه توزیع کمتر است و برعکس.

در این رابطه ای سیستم خاصیت ارتباطی داریم و باید بدانیم  
 انرژی کل جمع می شود ولی  
 در این ترتیب رابطه به صورت  $\ln$  است:  
 در حالتی رابطه خطی:

$S \propto \ln w_{total}$

$S = k \ln w_{total}$

ثابت بولتزمن  $k$ :  
 این مفهوم ما می توانیم به سایر موارد هم (در سیستم های دیگر) ارتباط را در  
 یعنی این رابطه به صورت جامع است.  
 (مقاله ای در مورد کاربرد این رابطه در علوم مختلف پیدا کنیم)

$w_{tot} > w_{m.p}$

در حالتی که سیستم تعدادی باشد  $\max$  مقدار  $w_{macro}$ :

اما در یک سیستم واقعی با تعداد ذرات زیاد، تعداد اوج در این مقدار بسیار بالا و در نتیجه می توان گفت:

$w_{total} \sim w_{m.p}$

مثلاً اگر  $w_{total} = 10000$  و  $w_{m.p} = 8000$  باشد با تقریب در رابطه شانانون

$$\ln w_{total} = 11.513 \quad \ln w_{m.p} = 11.28 \Rightarrow \ln w_{total} > \ln w_{m.p}$$

که بنابراین در یک سیستم واقعی  $w_{total} > w_{m.p}$

$$\{ S = k \ln w_{m.p} \}$$

البته برای پذیرش این رابطه نیاز به شواهد بیشتری هست.

با این تعاریف انرژی (معنی در ترمودینامیک) پیدا می کنند به همین صورت قانون سوم ترمودینامیک از این رابطه قابل بیان است. در صورت طولی کسب درجات در پایین ترین سطح انرژی قرار دارند یعنی  $w_{total} = 1$  پس طبق رابطه بالا  $S = 0$  است.

در این حالت شواهد بیشتری بر رابطه شانانون آورده می شود یعنی آن با ماهیت فیزیکی  $\beta$  هم آشنایی پیدا کنیم: محاسبات برای گاز ایده آل است و از  $corrected$  Boltzmann استفاده می شود:

$$w = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

$$\ln w = \sum_j (\ln g_j^{N_j} - \ln N_j!) = \sum_j (\ln g_j^{N_j} - N_j \ln N_j + N_j)$$

$$\ln w = \sum_j N_j (\ln \frac{g_j}{N_j} + 1)$$

با فرض اینکه  $N_j$  زیاد داریم در بین طیف نقاط نیز تعادل هست یعنی برکت پذیر است.

درین صورت با جایگذاری  $\frac{g_j}{N_j}$  از رابطه  $N_j m.p$  داریم:

$$\ln w_{m.p} = \sum_j N_j (\ln (\frac{Z}{N} \ln e^{\beta \epsilon_j}) + 1)$$

$$\ln w_{m.p} = \ln (\frac{Z}{N}) \sum_j N_j + \beta \sum_j N_j \epsilon_j + \sum_j N_j = N \ln (\frac{Z}{N}) + \beta U + N$$

$$S = k \ln w_{m.p} = nk [\ln (\frac{Z}{N}) + 1] + k\beta U$$

به این ترتیب با داشتن  $\beta$  و توان  $S$  را بدست آورده به تعداد ذره،

ماهیت فیزیکی  $\beta$  و  $S$  را که تراز انرژی را معلوم می کنند) رابطه است.

$$ds = (\frac{\delta Q}{T})_{rev}$$

با توجه به قانون دوم برای فرایند برگشت پذیر داریم: به دنبال رابطه آن با رینای میگوئیم هستیم:

$$ds = k (\frac{N}{Z} dz + \beta du + U d\beta)$$

با توجه به تعریف برکت آمده برای  $Z$ :

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \rightarrow dz = (-\beta) \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} d\epsilon_j - d\beta \sum_j g_j \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j} \rightarrow \frac{N}{Z}$$

همچنین با استفاده از روابط زیر و سپس قرار دادن آن در رابطه بالا:

$$N_j = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_j} \quad , \quad \frac{N}{Z} = e^{-\alpha}$$

$$\delta_{swr} = - \sum_j N_j d\epsilon_j \quad , \quad U = \sum_j N_j \epsilon_j$$

$$\frac{N}{Z} dz = -\beta \underbrace{\sum_j N_j \mu_j}_{\delta_{swr}} d\epsilon_j - d\beta \underbrace{\sum_j N_j \mu_j}_{U} = \beta \delta_{swr} - U d\beta \Rightarrow$$

$$ds = k(\beta \delta_{swr} - U d\beta + \beta dU + U d\beta) = k(\beta \delta_{swr} + \beta dU) = k\beta(\delta_{swr} + dU)$$

$$\delta_{swr} + dU = \delta Q_r \Rightarrow ds = k\beta \delta Q_r$$

با مقایسه رابطه بدست آمده!  $ds = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$  می توان به این نتیجه رسید که  $\beta = \frac{1}{kT}$

بر این ترتیب نتایج حاصله در مورد تعریف پدیده (  $\beta$  در واقع به نوعی همان دماست )

به نظر می آید که  $\beta$  نشان دهنده حضور به اندازه کافی تعریف است - مفهوم نسبت این رابطه همیشه صحیح است و در اینجا درستی این رابطه بار دیگر بررسی می شود - هر محوری به دنبال رابطه گاز ایده آل هستیم و از دید میکروسکوپی

$$ds = k\beta(\delta_{swr} + dU)$$

فرض کنیم که  $\beta$  ثابت است

$$\delta_{swr} = pdU$$

در حالتی که  $\beta$  ثابت است

$$dU = \frac{1}{k\beta} ds - pdU$$

- این رابطه برای ترکیبات ثابت منفرد است - برای عمومی کردن این رابطه (یعنی اینها در ضمن فرآیند ترکیبات جدید حاصل شود) در این صورت:

$$dU = \frac{1}{k\beta} ds - pdU + \mu dN$$

$dN$ : جنبه جدید ایجاد شده یا به عبارتی تغییرات جزئی اضافه می شود (در فصل سوم بیشتر بررسی می شود)

در حقیقت انتقال حجم هم بین ترکیبات وجود دارد.

اگر از این رابطه در خواص intensive ثابت (مثل  $\beta$  و  $\mu$  و  $\mu$ ) استنتاج کنیم:

$$pV = NR - U + \frac{1}{k\beta} S \quad \xrightarrow{\text{در صورتی که}} \quad \frac{1}{k\beta} S = A \rightarrow$$

$$A = U - \frac{1}{k\beta} S \quad \rightarrow \quad \left( \text{if } \beta = \frac{1}{kT} : A = U - TS \right) \quad \text{(دلی صورت تعریف است)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} NR = pV + A \\ \mu \end{array} \right\} \quad \xrightarrow{\text{دifferenzیال گیری}} \quad dA = dU - \frac{1}{k\beta} ds - S d\left(\frac{1}{k\beta}\right) \quad \xrightarrow{\text{جابجایی}}$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(8)

$$du = \frac{1}{k\beta} ds - p dv + \mu dn \rightarrow dA = -p dv + \mu dn - s d\left(\frac{1}{k\beta}\right)$$

فصل دهم

$$S = Nk \left[ \ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1 \right] + k\beta U$$

می توان از رابطه  $dA$  تعریفی برای پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) بدست آورد:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V, \beta = cte}$$

حال با جایگزینی  $S$  در رابطه  $A$  و ساده کردن آن:

$$A = -\frac{N}{\beta} \left[ \ln\left(\frac{Z}{N}\right) + 1 \right]$$

در این ترتیب  $A$  هم بر حسب  $Z$  بدست آمد (تا به حال  $S$  و  $U$  و  $A$  بدست آمده)

حال فرض کنیم پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) را بر حسب  $Z$  بدست آوریم - از آخرین رابطه بدست آمده برای  $A$  مشتق می گیریم:

$$N\mu = N \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V, \beta} = -\frac{N}{\beta} \ln\left(\frac{Z}{N}\right) = A + \frac{N}{\beta} \Rightarrow \left(\mu = -\frac{kT \ln\left(\frac{Z}{N}\right)}{1}\right)$$

با مقایسه رابطه  $(\mu)$  می توان بر این نتیجه رسید  $pV = \frac{N}{\beta}$

حال اگر فرض کنیم  $\beta = \frac{1}{kT}$  را بپذیریم، با در نظر گرفتن رابطه بدست آمده شبیه رابطه گاز هندی ایدئال است.  $k$  در این رابطه Boltzmann constant است، از طرفی  $k = \frac{R}{N_0}$   $N_0$  تعداد ذرات یک مول ماده با جایگزینی در رابطه بالا:

$$pV = \frac{N}{N_0} RT = nRT$$

یعنی در واقع به رابطه گاز هندی ایدئال رسیدیم - یعنی برخلاف آنچه که مطرح است، این رابطه قابل اثبات است.

در این ترتیب در نتیجه رسیدیم:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$A$  همان تابع هلمهولتز است.



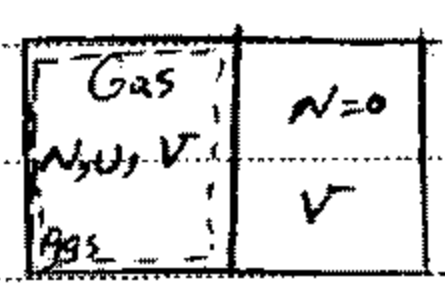
فرض کنید از 1 تا 2 یک قطعه نفاذ عبوری و عیبت به صورت تقارن است، در این صورت طبق روابط بدست آمده:



$$\ln w = \sum_j N_j \left( \ln \left( \frac{g_j}{N_j} \right) + 1 \right)$$

این رابطه توزیع انرژی و عدد ندارد، این در حالتی خاص است که ما می‌توانیم  
 مقدار ثابتی است (در نقاط بیابان سیستم عبور می‌کند) از طرفی با توجه به رابطه  $S = k \ln w$  می‌توان گفت

که مقدار  $S$  هم برای حالت نقاط عبوری ثابت است.  
 (در وقت کنیم چون فرآیند آدیاباتی است، پس توزیع مجدد ذرات نداریم و لذا  $w$  و به دنبال آن  $S$  ثابت است)  
 که به این ترتیب با توجه به ترمودینامیک آماری هم مشخص شد در یک فرآیند آدیاباتی برشت پذیر است.



بررسی فرآیند برشت پذیر با توجه به قانون اول:  
 - در سیستم حرکت می‌کند و انرژی معادل در برابر آن حرکت و عدد بنا به این طرف صفر است  
 - از طرفی این فرآیند باید سریع رخ دهد و در انتقال حرارت صفر است.

$$dU = 0, U_2 = U_1, Q_2 = 0, W_2 = 0$$

$$dU = \sum_j N_j d\epsilon_j + \sum_j dN_j \epsilon_j = 0$$

یعنی هم باید توزیع مجدد ذرات داشته باشیم و هم shift توزیع انرژی  
 به گونه‌ای که حاصل جمع آن صفر شود.

اگر فرض کنیم که به برشت پذیر را در نظر بگیریم به تناقض می‌رسیم.  
 اما آنچه که مشخص است این است که سیستم حرکت می‌کند یعنی طبق تعریف قبل باید کار صورت بگیرد و اما می‌بینیم که این کار  
 نیست، پس تعاریف قبلی فقط برای فرآیند برشت پذیر است.

در فرآیند برشت ناپذیر هم می‌توان توزیع مجدد ذرات داشت و هم shift توزیع انرژی به فرآیند صفر و انتقال حرارت  
 در کار صفر (یعنی فرآیند کار صفر و انتقال حرارت صفر).

بررسی فرآیند برشت ناپذیر با توجه به قانون دوم:  
 برای سیستم قبلی، قانون دوم می‌تواند  $\Delta S > 0$  را به برشت ناپذیری بچسباند باعث افزایش آنتروپی می‌شود.  
 (آنتروپی را در حالت تغییر می‌دهد: انتقال حرارت و برشت ناپذیری)

در این مثال هم  $Q = 0$  پس تغییرات آنتروپی به خاطر برشت ناپذیری است.  
 (نقطه در حجم کنترل علاوه بر در صفر است، جریان هم می‌تواند باعث تغییر در آنتروپی شود (مثبت یا منفی))

برای نقاط شروع و انتها (برای حرکت تعادل اند) می‌توان روابط  $S = k \ln w$  را به کار برد، اما بر این نقاط می‌توان

Subject:

Year:

Month:

Date:

9

در این فرآیند توزیع مجدد ذرات داریم. به این  $\ln w$  تغییر می‌دهیم و تغییر می‌دهیم (از 1 تا 2) حال چگونگی این تغییرات را بررسی می‌کنیم:

حالت اول: شکل نشان داده شده در این حالت یک macrostate سیستم داریم. احتمال آن کم است.  $w_1 \ll w_2$   
حالت دوم: macrostate جدیدی برای سیستم که احتمال آن احتمال بیشتری دارد.

در واقع برای نتیجه رسیدیم که  $w_1 < w_2$  برای این ترتیب  $S_1 < S_2$  در نتیجه  $\Delta S > 0$  این پیام حاصل از ترمودینامیک آماری باطل نیست هم خوانی ندارد!

$N_1$	$N_2$
A	B

$$S_1 = S_{1A} + S_{1B} =$$

$$k \ln w_{1A} + k \ln w_{1B}$$

$$= k \ln (w_{1A} \times w_{1B})$$

■ مثال زیر را در نظر بگیرید: (در صورتی که) این وضعیت غشایی نمایان برداشته می‌شود.

$$w_{2A} \gg w_{1A}$$

$$w_{2B} \gg w_{1B}$$

$$S_2 = k \ln w_{2AB} \rightarrow w_{2AB} = w_{2A} \times w_{2B} \rightarrow S_2 > S_1 \rightarrow \Delta S > 0$$

در صورتی که در گاز و اتمها در نظر بگیریم، برداشتن Partition هم تنوع جدیدی ایجاد نمی‌کند، چون

$$w_{2A} = w_{1A}, w_{2B} = w_{1B} \Rightarrow S_2 = S_1$$

در صورتی که ترمودینامیک آماری باطل نیست، تغییر انرژی می‌تواند باشد. در این تناقض با ترمودینامیک آماری نیست گفته می‌شود.

برای ترتیب ماهیت ترمودینامیک به صورت معنی مشخص شده بنا بر این داریم:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \left\{ Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \right\}$$

$$U = - \frac{N}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V, c, h} \rightarrow \left\{ U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, c, h} \right\}$$

$$\left\{ S = Nk \left( \ln \left( \frac{Z}{N} \right) + 1 \right) + \frac{U}{T} \right\}$$

$$\left\{ A = U - TS = -NkT \left[ \ln \left( \frac{Z}{N} \right) + 1 \right] \right\}$$

$$\left\{ G = \mu N = -NkT \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right\}$$

A و G معاری اساسی برای تعادل فارغند.

Subject:

Year:

Month:

Date:

101, 100

بروک نیلور

در خواص تغییرات حجم را می توانید بر مبنای پذیرش بر مبنای تغییرات

این تعریف معادل کار برگشت پذیر است.  $skift$  (تغییرات انرژی) به کل صید و نه توزیع ذرات

$$\delta w_{rev} = p dv = - \sum_j N_j d\epsilon_j$$

$$p dv = - \frac{N}{Z} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} d\epsilon_j$$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad \begin{matrix} \text{دینورالسی بری} \\ \text{در دمای ثابت} \end{matrix} \quad dz = - \frac{1}{kT} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} d\epsilon_j \quad \begin{matrix} \text{جابجایی در دمای بالا} \\ \text{در دمای ثابت} \end{matrix}$$

$$p dv = \frac{NkT}{Z} dz = NkT d(\ln Z) \Rightarrow \left\{ p = NkT \left( \frac{\delta \ln Z}{\delta v} \right)_T \right\} \quad \begin{matrix} p v = NkT = p \\ \frac{1}{v} = \left( \frac{\delta \ln Z}{\delta v} \right)_T \end{matrix}$$

این رابطه را با رابطه کار برگشت پذیر تغییر حجم

$$(\delta \ln v)_T = \ln Z \rightarrow \text{for gas ideal: } Z = v \cdot f(T) \rightarrow$$

$$\ln Z = \ln v + \ln [f(T)] \quad \left( \frac{\delta \ln Z}{\delta T} \right)_v = d \ln \left[ \frac{f(T)}{\delta T} \right]_{v=cte}$$

به عبارتی:

$$U = NkT^2 \left( \frac{df(T)}{dT} \right) \Rightarrow U = U(N, T)$$

در اینجا هم

جدلاً با استفاده از تغییرات طول نشان داده شد که تابعی از دماست. در اینجا هم با استفاده از ترمودینامیک آماری همین نتیجه را می توانیم

$$\bar{u} = \frac{U}{N} \quad \bar{h} = \frac{H}{N} \rightarrow \bar{u} = \bar{R} T^2 \left( \frac{\delta \ln Z}{\delta T} \right)_{v=cte}$$

تأثیر حالت پایه در حساب تعداد ذرات بوده، در اینجا بر حسب تعداد ذرات می نویسیم

$$\bar{h} = \bar{u} + \bar{R} T$$

تغییراتی که باید انجام داد، می توانیم بدون Z است.

$$\bar{c}_{v0} = \left( \frac{d\bar{u}}{dT} \right) \quad \bar{c}_{p0} = \left( \frac{d\bar{h}}{dT} \right) \quad \bar{e}_{v0} = \bar{R} T^2 \left( \frac{\delta^2 \ln Z}{\delta T^2} \right)_v + 2\bar{R} T \left( \frac{\delta \ln Z}{\delta T} \right)_v \quad \bar{c}_{p0} = \bar{c}_{v0} + \bar{R}$$

$$\bar{s} = \frac{S}{N} = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{Z}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}}{T}$$

استفاده از آن به این روش

$$\bar{a} = \frac{A}{N} = -\bar{R} T \left[ \ln \left( \frac{Z}{N} \right) + 1 \right]$$

برای تغییرات دما و فشار

$$\bar{g} = \frac{G}{N} = -\bar{R} T \ln \left( \frac{Z}{N} \right)$$

در این ترتیب خواص بر حسب Z بیان شود، حال بر دنبال در حالتی که در این ترتیب

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

مورد خاص انرژی مختلف در سطح داده، خواص را مستقیماً می‌تواند بیان این Z را حاصل دو عامل در این ترتیب: Translation

Internal: Internal Zint نشان داده می‌شود، این Internal می‌تواند عوامل هم در آن درجیل باشد مثلاً: vibration, Rotation و ... در مورد مختلف

ساده ای که به عنوان یک ذره در نظر می‌گیریم در مورد نیامید آذاری مطرح است، این است که مورد Translation و Internal جمع تأثیری روی یکدیگر ندارند یعنی داریم:

$$\epsilon_j = \epsilon_{jt} + \epsilon_{jint}$$

در نظر می‌گیریم این فرض خیلی منطقی نیست ولی این فرض با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد. به این ترتیب با در نظر گرفتن این فرض به این ترتیب با این فرض:

$$g_j = g_{jt} * g_{jint}$$

$$Z = \sum_{\text{all } j} g_{jt} g_{jint} \exp\left(\frac{\epsilon_{jt} + \epsilon_{jint}}{kT}\right)$$

در صورتی که جمع داخلی بین این دو مورد نباشد، می‌تواند جمع را به صورت حاصل ضرب نوشت:

$$Z = \left[ \sum_j g_{jt} \exp\left(\frac{-\epsilon_{jt}}{kT}\right) \right] \left[ \sum_j g_{jint} \exp\left(\frac{-\epsilon_{jint}}{kT}\right) \right] \rightarrow$$

این Z حاصل حاصل توان در روابط بدست آمده می‌تواند قرار داد:

$$Z = Z_t * Z_{int}$$

$$\bar{u} = \frac{U}{N} = \bar{R}T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \bar{R}T^2 \left( \frac{\partial \ln(Z_t Z_{int})}{\partial T} \right)_V =$$

$$\bar{R}T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V + \bar{R}T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \bar{u} = \bar{u}_t + \bar{u}_{int}$$

عوضاً این رابطه درون اید می‌توانیم انجام شده است. در حالت واقعی باید نیاز به نرم‌های دیگری هم هست، اما این فرض با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد. به همین صورت برای سایر روابط:

$$\bar{h} = \bar{u} + \bar{R}T \quad \bar{h}_t + \bar{h}_{int} = \bar{u}_t + \bar{u}_{int} + \bar{R}T \rightarrow$$

$$\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R}T, \quad \bar{h}_{int} = \bar{u}_{int}$$

(در مورد int انرژی داخلی و نتایج بیان می‌دهد) برای تحقق این رابطه می‌توانیم یک گاز تک اتمی در نظر بگیریم. در این ترتیب انرژی داخلی در حالت internal بر h و u ندارد. در مورد Translation، برعکس  $\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R}T$  با نتایج تجربی مطابقت دارد.



$$\bar{S} = \frac{S}{n} = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{z}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}}{T}$$

در مورد انرژی درونی: بیان روشن را نکال و بنویس

$$\bar{S} = \bar{S}_t + \bar{S}_{int} = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{z_t z_{int}}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}_t + \bar{u}_{int}}{T}$$

در مورد مقدار ثابت 1: برای تقسیم به دو بخش مطابق با نتایج کلاسیک بارش

$$\bar{S}_t = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{z_t}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}_t}{T}$$

$$\bar{S}_{int} = \bar{R} \ln(z_{int}) + \frac{\bar{u}_{int}}{T}$$

در مورد جمله آخر:

$$\bar{a} = \bar{a}_t + \bar{a}_{int} \rightarrow \bar{a}_t = -\bar{R}T \left[ \ln \left( \frac{z_t}{N} \right) + 1 \right]$$

$$\bar{a}_{int} = -\bar{R}T \ln z_{int}$$

در مورد g:

$$\bar{g} = \bar{g}_t + \bar{g}_{int} \rightarrow \bar{g}_t = -\bar{R}T \ln \left( \frac{z_t}{N} \right)$$

$$\bar{g}_{int} = \bar{a}_{int} = -\bar{R}T \ln z_{int}$$

بر این صورت، خاص با معادله حاصل از کلاسیک مطابقت دارد و قابل تفسیر است. رابدهای Internal, Translation جرات نه بدست آورد

$$\bar{u} = \bar{R}T^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V$$

در ابتدا، خاص  $\bar{u}_t$  را بدست آوریم:

پس بنا بر این اساس  $z_t$  را هم به عبارتی از انرژی Translation داریم:

توانهای انرژی از جمله معادله شرودینگر بدست می آید. اساس این معادله بر این صورت است:

همانند بسیاری بر این نتیجه رسیدند که فوکلن خاصیت موجی دارد با طول موج  $\lambda = \frac{h}{p}$  فوکلن رفتار موجی دارد (موجی) پس دانشمندی این مشاهده را در بسیاری از سیستم هوفتار رفتارند و محققانست که در سال 1924 به این نتیجه رسیدند

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

پس تلاش شد که معادله موجی بیان وصل شود: معادله شرودینگر با دانسته  $\psi(x,t)$  بدست می آید

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v_p^2} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right)$$

$$v_p = \text{phase velocity} = \left( \frac{E}{p} \right)^{1/2}$$

$$\psi(x,t) = F(x)g(t)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 F}{\lambda^2} = 0$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{حال}$$

$\psi_x$  : دانسته

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 (mv_x^2)}{h^2} \psi_x = 0$$

معادله شرودینگر در یک بعد

$$E_x = p_x^2 + k E_x = \frac{1}{2} m v_x^2 + \Phi_x$$

در واقع اصل معادله شرودینگر این است که در این معادله

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x - \Phi_x) \psi_x = 0$$

آن را به حالت جاری بریم

Subject:

Year:

Month:

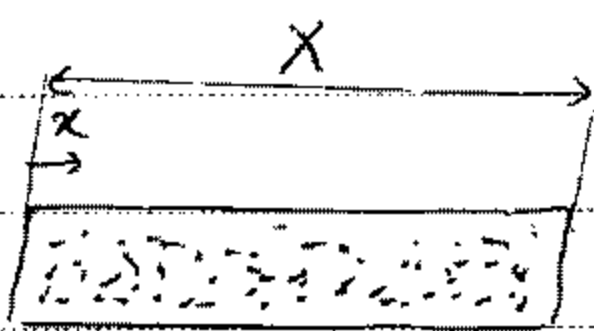
Date:

76

پس این معادله در 3 بعدی است پس داریم:

$$\Psi = \Psi_x \Psi_y \Psi_z, \quad E = E_x + E_y + E_z, \quad \Phi = \Phi_x + \Phi_y + \Phi_z$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \Phi) \Psi = 0 \quad \nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$



کاربرد کلی این رابطه بدین صورت است زیرا در Translation: \* جعبه در نظر می گیریم و تعدادی ذره داخل آن هست و با فرض طرازی آلی:

$$\text{Ideal gas} \rightarrow \Phi_x = 0, \quad \text{for } x < 0 \rightarrow \Phi_x = \infty$$

$$\frac{d^2 \Psi_x}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \Psi_x = 0 \rightarrow \text{B.C. : } \Psi_x(0) = 0$$

$$\Psi_x(X) = 0$$

بر این ترتیب با اعمال این شرایط مرزی در معادله شرودینگر:

$$\Psi_x = C_1 \sin\left(x \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}}\right) + C_2 \cos\left(x \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}}\right)$$

$$\text{B.C.}_1 : \text{for } x=0 \rightarrow \Psi_x = 0, \quad C_2 = 0$$

$$\text{B.C.}_2 : \text{for } x=X \rightarrow \Psi_x = 0 \rightarrow C_1 \sin\left(X \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}}\right) = 0 \rightarrow C_1 \neq 0 \text{ می تواند صفر باشد}$$

$$X \sqrt{\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}} = k_x R \rightarrow E_{k_x} = \frac{h^2}{8m} k_x^2$$

$$\int_{x=0}^X \Psi_{k_x}^2(x) dx = 1$$

دانشجویان 2 به نوعی معنی احتمال می دهند یعنی داریم: این رابطه است و مقدار C را بدست آوریم:

$$C_1 = \sqrt{\frac{2}{k_x}}$$

پس رابطه ی توانی را سر به سر تقسیم داریم:

$$E = E_x + E_y + E_z \rightarrow E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{k_x^2}{x^2} + \frac{k_y^2}{y^2} + \frac{k_z^2}{z^2} \right)$$

$$\text{پس بدین صورت : } \Psi_{k_x, k_y, k_z} = \sqrt{\frac{8}{XYZ}} \sin\left(k_x R \frac{x}{X}\right) \sin\left(k_y R \frac{y}{Y}\right) \sin\left(k_z R \frac{z}{Z}\right)$$

در صورتی که ملک داشته باشیم:  $x=y=z = \sqrt[3]{V}$  در این صورت:

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad k_x, k_y, k_z = 1, 2, \dots$$



Subject:

Year:

Month:

Date:

13

$$\sum_{j=0}^{\infty} f^{(j)}(x) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f'(0) - \frac{1}{12} f''(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(4)}(0) + \dots$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} e^{-rk^2} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-rk^2} - 1 \Rightarrow Z_t = \left[ \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mV^2 3kT} k_i^2\right) dk_i \right]^3$$

از طرف داریم:

$$Z_t = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

حال اگر سیستم ما را چند اتمی یا مولکولی در نظر بگیریم، باز هم  $Z_t$  از همین رابطه بدست می آید، فقط باید در انتگرال  $m$  جرم ذره را قرار دهیم (جرم اتم در گاز تک اتمی یا جرم مولکول در گاز چند اتمی یا ...). البته در مورد  $V$  نیز، در صورتی که متعادلت است ...

$$\ln Z_t = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T, \quad \bar{u}_t = \bar{R} T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V$$

حال داریم:

$$\bar{u}_t = \bar{R} T^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} \bar{R} T$$

به همین صورت برای جنبه‌های خواص:

$$\bar{h}_t = \bar{u}_t + \bar{R} T = \frac{5}{2} \bar{R} T$$

حال خود در این سیستم نتایج فوق را با نتایج سایر سیستم‌ها مقایسه می‌کنیم. به طرز قابل مشاهده مطابقت می‌یابیم.

$$\bar{c}_v t = \frac{3}{2} \bar{R}, \quad \bar{c}_p t = \frac{5}{2} \bar{R}$$

$$\bar{s}_t = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{Z_t}{N} \right) + 1 \right] + \frac{\bar{u}_t}{T} : \text{Translational Entropy}$$

حالا داریم:

$$\frac{Z_t}{N} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P}$$

atomic mass unit

$$PV = NkT \rightarrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$$

$$m = M m_0, \quad m_0 = \frac{1}{N_0} = 1.66056 \times 10^{-27} \text{ (kg)}, \quad m = \frac{M}{N_0}$$

حال داریم:

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{P}$$

$P \rightarrow \text{kPa}$

حال  $\bar{h}_t$ ,  $\bar{s}_t$  را بدست آوریم:  $P = 100 \text{ kPa}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $\text{He}$  را

$$\bar{h} = \frac{5}{2} \bar{R} T = 6197 \text{ (kJ/kmol)}$$

$$\frac{Z_t}{N} = 2.594676 \frac{4^{3/2} \times 298.15^{5/2}}{100} = 318921$$

$$\bar{s}_t = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{Z_t}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] = 126.152 \text{ (kJ/kmol)}$$



Subject:

Year:      Month:      Date: ( )

ما این حالت را در این ترمین ترازی فرض کرده بودیم. اکنون اثر ترازیها انرژی الکترونیکی را بر روی خواص بر روی میزنیم. برای مورد الکترونیکی:

انرژی یانسی کردن انرژی الکترونیکی بازنمایی را میزنیم (در این فرض)  $\epsilon_{e0} = 0$

$$Z_{int} = Z_e = g_{e0} + g_{e1} \exp\left(-\frac{\epsilon_{e1}}{kT}\right) + g_{e2} \exp\left(-\frac{\epsilon_{e2}}{kT}\right) + \dots \quad (Z_{int} = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right))$$

$$z'_e = T \left( \frac{dz_e}{dT} \right) = \sum_j g_j \left( \frac{\epsilon_{ej}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{ej}}{kT}\right)$$

$$z''_e = T \left( \frac{dz'_e}{dT} \right) = \sum_j g_{ej} \left( + \frac{\epsilon_{ej}}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_{ej}}{kT}\right) - z'_e \rightarrow$$

$$\bar{u}_{int} = \bar{R} T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{int}}{\partial T} \right) = \bar{R} T^2 \left( \frac{\partial Z_{int}}{\partial T} \right) \frac{1}{Z_{int}} \rightarrow \bar{u}_{int} = \bar{R} T \left( \frac{z'_e}{Z_{int}} \right)$$

$$\bar{u}_{int} = \bar{u}_e = \bar{R} T \frac{z'_e}{z_e}, \quad \bar{h}_e = \bar{u}_e = \bar{R} T \frac{z'_e}{z_e}, \quad \bar{s}_{int} = \bar{R} \ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \Rightarrow$$

$$\bar{s}_e = \bar{R} \left( \ln z_e + \frac{z'_e}{z_e} \right)$$

$$\bar{g}_e = \bar{a}_e = -\bar{R} T \ln z_e \quad (\bar{g}_{int} = \bar{a}_{int} = -\bar{R} T \ln Z_{int})$$

$$\bar{c}_{pe} = \bar{c}_{ve} = \bar{R} \left[ \frac{z''_e + z'_e}{z_e} - \left( \frac{z'_e}{z_e} \right)^2 \right]$$

monoatomic Fe,  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p = 100 \text{ kPa}$

$\epsilon_{ej} / hc$

0  
40.4  
10240.65

$g_{ej}$

4  
2  
6

با در نظر گرفتن شرایط درجه ذرات چگونگی ترازی انرژی الکترونیکی توزیع می شود.

