

تعریف سیستم: هر قسمت از جهان ماده که مورد بررسی ماقراری گیرد.

سیستم های اینزوله: تبادل انرژی و ماده ندارد مانند کل جهان - فلاسک (ایده آل) کالری متر.

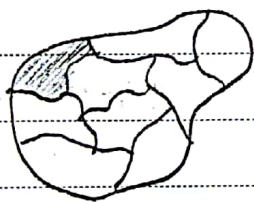
سیستم بسته: تبادل انرژی دارد ولی تبادل ماده ندارد مانند: زودپز - اتم.

سیستم باز: تبادل ماده و انرژی دارد مانند: موتور درون سوز.

سیستم همگون: همی خواص سیستم در همه جا یکسان است یا با هم تغییری کنند (نقاط ناپیوستگی وجود ندارد) مانند: هوای اتاق - محلول ها.

چون پیوسته تغییری کنند باز هم همگون است. حتی اگر حل شدن پس از مدتی تغییر کند و غلظت ها در چند جا متفاوت باشند (چون پیوسته تغییری کنند باز هم همگون است).

سیستم های ناهمگون: چند سیستم همگون اگر تشکیل یک سیستم بدهند، ناهمگون می شوند. مانند: آب در روغن.



فاز: هر قسمت از سیستم.

محلول: سیستم همگون که ترکیب آن به دلخواه عوض می شود.

مثال: غلظت $17g/Lit$ از آب نمک یا $22g/Lit$

سازنده های محلول: موادی که ترکیب مشخص دارند و با ترکیب شدن با هم محلول را بوجود می آورند.

ترکیب سازنده ها عوض نمی شود مانند $NaCl$ و H_2O در آب نمک.

واکنش‌های شیمیایی می‌توانند تعداد اجزا را تغییر دهند. مثال: تجزیه ی NO به N_2 و O_2 در اثر افزایش

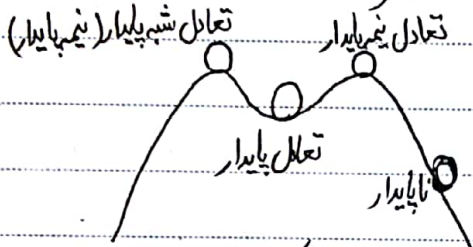
دما و حذف آن از محلول.



تعادل:

با تعویض شرایط و برگرداندن شرایط اولیه، اگر سیستم به حالت اولیه برگردد، به آن حالت تعادل می‌گویند.

تعادل نیمه پایدار: حالتی که با تغییر کم به حالت اولیه برمی‌گردد و با تغییر زیاد به حالتی با تعادل پایدارتری رسد.



فرایند: هر تغییری که در سیستم به وجود نیاید (به صورت ظاهری) خواص ماکروسکوپی

حالت تعادل: حالتی که تغییری در سیستم به وجود نیاید. (به صورت ظاهری) پایدار

فرایند جاری: توسط حداقل یک سیال در سیستم باز رخ می‌دهد. ← گاز داغ در توربین‌ها - پمپ دوچرخه

سیال: ماده‌ای که در برابر تنش برشی مقاومتی نشان نمی‌دهد (دیدگاه مکانیکی) ← قابلیت سیلان دارد

فرایند غیر جاری: توسط حداقل یک سیال در سیستم بسته رخ می‌دهد. ← بالابردن دما در سیستم بسته ی آب (بسته)

حالات ماکرو و میکرو:

خواص ماکرو: خواصی که قابلیت اندازه گیری دارند.

از میکرو می توان به ماکرو رسید.

خواص میکرو: خواصی که در سطح اتم های ماده حاکم اند.

خواص مقداری: به مقدار ماده بستگی دارند.

خواص غیر مقداری: به مقدار ماده بستگی ندارند. معمولاً نسبت خاصیت مقداری هستند.

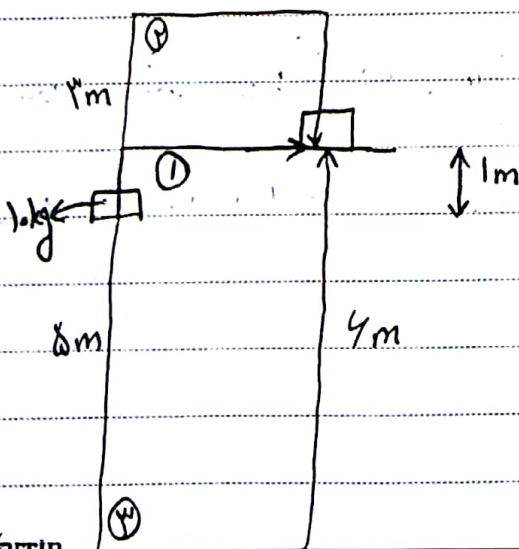
خواص حالت: مشخصات سیستم را معرفی می کند. با اندازه گیری تغییرات آنها به تغییرات سیستم می رسیم.

ترمودینامیک، علم بررسی تغییرات سیستم ها است.

مثال: گرم کردن سیستم به افزایش دما می انجامد.

خواص حالت، به ابتدا و انتهای بررسی بستگی دارد. تغییرات به مسیر بستگی ندارند.

مثال: ۳ مسیر:



$$①: \Delta U_h = 10 \times 10 \times 1 = 100 \text{ J}$$

$$②: \Delta U_h = 10 \times 10 \times 4 = 400 \text{ J}$$

$$③: \Delta U_h = 10 \times 10 \times 1 = 100 \text{ J}$$

← خاصیت حالت نیست.

Subject.

Year. Month. Date. ()

دما، فشار، حجم و ... خواص حالت اند. ← ابتدا و انتها هم است.

کار، گرما و ... خواص مسیر (غیر حالت) اند. ← در مسیرهای متفاوت نتیجه متفاوت می دهند.

توابع (خواص) حالت، شناسایی سیستم هستند.

Subject.

Year. Month. Date. ()

جلسه ۷

یادآوری: توابع حالت: ارتفاع، انرژی پتانسیل، جا به جایی
توابع مسیر (غیر حالت): کار انجام شده.

کار با توابع حالت راحت تر است، چرا که شناسنامه‌ی بهتری از سیستم به دست می‌دهد.

در سیستم‌های ترمودینامیکی، وابسته بودن داشتن ۲ تا از توابع حالت، سویی به دست می‌آید.

مثال: z تابع حالت است یا نه؟ x و y توابع مستقل حالت هستند.

$$z = f(x, y)$$

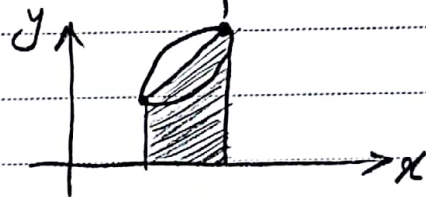
$$dz = P dx + Q dy$$

$$P = y \text{ و } Q = 0$$

مقدارگذاری می‌کنیم:

$$dz = y dx \Rightarrow z = \int y dx$$

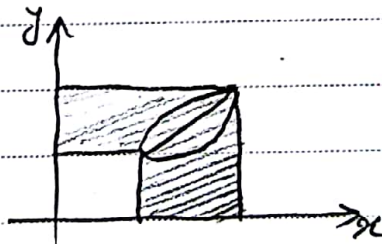
با توجه به نمودار، به مسیر بستگی دارد پس تابع حالت نیست.



$$dz = y dx + x dy$$

اگر $Q = x$ و $P = y$ داریم: مشتق کامل z نسبت به x و y

$$z = \int dz = xy$$



سطح به منحنی بستگی ندارد، پس در این حالت، تابع حالت است.

در حالت دوم، چون مشتق کامل داریم، پس تابع حالت به دست می‌آید. (اولی به هم وابسته هستند) ← وابستگی از نوع مشتق کامل است.

z به x و y

چون فرض کردیم x و y مستقل اند، پس حالت اول برقرار است.

مثال: $dz = (x^2y + 5) dx + 1 dy$

شرط مشتق کامل بودن: فرض ها: $z = f(x, y)$
 $dz = P dx + Q dy$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

شرط مشتق کامل بودن: $P = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$, $Q = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$

چه طور بفهمیم؟ $\frac{dP}{dy} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$, $\frac{dQ}{dx} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$
 $\frac{dP}{dy} = \frac{dQ}{dx}$
 اگر برقرار بود، تابع حالت داریم.

حل مثال بالا: $dz = (x^2y + 5) dx + 1 dy$

بر حسب x مشتق می گیریم $\rightarrow P$
 بر حسب y مشتق می گیریم $\rightarrow Q$

$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x &= x^2 \\ \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow z \text{ تابع حالت نیست.}$

Subject.

Year. Month. Date. ()

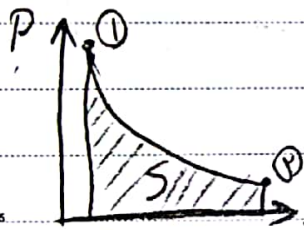
* تمرین های سری ۲ حل شوند.

تعادل ترمودینامیکی: اگر سیستم به نحوی از محیط ایزوله شود که تبادل کار و گرما نداشته باشد، در صورت عدم تغییر سیستم، در تعادل ترمودینامیکی قرار دارد.

خواص ماکرو در سیستم متعادل، در همه جای یکسان است. در غیر این صورت به صورت خود به خود تغییری کند تا تعادل برقرار شود.

اگر خواص در همه جای یکسان نباشد و سیستم تغییر خود به خود نکند، تعادل نیمه پایدار است.

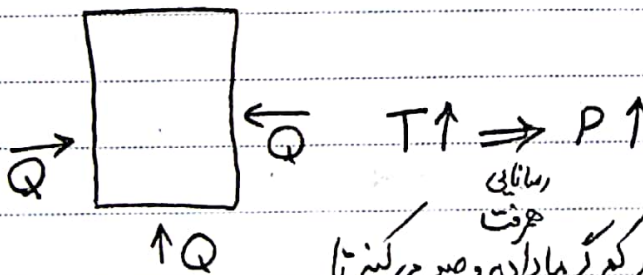
خواص ماکرو را در شرایطی می توان بیان کرد که سیستم در تعادل باشد.



استفاده از نمودار برای نشان دادن تعادل:
در حالت ① و ② سیستم باید در تعادل باشد که P و T با هم برابرند.
در تمام نقاط میانی هم سیستم باید در تعادل باشد.
به کمک مساحت زیر نمودار ($S = \int P dV$) کار به دست می آید.

مثال: محفظه ی بسته را در نظر بگیرید:

که تبادل انرژی دارد.

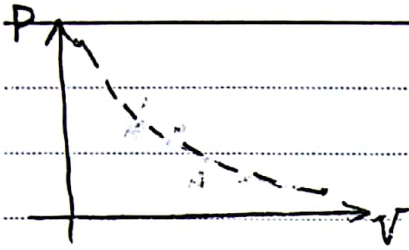


اما همی سیستم با هم گرم نمی شود.

راهکار: کم کم گرما داده و صبر می کنیم تا

همی سیستم به تعادل برسد. حالت ایده آل

ایده آل: یک مدل فرضی است و حقیقی نیست. زمان می برد (اما با حالت دلفوله هم فرق دارد).



اگر سیستم تعادلی نبود، نمودار را به صورت خط چین رسم کنید.

در این درس، بیشتر (تقریباً همه) فرایندها، تعادلی هستند مگر آنکه خلافش فرض شود.

معادلات حالت:

در سیستم بسته، دانستن خاصیت به نرمیدن سوی دیگری شود.

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

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{مثلاً: گاز ایده آل}$$

در سیستم باز، تعداد متغیرها بیشتری شود؛ مثلاً:

$$V = f(P, T, n_1, n_2, \dots)$$

① ماده‌ی ۱ ② ماده‌ی ۲

از رابطه‌ی بالا، معادله‌ی حالت جمع می‌نامند.

از ترمودینامیک آماری و آزمایش می‌توان به ۲ معادله‌ی بالا رسید.

$$PV = nRT$$

* گاز ایده آل:

و همگشت مولکولی

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

حجم منوعه‌ی مولکول‌ها

غیر ایده آل بودن گاز

* گاز حقیقی: حجم غیر قابل دسترس

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

معادله‌ی واندر والس (حل برای P):

معادله‌ی حالت فشار حقیقی

فازهای فشرده: فازهای مایع و جامد؛ در حالت عادی: C_n ثابت اندر C_1 از جمله بزرگتر است.

$$V_m = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 P - C_5 PT$$

مولار

Subject,

Year, Month, Date, ()

مثال: در یک مول، T, P, v_m با هم رابطه دارند. ($v \leftarrow v_m$ در یک مول)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P, \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$$

سه مشتق مستقل و سه تا وابسته به دیگران اند. مثلاً:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}$$

۳ تابع بالا به دلیل داشتن مساوی اندازه گیری، بسیار مهم و پر استفاده اند. حتی المقدور، توابع دیگر را بر حسب ۳ تابع بالا می نویسیم.

چون رابطه‌ی زیر برقرار است، ۳ مشتق بالا به ۳ مشتق مستقل تبدیل می شوند:

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

رابطه‌ی انتقال:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -1$$

یعنی:

مثال: ضریب انبساط گرمایی:

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,n} = \alpha(T, P)$$

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,n} = \beta(T, P) \gg 0 \rightarrow$$

β جواره نامتی است. $\rightarrow$ شاخص تراکم پذیری

در تعریف α اتفاق نظر هست؛ اما در β نحوه‌ی تعریف فرق می کند.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\beta}$$

نسبت می گیریم تا مقایسه راحت تر شود.

(ضریب) شاخص فشار

$$k \text{ یا } K = \frac{1}{\beta} = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

$$k = \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

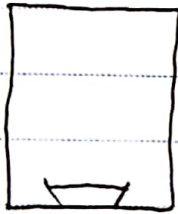
چگالی

شاخص فشار در حجم ثابت:

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

فشار بخار (در مواد فشرده): همه ی مواد تبخیر سطحی دارند؛ حتی مواد فشرده مانند آب و آهن.

آزمایش: هر ماده ای را در سیستم بسته و خلأ قرار دهیم، پس از مدتی فشار از صفر جلأ به مقداری بیشتر از صفر می رسد.



پس از تعادل، نرخ میعان و تبخیر برابر شده و دیگر بخار شدن در حالت ماکرو رخ نمی دهد.

مثلاً فشار بخار آب در ۱۰۰°C برابر است با ۱ atm؛ یعنی زور جاباب به فشار اتمسفری رسد و آن لاکتا رزده و به بالاجی آید.

با افزایش دما، فشار بخار همه ی مواد افزایش می یابد و بالعکس.

Subject.

Year. Month. Date. ()

جلسه ۳:

امروز به قانون فیزیکی رسم اما مقدمات: کار و گرما

فرایند خود به خود: فرایندی که برای انجام مو نیاز به عامل خارجی ندارد.

کار و گرما، ۲ صورت انتقال انرژی اند که برای انجام فرایند لازم و ضروری اند.

کار در صورتی انجام می شود که فرایند به کمک مسائل مکانیکی انجام شود.

خواص حالت: تغییر این خواص، به تعاضل انتروپیا بستگی دارد. گرما و کار به مسیر بستگی دارند.

مثال: تابع حالت: $\Delta P = P_2 - P_1$

$$\Delta P = \int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1$$

تابع مسیر: $W \neq \int_{W_1}^{W_2} dW \neq W_2 - W_1$

پس در مراجع به صورت δw یا dw نشان می دهند (مشق پذیر نیست).

$$\Rightarrow W = \sum \delta w = \sum dw$$

$$Q = \sum \delta q = \sum dq$$

واحد SI: J ژول ← واحد صنعتی: cal کالری ($1 \text{ cal} \approx 4.185 \text{ J}$)

گرمای:

(ترمودینامیک = جنبه‌های گرمایی حرکت) ← آروش انتقال گرما: رسانایی - هفت - تابش

دما: عاملی است که باعث جریان پیدا کردن گرمایی شود.

انرژی گرمایی در سامانه‌ی بادمای بالاتر، لزوماً بیشتر از سامانه‌ی دمای پایین‌تر نیست.
مثال: سوزن داغ و آب سرد

واحد دما در SI: k کلوین (نه درجه‌ی کلوین)

به کمک آزمایشی (با گازها) مشخص می‌شود که صفر مطلق (صفر کلوین) وجود دارد

$$T_{(k)} = \theta_{(^{\circ}C)} + 273.15$$

نکته:

$$0k \equiv -273.15^{\circ}C$$

یعنی:

تعریف گرما: اگر به دلیل تفاوت دمای سیستم و محیط، حالت عوض شود، در دیداری
حرزی سیستم گرما ظاهر می‌شود. در نتیجه گرما از سیستم به محیط یا بالعکس منتقل می‌شود.

تعادل گرمایی: اگر سیستم با هم تماس یا بند و تغییری در حالت سیستم حاصل نشود،
سیستم در تعادل گرمایی اند.

Subject.

Year. Month. Date. ()

قانون صفرم ترمودینامیک :

اگر سیستم های A و B در تعادل گرمایی باشند و اگر B و C هم در تعادل گرمایی باشند، آنگاه سیستم های A و C هم در تعادل گرمایی خواهند بود.
 $\Rightarrow$ اگر دمای ۲ سیستم برابر باشد، گرما به طور خود به خود بین آنها منتقل نمی شود.

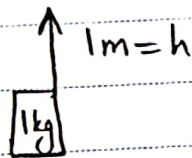
تعریف کار:

اگر بخشی از دیداری انرژی سیستم تحت تأثیر نیروی حرکت کند و حالت سیستم در اثر آن عوض شود، در دیداری سیستم کار انجام شده است.

$$\vec{F} \cdot \vec{x} = W \rightarrow \text{زده ای}$$

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = \delta w$$

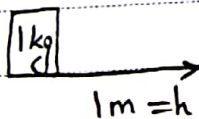
دیفرانسیلی :



مثال: $g = 9.81 \text{ m/s}^2$

$$W = mgh = 1 \times 9.81 \times 1 = 9.81 \text{ J}$$

$\text{kg} \quad \text{m/s}^2 \quad \text{m}$

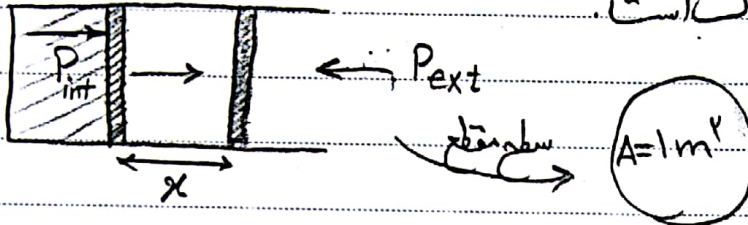


به دلیل غلبه بر اصطکاک، باید اصطکاک را بدانیم تا کار را حساب کنیم.
به نیروی گرانش غلبه نمی کنیم.

نکته: برای انجام شدن کار، باید به نیروی مقاومی غلبه کنیم.

نیروهایی که ما با آنها سروکار داریم، بیشتر نیروی در اثر انبساط و انقباض گازها در سیستم‌ها است.

مثال: پیستون بدون اصطکاک است.



به نیروی $F_{ext} = P_{ext} A$ باید غلبه شود. ← انبساط گازها در خلا، به دلیل نیروی مقاوم کار ضرر را نتیجه می‌دهد.

* کار به نیروی مقاوم بستگی دارد.

$$W = \int F dx = \underbrace{P}_{\text{ثابت}} \underbrace{A}_{F = \Delta V} \int dx = P \Delta V$$

نکته: اندازه‌ی کار:

این کار که ما انجام دادیم، تکینگی است که کار را به تابع حالت تبدیل می‌کند. (ضرب تابع حالت خود تابع حالت است) (۱؟)

واحد کار: در SI: J ژول — در صنعت: cal کالری (مشابه گرمی)

دما: میانگین انرژی جنبشی (فقط در گازها)
در مایعات و جامدات، به فرکانس و دامنه‌ی ارتعاش ذرات بستگی دارد.

قانون اول ترمودینامیک: (اثبات ندارد) - تا به حال مورد ناقص این قانون موجود نیست.

(همان اصل پایستگی انرژی است.)

هنگامی که یک سیستم بسته یک چرخه انجام می دهد، مقدار کار خالص انجام شده بر محیط با مقدار خالص گرمای تبادل شده با محیط، متناسب است.

چرخه: در یک سیستم بسته، اگر سیستم فرایندهایی را طی کند و به حالت اولیه برگردد در حالی که تمام (سیکل) توابع حالت آن مشابه حالت اولیه باشند، لا چرخه می گویند.

