

به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه سوم

یگانه داودبیگی



فصل دوم

قانون اول ترمودینامیک و سایر مفاهیم پایه

انرژی داخلی (Internal energy):

نوعی از انرژی است که به انرژی مولکول‌های تشکیل‌دهنده ماده اشاره دارد که در حرکت دائمی می‌باشند که شامل موارد زیر می‌باشد:

۱. انرژی جنبشی مولکول‌ها: حرکات انتقالی و دورانی

۲. انرژی ارتعاشی مولکول‌ها

۳. انرژی پتانسیل ناشی از نیروهای بین مولکولی

۴. انرژی جاصل از سوختن (انرژی شیمیایی)

۵. انرژی هسته‌ای

در واقع انرژی داخلی، با انرژی پتانسیل و جنبشی که به علت حرکت ماکروسکوپی می‌باشند، متفاوت است.

قانون اول ترمودینامیک:

مفهوم این قانون اصل بقای انرژی است. طبق این قانون کار می‌تواند به گرما تبدیل شود و بالعکس و این تغییر ممکن است همراه با تغییر انرژی درونی نیز باشد.

$$\Delta(\text{system energy}) + \Delta(\text{surround energy}) = 0$$

* کار و گرما انرژی‌های گذرا هستند و انرژی پتانسیل و درونی قابل ذخیره هستند.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\text{surround energy}) = \mp Q \mp W \\ \Delta(\text{system energy}) = \Delta E = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p \end{array} \right. \quad \longrightarrow \quad \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = \mp Q \mp W$$

قراداد: علامت Q و W در جهت انتقال به داخل سیستم مثبت و در جهت خروج از سیستم با علامت منفی

در اغلب اوقات تغییرات انرژی پتانسیل و جنبشی در سیستم قابل صرفنظر کردن می‌باشند. فقط تغییرات انرژی درونی داریم:

$$\Delta U = \mp Q \mp W \quad \xrightarrow{\text{به صورت دیفرانسیلی}} \quad dU = \mp dQ \mp dW$$

توابع ترمودینامیکی:

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

الف) توابع حالت یا نقطه‌ای: این دسته از توابع فقط به حالت‌های ابتدایی و انتهایی مسیر بستگی دارند و دارای ویژگی‌های زیر می‌باشند:

۱. می‌توان آن‌ها را بصورت تابعی از دما و فشار بیان کرد.

۲. جزو خواص سیستم به شمار می‌آیند.

۳. مقدار این توابع را می‌توان بصورت یک نقطه نشان داد.

۴. اگر M یک تابع حالت باشد، dM یک دیفرانسیل کامل است یعنی $\int_1^2 dM = M_2 - M_1$

۵. تغییرات توابع حالت در فرآیند چرخه‌ای برابر صفر است $\oint dM = 0$

دما، فشار، انرژی داخلی، آنتالپی، C_p و C_v و ... نمونه‌هایی از توابع حالت می‌باشند.

توابع ترمودینامیکی:

ب) توابع مسیر یا فرآیندی: این توابع علاوه بر حالات ابتدایی و انتهایی به مسیری که فرآیند از یک حالت به حالت دیگر می‌رسد نیز وابسته هستند. مانند کار و گرما که نمی‌توان آن‌ها را بصورت یک نقطه نشان داد بلکه توسط یک سطح نشان داده می‌شوند. توابع مسیر بر خلاف توابع حالت که همواره دارای مقدار هستند، تنها در فرآیندها امکان ظهور دارند.

$$\oint W = W , \quad \oint Q = Q$$

نکته:

- * در چرخه‌ها: $\Delta E = 0 \rightarrow Q = W$
- * در فرآیند حجم ثابت: $W = 0 \rightarrow \Delta E = Q$
- * در فرآیند آدیاباتیک: $Q = 0 \rightarrow \Delta E = -W$
- * انبساط آزاد در خلا: $P_{ext.} = 0 \rightarrow W = 0$

مثال: گازی توسط یک پیستون در یک استوانه محبوس است. فشار اولیه گاز 7 bar و حجم آن 0.1 m^3 است. فشار هوای روی پیستون 101.3 kPa می باشد. اگر حجم گاز داخل پیستون دو برابر شود، در حالتی که تبادل گرما بین سیستم و محیط ناچیز باشد، تغییر انرژی دستگاه چقدر است؟

$$\text{کار انجام شده توسط سیستم} = F \cdot \Delta L = P_{atm} \cdot \Delta V = 101.3 \times (0.2 - 0.1) = 10.13 \text{ kJ}$$

علامت کار: چون سیستم روی محیط کار انجام داده پس علامت کار منفی است. $W = -10.13 \text{ kJ}$

$$\Delta E(\text{system}) = Q + W = 0 - 10.13 = -10.13 \text{ kJ}$$

انرژی کل سیستم به اندازه کار انجام شده روی محیط کاهش یافته است.