برای این منظور باید توزیع most probable را بدست آوریم.

$$\frac{\epsilon_{e0}}{kT} = 0, \quad \frac{\epsilon_{e1}}{kT} = \left( \frac{\epsilon_{e1}}{hc} \right) \left( \frac{hc}{k} \right) \frac{1}{T} = 40.4 (14.3877) \frac{1}{1000} = 0.5813$$

$$\frac{\epsilon_{e2}}{kT} = 10240.65 (14.3877) \frac{1}{1000} = 147.2 \rightarrow z_e = 4 + 2e^{-0.5813} + 6e^{-147.2} = 5.118$$

همانطور که در جدول و نمودار عملاً تمام ذرات روی ترازیهای انرژی یانسی (1 و 2) توزیع می شود و ترازیهای انرژی بالاتر مقدار بسیار کمی از ذرات را شامل می شوند (با توجه به اعداد  $-0.5813$  و  $-147.2$ )



Subject:

Year: Month: Date: ( )

$$\bar{u} = \bar{u}_t + \bar{u}_e = 12472 + 1056 = 13528 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$$

$$\bar{c}_{v_e} = \bar{c}_{v_p} + \bar{c}_{v_e} = 12.472 + 0.48 = 12.925 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$$

$$\bar{s} = \bar{s}_t + \bar{s}_e = 185.359 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$$

توضیح: همان طور که در پیوسته می شود، ترازی اندر دین بر روی فریب  $c_p$  و  $c_v$  می تواند تأثیر قابل توجهی داشته باشد، لذا اثر کموده تغییرات در فرآیند زیاد باشد، این فریب تغییرات زیادی خواهد داشت و نمی توان برای چنین فرآیندهایی فرض  $c_p$  و  $c_v$  ثابت را در نظر گرفت.  
(توجه شود که  $c_p$  و  $c_v$  مورد Translation به داده شده است)

✓ در حالت اتمی در شرایط فرانس Translation با خاص گاز بیجان است.

در حالت دریا بین ترین ترازی اندر دین است.  
Degeneracy: پایین ترازی ترازی اندر دین، 1 باشد.

به توزیع سرعت نامشهور به توزیع Maxwell Boltzmann velocity distribution: این توزیع قابل توجه است.  
این توزیع در حالت اصل با توزیع احتمال این توزیع قابل توجه است.  
در گازها این توزیع بیشتر مطابق طلائع است.

در دریا طلائع اتمی و اندر دین هم دریا بین ترین ترازی اندر دین در نظر می گیریم به طبعی قبل از رسیدن به ترازی اندر دین از دید طلائع در حالت صحیح و دریا بین هم ندارند independent بنابراین مقدار انرژی در آن  $\frac{1}{2} m v^2$  است.  
در صورتی که در 3 بعد مطرح باشد:

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

در این بررسی هدف ما:

$$v_x \rightarrow v_x + \Delta v_x$$

به دست گرفتن ناری از دریا بین:

$$v_y \rightarrow v_y + \Delta v_y$$

$$v_z \rightarrow v_z + \Delta v_z$$

در ظاهریم بنیم که احتمال حضور ذرات در این جا چقدر است P

$$\Delta N_{v_x, v_y, v_z} = \frac{N}{Z_t} g_{v_x, v_y, v_z} e^{-\frac{E_{v_x, v_y, v_z}}{kT}}$$

تبدیل مدیم کرد حالت متناهی:  $Z_t$  انتقال کردیم به چون طلائع اتمی است در مورد Translation دریم (این طلائع ترازی اندر دین است)

در این حالت میزان حضور جنبشی از ذرات را کم کردیم این مقدار انرژی هم دسترس کردن

هم برتر شد Degeneracy است.

$$E_{v_x, v_y, v_z} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$Z_t = V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$





Subject:

Year:      Month:      Date:      ( )

انتقال گرمی داریم:

$$\frac{dNv}{N} = 4N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

با استفاده از این توزیع می‌توانیم در جهت خاص بر روی یک مکان خاص را

احتمالش را بدست آوریم. با این حساب می‌توانیم با فشار هم سروکار داشته باشیم.

پس با استفاده از این توزیع می‌توانیم بپایه‌های مختلف بر تانگن به صورت فایردیگروید بپایه‌اندازیم. صورت میکروکوپینگ بر روی

عدا بررسی بپایه conversation به صورت میکروکوپینگ و یا بپایه احتراق.

البته باید در نظر داشت که ما کانتینر را فقط با محور Translation در نظر می‌گیریم ولی در حالت کلی هم می‌توانیم محور Translation

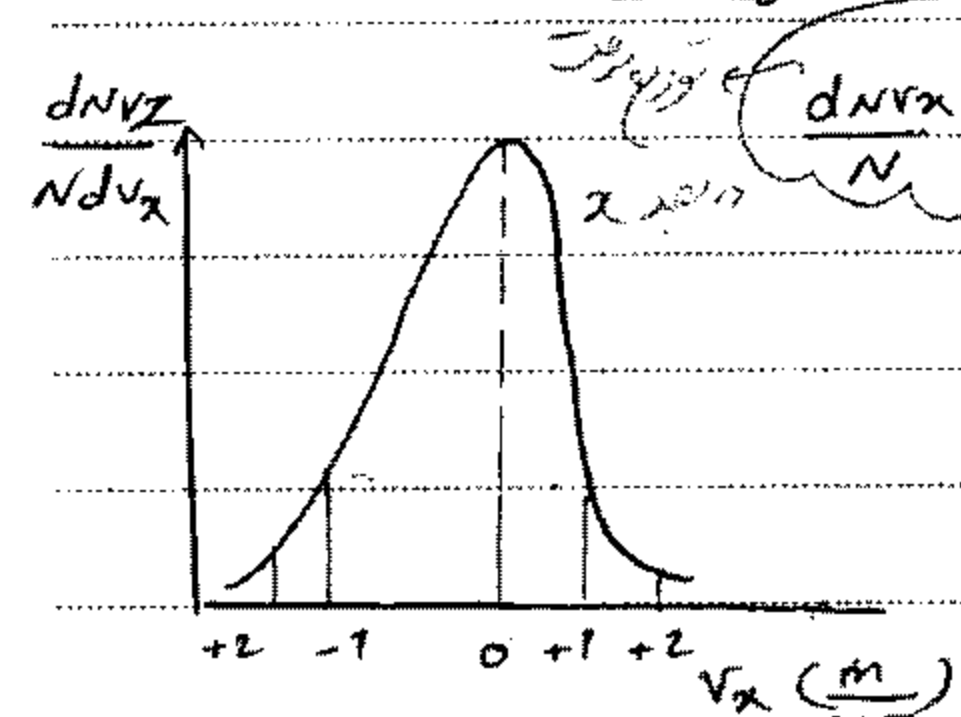
غالب است. این توزیع نتایج مناسبی را می‌دهد و ما می‌توانیم این مطلب را بررسی کنیم.

در صورتی که در این توزیع به مؤلفه‌های سرعت  $v_x$  و  $v_y$  و  $v_z$  و همچنین انحرافات را در نظر بگیریم

$$\frac{dNv_x}{N} = \int_{v_y} \int_{v_z} \frac{dNv_x, v_y, v_z}{N} =$$

در جهات کانتینر  $v_x < +\infty$  و  $v_x > -\infty$  است اما در جهات  $v_y$  و  $v_z$   $0 < v_y < +\infty$  است.

$$\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_y dv_z \right\} dv_x \rightarrow$$



$$\frac{dNv_x}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{m}{2kT} v_x^2 \right) dv_x$$

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dNv_x v_x}{N} \rightarrow \langle v_x \rangle = 0$$

در این توزیع باید م.پ را بدست آوریم باید:

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{dNv}{N dv} \right) = 0$$

$$4Nv \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) \left( 2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0 \rightarrow v_{m.p} = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \text{ (cm/s)}$$

حال اگر متوسط سرعت را بدست آوریم (نقطه در راستای  $\alpha$  می‌گیریم):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} \frac{v dNv}{N} = \int_0^{\infty} v \left( \frac{dNv}{N dv} \right) dv = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \rightarrow \langle v \rangle = 1.1284 v_{m.p}$$

آدمای ذره است در این توزیع آن سرعت ذره هم بیشتر شود.

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \left( \frac{dNv}{N dv} \right) = \frac{3kT}{m} \text{ (cm/s)} \quad \langle v^2 \rangle = ?$$

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} kT$$

انرژی داخلی به ازای ذره:

PAPCO

Subject:

Year:

Month:

Date:

15

گاز He را در نظر بگیرید: در دمای  $T=0^{\circ}\text{C}$  و  $T=200^{\circ}\text{C}$  (دما) با اتمهای  $v_{M.P}$  و  $\langle v^2 \rangle^{1/2}$  و  $\langle v \rangle$  مابقی این گاز نسبت آفریده

$$\text{atomic mass unit} = m_a = 1.66 \times 10^{-27} = \frac{1}{N_0}$$

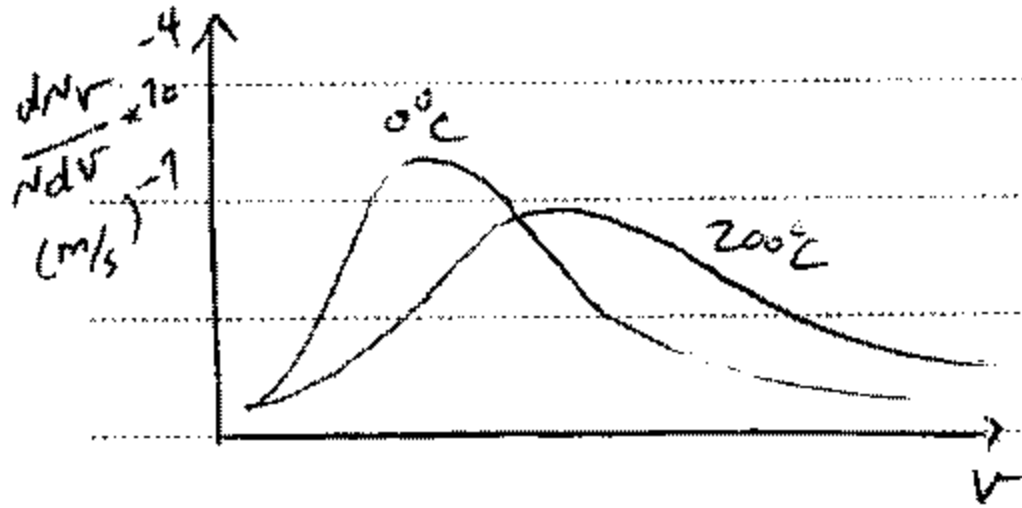
$$m = 1.66 \times 10^{-27} (4.003) = 6.645 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$v_{M.P} = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \left\{ \begin{array}{l} T=0^{\circ}\text{C} \rightarrow v_{M.P} = 1064 \text{ m/s} \\ T=200^{\circ}\text{C} \rightarrow v_{M.P} = \end{array} \right.$$

$$\langle v \rangle = 1.28 v_{M.P} = \left\{ \begin{array}{l} T=0^{\circ}\text{C} \rightarrow \langle v \rangle = 1281 \text{ m/s} \\ T=200^{\circ}\text{C} \rightarrow \langle v \rangle = \end{array} \right.$$

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = 1303 \text{ m/s} \text{ (for } T=0^{\circ}\text{C)} \text{ root mean square speed}$$

با رسم توزیع ذرات در دما:



با افزایش دما جنب و جوش ذرات در سطح میکروسکوپی بیشتر خواهد شد.

به این ترتیب در صورت گازهای تک اتمی از هر دو دیدگاه به یک نتیجه رسیدیم

در اینجا به بررسی گازهای دواتمی می پردازیم

Diatomic gases \*

در گاز دواتمی یک سری مواده جدید داریم - صدا (Translation) به همان صورت قبل است. با این تفاوت که باید حجم دو ذره (مولکول) را در روابط وارد کنیم

$$E_{int} = E_r + E_v + E_e$$

در میان ترین سطح انرژی قرار دارند  $E_{e0} = 0$

اما نکته این است که این فرض باید ترازهای انرژی 2 اتمی را هم با صحن بنا بکنیم و در اینجا چیزی ممکن است در فرآیند یک گازهای دواتمی به گازهای تک اتمی تبدیل شود.

نظاس

$$E_v = h \nu \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

v: vibrational quantum number: 0, 1, 2, 3

✓ انرژی جدا به این صورت محاسبه می شود:

wavenumber

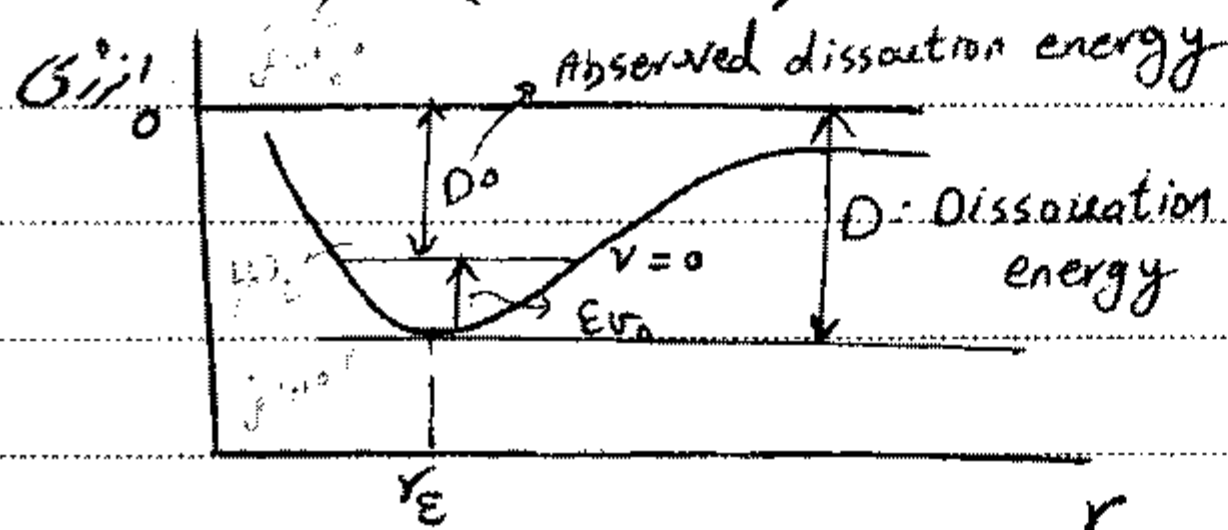
مدا با فرض  $v=0$  داریم:

$$E_{v0} = \frac{1}{2} h \nu_e, \nu_e = \frac{c}{\lambda} = c \omega, \omega = \frac{1}{\lambda}$$

به این ترتیب باید ترازهای این مقادیر برای  $E_v$  داریم:

$$E_{v0} = E_{v1} - E_{v0} = h \nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - h \nu_e \left( v - \frac{1}{2} \right) = h \nu_e$$

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{v_0} + \epsilon_{e_0}$$



فاصله بین آنها  
 در خواص ارسطو که برای گازهاست، بستیم: بین ریبال  
 این صفت را با رابطه میوی ه بیستم:  
 (میوی ه برای  $v \rightarrow \infty$  یعنی گازهاست)

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{v_0} + \epsilon_{e_0} - D$$

به این ترتیب اگر از رابطه بالا مقدار D کم شود:  
 ولی آنکه در نظر آید خاص می توان اندازه گرفت D است بنا بر این داریم:

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{e_0} - (D - \epsilon_{v_0})$$

که D مقدار انرژی است که باید به گازها می داد تا به گازها می  
 تبدیل شود به این مقدار تبدیل فقط به صورت مشتق داریم

به این ترتیب با این معیار، به بررسی گازها می پرداخته می شود

همه ترین مسئله در گازهاست این است که برای آن مشتق بر طرزت می شود

$$\epsilon_{int} = \epsilon_r + (\epsilon_v - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{e_0} - D_0$$

پس این رابطه معیار بخش گازهاست که مشتق می شود، با آن می توانیم رابطه:

$$Z_{int} = \sum_{all j} g_{rj} g_{vj} g_{ej} \exp \left[ - \frac{(\epsilon_{rj} + (\epsilon_{vj} - \epsilon_{v_0}) + \epsilon_{e_0} - D_0)}{kT} \right]$$

در اینجا برای  $D_0$  و degeneracy در نظر گرفته شده و با به عبارتی  $g_{e_0} = 1$  است چون  $D_0$  یک مقدار انرژی است

این تابع خود حاصل ضرب چندین تابع است:

$$Z_{int} = Z_r Z_v Z_{e_0} Z_{chem}$$

حال این 4 تابع را می توان مشتق کرد: اگر سهم هر کدام از این توابع را بررسی خواص بتوانیم بدست آورد:

$$Z_r = \sum_{rj} g_{rj} \exp \left( - \frac{\epsilon_{rj}}{kT} \right)$$

$$Z_v = \sum_{vj} \exp \left[ - \frac{(\epsilon_{vj} - \epsilon_{v_0})}{kT} \right]$$

این به ترتیب vibration در ترازها انرژی  
 non Degeneracy است در واقع  $g_v = 1$   
 به این ترتیب  $g_{e_0} = 1$  است

electronic ground level

$$\epsilon_{e_0} = 0$$

بر ریبال بدست آوردن سهم هر کدام از این توابع بررسی خواص

$$Z_{e_0} = g_{e_0} \exp \left( - \frac{\epsilon_{e_0}}{kT} \right) = g_{e_0}$$

$$\ln Z_{int} = \ln Z_r + \ln Z_v + \ln Z_{e_0} + \ln Z_{chem}$$

$$Z_{chem} = \exp \left( \frac{D_0}{kT} \right)$$

Rotation

در خواص مهم این تابع را بدست آوریم، همان حل شرودینگر را در تقریب کیریم و پس یکپدیده تراز قبل است، چون در یک مدل 6 ذراتی داریم بر روی یک نیمه و فقط Translation نیست:

با فرض عدم تاثیر سایر پارامترها و مورد های انرژی:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E} j(j+1)$$

جمله انرژی حول محوری که مولکول دارد  $I_E$   $j = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$g_{j,r} = (2j+1)$$

مورد چرخش است.

مثلاً در مورد آب: دو محور عمودی دارد چرخش حول آن صورت میگیرد. ابتدا باید مرکز جرم را بدست آورد:

$$I_E = \sum m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

قراردادن در رابطه بالا → فاصله در نیم

$$r_1 + r_2 = r_E \quad \text{و} \quad m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$I_E = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r_E^2 = m_r r_E^2$$

برای ترتیب:

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ - \frac{h^2}{8\pi^2 k T I_E} j(j+1) \right]$$

با فرض تساوی Translation به  $\sum$  حساب کرد:

باید مشخص کرد که 2 بر روی  $j$  بیولست است. از تغییر متغیر استفاده کرده و  $\sum$  را به  $\int$  تبدیل می کنیم:

$$Z_r = \int_0^{\infty} 2y \exp \left( - \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k T} y^2 \right) dy = \frac{8\pi^2 I_E k T}{h^2} = \frac{T}{\theta_r}$$

Or: rotational Temp →

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k}$$

این  $Z_r$  بدست آمده در حالتی است که مولکول خاصیت غیر هم جنس دارند و در حالتی که مولکول هم جنس باشند، عددی به عنوان ضریب تقسیم هم در رابطه وارد می شود.

$$Z_r = \frac{T}{6\theta_r}$$

برای مولکول های هترو نکلئار  $6=1$  و برای مولکول های نومنکلئار  $6=2$

با داشتن  $Z_r$  می توان تأثیرش را بر روی خواص بدست آورد:

$$\ln Z_r = \ln T - \ln(\theta_r 6)$$

$$u_{int} = \bar{R} T^2 \left( \frac{\delta(\ln Z_{int})}{\delta T} \right)_V \rightarrow \bar{u}_r = \bar{R} T^2 \left( \frac{1}{T} \right) = \bar{R} T$$

$$\bar{h}_r = \bar{u}_r = \bar{R} T$$

$$\bar{c}_{v,r} = \bar{c}_{p,r} = \bar{R}$$

$$\bar{s}_{int} = \bar{R} \ln Z_{int} + \frac{\bar{u}_{int}}{T} \rightarrow \bar{s}_r = \bar{R} \left[ \ln \left( \frac{T}{6\theta_r} \right) + 1 \right]$$

$$a_r = g_r = -\bar{R} T \ln \left( \frac{T}{6\theta_r} \right)$$

در ضمن در مواقعی از انتقال الکترون می شود که  $T \gg \theta_r$ ، چون در این صورت می توان گفت که ترازهای انرژی Rotation به هم نزدیک اند، در غیر این صورت باید از  $\sum$  استفاده کرد.



Subject:

Year. Month. Date. ( )

گاز  $N_2$  در دمای  $T = 500K$  (درجه 4) ، با توجه به اعداد موجود در جدول:  $r_e = 0.10976 \text{ nm} = 0.10976 \times 10^{-9} \text{ m}$

$m_N = \frac{M}{N_A} = \frac{14.0067}{6.022 \times 10^{23}} = 23.259 \times 10^{-27} \text{ kg}$  ، غرض از این ضمیمه:

$m_r = \frac{m_N m_N}{m_N + m_N} = \frac{m_N}{2} = 11.63 \times 10^{-27} \text{ kg} \rightarrow I_e = 11.63 \times 10^{-27} \times (0.10976 \times 10^{-9})^2 = 0.1401 \times 10^{-45} \text{ kg.m}^2$

$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e k} = \frac{(6.6261 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 0.1401 \times 10^{-45} \times 1.38066 \times 10^{-23}} = 2.875 \text{ K}$

دمای ماکسول  $T = 500K$  است ،  $\theta_r = 2.875$  پس  $T \gg \theta_r$  ، پس می توان از نتایج استقرار استفاده کرد:

$Z_r = \frac{T}{\theta_r} = \frac{500}{2(2.875)} = 87$

برای  $\bar{u}_r = \bar{R}(T) = 4157 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$  ،  $\bar{s}_r = \bar{R}(\ln Z_r + 1) = 45.446 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}}$  ، این تفاوت براندازه ای نیست که بتوان از Rotation صرف نظر است.

**Vibration**  
قبل از حل شریک را داریم:  
(البته رابطه اصل به صورت  $\epsilon_r = h\nu_e(v + \frac{1}{2})$  بود)  
در این صورت:  
 $\epsilon_r - \epsilon_{r0} = h\nu_e v$  ،  $v = 0, 1, 2, \dots$   
فناشن ارتعاش vibration quantum number

$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\frac{h\nu_e v}{kT})$

در اینجا از دمای انرژی vibration ،  $\bar{u}_r$  ،  $\bar{s}_r$  ،  $\bar{c}_p$  در رابطه زغال . دمای آن حدود دمای محیط است پس می توان  $\sum$  را به  $\int$  تبدیل کرد ، اما  $\sum$  ساده است:

$\lambda = \frac{c}{\nu}$  ،  $\omega = \frac{1}{\lambda}$  (wave number) ،  $\theta_v = \frac{h\nu_e}{k} = \frac{hc}{k\lambda} = \frac{hc}{k} \omega$  ،  $\theta_v$  vibrational Temp

با توجه به  $\theta_v$  می توان دید که حدود دمای محیط است (همچون مورد بررسی در یادداشت ذره مورد نظر) روابط ص 211

$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$  ،  $x = \frac{\theta_v}{T}$

از این رابطه غرض مختلف حاصل می شود  $\ln Z_v = -\ln(1 - e^{-x}) = -\ln(1 - e^{-x})$

$\bar{u}_v - \bar{u}_{v0} = \bar{R}T^2 \left[ \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \left(-\frac{x}{T}\right) \right] = \bar{R}T \left( \frac{x}{e^x - 1} \right)$  ،  $\bar{c}_v$  نیز حالت به همین شکل (تکرار انرژی) بدست می آید

$(\bar{h}\nu_e - \bar{u}_{v0}) = (\bar{u}_v - \bar{u}_{v0}) = \bar{R}T \left( \frac{x}{e^x - 1} \right)$



Subject:

Year:

Month:

Date: 17

$$k_{vib} = \frac{1}{2} R \left( \frac{h \nu_e}{k} \right)^{-1} = \frac{1}{2} R \left( \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4} R$$

$$\bar{c}_{p,v} = \bar{c}_{v,v} = \bar{R} \left[ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] \rightarrow$$

$$\bar{s}_v = \bar{R} \left[ -\ln(1 - e^{-x}) + \frac{x}{e^x - 1} \right] \rightarrow$$

$$\bar{a}_v - \bar{a}_{v,0} = \bar{g}_v - \bar{u}_{v,0} = \bar{R}T \left[ \ln(1 - e^{-x}) \right]$$

■ در  $T_2$  است. انرژی دینامیک است (در فرکانس  $\nu_e$ ،  $\bar{c}_{p,0}$  و  $\bar{c}_{v,0}$  اینها است)

(نکته: پیچیدگی  $Z_{chem}$  برای  $\bar{c}_p$  تأثیری ندارد! به همین صورت  $Z_e$  هم تأثیری ندارد پس  $\bar{c}_p$  فقط تحت تأثیر Translation, Rotation, Vibration است)

Translation:  $\bar{c}_{p,t} = \frac{5}{2} \bar{R} = \frac{5}{2} (8.314) = 20.786 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$

Rotation:  $\theta_r = 0.051 \ll 273.15 K \rightarrow \bar{c}_{p,r} = \bar{R} = 8.314 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$

Vibration:  $\theta_v = \frac{hc \nu_e}{k} = 14.3879 (21.45) = 308.6 K \rightarrow$   
 $x = \frac{\theta_v}{T} = \frac{308.6}{273.15} = 1.16 \rightarrow \bar{c}_{p,v} = \bar{R} \left[ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] = 7.484 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$

این معلوم می‌شود که سهم  $\nu$  و  $R$ ، نسبت به  $T$  انرژی دینامیک (انرژی که بتواند صرف نظر کرد)

$$\bar{c}_{p,0} = \bar{c}_{p,t} + \bar{c}_{p,r} + \bar{c}_{p,v} + \bar{c}_{p,e,0} + \bar{c}_{p,chem,0} = 36.587 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

- برای گاز ایده آل، استفاده از ترمودینامیک آماری در حالت  $\bar{c}_p$  روش مناسبی است.

- برای گازهای واقعی معمولاً گفته می‌شود که  $\bar{c}_p$  تابع دما نیست و در اینجا هم  $\bar{c}_{p,0} = \frac{5}{2} \bar{R}$  همین را می‌توانیم برای گازهای

دو اتمی بسیار مورد استفاده یعنی  $\bar{c}_{p,v}$  (علاوه بر  $\bar{c}_{p,t}$ ) به دما وابسته است.

با افزایش تعداد اتم‌ها میزان وابستگی به دما بسیار شدید تر خواهد بود.

: electronic

$$Z_e = g_{e,0}$$

$$\bar{u}_e = \bar{h}_e = 0$$

$$\bar{c}_{p,e} = \bar{c}_{v,e} = 0$$

$$\bar{s}_e = R \ln g_{e,0}$$

$$\bar{a}_e = \bar{g}_e = -RT \ln g_{e,0}$$

Subject:

Year: Month: Date: ( )

chemical energy contribution :  $\bar{h} f_0$  (مقدار انرژی شیمیایی در هر مول)

$$\ln Z_{chem} = \frac{D_0}{kT} = \frac{N_0 \cdot D_0}{R \cdot T} = - \frac{\bar{h} f_0}{RT}, \quad \bar{h} f_0 = -N_0 D_0$$

$$\bar{h}_{chem} = \bar{u}_{chem} = \bar{R} T^2 \left( \frac{\bar{h} f_0}{R T^2} \right) = \bar{h} f_0$$

$$\bar{u} = \bar{h}_t + \bar{h}_r + \bar{h}_v + \bar{h}_e + \bar{h}_c + \bar{h}_{chem}$$

Translation

$$\bar{c}_{chem} = \bar{c}_v_{chem} = 0$$

Internal energy contribution (انرژی داخلی)

$$\bar{u}_{chem} = \bar{h}_t + \bar{h}_r + \bar{h}_v + \bar{h}_e + \bar{h}_c + \bar{h}_{chem}$$

Vibration

Rotation

electronic

Internal

$$\bar{s}_{chem} = 0$$

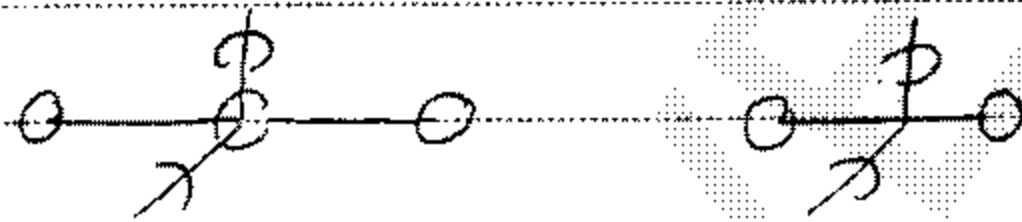
$$\bar{a}_{chem} = \bar{g}_{chem} = \bar{h} f_0$$

بر این ترتیب طبقه خواص در رابطه برای گاز واقعی بررسی شد.

polyatomic gases

تازه‌های چند لقی برای این مولکول آن به صورت خطی یا غیر خطی، شرایط آن متفاوت است. در مورد Translation هیچ تعدادی ندارد، فقط حجم آن متفاوت است. باید لحاظ شود. در مورد Internal متفاوت است.

مقدار در مورد Rotation: با یک مولکول دو لقی و چند لقی



هر دو در همان اینرسی است

پس هر دو شبیه اند

در مورد Vibration معنی در چند لقی، شدیدتر است و باید تمام ارتعاشی‌ها لحاظ شود. در این شبیه قبل است. در ابتدا در مورد مولکول‌های چند لقی بیشتر صحبت می‌کنیم.

اگر تعداد لقی‌های یک مولکول  $a$  باشد، در آن صورت تعداد درجات آزادی  $3a$  خواهد بود. مقدار در یک مولکول 3 لقی:

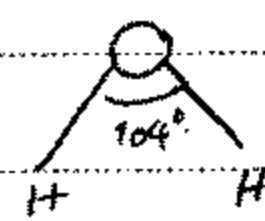
$$\left\{ \begin{array}{l} a=3 \quad 3a=9 \\ 3 \text{ translation} \\ 2 \text{ Rotation} \\ 4 \text{ vibration } (3a-5) \end{array} \right.$$

کاملاً شبیه دو لقی است. چون در آن دو همان اینرسی است.

در دو لقی 1 بود.

در مورد مولکول غیر خطی است:

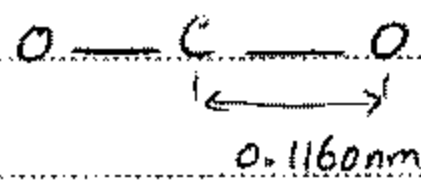
$$\left\{ \begin{array}{l} a=3 \quad 3a=9 \\ 3 \text{ translation} \\ 3 \text{ Rotation } (3a-6) \\ 3 \text{ vibration} \end{array} \right.$$



در مورد Rotation شبیه قبل است، چون بیش از دو همان اینرسی ندارد.

(تبدیل فرض می‌کنیم که هر دو همان یک لقی هستند و در نتیجه این برابر نبود. symmetric num را وارد می‌کنیم) در اینجا باید از جمله شود. در اینجا باید از جمله شود.

Subject: Year: Month: Date: 18)



$$\omega_1 = 134.29 \text{ mm}^{-1}$$

$$\omega_2 = 66.73 \text{ (two modes)}$$

$$\omega_3 = 234.93 \text{ mm}^{-1}$$

$$g_{e_0} = 1$$

گاز CO<sub>2</sub> با دما T = 1200K و فشار p = 100kPa در یک مخزن قرار دارد. با توجه به مشخصات CO<sub>2</sub> در انتهای کتاب.