* سیستم های باز هم چرخه دارند؛ تعریف آن کمی فرق می کند: چرخه موتور چهار زمانه

بیان ریاضی: $\oint \delta q \propto \oint \delta w$
چرخه دافل

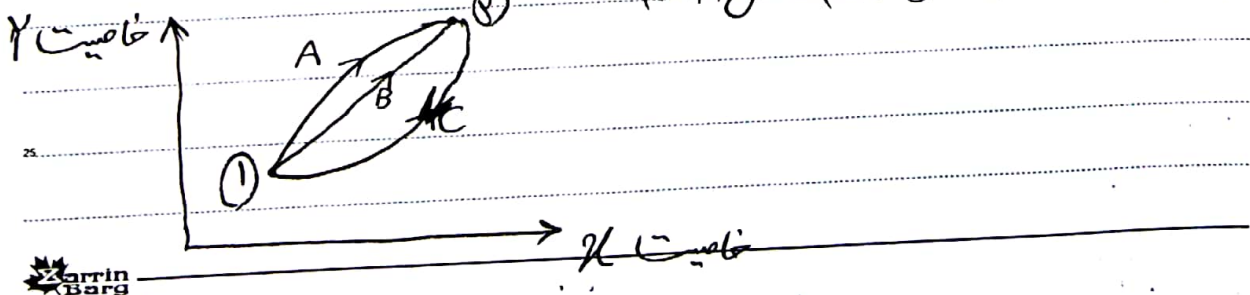
با واحدهای مشابه یکدیگر: $\oint \delta q = \oint \delta w$ - در این قانون با اظہار کردیم
فرض تناسب، برابر یک است.

نتایج قانون اول، بسیار مهم اند.

نتایج قانون اول: (1) در سیستم بسته (قابل تعمیم به سیستم باز)، خاصیت حالتی وجود دارد که تغییر در آن در حین تغییر حالت سیستم برابر است با مجموع مقادیر خالص انتقال گرما و کار.

تابع حالت = $(\delta q - \delta w)$

(با برهان حلقه ثابت می شود.) شکل (۱-۳)



$$\sum (\delta q - \delta w)_A \neq \sum (\delta q - \delta w)_B : \text{برهان خلف : فرض خلف}$$

$$\sum (\delta q - \delta w)_A + \sum (\delta q - \delta w)_C \neq \sum (\delta q - \delta w)_B + \sum (\delta q - \delta w)_C$$

اما از مسیر C بری کردیم :
یک چرخه از 1 به 2 و سپس به 1 (1) و یک چرخه از 2 به 1 و سپس به 2 (2)

که قانون اول را نقض می کند. پس فرض خلف باطل است و داریم :

$$\sum (\delta q - \delta w)_A = \sum (\delta q - \delta w)_B$$

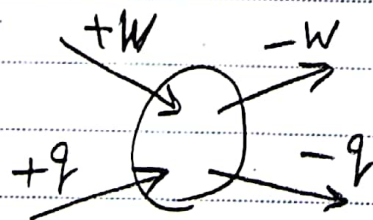
متغیر جدید ($du = \delta q - \delta w$) می نامیم و داریم :

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \sum_1^2 (\delta q - \delta w) \quad \text{انرژی داخلی} :$$

$$q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} = u_2 - u_1$$

البته با این قرارداد : شکل (۲-۳)
لے قرارداد جدید
لے در کتاب های جدید

$$\Delta u = q - W$$



قرارداد قبلی (که کاری نداریم)

$$\Delta u = q + W$$

Subject.

Year. Month. Date. ()

مثال: به یک سیستم ۵۰ ژول گرما وارد شده و از آن ۴۰ ژول کار خارج می شود. تغییر انرژی درونی را بیابید.

حل: با قرارداد اول: $+50 \text{ J} =$ گرمای داده شده

$+40 \text{ J} =$ کار انجام شده

$$\Delta U = q - W = +50 - (+40) = +10 \text{ J}$$

با قرارداد دوم: $\Rightarrow \Delta U = q + W = +50 + (-40) = +10 \text{ J}$

لعم شنبه هفتی آینده، با تأخیر حدود ۹:۳۰ شروع می شود.

در ترمودینامیک، همدی توابع را بر حسب ۲ تابع مستقل می توان نوشت.

جلسه قبل، به انرژی داخلی (درونی) رسیدیم.

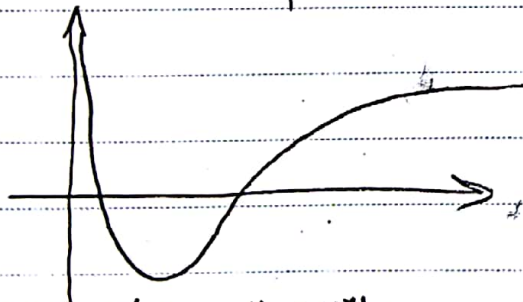
$$U = U(P, T)$$

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

تقریب های سری ۳ حل شود.

فرکانس اتم ها در جامدات، حدود 10^{13} Hz است.
یک جسم جامد، در اثر گرما (افزایش دما) تغییر حالت می دهد. ← فرکانس و دامنه حرکت اتم ها افزایش یافته و پیوندها (پیوندهای واندروالس) را سست کرده، می شکنند.

انرژی داخلی: مجموع انرژی هایی که ذرات (میکرو) یک جسم دارند.



در گاز ایده آل، با افزایش فشار، تا جایی که گاز ایده آل است، اتفاق خاصی برای گاز رخ نمی دهد.

انرژی داخلی از انرژی پتانسیل گرانشی و انرژی جنبشی جدا است.

مقدار مطلق انرژی داخلی قابل محاسبه نیست.

Subject.

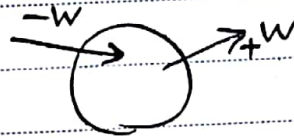
Year. Month. Date. ()

در رابطه $E = mc^2$ اسپین در نظر گرفته نشده است

تازمانی که دقیقاً مشخص نشود که ماده از چه چیز تشکیل شده، نمی توان انرژی داخلی را به طور مطلق مشخص کرد.

اما این مسأله مشکلی ایجاد نمی کند؛ چون تابع حالت است و در ترمودینامیک تغییر انرژی مهم است، همین که ΔU را بفهمیم کافی است. این تغییر به طور دقیق قابل محاسبه است.

$$\Delta U = q - w$$



ادامه ی نتایج قانون اول؛
(۲) انرژی داخلی سیستم های ایزوله ثابت باقی می ماند. در ایزوله ها، نه گرما تبادل می شود و نه کار. $\Delta U = 0$ ثابت U

(۳) ماشین همیشگی نوع اول نمی تواند وجود داشته باشد. یعنی بدون ورودی، نمی توان انتظام کار داشت. کار را پس از شروع، تابای نهایت ادامه می دهد.

* ماشین دائمی باید به صورت چرخه ای فرایند انجام دهد.

* کاری که شروع می شود، باید به پایانی برسد. پس برای انجام کار دائمی، باید ابتدای انتهای کاری باشد (یعنی چرخه).

تمرین های انرژی درونی حل شوند.

آنتالپی و ظرفیت گرمایی!

تقدم: فرایندهای هم حجم، دلی فرایند، تغییر حجم نداریم.

$$T \uparrow \Rightarrow P \uparrow$$

مثلاً در فرایند هم حجم:

$$|W| = P \Delta V = 0$$

در این فرایند، کار انجام نمی شود؛ ($\Delta V = 0$)

$$|W| = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = \boxed{P \Delta V = 0}$$

$$\Delta U = q - W \xrightarrow{W=0} \Delta U = q$$

پس برای فرایند هم حجم داریم: ($\Delta V = 0$)

همه ی گرمایی که به صورت انرژی درونی بوز پیدا می کنند.
گرمای در فرایند هم حجم

فرایند هم فشار: اکثر فرایندها در فشار اتمسفر انجام می گردند. در این فرایند، فشار سیستم عوض نمی شود.

1 → 2

$$q - W = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = \boxed{P \Delta V} \quad \text{در فرایند هم فشار: (فشار ثابت)}$$

$$\Rightarrow q - P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$$

$$\Rightarrow q = PV_2 + U_2 - PV_1 - U_1 = \underbrace{(PV_2 + U_2)}_{H_2} - \underbrace{(PV_1 + U_1)}_{H_1}$$

گرمای در فرایند هم فشار
بالین ملک، هم تابع حالت می شود!!

Subject:

Year. Month. Date. ()

تابع جدید که تابع حالت است، آنتالپی (enthalpy) نام دارد.
 آنتالپی

چرا اگر ما نام ندارد؟ سه مورد گرما داریم: ۱- محسوس و تغییر دهنده‌ی دما ← آنتالپی
 ۲- محسوس و تغییر ندهنده‌ی دما (مثل گرمای تغییر حالت)
 ۳- نام محسوس و تغییر ندهنده‌ی دما (بعداً آشنای شویم).
 نرخ گرمادهی باید مناسب باشد

آنتالپی، گرمای محسوس و تغییر دهنده‌ی دما است ← آنتالپی قابل تعمیم به همه‌ی شرایط است.
 (نه فقط فشار ثابت)

مثال: آنتالپی تشکیل: باید شرایط مشخص باشد:
 (اگر در ۲۵°C انجام شود) $Al(s) + \frac{1}{4} N_2(g) \rightarrow AlN(s) + 318 kJ$

حالت مرجع در ترمودینامیک: دمای ۲۵°C (یا ۲۹۸K)

شرایط استاندارد: پایدارترین حالت از هر ماده در دمای مورد نظر (هر دمای) و ماده خالص باشد.
 (برای گازها، فشار هم باید ۱ atm باشد)

مثلاً در دمای ۲۹۸K: $Al(s) + \frac{1}{4} N_2(g) \rightarrow AlN(s)$
 $\Delta H_{298}^\circ = -318 kJ/mol$
 همه‌ی مواد در حالت پایدارترین حالت خالص استاندارد (پایدارترین حالت و خالص) (گازها فشار ۱ atm دارند)

اما همه‌ی واکنش‌ها در ۲۹۸K انجام نمی‌شود. در جلوسا تا بعدی به کمک ظرفیت گرمایی

واکنش‌ها در دمای دیگر (مثلاً ۱۲۹۸K) هم بررسی می‌شود.

مثلاً پس از دمای ذوب آلومینیوم: $Al(l) + \frac{1}{4} N_2(g) \rightarrow AlN(s)$
 $\Delta H_{1098}^\circ =$

در دمای 25°C : آهن استاندارد = α ، کربن استاندارد = گرافیت
 فیت (BCC) ←

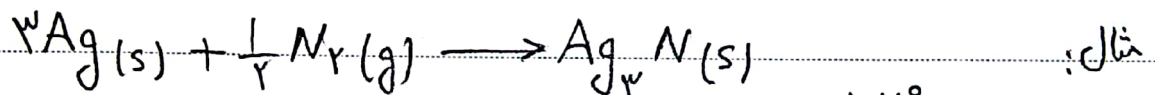
در دمای پس از 726°C (مثلاً 100°C) : آهن استاندارد = γ (آستیت)

جی گوئیم گرافیت از الماس پایدارتر است ، چون با فراهم کردن انرژی فعال سازی ، الماس به گرافیت تبدیل می شود.

آنتالپی تشکیل ؛ (تعریف دقیق) یک مول فراورده از تشکیل دهنده حاصل شود
 عناصر

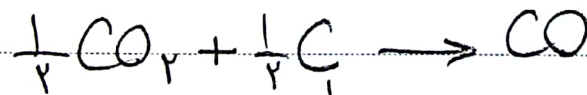
۲ نوع واکنش (بر اساس آنتالپی) ؛ ۱- گرماده (exotherm) ← $\Delta H < 0$
 گرما از محصولات است

۲- گرماگیر () ← گرما می گیرد. $\Delta H > 0$ (گرمیت چپ است) (گرمیت راست است)
 مثال ؛ انفجار ناشی از آب (NH₄Cl) ← طوری که بخشی با آن درست می کردند.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = +255 \text{ kJ/mol}$$

آنتالپی واکنش ؛ گرمای حاصل از واکنش شیمیایی است.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 14 \text{ kJ/mol}$$

گرافیت خالص

Subject.

Year. Month. Date. ()

$$H = U + P \cdot V$$

* نکته: نشان دادیم که:

پس H هم مانند U (چون مقدار مطلق U قابل اندازه گیری نیست) قابل اندازه گیری مطلق نیست.

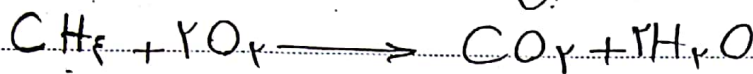
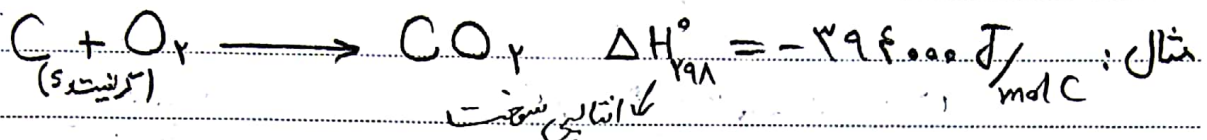
مشابه U ، تغییرات H (یعنی ΔH) قابل اندازه گیری است.

طبق قرارداد، در دمای مرجع (298 K) تمام مواد استاندارد دارای آنتالپی مطلق صفر

تعریف می شوند.

جلسه ۵ آینده، کلاس تشکیل نمی شود. (سه شنبه)

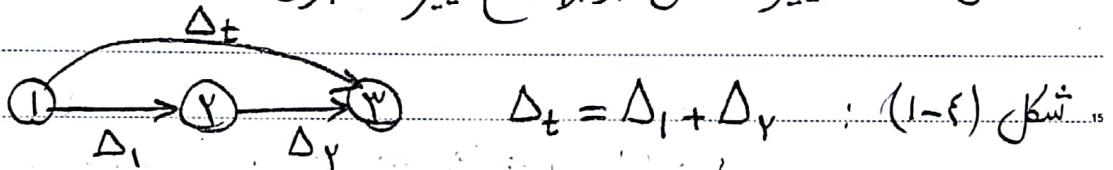
انتالپی سوخت بکرمای حاصل از سوخت کامل یک ماده، انتالپی سوخت آن ماده است.
(البته با در نظر گرفتن حالت استاندارد)



$\Delta H_{298}^\circ = -889.000 \text{ J/mol CH}_4$

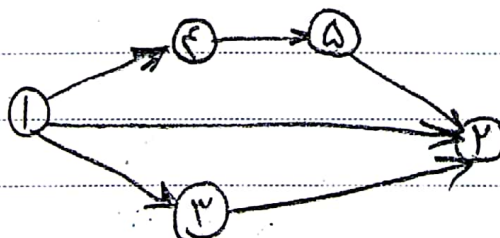
در شرایط استاندارد، انتالپی تصعید و ... هم تعریف می شود. مانند: انتالپی حرق زدن

در خواص حالت، تغییرات کلی، برابر با جمع تغییرات جزئی است.



قانون هس (Hesse): برای قسمت های مختلف یک فرایند، تغییرات (در توابع حالت) جمع پذیر است. ← بیشتر برای انتالپی تعریف می شود.

$\Delta H_{1 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 3} = \Delta H_{1 \rightarrow 3}$



شکل (۲-۴):

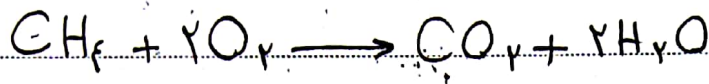
$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} =$

$\Delta H_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2}$

Subject.

Year. Month. Date. ()

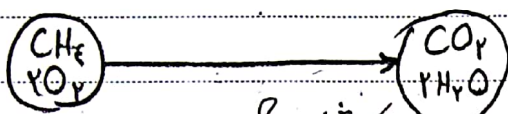
با توجه به این قانون، از راه های متفاوتی می توان از ① به ③ رسید اما در کل انتالپی ثابت است.



مثال:

$$\Delta H_{298}^\circ = -884000 \text{ J/mol CH}_4$$

از جزئیات واکنش خبر نداریم؛ اما در کل، انتالپی را می توان دریافت.



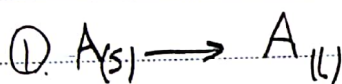
دای اندیا باتیک شعله = ؟

$$\Delta H_{298}^\circ = -884000 \text{ J/mol CH}_4$$

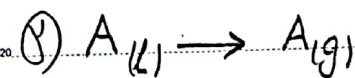
دما، در شعله را می توان با معادلاتی که این جلسه یا جلسه ی بعد به دست آورید.

می توان فرض کرد به طور معادل CO_2 و $2\text{H}_2\text{O}$ تولید شده و انتالپی هم به وجود آمده، سپس

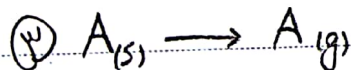
با انتالپی، گرم شدن محصولات در اثر انتالپی رخ می دهد. با استفاده از اطلاعات زیر، انتالپی تصعیر A را به دست آورید.



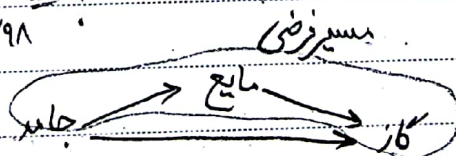
$$\Delta H_{298}^\circ = 15 \text{ J/mol}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = 50 \text{ J/mol}$$

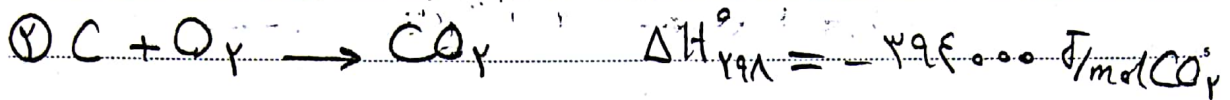


$$\Delta H_{298}^\circ = ?$$



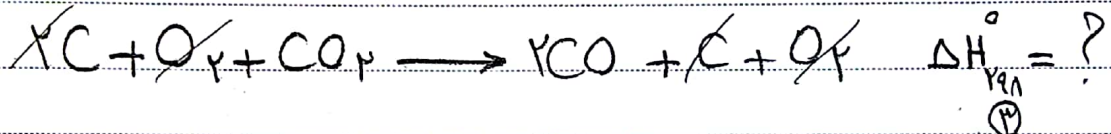
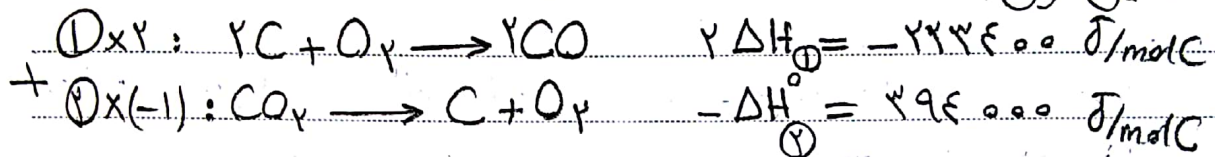
$$\Rightarrow \Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ \textcircled{1} + \Delta H_{298}^\circ \textcircled{2} = 65 \text{ J/mol}$$

مثال جدیدی تر: واکنش و عدد دارد: $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = ?$ $\textcircled{3} \text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$



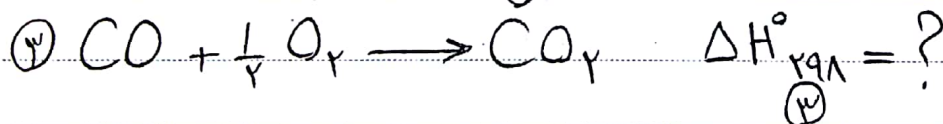
نکته: در قانون هس می توان تغییرات داخلی ایجاد کرد.

$$\textcircled{3} : \textcircled{1} \times 2 + \textcircled{2} \times (-1)$$

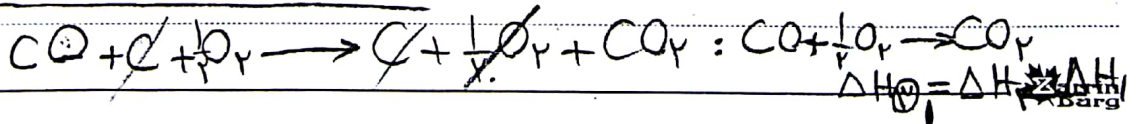
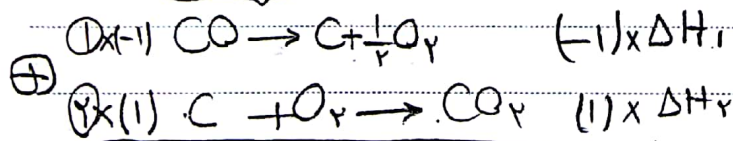


$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = (2\Delta H_{\text{rxn}}^\circ \textcircled{1}) - \Delta H_{\text{rxn}}^\circ \textcircled{2} = (-111700 \times 2) - (-394000) = 140600 \text{ J/mol C}$$

سوختن CO : با استفاده از اطلاعات بالا، ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید.



$$\textcircled{3} : \textcircled{1} \times (-1) + \textcircled{2} \times (1)$$





$$\Rightarrow \Delta H^\circ = (\Delta H_f \times (-1)) + (\Delta H_f \times 1) = \Delta H_f - \Delta H_i$$

$$= -(-111700) + (-394000) = -282300 \text{ J/mol CO}$$

این واحد می توان به mol CO و mol O_2 هم تغییر داد.