وضعیت نهایی در این تراز باشد:

- این ترم Translation است: تمام محبت های مکتبی را در این ترم.

$$\frac{z_t}{N} = 2.594676 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{\rho} = 3.7789 \times 10^8$$

$$\bar{s}_t = \bar{R} \left( \ln \frac{z_t}{N} + \frac{5}{2} \right) = 8.314 \times \left( 19.75 + \frac{5}{2} \right) = 184.996 \text{ kJ/kmol.k}$$

- ترم برقی electronic:

$$\bar{s}_e = \bar{R} \ln g_{e_0} = 0$$

در این ترم در این تراز باشد:

- ترم برقی Rotation:

ابتداءً همان انرژی با اصل مرکز جرم بدست آوردیم. مومول متقابل است در مرکز جرم بدست آوردیم.

$$I_E = \sum m_i r_i^2 = 2 (16 \times 1.6606 \times 10^{-27} \times (0.1160 \times 10^{-9})^2) \rightarrow I_E = 0.7150 \times 10^{-45} \text{ (kgm}^2)$$

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_E k} = 0.563 \text{ k} \quad , \quad z_r = \frac{T}{6\theta_r} = \frac{1200}{2 \times 0.563} = 1065.7 \quad (T \gg \theta_r)$$

$$\bar{s}_r = \bar{R} (\ln z_r + 1) = 66.277 \text{ kJ/kmol.k}$$

- ترم برقی Vibration:

تا حدودی متفاوت از قبل است: 4 فاکتور تولید داریم باید بدانیم که 4 تا  $\theta_{v_i}$  بدست آوردیم:

$$\theta_{v_1} = \frac{hc \omega_1}{k} = 14.3879 (134.29) = 1932 \text{ k} \rightarrow x_1 = \frac{\theta_{v_1}}{T} = \frac{1932}{1200} = 1.61$$

$$\theta_{v_2} = 14.3879 (66.73) = 960 \text{ k (double)} \rightarrow x_2 = \frac{\theta_{v_2}}{T} = \frac{960}{1200} = 0.8 \text{ (double)}$$

$$\theta_{v_3} = 14.3879 (234.93) = 3380 \text{ k} \rightarrow x_3 = \frac{\theta_{v_3}}{T} = \frac{3380}{1200} = 3.2$$

باید توجه داشت که:

قبل از ترم vibration برقی خاصیت انرژی بر این صورت بود:  $\bar{s}_{v_i} = \bar{R} \left( -\ln(1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right)$

$$\bar{s}_{v_i} = \bar{R} \sum_i \left[ -\ln(1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right] \rightarrow \bar{s}_v = 27.971 \text{ kJ/kmol.k}$$

بدان ترتیب:

$$\bar{s} = \bar{s}_t + \bar{s}_e + \bar{s}_r + \bar{s}_v = 279.244 \text{ kJ/kmol.k}$$

✓ تا حالا با معادله موجود در کتاب ما مختلف: علت منبع این فشار در این حالت است.

این است که فشار برقی برقی بردها تا این تراز است. Translation

$$\rho = 100 \text{ kg/m}^3 \rightarrow \bar{s}_{CO_2} = 279.417 \text{ kJ/kmol.k}$$

$$T = 1200 \text{ K}$$

بر این ترتیب مشخص است که در بدست آوردن این اعداد، از ترمودینامیک آماری استفاده کرده است.  
 حال چنانچه این اعداد از این اعداد اندک در حقیقت به خاطر مورد استفاده در محاسبات آماری در ترمودینامیک آماری است.  
 که البته امکان اصلاح آن هست.

آخرین مرحله کار چندان غیر خطی است. بنابراین باید معادله را به صورتی در آوریم که بتوانیم آن را حل کنیم.  
 اعداد اصلی در Rotation است.

$$z_r = \frac{8\pi^2}{h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2} (2\pi kT)^{3/2}$$

در این رابطه  $I_x, I_y, I_z$  عموماً اینها اصل است و در واقع باید محورها اصلی را بدست آورد.  
 محورها اصلی به ضابطه دارد:

که محورها اصلی سائتر فکتور برداری محورها هستند.  
 برای بدست آوردن این محورها اصلی:

$$\sum_{i=1}^a m_i x_i = \sum_{i=1}^a m_i y_i = \sum_{i=1}^a m_i z_i = 0 \rightarrow \text{دستگاه معادلات}$$

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^a m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{yy} = \sum_{i=1}^a m_i (x_i^2 + z_i^2) \rightarrow \text{این محورها اصلی نیستند محورها اصلی هستند}$$

$$I_{zz} = \sum_{i=1}^a m_i (x_i^2 + y_i^2) \rightarrow \text{محورها اصلی هستند}$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_{i=1}^a m_i x_i y_i \quad I_{yz} = I_{zy} = \sum_{i=1}^a m_i y_i z_i \quad I_{xz} = I_{zx} = \sum_{i=1}^a m_i x_i z_i$$

باید برزجیم و باید یونهای چرخنده را در محورها اصلی قرار دهیم.  
 این از بدست آوردن محورها اصلی:

$$\bar{h}_r = \bar{u}_r = \bar{R} T^2 \left( \frac{\delta \ln z_r}{\delta T} \right) = \frac{3}{2} \bar{R} T$$

$$\bar{c}_{p,r} = \bar{c}_{v,r} = \frac{3}{2} \bar{R}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{s}_r &= \bar{R} \ln z_r + \bar{u}_r = \bar{R} \ln \left( z_r + \frac{3}{2} \right) \\ \bar{g}_r &= \bar{a}_r = -\bar{R} T \ln(z_r) \end{aligned} \right.$$

(بدست آوردیم که با  $I_{zz}$  محورها اصلی حاصل می شود)

ابتدا باید برزجیم و بدست آورد: برزجیم معادله است این محورها اصلی محرز است:

$$m_o = 1.6606 \times 10^{-27} \times 16 = 26.57 \times 10^{-27} \text{ kg} = \frac{M}{N_A}$$

$$m_H = 1.6606 \times 10^{-27} \times 1.008 = 1.674 \times 10^{-27} \text{ kg} = \frac{M}{N_A}$$

$$\frac{1}{N_A} = 1.6606 \times 10^{-27}$$





$$\bar{h}_{N_2} = \bar{h}_{tN_2} + \bar{h}_{rN_2} + (\bar{h}_v - \bar{u}_{v,0}) + \bar{h}_e + \bar{h}_{chem}$$

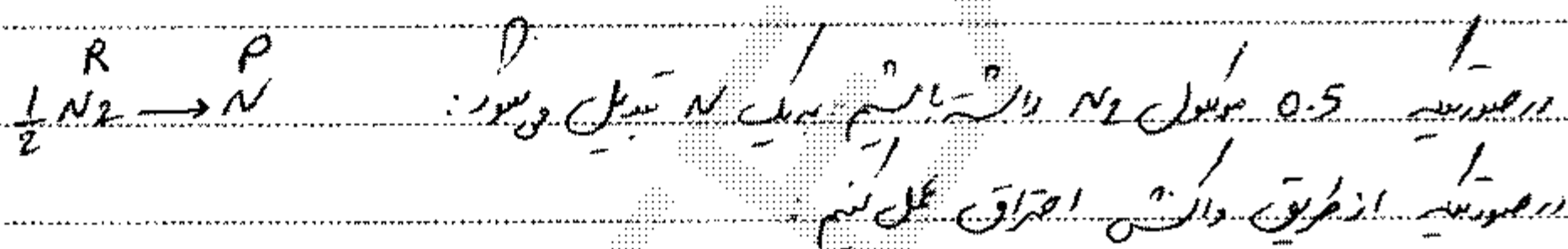
$$\sqrt{\bar{h}_{tN_2}} = \frac{5}{2} \bar{R}T = 6197 \frac{kJ}{kmol}, \quad \sqrt{\bar{h}_{rN_2}} = \bar{R}T = 2479 \frac{kJ}{kmol}$$

$$O_v = \frac{hc \omega}{k} = \frac{14.3879(235.76)}{k} = 3393 \text{ K} \gg T \quad \left( \text{درقت این شرط استفاده از این رابطه برقرار است} \right)$$

$$\alpha = \frac{O_v}{T} = \frac{3393}{298.15} = 11.377 \rightarrow \sqrt{(\bar{h}_v - \bar{u}_{v,0})} = \bar{R}T \left( \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} \right) \approx 0$$

$$\bar{h}_e \approx 0 \quad \sqrt{\frac{D_0}{hc}} = 7870.94 \text{ mm}^{-1}, \quad \bar{h}_{chem} = -N_2 O_0 = -91574 \frac{kJ}{kmol}$$

$$\bar{h}_{N_2} = \bar{h}_{tN_2} + \bar{h}_{rN_2} + (\bar{h}_v - \bar{u}_{v,0}) + \bar{h}_e + \bar{h}_{chem} = -932898 \frac{kJ}{kmol} \rightarrow \text{بهرکت تأثیر \bar{h}_{chem} است}$$



$$\Delta h_{298} = 6197 - \frac{1}{2} (-932898) = +472646 \frac{kJ}{N_2: 1 kmol}$$

باید بر مبنای احتراق بپوشیم:

$$\Delta h_{298} = 1(\bar{h}_{f,N} + \Delta \bar{h}_N) - \frac{1}{2}(\bar{h}_{f,N_2} + \Delta \bar{h}_{N_2}) \Rightarrow \Delta h_{298} = \bar{h}_{f,N} = 472646 \frac{kJ}{kmol_N}$$

با معادله با مقدار آمده در جدول و بینم بر تفاوت حاصله که است. تغییرات آنتالپی در دانه بر مبنای نسبت به مرجع احتراق

✓ در صورتی که در فراخیم photon gas را بررسی کنیم: در دانه غنی از فوتون است. (از جزی است بین ۴-۸، ۱۰ و ۱۲ در صورتی که)

تفسیر را به عنوان ذرات فوتون در نظریه کوانتوم می‌دانیم. تمام مسیرهای ممکن در دانه فوتون با هم تفاوت دارند. در اینجا بزرگتر Boltzmann corrected برقرار نیست یعنی در دانه فوتون  $\langle e^{\alpha} \rangle$  و  $\langle g_j \rangle$  را نداریم. در اینجا برای ذرات فوتون این  $e^{\alpha}$  است پس اولین قدم انتخاب statistic است.

$$W = \frac{N!}{\prod_j (g_j + N_j)!} \prod_j \frac{g_j!}{N_j!}$$

بزرگترین روش: Bose-Einstein است. در این صورت: ابتدا باید حالت MP را در نظر آورده:

این از دیدهای مهم  $U = \sum_j N_j \epsilon_j$  است و می‌توانیم  $N = \sum_j N_j$  را در نظر بگیریم. در اینجا باید در نظر بگیریم که در دانه فوتون  $\epsilon_j = h\nu_j$  است. یک ذره با این انرژی همان است. به سبب اینکه فوتون  $g_j$  بر مبنای این انرژی را به داخل اتاق می‌تاباند. در این حالت یک ذره با انرژی  $2\epsilon_j$  (یعنی انرژی مثبت) می‌تواند به همان شکل برخورد کند. بزرگتر از آن می‌تواند به صورت یک ذره فوتون بزرگتر در نظر گرفته شود. این شرط را ثابت می‌تواند برقرار بماند. با روش لگاریتم:

$$\ln W = \sum_j [(g_j + N_j) \ln (g_j + N_j) - (g_j + N_j) - g_j \ln g_j + g_j - N_j \ln N_j + N_j]$$

$$d \ln W = \sum_j \left[ \frac{g_j + N_j}{N_j} \right] dN_j = 0$$



با دقت بیشتر آیند:  $dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0$  (توجه: این است چون جمع ثابت است) و ثابتی را

$$\sum_j \left[ -\ln \left( \frac{g_j + N_j}{N_j} \right) + \beta \epsilon_j \right] dN_j = 0$$

اولین معادله را برای  $N_j$  می بنویسیم و  $\beta$  را به گونه ای بدست می آوریم که این معادله منسوخ شود.

تعداد ذرات در هر حالت  $N_j = 1$  است.

توجه: حالتی که می تواند این رابطه را منسوخ کند، منسوخ است:  $-\ln \left( \frac{g_j + N_j}{N_j} \right) + \beta \epsilon_j = 0$

توزیع بولتزمن ذرات فونون

$$\left\{ N_j = \frac{g_j}{e^{\beta \epsilon_j} - 1} \right\}$$

رابطه بدست آمده برای  $\lambda$  و  $\mu$  در جهت  $z$  در اینجا به همان صورت صادق است. این قدم بعدی بدست آوردن ترازهای انرژی است.

در همین در اینجا هم  $\beta = \frac{1}{kT}$  است:

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\beta \epsilon_j} - 1}$$

برای ذرات فونون رابطه پلانک داریم  $\epsilon = h\nu$

ذرات با مقدار از هم مستقل اند. پس می توان معادله را در زیر را مانند حالت طازیه آن در نظر گرفت:

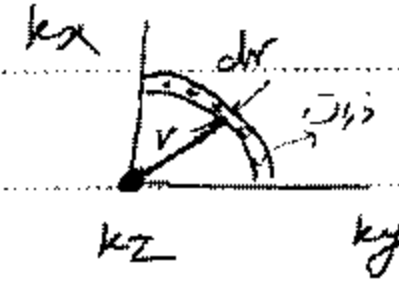
$$\psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = C \sin \left( k_x R \frac{x}{l} \right) \sin \left( k_y R \frac{y}{l} \right) \sin \left( k_z R \frac{z}{l} \right)$$

برای حالتی که باید شرایط مرزی را بدست آورد.

با توجه به موجی به فونون بر روی دیواره ها صلب باید مرز داشته باشیم و باطله به صورت  $\psi = 0$  در این حالت.

$$\omega_x = \frac{k_x}{2l} \quad \omega_y = \frac{k_y}{2l} \quad \omega_z = \frac{k_z}{2l}$$

بعد از این مختصات کوانتومی را آن ترازها بدست



$$\omega = \frac{1}{\lambda} = (\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2)^{1/2} = \frac{r}{2l}$$

با دقت بیشتر مستقل به صورت در این صورت:

$$r = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$$

$$\text{حجم لایه از رویه در فضای} = \frac{1}{8} (4\pi r^2) dr$$

(به دنبال دیده برای Degeneracy ذرات هستیم)

توجه:  $k_x, k_y, k_z$  و تابع

$$d = \frac{c}{\lambda} = \frac{cr}{2l} \rightarrow r = \frac{2l d}{c} \rightarrow \text{حجم لایه} = \frac{1}{8} (4\pi) \left( \frac{2l d}{c} \right)^2 \left( \frac{2l}{c} \right) dd$$

چرا به دنبال حجم لایه هستیم؟

تعداد انرژی در این لایه یک مقدار مشخص است، چون فرکانس مشخص دارد پس تعداد ذرات که در این لایه اند، بیانگر Degeneracy است.

تعدادی ذره که مقدار انرژی معینی را دارند با هم هستند. پس این رابطه می تواند مقدار  $g$  را بدست دهد. رابطه ای است.

در موج 3 بعدی داریم، پس عملاً باید رابطه بین  $\lambda$  و  $\nu$  در 2 ضرب کنیم.

$$g_\nu = \frac{8\pi \nu^3}{c^3} d\nu$$

با پذیرفتن این مطلب:

$$\epsilon_0 = h\nu \quad \epsilon_0 = \frac{hc}{2l} = \frac{hc}{2l} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$$

یعنی در فونون هم  $\epsilon$  وابسته به شرایط مرزی است. به عبارتی قبل از  $\frac{1}{\nu^3}$  است. این معنی میدهد  $dU = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0$  باید منسوخ شود.





Subject:

Year:

Month:

Date:

(2)

در این جلسه مرور بر قوانین ترمودینامیک داشته و سپس بحث انرژی مطلق می شود.  
در حالت تعادل مطلق معادله بسیار ساده است. اضافه می شود.

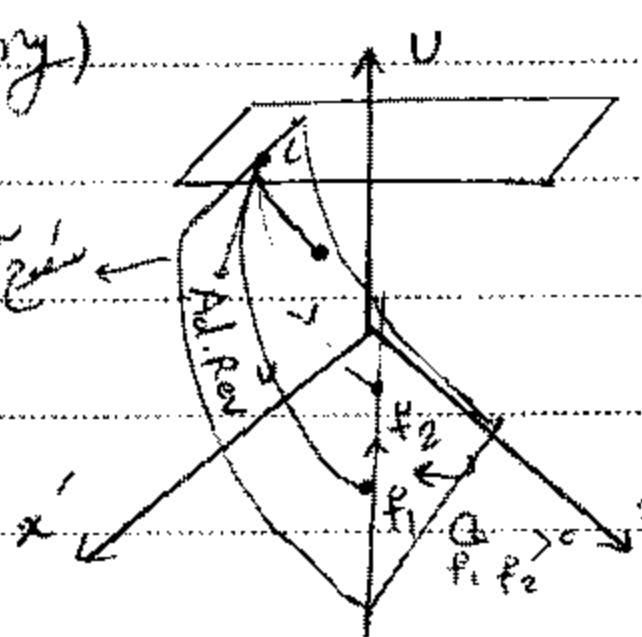
بحث انرژی بسیار مهم است، چون به حالت تعادل می رسد و به عنوان بالانس انرژی  
به حالت تعادل ترمودینامیک کامل ترین کاری انجام شده. به این صورت است:

وجود سطح آریباتیک بر پشت پذیر:

قبل از این می توانیم معادله و تغییر مکان گرمی داشته، هم بود:

حالت دو نیروی عمودست یافته و 2 سطح عمودست یافته در نظر می گیریم: در تغییر مکان گرمی یافته:  $x$  و  $x'$

(Caratheodory)



در صورتی که از نقطه  $P_1$  به نقطه  $P_2$  بر روی سطح آریباتیک بر پشت پذیر می رویم،  
در حالت درجه اول نقطه  $P_1$  و  $P_2$  نقاط پیدا می شود. امکان این است از نقطه  $P_1$  باید

کشاید آریباتیک بر پشت پذیر می توانیم حاصل می شود. ثابت

برای اثبات این قضیه خطی عدد در نظر گرفته و تقارن بین  $P_1$  و  $P_2$  در نظر می گیریم:

$$dQ = dU + Ydx + Y'dx'$$

فرض می کنیم که بتوانیم از  $P_1$  به  $P_2$  با یک فرایند Ad. Rev رفتیم. در این صورت باید

تغییر در جهت عکس هم همین فرایند را رفت

چرخه  $P_1 - P_2 - P_1$  و  $P_1 - P_2 - P_1$  هیچ قانونی را از قوانین ترمودینامیک نقض نمی کند:

از  $P_1 - P_2$  هیچ کاری صورت نمی گیرد. در نقطه انتقال حرارت مثبت داریم چون  $dU > 0$  پس  $Q > 0$

فرایند  $P_2 - P_1$  انتقال حرارت نداریم، به همین صورت از  $P_2 - P_1$  هم انتقال حرارت نداریم. (چون این فرایند را می توانیم

به این ترتیب در این چرخه مقدار  $Q_{P_1 P_2}$  داریم:

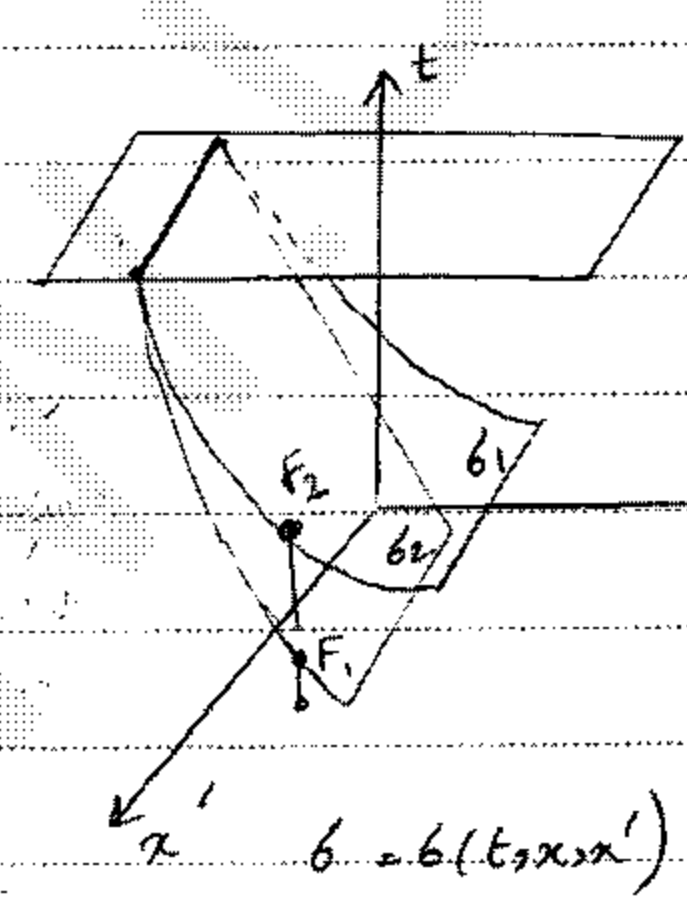
با اعمال تعادل اول برای این چرخه باید:  $\oint dQ = \oint dW > 0$  تعادلی منع تبادل حرارت بودن و کار مثبت دارد ←

قانون کلین بلانک را نقض می کند چون نمی توانیم تعادلی منع تبادل حرارت داشته پس برهن انجام شده نادرست است. یعنی

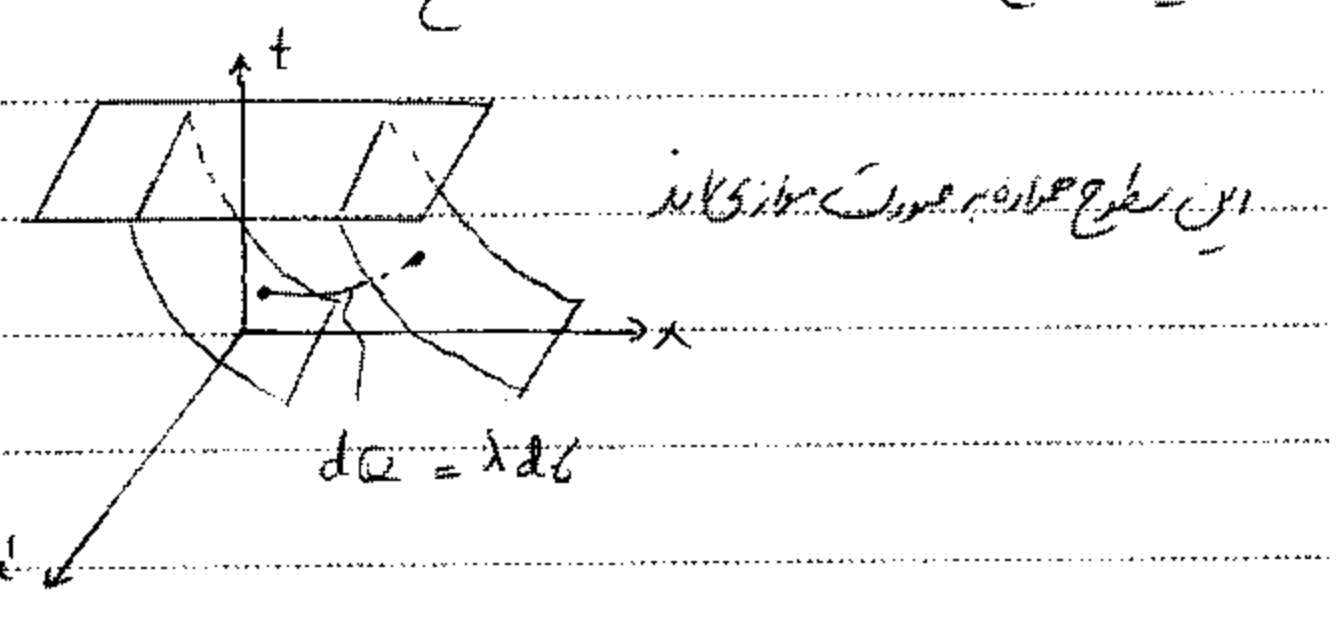
$P_2 - P_1$  نمی تواند Ad. Rev باشد یا به عبارتی  $P_2 - P_1$  نمی تواند Ad. Rev باشد

متغیر تعادلی بسیاری هم وجود دارد که از آن نقاط به صورت Ad. Rev باشد: در حالتی که خطی مطلقاً در این سطح نشان دارد:

به این سطح، سطح آریباتیک و بر پشت پذیر گفته می شود.



حالتی که در این سطح آریباتیک می شود:  
این سطح نمی تواند به صورت متقاطع باشد:





Subject:

Year:

Month:

Date: ( )

مقیاس تولیدی را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد. فرض کنیم که درآمد  $dQ = 0$

$$dQ = dU + Ydx$$

$$dQ = 0$$

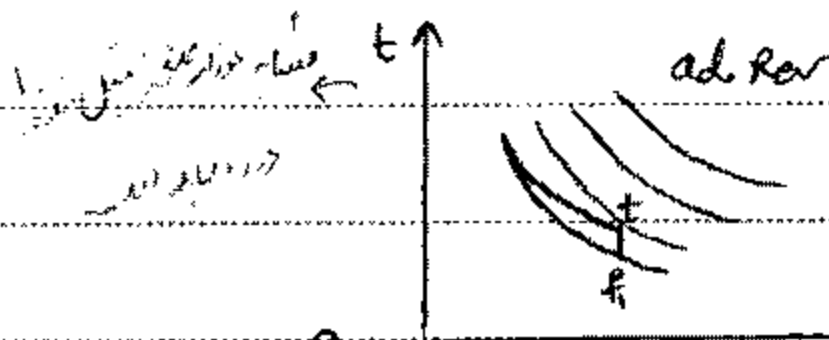
$$U = U(t, x)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x dt + \left[Y + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t\right] dx = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x dt + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t dx$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x dt + \left[Y + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t\right] dx$$

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_{dQ=0} = - \frac{Y + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t}{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x}$$



در صورتی که درآمد  $t = x$  را تغییر می دهیم، فرض کنیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد. اگر با یک تغییر در درآمد، نقطه  $F$  به  $F'$  منتقل می شود، به معنی آنست که درآمد از  $F$  به  $F'$  تغییر می دهد. این تغییر در درآمد، باعث می شود که نقطه  $F$  به  $F'$  منتقل شود. این تغییر در درآمد، باعث می شود که نقطه  $F$  به  $F'$  منتقل شود.

حالتی که خواهیم کار کرد این مقیاس را تغییر می دهیم و در مورد آن سوال می کنیم:

(I)

چنانچه درآمد سطح کار خود را تغییر می دهیم، در این حالت چه اتفاقی می افتد. در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد. در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد.

$$U = f(b, x, x')$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right) db + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial x'}\right) dx'$$

با تغییر در درآمد، اولاً تغییر می دهیم و در این حالت چه اتفاقی می افتد.

$$dQ = dU + Ydx + Y'dx' \rightarrow dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right) db + \left(Y + \frac{\partial U}{\partial x}\right) dx + \left(Y' + \frac{\partial U}{\partial x'}\right) dx'$$

فرض کنیم که  $dQ = 0$  و در این حالت چه اتفاقی می افتد.

یعنی چه تغییری باید داشته باشیم بدون آنکه به تغییر در سایر عوامل منجر نشود. این تغییر در درآمد، باعث می شود که نقطه  $F$  به  $F'$  منتقل شود. این تغییر در درآمد، باعث می شود که نقطه  $F$  به  $F'$  منتقل شود.

فرض کنیم که  $dQ = 0$  و  $dx = 0$  و  $dx' = 0$  و در این حالت چه اتفاقی می افتد. در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد.

فرض کنیم که  $dQ = 0$  و  $dx = 0$  و  $dx' = 0$  و در این حالت چه اتفاقی می افتد. در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد.

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right) db$$

$$dQ = \lambda db$$

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right)_{x, x'}$$

در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد.

در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد. در این حالت، درآمد را تغییر می دهیم و می بینیم که در این حالت چه اتفاقی می افتد.

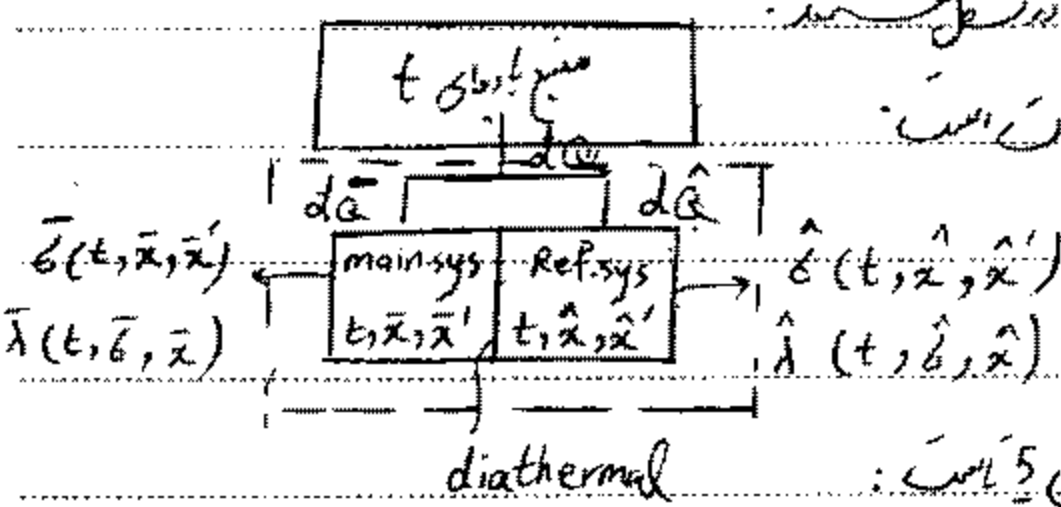
$$\lambda = f(t, b, x, x')$$

✓ حال شفته تیرمیل ۱ توسط می شود:

یک حالت حاصل در نظر می گیریم: سیستم مستقل از یک منبع بارها  $t$  در دریا با دو زیر سیستم است

هر کدام از زیر سیستم بالا دو نیروی عمودیت یافته و خصوصیات به صورت نشان داده شده در شکل هستند:

درها جدا جدا می شود و این خصوصیات  $x$  در آن ها متفاوت است پس  $k$  و  $1$  متفاوت است:



سیستم مشاهده چین نشان داده شده به صورت برکت است یعنی زیر سیستم دارد:

و خواهم مشخصات اصل این سیستم را در نظر بگیرم:

این سیستم 5 شفته مستقل از هم دارد:  $(t, x, x-hat, x-hat-hat, t-hat)$  که تابعی از این 5 است:

$$(1) d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right) dt + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{x}}\right) d\bar{x} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \hat{x}}\right) d\hat{x} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \hat{\hat{x}}}\right) d\hat{\hat{x}} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \hat{t}}\right) d\hat{t}$$

(دقت کنیم که می توانیم  $\hat{x}$  را می توانیم بر حسب  $t$  و  $\bar{x}$  بیان نمود و در این صورت  $k$  را می توانیم بیان کنیم و در این صورت  $\hat{t}$  را می توانیم بیان کنیم):

$$\phi = \phi(t, \bar{x}, \hat{x}, \hat{\hat{x}}, \hat{t})$$

از طرفی می دانیم که  $dQ = d\bar{Q} + d\hat{Q}$  و در نظر گرفتن  $dQ = \lambda d\phi$  در این صورت:

$$dQ = \lambda d\phi \rightarrow \lambda d\phi = \lambda d\bar{Q} + \lambda d\hat{Q} \rightarrow (2) d\phi = \left(\frac{1}{\lambda}\right) d\bar{Q} + \left(\frac{1}{\lambda}\right) d\hat{Q}$$

پس از دو سیر  $k$  حاصل شد: (1) و (2)

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial \bar{x}} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial \hat{x}} = 0$$

با معاینه این در رابطه می توانیم به این نتیجه رسیدیم:

یا به عبارتی  $k$  به  $t$  و  $\bar{x}$  و  $\hat{x}$  وابسته نیست بلکه فقط تابعی از  $\hat{t}$  و  $\hat{\hat{x}}$  است.

حال در اینجا تا مقنی داریم:

اگر  $k$  بخواند تابعی از  $\hat{t}$  و  $\hat{\hat{x}}$  باشد در این صورت  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$  هم فقط تابعی از  $\hat{t}$  و  $\hat{\hat{x}}$  باشد:

به عبارتی:

$k$  تابعی از  $\phi$  است پس  $dQ = f(\phi) d\phi$  بین  $dQ$  یک اینترنل قابل است در صورتی که در این صورت  $k$  در واقع  $k$  به  $k$  وابسته هست ولی نه فقط وابسته به  $k$  بلکه به پارامترهای دیگر هم وابسته است:

در صورتی که  $k$  و  $\lambda$  و  $\lambda$  و  $\lambda$  از هم جدا می شود در نظر گرفت:

در واقع داریم می نویسیم که  $k$  خود تابعی از حالت کلی نسبت  $k$  ها فقط به  $k$  وابسته است که فقط در شرایط خاصی به تابعیت درها برای  $k$  ها میسران باشد یعنی:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= Q(t) P(\bar{x}) \\ \hat{\lambda} &= Q(t) P(\hat{x}) \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow f(\bar{x}, \hat{x}) \\ \lambda &= Q(t) g(\hat{t}, \hat{\hat{x}}) \end{aligned}$$

موتوان تغییر رفت:

حالت قبل ریسم که  $dQ = \lambda d\delta$  ،  $\lambda = \Theta(t) F(\delta)$  در نتیجه موتوان رفت که  $dQ = \Theta(t) F(\delta) d\delta$  یا به عبارتی

$$\frac{dQ}{\Theta(t)} = F(\delta) d\delta$$

اسل ترمودینامیک در این صورت حاصل شد: کلون رفت که باید تابع یونیورسالی بود و با تغییر رفت، ساده ترین تابع همان ریسم است (T) کلون تغییر بندی مساحتی که در واقع بردار است و تغییر قیمت بند کارخاست را پذیرفت.

دینامیک کامل

$$\frac{dQ}{T} = k F(\delta) d\delta$$

$kT = \Phi(t)$  (ضریب ثابت) با قرار دادن  $\Phi(t)$  از این رابطه:

بنابراین موتوان رفت را  $\frac{dQ}{T}$  با ضریب ترمودینامیک است، چون دینامیک کامل است. نام این ضریب انترپی شد:  $ds = \frac{dQ}{T}$  که با افزایش برکت پذیر است. در حقیقت برکت پذیر، چون:

$$dQ = du + v dx + p dx$$

در حقیقت برکت پذیر به معنای نوشتن قانون اول نوشتیم: در واقع از طرف برکت پذیر است که برده ایم.

در این ترتیب با پذیرها ریاضی توانستیم تغییرات انترپی را در یک فرایند برکت پذیر برکت آوریم.

$$\int ds = \int \frac{dQ}{T} \rightarrow \int \frac{dQ}{T} = 0$$

حالت انترپی در یک مسیر بسته را در نظر بگیریم: در صورتی که فرایند برکت پذیر باشد، یک ستم انترپی هم حاصل می شود:

$$\left( ds \right) \frac{\delta Q}{T}$$

(برکت پذیر) همیشه تولید انترپی در فرایند  $ds$  برابر با صفر است پذیر می شود. با نوشتن انترپی نسبتی (دری) رابطه بدلت آورده:

$$\int ds > \int \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

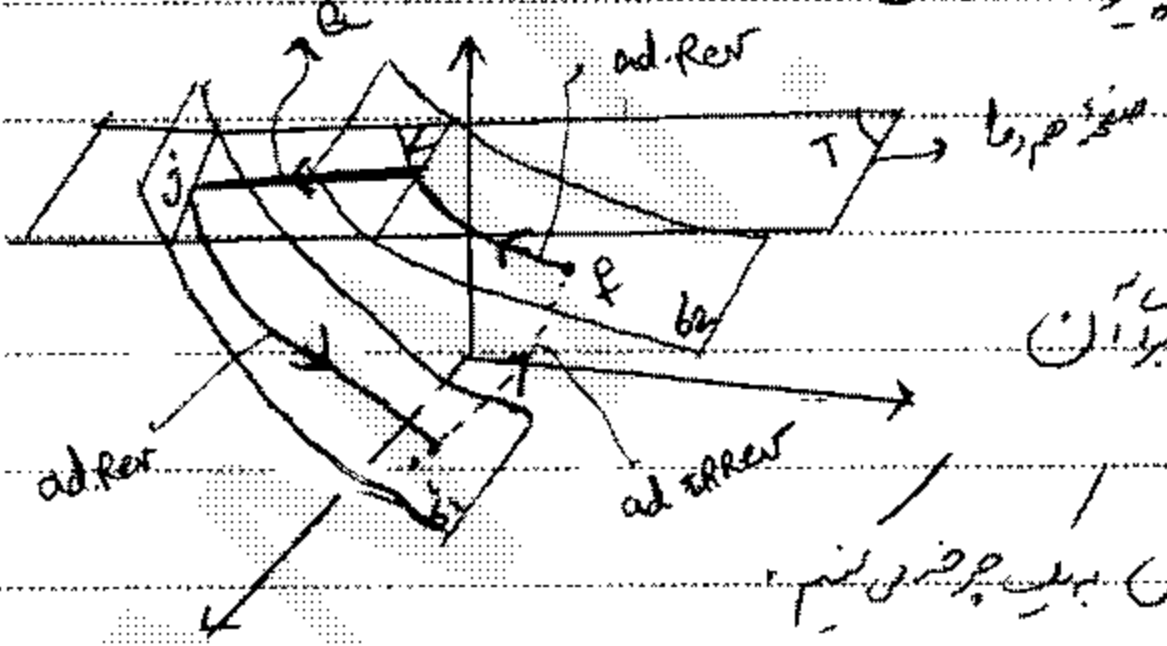
$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

✓ بنابراین در حالت کلی:

در ترمودینامیک کلاسیک برمودیک چرخه بازگشت پذیر این مطلب (نامعادله لایوین) را نشان دادیم.

II

لا این از نظرات مهم در ترمودینامیک: اصل افزایش انترپی  $\sum \delta S \geq 0$  یعنی مجموعه تغییرات انترپی یک فرایند محیط اطرافش که در واقع یک دینامیک دینامیک است. در صورتی که  $\sum \delta S > 0$  واقع است و در حالت ایده آل  $\sum \delta S = 0$  است.



در خصوص رابطه جدید این مطلب را اثبات کنیم: با در نظر گرفتن دو حالتی که در این رابطه برکت پذیر فرایند برکت پذیر است. در صورتی که  $\sum \delta S > 0$  است و اصل افزایش را بر آن

بررسی می کنیم: با در نظر گرفتن یک ستم انترپی که فرایند پذیر است با فرایندهای اجزای بیکی چرخه کنیم. در خصوص نشان دهیم که چون  $Ad, IRREV$  است  $sp - si = \delta S > 0$

چرخه کار عملی است که در آن فرآیند برکت پذیرد 1 برکت پذیر دارد و در نتیجه داریم:

$$S_k = S_p \quad \text{Ad. Rev}$$

$$S_j = S_i \quad \text{Ad. Rev}$$

بر این ترتیب:

$$S_p = S_i \Rightarrow \text{باید ثابت شود در صورت است}$$

$$S_k = S_j \Rightarrow \text{باید ثابت شود در صورت است}$$

فرآیند هم در واقعاً انتقال حرارتی با محیط دارد. در اصل با نوشتن قانون اول ترمودینامیک:

$$\oint dQ = \oint dW$$

$$w_{net} = Q < 0$$

برای اینکه بیان طویل بیانات را مختصر کنیم باید حتماً یک شرط داشته باشیم:  $Q$  من و در نتیجه جهت انتقال حرارت به صورت نشان داده شده در شکل است.

$$Q = T (S_j - S_k) < 0 \quad \text{بر این ترتیب داریم}$$

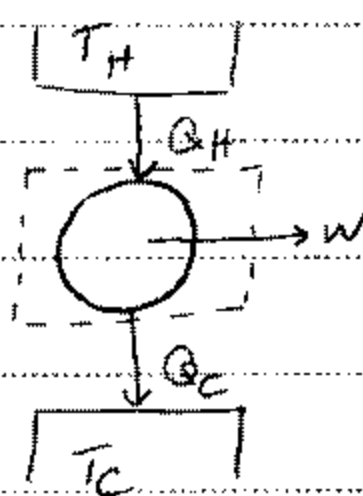
$$S_k - S_j > 0 \quad \text{یا عبارتی } S_p - S_i > 0 \quad \text{در نتیجه به نتیجه مطلوب رسیدیم یعنی } \Delta S_{net} > 0 \quad \text{یعنی}$$

تغییرات انتروپی در فرآیند فرود تراکم صورت می‌گیرد. در چرخه آدیاباتی است، فقط تغییرات در فرآیند است و در فرآیند برگشتی است. این است که در نظر می‌گیریم.

(III)

لازمی دیگر از مسائل مورد بررسی در این روش: یک سیل ترمودینامیکی در بین دو منبع با دما ثابت کار می‌کند:

می‌خواهیم از اصل افزایش انتروپی بدست آوریم که: مقدار  $\Delta S$  به چه صورت است:



تغییرات انتروپی در سیل عبارت است از:

$$\frac{Q_H}{T_H} \leftarrow \text{منبع گرم} \leftarrow \text{حرارت کم می‌شود}$$

$$\frac{Q_C}{T_C} \leftarrow \text{منبع سرد} \leftarrow \text{حرارت اضافه می‌شود}$$

بر این ترتیب:

$$\Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + 0 - \frac{Q_H}{T_H} \gg 0$$

$$\oint dQ = \oint \delta W \quad \text{از طرفی با توجه به قانون اول}$$

$$Q_H - Q_C = W \rightarrow Q_C = Q_H - W$$

$$\Delta S = \frac{Q_H - W}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} \gg 0$$

بر این ترتیب:

$$W \leq Q \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) \quad \text{از طرفی داریم}$$

$$W_{max} = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) \rightarrow \frac{W_{max}}{Q_H} = \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = \eta_{thc}$$

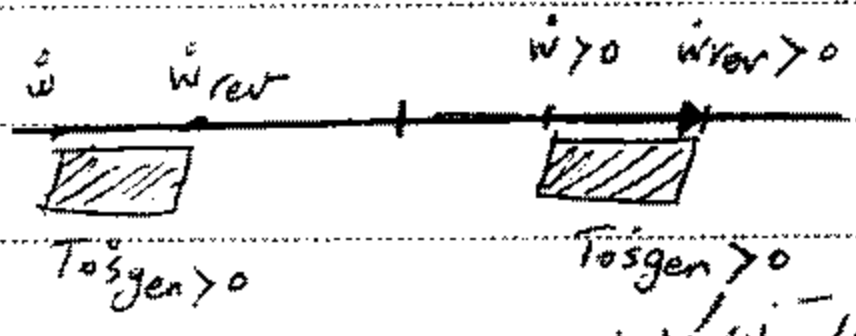
در واقع این اصل هم بر این نتیجه رسیدیم که بازده چرخه استیمن همواره کمتر از بازده کارنو است:

$$\eta_{th actual} = \left(\frac{W}{Q_H}\right) < \eta_{thc}$$





وقتی سیستم مولد کار باشد: سمت راست شکل زیر و وقتی مصرف کننده است سمت چپ شکل زیر:



1- رابطه کار و انرژی در این حالت  
2- رابطه دما و انرژی در این حالت  
3- رابطه دما و انرژی در این حالت

✓ حال من خواهم بینم که در توان از چه مقدار از این طرف به سمت آن طرف می‌رود.

نخستین از آن طرف  $P_0 \frac{dV}{dt}$  می‌شود که در واقع متقابل کار انجام می‌دهد است و جز نیازهای فیزیکی است.  
در حالت مطلق:

کار واقعی ↑

$$\dot{E}_w = \dot{w} - P_0 \frac{dV}{dt}$$

در واقع روی این مقدار در توان حساب می‌کنیم.

(البته در صورتی که  $P_0 \frac{dV}{dt}$  معنی مثبت یعنی کار واقعی می‌کند و می‌شود)

$$\dot{E}_w = \frac{d}{dt} (E + P_0 V - T_0 S) + \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h^o - T_0 S) + \sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S) - T_0 \dot{s}_{gen}$$

در تمام بعد زمان پیدا کردن انرژی از این رابطه می‌توانیم:

(7 آسان)

در رابطه بیست و نهم از  $w_{rev}$  این سوال مطرح شد: available work چیست؟ P در این شکل به چه معنی است؟  
این آن هم مثل این کار مفید نیست. چون با محیط متقابل کار دارد این  $\dot{E}_w$  معنی می‌دهد.

$$\dot{E}_{w,rev} = \dot{w}_{rev} - P_0 \frac{dV}{dt}$$

در حالت واقعی از  $\dot{E}_{w,rev}$  به مقدار بیشتر انرژی می‌گیریم و در نهایت رابطه حاصل به این صورت می‌شود:

$$\dot{E}_w = \dot{E}_{w,rev} - T_0 \dot{s}_{gen}$$

به این ترتیب می‌توان گفت:

$$\dot{E}_w = \frac{d}{dt} (E + P_0 V - T_0 S) + \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m} (h^o - T_0 S) + \sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S) - T_0 \dot{s}_{gen}$$

available work

در مجموع با مفهوم فیزیکی term حاصل این رابطه آشنا شویم:

$-\frac{d}{dt} (E + P_0 V - T_0 S)$ : accumulation and nonflow energy

$\sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i$ : Energy transfer by heat transfer

نکته: در دما مورد نظر ما ثابت است و هیچ گونه متقابل انرژی نداریم در حالتی که متقابل حرارت داریم. متقابل حرارتی ایجاد انرژی می‌کند که با محیط بیرون می‌رود (کمتر یا بیشتر)

$\sum_{in} (\dot{m}) (h^o - T_0 S)$ : Intake of flow energy

$\sum_{out} \dot{m} (h^o - T_0 S)$ : Release of flow energy

کتابخانه انرژی = انکسار الکتریکی

Subject:

Year:

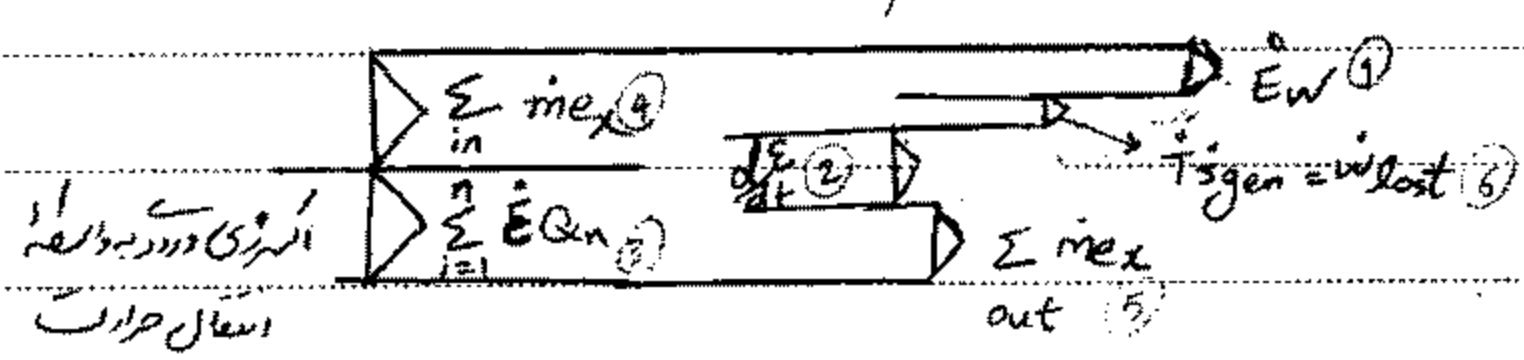
Month:

Date: ( )

در هر صورت منابع تغییر انرژی به این صورت توسط این term ها صورت میگیرد  
 که در یک فرآیند واقعی:  $\dot{w}_{lost} = (\dot{E}w)_{rev} - \dot{E}w$  و  $\dot{w}_{lost} = T_0 \dot{s}_{gen}$

محدود کننده دستاورد یعنی  $T_0 \dot{s}_{gen}$   
 به هر طریقی که امکان دارد تحت عنوان Entropy minimization یعنی کاهش  $\dot{s}_{gen}$  باعث ارتقای عملکرد می شود

با فرض اینکه این عبارت را می توانیم در این صورت داریم:



✓ هر چه سیستم محدود بود یعنی  $T_0 \dot{s}_{gen}$  با همان  $\dot{w}_{lost}$  کمتر است.

این رابطه را برای دستاورد های مختلف بررسی می کنیم:

یکی از این دستاورد ها چرخه های ترمودینامیکی است: cycle

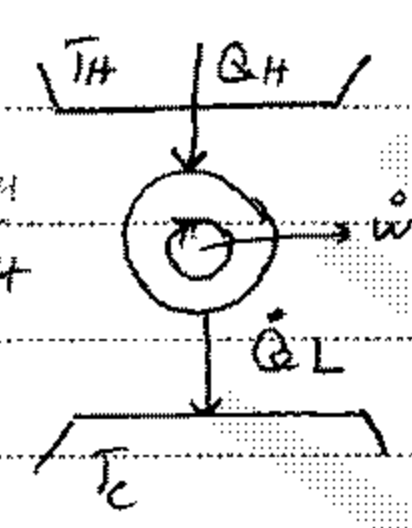
$$(\dot{E}w)_{rev} = \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) \dot{Q}_i = \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i$$

$$(\dot{E}Q) = \dot{Q} (1 - \frac{T_0}{T})$$

در مورد حالتی که فقط باید منبع تبادل حرارت کند:

حالت دوم حالتی که برای Heat engine:

$$w_{lost} = \dot{E}Q_H - \dot{E}w = \dot{Q}_H (1 - \frac{T_L}{T_H}) - w$$



$$s_{gen} = \frac{\dot{Q}_L}{T_L} - \frac{\dot{Q}_H}{T_H}$$

$$\eta = \frac{w_{net}}{\dot{Q}_H}$$

حال با نگاه جدید می توانیم از دیدگاه قانون دوم به این صورت تعریف کرد:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}w}{(\dot{E}w)_{rev}} = 1 - \frac{T_L s_{gen}}{\dot{E}w_{rev}}$$

در این دیدگاه (که بر مبنای قانون اول بود) کف آن 0 بود و سقف آن  $(1 - \frac{T_L}{T_H})$  بود پس در هیچ با حال

اما در دیدگاه جدید حاصل از قانون دوم کف آن 0 و سقف آن 1 است. این به نظریه اول در مورد دیدگاه فعلی نسبت به قبلی مرتبط دارد، چون در دیدگاه قبلی سقف دیدگاه شناور بود یعنی وابسته به

دماها انتخابی بود و این را انتخاب کردیم. جدید مقادیر مشخص و مشخص برای هدف و سقف آن در حدود دارد. این در انتخاب جزو باید یک مقدار در ارتباط هستند.

$$\eta_{II} = \frac{w}{Q_H} = \frac{w}{Q_H(1 - \frac{T_L}{T_H})} = \frac{\eta_I}{(1 - \frac{T_L}{T_H})}$$

$$\left\{ \eta_I = (1 - \frac{T_L}{T_H}) \eta_{II} \right\}$$

این رابطه را می توان تحلیل کرد:

اگر  $\eta_{II} = 0$  در این صورت  $\eta_I = 0$

اگر  $\eta_{II} = 1$  در این صورت  $\eta_I = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

خط را انتخاب حاصل از قانون دوم در این مناسب است و با max این پارامتر برای می دهد.

Non Flow process

$$\dot{E}_w = \dot{A}_2 - \dot{A}_1 + \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i - T_0 \dot{S}_{gen}$$

non flow availability :  $A = E - T_0 S + P_0 V$  ,  $a = e - T_0 s + P_0 v$

مقادیر برای هر ماده، جابجایی حرارت، data و چگالی، با این تقاطع مرجع تعیین (1 atm, 25°C) در نظر می گیرند:

$T_0 = 298 K$

$P_0 = 0.101325 MPa \rightarrow \dot{f} = a - a_0 = (e - e_0) - T_0 (s - s_0) + P_0 (v - v_0)$

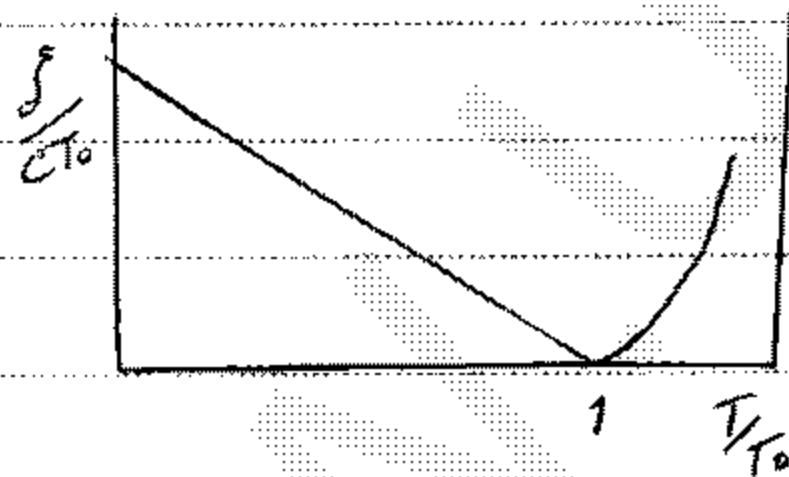
با توجه به این رابطه مقدار non flow energy مقادیر معین و معین خواهد بود:

$$E = A - A_0 = (E - E_0) - T_0 (S - S_0) + P_0 (V - V_0)$$

یک حالت خاص در نظر می گیریم:

in compressible  $T, p \rightarrow du = c_v dT$  ,  $dv = 0$  ,  $ds = \frac{c_v}{T} dT$

non flow exergy :  $\dot{f} = c_v T_0 \left( \frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right)$



پارامتر آن یک مقدار است. نکته مهم این است که اگر  $\frac{T}{T_0}$  کم تر از یک باشد یا بیشتر از یک باشد non flow availability دارد یعنی ماده مورد نظر در هر صورت انرژی دارد. بین دو واقع دارد ارزش است ولی انرژی کمتر یعنی ماده طلا بین ارزش است.

flow exergy

$$\dot{E}_w = \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i + \sum_{in} \dot{m} b - \sum_{out} \dot{m} b - T_0 \dot{S}_{gen}$$

b: flow availability ( $\frac{kJ}{kg}$ )

با بیان این مرجع:

B: flow availability  $\rightarrow E_x = B - B_0 = \hat{H} - \hat{H}_0 - T_0 (S - S_0)$  : flow exergy

Subject:

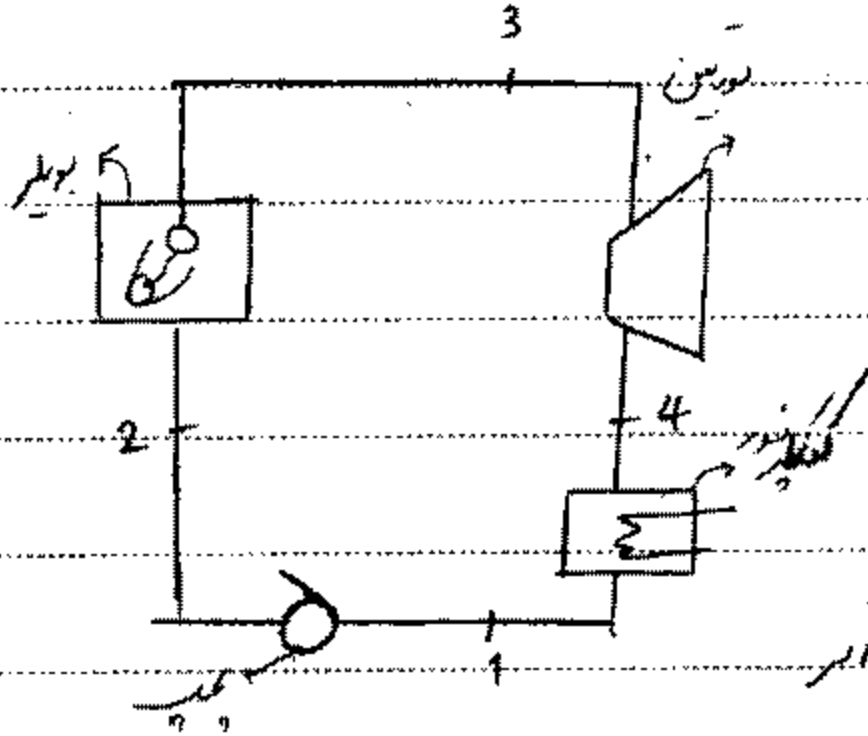
Year. Month. Date. ( )

$$e_x = b - b_0 = h - h_0 - T_0 (s - s_0) \quad \text{: flow exergy}$$

با قرار دادن در رابطه اول:

$$\dot{E}_w = \sum_{i=1}^n (\dot{E}Q)_i + \sum_{in} \dot{m} e_x - \sum_{out} \dot{m} e_x - T_0 \dot{S}_{gen}$$

حال این رابطه را در چند مورد خاص ساده کنیم:



نیروی درخت بخار:  $0 = \dot{E}Q_H + \dot{m} e_{x,2} - \dot{m} e_{x,3} - T_0 \dot{S}_{gen}$  برای بویلر

باید تا حد امکان  $T_0 \dot{S}_{gen}$  را کم کرد:

در مورد توربین: اگر ایده آل باشد  $\sum (\dot{E}Q)_i$  منفی است.

در مورد کمپرسور:  $\dot{E}Q$  داخل آن منفی است،  $\dot{E}Q$  هم منفی است، چون اگر

مقدارها علامت داشته باشند، طبق رابطه  $\dot{E}Q$  آن منفی می شود.

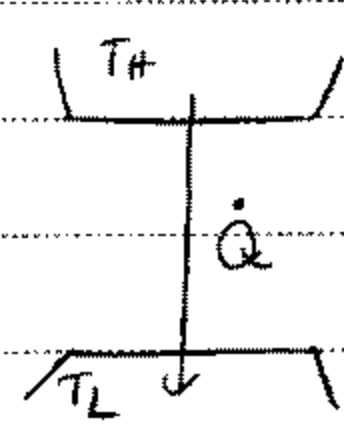
البته با امکان بندی کمپرسور امکان اولی  $\dot{E}Q$  منفی را در آن ها بعد از آن  $\dot{E}Q$  ناچیز دانسته است.

به این ترتیب رابطه بالا برای کمپرسور به این صورت در می آید:

$$0 = 0 + \dot{m} e_{x,4} - \dot{m} e_{x,1} - T_0 \dot{S}_{gen} \quad \text{و} \quad \dot{Q} = (h_4 - h_1)$$

$$\dot{E}_w = \dot{E}Q_H - \dot{w}_{lost}, \quad \dot{E}_w = \dot{Q}_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)$$

رابطه اول هم به این شکل است:  $\dot{E}_w = \dot{Q}_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)$



Heat transfer: هر دو حالت درجه اول (درجه اول)

جسین با  $T_H$  و  $T_L$  و جسمی با  $T_H$  داریم. هر دو خواص انتقال حرارت بین آن ها صورت میگیرد:

$$\dot{S}_{gen} = \frac{\dot{Q}}{T_L} - \frac{\dot{Q}}{T_H} = \frac{\dot{Q}}{T_L T_H} (T_H - T_L) > 0$$

هر قدر این دقت برشت باید  $\dot{S}_{gen}$  را کم کرد. حتی اگر جهت انتقال حرارت را عکس در نظر بگیریم، این رابطه هم چنان همان است.

\* heat transfer augmentation / Enhancement

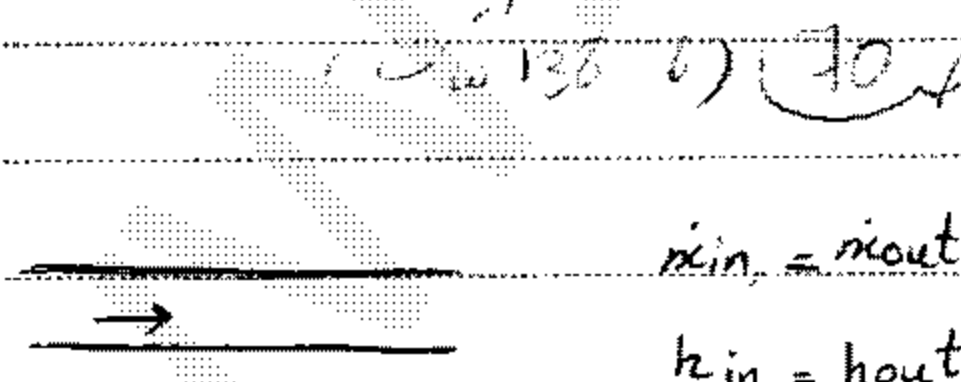
\*\* Thermal isolation

در این مسائل مورد بررسی در انتقال حرارت معمولاً این دو حالت برقرار داریم:

مثلاً در سبیل ها به دنبال تولید توربین ها منابع سرد داریم هستیم و یا

در عایق های حرارتی به دنبال کاهش انتقال حرارت و کم کردن  $\dot{Q}$  هستیم.

در هر دو حالت به دنبال entropy minimization هستیم.



$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$$

$$h_{in} = h_{out}$$

$$\dot{S}_{gen} = \dot{m} (s_{out} - s_{in}) > 0$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

(26)

$$ds = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp \rightarrow$$

$$ds = m \int_{out}^{in} \left( \frac{v}{T} \right) dp$$

$$\dot{s}_{gen} = m R \ln \frac{P_{in}}{P_{out}}, \Delta P \leq P_{in}$$

$$\dot{s}_{gen} = m R \frac{P_{out}}{P_{in}} \Delta P$$

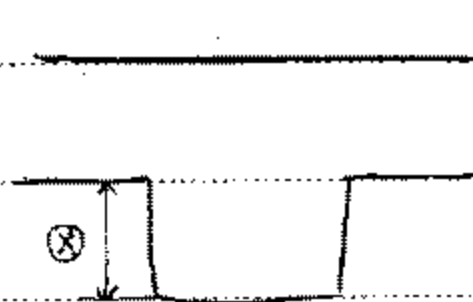
incompressible liquid

$$\dot{s}_{gen} = m \frac{v}{T_{in}} \Delta P, \Delta P \leq \frac{c}{v} T_{in}$$

حداکثر درجهت کاهش انتسار انجام شود در واقع در جهت

entropy minimization است. در واقع علاوه بر معادلات انرژی در قانون دوم، این معادله هم اضافه می شود.

\* جریان داخل cavity در نظر گرفته و باید رابطه را با قوانین انرژی و بیستیم حل کنیم. باید در حالت min بودن انرژی (میرین انرژی)



$T_{in} = T_{out}$   
 $T_{in} = T_{out}$

$$dh = T ds + v dp$$

جهت انرژی در حین تغییر دوباره پیدا می شود!

در این حالت در صورت لزوم رابطه خالص می شود.

General Thermodynamic Relation

از یک خاصیت و دیگری این خاصیت ساخته می شود و آن این است که خاصیت به صورت یک دینامیک کامل است:

$$Z = Z(x, y)$$

بسیار پیوسته در مورد خاصیت در جرم دارد:

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \rightarrow dZ = m dx + n dy$$

$$\left( \frac{\partial m}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_y$$

1. شرط دینامیک کامل: در جهت تمام بردار خاصیت را دارد در جهت تغییر خاصیت دارد یعنی

$$Z = Z(x, y)$$

Cycle Relation

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$Z = Z(x, y)$$

T U a

p h g

v s

ظرف خاصیت مستقل داریم: در خاصیت فرعی  $c_p$  در خاصیت فرعی  $c_v$

(این خاصیت بیشتر در مورد تابع همگونی و تابع بیسیم نسبت به جهت اولی و دومی خواهیم در مورد تقابل تحقیق کنیم. این تابع ساخته شده است)



Subject:

Year: Month: Date: ( )

اگر خواهم در مورد این رابطه ها مشتق گیری به صورت رابطه بالا بنویسم، بیخایت رابطه ریاضی بین این خاصیت ایجاب می شود که این دو رابطه هم در جهت هم باشند. به غیر از سه خاصیت اول، بقیه خواص غیر قابل اندازه گیری هستند و عملاً نتوانیم که به واسطه نوع اتم یا ماده و ... بتواند متنوع باشد و لذا باید برای اندازه گیری این خواص وجود ندارد.

لازم این ترتیب صرفاً این است که بتواند خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ربط داد.

Simple compressible systems:   
 1. ساده ترین حالت: در این حالت هم درجه حرارت و هم درجه حرارت   
 2. در این حالت هم درجه حرارت و هم درجه حرارت   
 3. به هر طریقی 4 رابطه کلی در مورد خواص داریم که استاندارد می شود:

$$du = Tds - pdv$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = Tds + vdp$$

$$A = U - TS \Rightarrow dA = -SdT - pdv$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = -SdT + vdp$$

این روابط از قوانین ترمودینامیک حاصل شده اند که به عنوان مثال:

در ضمن درست است که مقدار رابطه بالا با توجه به جهت مشتق گیری حاصل شده است ولی باید دقت داشت که تغییرات خواص در رابطه به فرآیند نیست و مقدارش بین دو نقطه معین است. (در ترمودینامیک تغییرات را به فرآیند وابسته می دانند)

حالت داریم:

$$U = U(S, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

این این دو ترمین هم می توانند در مشتق گیری در جهت آدنسون در رابطه باشند.