ظرفیت گرمایی:

ماده ای که به جسم گرم داده شود و آن جسم بتواند انرژی گرمایی را جذب کند، و در سیستم

استفاده (تغییر حالت) به وجود نیاید، دمای سیستم تغییری نکند.

* شرط جذب گرماء به دلیل کمبود انرژی است، شاید برخی توازن ها وجود نداشته باشند. این حالت تقریباً در حالت ماکرو رخ نمی دهد، زیرا اتزان های آن بسیار فشرده و نزدیک به هم اند.

$$C = \frac{q}{T}$$

تعریف کمی ظرفیت گرمایی:

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad \leftarrow \text{تغییر حالت نیست}$$

حالت دینامیکی:

$$[C] = \text{J/K}$$

کمترین

ظرفیت گرمایی ویژه: در صنعت، گرمای داده شده به واحد جرم ماده تقسیم بر دما محاسب می شود. بعد = J/kg.K

در علم، اما، گرمای داده شده به واحد مول سیستم در نظر گرفته می شود.

به طور مشابه C_p و C_v تعریف می شوند.

Kian

درجا

Date: _____



Subject: _____

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v \quad , \quad C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p$$

حجم ثابت فشار ثابت

می‌خواهیم نقطه با تواجد حالت کار کنیم: (δq) تابع حالت نیست!
 * اگر فرایند هم حجم باشد: $dH = \delta q = \delta q_{\text{فرایند هم حجم}}$

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v \Rightarrow \left(\frac{dH}{dT} \right)_v \Rightarrow dH = C_v dT$$

$$\delta q = dH$$

* اگر فرایند هم فشار باشد:

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \Rightarrow dH = C_p dT$$

ظرفیت گرمایی، تابعی مقداری است. برای راحتی کار آن را به صورت غیر مقداری (با تقسیم بر جرم یا مول) محاسبه می‌کنیم. $\leftarrow$ ظرفیت گرمایی ویژه (مولی یا جرمی)

این مسئله در تعریف δq و dH مستتر است؛ یعنی واحد آنها J/kg یا J/mol در نظر گرفته می‌شود.

$$P = cte \quad V = cte$$

$$\square \quad 4^\circ C \rightarrow 7^\circ C \quad \square \quad 2 \text{ cm}^3$$

$$\square \quad 6^\circ C \rightarrow 7^\circ C \quad \square \quad 4 \text{ cm}^3$$

$$P = cte$$

پس در حالت هم فشار، گرمای به کار رفته تبدیل شده و

$$C_p > C_v$$

هم به افزایش دمای جسم منجر شده.

$$C_p = C_v + \frac{P dV}{dT} = C_v + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

از طرفی:

Kian



باتوجه به اینکه $dH = dU + d(PV)$ داریم:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}$$

تعریف C_v

$$U = U(V, T)$$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

نسبت جزئی
نسبت به T
در فشار ثابت

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

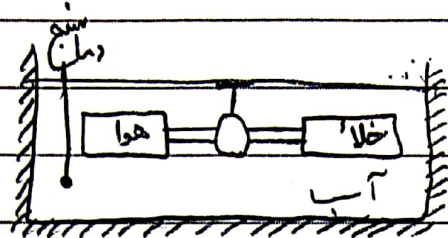
$$\Rightarrow C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

که یافتش P و T و V و تغییرات آنها لحاظ است. (فشارسنج + دماسنج + حجم قابل محاسب)
اما یافتش $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ لحاظ نیست. ← جلسه ی بعده از مایش ژول اندازه گیری کرد

جایسی (۹)

یادآوری:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$



برای یافتن تغییرات آرایش ثول طراحی شد
شکل ۳-۴

تغییر دمای به دست آمده در حین عبور هوا به خلا، صفر بود!

به دلیل کمبود دقت و سایل، تغییر دما صفر شد ← در نهایت روابط به درستی به دست

آمد!

این آزمایش، فقط روی گازها انجام شده برای گازها صادق است (برای مواد فشرده غرق می کنیم)

$$q = 0 \text{ و } W = 0$$

چون نیروی مقاوم نداریم و سیستم بسته است:

$$\Rightarrow \Delta u = 0$$

$$\Rightarrow u = u(v, T) \Rightarrow \underset{\substack{\text{مشق کوی} \\ \text{صفر است}}}{du} = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$

با توجه به آزمایش
ثول = 0

$$\Rightarrow 0 = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v} = 0$$

$dv \neq 0$ تغییر حجم صفر نیست، چون هوا به خلا
رفته است.

تأکید دوباره: این رابطه فقط برای گازها (گاز کامل) صادق است، برای مواد فشرده تر،
 u به v هم بستگی دارد.

Kian



پس داریم: فقط برای گازها:

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

برای گازهای کامل: (فقط گاز ایده آل) ($n=1 \text{ mol}$)

$$PV = RT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow C_p - C_v = P \left(\frac{R}{P} \right) = R$$

پس، U در گازهای کامل، فقط تابع T است.

پس، این آزمایش با وسایل دقیق تر انجام شود دیدن که تغییر دمای ناچیزی داریم.

گاز ایده آل (آزمایش رول): $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

گاز حقیقی (آزمایش سبزا): $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0$

در مورد آزمایش رول: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = ?$ ، داریم $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0$ (تغییر دما = 0)

به کمک روابطی انتقالی: $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$ (پس متغیرهای U و T و V)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -1 \left[\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \right]^{-1} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U \right]^{-1}$$

$$= - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

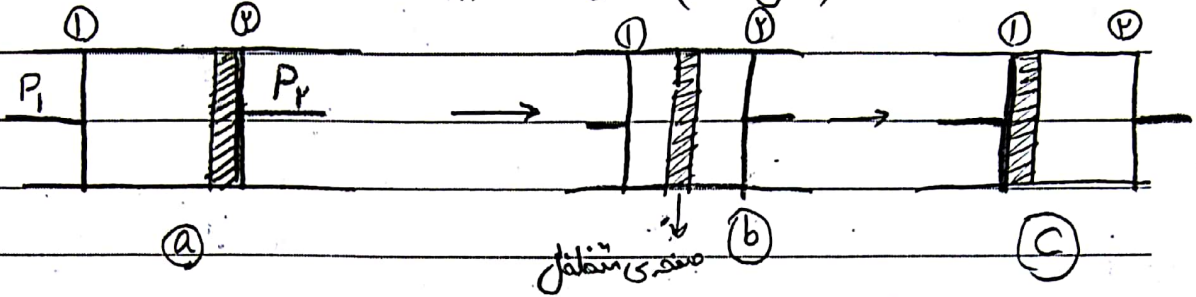
Kian $C_v = \mu_f$ ضریب رول

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = - \frac{C_v}{\mu_f}$$

ضریب ژول (ثابت ژول) ← ثابت آگرایی

آزمایش ژول - تامپسون:

(شکل ۴-۴) زمانی که $P_1 > P_2$



چون کار به آرامی (بدون وجود صفحه متخلخل) انجام می گیرد، به حالت تعادل تریک هستیم.

داریم: کار انجام شده توسط سیستم (گاز) بر بیستون (محیط) $W_1 = P_1 \int_{V_1}^0 dV = -P_1 V_1$ سمت چپ

کار انجامی توسط محیط (بیستون) بر گاز (سیستم) $-W_1 = P_1 V_1$

به طور مشابه سمت راست داریم: $W_2 = P_2 V_2$

خلاص $\Rightarrow W = P_1 V_1 - P_2 V_2$

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \Rightarrow \underbrace{P_1 V_1 + U_1}_{H_1} = \underbrace{P_2 V_2 + U_2}_{H_2}$$

$\Delta U = Q - W$

یعنی آزمایش در شرایط انتالی ثابت (ایزانتالیک) انجام شده است.

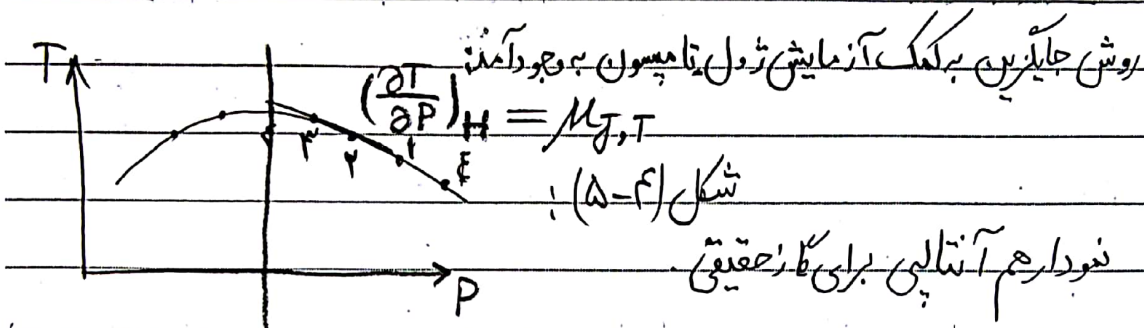
$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \mu_{J,T}$$

در این آزمایش، محاسبه شد.
تابش ژول-تامپسون

اما کاربردش: روشن فولاد سازی، مثلاً چاله‌ای: به کمک رنگ شعله، می‌توانید فولاد شده است.

روشن‌سیر: هوا به آهن خام مزایای دارد ← تولید فولاد زیاد برای اولین بار.

اما روشن خوبی نیست چون نیتروژن زیاد دارد ← تشکیل نیتريد آهن در فولاد.



* در امتحان، گاز را نمودار داریم.

جذب جری

در قسمت چپ نمودار، هر چه P کمتر شود، آهم کمتری شود. ← روشن تقطیر هوا.

روشن جدید: سنگ زئولیت (اکسیژن و نیتروژن جاذب می‌شود) ← صنعتی نیست، درمانی است.

شکل (۴-۶): در محاسب فشار در دماهای مختلف (نیتروژن)

شکل (۴-۷): دما = فشارهای =



به طور مشابه داریم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_p \mu_{J,T}$$

مقادیر تجربی ظرفیت گرمایی:

شکل (۴-۱) تأثیر دما بر C_p در (پتاسیم - n): تغییرات پله‌ای به استقامت‌های فازی مربوط اند.

$\propto$ طبق تئوری (دالای):

$$C_v = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

(تعمیم تئوری انشتین)

$$x = \frac{h}{kT}$$

آزمایش نشان داده است:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \underbrace{(dT^3)}_{\text{برخی مواد}}$$

که در جدایی، ثابت a و b و c ثابت شده.

آلوتروپ	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^5$	بازه دمای (K)
C_{α}	۲۱/۴	۱۴/۳	-۰/۸۸	۱۹۸-۴۵۰
C_{β}	۱۳/۸	۲۴/۵	—	۴۵۰-۱۴۰۰
C_{γ}	۴۰	—	—	۱۴۰۰- T_m

C_p : J/mol K

پس مثلاً در دمای (۱۹۸-۴۵۰):

$$C_{p,C_{\alpha}} = (21/4) + (14/3 \times 10^{-3} T) - (0/88 \times 10^{-5} T^{-2}) \quad \text{J/mol K}$$

$$C_{p,C_{\beta}} = (13/8) + (24/5 \times 10^{-3} T) \quad \text{J/mol K}$$

$$C_{p,C_{\gamma}} = 40 \quad \text{J/mol K}$$

Kian



رابطه انتالی فزاینده با دما و ترکیب:

$$dH = C_p dT$$

* در دمای مرجع (۲۹۸ K) همی مواد استاندارد، انتالی صفر دارند. (یادآوری)

$$298 K \rightarrow T_f$$

$$\Delta H = H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^{T_f} C_p dT$$

مثال: یک مول کبالت از دمای ۲۹۸ K تا دمای ۸۰۰ K گرم شده است. تغییر انتالی آن چقدر است؟ (حل شود - دوباره)

حل: باز هم دمای کبالت به گونه ای می شکیم که توابع C_p قبلی بر حسب T بتوان حساب کرد.

ضمن آنکه گرمای انتقالی $C_{p\alpha} \rightarrow C_{p\beta}$ هم باید در نظر گرفته شود.
 $C_{\alpha} \rightarrow C_{\beta} \quad \Delta H_{450}^\circ = 500 \text{ J/mol}$

$$\Delta H = \Delta H_{298 \rightarrow 450} + \Delta H_{\text{استقاله } 450} + \Delta H_{450 \rightarrow 800} \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298 \rightarrow 450} = \int_{298}^{450} (21.1 + 14.8 \times 10^{-3} T - 0.188 \times 10^{-5} T^2) dT = 97.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{450 \rightarrow 800} = \int_{450}^{800} (13.1 + 24.15 \times 10^{-3} T) dT = 13.1 T - \frac{24.15}{2} T^2 \Big|_{450}^{800}$$

$$= 4734 \text{ J/mol}$$

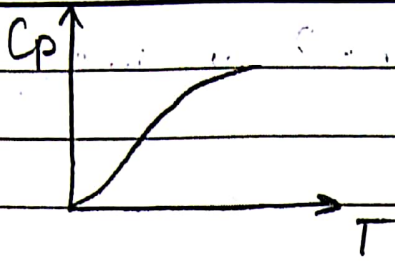
$$\Rightarrow \Delta H_{\text{کل}} = 14943 \text{ J/mol}$$

Kian

Date: _____



Subject: _____



برای مواد در حالت کلی :

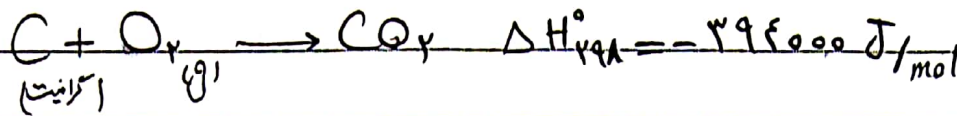
روند تغییرات ظرفیت گرمایی و دمای ذوب آورده شود.

Kian _____

Date: _____

Subject: _____

جلسه ۵ محاسبه‌ی دمای آدیاباتیکی شعله
مثال: بکرافیت خالص در O_2 خالص می‌سوزد. دمای اولیه 298 K است. دمای آدیاباتیکی شعله را حساب کنید.



$$C_p(CO_2) = 44 \text{ J/mol K}$$

محاسبه‌ی زیرگرمانی است. چرا که شعله، آدیاباتیکی (بی‌درو) نمی‌سوزد. تابش داریم. فرض دیگر، انجام پذیری واکنش در 298 K است که واقعیت ندارد.

پس فرض می‌کنیم که واکنش انجام شده و گرما خارج نمی‌شود و فقط باعث افزایش دمای محصول می‌گردد.

(چون گرما به محصولات داده می‌شود، با علامت مثبت کار می‌کنیم.)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \Rightarrow 394000 = \int_{298}^T 44 dT = 44(T - 298)$$

$$\Rightarrow T = 9253 \text{ K} \quad (!)$$

روش درست است اما فرض‌ها آرمانی بوده و جواب را بسیار زیاد می‌دهد (دمای سطح خورشید 4000 K)

برای عملی‌تر کردن محاسبه، بکرافیت خالص را در هوا ($N_2 + O_2$) می‌سوزانیم. برای نرم‌تر، جدول (۲۱) رسم می‌کنیم. (واکنش همان قبلی است)

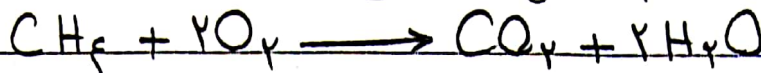
محصولات		مواد اولیه	
CO_2 1 mol	C 1 mol	O_2 1 mol	N_2 $\frac{79}{21}$ mol

$$\Rightarrow 394000 = \int_{298}^T \underbrace{(C_p(CO_2) + \frac{79}{21} C_p(N_2))}_{154} dT$$

$$= 394000 = 154(T - 298) = 2859 \text{ K}$$

Kian

مثال: چنان با ۲٪ هوای اضافی سوزد. دمای آدیاباتیک، شعاع؟ (فضا ΔH_{298}° واکنش داده شده است.)
 O_2 خالص و ۲٪ هوای اضافی



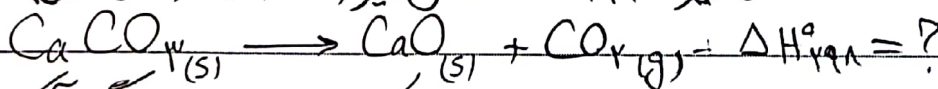
مواد اولیه	محصولات
CH_4 1 mol	CO_2 1 mol
O_2 2 mol	H_2O 2 mol
N_2 $\frac{79}{21} \times 2$ mol	O_2 ۰.۴ mol
	N_2 $\frac{79}{21} \times 2$ mol

$$\Rightarrow \Delta H = \int_{298}^T (C_p(CO_2) + 2C_p(H_2O) + 0.4C_p(O_2) + \frac{79}{21} \times 2C_p(N_2)) dT$$

و T محاسب می شود.

* در عمل در موتورهای دلبای توربوشارژر، از هوای اضافی استفاده می کنیم تا مطمئن شویم که سوخت کاملاً می سوزد.
 * دیدید که فقط داشتن C_p محصولات به محاسبه می ناکمک می کند.

مثال: به کمک داده های زیر، ΔH_{298}° واکنش زیر را محاسبه کنید. (واکنش تشکیل)

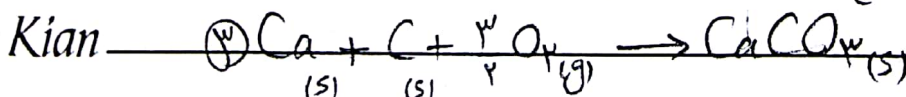


ماده	ΔH_{298}° تشکیل (کالری)
CaO	-151.6
CO_2	-94.10
$CaCO_3$	-288.5

* در این درس، ΔH_f° ، انتالپی تشکیل (نشان اگر نداشتیم) می دهد (در برخی کتب، نشان گر ذوب است (fusion)).

واکنش ها:

$$(1) Ca_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CaO_{(s)}$$

$$(2) C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$


Date: _____



Subject: _____

به جای قانون هس، از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$\Delta H_{\text{واکنش}}^{\circ} = \Delta H_{\text{محصولات}}^{\circ} - \Delta H_{\text{مواد اولیه}}^{\circ} \quad (\text{یا} \quad H_{\text{محصولات}}^{\circ} - H_{\text{مواد اولیه}}^{\circ})$$

در این حالت مورد بررسی، $\Delta H_{\text{واکنش}}^{\circ}$ فرقی ندارد.

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{واکنش}}^{\circ} = -151/6 - 94 - (-211/5) = +49/9 \text{ kcal/mol}$$

باتقانون هس: $1 \times \textcircled{1} + 1 \times \textcircled{2} - 1 \times \textcircled{3}$: واکنش مورد نظر

پس:

$$\Delta H_{\text{واکنش}}^{\circ} = -151/6 - 94/0 - (-211/5) = +49/9 \text{ kcal/mol}$$

Kian

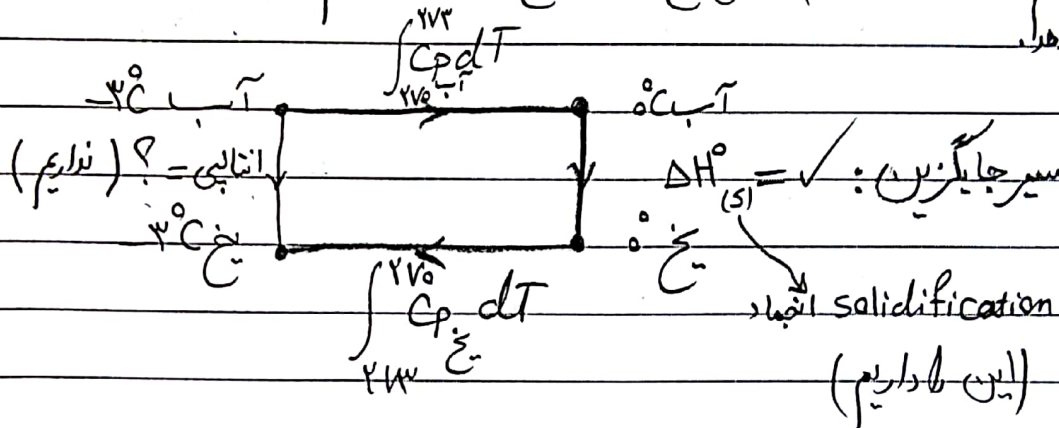


قانون کشف:

مقدمه: این قانون به کمک روابط قبلی قابل بیان است.