بر روی یک تک در رابطه بالایی توان در رابطه حاصل می شود و باید این صورت نوشت:

این روابط می تواند خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ربط دهد.

برای ایجاب این روابط از مربع BOM استفاده می شود:

در این مربع فقط می توان جای قطر ها را عوض کرد به شکل بالایی جدول معنی [P, S] [T, V]

بیخایت مشتق جزئی اضلاع مربعی نسبت به قطر برابر است.

مثلاً برای بدست آوردن رابطه گفته شده باید جای آدی را عوض کرد:

مگر در حالتی که خواص درجه حرارت و درجه حرارت:

به معنی ترتیب است.

به معنی تغییرات این روابط هم باید دقت کرد: مثلاً تغییرات حجم ناشی از تغییرات دریا یا تغییرات فشار است (در مورد حاداً خواص)

همه مواردت فشار کاهش حجم پیدا می کنند پس معنی استاندارد شد

Thermal expansion:  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Adiabatic compressibility:  $k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$

Isothermal compressibility:  $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

PAPCO

Subject:

Year:

Month:

Date:

27

$$dv = \alpha v dT - k_T v dp \rightarrow d \ln v = \alpha dT - k_T dp$$

با شرط دیفرانسیل کامل بین  $\alpha$  و  $k_T$  رابطه داریم:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial k_T}{\partial T}\right)_p$$

که توسط روابط  $c_p$  و  $c_v$ :

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad \text{و} \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

نوع دیگری هم می توان نوشت  $\rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$  همان طور که

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}^{c_v} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = T \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T \rightarrow$$

$$\overbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}^{c_p} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = T \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

که از طرفی داریم  $c_p > c_v$  در نتیجه  $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p > \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v$  یعنی شیب خطوط در حالت هم ثابت نسبت به حالت فشار ثابت بزرگ تر است.

باستفاده از روابط بدست آمده در دو ثابت:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T}\right)$$

$$\text{از روابط ماکسول:} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}\right)$$

در نتیجه توابع دیفرانسیل کامل باشد، ترتیب مشتق گیری اهمیتی ندارد، پس دو طرف رابطه بالا مساوی هستند:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

بر این ترتیب با داشتن رابطه بین  $p$  و  $T$  می توان تغییرات  $c_v$  را بدست آورد.

یعنی در واقع به حذف متغیر  $v$  در روابط ماکسول غیر قابل اندازه گیری به خواص قابل اندازه گیری بود، رسیدیم.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

همین رابطه در مورد فشار هم صحت دارد. همین روابط را می توان برای سایر خواص هم بدست آورد.

$$s = s(T, p) \rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

ابتدا به ترتیب  $term$  ها نامناسب را با  $term$  مناسب (در همان)

خواص قابل اندازه گیری وجود دارد. جایگزین کردن روش مناسب استفاده از روابط ماکسول در برج BOM است.

Subject:

Year:

Month:

Date:

( )

$$P, S \rightarrow U, S \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \rightarrow \text{جابجایی}$$

$$\left\{ ds = \frac{c_p dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dp \right\}$$

مسأله همین روش:

$$S = S(T, v) \rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv \rightarrow \text{روش بالا}$$

$$\left\{ ds = \frac{c_v dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \right\}$$

! وقت کنیم که طبق روابط برای مواد خالص است.

$$\left\{ ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v dv \right\}$$

برای بدست آوردن اختلاف بین  $c_p$  و  $c_v$ :

$$\text{مسأله قرار دادن روابط: } \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{c_p}{c_p - c_v} \right] dv + \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{c_p - c_v} dp = dT$$

از طرفی در صورتی  $T = T(v, p)$  در این صورت:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv \rightarrow \text{مسأله قرار دادن فریب}$$

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

از طرفی داریم:  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \rightarrow c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

این روابط را می توانیم از طریق قانون اول و دوم ترمودینامیک بدست آوریم.

در واقع می توان گفت که فقط در صورتی که  $c_p = c_v$  است.

! در مورد آب: در دما  $4^\circ\text{C}$ :  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0$  در نتیجه  $c_p = c_v$  در محدوده سرد Translation داریم.

X این به لحاظ ترمودینامیک آگاهی و از نظر ترمودینامیک چه اتفاقی می افتد که این حالت را در  $4^\circ\text{C}$  داریم PP

لازمین: چرا ما در جبر نداریم که با افزایش فشار فشار آن زیاد شود.

نتیجه:  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$  همیشه منفی است،  $T$  هم مثبت است پس  $(c_p - c_v)$  همیشه مثبت است پس  $c_p > c_v$  مگر شرایط خاصی که

در صورتی که  $c_p = c_v$  در صورتی که  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0$  یا  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$  یا  $T = 0$  است.

$$h = h(T, p) \rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

روابط دیگر:  $dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$  و  $dh = c_v dT + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T dv$

$$T ds = dh - v dp \rightarrow T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{ از تاسول}$$

$$\{ dh = c_p dT + [v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p] dp \}$$

رابطه ضابطه برای انرژی داخلی هم نوشته می شود:

$$\{ du = c_v dT + [T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p] dv \}$$

از این روابط می توان استفاده های کرده و پارامترها دیگر را هم بدست آورد:

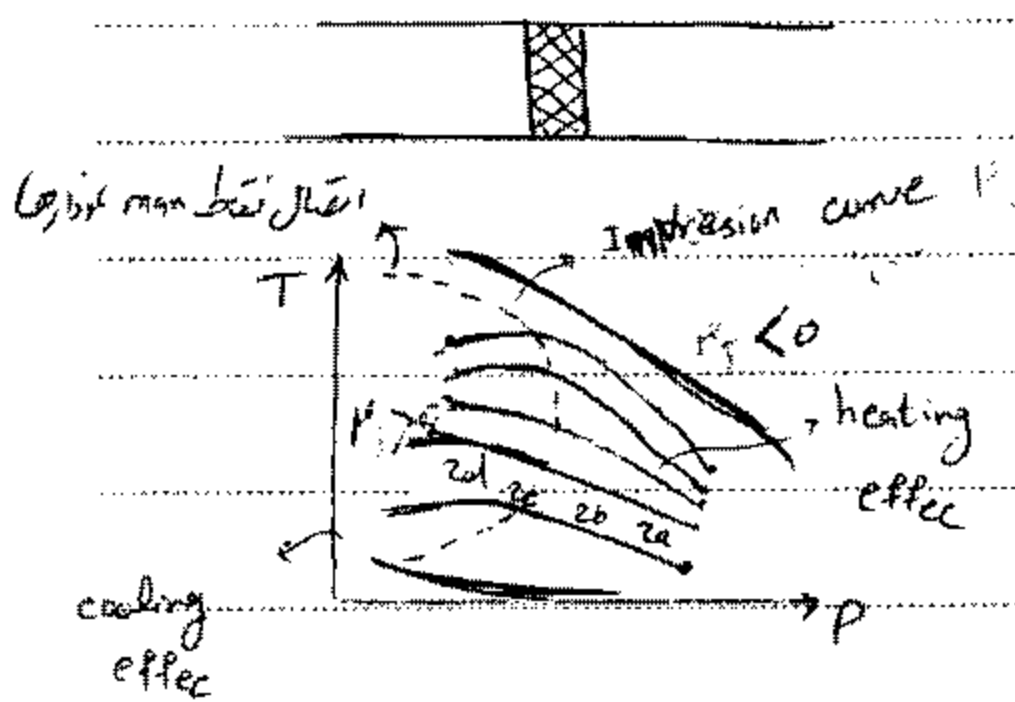
$$\rho_j = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \rightarrow dh = 0 \rightarrow$$

Joule Thomson coefficient  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{c_p} [T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v]$

$$\rho_j = \frac{1}{c_p} [T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v]$$

پارامتر جدول بالسون به پارامتر فرعی است:

که در خلاصه این پارامتر را بیشتر ببینیم:



عبور از ماده مایع از نقطه فشار زیاد را در جریان ایجاد می کند تا با نوشن مایع شدن اول:

$$h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2}$$

اگر فرآیند عبور از ماده را از داخل ترموستات در شرایط T-P نشان دهیم:

می توان نقطه بیابیم را که ماده از آن عبور کرده متغیر است، متغیر می توان در آنجا

در بعضی های متغیر است به هم مقابله در این صورت در هر نقطه راه صادر قابل اندازه گیری

است و می توان مسیر فرآیند را در دیاگرام T-P رسم کرد

1	2a	2b	2c	2d
	g			

به معنی حاصل از اتصال نقطه max مثل ها: Inversion curve

بر روی این منحنی  $\rho_j = 0$  است، قبل از آن  $\rho_j > 0$  است پس از آن  $\rho_j < 0$  است

یعنی قبل از آن cooling effect و پس از آن heating effect داریم

در فرض فرض یک ماده خاص در دو مدار تابع دما را رسم می کنیم: شرط انتقال این است  $g^\alpha = g^\beta$  (بعد از آن است در مورد)

گ.ا.
تابع

$$dg = -s dT + v dp \quad g^\alpha + dg^\alpha = g^\beta + dg^\beta \rightarrow g^\alpha = g^\beta \rightarrow$$

$$dg^\alpha = dg^\beta \rightarrow -s^\alpha dT + v^\alpha dp = -s^\beta dT + v^\beta dp \rightarrow (s^\beta - s^\alpha) dT = (v^\beta - v^\alpha) dp$$

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \rightarrow \left( \frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{sfg}{vfg}$$

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sat} = \frac{hfg}{Tvfg}$$

می توان نشان داد که:

$$\frac{hfg}{T} = \frac{sfg}{vfg}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$

$$\frac{hfg}{T} = \frac{hfg}{T}$$



لغتم که در صورت آوردن روابط مورد نیاز روش ها معدوم و محدود دارد. یکی از این روش ها جدول بریجمن است. این جدول روابط را در شکل مستقیم پاره اول مرتبه اول بصورت برده شد.

نیجه و نه و نه می تواند یکی از خواص 8 باشد:

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k}\right)_{x_j} = u \quad T \quad p \quad v \quad h \quad s \quad a \quad g$$

به این ترتیب تعداد کل مشتق ها می تواند 8 باشد:

$$\frac{8!}{8 \cdot 3} = 336 \quad \text{یا} \quad 8 \cdot 7 \cdot 6 = 336$$

حال اگر خواص تعداد کل روابط در این حالت را دارند، حساب کنیم:

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_k}\right)_{x_i} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\right)_{x_i}} \rightarrow \frac{1}{168}$$

$$168 \cdot 4 = 3.2 \cdot 10^7$$

که به طور کلی در این روابط به صورت  $( ) ( ) + ( ) ( ) = 0$  است.

این می بینیم که تعداد روابط محدود می تواند زیاد باشد و در این روابط معین شده، با استفاده از جدول Bridgeman با انتخاب متغیر انتخابی  $\alpha$ :

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k}\right)_{x_j} = \frac{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_i}\right)_{x_j}}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_j}\right)_{x_i}} = \frac{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_j}\right)_{x_i}}{\left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_i}\right)_{x_j}}$$

هدف اصلی Bridgeman table: روابط را محدود می تواند که خواص غیر قابل اندازه گیری را به خواص قابل اندازه گیری ارتباط دهد.

اگر خواص تعداد مشتقات پاره اول را در این حالت بدست آوریم:

	T	p	v	u	h	s	a	g
$(\partial p)_T$	$(\partial T)_p$							
$(\partial u)_T$	$(\partial v)_p$							
$(\partial h)_T$								
$(\partial s)_T$								
$(\partial a)_T$								
$(\partial g)_T$								
$(\partial v)_T$								

در مجموع 56 تا

اگر تعدادی مساوی دارد:

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial \alpha_k}\right)_{x_k} = - \left(\frac{\partial x_k}{\partial \alpha_j}\right)_{x_j}$$

$$(\partial \alpha_j)_{x_k} = - (\partial \alpha_k)_{x_j}$$

تعداد به هفت می رسد یعنی  $28 = \frac{56}{2}$

یعنی باید این روابط را اثبات کرد:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1}$$

است. رابطه بودای کتاب در اینم که:  
 رابطه بودای این رابطه را بدست آوریم!!

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3} = - \left(\frac{\partial x_3}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1}$$

رابطه بودای این رابطه به نوعی بدست آوریم که این رابطه بتواند برقرار باشد:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_3}$$

طبق جدول Bridgeman:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2}$$

طبق رابطه زیر برای متغیر  $x_1, x_2, x_3$ :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_2}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha_3}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_1}\right)_{x_2} = -1 \rightarrow$$

$$\left[\left(\frac{\partial x_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_2}\right)_{x_3}\right] \left[\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \alpha_3}\right)_{x_1}\right] \left[\left(\frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \alpha_1}\right)_{x_2}\right] = -1$$

اگر  $\alpha_2$  و  $\alpha_3$  را به گونه بدست آوریم که دو رابطه اول برقرار باشد در این صورت رابطه اشان برقرار است:

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial \alpha_2}\right)_{x_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial \alpha_3}\right)_{x_3}$$

یعنی این رابطه در تمام حالات برقرار است.

این جدول تعداد کل روابط را به 28 رساند. **Bridgeman table**: TABLE 2.1 پیوسته با جدول خواص غیر قابل اندازه گیری در سمت چپ این روابط است  $(\partial u)$  و  $(\partial v)$  و در سمت راست خواص قابل اندازه گیری آمده.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = ?$$

بالاستفاده از این جدول بدست آوریم در رابطه بسیار ساده است. مثلا:

مانند این رابطه زیر برای  $\rightarrow$   $\frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T - P$  از جدول **Bridgeman** و در جدول نوشت

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

$$du = cvdT + [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P] dv$$

اگر فرض کنیم از جدول جدولی استفاده کنیم که همین رابطه بسیار سخت بدست آمد.

ما نیز باید تأیید کرد **Bridgeman** بر اساس مرتبه اول است برای مشتقات پایه براب. بالاتر جدول و درش ها دیگری هم هست.

معادلات حالت: Equation of state

هر رابطه ای بین  $P, T, v$  به عنوان معادله حالت شناخته می شود:  $P = P(T, v)$   
 بدانش معادله حالت قادر هستیم که خواص ترمودینامیکی را بدست آوریم. جدول این خواص را در پیوسته اول مشاهده کنید.

Subject:

Year. Month. Date. ( )

معادلات زیر حاصل شده است ولی تعریف نشده و چون بر مبنای نظری حاصل شده اند به عنوان مثال برای حالت آروم معادله حالت برای ماده خالص بر مبنای ریاضی:

$$dA = -s dT - p dV \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

یعنی شرط آن این است که تابع همپوتنر (A) را داشته باشیم (از ترمودینامیک آداری)

تابع همپوتنر هم باید بر مبنای واقعیت باشد و در فصل قبلی ما برای گاز ایده آل بدست آوردیم که باید تمام انرژی پتانسیل واقعیت لحاظ شود در صورت آروم بودن A را به صورت تقص و واقعیت بدست آوردیم با استفاده از رابطه  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) = -p$  من بیان معادله حالت را بدست آوردیم.

این معادله استفاده از ترمودینامیک آروم است و در واقع در نقاط بحرانی معادله حالت را می توان

$$P = P(T, V) \quad \text{نساری}$$

$$V = V(T, P) \quad \text{حجمی}$$

در اینجا باید دقت داشت که معادله حالت به دو صورت است

معادله van der waals به صورت نساری است:  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

عاده حقیقی است، تعداد ذرات زیاد و لذا مسیر حرکت ذرات محدود می شود و در نتیجه حجم ذرات کمتر از حجم ظرف است و پس ضریب ثابت  $b$  را وارد کردیم.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

از طرف دیگر فرض کردیم که گاز حقیقی است به معنی این است که ذرات نیروی دافعه یا جاذبه نسبت به فاصله ذرات در حد دارد در واقع یکبار بدون لحاظ نیرو در نظر گرفتیم و یکبار با لحاظ نیرو در نظر گرفتیم این نیروها به همین تقسیم کردیم

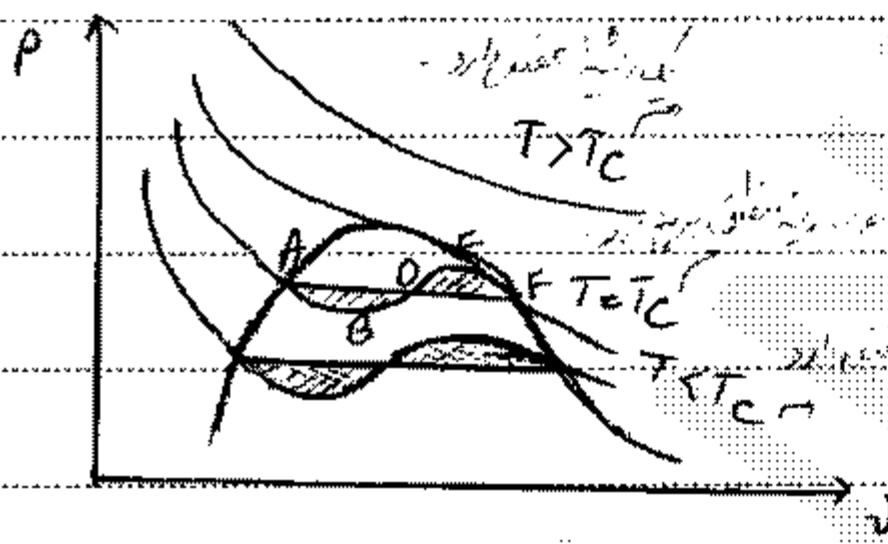
$$RT = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

صورت هم این معادله در برخی حالات جواب دهنی می دهد این معادله را می توان به صورت زیر نوشت:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

با رسم این معادله در نمودار  $p-V$  می توان نشان داد:



در جا یابین تراز  $C$ ، انعطاف می رود که خط فشار ثابت ایجاد می شود ولی

معادله این را نشان نمی دهد. می توانیم خودمان این خط فشار ثابت را رسم کنیم.

با در نظر گرفتن نقاط  $A, B, C, D, E, F$  داریم:  $g_A = g_F$

بین  $A$  تا  $F$  ناحیه اشباع داریم که با فرض تقابل ترمودینامیک باید  $g_A = g_F$  باشد.

$$dg = -s dT + v dp$$

$$dg = v dp$$

$$\int_A^F dg = \int_A^F v dp \rightarrow g_F - g_A = \int_A^F v dp = 0$$

مساحت تحت های هاستوردهنده باید برابر باشد که در ناحیه اشباع قرار دارند و با در نظر گرفتن اشباع حاصل می شود.

می توان ضریب  $a$  و  $b$  را با استفاده از آزمایش بدست آورد. ولی طلا با استفاده از روابط ترمودینامیک می توان  $a$  و  $b$  را بدست آورد.

Subject:

Year:

Month:

Date:

(30)

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

در نقطه عطف منحنی:

از رابطه اول  $\rightarrow \frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$

از رابطه دوم  $\rightarrow \frac{-2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c-b} - \frac{a}{v_c^2}$$

یعنی باید دستگاه معادلات حاصل فرسود:  $\frac{1}{v_c-b} - \frac{1}{v_c^2} = \frac{1}{v_c^3} - \frac{1}{v_c^4}$  به عنوان نقطه بحرانی:

$$\begin{cases} a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = \frac{RT_c}{8 P_c} \end{cases}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad v_c = 3b$$

لا با ترتیب معادله واندرالس و  $Pv = ZRT$  و با در نظر گرفتن ضرایب  $a, b, c$  حاصل:

$$Z^3 - \left(\frac{P_r}{8T_r} + 1\right)Z^2 + \left(\frac{27P_r}{64T_r^2}\right)Z - \frac{27P_r^2}{512T_r^3} = 0 \quad \text{Van der Waals corresponding state}$$

به این ترتیب  $Z$  می تواند یک حالت بحرانی بر خود بخورد، چون

همچنین پارامتری که وابسته به نوع ماده باشد، وجود ندارد. به این حالت بحرانی دارد، البته در وقت بنیم:  $T_r = \frac{T}{T_c}$  و  $P_r = \frac{P}{P_c}$  این معادله واندرالس می تواند به این شکل نیز نوشته شود. معادله بحرانی بر حسب  $T_r$  و  $P_r$  می تواند وجود داشته باشد.

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$$

می دانیم که  $Z_c$  (یا ضرایب) معادله  $P_c$  و  $T_c$  و  $v_c$  بر حسب  $a$  و  $b$  می توان دید:

$$Z_c = \frac{3}{8}$$

یعنی به صورت ثابت است که  $Z_c = \frac{3}{8}$  می تواند به صورت ثابت در نظر گرفته شود.

لایپ از واندرالس روابط ضرایب حاصل شده به عنوان مثال معادله  $R.lich kwong$ :

$$P = \frac{\bar{R}T}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{\frac{1}{2}}}$$

از توجه فرمایید بدست آمده

این ضرایب از معادلات  $Beti Bridgeman$  است که جدول مربوط به آب را داده است.

این ضرایب از معادلات  $Virial$  است که این امکان را می دهد که term ها مرتباً از  $1/v^2$  برآید: بر حسب شکل

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots\right)$$

بر حسب رتبه می توان هر چند جمله از این رابطه را استفاده کرد.

ضرایب  $A, B, C, D$  در این رابطه بستگی به خواص ماده دارد (در واقع وابسته به دماست)

به عنوان مثال برای گاز ایده آل:

$$A = RT \rightarrow \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

این رابطه را می توان بر حسب حجم هم بیان کرد:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

می توان نشان داد که ضرایب  $A, B, C, D$  با  $A', B', C', D'$  در رابطه است:

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$pV = RT \left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v^2}$$

در واقع معادله واندرالس هم به نوعی از همین رابطه بدست می آید:

$$dh = cpdT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

$$v = v(T, p)$$

این معادله یک معادله حالت همی می خواند که بتواند با معادله حالت  $dh$  را با هم برابر کند.

$$d(pv) = pdv + vdp$$

$$\left[\int_{p_0}^p v dp\right]_T = (pv - p_0 v_0) - \left[\int_{v_0}^v p dv\right]_T$$

همه طرفه مورد نظر در  $p_0$  و در  $T$

این معادله حالت همی داریم

این معادله حالت همی را می توانیم به این شکل بنویسیم

$P, T, v$  (cyclic relation)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp = - \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

$$h - h_0 = \left[\int_{T_0}^T cpdT\right]_{p_0} + (pv - p_0 v_0) - \left\{ \int_{v_0}^v \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dv \right\}_T$$

Generalized charts.

در مورد نمودارهای عمومی به ترمودینامیک، از بیان رابطه واندرالس شروع کنید:

$$pV = ZRT$$

$$Z^3 - \left(\frac{Pr}{8Tr}\right) Z^2 + \left(\frac{27Pr}{64 Tr^2}\right) Z - \frac{27Pr^2}{512 Tr^3} = 0$$

$$Z = Z(Tr, Pr), \quad Z_c = \frac{3}{8}$$

قاعده واندرالس

wander waals corresponding state

$$Z = Z(Tr, Pr, Z_c)$$

لذا به ترمودینامیک هر ماده ای یک بیایتم  $Z$  مربوط به خودش را دارد و این از این رابطه  $pV = ZRT$  و از این می آید. (چون در این صورت بجهت آنکه به سادگی تر مورد نیاز می آید تا آنکه به دنبال حالت  $Z$  باشیم) ولی دیده شد که  $Z_c$  برای مختلف حدود 0.2 تا 0.3 است و بسیار نزدیک به یکدیگر است، لذا بیایتم های عمومی برای چند مقدار حدود  $Z_c$  تهیه شده است. ماهر فاندای که دانسته باشیم،  $Z_c$  مربوط به آن رابطه



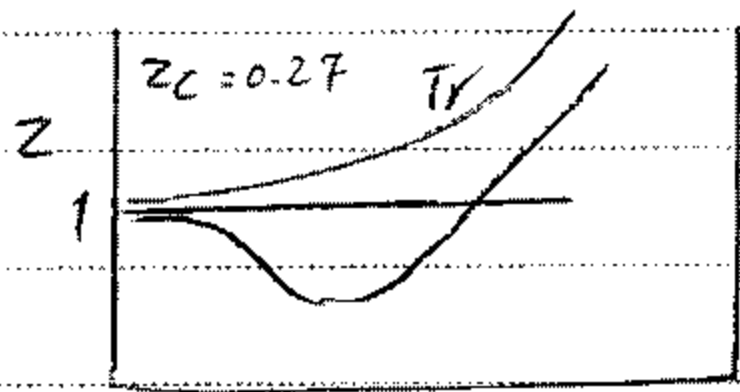
Subject:

Year:

Month:

Date: / / 31

گروه دوم بنشینید به  $z_c$  کدام مقدار عمومی نزدیک تر است و بعد از آن مقدار استفاده کنیم:



$$z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} P_r$$

لا روش دیگر (برحالی استفاده از دیتای عمومی) روش زیر است که روش از دیتای عمومی ضعیف تر است:  
 Pitzer curl method

$$z = z^0(T_r, P_r) + \omega z^1(T_r, P_r)$$

$\omega$ : acentric factor

حالا با استفاده از رابطه فوق می توان برای  $z$  را

$$(h^* - h)_{Tr} = \left[ R T_r^2 \int_0^{P_r} \left( \frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d \ln(P_r) \right]_{Tr}$$

انحراف انتالی یک گاز ضعیف در دمای آدنسار  $P_r$  میسر نیست به گاز ایده آل در همان شرایط:

انحراف انتروپی از انتروپی گاز ایده آل

بر همین صورت برای انتروپی:

$$(s^*_p - s_p)_{Tr} = - \left[ R \int_0^{P_r} (1 - z) d \ln P_r \right]_{Tr} + \left( \frac{h^* - h}{T_r T_c} \right)_{Tr}$$

✓ شرایط نزدیک مداره حالت باید داشته باشد:

معادله حالت ← معادله ای که  $P$  و  $T$  را

معادله داندراالس اغلب شرایط را به نفع ظاهر شد پیش بینی می کند (البته یعنی از شرایط را هم نمی توان ارضاء کرد)

1)  $\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{Pv}{RT} \right) = 1$  at any temperature

2)  $\lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{Pv}{RT} \right) = 1$  at any pressure

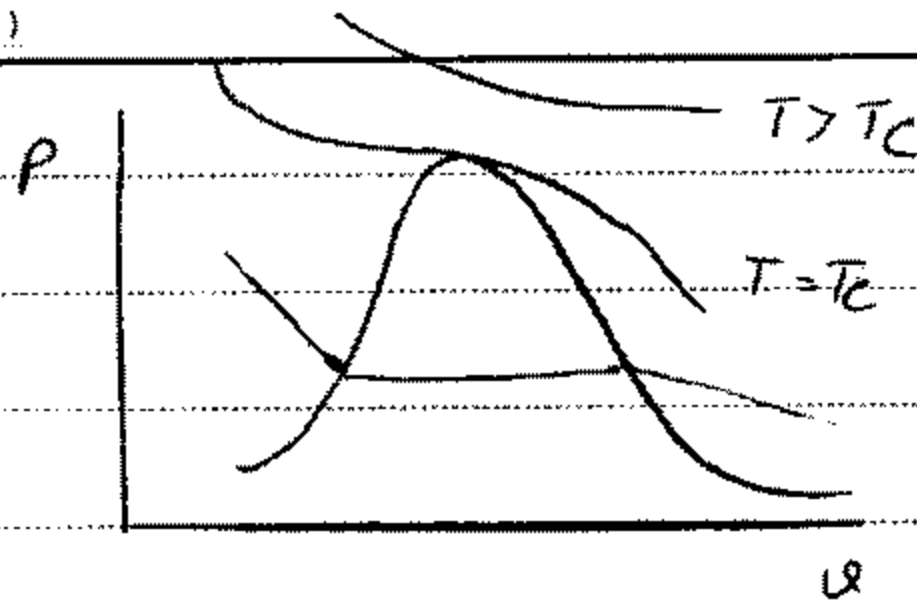
$T \rightarrow \infty$  یعنی  $T$  نسبت به  $T_c$  ضعیف تر است.

Subject:

Year. Month. Date. ( )

4)  $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T_c} = 0$

$(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T_c} = 0$



5)  $(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_{V=V_c} = 0$  رجوع شود به ریاضیات p-T پیوست

$(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V = 0$  as  $p \rightarrow 0$

$(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V = 0$  as  $p \rightarrow \infty$

6)  $\lim_{p \rightarrow 0} (\frac{\partial Z}{\partial p})_T = 0$  این نقطه Boyle Tem و مانند ثابت و حدود 2.5 برابر است

رجوع شود به ریاضیات z-pr پیوست

7)  $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = 0$  : Fold back Temp.

یعنی وقتی به  $p \rightarrow 0$  ، ثابت فشار z-pr با افزایش  $T_r$  از ثابت منفرجه می شود و بالا می رود تا به  $T_r$  مربوط به Fold back Temp (  $T_r \approx 5$  ) برسد. پس بعد از آن دوباره ثابت کم شده و به سمت ثابت خف  $z=1$  میل می کنند. (در فشار  $p \rightarrow 0$ )

8) معادله حالت باستی برآورد Inversion curve را پس بیند

(  $A = const$  مربوط به فریب مدل یاسون )

$\mu_g = \frac{1}{c_p} [ T(\frac{\partial V}{\partial T})_p - V ] = \frac{RT^2}{Pc_p} (\frac{\partial Z}{\partial T})_p = 0$

$T(\frac{\partial V}{\partial T})_p - V = 0$  یا  $(\frac{\partial Z}{\partial T})_p = 0 \Rightarrow T_{inversion} = \checkmark$

می توان برض از شرایط را به طریق ریاضی در معادله حالتی در خواصیم پیوستار بدسیم ، و در نیمه اول باستی توجه کنیم

که بعد از نیمه فریب بدست آمدند ، باید این فریب بتواند نیمه شرایط را هم ارضا کند

تأثیر simple system pure substance را بررسی نمودیم و حال به بررسی:

simple system multicomponent system

همه پردازیم، هم چنان سیستم ساده را به عنوان پیش فرض داریم، سیستم ساده یعنی سیستمی که به عاری از نیروها خارجی باشد

برداشت‌های شیمیایی بر روی بزرگ → variable composition

برای سیستمی خاصیت شد انرژی داخلی برای constant composition داریم:  $U = U(S, V)$

ولی برای variable composition داریم:  $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r)$

خواص تابع توزیع مولی اجزای ترکیب نیز خواص بود.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

برای حالت خاص

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV \\ dU = T ds - p dV \end{cases}$$

پتانسیل شیمیایی

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} = -p \end{cases} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)}$$

mass transfer driving force بین پتانسیل شیمیایی است.

$$dU = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)}$$

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dH = T ds + V dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

تعریف جدید برای پتانسیل شیمیایی بدین صورت است:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j (j \neq i)}$$

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dG = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

$$A = A(T, v, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dA = -s dT - p dv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

الفون برای یک مورد نشان می دهیم که تعاریف پتانسیل شیمیایی ارائه شده در فوق، هم با هم معادلند

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$G = H - Ts \Rightarrow dG = d(U + pV - Ts) \Rightarrow$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + p dV + V dp - T ds - s dT$$

$$dG = dH - p dV - V dp + T ds - s dT = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + p dV - V dp - T ds - s dT$$

$$dU + d(pV - Ts) = T ds - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + d(pV - Ts)$$

$$\underbrace{d(U + pV - Ts)}_H$$

$$= v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

$$dG = v dp - s dT + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

به همین ترتیب میتوان نشان داد که تعاریف دیگر  $\mu_i$  هم با این تعریف معادلند.

< صفحه 33 وجود ندارد !! >

Subject:

Year:

Month:

Date:

34

در رابطه بدست آمده در جلسه قبل بر این مورد توافق بود

$$1) dU = Tds - pdv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j (j \neq i)}$$

$$2) dH = Tds + vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s, p, n_j (j \neq i)}$$

$$3) dA = -sdT - pdv + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

$$4) dG = -sdT + vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

• در سمت راست که  $\mu_i$  به ظاهر 4 تعریف دارد ولی حقیقتش در واقع یک تعریف است و میتوان از هر کدام به دیگری رسید

• در صورتی که شرط دینامیک کامل باشد این روابط بنویسیم تعداد زیادی رابطه حاصل میشود که همه روابط با اصول است چون

که همه تعداد زیادی رابطه است در این تعدادی از آن ها مطرح میشود:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n} = -\left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad \text{از رابطه 4 داریم:}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right)_{T, p, n_j (j \neq k)} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \rightarrow \text{خود متجانس تعداد زیاد رابطه است} \quad \text{از رابطه 3 داریم:}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{v, n} = -\left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial v}\right)_{T, n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_k}\right)_{T, v, n_j (j \neq k)} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \mu_i}\right)_{T, v, n_j (j \neq i)} \quad \text{! هدف نهایی بدست آمدن فرمول غیر قابل اندازه گیری است تا به چند چیزی}$$

تغییر ابعاد متغیرها

در صورتی که بعضی از متغیرهای توانی نخواهد همزن باشد:

$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \dots, \lambda z_r) = \lambda^m f(z_1, z_2, \dots, z_r) \quad \text{همزن بودن:}$$

$$m f(z_1, z_2, \dots, z_r) = \sum_i z_i \left(\frac{\partial f}{\partial z_i}\right)_{z_j (j \neq i)} = \sum_i z_i \left(\frac{\partial f}{\partial z_i}\right)_{z_j (j \neq i)} \quad \text{در این صورت:}$$

این همزن است  $\rightarrow$  مثلا اگر  $\mu_i$  با  $\mu_k$  در فرمول  $U$  برابر بود  $\rightarrow$  این همزن است  $\rightarrow$  این همزن است  $\rightarrow$  این همزن است

$$U = U(s, v, n) \rightarrow \text{این همزن است} \quad \text{این همزن است}$$

$$(1) U = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{v, n} s + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{s, n} v + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j (j \neq i)} n_i \rightarrow$$

$$U = Ts - pv + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$



Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

$$G = U + pV - TS$$

در این رابطه

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i$$

در این رابطه از هم کم و بیش

$$sdT - vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0$$

Gibbs Duhem equation

در این رابطه از هم کم و بیش

$$T, p = cte \rightarrow \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0$$

در این رابطه از هم کم و بیش

$$\sum_i x_i = 1, \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^r n_i}$$

در این رابطه از هم کم و بیش

$$du = Tds - pdv + \sum_{i=2}^r \mu_i dx_i$$

در این رابطه از هم کم و بیش

$$x_1 + x_2 = 1, \quad du = Tds - pdv + \sum_{i=2}^r \mu_i dx_i = Tds - pdv + \mu_2 dx_2$$

در این رابطه از هم کم و بیش

$$du = Tds - pdv + \mu_2 dx_2, \quad dx_1 = -dx_2$$

$$du = Tds - pdv + (\mu_2 - \mu_1) dx_2$$

در این رابطه از هم کم و بیش

$$sdT - vdp + \sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0$$

(extensive)  $\mu, A, G, H$  خاصیت زیر است:

در این رابطه از هم کم و بیش

partial molar property

در این رابطه از هم کم و بیش

$$y = y(T, p, n) \rightarrow dy = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_{T, n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial y}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$\left\{ dy_{T, p} = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i \right\}$$

$$dy_{T, p} = y d\lambda, \quad dn_i = n_i d\lambda$$

$$y d\lambda = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i n_i d\lambda \rightarrow y = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i n_i$$

از این رابطه برایت آورده خواص ترمودینامیک استفاده می شود.

$$dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\bar{y}_i$$

در صورتی که این رابطه در شرایط یکپارچه باشد،  
 حال اگر این رابطه را  $dx_{j,p} = \sum_{i=1}^r \bar{x}_i dn_i$  مقابله کنیم می بینیم که  $\sum_{i=1}^r n_i d\bar{y}_i = 0$  است.

$$\left\{ \sum_{i=1}^r n_i \left( \frac{\partial \bar{y}_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j (j \neq k)} = 0 \right\}$$

در این صورت می توان اجزای مورد نیاز را نوشت.

این روابط را می توان بر حسب mole fraction هم نوشت.

$$\bar{y} = \frac{Y}{\sum_{i=1}^r n_i} = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i x_i \rightarrow d\bar{y} = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dx_i$$

$\bar{y} = \bar{y}(T,P,n)$  ،  $\bar{y} = \frac{Y}{\sum_{i=1}^r n_i} = \frac{\sum_{i=1}^r \bar{y}_i n_i}{\sum_{i=1}^r n_i}$

$$\sum_{i=1}^r x_i d\bar{y}_i = 0$$

$$d\bar{y} = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dx_i$$

$$\sum_{i=1}^r x_i d\bar{y}_i = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dx_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r x_i \left( \frac{\partial \bar{y}_i}{\partial x_k} \right)_{T,P} = 0$$

حال می خواهیم به جای  $\bar{y}_i$  خاصیت مناسب قرار دهیم.

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)}$$

که در نهایت می توانیم به این نتیجه برسیم.

$$\bar{G}_i = \mu_i$$

$$(4) \rightarrow \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)}$$

قبل از آنکه برآیند برایت آورده بود ولی در اینجا برآیند خاصیت

extensive می توان این رابطه را نوشت

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left( \frac{\partial s}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_j (j \neq i)} = -\bar{s}_i \rightarrow \bar{s}_i = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (j \neq i)} = \bar{v}_i \rightarrow \bar{v}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n}$$

در نهایت:  $\mu_i = \mu(T,P,n_1,n_2,\dots,n_r)$  در این صورت:

$$d\mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j (j \neq k)} dn_k$$

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dP + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right)_{P,T} dn_k$$

این می توان به جای تمام خواص extensive ،  $\mu$  را قرار داد!

$$d\bar{G}_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dP \rightarrow dG = -s dT + v dP$$

برای حالت ثابت:

$$G = H - TS$$

Subject:

Year:      Month:      Date:      ( )

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j (j \neq i)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \rightarrow$$

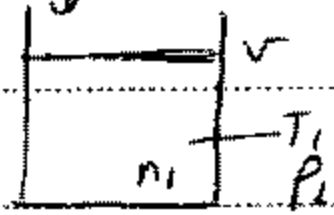
این خاصیت‌ها خواص extensive توسط PMP امکان پذیر است.  $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$

(3)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \xrightarrow{\text{مشارک آن}} \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i - T \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T}\right)_P$$

حال شکل این را به partial molar property می‌نویسند و باید بدانیم که

(2)



فرض کنید که ظرف داریم که مولفه 1 در آن قرار دارد: T و P و V

ظرف در حالت تعادل هم در دما قابل جدا شدن است:

یعنی ماده (2) را به ظرف اضافه کنیم چه می‌شود؟ (بین اعداد 2 درشت نداریم)

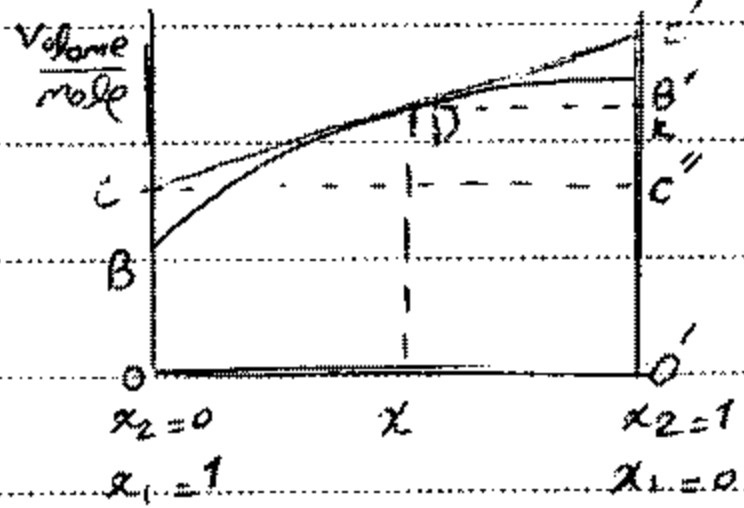
بسیار از خواص غیر قابل اندازه‌گیری هستند مانند G و A و H

$$V = V(n_2)$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P, T, n_1} \rightarrow V = \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i n_i$$

این با شناخت PMP در تعادل هم را مستقیماً بدست می‌دهد. سایر خواص کلیه بر مبنای این می‌توانند بدست آیند.

در PMP



$$\text{length}(OC) = \bar{V}_1$$

$$\text{length}(OC') = \bar{V}_2$$

همه بر مبنای خواص (2)

$$\text{length}(OD) = V$$

$$\text{length}(OB) = V_1^0$$

$$\text{length}(OB') = V_2^0$$

در هم:

از داده‌ها فقط استفاده می‌کنیم:

$$y = \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i x_i \rightarrow V = (1-x_2)\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_2}\right)_{T, P} = 0 \xrightarrow{\text{مشتق می‌گیریم}} (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}\right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}\right)_{T, P} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T, P} = -\bar{V}_1 + (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2}\right)_{T, P} + \bar{V}_2 + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2}\right)_{T, P} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T, P} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (4)$$

$$\bar{V}_1 = V - x_2 \left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T, P}$$

$$\bar{V}_2 = V + (1-x_2) \left(\frac{\partial V}{\partial x_2}\right)_{T, P}$$

PAPCO

Subject:

Year:

Month:

Date:

(36)

در رابطه با هر معادله مسئله را از نظر قیاسی در رسم:

$$\bar{v}_2 = OX + XO' \frac{CC''}{CC'} \rightarrow \frac{C'K}{CC''} = \frac{XO'}{CC''} \rightarrow \text{جایگزینی}$$

$$\bar{v}_2 = OX + C'K = C'O' \rightarrow \text{length } (O'C') = \bar{v}_2$$

تا به حال روابط را بر سیستم جذبی بدست آورده ایم.

در صورتی که ترسبات فائیت باشد، اگر چه خواص معمول، خاص PMP را قرار دهیم، روابط حسب نیازها ثابت بدست می آید.

(در بدست آوردن خواص extensive م. م. م. از  $\sum_{i=1}^n n_i = 1$  استفاده کرد)

درست است که در روابط بدست آمد اما باز هم خواص را مستقیماً بدست آورده چون از طریق آزمایش ضعیفی از PMP ها را می توان بدست آورد.

حال می خواهیم رابطه دیگر برای سیستم این خواص داشته باشیم:

ابتدا باید روابط کاربردی را بدست آوریم:

سیستم خواص در نظر می گیریم، می خواهیم با ضمیمه با ضمیمه Fugacity داشته باشیم:

$$dg = -s dT + v dp \quad \xrightarrow{\text{در دما ثابت}} \quad dg = v dp \quad \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} \quad dg_T = \int v dp = RT \ln(P) \quad \text{برای بدست آوردن}$$

قبلاً گفتیم که اساساً داشتن یک رابطه بین رابطه گاز ایده آل، برای یک گاز واقعی چه مفید است، درستی در ترسوبات بدست داریم:

اگر ما فشار و دما گاز حقیقی بخوانیم، روابط را استاندارد کنیم، معنی آن همان بدست خواهد بود.

ولی اگر بتوانیم فشاری برای گاز حقیقی تعریف کنیم که بتواند آن را در رابطه گاز ایده آل همان تجربه را بدهد (مجموع گاز واقعی را بدهد)

می توان از رابطه بالا استفاده کرد، یعنی در این رابطه که در آنجا تعریف کردیم، همان تجربه را بدهد (مجموع گاز واقعی را بدهد)

بر این فشار می گویند fugacity. یعنی هر چه برای بدست آوردن آن اندازه های دیگر را بدهد.

$$dg_T = RT \ln(f)$$

برای بدست آوردن آن:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad \text{استرال تری از رابطه } dg_T \text{ بدست می آید} \quad g = g^* + RT \ln \left( \frac{f}{P^*} \right) \quad \text{(معادله 1-10)$$

$$\frac{G}{n} = g = h \rightarrow h = h^* + RT \ln \left( \frac{f}{P^*} \right)$$

$$g - g^* = RT \ln \frac{f}{P^*} = \left[ \int_{P^*}^P v dp \right]_T \quad \text{or} \quad RT \ln f = RT \ln P^* + \left[ \int_{P^*}^P v dp \right]_T$$

$$RT \ln P = RT \ln P^* + \left[ \int_{P^*}^P v dp \right]_T \quad \text{با فرض این رابطه برای گاز ایده آل}$$

$$RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \frac{P^*}{P} + \left[ \int_{P^*}^P \left( v - \frac{RT}{P} \right) dp \right]_T$$

$$\lim_{P^* \rightarrow 0} \frac{P^*}{P} = 1 \quad \text{و جایگزینی } dp = \frac{dP_r}{P_r} \text{ و } PV = ZRT \text{ و با دانستن خواص بدست می آید}$$

با در نظر گرفتن ترسبات:

Subject:

Year: Month: Date: ( )

$$\left( \ln \frac{P}{P_T} \right) = \left[ \int_0^P (z-1) d \ln P_T \right]$$

این مرتبه می‌توانیم چیزی برای fugacity بدست آوریم (دقیقاً می‌توانیم حساب کرد  $P_r$  است)  
ولی این می‌توانیم از این زیادتر بدانیم که حالت خاص حالتی است چون  $z$  از 1 زیادتر است  $P^0 = zRT$  بدست می‌آید ولی خواهیم دید  
کاربرد اصلی fugacity برای سیستم‌های چند جزئی است:

multi component

در این مرتبه از این حالت خاص در این سیستم برقرار است فقط باید از  $PMP$  استفاده کرد:

$$dG_i = dK_i = RT d \ln (P_i)$$

چون  $\lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P_i}{P_i} = 1$  در وقت  $P_i \rightarrow 0$  وقت  $P_i \rightarrow 0$

یعنی در حالت استاندارد استفاده شود، این برقرار است  $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^* + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^*} \right) \text{ or } \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^*} \right)$$

در وقت  $P_i \rightarrow 0$  حالت استاندارد در فشار  $P^*$  در دمای  $T$  (چون  $P^*$  ثابت است)  $\bar{G}_i^*$  و  $\mu_i^*$

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = \left[ \int_{P^*}^P \bar{v}_i dp \right]$$

$$\lim_{P^* \rightarrow 0} \frac{P_i^*}{x_i P^*} = \frac{P_i^*}{P^*} = 1 \quad (P^* \text{ فشار مرجع است})$$

$$\ln P_i = \ln (x_i P) + \int_0^P \left[ \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dp$$

به این ترتیب رابطه  $\bar{G}_i$  بدست می‌آید که با توجه به  $PMP$  در این حالت  $\bar{G}_i$  را بدست آوریم، به همین صورت برای سایر خواص هم  
در این رابطه بر حسب fugacity بدست آوریم:

$$d\bar{G}_i = dK_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp$$

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial K_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i \quad \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \bar{G}_i^*}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{f_i}{f_i^*} + RT \left[ \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$d\bar{G}_i = dK_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp \rightarrow \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i$$

$$R \ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{\bar{G}_i}{T} - \frac{\bar{G}_i^*}{T}$$

PAPCO



Subject:

Year:

Month:

Date:

(3\*)

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\bar{S}_i^* - \bar{S}_i = \frac{\bar{G}_i}{T} - \frac{\bar{G}_i^*}{T} + RT \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P$$

با توجه به رابطه گیبس و رانگم در

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

در این صورت:

$$\left\{ \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2} \right\} \text{ این رابطه دیتا بین رانگم و رانگم}$$

غلطه بودن پراپرتی ایدئال فرض از residual partial molar properties است و باید مثل این محاسبه را بیان کنیم.

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} - \bar{V}_i$$

به عنوان مثال: برای گاز متان در فشارهای مختلف  $r_{PMP}$  داریم:

P (psia)	$\bar{V}_{CH_4}$		
0	0.8	$\ln \frac{f_{CH_4}}{x_{CH_4} P} = \left[ \int_0^P \left( \frac{\bar{V}_{CH_4}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dp \right]_T$	
200	0.752		
400	0.700	$= - \int_0^P \left( \frac{\bar{V}_{CH_4}}{RT} \right) dp$	
600	0.651		
800	0.612	$\ln \left( \frac{f_{CH_4}}{x_{CH_4} P} \right) = 0.159$	
1000	0.582		
1250	0.557	$f_{CH_4} = 0.853 * 0.7 * 1500 \rightarrow$	$P = x_{CH_4} P$
1500	0.535	$f_{CH_4} = 896 \text{ psia}$	$= 0.7 * 1500 = 1050 \text{ psia}$

در واقع چون یک real mixture است فشاری برابر  $896 \text{ psia}$  دارد و در صورت ایدئال بودن  $P = 1050 \text{ psia}$  بود.

تغییم اگر بتوانیم Fugacity ضریب را بدست آوریم رانگم با داشتن آن PMP بدست می آید. پس با ترمادینامیک در رابطه  $\ln f_i = \ln(x_i P) + \left\{ \int_0^P \left[ \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dp \right\}_T$

این از روش هادین است که محلول را ایده آل در نظر بگیریم (در صورتیکه بسیار از محلول جدا و توان ایده آل در نظر گرفت) محلول ایده آل بودن ساده را برای P می رهود:  $f_i = x_i P_i^0$  ملاحظه خاص  $\rightarrow$   $\ln f_i = \ln(x_i P) + \left\{ \int_0^P \left[ \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dp \right\}_T$  متلا داشته ایم:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad \text{بر ملاحظه خاص} \quad \left( \frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P} \right)_T = \frac{V_i^0}{RT} \rightarrow \text{با کم کردن این دو رابطه}$$

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$\left[ \frac{\partial \ln (f_i / p_i^0)}{\partial P} \right]_T = \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT}$$

شرط محلول ایده آل را در این رابطه قرار دهیم:

$$\{ \bar{V}_i = V_i^0 \}$$

اولین نتیجه:

حال باید خواص محلول ایده آل را بدست آوریم:

یکی از موارد مورد بررسی  $\Delta H_{mixing}$  است: وقتی اجزای مخلوط بریم پس از اختلاط جمی خواهد داشت، در خواصیم نسیم برآیا این  $\Delta V$  وجود دارد یا نه؟

$$V_{before\ mixing} = \sum_i n_i V_i^0$$

$$\Rightarrow \Delta V_{mixing} = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^0) = 0$$

$$V_{after\ mixing} = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

پس در مورد محلول ایده آل با استناد اختلاف جمی ایجاد نمی کند (قبل و بعد از اختلاط)

البته همیشه این مورد نیست به مثلاً حل شدن عسل در مقداری آب:  $\Delta V_{mixing}$  ای کار می شود. پس  $\Delta V_{mixing}$  وقتی منفی است که محلول پس از تشکیل قابل ملاحظه متراکم شود.

در مورد سایر خواص:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2}$$

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^0}{\partial T} \right)_P = \frac{h_i^{0*} - h_i^0}{RT^2}$$

$$\bar{H}_i = h_i^0$$

در محلول ایده آل بر وجه این رابطه مورد بررسی این باشد، با کم کردن این رابطه داریم:

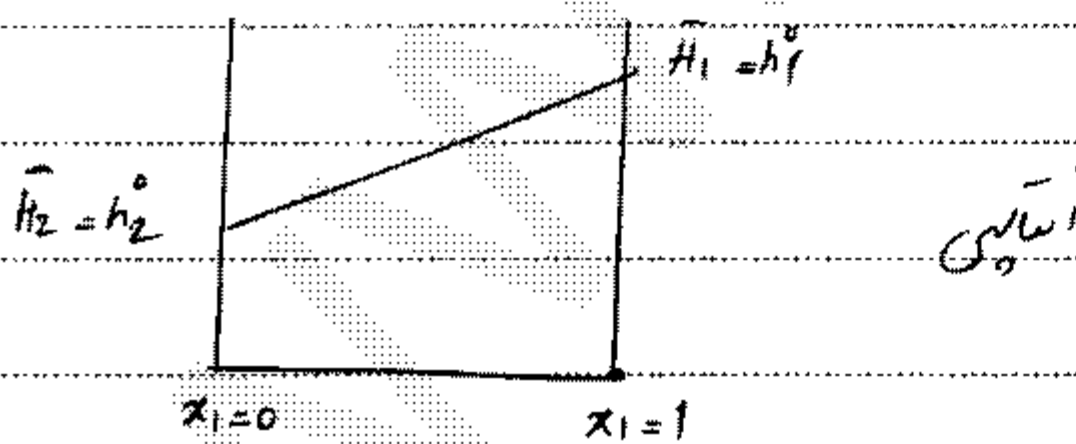
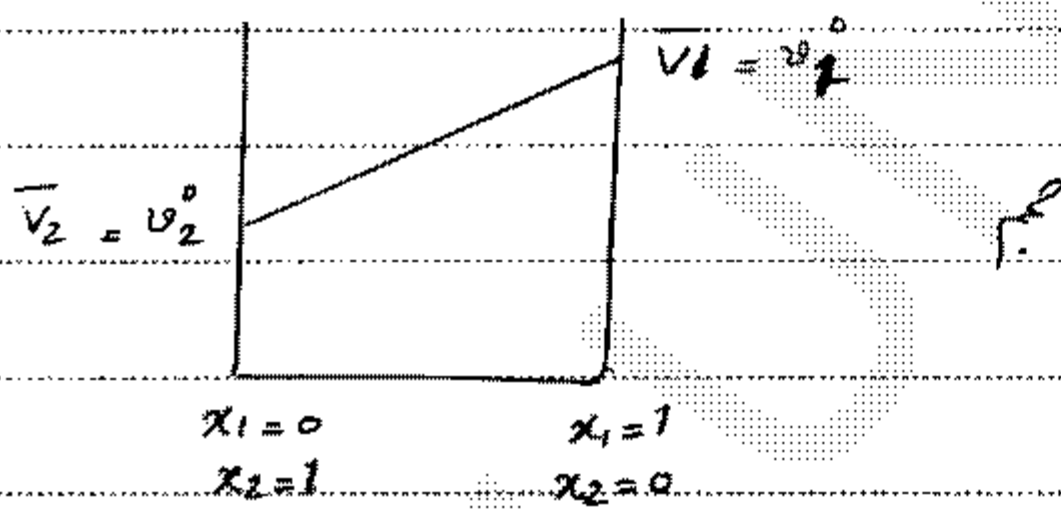
$$\left( \frac{\partial \ln (f_i / p_i^0)}{\partial T} \right)_P = \frac{h_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}$$

با قرار دادن شرط محلول ایده آل:

$$f_i = x_i p_i^0 \rightarrow \bar{H}_i = h_i^0 \quad \Delta H_{mixing} = 0$$

اختلاط برود استاتی برای محلول ایده آل ناشی نمی شود.

نارسم رفتار محلول ایده آل داریم:



$$Y = \sum n_i \bar{G}_i, \quad y = \sum x_i \bar{G}_i, \quad Y = n y$$

حالت مرجعی: انتروپی مخلوط ایده آل می پردازیم:  $f_i = x_i f_i^0$  (تفاوت بین این دو حالت)

$$\left[ \frac{d\bar{G}_i}{T} \right] = [RT d \ln(f_i)]_T \quad \text{or} \quad d\bar{G}_i = RT d(\ln f_i^0 + \ln x_i)_T$$

$d \ln f_i^0 = 0 \rightarrow [d\bar{G}_i = RT d \ln x_i]_T \rightarrow$  (در حالت مرجع)  $\bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln x_i$

برای حالت مرجع:  $\bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln x_i$   
 در این حالت  $\bar{G}_i$  در حالت مرجع است پس می توان نوشت:

$$f_i = f_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T s_i \quad \text{: برای حالت مرجع}$$

$$g_i^0 = h_i^0 - T s_i^0 \quad \text{: برای حالت مرجع}$$

$$s_i - s_i^0 = \frac{\bar{H}_i - h_i^0}{T} - \frac{\bar{G}_i - g_i^0}{T}$$

$$\bar{s}_i - s_i^0 = -R \ln x_i \Rightarrow s = \sum n_i \bar{s}_i = \sum n_i s_i^0 - R \sum n_i \ln x_i$$

$$\Delta s_{mixing} = \sum n_i (\bar{s}_i - s_i^0) = -\sum n_i R \ln x_i$$

این اختلاف باعث افزایش انتروپی و سردی می شود پس همیشه در تغییرات دما داریم.

حالت مرجع: خواص نشان دهیم در مخلوط گازهای ایده آل (در حالت مرجع)  $(IGM: \text{Ideal Gas mixture})$  و مخلوط ایده آل  $(ISM: \text{Ideal solution mixture})$  چه تفاوتی با هم دارند؟  
 بزرگترین تفاوتشان در حالت مرجع است از حدود فرض استاندارد می شود.

مخلوط گاز در دما  $T = 25^\circ\text{C}$  و فشار  $p = 8.25 \text{ MPa}$  شامل  $0.75 \text{ CH}_4$  و  $0.25 \text{ C}_2\text{H}_4$  است. در داخل سیلندری حجم  $V = 0.5 \text{ m}^3$  داریم.

مقدار حجم گاز داخل این مخزن را در دو حالت زیر بدست آورید:

الف) ISM

ب) IGM

می دانیم که بزرگترین حجم می تواند  $p_{crit}$  باشد پس تفاوت اجزای را بدست می آوریم:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

الف) با فرض مرجع ISM:

$$\bar{V}_{\text{CH}_4} = \bar{V}_{\text{CH}_4}^0 \quad \text{و} \quad \bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_4} = \bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$$

$$V = \left( n_{\text{CH}_4} \bar{V}_{\text{CH}_4}^0 \right) + \left( n_{\text{C}_2\text{H}_4} \bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 \right) \rightarrow$$

باید از داده های گاز ایده آل استفاده کرد چون داده حقیقی است. این از راه های استفاده از معادله حالت می باشد.

Subject:

Year. Month. Date. ( )

$$CH_4 \left\{ \begin{array}{l} T_r = \frac{298.2}{191.7} = 1.56 \\ P_r = \frac{8.25}{4.64} = 1.78 \end{array} \right. \rightarrow Z_{CH_4} = 0.88 \rightarrow v_{CH_4}^0 = Z_{CH_4} R T_p = 0.2645 \frac{m^3}{kmol}$$

$$C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} T_r = \frac{298.2}{282.4} = 1.06 \\ P_r = \frac{8.25}{5.12} = 1.61 \end{array} \right. \rightarrow Z_{C_2H_4} = 0.35 \rightarrow v_{C_2H_4}^0 = 0.1052 \frac{m^3}{kmol}$$

$$V = 0.75 (0.2645) + 0.25 (0.1052) = 0.2247 \frac{m^3}{kmol}$$

$$m = \frac{V}{v} = \frac{0.5 \times 19}{0.2247} = 42.3 \text{ kg} \quad (M_{mix} = \sum x_i m_i = 0.75 \times 16 + 0.25 \times 28 = 19)$$

(ب) با فرض IGM در صورتی که عملیات در دمای محیط انجام می‌دهیم:

$$P_{CH_4} = x_{CH_4} P = 6.188 \text{ MPa}$$

$$P_{C_2H_4} = x_{C_2H_4} P = 2.063 \text{ MPa}$$

$$m_{CH_4} = \frac{P_{CH_4} V}{RT} = 20 \text{ kg}$$

$$m_{C_2H_4} = \frac{P_{C_2H_4} V}{RT} = 11.67 \text{ kg}$$

$$m_p = 20 + 11.67 = 31.67 \text{ kg}$$

برای تهیه مدل IGM گازهای را پیش می‌زنند

مقدار واقعی به عمل ISM پیدا نزدیک تر است.

لازم است تا زمانی که با ISM قرارداد، تا به نتایج واقعی نزدیک تر باشد ولی پیش‌بینی‌ها را برای مقادیر خاص فقط صادر دارد. بیشتر مباحث این است که از روش‌ها مورد استفاده برای داده‌های خاص، در سیستم‌های چند فاز هم استفاده شود. مثلاً برای از روش‌ها استفاده از مدارک حالت بود:

در ضرایب مدارک حالت پیشنهاد شده برای خطوط حامل است آوریم. به وقت این که خیلی خیلی عملی ندارد و صرفاً پیشنهاد است:

• linear combination:  $k = \sum x_i k_i$  (مقدار مدارک و اندرولس  $k=A$  است. خطوط حامل که در این حالت  $k$  اندک است و در خطوط حامل که در این حالت  $k$  زیاد است.)

• linear square root combination:  $k = \left[ \sum x_i k_i^2 \right]^{1/2}$  (این روش برای خطوط حامل که در این حالت  $k$  اندک است و در خطوط حامل که در این حالت  $k$  زیاد است.)

• linear cube root combination:  $k = \left[ \sum x_i k_i^3 \right]^{1/3}$  (این روش برای خطوط حامل که در این حالت  $k$  اندک است و در خطوط حامل که در این حالت  $k$  زیاد است.)

• leventy combination:  $k = \frac{1}{4} \sum x_i k_i + \frac{3}{4} \left( \sum x_i k_i^{1/3} \right) \left( \sum x_i k_i^{2/3} \right)$  (این روش برای خطوط حامل که در این حالت  $k$  اندک است و در خطوط حامل که در این حالت  $k$  زیاد است.)

این ترکیب در مدارک واقعی نقش زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق. و داخل هر دو

این ترکیب در مدارک واقعی نقش زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق. و داخل هر دو

این ترکیب در مدارک واقعی نقش زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق. و داخل هر دو

این ترکیب در مدارک واقعی نقش زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق. و داخل هر دو

این ترکیب در مدارک واقعی نقش زیاد استفاده می‌شود.

مستقیم نیست به تمام جواب‌های دقیق. و داخل هر دو

این ترکیب در مدارک واقعی نقش زیاد استفاده می‌شود.

Subject:

Year:

Month:

Date:

(37)

دروس دیگری هم در مورد معادله علمی زیاد ندارم ولی در مورد معادله است

1)  $Z = \sum x_i z_i \rightarrow$

2) Kay's rule:

در کسری جاری

اگر مخلوط داشته باشیم باید در ضمن استفاده از این معادله جاری را هم مخلوط است

$P_{em} = \sum x_i P_{ci}$  ,  $T_{em} = \sum x_i T_{ci}$

تفاوتی جاری

$P_r = \frac{P}{P_{em}}$

$T_r = \frac{T}{T_{em}}$

$[d\bar{G}_i = RT d \ln f_i]_T$

$\int_{G_A^\ominus}^{\bar{G}_A} d\bar{G}_A = RT \int_{f_A^\ominus}^{f_A} d \ln f_A$

$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\ominus + RT \ln \left( \frac{f_A}{f_A^\ominus} \right) = \bar{H}_A^\ominus - T S_A^\ominus - RT \ln x_A + RT \ln \left( \frac{f_A}{f_A^\ominus} \right)$

$\bar{S}_A^\ominus - S_A^\ominus = -R \ln x_A$  ,  $\bar{H}_A^\ominus = h_A^\ominus$

$\bar{G}_A = h_A^\ominus - T S_A^\ominus + T S_A^\ominus - T S_A^\ominus + RT \ln \left( \frac{f_A}{f_A^\ominus} \right) \rightarrow h_A^\ominus - T S_A^\ominus = g_A^\ominus \rightarrow$

$\bar{G}_A = g_A^\ominus + RT \ln \left( \frac{f_A}{f_A^\ominus} \right)$  ,  $\alpha = \frac{f_A}{f_A^\ominus}$  (activity)

در حال می خواهیم تعادل را محدود می قرار دهیم

تاکنون تعادل در چند مسائل پیش فرض ما بوده است ، حال می خواهیم بررسی کنیم که تعادل پس حاصل می شود یا نه

در واقع با معیارها تعادل:

راه ها زیاد هست ، خود اصل انرژی انتروپی ، یعنی در صورت تعادل و مجرب انرژی انتروپی کم شود

$dS_{so} = \frac{-dQ}{T}$  ,  $dS + dS_{so} \geq 0$



در دایره دایره:  $ds = \frac{dq}{T} \geq 0$  یا به عبارتی  $dq - Tds \leq 0$

حالت پایدار در دایره سیستم چه اتفاق می افتد؟  $dq$  در داخل سیستم تغییر می کند و در خارج با اعمال قانون اول این  $dq$  را بدست آورد (سیستم را نسبت به تعادل گرفته و در نتیجه کار  $pdv$  است):

1)  $dq = dU + pdv \rightarrow \{dU + pdv - Tds \leq 0\}$

از دید ریاضی

از دید تعادل: وقتی جمع به بالا میزنیم یعنی سردتر می شویم و در واقع ترسیم می شود: سیستم از تعادل خارج شده، حال میسر را باید به گونه ای برداریم که جمع به پایین میزنیم و سردتر می شود و تا در نهایت به تعادل برسد.