آب خالص، در 1 atm فشار و در حالتی موزنی (که با هیچ جسمی برخورد ندارد) در دمای دقیقاً 0°C (یا 273 K) تا بی نهایت یخ نمی زند! دلیل: واکنش تعادلی است و بی نهایت طول می کشد تا یخ تشکیل شود. راه: دما پایین تر برود (ΔH° آن دما نداریم) سطح در اختیار آب قرار دهیم تا انرژی تشکیل سطح حذف کنیم، ...

در محاسبات، آب را از 3°C به 0°C می بریم (که اطلاعات ما داریم)، در آن دما یخ نمی زند (فرض می کنیم واقعه است ندارد) سپس یخ 0°C را به یخ 3°C تبدیل می کنیم؛ تابع حالت برای هر دو یک سیستم می دهد.



* واکنش تعادلی که انجام نمی شود، به کمک واکنش های مناسب غیر تعادلی می شناسیم.

$$\Delta H_{\text{واکنش غیر تعادلی}} = \int_{273}^{273} C_{p,\text{آب}} dT + \Delta H_{\text{واکنش تعادلی}} + \int_{273}^{273} C_{p,\text{یخ}} dT$$

$$= (-) \int_{273}^{273} C_{p,\text{آب}} dT + \Delta H_{\text{واکنش تعادلی}} + \int_{273}^{273} C_{p,\text{یخ}} dT$$

$$= \Delta H_{\text{واکنش تعادلی}} + \int_{273}^{273} (C_{p,\text{یخ}} - C_{p,\text{آب}}) dT$$

ΔC_p

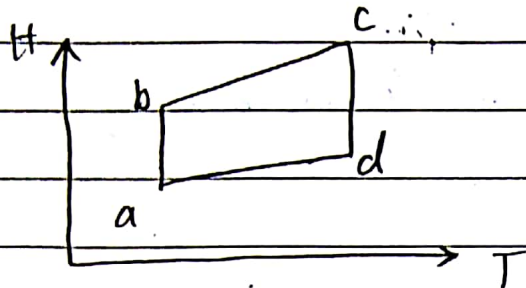
Kian



قانون کرشوف :

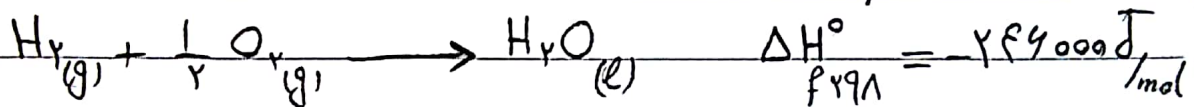
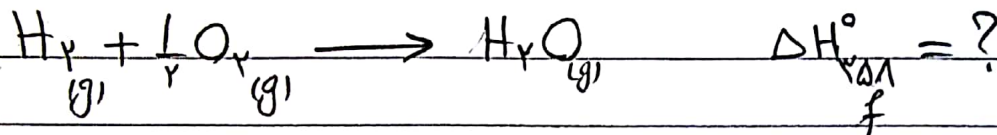
$$\Delta H = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (\underbrace{C_{p, \text{محصول}} - C_{p, \text{اولیه}}}_{\Delta C_p}) dT$$

والش تعادل والش غیر تعادلی



شکل (۹-۴)

مثال: انتالپی تشکیل بخار آب در ۳۵۸ K (۸۵°C) چقدر است؟ از داده های زیر استفاده کنید.



$$C_{p, H_2} = 27.7 + 3.3 \times 10^{-3} T + 0.5 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (\text{J/mol K})$$

$$C_{p, O_2} = 30 + 6.11 \times 10^{-3} T - 1.17 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (\text{J/mol K})$$

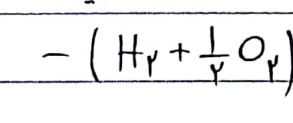
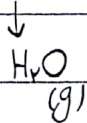
$$C_{p, H_2O(g)} = 30 + 10.17 \times 10^{-3} T + 0.33 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (\text{J/mol K})$$

حل:

$$\textcircled{1} \Delta C_p = C_p - C_p$$

محصولات

مواد اولیه



$$= C_{p, H_2O(g)} - (C_{p, H_2} + \frac{1}{2} C_{p, O_2})$$

$$Kian = 13.7 + 5.15 \times 10^{-3} T + 0.98 \times 10^{-5} T^{-2}$$

Date: _____



Subject: _____

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{351} \Delta C_p dT$$

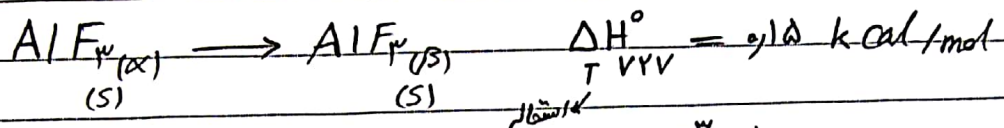
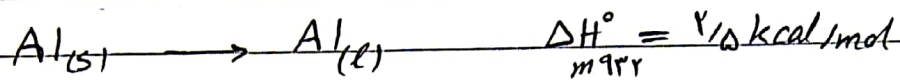
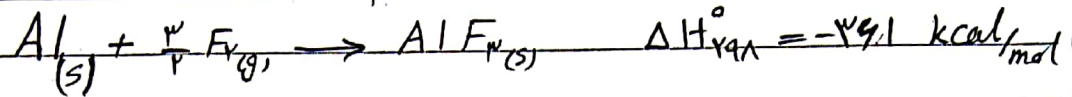
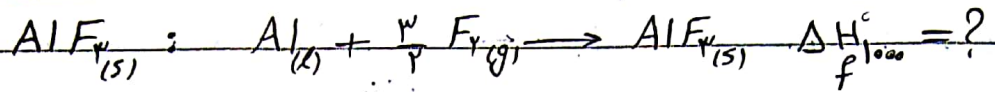
$$= -459000 + \int_{298}^{351} (-13.7 + 5.1 \times 10^{-3} T + 9.91 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$= -459091 \text{ J/mol}$$

Kian _____



مثال: به کمک اطلاعات زیر، انتالپی استاندارد تشکیل فلز آلومینیوم در دمای 1000 K را بدست آورید.



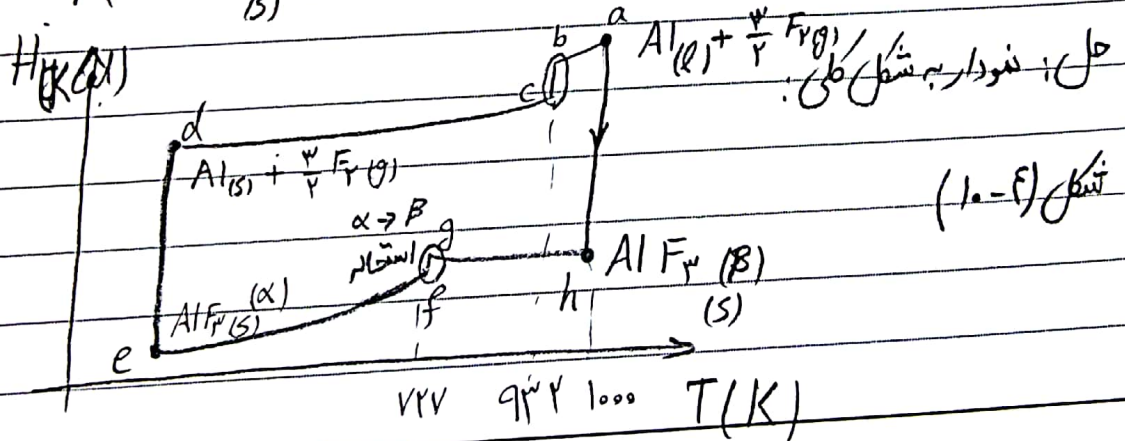
$$C_p(\text{Al}) = 6194 + (2194 \times 10^{-3} T) \text{ cal/mol K}$$

$$C_p(\text{Al}) = 714 \text{ cal/mol K}$$

$$C_p(\text{F}_2) = 1129 + (5144 \times 10^{-3} T) \text{ cal/mol K}$$

$$C_p(\text{AlF}_3(\alpha)) = 14127 + (10194 \times 10^{-3} T) \text{ cal/mol K}$$

$$C_p(\text{AlF}_3(\beta)) = 2193 + (3 \times 10^{-3} T) \text{ cal/mol K}$$

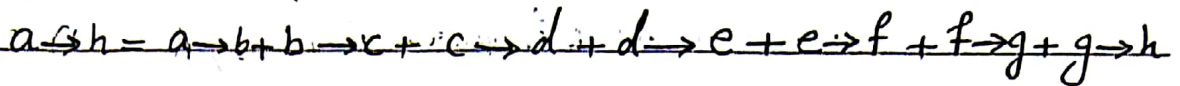


Date: _____



Subject: _____

$$a \rightarrow h = ?$$



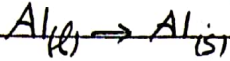
$$a \rightarrow b: \Delta H = \int_{932}^{1000} C_p dT + \frac{3}{2} \int_{1000}^{932} C_p dT = 1/2 \text{ kcal}$$

(Al_l)
1000 (F₂)

اعباد اوكسيروجن

$$b \rightarrow c: \Delta H = -215 \text{ kcal}$$

b → c



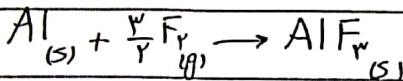
$$c \rightarrow d: \Delta H = \int_{932}^{298} C_p dT + \frac{3}{2} \int_{298}^{298} C_p dT = -121 \text{ kcal}$$

Al_(s)
298 (F₂)

تشكيل اوكسيروجن

$$d \rightarrow e: \Delta H = \Delta H_f^{\circ} = -341 \text{ kcal/mol}$$

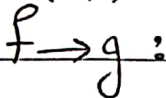
d → e⁻
298



$$e \rightarrow f: \Delta H = \int_{298}^{727} C_p dT = 918 \text{ kcal}$$

AlF_{3(s)}
727

AlF₃: Baxial



$$g \rightarrow h: \Delta H = \int_{727}^{1000} C_p dT = 415 \text{ kcal}$$

(AlF₃)_(β)
1000 (s)

$$\Delta H_{f 1000} = -34.1 \text{ kcal}$$

Kian

Date: _____



Subject: _____

تمرین های سری چهارم حل شوند (به خصوص ۱ تا ۸) - رجوع به کتاب لوئیس درندال شود.
* مسئله های ۱ و ۵ حل شوند.

یکشنبه هفته ای آینده تحویل شود.

Kian



قانون دوم ترمودینامیک :

مقدمه : موتورهای گرمایی و وسایلی هستند که گرما را به حرکت تبدیل می کنند.

از انتقال گرما، کار انجام می دهد.

مثال : ماشین (موتور) بخار : گرما به آب $\rightarrow$ آب به بخار $\rightarrow$ بخار به چرخاندن موتور $\rightarrow$ موتور به

حرکت می دهد.

پس گرمایی : گرما را از جای سردتر به جای گرم تر انتقال می دهد.

موتور گرمایی : گرما به طور خود به خودی از جای گرم تر به جای سردتر منتقل شده و در حین انتقال کار انجام می دهد.

* در موتور گرمایی (یکی گرم و دیگری سرد) داریم

بدون در نظر گرفتن قانون دوم : کار انجام شده $W = q_1$ گرمای داده شده

q_2 گرمای خروجی

$$\Rightarrow q_1 - q_2 = W$$

اما درست این است :

$$\Rightarrow \text{بازده} = \frac{W}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$

تعریف بازده :

طبق قانون اول ، بازده می تواند ۱۰۰٪ باشد

قانون دوم ترمودینامیک : نمی توان سیستمی داشت که به صورت چرخه عمل کند، از یک منبع گرمایی و کاری به اندازه ی گرمای دریافت شده از آن گرفته (به بیان موتور گرمایی)

که تعمیم به همه ی سیستم ها

* (این قانون اثبات ندارد)

Kian

* علامت آن است که اگر منبع سرد نداشته باشیم، گرما خود به خود منتقل نمی شود (علامت داشتن
۱۰۰ درصدی)

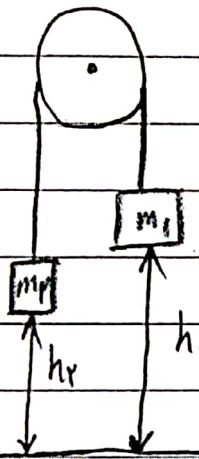
این عبارت، توضیحی است برای قانون دوم. کمی از انرژی باید به انتقال انرژی اولیه
از سیستم منبع شود. بازده ۱۰۰٪ نیست.

ماشین دائمی نوع دوم، ماشینی است که بازدهی ۱۰۰٪ دارد. وجود ندارد (ماشین دائمی نوع
اولی)
* در اکثر مواقع، انرژی به شکل کار به کمک مایه می آید.

* فرایندهای خود به خودی، برای ما کار به وجود می آورد.

فرایندهای تعادلی و خود به خود:

شکل (۱-۵) قرقره بدون اصطکاک و وزن



اگر $m_1 = m_2$ باشد، فرایند تعادلی می شود.

(دو تابع به کمک اضافه کردن یک ع جرم به m_2 فرایند برنده و

بالمافه کردن یک ع جرم به m_1 فرایند بر می گردد. سرعت

فرایند بسیار کم است (ایده آل مدلی است) - فرایند تعادلی بسیار کم سرعت و برگشت پذیر اند.

پس فرایندهایی که مایه بینیم خود به خود اند که سرعتشان به اندازه ی کافی است که ما آنها را بینیم - برگشت پذیر

نیستند.

مثال های فرایند خود به خود؛ افتادن جسم از بالا به پائین - انحلال برخی حوادثه برخی دیگر - انتقال

گرما از جای گرم تر به جای سرد تر

نتایج مهم قانون دوم ترمودینامیک؛

۱- غیر ممکن است سیستمی بین ۲ منبع گرمایی عمل کند و بدون انجام کار گرما را از منبع گرم تر به منبع سرد تر انتقال دهد.

۲- نمی توان موتوری ساخت که بین ۲ منبع گرمایی عمل کند و بازدهی آن از موتوری که بین همان ۲ منبع عمل می کند بیشتر شود.

۳- بازدهی همی موتورهای برگشت پذیر که بین ۲ منبع گرمایی یا همان عمل می کنند، یکسان است.

۴- یک مقیاس دمایی لایبرن استفاده از روش دماسنجی می توان تعریف کرد. بالین مقیاس می توان به صورت مطلق رسید.

صفر کلوین

جلسه ۹ حفظ سوم به بعد

انرژی:

مقدمه: شرط خودجوش بودن یک فرایند چیست؟ شرط تعادلی بودن و انجام نشدن واکنش چیست؟

جلسه ۹

مثال از انحلال خودبه خودی: اسید سولفوریک در آب. (حتی آب را می جوشاند) کمزاده
الکل یا شکر در آب.

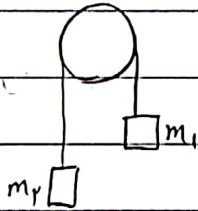
در این حالت ها استاندارد کاری کیم (1 mol/lite)

طعام

انحلال نمک در آب، انحلال نشادر NH_4Cl — گرماگیر است؛ اما خودبه خودی هم هست (دمای سامانه کمی شود).

شرط اینکه فرایند خودبه خودی انجام شود، علاوه بر کاهش انرژی، چیز دیگری هم هست.

شرط آنکه فرایند خودجوش انجام شود، آن است که توانایی انجام کار آن کاهش یابد.



توانایی انجام کاری که به انجام کار منجر نشده — انرژی

* انرژی که برای انجام کار در دسترس نیست — انرژی می گویند.

— به کار تبدیل نشده است.

مثلاً $m_1 < m_2$ — کار برگشتناپذیر انجام می دهد. — یعنی نوعی انرژی وجود دارد که کار انجام نداده است.

بی نظم زیر مجموعه انرژی است؛ اما همی آن نیست.

فرایند بازگشتناپذیر بسیار آرام انجام می شود.

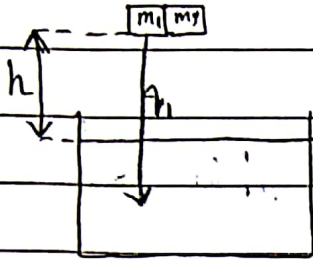
برای بازگشتناپذیری هم می توان درجه تعیین کرد. — انرژی، معیار بازگشتناپذیری است.

هرچه بازگشتناپذیری بیشتر، انرژی هم بیشتر.

Kian

مدل ریاضی انرژی: (روش زیر دقیق است اما روش های دقیق تر در کتب مرجع است)

۲. اگر ایند بازگشت ناپذیر را بررسی کرده، با مقایسه ای آن با نتیجه ی رسم



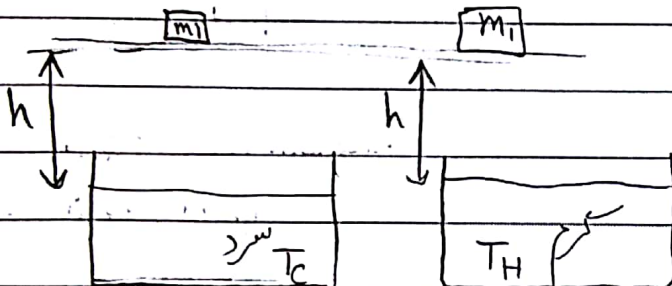
مقرن آب به اندازه ی کافی بزرگ است که در اثر گرما، تغییر دما ندهد.

ابتدا m_1 را رها می کنیم $\leftarrow q_1$ به مقرن وارد می شود.

سپس $m_1 + m_2$ را رها می کنیم $\leftarrow q_{1+2}$ به مقرن وارد می شود $\leftarrow$ بازگشت ناپذیر تر از حالت اول

$$q_{1+2} > q_1$$

$$\Rightarrow S \propto q \quad (1)$$



آزمایش بعدی:

m_1 ابتدا به ظرف سرد رها می شود.

q گرمای منتقل شده است.

m_1 سپس به ظرف گرم رها می کنیم، q گرمای منتقل شده است.

سپس ۲ ظرف را به هم می چسبانیم تا به اندازه ی q گرما از ظرف گرم به سرد منتقل شود.

$$\text{بازگشت ناپذیری گرم} + \text{بازگشت ناپذیری ۲ ظرف} = \text{بازگشت ناپذیری سرد}$$

$$(\text{بازگشت ناپذیری گرما}) + (\text{بازگشت ناپذیری ۲ ظرف}) = \text{بازگشت ناپذیری سرد}$$

تغییر دمای نامحسوس در مقابل انتقال گرمای محسوس است.

Kian

پس m_1 در T_c بازگشت ناپذیرتر از افتادن m_1 در T_H است. امکان

پس هر چه دما کمتر، انترپی ایجاد شده بیشتر است. $S \propto \frac{1}{T}$ (۲)

$$\text{انترپی} \Rightarrow S \propto \frac{q}{T} \quad (۲)$$

اثبات های متقن تر در کتب مرجع (مثلاً گسل)

ضریب تناسب ①: $S = \frac{q}{T} \Rightarrow dS = \frac{\delta q}{T}$

$$\Rightarrow \delta q = T dS$$

بررسی انخلال نشادر در آب: مولکول های نشادر کم در شبکه ی بلوری جامد قرار دارند، باز شده و به صورت یون در آب حل می شوند. این البساط (۱۹) می توانست کار انجام دهد، اما انجام نداد.

در این انخلال، گرمای داده شده، نامحسوس و گرمای گرفته شده محسوس است. این گرمای نامحسوس، به شکل بی نظمی دیده می شود.

در فرایندهای اتحادی، انترپی تولیدی صفر است.

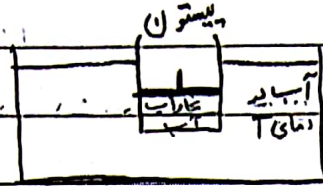
در فرایندهای خود به خود (خود جوش)، حتماً تولید انترپی داریم.

بررسی انترپی و زمان: زمان را نمی توان تعریف کرد. بعضی ها، زمان را عامل نشان دادی ایجاد انترپی می دانند.

می توان در مورد انترپی و زمان گفت رانس ارائه داد.

کار و گرمای بازگشت پذیر:

Pext:



(شکل ۵-۴):

دمای همی سیستم آب است و این دما ثابت است.

چون فشار بخار به دما بستگی دارد، در تغییر حالت، فشار بخار تغییر نمی کند.

$$P_g = P_{\text{ext}} = P$$

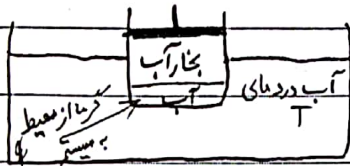
$$P_r = P_{\text{ext}} - \delta p$$

کاهش فشار خارجی به اندازه δp

کار به حالت

و غیر حالت نداریم (بعداً به dp و Δp تبدیل می شود).

چون فشار بخار ثابت است، با کاهش فشار بیرونی، حجم بخار افزایش می یابد. برای بخار شدن، باید از آب منبع گرما بگیرد. سپس به حدی که پيستون بالا آید، دوباره فشار P_{ext} را اعمال می کنیم.

باید P_0 ثابت باشد، حجم $\uparrow \Leftarrow$ مول بخار آب $\uparrow$ در این حالت پيستون به پایین برمی گردد، چون P خارج و داخل هر دو برابر P_{ext} است.حالت اول: $P \rightarrow P_0$ خیلی کم به δp : (خیلی آرام و بازگشت پذیر)

میل می کند

$$\Rightarrow P_{\text{ext}} - \delta p \approx P_{\text{ext}}$$

(بازگشت پذیر)

تغییر (کاری به نوع تابع نداریم)

تغییر حجم

$$\Rightarrow W = P_{\text{ext}} V_{\text{max}} \quad (1)$$

بازگشت پذیر

انتقالی هم بازگشت پذیر است. $q_{\text{rev}} = q_{\text{انتقال}}$

$$\Rightarrow \Delta U_1 = q_{\text{rev}} - W_{\text{max}}$$

Kian



حالت دوم: تغییر فشار ΔP است:

$$P_{ext} - \Delta P = \text{فشار جدید}$$

(بازگشت ناپذیر)

در این حالت، آن قدر سیستم را نگر می داریم که آب بازم بخار شود.

$$W_{\oplus} = (P_{ext} - \Delta P) V_{\oplus} \quad (2)$$

$$(1) \text{ و } (2) \Rightarrow W_{max} - W_{\oplus} = V \Delta P \quad (3)$$

در این حالت، q دیگر بازگشت پذیر نیست، آن q نشان می دهیم:

توجه می کنیم که حالت اول و بنایی در ۲ حالت برگشت پذیر و برگشت ناپذیر یکسان است.

$$\Delta U_1 = q - W \quad \text{پس تغییر انرژی درونی، در ۲ حالت یکسان است.}$$

$$\Rightarrow \Delta U_1 = \Delta U_2 \Rightarrow q_{rev} - W_{max} = q - W_{\oplus}$$

چون $q_{rev} > q \Leftarrow W_{max} > W$ (گرمای انتقالی، کمتر از گرمای بازگشت پذیر است.)

$$q_{rev} - q = W_{max} - W_{\oplus}$$

$$(2) \Rightarrow W_{max} - W_{\oplus} = \Delta P V \Rightarrow q_{rev} - q = \Delta P V$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T}$$

برای حالت بازگشت پذیر:

$$\Delta S_{sur} = -\frac{q_{rev}}{T} \rightarrow \text{محیط گرمایی دهد.}$$

(surrounding) محیط

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} + \left(-\frac{q_{rev}}{T}\right) = 0$$

$(\Delta S_u) \Delta S \leftarrow$ در جهان

Kian انتروپی فرایند بازگشت پذیر، تغییری ندارد.

Date: _____



Subject: _____

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q}{T}$$

برای حالت برگشت ناپذیر ΔPV

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q}{T} + \frac{\Delta PV}{T} = \frac{q}{T} + \frac{q_{\text{rev}} - q}{T} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

می توانست با ΔPV کار کند برگشت ناپذیر است. ΔS_{irr}
برگشت ناپذیر

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sur}} + \Delta S_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} - \frac{q}{T} > 0$$

جهان

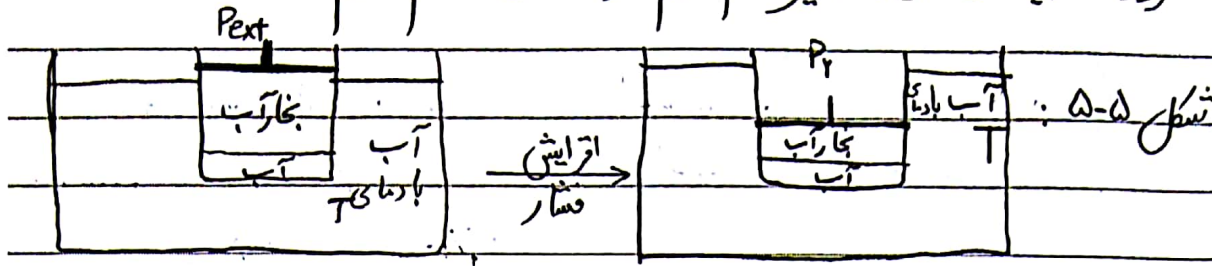
 ΔS_{tot} (جهان) بیشتر از صفر است. ΔS جهان زیادی شود.

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q}{T} + \Delta S_{\text{irr}}$$

برگشت ناپذیر

Kian

امروزه شبیه کاری که برای تبخیر انجام دادیم، برای میعان انجام خواهیم داد.



$$P_v = P_{ext} + \delta p$$

سپس به حالت اولیه برمی گردانیم. چون δp کوچک است، بسیار آهسته و تعادلی و بازگشت پذیر انجام می شود.

۱) بازگشت پذیر: کاری که در میعان انجام می شود، همواره برابر یک حالت میعان است. چون کار انجام شده به P_v به دمای آب بستگی دارد که همواره ثابت است.

$$\delta p \rightarrow 0$$

کاری که بر سیستم انجام شده. $\Rightarrow W_{rev} = P \cdot V \rightarrow$ فشار بخار آب (در حالت اول، با P_{ext} برابر است).

کاری که بالقوه (potentially) می توانسته انجام دهد: $W = (P + \delta p) V$

توانایی انجام کاری که به کار تبدیل نشده است: $W' = \delta p V$

که با توجه به بازگشت پذیر، $\delta p \rightarrow 0$ و بر اثر میعان، گرما به محیط (از سیستم) منتقل می شود. از سیستم به محیط، گرمای q منتقل می شود. $q = q_{rev}$ بازگشت پذیر است.

$$\Rightarrow \Delta U = -q_{rev} - (-PV) = PV - q_{rev}$$

W (واردی شود و منفی است) خارج می شود

Kian



$$P_2 = P + \Delta P$$

(۷) بازگشت ناپذیر:

$$W = P V$$

$$W' = \Delta P V$$

فشار بخار

کار می‌تواند

$$W_{\text{کل کار}} = W + W'$$

محیط بر سیستم

انجام دهد انجام ندهد

که می‌توانست انجام دهد

$$= (P + \Delta P) V$$

گرما می‌گیرد از سیستم به محیط منتقل شده $-q$

جدا و مفید یکسان است. پس:

$$\Delta U_{\text{irr}} = \Delta U_{\text{rev}}$$

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{irr}}$$

$$\Rightarrow -q = -q_{\text{rev}}$$

محاسبه ΔS در حالت:

$$\Delta S_{\text{sys rev}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sur rev}} = \frac{+q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= \frac{-q_{\text{rev}}}{T} + \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \end{aligned}$$

اگر فرایند بازگشت پذیر انجام شود ΔS_{tot} (جهان) صفر می‌شود.

$$\Delta S_{\text{sys irr}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sur irr}} = \frac{+q_{\text{rev}}}{T} + \frac{\Delta P V}{T}$$

(۷) بازگشت ناپذیر:

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$$

$$= \frac{-q_{\text{rev}}}{T} + \frac{q_{\text{rev}}}{T} + \frac{\Delta P V}{T} = \frac{\Delta P V}{T}$$

مقداری مثبت است. اگر فرایند خود جوش (خود به خود) (بازگشت ناپذیر) انجام شود، انرژی افزایش می‌یابد.

Kian



ترکیب قوانین اول و دوم ترمودینامیک:

$$dU = \delta q - \delta W$$

قانون اول:

$$\overbrace{Tds}^{\delta q} - \overbrace{Pdv}^{\delta W}$$

$$\boxed{dU = Tds - Pdv} \quad (1) \quad (\delta q = Tds) \quad \text{قانون دوم:}$$

$$U = U(S, V)$$

فرض کنید: (ای خواهیم داشت بر اساس ds و dv نوشته شود تا با مقایسه با ① به نتیجه ای جدید برسیم.)

$$\xrightarrow{\text{مشتق کامل}} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (2)$$

$$\xrightarrow{①, ②} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{و} \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (3)$$

همچنین:

$$① \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{Pdv}{T}$$

$$S = S(U, V)$$

فرض کنید: (ای خواهیم داشت بر اساس dU و dV نوشته شود تا با مقایسه با ③ به نتیجه ای جدید برسیم.)

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (4)$$



مثال: در فشار 1 atm، دمای ذوب سرب 400K است و انتالپی مولار ذوب و آن،

$\Delta H_m = 4810 \text{ J/mol}$ است. (بر سر دما)

الف) 1 mol سرب در دمای 590K منجمدی شود. انتروپی ایجاد سرب در این دما را حساب کنید.

ب) اگر انتالپی ذوب سرب به دما بستگی نداشته باشد، تغییر انتروپی محیط و جهان را حساب کنید.

پ) اگر انتالپی ذوب سرب به دما بستگی داشته باشد، ضمن محاسبه ی انتالپی، تغییر انتروپی محیط و جهان را حساب کنید.

$$T_m = 400 \text{ K}$$

$$C_{p(s)} = 23/4 + 9/178 \times 10^{-3} T \quad (\text{J/molK})$$

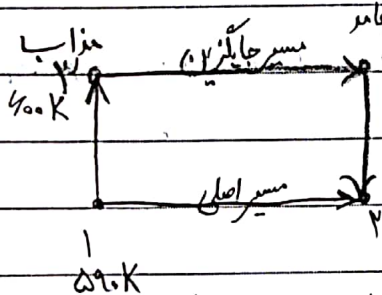
$$\Delta H_m^{400K} = 4810 \text{ J/mol}$$

ذوب $S \rightarrow L$

$$C_{p(l)} = 32/4 - 3/11 \times 10^{-3} T \quad (\text{J/molK})$$

$$\Delta H_m^{400K} = -4810 \text{ J/mol}$$

روش حل: به دمای 400K برده که محاسبات را انجام داده و به 590K برمی گردانیم.



شکل 4-5: چون توابع حالت داریم، می توانیم این کارها را انجام دهیم.

$$(1 \rightarrow 3) + (3 \rightarrow 4) + (4 \rightarrow 2) = (1 \rightarrow 2)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 3} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{400}^{590} \frac{C_{p(l)} dT}{T} = \int_{400}^{590} \left(\frac{32/4}{T} - 3/11 \times 10^{-3} \right) dT$$

Kian



$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \underbrace{d(\ln T)}_{\frac{dT}{T}}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{+q_{rev}}{T} = \frac{-4110}{400}$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = \int_{400}^{590} \frac{C_{p(1)} dT}{T} = \int_{400}^{590} \left(\frac{23.14}{T} + 9.175 \times 10^{-3} \right) dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -7.997 \text{ J/mol K} \quad (\text{جواب الف})$$

$$\Delta H \propto T \Rightarrow \Delta H_{400K}^{\circ} = 4110 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \quad \Delta H_{590K}^{\circ} = 4110 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

↔ به دما بستگی ندارد پس با هم برابر اند.

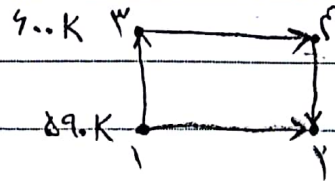
$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{+q}{T} = \frac{+4110}{400} = +10.275 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sur}} + \Delta S_{\text{sys}} = +10.275 + (-7.997) = +2.278 \text{ J/mol K}$$

(جواب ب)

* انتروپی جهان، همواره مثبت است (در فرایند خودجوش) ← اگر منفی شد، اشتباه کرده‌اید.

$$\Delta H \propto T, \quad \Delta H_{400} = ?$$



$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 3} + \Delta H_{3 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 1}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 3} = \int_{400}^{590} C_{p(l)} dT$$

Kian

Date: _____



Subject: _____

$$\Delta H_{\gamma \rightarrow \epsilon} = -41.0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\epsilon \rightarrow \gamma} = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{boil}}} C_{p,s} dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{m}, 1 \rightarrow 2} = -4791 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{sur}} = + \frac{4791}{298} = 16.1 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 16.1 + (-7.997) = +8.1 \text{ J/mol K}$$

← مثبت است و درست.

(اتهام انتروپی)

Kian _____



جلسه ۱۱

فرایندهای غیرجاری:

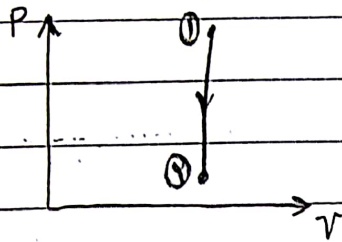
سیستم باز ← فرایند جاری

سیستم بسته ← فرایند غیرجاری: مانند فرایند حجم و هم فشار

سعی می‌کنیم با انتقال گرما، کار بکشیم و با انجام کار، گرما منتقل کنیم. معمولاً جاری هستند اما آنها را غیرجاری بررسی می‌کنیم.

در این درس، بیشتر با نمودار $P-V$ کاری می‌کنیم. سطح زیر نمودار $P-V$ ، کار است. (w)

① فرایند حجم (isocore)



$$dV = 0 \Rightarrow W = PdV = 0$$

$$dU = \delta q_v \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = q_v$$

(حجم ثابت)

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$dS = \frac{\delta q_v}{T} = \frac{C_v dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \underbrace{\frac{dT}{T}}_{\text{هنا}} d(\ln T)$$

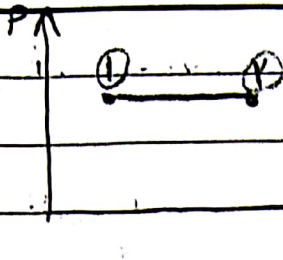
هنا $\frac{dT}{T}$ است.

Kian

Date: _____



Subject: _____



(۲) فرایند فشار:

(isobar)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

سطح زیر منحنی

$$= P(V_2 - V_1) = P(\Delta V)$$

$$dU = C_v dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

هواره داریم:

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

معیار تعریف ΔH همان q_p بود:

$$q_p = \Delta U + W \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + P \Delta V$$

همچنین می‌دانیم (قانون اول):

$$dS = \frac{\delta q_p}{T} = \frac{dH}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

تلفیق

Kian



⑦ فرایندهای پلیتروپیک (گازی): قانون حاکم: $PV^n = C$ ($n \in \mathbb{R}^+$)

مثلاً برای فشار ثابت، $n=0$ می شود. می توان نوشت:

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n = P V^n$$

برای فشارها داریم:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \underbrace{P_1 V_1^n}_{C \text{ عدد ثابت}} \frac{dV}{V^n}$$

$$= \frac{P_1 V_1^n (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})}{1-n}$$

$$\Rightarrow W = \frac{P_2 V_2^n V_2^{1-n} - P_1 V_1^n V_1^{1-n}}{1-n} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} *$$

این اثبات را باید بلد باشید (برای امتحان)

$$q = \Delta U + W = U_2 - U_1 + \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}$$

اگر گاز کامل داشته باشیم: (برای یک مول $n=1$)

$$PV = RT$$

$$C_p - C_v = R$$

$$\Rightarrow W = \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow q = C_v (T_2 - T_1) + \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1) = \left(C_v + \frac{R}{1-n} \right) (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-n}$$

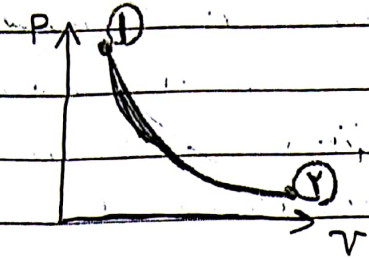
Kian



$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = C$$

(جریان نزدیک حالت)

④ فرایند دما (isothermal)



شکل ۳-۶: $U \propto T$

$$dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow \delta q = \delta W = P dV$$

در گاز کامل (از استاندارد $PV = RT$ صدق می‌کند، یکسان))

$$PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow W = q = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$\Delta H = \int_1^2 C_p dT = 0 \quad (\text{هم دما})$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{T} = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

قانون دوم، نقض نشده، چرا که قانون دوم در هر فرایند نوشته شده، حال آنکه اکنون چرخه نداریم.

پس $q = W$ درست است و قانون دوم را هم نقض نکرده.

در حقیقت، واقعیت، فرایند بسیار آرام و تعالی انجام می‌گیرد تا مداخله عوض نشود.

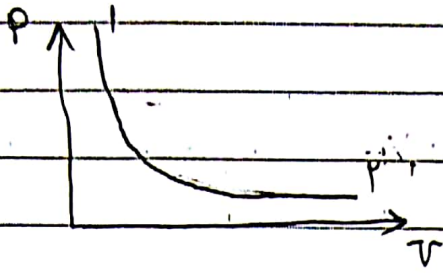


۵) فرایندی در درون (جزوی پل تروپیک هاست.)

(آدیاباتیگ) انتقال گرما رخ نمی دهد. (تعریف است.)

$$q = 0$$

(ایزوتروپیک)



شکل ۴-۶:

(شکل با عددگذاری درست آمده)

$$dU = \delta q - \delta W = 0 - \delta W$$

$$\Rightarrow dU = -\delta W$$

$$dU = -\delta W \Rightarrow C_V dT = -P dV$$

$$dH = C_P dT$$

$$dS = \frac{\delta q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

به همین دلیل که برای فرایند ایزوتروپیک هم گفته می شود.

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P V^\gamma$$

چون قانون پل تروپیک برقرار است:

$$PV = RT$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}} \quad (1)$$

با توجه به اینکه $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ (ضریب اتسین) است (جزوی تئوری جنبش گازها)

$$\Rightarrow \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

$$\Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow \boxed{n = \gamma}$$

Kian



روابط قبل (کل این جاسم) را با بلرزشید، در امتحان داده نمی شوند

مثال: ۱.۰ lit گاز ایده آل تک اتمی از دمای 25°C و فشار ۱.۰ atm به صورت بازگشت پذیر

منبسط می شود تا فشار آن ۱ atm شود. مقادیر q و w و ΔU و ΔH و ΔS را برای فرایندهای

(الف) هم دما و (ب) بی دررو به دست آورید. (برای تک اتمی): $C_V = \frac{3}{2}R$

حل: $P_1 = 1.0 \text{ atm}$ و $T_1 = 25^{\circ}\text{C}$ و $V_1 = 1.0 \text{ Lit}$

$P_2 = 1.0 \text{ atm}$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0 \times 1.013 \times 10^5 \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298}$$

$$P = 1.0 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \quad T = 298 \text{ K} \quad V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} = 0.0821 \frac{\text{Lit atm}}{\text{mol K}}$$

$$\Rightarrow n = 4.089 \text{ mol}$$

مشخصات آغاز: $T_1 = 298 \text{ K}$ و $P_1 = 1.0 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$V_1 = 0.001 \text{ m}^3$ $n = 4.089 \text{ mol}$

مشخصات پایان: $P_2 = 1.0 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

(الف) هم دما: $T_2 = 298 \text{ K} = T_1$ ، $P_2 = 1.0 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = 1.0 \text{ Lit} = 0.001 \text{ m}^3$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = 0 \quad , \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = 0$$

Kian

Date: _____



Subject: _____

جلسه ۱۲ از خط ۱۵ به بعد

$$q = W = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = 4/0.19 \times 8.314 \times 298 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= 4/0.19 \times 8.314 \times 298 \ln \frac{V_2}{V_1} = 4/0.19 \times 8.314 \times 298 \ln \left(\frac{1.00}{1.0} \right)$$

$$= 23.32 \text{ J}$$

گرمای کار:

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 7.81 \text{ J/K}$$

به واحد هانت تبدیل کنید چون n فریب شده در جمع واحد ها mol نداریم

حل الف تمام شد.