• وقت کنیم که هر دو جنبه در شرایط خاص اتفاق می افتد: مثلاً با انترپزی حجم ثابت، معیار ما برای تعادل  $(dU)_{T,P} \leq 0$  است در واقع مشخص کردن معیار تعادل سیستم به شرایط بستگی دارد.

• فرض کنیم  $dU + pdv - Tds \leq 0$  یکی از 4 رابطه طر توصیفی است که 3 رابطه دیگر هم داریم: با تغییر این سری از روابط:

$$\left. \begin{array}{l} 2) H = U + pV \\ 3) G = H - TS \\ 4) A = U - TS \end{array} \right\} \begin{array}{l} dH - vdp - Tds \leq 0 \\ dG - vdp + sdT \leq 0 \\ dA + pdv + sdT \leq 0 \end{array}$$

این 4 رابطه معیارها تعادل را به ما می دهند

• رابطه 2 هم با تعریف تعادل توصیفی تطابق خوبی ندارد:

اگر سیستم داشته باشیم که تعادل حرارتی و مکانیکی داشته باشد، برای تعادل معنی آن این است که باید معادله شیمیایی هم باشد یعنی برقراری شرایط زیر:

$(dG)_{T,P} \leq 0$

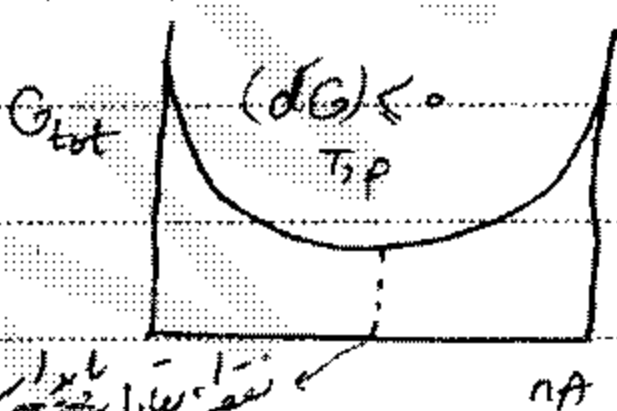
در واقع جامع ترین رابطه که تعادل را بیان می کند این رابطه است

(مثلاً در دنیا یک مولکول تعادل شیمیایی ندارد و در شرایط خاص دیگر سایر معیارها استفاده می شود ولی کلی ترین رابطه که اکثر مواقع قابل استفاده است  $(dG)_{T,P} \leq 0$  می باشد)

بر همین صورت در عدد معیار 4: در دما و حجم ثابت،  $(dA)_{T,V} \leq 0$  شرط تعادل است.

و یا در صورت متغیر دما و حجم:  $ds \geq 0$  (روش برای تعیین عمق است)

✓ از این 4 رابطه در تعادل معیارها تعادل را بدست آوردیم و در اینجا هم ترین ها مطرح شد.



از طریق روش شیمیایی برای صورت در نظر می گیریم:

در صورت  $G_{tot}$  را بر حسب  $NA$  رسم کنیم به صورت زیر است:

این منحنی نقطه تعادل را به ما می دهد و معلوم می کند:

$n^1$
$n^2$

می خواهم مقدار تعدادی حاصل از تعدادی را بدست آورم:  
 مانند حاصل در دو فاز داریم: (توان منظر فازها مختلف و اندک بدنی از طرفها مختلف)  
 $n^1 + n^2 = n$

چون تعداد مول حفظ است  
 $dn^1 = -dn^2$

پس این سیستم را می نویسیم:

$$G = G(T, P, n^1, n^2) \rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n^1}\right)_{T, P, n^2} dn^1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n^2}\right)_{T, P, n^1} dn^2$$

تعداد حرارتی و مکانی  $\rightarrow g^1$   $\rightarrow g^2$

$$dG_{P, T} = g^1 dn^1 + g^2 dn^2 = 0 \rightarrow \left\{ \begin{matrix} g^1 = g^2 \\ dn^1 = -dn^2 \end{matrix} \right. \rightarrow$$

در مورد حالت خاص این را به هم برسانیم اعمال شده است:

$P = 300 \text{ kPa} \rightarrow$  saturated steam (for water)

$$\left. \begin{aligned} g_f &= h_f - T s_f = 561.47 - 406.7 \times 1.6718 = -118.4 \text{ kJ/kg} \\ g_g &= h_g - T s_g = 2725.3 - 406.7 \times 6.9919 = -118.4 \text{ kJ/kg} \end{aligned} \right\} g_f = g_g \rightarrow$$

پس تعدادی است!

فایده رابطه بالا:

در حیطه روابط تعدادی مثل شرط  $g^1 = g^2$  اعمال شده است، مثلاً:  
 انتقال ترمی سین  $P, g$  (معمولاً اشیاء در یک بدنی هستند)  $dp = 0$

$$\int_P^g T ds = \int_P^g dh \xrightarrow{\text{در حالت}} T(s_g - s_f) = (h_g - h_f) \rightarrow h_g - T s_g = h_f - T s_f$$

همان نتیجه بالا  $\rightarrow g_g = g_f$  بر این معنی است

در هوا  $T = 25^\circ \text{C}$  و فشاری در حدود  $15000 \text{ bar}$  نیاز است!  
 (در طبیعت در هوا با بالاتر از  $25^\circ \text{C}$  این شرایط  
 محقق نمیشود) در فشارهای بسیار متغیر تر سرد  
 در این دنیا فشاری حدود  $15000 \text{ bar}$  نیاز است!

Graphite	Diamirel	$dg = v dp - s dT \rightarrow$
$g \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}\right)$	2867.8	$dg_T = v dp$
$v \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)$	0.000444	$v = v^0 + \int_{P=1}^P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dp$
$k_T \left(\frac{1}{\text{MPa}}\right)$	$0.304 \times 10^{-6}$	$\leftarrow$ همپوشان فشار
isothermal compressibility factor	$0.016 \times 10^{-6}$	$= k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$

Subject:

Year:

Month:

Date: ( )

$$v = v^0 - \int_{p=1}^p v k_T dp \rightarrow \text{و } k_T \text{ نسبت به } p \text{ نسبتاً ثابت اند}$$

$$v = v^0 - v^0 k_T p = v^0 (1 - k_T p)$$

$$dg_T = [v^0 (1 - p k_T)] dp_T \rightarrow g - g^0 = v^0 (p - p^0) - \frac{v^0 k_T}{2} (p^2 - p_0^2) \quad p^0 \ll p \rightarrow$$

$$g - g^0 = v^0 \left[ p - \frac{k_T p^2}{2} \right] \rightarrow \text{یکبار برود } k_T \text{ نسبت به } p \text{ یکبار برود } k_T \text{ نسبت به } p \text{ و } k_T \text{ نسبت به } p \text{ یکبار برود } k_T \text{ نسبت به } p$$

$$g_G = v^0_G \left( p - k_T \frac{p^2}{2} \right), \quad g_D = v^0_D \left( p + k_T \frac{p^2}{2} \right) + g_D^0$$

$$g_G = g_D \Rightarrow p = 1493 \text{ MPa} = 14930 \text{ bar}$$

فواصل امکان ندارد ولی در حدی لازم است.

$$\frac{dg_T}{p^L} = \frac{RT}{p^L} \frac{d \ln f}{f^L} = v^L dp_T$$

$$[dg_T = RT (d \ln f)]_T = v^L dp_T \quad \text{از تقریب زیر برسد و آید}$$

$$\int_{p^{sat}}^{p^L} RT (d \ln f) = \int_{p^{sat}}^{p^L} v^L dp_T$$

این رابطه در جای ثابت صادق است.  
با انتگرال گیری از این رابطه:

می خواهیم رابطه مورد نظر را ساده کنیم:

$$RT \ln \frac{f^L}{p^{sat}} = v^L (p - p^{sat})$$

همه خصوصیات و جامدات نسبتاً کم است بین محدوده ای که این رابطه را می توان مورد استفاده قرار داد.  
(دقت کنیم این تقریب در فشارهای کم یا متوسط و یا محدوده فشارها رویه زیاد برقرار است) به این ترتیب:  
Fugacity جامدات = Fugacity مایعات  $(p^L = p^{sat})$

به این ترتیب معادله جامدات را برای ماده خالص بررسی کند: باید در مورد سیستم ها چند چیزی بهم بررسی کرد

ابتدا باید دید کدام معادله را برای سیستم های چند جزئی بررسی کرد (نمودار): Figure 13-4

می خواهیم به صورت ریاضی این دیدگاه ها را بدست آوریم:

$$dG^x = -S^x dT + v^x dp + \sum_{i=1}^r H_i^x d n_i^x$$

اینکه می خواهیم Gibbs Function را بدست آوریم باید  $\sum$  استفاده کنیم:

$$dG = -S dT + v dp + \sum_{\alpha=1}^{\phi} \left( \sum_{i=1}^r H_i^{\alpha} d n_i^{\alpha} \right)$$

فازها مختلف را

$$dG_{T,p} = 0$$

با اعمال این معیار بر روی رابطه موافق خواهیم داشت:

$$(dG)_{T,p} = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} \left( \sum_{i=1}^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) = 0$$

درای ضرایبی خواهد بود

باید این رابطه را بر روی محدودیت های این رابطه هم اعمال کنیم:

برای معادله فاز محدودیت زیر را داریم:

$$\sum_{\alpha=1}^{\varphi} n_i^{\alpha} = \text{const}$$

در فازهای مختلف مقدار مول ها مختلف ثابت است (اجزای جدیدی تشکیل نمی شود)

برای این لاگرانژین توان بر این ضرایب شرط معادله فاز:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^{\varphi}$$

یعنی پتانسیل شیمیایی در همه فازها باید برابر باشد

(این شرط موافق بر ترمودینامیک هم هست، مثلاً در علم مواد هم هست)

که فعال بزرگتر می گیریم:

phase 2
A+B
phase 1
A+B

فرض داریم که معادله 2 فاز است و در فاز 1 و 2 داریم:

$$dG^1 = -s^1 dT + v^1 dp + \mu_A^1 dn_A + \mu_B^1 dn_B$$

$$dG^2 = -s^2 dT + v^2 dp + \mu_A^2 dn_A + \mu_B^2 dn_B$$

فرض می کنیم در آه ثابت مقدار از فاز 1 به فاز 2 برود و در فاز 2 در دو فاز تغییر نمی کند:

فاز 1 → فاز 2

$$n_A^1 + n_A^2 = n$$

$$dn_A^2 = -dn_A^1$$

از این رابطه داریم:

باید معادله:

$$dG_{T,p} = dG_{T,p}^1 + dG_{T,p}^2 = 0 \rightarrow \mu_A^1 dn_A + \mu_A^2 dn_A = 0$$

$$\mu_A^1 = \mu_A^2$$

وقتی روی  $\mu$  به تغییر می کنیم چون  $\mu$  همان  $\mu_{mp}$  است این در میان لغت می آید:

$$\bar{G}_i^1 = \bar{G}_i^2 = \dots = \bar{G}_i^{\varphi}$$

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^{\varphi}$$

که در واقع این رابطه هم به نوعی معیار معادله است:

این روابط معادلات مربوط به معادله فاز اند.







با حل این دستگاه معادلات  $\text{mole fraction}$  تعداد بدست می آید.  
 برای تعیین فرمول مثال را در دسترس داریم  $N_2, O_2$  حل کرده و سپس با نتایج موجود در دسترس مثال را حل می کنیم.

■ هوایی را با 21٪ اکسیژن و 79٪ نیتروژن (در فشار  $0.1 \text{ MPa}$  و دمای  $80^\circ \text{K}$  در بریم /  
 مول فرمول های تعادلی را با استفاده از معادله راوشل بدست آورده و سپس با اعداد در دسترس مثال را حل می کنیم.  
 با استفاده از 4 معادله بدست آمده برای راوشل:

$$\begin{cases} x_A (0.137) = y_A (0.1) \text{ MPa} & N_2 = A \text{ و } O_2 = B \\ x_A (0.00204) = y_B (0.1) & \text{4 معادله در 4 مجهول داریم} \\ x_A + x_B = 1 & y_A = 0.896 \\ y_A + y_B = 1 & y_B = 1 - 0.896 \text{ و } x_B = 1 - 0.654 \end{cases}$$

با توجه به دسترس:

این معادله راوشل نتایج خوبی در دسترس 65٪ فاز مایع و 90٪ فاز بخار (در دمای  $80^\circ \text{K}$  برای  $N_2$  در حالت تعادل شیمیایی مورد نیاز قرار می گیرد.

در حالت تعادل، معادله فاز بررسی شد که معادله تعادلی با فرمول راوشل بررسی شد.  
 معادله معروفی داریم تحت عنوان Gibbs phase rule : برای سیستم های nonreactive برقرار است  
 این معادله می نویسد:

ماده خالص در فازهای مختلف یا سیستم یک جزئی در فازها مختلف با دسترس فرمول در دسترس آن در دسترس است.  
 در حالت تعادل Thermodynamic state ما هنگام شش است  $T, P$  برای یک سیستم یک جزئی معلوم باشد  
 اما در مورد یک سیستم چند جزئی  $(T, P, (r-1)\varphi)$  باید معلوم باشد:  $\text{mole fraction} : (r-1)\varphi$   
 به این ترتیب تعداد درجات آزادی  $2 + (r-1)\varphi$  خواهد بود.

از طرفی از جنبه پیش می دانیم که تعدادی معادله راوشل داریم که تعداد آن ها  $(\varphi-1)r$  است.  
 (باید در نظر داشته باشیم که در داخل هر فاز یکی از مول فرمول ها مستقل نیست)  
 به این ترتیب 2 درجات آزادی:

$$F = ((r-1)\varphi + 2) - (\varphi-1)r$$

$$\{ F = r - \varphi + 2 \}$$

- $i\varphi \quad F=0 \quad \text{invariant}$
- $i\varphi \quad F=1 \quad \text{univariant}$
- $i\varphi \quad F=2 \quad \text{divariant}$

✓ حالتی که در آن یک ماده خالص و  $\phi = 1$  باشد (single component) در این صورت:

if  $\phi = 1, r = 1 \rightarrow F = 2$

if  $\phi = 2, r = 1 \rightarrow F = 1 \rightarrow$  univariant  $\rightarrow$  مسأله دو ماده به هم وابسته هستند برای حل کردن: نقطه بحرانی را در نظر بگیریم:

$r = 1$   
 $\phi = 3 \rightarrow F = 0 \rightarrow$  invariant  $\rightarrow$  ماده مشخص باشد بود آ هم مشخص است

multi component ✓

if  $r = 2, \phi = 1 \rightarrow F = 3$

این از حداقل ترین آن سیستم دو جزئی است: یعنی برای این سیستم در صورتی که دو ماده از هم مستقل بوده در حداقل نیاز به داشتن یکی از مول فرانشن ها هست.

if  $r = 2, \phi = 2 \rightarrow F = 2$

یعنی در این حالت مسأله دو ماده به صورت مستقل اند و یا در دو مول فرانشن ها.

مورد بعدی: بررسی نقطه جوش و تغییرات یک محلول در یک ماده خالص: در این به فشار بخار ماده مورد نظر با فشار محیط یکی شود و در این حالت جوش آن ماده است.  $\rightarrow$  با بود آن یک جسم و دیگر به ماده خالص و اگر یک محلول (در یک ماده ای که اضافه نمی شود نباید قرار باشد در یک آب و این مسئله را در نظر بگیریم) با استفاده از معادله را اول:

در این صورت:  $P_i = x_i P_i^0$   
 من توان نوشت:  $P_i = f(T, x_i)$   
 در این صورت:  $dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{x_i} dT + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_T dx_i$

برای بدست آوردن این مشتقات جری: از قاعده دلتا  $\left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_T = P_i^0$   
 از قاعده کلیرون:  $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{x_i} = \left(\frac{\partial P_i^0}{\partial T}\right)_{x_i} = x_i \frac{\partial P_i^0}{\partial T} = x_i \frac{h_{fg}^0}{T(u_{ig}^0 - v_{if}^0)}$

1- حال باید در نظر گرفت که  $v_{if}^0 \ll v_{ig}^0$  در حدود فشار کم تقریباً برقرار است و این می توان از  $v_{if}^0$  صرف نظر کرد.  
 2- هم چنین می توان  $v_{ig}^0$  را هم توان از معادله حالت گاز ایده آل بدست آورد:  $v_{ig}^0 = \frac{RT}{P_i^0}$

بر این ترتیب با استفاده از این در تقریب:  $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{x_i} = x_i P_i^0 \frac{h_{fg}^0}{RT^2}$

3- فشار محیط اصولاً تغییرناپذیر است پس  $dP_i = 0$  است. بر این ترتیب رابطه زیر حاصل در مورد:  $P_i^0 dx_i = - \frac{h_{fg}^0}{RT^2} x_i P_i^0 dT$   
 باید بین دو حالت: حاصل خالص و حاصل یک محلول جدید حاصل شود. و نتایج آن فرق است:

Subject:

Year:

Month:

Date:

1433

$$\int_{x_1=1}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{h_{if}^{\circ} p g}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

(عاشق) فرض می‌کنیم نسبت به جلال بسیار دقیق است و لذا  $h_{if}^{\circ} p g$  ضعیف تغییر می‌کند.  $\leftarrow$  دمای جوش ماده خالص

$$\ln x_1 = - \frac{h_{if}^{\circ} p g}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

با انتگرال گیری داریم:

4 تا داریم می‌توان فرض ساده شده می‌کنیم: ماده افزودنی به جلال بسیار کم است و داریم  $x_2 \rightarrow 0$ ,  $x_1 \rightarrow 1$

$$\ln(1-x_2) \approx -x_2$$

در این صورت:

5 از طرفین انتگرال می‌گیریم که دما  $T_0$  به دمای آن نزدیک باشد و در این صورت در نهایت:

$$\left\{ x_2 = \frac{h_{if}^{\circ} p g \cdot \Delta T}{R T_0^2} \right\}$$

Van't Hoff law of boiling point

این قانون را در رابطه با فرض ساده شده (با فرض ضعیف) تغییرات نقطه جوش را

$$\left\{ \Delta T = \frac{R T_0^2 x_2}{h_{if}^{\circ} p g} \right\}$$

با افزودن  $x_2$  بدست آوردیم.

$$\left\{ \Delta T = \frac{R T_0^2 x_2}{h_{if}^{\circ} p g} \right\}$$

6 مشابه این رابطه برای حالت انجماد هم می‌تواند استفاده کرد.

7 حتماً فرض‌ها انجام شده و متن صادق است به مول فرستاده ماده افزودنی بسیار کم از ماده خالص باشد.

8 در مایه اتویسل و در نظریه داریم: 16 آب (صله) داریم. اتیلن گلیکول (Ethlen glycol) و پستون (Prestone)

$$\rho_{preston} = 1.12 \frac{gr}{cm^3}$$

است

پستون اتیلن گلیکول با آب اضافه می‌شود تا دمای آب و پستون به  $-15^{\circ}C$  برسد.  $\rightarrow$  freezer point

$$x_2 = \frac{h_{if}^{\circ} p g \cdot \Delta T}{R T_0^2} \rightarrow \text{Van't Hoff law of freezer point}$$

$$h_{if}^{\circ} p g = h_{if}^{\circ} i g - h_{if}^{\circ} p g$$

عدد در جدول هست

$$= 2834.8 - 2501.4$$

$$= 333.4 \text{ J/gr}$$

$$x_2 = \frac{0 - (-15) \times 333.4}{8.314 (273.15)^2} = 0.145 \text{ mole preston}$$

mole solution

$$0.145 \times 62 = 0.584 \text{ gr preston}$$

$$+ 0.855 \times 18 = 15.39 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$(0.584) \times \frac{1 \text{ g/cm}^3}{1.12 \text{ g/cm}^3} = 0.521 \text{ L preston}$$

L H<sub>2</sub>O

در این مقدار افزودنی ضعیف می‌کنیم نسبت! ولی باز هم از رابطه

بدست آمده حاصل از فرضیات استفاده می‌کنیم.

این بدان ترتیب:

Subject:

Year:      Month:      Date: ( )

$$y + \frac{y}{0.521} = 16^L \Rightarrow y = 5.5^L$$

این برای اینکه به این مقدار معادله برسد، باید 5.5<sup>L</sup> استیلن طولی اضافه شود.

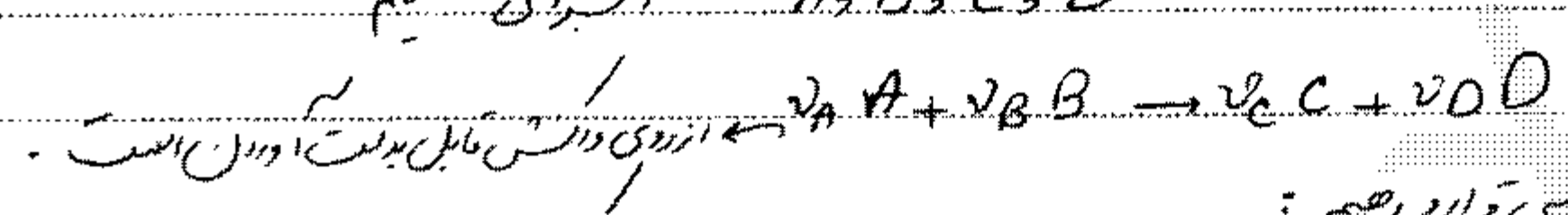
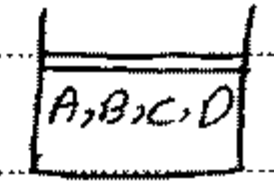
$$x + 0.521x = 16^L$$

مقدار استیلن

تأیید حال فرض استیلن در رابط و مواد مطرح شده، معادله فار بود، اکنون در این بخش من خواهم معادله استیلن را در نظر بگیرم. در این حالت بین اجزاء استیلن وجود دارد و امکان ترکیب شدن آن ها هست.

در ابتدا فرض می کنیم در فقط یک استیلن شیمیایی بین اجزای سیستم داریم:

اجزای سیستم: A, B, C, D



در این شرایط معادله شیمیایی را مورد بررسی قرار می دهیم:

A و B مواد شده و C و D تولید می شوند در این صورت:

برای برقراری معادله ترمو دینامیکی:

$$dG_{T,p} = \bar{G}_C d n_C + \bar{G}_D d n_D + \bar{G}_A d n_A + \bar{G}_B d n_B$$

پس  $d n_i$  را جایگزین می کنیم:

$$d n_A = -\nu_A d \epsilon$$

$$d n_B = -\nu_B d \epsilon$$

$$d n_C = \nu_C d \epsilon$$

$$d n_D = \nu_D d \epsilon$$

$$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) d \epsilon = 0$$

$$dG_{T,p} = 0$$

$$\bar{G}_i = g_i^\circ + RT \ln a_i$$

$\frac{P_i}{P^\circ}$

پس می توانیم  $\bar{G}_i$  را بدست آورده و حاصل است. آیا معادله در حالتی که حد استاندارد است؟ با قرار دادن این رابطه در معادله بالا:

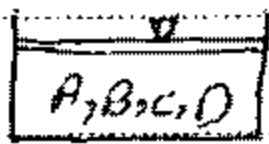
$$dG_{T,p} = [\nu_C (g_C^\circ + RT \ln a_C) + \nu_D (g_D^\circ + RT \ln a_D) - \nu_A (g_A^\circ + RT \ln a_A) - \nu_B (g_B^\circ + RT \ln a_B)] d \epsilon = 0$$

معادله  $g_i^\circ$  را می توانیم حاصل کرد پس معادله  $g_i^\circ$  را از این رابطه بدست می آوریم.  $\Delta G^\circ$  را بدست می آوریم:

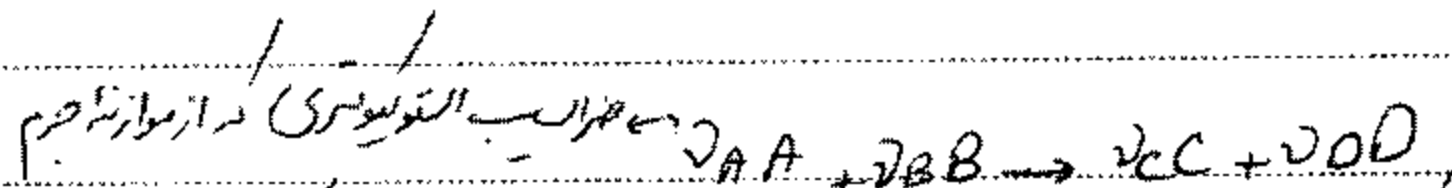
$$\Delta G^\circ = \nu_C g_C^\circ + \nu_D g_D^\circ - \nu_A g_A^\circ - \nu_B g_B^\circ$$

قابل حاصل است.

در صورت تعادل شیمیایی صحت میسرود:



ظرفی داریم با اجزای A و B و C و D که بر خلاف جهت واکنش شیمیایی دارند ولی فقط یک واکنش (بعبارت دیگر از یک واکنش هم خواهیم داشت)



این واکنش در دما و فشار ثابت صورت میگیرد (یعنی تعادل شیمیایی در دما و فشار ثابت دارد) در این صورت:

$dn_A = -\nu_A dc$        $dn_C = \nu_C dc$

$dn_B = -\nu_B dc$        $dn_D = \nu_D dc$

در این صورت باید  $dG_{T,p} = 0$  باشد تا تعادل شیمیایی حاصل میسرود:

$dy = \sum_{i=1}^r \bar{y}_i dn_i$

با نوشتن رابطه بالا بر روی  $dG$  خواهیم داشت:

$dG_{T,p} = \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D + \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B = 0$

با اعمال روابط زیری  $dn_i$ :

$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D - \nu_A \bar{G}_A - \nu_B \bar{G}_B) dc$

پس باید  $\Delta G_{T,p}$  را در این رابطه قرار داد:

$\bar{G}_i = g_i + RT \ln a_i$

(وقت کنیم در این رابطه حالتی بدست آید که حالت مرجع به صورت محلول ایده‌آل باشد)

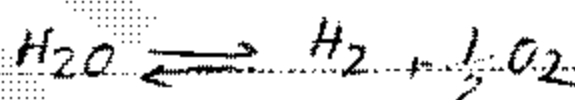
$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$

با قرار دادن در رابطه  $dG_{T,p}$ :

$\Delta G^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0$  (یک قسمت از رابطه بالا است در قوس)

در حالت استاندارد این  $\Delta G^0$  قابل محاسب است.

$\Delta G^0$  را برای واکنش زیر محاسب کنید:  $T = 2000 \text{ K}$  و  $T = 298 \text{ K}$



$\Delta G^0_{298} = 1(g_{H_2}^0) + \frac{1}{2}(g_{O_2}^0) - 1(g_{H_2O}^0)$

مقدار  $\Delta G^0$  را می‌توانیم در این رابطه قرار دهیم و با استفاده از تعادل شیمیایی در دما و فشار ثابت در نظر داریم

در این حالت در دما و فشار ثابت در نظر داریم

مقدار  $\Delta G^0$  را می‌توانیم در این رابطه قرار دهیم و با استفاده از تعادل شیمیایی در دما و فشار ثابت در نظر داریم

در این حالت در دما و فشار ثابت در نظر داریم



$$\Delta G^\circ = 1090 + 4c_3^\circ - 4c_1^\circ - 3c_2^\circ \quad \text{و} \quad g^\circ = g_f^\circ + ch - TAs$$

Subject:

Year:

Month:

Date:

$$h_{T,P} = h_f^\circ + \Delta h \quad (0.1 \text{ MPa}, 298 \text{ K} \rightarrow T, P)$$

$$g_{T,P} = g_f^\circ + \Delta g \quad (0.1 \text{ MPa}, 298 \text{ K} \rightarrow T, P)$$

در این مسئله در حالت اول چون دما 298 ک است. مقادیر  $\Delta g$  منفرجه خواهد بود. پس معادله می باشد:

$$\Delta G_{298}^\circ = 1(\bar{g}_f^\circ)_{H_2} + \frac{1}{2}(\bar{g}_f^\circ)_{O_2} - (\bar{g}_f^\circ)_{H_2O} = 228583 \text{ kJ/kmol}$$

حال دما را  $T=2000 \text{ K}$  : مقادیر  $\Delta g$  را بدست آورده:

$$g^\circ = g_f^\circ + \Delta g = g_f^\circ + g_{(2000 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa})} - g_{(298 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa})}$$

$$= g_f^\circ + (h_{2000}^\circ - h_{298}^\circ) - 2000 \times (s_{2000}^\circ - s_{298}^\circ)$$

از ترمودینامیک آماري می توانیم  $\Delta h_{2000}$  و  $\Delta s_{2000}$  را بدست آوریم. در جدول هست:

$$\Delta G = 135455 \text{ kJ}$$

این علامت مثبت می تواند  $\Delta G^\circ$  را حساب کرد!

قابل تغییر است

حال سایر شرایط را با  $dG_{T,P}$  به صورت زیر است:

$$dG_{T,P} = \left\{ \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^{j_C} a_O^{j_O}}{a_A^{j_A} a_B^{j_B}} \right\} = 0$$

$$\ln \frac{a_C^{j_C} a_O^{j_O}}{a_A^{j_A} a_B^{j_B}} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \ln k = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad k: \text{equilibrium constant}$$

این ضرایب استوکیومتری را با داشتن این رابطه می توانیم محاسبه کنیم و می توانیم اضافه کرد. این در صورتی که در این شرایط جدید در بدست آوریم ضرایب استوکیومتری حاصل می شود:

- در مورد مثال قبلی:

$$(\ln k)_{298} = - \frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT} = -92.21$$

$$(\ln k)_{2000} = - \frac{\Delta G_{2000}^\circ}{RT} = -8.146$$

برای دانستن ضرایب مختلف در مراجع مختلف مقادیر ثابت تعادل را داریم و می توانیم بدست آوریم.

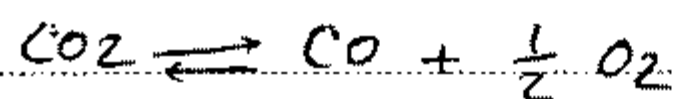
می خواهیم رابطه  $\ln k$  را ساده تر کنیم:

در صورتی که حالت ابتدایی، حالت تعادلی را هم به صورت محلول ایده آل در نظر بگیریم (بعداً می بینیم در فصل سایدنهایم است)



Subject:

Year:      Month:      Date: ( )



initial:      1      0      0

change:    -z      z      z/2

1-z      z      z/2

برای ترتیب آنها مجهول با z است که با نوشتن رابطه معادله برای بدانش بدست می آید:

$$y_{CO_2} = \frac{1-z}{1+z/2}$$
$$y_{CO} = \frac{z}{1+z/2}$$
$$y_{O_2} = \frac{z/2}{1+z/2}$$

در این حالت اختلاف 3000K است  $\rightarrow$  0.329

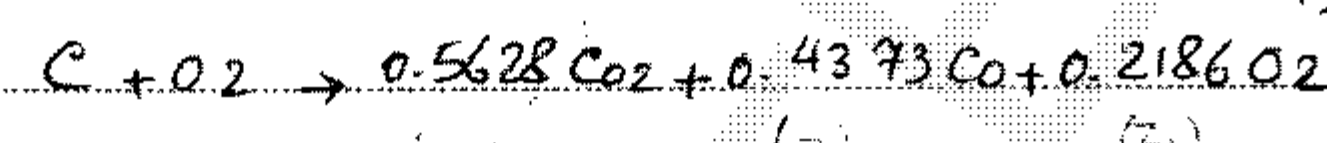
با استفاده از جدول  $\ln k = -1.111 \rightarrow k = 0.329$

$$k = 0.329 = \frac{y_{CO} y_{O_2}^{1/2}}{y_{CO_2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1/2-1}$$

است  $P = P_0 = 0.1 MPa$

$$0.329 = \frac{\left(\frac{z}{1+z/2}\right) \left(\frac{z/2}{1+z/2}\right)^{1/2}}{\frac{1-z}{1+z/2}} \Rightarrow z = 0.4372$$

در حل این رابطه باید دقت کنیم که  $0 < z < 1$



$$y_{CO_2} = \frac{0.5628}{1.2186} = 0.4618$$

$$y_{CO} = \frac{0.4372}{1.2186} = 0.3588$$

$$y_{O_2} = \frac{0.2186}{1.2186} = 0.1794$$

تقریباً غیر توانستیم مقدار واقعی سوخت را بدست آوریم (معمولاً استاندارد را بدانش) در این حالت با در نظر گرفتن معادله شیمیایی مشخص بودن ترکیبات ناقص سوخت کار ساده است. در این حالت باید دقت داشت که نسبت مولی و در صورتی که نسبت های استوکیومتری به صورت آنی نسبت مولی و نوشتن بالا و تولید واکنش های شیمیایی را مویب نمود. (واکنش های اولیه این سوخت). اعداد شریک در معادله مخلوط را محاسبه در نظر گرفتیم و در این واکنش به صورت آنی است. این واکنش ها همیشه در شرایط استاندارد (مثلاً واکنش احتراق متان 254 واکنش پایه دارد!) در مجموع نقش اساسی را معادله شیمیایی بازی می کنند.