جلسه ۱۲ به بعد

الکترون به حل "ب" می پردازیم:

$V_1 = 1.0 \text{ Lit}$ و $t_1 = 25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$ و $P_1 = 1.0 \text{ atm}$

$P_2 = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$PV^\gamma = C$ و $C_V = 1/2 R \Rightarrow C_P = 5/2 R$: در فرایندی در دما (آدیاباتیکی) گاز ایده آل تک اتمی

$$\Rightarrow \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{2} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\Rightarrow V_2 = 39.11 \text{ Lit} = 39.11 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$n = 4/0.19 \text{ mol}$

و برای n مناسب کردیم:

$$P_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow 1.013 \times 10^5 \times 39.11 \times 10^{-3} = 4/0.19 \times 8.314 T_2$$

$$\Rightarrow T_2 = 118.14 \text{ K}$$

Kian



$$V_1 = 1.0 \text{ Lit} \quad \text{و} \quad T_1 = 298 \text{ K} \quad \text{و} \quad P_1 = 1.0 \text{ atm}$$

$$V_2 = 39.181 \text{ Lit} \quad \text{و} \quad T_2 = 118.14 \text{ K} \quad \text{و} \quad P_2 = 1 \text{ atm}$$

با محاسبه دقیق حالت ابتدای و انتهای راجع تری توان در مورد اعداد قضاوت کرد.

$$\textcircled{1} q = 0 \quad (\text{حالت ثابتی در رو})$$

$$\textcircled{2} \Delta S = 0 \quad (\text{فرایندی در رو و بازگشت پذیر = ایزوترمیک})$$

$$\textcircled{3} \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = 4.1089 \int_{298}^{118.14} 1.8 \times 8.314 dT$$

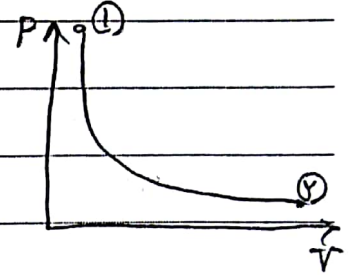
$$= -9149 \text{ J} \quad \leftarrow < 0 \quad (\text{انرژی درونی خود، به کار برده است})$$

$$\textcircled{4} q - W = \Delta U$$

$$\Rightarrow W = -\Delta U = +9149 \text{ J}$$

قانون اول:

$$\textcircled{5} \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = -15244 \text{ J}$$



مثال: نشان دهید، ΔU تابع حالت است.
 ← انرژی داخلی

برای این کار، حالت ثابتی در رو در مثال قبل را در نظر بگیرید. به جای آنکه سیستم از مبدأ به مقصد با حالت ثابتی در رو برود، از مسیر دیگری برویم.

مختلف

شکل های ④ تا ⑤: الف) هم دما و هم حجم (شکل ④)

ب) هم حجم و هم دما (شکل ⑤)

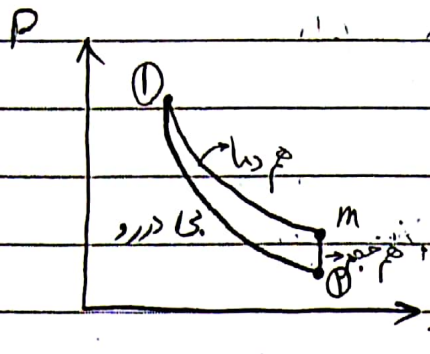
پ) هم دما و هم فشار (شکل ④)

ت) فرایندی هم حجم و هم فشار (شکل ⑤)

Kian



(ث) هم فشار و هم حجم (شکل ۱۰)



الف) شکل (۴) : $\Delta U = \Delta U_{1 \rightarrow m} + \Delta U_{m \rightarrow 2}$

هم دما و هم حجم

$$T_m = 298 \text{ K}$$

$$V_m = 39.11 \text{ Lit}$$

$$P_m V_m = n R T_m \Rightarrow P_m = 2.151 \text{ atm}$$

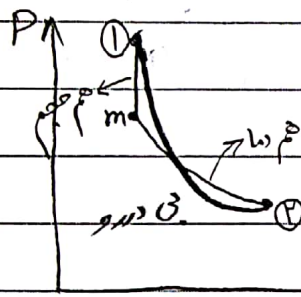
مختصات نقطه‌ی m بدست می‌آید.

$\Delta U \propto T$
 $\Delta U_{1 \rightarrow m} = 0$

$$\Delta U_{m \rightarrow 2} = n \int_{T_m}^{T_2} C_v dT = -9149 \text{ J}$$

$$\Delta U_f = 0 + (-9149) = -9149 \text{ J}$$

که با مقدار قبل برابر است.



ب) شکل (۷) : $\Delta U = \Delta U_{1 \rightarrow m} + \Delta U_{m \rightarrow 2}$

هم دما و هم حجم

مختصات نقطه‌ی m :

$$V_m = 10 \text{ Lit}$$

$$T_m = T_2 = 118.14 \text{ K}$$

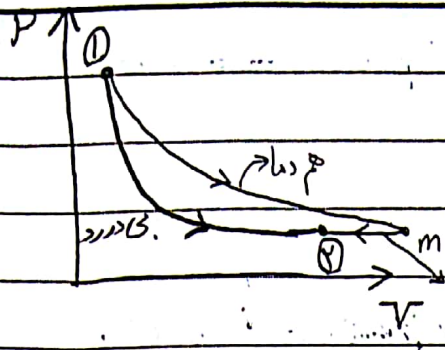
$$P_m = 3.98 \text{ atm}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow m} = n \int_{T_1}^{T_m} C_v dT = 5.1089 \int_{298}^{118.14} 1.5 \times 8.314 dT = -9149 \text{ J}$$

$\Delta U_{m \rightarrow 2} = 0$
 $\downarrow$
 $\Delta U \propto T$

$$\Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow m} + \Delta U_{m \rightarrow 2} = -9149 \text{ J}$$

Kian



$$\Delta U = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{m \rightarrow 2}$$

$$T_m = T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_m = P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$P_m V_m = P_1 V_1 \Rightarrow V_m = \frac{1 \times 10}{1} = 100 \text{ Lit} \quad (\text{تبدیل واحد نمی خواهم})$$

$$\Delta U = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{m \rightarrow 2}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$\Delta U_{m \rightarrow 2} = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$\Delta U_{m \rightarrow 2} = q - W_{m \rightarrow 2}$$

$$q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 1.019 \int_{298}^{1111} \frac{1}{2} \times 10^{-3} dT$$

$$= -15247 \text{ J} = q_{m \rightarrow 2}$$

$$W_{m \rightarrow 2} = P \Delta V = \int P dV = P \int_{V_m}^{V_2} dV = 1.019 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1}{2} \times 10^{-3} \right) \times (100 - 39.11)$$

$$= -4.9 \text{ J} \quad V_2 - V_m = (100 - 39.11) \times 10^{-3} = 60.89 \text{ Lit}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{m \rightarrow 2} = -15247 - (-4.9) = -9150 \text{ J}$$

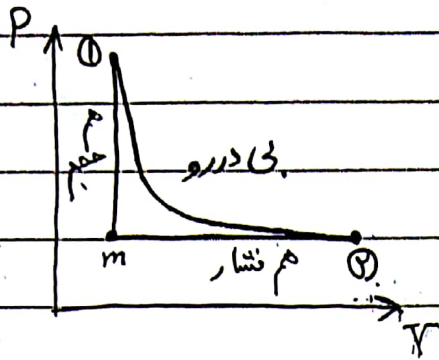
$$\Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 - 9150 = -9150 \text{ J}$$

که با تقریب خوبی با حالت قبل برابر است.

Kian



شکل ۹: هم حجم و هم فشار.



$$V_m = V_f = 10 \text{ Lit}$$

$$P_m = P_f = 1 \text{ atm}$$

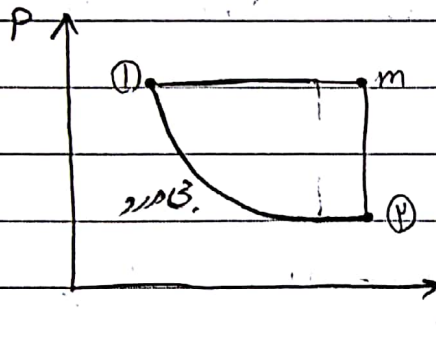
$$T_m = \frac{P_m T_1}{P_1} = 29.11 \text{ K}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow m} = n \int_{T_1}^{T_m} C_V dT = 1.5 \times 1.9 \int_{29.11}^{118.4} dT = 134.77 \text{ J}$$

$$\Delta U_{m \rightarrow 2} = n \int_{T_m}^{T_2} C_V dT = 1.5 \times 1.9 \int_{29.11}^{118.4} dT = +452.1 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta U_{1 \rightarrow m} + \Delta U_{m \rightarrow 2} = -134.77 + 452.1 = -91.49 \text{ J}$$

که با محاسبات قبل برابر است.



شکل ۱۰: هم فشار و هم حجم.

$$P_m = P_f = 1 \text{ atm}$$

$$V_m = V_f = 29.11 \text{ Lit}$$

$$T_m = 118.4 \text{ K}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow m} + \Delta U_{m \rightarrow 2}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow m} = n \int_{T_1}^{T_m} C_V dT = 1.5 \times 1.9 \int_{29.11}^{118.4} dT = +452.12 \text{ J}$$

$$\Delta U_{m \rightarrow 2} = n \int_{T_m}^{T_2} C_V dT = 1.5 \times 1.9 \int_{118.4}^{29.11} dT = -544.31 \text{ J}$$

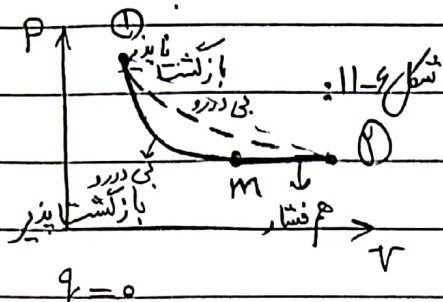
Kian



$$\Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = -9149 \text{ J}$$

که مشابه حالات قبل است.

مثال ۲: ۲ مول گاز ایده آل تک اتمی در محفظه‌ی بی دررو تحت فشار ۳ atm و دمای ۲۹۸ K وجود دارد. فشار به شکل ناگهانی کاهش می‌یابد و به ۱ atm می‌رسد. پس سیستم ۲۰۰۰ J کار انجام می‌دهد. دمای پایانی و تغییر انرژی سیستم را حساب کنید.



حل: $C_V = \frac{3}{2}R$ و $n = 2 \text{ mol}$

$P_1 = 3 \text{ atm}$ و $T_1 = 298 \text{ K}$

$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 1.93 \text{ Lit}$

$$\Delta U = -W = -2000 \text{ J} = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Rightarrow -2000 = 2 \int_{298}^{T_2} 1.5 \times 8.314 dT \Rightarrow T_2 = 217.18 \text{ K}$$

دمای پایانی

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = 3.15 \text{ Lit}$$

درفرایند بازگشت پذیر، می‌توان انرژی سیستم را حساب کرد. چون انرژی تابع حالت است، فرایندهای دیگر تعریف کرده و انرژی آنها را از ۱ به ۲ محاسبه کرده و برابر انرژی مورد نظر قرار می‌دهیم. (در این فرایند، چون غیر تعادلی انجام می‌شود (ناگهانی) نمی‌توان ΔS را حساب کرد)

مستقیماً

$$q = 0 \Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow m} = 0$$

فرایند بی دررو بازگشت پذیر، کار را راحت می‌کند؛ چون

Date: _____



Subject: _____

$$P_m = P_r = 1 \text{ atm}$$

برای محاسبه $\Delta S_{m \rightarrow r}$ داریم:

$$P_1 V_1^\gamma = P_m V_m^\gamma$$

در فرایندی درو و بازگشت پذیر، داریم:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

$$\Rightarrow V_m = \frac{P_1 V_1^{\frac{5}{3}}}{P_m} \approx 3.15 \text{ Lit}$$

$$T_m = \frac{P_m V_m}{n R} = \frac{1 \times 10.13 \times 10^4 \times 3.15 \times 10^{-3}}{2 \times 8.314} \approx 192 \text{ K}$$

$$\Delta S_{m \rightarrow r} = \int_{T_m}^{T_r} \frac{\delta q}{T} = n C_p \int_{T_m}^{T_r} \frac{dT}{T} = n C_p \ln\left(\frac{T_r}{T_m}\right)$$

$$= 2 \times 21.9 \times 8.314 \ln\left(\frac{315.15}{192}\right) = +51.22 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\phi 1 \rightarrow r} = \Delta S_{1 \rightarrow m} + \Delta S_{m \rightarrow r} = 0 + 51.22 = 51.22 \text{ J/K}$$

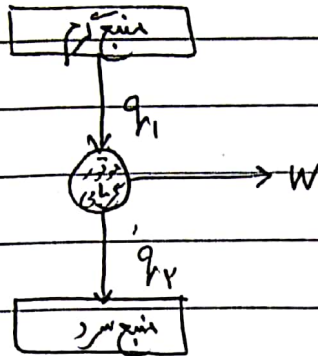
Kian _____

موتورهای گرمایی: وسایلی هستند که در آنها با انتقال گرما، کار دریافت می شود.

(به صورت خود جوش (خود بخود))

سیستم چرخه دایره فرایند جاری است.

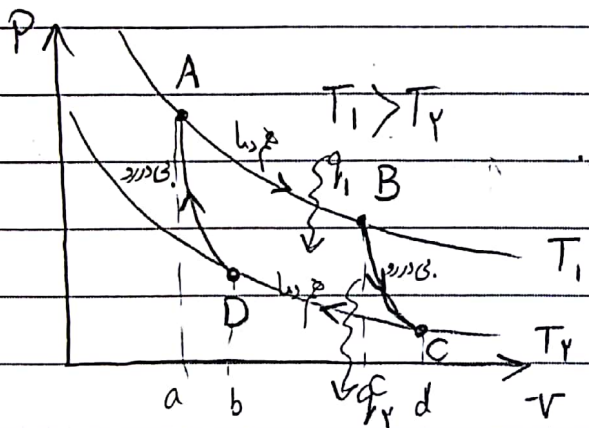
پس گرمایی: وسایلی هستند که با انجام دادن کار، گرما به صورت غیر خود جوش (غیر خود بخود) منتقل می شود.



شکل ۶-۱۲: نمای شماتیک موتور گرمایی:

از آن خارج نمی شود.

در بویلرها، ماده سیال معمولاً باز یافت می شود. ماده سیال در مدار بسته به کار می افتد و در موتور خود رو، مواد سیال یک بار مصرف اند.



شکل ۶-۱۳: چرخه کارنو در نمودار P-v:

فرض: همی فرایندها با گاز ایده آل به کار می گیرند.

انبساط هم دمای سیال: A → B:

انتقال گرمای q_1 از محیط به سیال (دمای ثابت)

انبساط بی درونی سیال: B → C:

انتقال گرما نداریم. (دمای کاهش می یابد)

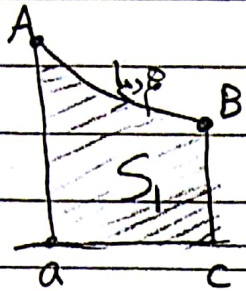
انقباض هم دمای سیال، انتقال گرمای q_2 از سیستم به محیط (دمای ثابت): C → D:

انقباض بی درونی سیال، انتقال گرما نداریم (دمای افزایش می یابد): D → A:

Kian فشار افزایش، حجم کاهش می یابد.



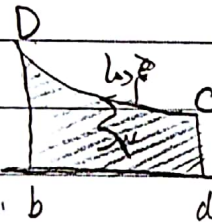
در مرحله اول و دوم، سیستم بر محیط و در آخر برای بعد، محیط بر سیستم کار انجام می دهد.
 (خواب است) (خواستنی ما است.)



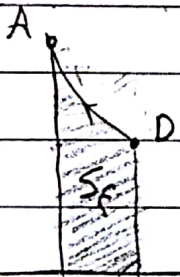
در مرحله اول، سطح محدودی $W = ABca$
 $W = S_1$ $A \rightarrow B$



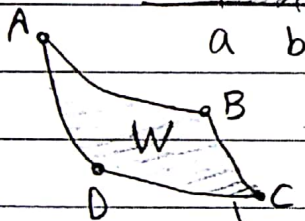
در مرحله دوم، سطح محدودی $W = BCdc$
 $W = S_2$ $B \rightarrow C$



در مرحله سوم، (سطح محدودی) $W = -(CDbd)$
 $W = -S_3$ $C \rightarrow D$



در مرحله چهارم، (سطح محدودی) $W = -(DAab)$
 $W = -S_4$ $D \rightarrow A$



کل کاری که سیستم برای ما انجام می دهد: $ABCda$

ما بر سیستم انجام می دهیم: $ADCda$

کل کار انجام شده: $ABCD$



$$\eta = \frac{W}{q_1}$$

راندمان چرخه:

در چرخه، $\Delta U = 0 \leftarrow$ کار خالص چرخه = گرمای خالص چرخه

$$\Rightarrow W = q_1 - q_2$$

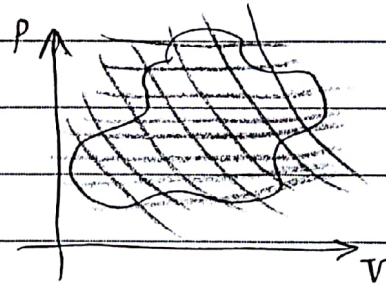
$$\Rightarrow \eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

تمرین ①: قانون دوم نیلین، کلازیوس مطالعه شده و قانون دوم را با تعریف کلازیوس ثابت لینه (از برهان خلف) $\leftarrow$ نمره ندارد $\leftarrow$ لوازم خوب گفته

تمرین ⑦: ثابت لینه که حداکثر بازده در چرخه، مربوط به چرخه کارنو است. (از برهان خلف) $\leftarrow$ نمره ندارد $\leftarrow$ کسکل

تمرین ③: تغییر انتروپی به شیوه کتاب لوئیس رندال تدریس شده می توان ثابت کرد انتروپی تابع حالت است. $\leftarrow$ ثابت لینه برای چرخه کارنو: $\sum \frac{\delta q}{T} = 0$

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} = 0$$

 $\leftarrow$ کسکل

(نمره ندارد)

 $\leftarrow$ وقتی چرخه را بخواه $\rightarrow$ مانند شکل روی برداریم



در چرخه: $\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$ گرمای هم دما از سیستم به محیط
گرمای هم دما از محیط به سیستم

$$P = \frac{nRT}{V}$$

در گاز کامل:

$$W = \int P dV \Rightarrow \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{RT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = \eta$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{R/C_V}$$

در پلی تروپیک ها:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{R/C_V}$$

$$\Rightarrow \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_B}{V_C}$$

فقط در چرخه کارن:

$$\Rightarrow \eta = \frac{RT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - RT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{RT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

در چرخه کارنو:

پس هر چه دمای کمتری یونی کار شود η بیشتر می گردد.

در توربین گازی، سرعت چرخش حدود 4000 rpm است! (1000 دور بر ثانیه)

تنش خیلی وحشتناک!

کاهش شدید (دمای بسیار بالا)
900-1000 °C

مشکل برای یک ها، تنش کششی که واردی شود است.

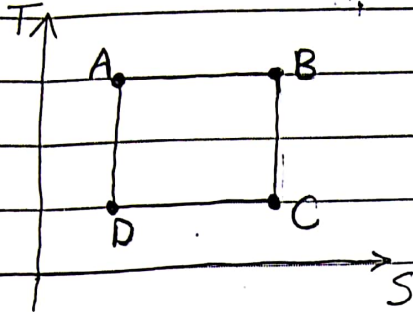
Kian



آخال ها، بسیار خطرناک اند (در ترک سازی و در ترک)

لکه ناخالصی های غیر فلزی

اگر آخال در آلیاژ نداشته باشیم یا کم باشد، آلیاژ تاثیر نمی نامند.



شکل ۶-۱۴: نمودار T-S برای چرخه کارنو

دو تورهای ۲ زمانه و ۳ زمانه را بسازید.

تقریب های سری ۶ انجام شود. برای یکشنبه بعد

حیات نرم حدود ۲ تا ۳ هفته ای آینده در آخر آبان ماه - تا پایان اتریچ شکی

ترمودینامیک آماری؛

در این بحث از خواص ذرات میکرو، به خواص ماکرو سیستم می‌رسیم.

نقطه ضعف ترمودینامیک؛ علت انجام واکنش را نمی‌گوید. (فقط انجام و تعادل واکنش را پیش‌بینی می‌کند.)

علت مانع بودن آب در دمای اتاق را نمی‌گوید.
خواص ذرات تشکیل دهنده می‌مواد (که خیلی کوچک اند) از معادله‌ی ترویدیکرو حل آن و شرایط مرزی مختلف به دست می‌آید. پس از حل، نتیجه می‌گیریم که:
ذرات خیلی ریز، نمی‌توانند مقدار انرژی داشته باشند.

انرژی (بسته‌ای) (بسته‌ی انرژی = کوآنتا)

سه نوع انرژی؛ انتقالی - جریختی - ارتعاشی (الرنزی) -

فرض کنید نوسانگر چهارگانه ساده‌ای داریم که سه عدد کوآنتوم دارد: $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N}$

$$\text{انرژی نوسانگر} = (n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}) h\nu$$

$$n_1 = n_2 = n_3 = 0 \rightarrow E = \frac{3}{2} h\nu$$

اگر $E = \frac{5}{2} h\nu$ باشد، سه حالت داریم؛

یعنی ۳ حالت مختلف برای یک انرژی انرژی.

اگر $E = \frac{7}{2} h\nu$ باشد، ۶ حالت داریم؛
 $\langle 2, 0, 0 \rangle$ خانواده‌ی ۲،
 $\langle 0, 2, 0 \rangle$ خانواده‌ی ۲،
 $\langle 0, 0, 2 \rangle$ خانواده‌ی ۲

Date: _____

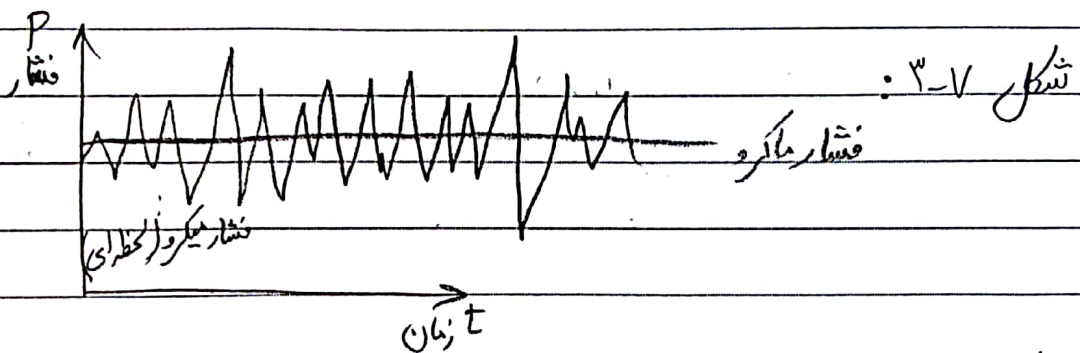
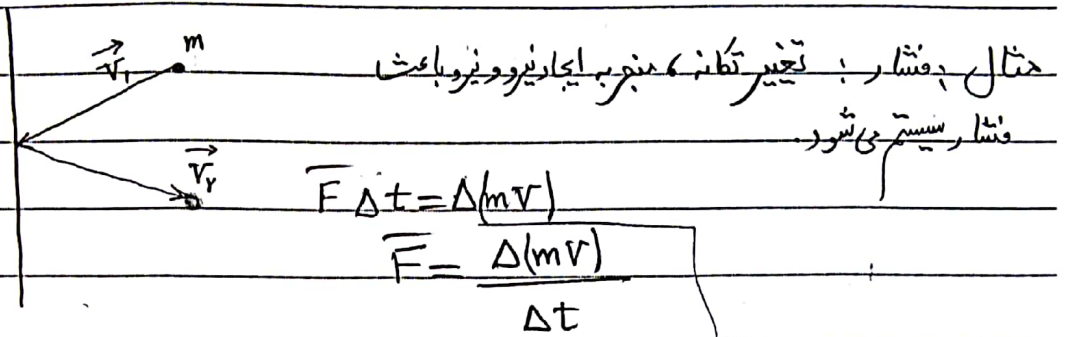


Subject: _____

انواع خواص:

۱- خواص ماکرو: خواص قابل اندازه گیری سیستم (که قبل از این بحث کردیم).
خواص میکرو: مشخص شده خواص ماکرو هستند. مثلاً: فشار از طریق ذرات به جدارها به وجود می آید.

۲- خواص میکرو:



می بینیم که تحلیل میکروسفت است.

تقریبی گروه ها: به جای آنکه یک سیستم در n لحظه بررسی شود، n سیستم در یک لحظه بررسی می شود (اجتناب از زمان طولانی n غیر ممکن است).

Kian



گروه هالام می توان ما تدریسیست ها (باز بسته ، ایزوله) گروه بندی کرد :

شکل ۴-۷ : N و V و T ثابت اند ، سیستم Canonical

$\downarrow$ تعداد ذرات $\downarrow$ حجم / $\downarrow$ دما

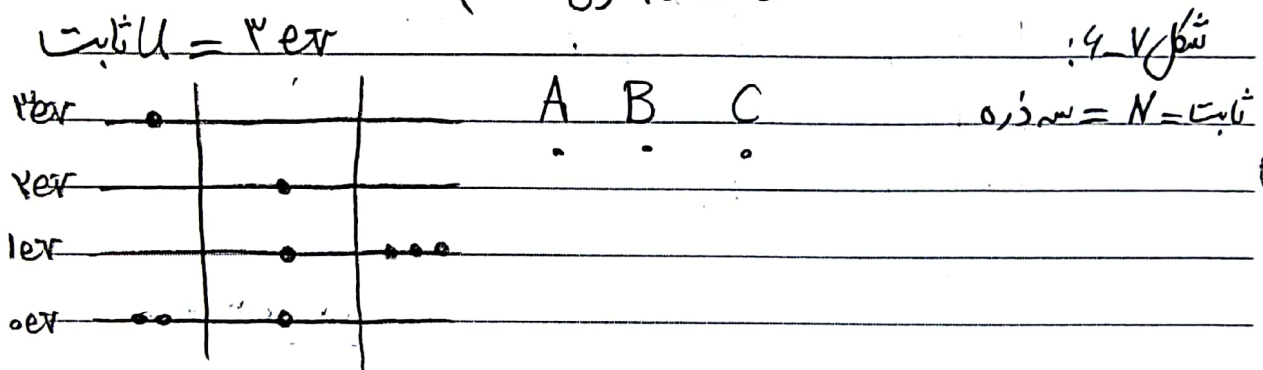
بیشتر بداند : نام گروه خواص ثابت مثال

Micro Canonical $NVTU$ سیستم ایزوله در حالت

Canonical NVT سیستم بسته در منبع گرما

Grand Canonical μVT سیستم دما ثابت در تماس با گاز

مثال : Micro Canonical : ترازهای انرژی را از معادله شرودینگر بدست آوردیم (هرگز خطی نمی شود ، اینجا فرضی است)



برای یافتن P کل ، باید محتمل ترین حالت را در نظر گرفت .

حالت ①	حالت ②	حالت ③
x	y	z
$P_x = 1 \text{ atm}$	$P_y = 1 \text{ atm}$	$P_z = 1 \text{ atm}$

حالت ② : ۶ گونه $(1^3) + (2^1)$

حالت ① : ۳ گونه (1^3)

حالت ③ : یک گونه (3^1)

Kian



احتمال هرگونه در بحث گذشته با هم برابر است. (احتمال هر کدام $\frac{1}{10}$ است.)

اگرچه داریم با احتمال برابر $\leftarrow 4+3+1$

اتاقین سیستمی به قدرت دیده می شود.

4ev									
3ev									
2ev									
1ev									
0ev									

مثال دیگر: 4 ذره: ABCD
توازن انرژی
 $u = 4ev$

تعداد کل ذرات $\rightarrow$

6 4 4 24 6

$\frac{4!}{1!1!}$ $\frac{4!}{2!}$ $\frac{4!}{2!}$ 4 4 24 6

6 12 12

تعداد بخش $= \sum = N!$

$n_1! n_2! n_3! n_4! n_5!$

که در برخی کتاب ها u

شکل 7-8: 4 ذره، $u = 5ev$ ، 4 توازن انرژی

5ev						
4ev						
3ev						
2ev						
1ev						
0ev						

$f = 140$ فراوانی

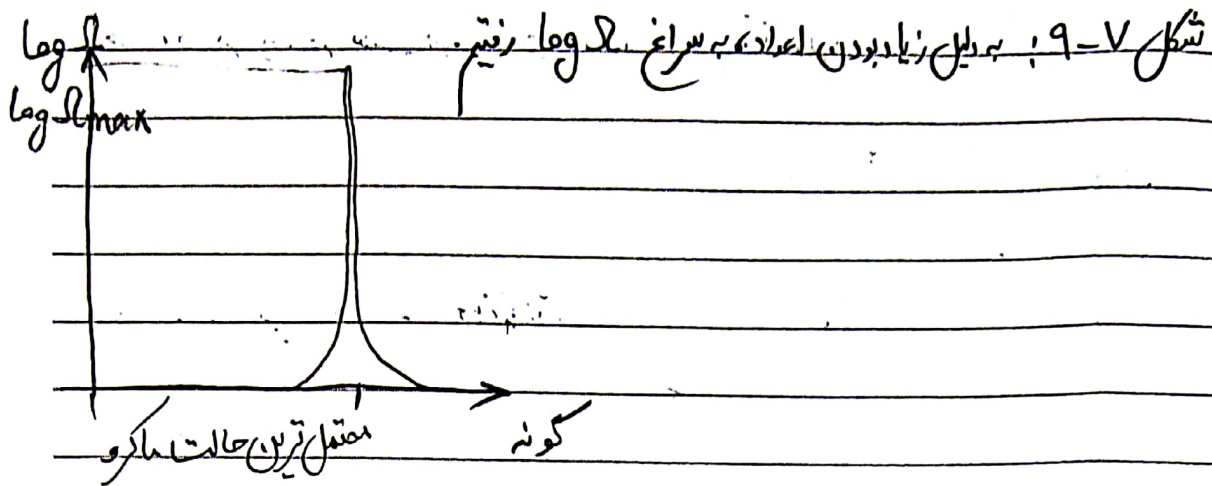
$d = 36$ فراوانی

$\frac{10!}{11 \times 9!}$ $\frac{10!}{8!}$ $\frac{10!}{8!}$ $\frac{10!}{7!2!}$ $\frac{10!}{4!3!}$ $\frac{10!}{5!5!}$

1 9 9 36 36 140 252

$\frac{10!}{1 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4}$

12



تئوری H بولتزمن: اگر تروپی ایزوله داشته باشیم و این گروه به تدریج به سوی تعادل برود

در این گروه $\sum P_i \ln P_i$ کاهش می یابد. (P_i احتمال قرارگیری سیستم در حالت مشخص i)
یعنی متقی و متقی تری شود.

(اثبات نمی کنیم)

برای رسیدن به تعادل، باید ذرات پخش و پلا بشوند. ← معزوم بی نظم بیشتر (بی نظمی شگن)

$$0 = \sum P_i \ln P_i \Leftarrow \ln P_i = 0 \Leftarrow P_i = 1$$

$$\sum P_i \ln P_i < 0 \Leftarrow \ln P_i < 0 \Leftarrow P_i < 1$$

بولتزمن حدس زد که بین انتروپی و $\sum P_i \ln P_i$ رابطه ای موجود است.

انتروپی تابعی جمع پذیر است.
 { احتمال در ترکیب، ضرب می شود.
 تابعی که جمع را به ضرب پیوند دهد.

$$S = k \ln \Omega$$

معادله ی بولتزمن:

(اثبات ندارد) ← تمام تجربه ها بر اساس آن درست بوده اند.)
تعداد چیش (برعکس احتمال ها)
ثابت بولتزمن k ← ثابت R به نسبت N_A عدد آووگادرو
درست بوده اند.)

همان طور که دیده می شود، S به T (دما) بستگی ندارد.

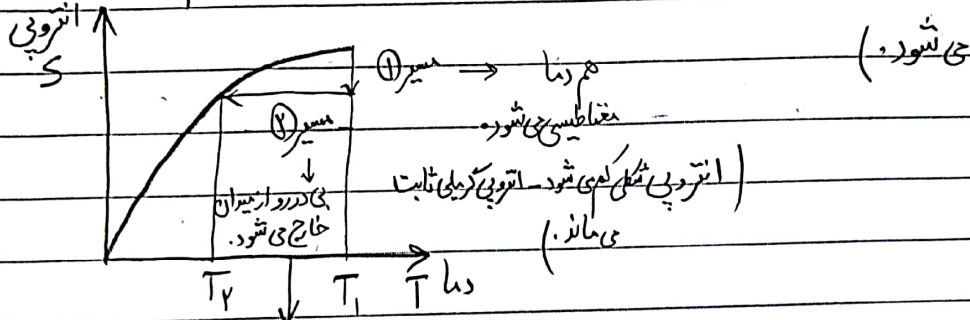
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

اما در آن ششم، دیدیم که انتروپی به دما بستگی دارد.

پس ۳ نوع انتروپی داریم: ① انتروپی گرمایی - ② انتروپی شکلی ← تغییر شکلی
③ تغییر دما

مثال: فرایند مگنتو کالریک؛ نمک پارامغناطیس در میدان مغناطیسی، نیروی کوردن جی دربرو

← انتروپی شکلی افزایش می یابد (جی نظم می شود) ← انتروپی گرمایی کم می شود (یعنی دما کم



انتروپی گرمایی کم شده و انتروپی شکلی ثابت می ماند.



محاسبی S برای حالات مختلف:

$$S = k \ln \Omega$$

می دانیم:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_n!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n n_i!} \Rightarrow S = k \ln \frac{N!}{\prod_{i=1}^n n_i!}$$

$$\Rightarrow S = k \left(\ln(N!) - \ln\left(\prod_{i=1}^n n_i!\right) \right)$$

$$= k \left(\ln N! - \sum_{i=1}^n \ln(n_i!) \right)$$

تقریب استرلینگ: هر چه N بیشتر باشد، تقریب دقیق تر است.

$$\ln N! = N \ln N - N$$

تقریب استرلینگ $\Rightarrow S = k \left((N \ln N - N) - \sum_{i=1}^n (n_i \ln n_i - n_i) \right)$

$$= k \left(\cancel{N \ln N - N} - \sum_{i=1}^n n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^n \cancel{n_i} \right)$$

تعداد کل ذرات = N

$$\Rightarrow S = k \left(N \ln N - \sum_{i=1}^n n_i \ln n_i \right)$$

$$= k \left(\left(\sum_{i=1}^n n_i \right) \ln N - \sum_{i=1}^n n_i \ln n_i \right) = k \left(\sum_{i=1}^n n_i (\ln N - \ln n_i) \right)$$

$$= k \sum_{i=1}^n n_i \ln \frac{N}{n_i} \xrightarrow{x(-1)(-1)} S = -k \sum_{i=1}^n n_i \ln \frac{n_i}{N}$$

Kian

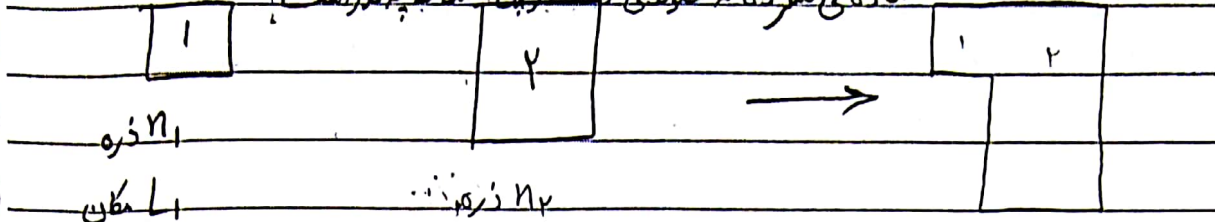
Date: _____



Subject: _____

۲ دسته مثال: ① در مواد فشرده (گنداش) ← مواد کریستالی جامد (و حتی مایع است)

آماده می فشرده که مخلوطی شوند، انتروپی اختلاط چه قدر است؟



(نقطه شکر)

(نقطه شکر)

L1 + L2 مکان

اگر عیب : $n_1 = L_1$ و ناخالصی نباشد
و ناخالصی : $n_2 = L_2$ و عیب

Mix
اختلاط

$$S_M = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{A_v} + n_2 \ln \frac{n_2}{A_v} \right)$$

عدد آووگادرو ← تعداد ذرات = 1 ذره
عدد ذرات = 1 ذره

$$= -k A_v \left(\frac{n_1}{A_v} \ln \frac{n_1}{A_v} + \frac{n_2}{A_v} \ln \frac{n_2}{A_v} \right) = -R \left(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 \right)$$

$\xleftarrow{R}$ $\xleftarrow{X_1}$ $\xleftarrow{X_2}$

نسبت مولی ①

تعمیم: n حالت

$$S_M = -R \left(\sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \right)$$

مثال: بر اثر اختلاط ۱۸g طلا با ۶g نقره، آلیاژی با چشمتوافقی بوجود می آید. انتروپی شکل چه قدر

random (تصادفی)

است؟

Au = 197 g/mol

Ag = 107.87 g/mol

۱۸g

۶g

حل:

$$\Delta S_m = -R_m \left(X_{Au} \ln X_{Au} + X_{Ag} \ln X_{Ag} \right)$$

Kian



$$m_{Au} = \frac{18}{197} \approx 0.091 \text{ mol}$$

$$m_{Ag} = \frac{9}{107.87} \approx 0.084 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = 0.175 \text{ mol}$$

$$X_{Au} = \frac{m_{Au}}{m} = \frac{0.091}{0.175} = 0.519$$

$$X_{Ag} = 0.481$$

$$\Rightarrow \Delta S = -R_m (X_{Au} \ln X_{Au} + X_{Ag} \ln X_{Ag})$$

تعداد مول (رابطی قبل بر اساس یک مول سیستم آوردیم)

$$= -8.314 (0.175) (0.519 \ln 0.519 + 0.481 \ln 0.481)$$

$$= 1.1 \text{ J/K}$$

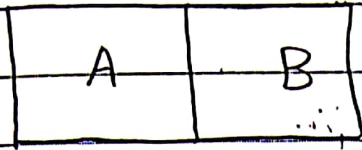
$$C_u = 44 \text{ g/mol}$$

تمرین: $S = \Delta S$ پس مخلوط می شوند Ag و $24g$

Kian



۵) انتروپی احتلاط ۲ گاز ایده آل، از وابستگی قبل، دو حالت خاص می توان استقا مکرر (در کنار هم) حقا" روش جدیدی کار کنید.



حجم ۲ طرف برابر است. غشای جدا شده
ناگهان پاره می شود. (یک مول A)

$$V_{1A} = \frac{1}{2} V_{2A} \Rightarrow \Delta S_A = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \underline{R \ln 2}$$

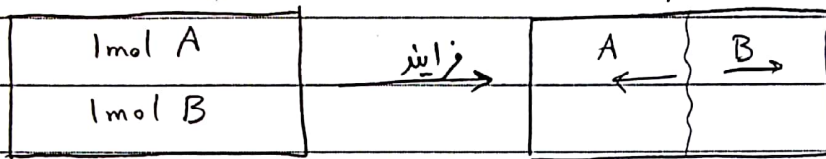
$$\Delta S_B = R \ln 2$$

مشابه:

$$\Rightarrow \Delta S = 2R \ln 2$$

این روش ساده است و حالت کلی ندارد. حالت کلی در زیر محاسبه می شود:

ابتدا مخلوط را در ظرفی فرض می کنیم که در فرایندی ۲ گاز جدا می شوند. سپس ΔS این فرایند را برابری ΔS مورد محاسبه است.



$$\left. \begin{array}{l} \text{احتمال یک مول A} = \left(\frac{1}{2}\right)^{A_v} \\ \text{سمت چپ} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{احتمال یک مول B} = \left(\frac{1}{2}\right)^{A_v} \\ \text{سمت راست} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \text{چشم انداز کل} = \underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)^{A_v} \times 1}_{\text{احتمال A}} \times \underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)^{A_v} \times 1}_{\text{چشم انداز B}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{2A_v}$$

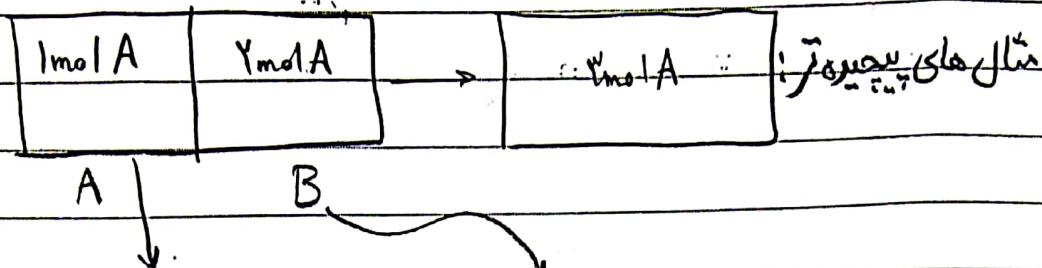


$$\Rightarrow \Delta S_{\text{فرايند}} = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{1}{Y} \right)^{\nu_{Ar}} = -\nu_{Ar} R \ln Y$$