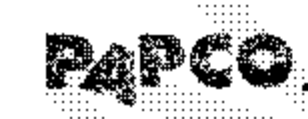
$$H = \sum n_i \bar{h}_i = \sum n_i h_i = \sum n_i (h_{f,i}^0 + \Delta h)$$

برای بدست آوردن مقدار انتقال حرارت با توجه به جدول:

$$Q_{c.v} = H_p - H_R$$
$$H_R = \sum n_i (h_{f,i}^0 + \Delta h)_{25^\circ C} \quad H_R = 0$$
$$H_p = \sum n_e (h_{f,e}^0 + \Delta h)_e$$

$$H_p = 0.5628 * (h_{f,CO_2}^0 + \Delta h_{CO_2}) + 0.4373 (h_{f,CO}^0 + \Delta h_{CO}) + 0.2186 (h_{f,O_2}^0 + \Delta h_{O_2})$$
$$H_p = -121426$$

$$Q_{c.v} = -121426 \text{ kJ}$$





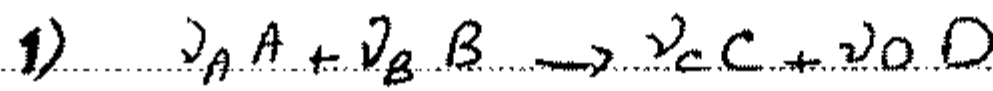
Subject:

Year: Month: Date: 46/

تا به حال فرض بر آن بوده که فقط واکنش تعادل بین ترکیبات وجود دارد. در صورتی که واکنش تعادل می تواند وجود داشته باشد:

A, B, C, D
L, M, N

به عنوان مثال واکنش های زیر را می توانیم در نظر بگیریم:



حال سئوای تعادل شیمیایی را با این شرایط جدید بررسی می کنیم:

$dn_A = -\nu_A d\epsilon_1 - \nu_{A2} d\epsilon_2$

$dn_B = -\nu_B d\epsilon_1$

$dn_C = \nu_C d\epsilon_1$

$dn_L = -\nu_L d\epsilon_2$

$dn_D = \nu_D d\epsilon_1$

$dn_N = \nu_N d\epsilon_2$

$dn_M = \nu_M d\epsilon_2$

$dG_{T,p} = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D$

$+ \bar{G}_L dn_L + \bar{G}_M dn_M + \bar{G}_N dn_N = 0$

پس با تغییر  $dn_i$  با قرار دادن:

$dG_{T,p} = (\nu_C \bar{G}_C + \nu_D \bar{G}_D) - (\nu_A \bar{G}_A + \nu_B \bar{G}_B) d\epsilon_1$   
 $+ [\nu_M \bar{G}_M + \nu_N \bar{G}_N - \nu_{A2} \bar{G}_{A2} - \nu_L \bar{G}_L] d\epsilon_2$

$\bar{G}_i = g_i^0 + RT \ln a_i$  (با فرض اینکه تعادل بین محلول در تعادل است)

از طرفی داریم:

$dG_{T,p} = (\Delta G_1^0 + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}) d\epsilon_1 + (\Delta G_2^0 + RT \ln \frac{a_N^{\nu_N} a_M^{\nu_M}}{a_{A2}^{\nu_{A2}} a_L^{\nu_L}}) d\epsilon_2$

در صورتی که خواص  $dG_{T,p} = 0$  باید فرض کنیم  $d\epsilon_1$  و  $d\epsilon_2$  صفر باشند. در این صورت  $\Delta G_1^0$  و  $\Delta G_2^0$  باید صفر باشند.

$\Delta G_1^0 = \nu_C g_C^0 + \nu_D g_D^0 - \nu_A g_A^0 - \nu_B g_B^0 \rightarrow \ln k_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{RT}$

$\Delta G_2^0 = \nu_M g_M^0 + \nu_N g_N^0 - \nu_{A2} g_{A2}^0 - \nu_L g_L^0 \rightarrow \ln k_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT}$

$k_2 = \frac{a_M^{\nu_M} a_N^{\nu_N}}{a_{A2}^{\nu_{A2}} a_L^{\nu_L}}, k_1 = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$

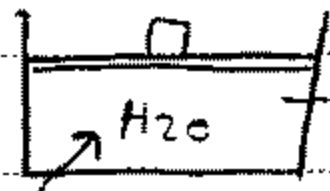
پس فرضیات فرضی را در نظر می گیریم: ابتدا و انتهای به صورت ایده آل هستند. در این صورت: با حل مثال این محاسبه نشان داده می شود:

فاز اول آزمون علمی و فنی دانشجویان و مهندسان

Subject: Year: Month: Date: ( )

1 kmol H<sub>2</sub>O

خواسته شده: محاسبه ترکیب مولی H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> و OH



Pp = 0.1 MPa  
Tp = 3000 K

تعداد مولها = 4 - 2 = 2

تعداد مولها

تعداد مولها (H<sub>2</sub>O)

حرارت می دهیم

در وقت نیم در در واقعیت همین است مواد بسیار بیشتری در مجزیه

وجود داشته باشند که در این صورت فقط تعداد معادلات زیاد می شود ولی هم چنان قابل حل است.



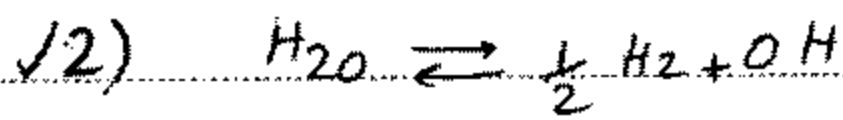
-a + a + a/2

در حالتی که در زیر را ضرایب را نسبت

در انتهای کتاب و انتهای های تقابل فقط به صورت آب تقابل این

راه شده است این محاسبات در اینجا در انتهای های تقابل

و انتهای های در نظر گرفته می شود و در اینجا ضرایب موجود است.



-b + b/2 b

در اینجا هر مقداری که بماند

در ضمن هر مقداری که بماند در این مورد مستقل از این دو حالت خواهد بود.

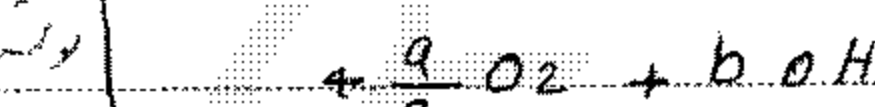
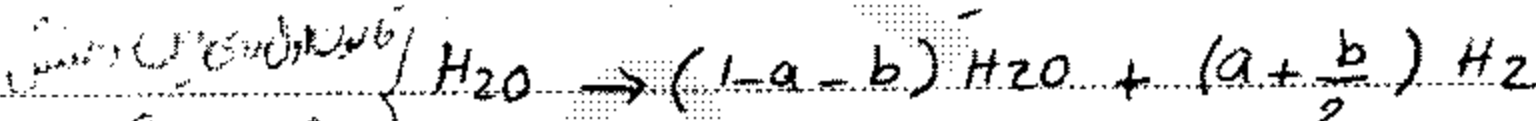
n<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1 - a - b

n<sub>H<sub>2</sub></sub> = a + b/2

n<sub>O<sub>2</sub></sub> = a/2

n<sub>OH</sub> = b

در این صورت می توان گفت که در این صورت ماده است:



با نوشتن رابطه تقابل و توان فریب را با این رابطه بدست آورد:

Σn = n<sub>t</sub> = 1 + a/2 + b/2

a > 0, b > 0, a + b < 1

در این صورت:

k<sub>1</sub> =  $\frac{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}}{y_{H_2O}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1/2-1}$

k<sub>2</sub> =  $\frac{y_{H_2}^{1/2} y_{OH}}{y_{H_2O}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2+1-1}$

k<sub>1</sub> =  $\frac{\left(\frac{a+b/2}{1+a/2+b/2}\right) \left(\frac{a/2}{1+a/2+b/2}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1-a-b}{1+a/2+b/2}\right)^1} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2} = 0.0457$

k<sub>2</sub> =  $\frac{\left(\frac{a+b/2}{1+a/2+b/2}\right)^{1/2} \left(\frac{b}{1+a/2+b/2}\right)}{\left(\frac{1-a-b}{1+a/2+b/2}\right)^1} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2} = 0.53$

با جایگزینی مقادیر a و b:

a = 0.108, b = 0.1086

در این صورت:

y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.7069

y<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.1464

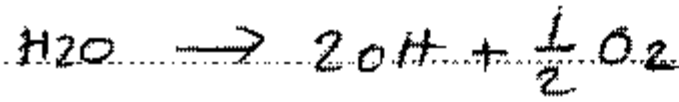
y<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.0487

y<sub>OH</sub> = 0.098



برای محاسبه انتقال حرارت و انقائون کامل برا نموده ایم:

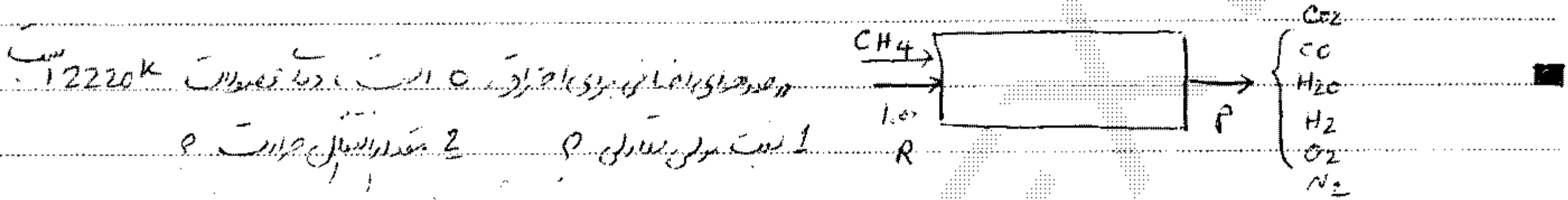
$$Q_{c.v} = H_P - H_R = \sum_P n_e (h_f^e + oh)_e - \sum_R n_i (h_f^i + oh)_i$$



دقت کنیم که ورودی و خروجی در این 2 تا نخواهد بود، مثلا

با ضرب و اکسایش اول در 2 داریم که در این 2 تا بتوانیم رابطة و بديلت آوردن پس مستقل نخواهد بود.

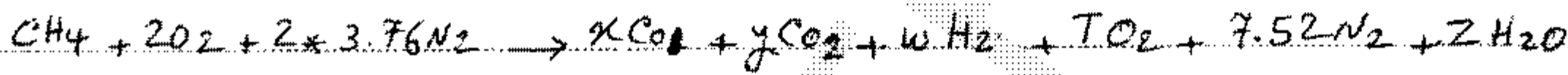
باعمل بدست آوردن بعدی در حل مسائل تعدادی شبیهی بررسی می شود:



معمولا سازنده است، چون بر مبنای حد دیگری هم در محسولات خواصیم راست: در نظر گرفتن واکنش احتراق (در این صورتی در این واکنش متعادل)



فرض کنیم معلوم است



در این رابطه 5 مجهول داریم

تعداد اتم ها در هر طرف برابر است: تعداد اتم ها حاصل احتراق = تعداد اتم ها در هر طرف مستقل

$$2 = 4 - 6 = 2$$

در واقع 6 معادله داریم که چون اینها در این 5 معادله 5 مجهول داریم:

از موازنه جسم معادلات زیر را خواهیم داشت:

$$\begin{cases} x + y = 1 & (1) \\ 2w + 2z = 4 & (2) \\ x + 2y + 2T = 4 & (3) \end{cases}$$

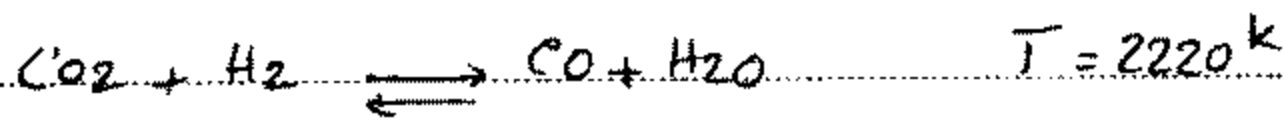
$$n_t = x + y + z + w + T + 7.52 = 10.52 + T$$

برای ترتیب برای نسبت های مولی داریم:

$$y_{CO_2} = \frac{y}{10.52 + T} \quad y_{H_2O} = \frac{z}{10.52 + T} \quad y_{O_2} = \frac{T}{10.52 + T}$$

$$y_{CO} = \frac{x}{10.52 + T} \quad y_{H_2} = \frac{w}{10.52 + T}$$

دقت کنیم که برای بديلت آوردن واکنش های مشابهی بهترین کار در رابطه به جدول اجزای است:

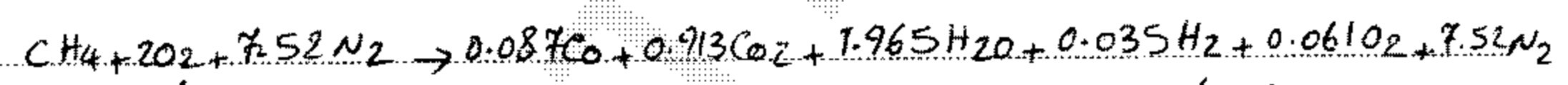


$$K_1 = \frac{y_{CO} y_{H_2O}}{y_{CO_2} y_{H_2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1+1-1-1} = \frac{z z}{y \omega} = 5.51 \quad (4)$$

با نوشتن واکنش‌ها و ضرایب استوکیومتری (در دو سمت) نسبت مولی را می‌توانیم پیدا کنیم.  $\omega$  و  $y$  ضرایب مولی در سمت راست و چپ واکنش هستند.

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad K_2 = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO} y_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1-1-1/2} \Rightarrow K_2 = \frac{y(10.52+T)^{1/2}}{x T^{1/2}} = 738 \quad (5)$$

بر این ترتیب 5 معادله در 5 مجهول داریم که با حل آن ضرایب مولی را می‌توانیم پیدا کنیم.  $x = 0.087$ ,  $y = 0.913$ ,  $z = 1.965$ ,  $\omega = 0.035$ ,  $T = 0.061$ .  
 برای بدست آوردن مقدار استخوان حرارتی:



نیاید اتفاق افتاد است که سوخت می‌تواند با هوا در هر صورت این نسبت کار را به دست آورد. در صورتی که با فرمول‌های زیادی این مسئله حل شود.  $Q_{cv} = H_p - H_R = \sum_p n_e (\bar{h}_p + \Delta \bar{h}_e) - \sum_R n_r (\bar{h}_r + \Delta \bar{h}_r)$ .  
 در اینجا  $\Delta \bar{h}$  کارایی آن فرمول‌ها است و معادله را از جدول می‌خوانیم. در درون چنین تعداد معادلات محدود بود و معادلات به صورت دستی حل می‌شود ولی در اینجا حل معادلات با روش‌های عددی امکان پذیر است.  $Q_{cv} = H_p - H_R = \sum_p n_e (\bar{h}_p + \Delta \bar{h}_e) - \sum_R n_r (\bar{h}_r + \Delta \bar{h}_r)$ .  
 در اینجا  $\Delta \bar{h}$  کارایی آن فرمول‌ها است و معادله را از جدول می‌خوانیم. در درون چنین تعداد معادلات محدود بود و معادلات به صورت دستی حل می‌شود ولی در اینجا حل معادلات با روش‌های عددی امکان پذیر است.

$$Q_{cv} = H_p - H_R = \sum_p n_e (\bar{h}_p + \Delta \bar{h}_e) - \sum_R n_r (\bar{h}_r + \Delta \bar{h}_r)$$

در اینجا  $\Delta \bar{h}$  کارایی آن فرمول‌ها است و معادله را از جدول می‌خوانیم. در درون چنین تعداد معادلات محدود بود و معادلات به صورت دستی حل می‌شود ولی در اینجا حل معادلات با روش‌های عددی امکان پذیر است.  $Q_{cv} = H_p - H_R = \sum_p n_e (\bar{h}_p + \Delta \bar{h}_e) - \sum_R n_r (\bar{h}_r + \Delta \bar{h}_r)$ .  
 در اینجا  $\Delta \bar{h}$  کارایی آن فرمول‌ها است و معادله را از جدول می‌خوانیم. در درون چنین تعداد معادلات محدود بود و معادلات به صورت دستی حل می‌شود ولی در اینجا حل معادلات با روش‌های عددی امکان پذیر است.

در صورتی که بخواهیم دمای سوخت را برای سیستم‌هایی که ترکیبات مختلف (به همراه واکنش‌ها) پیدا کنیم و می‌توانیم به دست آوریم.  $Q_{cv} = H_p - H_R = \sum_p n_e (\bar{h}_p + \Delta \bar{h}_e) - \sum_R n_r (\bar{h}_r + \Delta \bar{h}_r)$ .  
 در اینجا  $\Delta \bar{h}$  کارایی آن فرمول‌ها است و معادله را از جدول می‌خوانیم. در درون چنین تعداد معادلات محدود بود و معادلات به صورت دستی حل می‌شود ولی در اینجا حل معادلات با روش‌های عددی امکان پذیر است.

Energy Generalized (Bejan) chapter 5  
 chemical Availability (adva...) (chapter 11)

این مخلوط داریم که  $N_1$  تا  $N_m$  ذره دارد.  $(N_1, N_2, \dots, N_m)$  و معادله آن  $T, P$  است. برای حرکت از آنجا به سمت چپ می‌توانیم  $(R_1, R_2, \dots, R_m)$  داریم.

در شرایط محیطی  $T_0$  و  $P_0$  داریم .

می خواهیم مقدار انرژی محفوظ را در شرایط  $P_0$  بدست آوریم . در این صورت هر یک از اجزای پتانسیل شیمیایی این

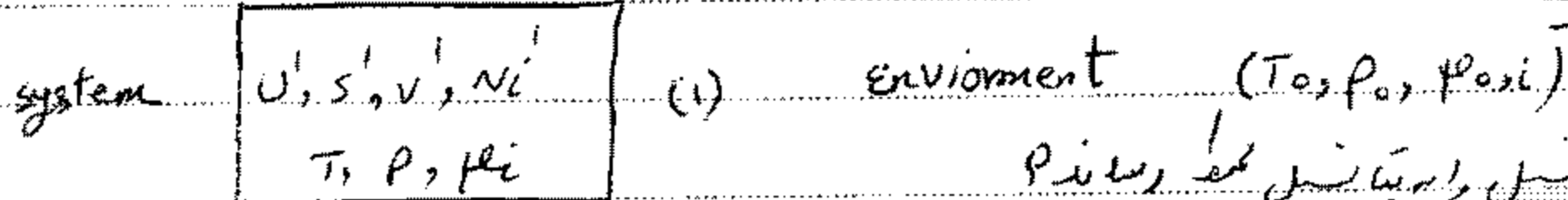
بر پتانسیل شیمیایی در شرایط محیطی برسد که هست  $(\mu_{0,1}, \mu_{0,2}, \dots, \mu_{0,n})$  .

شرایط محیطی : نقطه مرز !

در واقع این بخش به سمت چپ اضافه می شود (در پتانسیل شیمیایی به شرایط محیطی)

فقط مسئله را در این سیستم بررسی می کنیم (بدون حجم کنترل بررسی می شود)

در داخل سیستم نظری داریم با این شرایط :

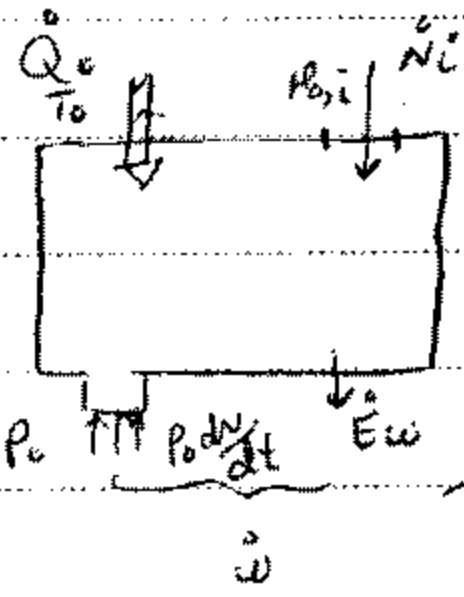


مقال این است که چگونه می توان این پتانسیل را به پتانسیل محیط رساند

باید تبادل با محیط صورت گیرد یعنی باید یک تبدیل حجم با محیط داشته باشد و بر همین مبنای باید یک عملی روی سیستم در نظر گرفت

که حجم بتواند از آن جا عبور کند که این حجم عبور کرده را با  $N_i$  نشان می دهند

در این صورت پتانسیل شیمیایی  $\mu_{0,i}$  خواهد بود



مقداری که در این سیستم عبور می شود در آن است (available work)

که در واقع همان انرژی است و ما به دنبال حالت پتانسیل سیستم

$$\dot{W} = \dot{E}_w + P_0 \frac{dV}{dt}$$



با نوشتن این روابط می توان کار موجود را می سنجیم

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

مقدار حجم عبور کرده از غشا مقداری انرژی دارد که باید در در رابطه قانون اول شود

قانون اول :  $\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_0 - \dot{W} + \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{h}_{0,i}$

قانون دوم :  $\dot{s}_{gen} = \frac{ds}{dt} - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \dot{N}_i \bar{s}_{0,i} \gg 0$

با انتگرال گیری بین شرایط (1) و (2) داریم :

$$N_i^{(2)} - N_i^{(1)} = \int_1^2 \dot{N}_i dt$$

$$U^{(2)} - U^{(1)} = Q_0 - E_w - P_0(V^{(2)} - V^{(1)}) + \sum_{i=1}^n \bar{h}_{0,i} \int_1^2 \dot{N}_i dt$$

$$S_{gen} = S_2 - S_1 - \frac{Q_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \bar{s}_{0,i} \int_1^2 \dot{N}_i dt$$

حال در مورد  $Q_0$  رابین دو رابطه حذف کنیم :

$$\dot{E}_w = U^{(1)} - T_0 S^{(1)} + P_0 V^{(1)} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} N_i^{(1)} - \left[ U^{(2)} - T_0 S^{(2)} + P_0 V^{(2)} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} N_i^{(2)} \right] - T_0 \dot{s}_{gen}$$

Subject:

Year: Month: Date: ( )

این رابطه را می توان ساده کرد:  $U = TS - PV + \sum h_i N_i$  رابطه اولی  
 با دقت در رابطه، قسمت اول می توان گفت هندسه اول قسمت دوم داخل کره هندسه اول چون برای این شرایط است.  
 در این صورت خواصیم داشت:

حالت استوایی  $\rightarrow$   $(E_w)_{rev} = U - T_0 S + P_0 V + \sum_{i=1}^n h_{0,i} N_i$   
 حال در خواصیم، مقدار استوایی را بین دو حالت (حالت موجود در سیستم و شرایط دنیای بیرون) بدست آوریم.

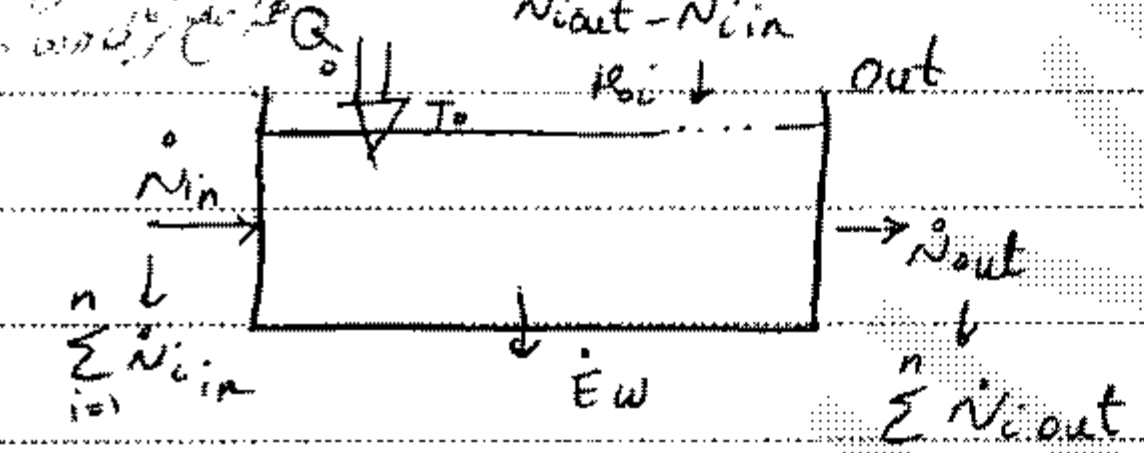
مقدار قابل جابجایی در این رابطه را از اولی می بینیم:  $\Xi = U - U^* - T_0 (S - S^*) + P_0 (V - V^*)$   
 physical energy

در حالت خاص: با در نظر گرفتن رابطه بدست آمده برای  $(E_w)_{rev}$   
 $(E_w)_{rev} = U - U^* - T_0 (S - S^*) + P_0 (V - V^*)$

$\Xi_{ch} = \sum_{i=1}^n (h_i^* - h_{0,i}) N_i$   
 برای ترتیب می توان گفت:

$\{ (E_w)_{rev} = \Xi + \Xi_{ch} \}$   $\Xi_{ch} = \sum_{i=1}^n (h_i^* - h_{0,i}) N_i$

$\{ \Xi_{tot} = \Xi + \Xi_{ch} \}$   
 در قسمت بعدی همین جهت را در داخل حجم کنترل بررسی می کنیم. (Flow exergy)



باید ما طول اول و دوم را نوشتیم و  $Q_0$  را حذف کرد از بین این 2 تا:  
 نسبت به عمل آنها فرموده  $(T_0, P_0, h_{0,i})$  شرایط بیرون

اول)  $E_w = Q_0 + \sum_{i=1}^n (\bar{h}_i N_i)_{in} - \sum_{i=1}^n (\bar{h}_i N_i)_{out} + \sum_{i=1}^n h_{0,i} (N_{i,out} - N_{i,in})$

دوم)  $\dot{S}_{gen} = -\frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i \dot{N}_i)_{in} + \sum_{i=1}^n (\bar{s}_i \dot{N}_i)_{out} - \sum_{i=1}^n \bar{s}_{0,i} (N_{i,out} - N_{i,in})$   
 تغییرات انتروپی نسبت به زمان بیرون

با حذف  $Q_0$  می بینیم این رابطه داریم:  $(\bar{h}_{0,i} - T_0 \bar{s}_{0,i})$   
 $E_w = \sum_{i=1}^n ((\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{in} - h_{0,i}) N_{i,in} - \sum_{i=1}^n ((\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{out} - h_{0,i}) N_{i,out} - T_0 \dot{S}_{gen}$

کاربرد جدید همان استوایی است که در خواصیم بدست آوریم. باید خروجی ها به شرایط قابل با هم برسد یعنی باید پارت برود  
 به خروجی به صورت  $(\bar{h}_{0,i} - T_0 \bar{s}_{0,i})_{out} = (\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i)_{in}$  که در واقع همان  $h_{0,i}$  است و طبق روابط  
 بدست می آید همان  $h_{0,i}$  است و بین این ترتیب  $h_{0,i}$  دوم هندسه می شود.





Subject:

Year:

Month:

Date:

49

در همین دو تعریف  $\dot{E}_{wrev}$  باید براساس پذیرش این ترتیب داریم:

$$\dot{E}_{wrev} = \sum_{i=1}^n ((h_i - T_0 s_i)_{in} - P_{0,i}) \dot{N}_{i,in}$$

این  $\dot{E}_{wrev}$  در حالتی که این صورت بدست آمد  
این رابطه را می توان ساده ساز کرد:

$$\bar{h} = \frac{1}{\dot{N}} \sum_{i=1}^n \bar{h}_{i,in} \dot{N}_{i,in}$$

در میان جریان های ورودی انتخابی متوسط تعریف کنیم:  
به همین صورت می توان یک استرین متوسط تعریف کرد:

$$\bar{s} = \frac{1}{\dot{N}} \sum_{i=1}^n \bar{s}_{i,in} \dot{N}_{i,in}$$

با این دو تعریف  $\dot{E}_{wrev}$  به این صورت تعریف می شود:

$$\dot{E}_{wrev} = \bar{h} \dot{N} - T_0 \bar{s} \dot{N} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} \dot{N}_{i,in}$$

می توان کمین را بر  $\dot{N}$  تقسیم کرد:

$$\frac{\dot{E}_{wrev}}{\dot{N}} = \bar{h} - T_0 \bar{s} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} x_i$$

Flow energy total

$$\psi_t = e_t = \bar{h} - T_0 \bar{s} - \sum_{i=1}^n P_{0,i} x_i$$

در شرایط  $T_0, P_0, P_{0,i}$

این رابطه وقتی استفاده می شود در شرایط مفروضه با شرایط محیطی نتیجه شود  
در صورتی که شرایط مفروضه با یک شرایط غیر محیطی انتخاب می شود (که با \* نشان داده می شود) داریم:

$$\bar{e}_x = (\bar{h} - \bar{h}^*) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}^*) + \sum_{i=1}^n (P_{0,i}^* - P_{0,i}) x_i$$

Flow energy total

$\bar{e}_{phs}$

$\bar{e}_{ch}$

که در واقع  $\bar{e}_{ch}$  نسبت به نرزه به عبارات  
مورد نظر همان است

به این ترتیب با جمع بندی می شود:

$$\bar{e}_{x,t} = \bar{e}_{x,phs} + \bar{e}_{x,ch}$$

$$\text{nonflow chemical energy} = \text{chemical flow energy} \rightarrow \bar{e}_{ch} = \bar{e}_{ch}$$

یعنی فرقی نمی کند که داخل سیستم باشد یا داخل حجم کنترل (در مورد ch)

$$(1 - \frac{T_i}{T_0}) \dot{Q}_i$$

که با نوشتن بالاسن انرژی می شود:

$$\dot{E}_w = \frac{d\dot{E}_t}{dt} + \sum_{i=1}^p (\dot{E}_t)_i + \sum_{j=1}^q (\dot{N}_j \bar{e}_t)_j - \sum_{k=1}^r (\dot{N}_k \bar{e}_t)_k - T_0 \dot{S}_{gen}$$



Subject:

Year:      Month:      Date:      ( )

جریان‌های در دسترس با جریان‌های خروجی معین است از لحاظ تعداد و بنا به  
 در واقع رابطه می‌باشد. قابل است و می‌باید وقت برداشته حاصل جمع در دسترس است : *physical energy, chemical energy*  
 البته این حالت کلی است. در حالت واقعی تبادل جرم می‌وجود دارد.  
 در فرآیندهای مختلف مثل تبرید و تهویه مطبوع دارد.

$$\Phi_{ch} = \Psi_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_i^* - \mu_{i,iso}) \dot{y}_i$$

حال می‌توانیم این است که پتانسیل شیمیایی را باید چگونگی دولت آورد  
 در صورتی که از ایده‌آل داشته باشیم (در بسیاری از موارد همین فرض است ولی با هم باید محلول ایده‌آل در نظر گرفت)  
 می‌توانیم پتانسیل شیمیایی را به این صورت نوشتن آورد.

$$\Phi_{ch} = \Psi_{ch} = \sum_{i=1}^n (\mu_i^* - \mu_{i,iso}) \dot{y}_i = \sum_{i=1}^n \dot{y}_i R T_0 \ln \frac{P_i^* \rightarrow y_i^* P}{P_{i,iso} \rightarrow y_{i,iso} P_0}$$

ideal gas :  $d\mu_i = RT \ln P_i$