جدا شدن

$$\Delta S_{\text{مخلوط}} = -\Delta S = \nu_{Ar} R \ln Y$$

جدا شدن



$$\Omega = \left(\frac{1}{Y} \right)^{Ar} \times \frac{\nu_{Ar}!}{Ar! \nu_{Ar}!} \times \left(\frac{1}{Y} \right)^{\nu_{Ar}} \times \frac{\nu_{Ar}!}{Ar! \nu_{Ar}!}$$

$$\Delta S_{\text{جدا شدن}} = k \ln \left(\left(\frac{1}{Y} \right)^{Ar} \times \left(\frac{1}{Y} \right)^{\nu_{Ar}} \times \frac{\nu_{Ar}!}{Ar! \nu_{Ar}!} \right)$$

$$R \ln \frac{1}{Y} + \nu_{Ar} R \ln \frac{1}{Y}$$

$$\ln \left(\frac{\nu_{Ar}!}{Ar! \nu_{Ar}!} \right) = \ln(\nu_{Ar}!) - \ln(Ar!) - \ln(\nu_{Ar}!) = I$$

$$\ln N! = N \ln N - N \quad \text{تقریب استرلینگ}$$

$$\ln(\nu_{Ar}!) = \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar} - \nu_{Ar}$$

$$\Rightarrow I = \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar} - \nu_{Ar} - Ar \ln Ar + Ar - \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar} + \nu_{Ar}$$

$$= \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar} + \cancel{\nu_{Ar} \ln Ar} - \cancel{Ar \ln Ar} - \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar} - \cancel{\nu_{Ar} \ln Ar}$$

$$Kian = \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar} - \nu_{Ar} \ln \nu_{Ar}$$

Date: _____



Subject: _____

$$\Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{1}{V} + 2R \ln \frac{1}{V} + 3R \ln V - 2R \ln V$$

جدا شدن

$$= R \ln \frac{V^3}{V \times V \times V} = R \ln \frac{V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V}{V} > 0$$

انتقال

درست است

1 mol A	1 mol A
---------	---------

مثال: حجم و دما مساوی است. ΔS محاسب کنید

(فقط از روش آماری)

$$\Omega_A = \left(\frac{1}{V}\right)^{A_r} \times \frac{V^{A_r}}{A_r! A_r!} \times \left(\frac{1}{V}\right)^{A_r} \times \frac{V^{A_r}}{A_r! A_r!} = \Omega$$

$$\Delta S = k \ln \Omega = k \ln \left(\left(\frac{1}{V}\right)^{A_r} \times \frac{V^{A_r}}{A_r! A_r!} \right)$$

$$= 2R \ln \left(\frac{1}{V}\right) + k \ln \left(\frac{V^{A_r}}{A_r! A_r!} \right)$$

I

$$I = \ln(V^{A_r}) - 2 \ln(A_r!)$$

$$A_r \ln(V^{A_r}) - 2 A_r \ln(A_r) \rightarrow 2(A_r \ln V - A_r \ln A_r)$$

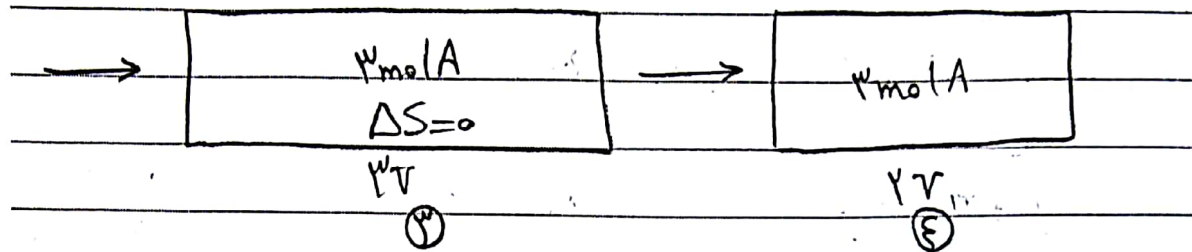
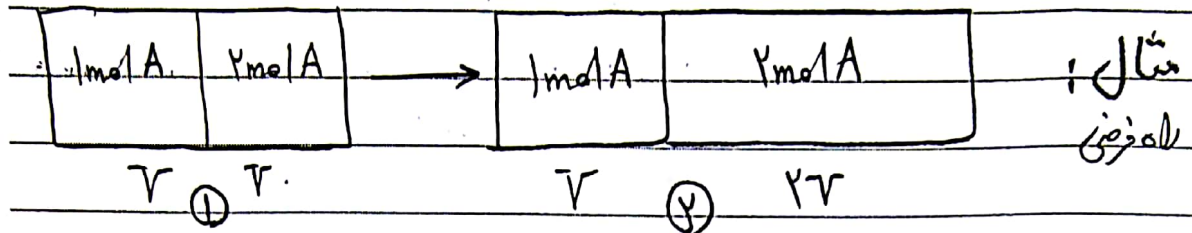
Kian



حل مثال قبل: هیچ اتفاقی نمی افتد! فشار و دما و حجم و مول از طرف برابر است. یعنی

اتفاق خود به خودی رخ نمی دهد که ΔS داشته باشیم. (تعادلی است $\Delta S = 0$)

به عبارت دیگر شیب غلظت، دما، فشار و حجم وجود ندارند.



$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 2R \ln 2$$

روش غیر آماری

$$\Delta S_{1 \rightarrow 3} = 0 \quad , \quad \Delta S_{2 \rightarrow 4} = 3R \ln \frac{2}{3}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 4} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 2R \ln 2 + 0 + 3R \ln \frac{2}{3}$$

$$= R \ln \frac{2^2 \times 2^3}{3^3} = R \ln \frac{2^5}{3^3}$$

اگر ۲ سامانه فرقی نداشته باشند $\Delta S = 0$.

Kian

Date: _____



Subject: _____

مثال :

	$I_{mol} A$	$V_{mol} A$
	V	V

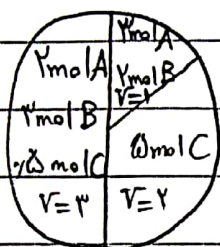
(منتظر حجم در دسترس مولکول ها است)
$$= \frac{V}{A_r} = \text{حجم یک مولکول A چپ}$$

$$\text{مسألة } A \text{ : } \frac{V}{PAV}$$

تقریباً : بعد از اقلط ، حجم مولکول ها را حساب کنید. (سوال را خودتان حل کنید)

6

مثال :



$\phi \left\{ \begin{array}{l} A: 2 \text{ mol} \\ B: 2 \text{ mol} \\ C: 2, 2 \text{ mol} \end{array} \right.$

$$U_{\text{med}} = \left(\frac{1}{p}\right)^{PA_r} \times \left(\frac{1}{q}\right)^{PA_r} \times \left(\frac{1}{r}\right)^{\Delta A_r} \times \left(\frac{1}{s}\right)^{PA_r} \times \left(\frac{1}{t}\right)^{PA_r} \times \left(\frac{1}{u}\right)^{\Delta A_r}$$

$$X \frac{(\Delta A_r)!}{(\Psi A_r)!(\kappa A_r)!(0)!} \times \frac{(\Delta A_r)!}{(\Psi A_r)!(\Psi A_r)! \cdot 0!} \times \frac{(\Delta \Delta A_r)!}{(\cdot, \Delta A_r)! \cdot 0!(\Delta A_r)!}$$

سری ۷ (به خصوص مسئله ۵) برای یکشنبه هفتگی به عمل شود.

پایان مباحث میاترح

Kian

ΔG

انرژی آزاد گیبس (به اختصار: انرژی آزاد)

با توجه به کم شدن انتالپی در اکثر واکنش‌های خود به خود $\Delta G = \Delta H$ به یادمانی آید.(در این حالت سیستم گرمای بیرون می‌دهد) - ظرف گرمایی می‌شود (محیط ΔH می‌گیرد).در برخی دیگر از فرایندها که انتالپی زیادی شود ولی به نظایر انترودپی بیشتر می‌شود $\Delta G < \Delta S$ به یادمانی آید.

(عبارت بالا کامل نیست.)

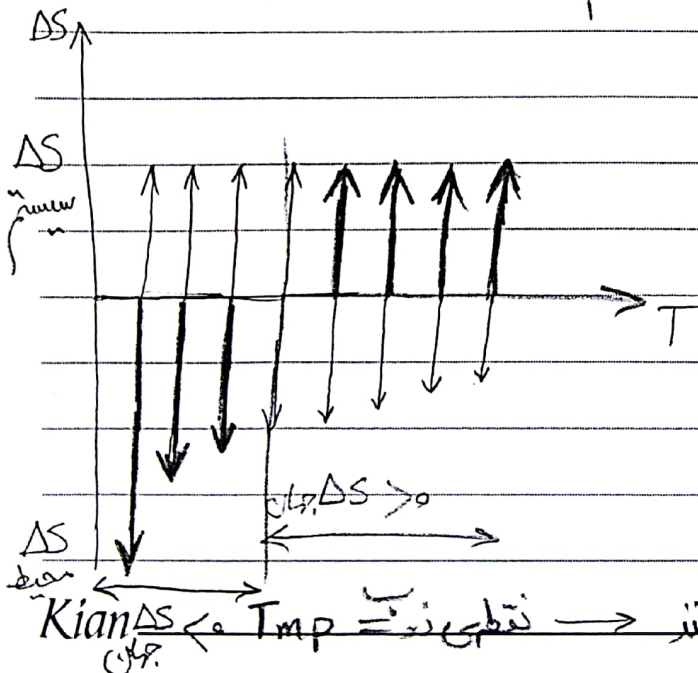
هر وقت انرژی آزاد به کار می‌بریم، منظور ΔG است.

پس تعریف می‌کنیم: (دقت مادم است و اثبات بهتر با بعدتر ارائه می‌دهیم)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

تغییر ΔG در بایخ را در نظر بگیرید؛ از محیط خارج می‌شود. پس ΔS محیط می‌شود.پس $\Delta S > 0$ (همواره این گونه است).

شکل ۱-۱: تأثیر دما بر تغییر انترودپی سیستم، محیط و جهان برای ذوب بایخ حال:

بایخ و آب در تعادل هستند → نقطه ذوب T_{mp} و ΔS_{Kian}

Date: _____



Subject: _____

بالا قرايش دما، زیر T_{mp} ، $\Delta S < 0$ و در T_{mp} ، $\Delta S = 0$ (بازگشت پذير)
 جهان $\leftarrow$ فرایند انجام نمی شود (خود به خود)
 بالای T_{mp} ، $\Delta S > 0$ فرایند خود به خود بازگشت ناپذیر است
 جهان

برای فرایند خود به خود بازگشت ناپذیر (حالت آخر) داریم: $(T) > 0$

$$T \Delta S_{\text{کل}} = T \Delta S_{\text{sys}} + T \Delta S_{\text{sur}} > 0 \quad (1)$$

سیستم محیط

$$q_{\text{sur}} = -q_{\text{sys}} = -\Delta H_{\text{sys}}$$

محیط سیستم

$$\Delta S = \frac{q}{T} \Rightarrow T \Delta S_{\text{محیط}} = -\Delta H_{\text{سیستم}}$$

$$(1) \Rightarrow -\Delta H + T \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta H - T \Delta S < 0$$

$$\Delta G \leftarrow \text{در دظری گیریم}$$

مثال از فرایند خود به خود (تجربه هندسی) در رابطه آن به ΔG

قبل از اثبات رابطه ΔG ، به انرژی آزاد هلمهولتز (در حجم ثابت) و تابع کار
 Helmholtz

می پردازیم:

Kian



A

انرژی آزاد هلمهولتز :
در حجم ثابت (به آن تابع کار هم می گویند).

$$A = U - TS$$

چون ۳ تابع راست، تابع حالت اند،
پس A هم تابع حالت است.

$$\Delta A = A_2 - A_1 = U_2 - T_2 S_2 - (U_1 - T_1 S_1)$$

$$= (U_2 - U_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta U = q - W$$

قانون اول

$$\Rightarrow \Delta A = q - W - T(S_2 - S_1) \quad \text{اگر دما هم ثابت باشد (فرض ساده ساز):}$$

کاری که به صورت تعادلی انجام می شود حداکثر ممکن کار انجام شده است.

$$W_{\max} = W_{\text{rev}} \Rightarrow W_{\text{rev}} > W$$

اگر از حالت ۱ به حالت ۲ با افزایش بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر برویم:

$$\Delta U_{\text{rev}} = \Delta U_{\text{irrev}} \Rightarrow q_{\text{rev}} - W_{\text{rev}} = q_f - W \Rightarrow q_{\text{rev}} > q$$

از طرف دیگر با تعریف انترپی:

$$q_{\text{rev}} = T(S_2 - S_1)$$

$$\Rightarrow T(S_2 - S_1) \geq q \Rightarrow q - T(S_2 - S_1) \leq 0$$

$$\Rightarrow -W \geq \Delta A \xrightarrow{\times (-1)} -\Delta A \geq W$$

Kian



$$-\Delta A = W_{\max} = W_{\text{rev}} \quad \text{در حد داریم:}$$

$$\Delta A + T \Delta S_{\text{irr}} = 0 \quad (W=0) \quad \text{حجم ثابت:}$$

$$\Delta A + T \Delta S_{\text{irr}} = -W \quad (?)$$

$$\Rightarrow dA + T dS_{\text{irr}} = 0 \Rightarrow dA < 0 \quad \text{درفز ایند خود به خودی:}$$

مثبت است

Gibbs

اثبات انرژی آزاد گیبس (کینز)
(که در فرایند خود به خودی حقیقی شود)

$$G = H - TS$$

G تابع حالات است؛ چون متغیرهای حالت است
همچون تابع حالات اند

$$\Rightarrow \Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1)$$

$$= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta H = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$= (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta U = q - W$$

بفرض فشار ثابت و دمای ثابت (!!) :

$$\Delta G = q - W + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1)$$

هر نوع کار که سیستم یا بر آن انجام شود.

مجموع همی انواع کار $W =$

آن با ۲ قسمتی کنیم: ۱- کار انبساطی: $W_1 = P \Delta V$

۲- کار باقی مانده: $W_2 = W'$

Kian



$$\Rightarrow \Delta G = q - W' - T(S_2 - S_1)$$

از اثبات هلمهولتز: $T(S_2 - S_1) = q_{rev} \geq q$

$$\Rightarrow q - T(S_2 - S_1) \leq 0$$

$$\Rightarrow \Delta G \leq -W' = \Delta G + T\Delta S_{irr}$$

چون همواره در این درس $W' = 0$ داریم:

$$\Delta G + T\Delta S_{irr} = 0$$

$$\Rightarrow dG + TdS_{irr} = 0$$

$$dG = 0$$

$$dG < 0$$

در حالت بازگشت پذیر:

در حالت بازگشت ناپذیر (خوبه خود = حقیقی):

هم ترین تابع ترمودینامیکی، همین انرژی آزاد گیبز است.

در حالت کلی ترکیب ما هم ثابت نیست:

$$dG = \underbrace{dH}_{dU + PdV + VdP} - TdS - SdT$$

$$= \underbrace{dU}_{\delta q_{rev}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\delta q_{rev} - \delta W_{rev} = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT$$

تابع اساسی و مهم ترمودینامیک:

(ابزارهای سنجش P و V و T داریم)

Date: _____



Subject: _____

$$dT = 0$$

برای یافتن رابطه P و G ، دما را ثابت می‌گیریم و داریم:

$$dG = VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

در تمام موارد (مواد فشرده (فناش)،
گازی و کوانتیده آل)

$$PV = nRT \Rightarrow v = \frac{nRT}{P}$$

* در گازهای ایده آل داریم:

$$\Rightarrow dG = \frac{nRT}{P} dP \Rightarrow \Delta G = G_P - G_1 = \int_{P_1}^{P_P} nRT \frac{dP}{P}$$

$$= nRT \ln\left(\frac{P_P}{P_1}\right)$$

فقط برای گاز ایده آل:
(در دمای ثابت)

اگر از فشار استاندارد ($P_1 = 1 \text{ atm}$) به فشار دیگر ببریم:

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{P_P}{1}\right) = nRT \ln P$$

$$\Delta G = G_P - G^\circ$$

انرژی حالت استاندارد

$$\Rightarrow G_P = G^\circ + nRT \ln P$$

مثال: انرژی آزاد استاندارد گاز ایده آل در دمای 298 K و فشار 1 atm برابر صفر تعریف شده است.
انرژی آزاد مولر گاز در این دما در فشارهای 1 atm و 10 atm به دست آورید.

$$P = 1.0 \text{ atm}$$

(الف) چون مولر خواسته، $n = 1$ در نظر می‌گیریم.

$$\Delta G_P = G^\circ + RT \ln 10 = 5709 \text{ J}$$

Kian

Date: _____



Subject: _____

$$P = 0.1 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow G_r = -399.0 \text{ J}$$

1 mol A	2 mol A
---------	---------

حل تمرین انتالپی شکلی جاسری قبل:

$$\overset{\text{در دسترس}}{\text{حجم مولکول}} = \frac{V}{A_r} \rightarrow \text{حجم در دسترس مولکول A} = \frac{2V}{2A_r} \quad (\text{حساب})$$

قبل از اختلاط $\downarrow$ بعد از اختلاط
 عدد آووگادرو

$$= \frac{V}{2A_r} \rightarrow = \frac{2V}{2A_r} \quad (\text{است})$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = R \left(1 \ln \frac{V}{V} + 2 \ln \frac{2V}{V} \right)$$

$$= R \ln \frac{3V}{V}$$

Kian _____

Date: _____



Subject: _____

اسم (پایه): _____

از جلسه آینده، کاغذ شغرنی داشته باشید.

تأثیر دما بر انرژی آزاد: جلسه گذشته، اثبات شد:

$$dG = v dP - S dT$$

برای حذف اثر $v dP$ باید فرض کنیم P ثابت است تا $dP = 0$ شود.

$$\xrightarrow{\text{فشار ثابت}} dG = -S dT \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \xrightarrow{:-T^2} \frac{-G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{-H}{T^2}$$

$$\frac{G}{T} = G \times \frac{1}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \times \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial T} \right)_P \times G$$

$$\frac{\partial (1/T)}{\partial T} = \frac{-1}{T^2}$$

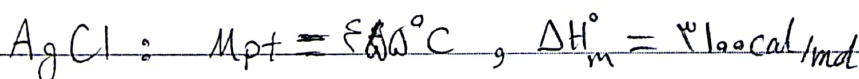
$$\frac{-G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P \quad (۱)$$

$$\xrightarrow{(۱)} \Rightarrow \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{-H}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta H}{T^2} \quad \text{رابطه گیبس-هلمهولتز}$$

مثال: انرژی آزاد مولار کلرید نقره را حساب کنید. در دمای ۹۰۰K.

اگر ۱ me کلرید نقره از دمای ۲۹۸K به دمای ۹۰۰K برده شود، تغییر انرژی آزاد آن را حساب کنید.



Kian

Date: _____



Subject: _____

$$\Delta H_{191}^{\circ} = -30370 \text{ cal/mol}, \quad \Delta S_{191}^{\circ} = 20 \text{ cal/mol K}$$

$$C_p(\text{AgCl})_{(s)} = 15.11 + 1 \times 10^{-3} T - 2.1 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{cal/mol K})$$

$$C_p(\text{AgCl})_{(cl)} = 14 \text{ cal/mol K}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} \quad : \text{J}$$

$$\Delta G_{191}^{\circ} = -30370 - 191(20) = -34330 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{900}^{\circ} = ? \rightarrow \text{باید } \Delta S_{900}^{\circ} \text{ و } \Delta H_{900}^{\circ} \text{ را بداند}$$

$$\Delta H_{900}^{\circ} = \Delta H_{(s)} + \Delta H_m + \Delta H_{(cl)} + \Delta H_{191}^{\circ}$$

ماده ذوب محلول

$$\Delta H_s = \int_{191}^{900} C_p(s) dT = \int_{191}^{900} (15.11 + 10^{-3} T - 2.1 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$\Delta H_m = 3100 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{(cl)} = \int_{191}^{900} 14 dT = 2654 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{900}^{\circ} = -11838 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{900}^{\circ} = \Delta S_{191}^{\circ} + \int_{191}^{900} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta S_m^{\circ} + \int_{191}^{900} \frac{C_p(cl)}{T} dT = 50.11 \text{ cal/mol K}$$

$\frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{3100}{191} = 16.23 \text{ cal/mol K}$

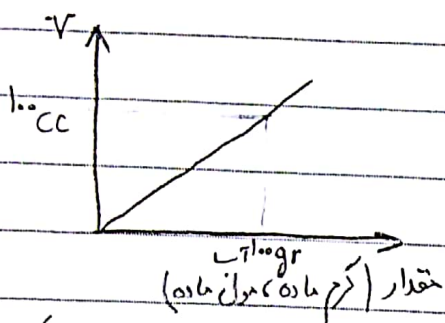
Kian



ادامی حل :

تقریب های سری ① برای سه شنبی آینده حل شوند
مقادیر مولار جزی :

حجم ، تابعی مقداری است :
هر تابع مقداری این خاصیت را دارد ،



لذا با اضافه کردن الکل اتیلیک ، حجم خطی نمی شود . (پیوند هیدروژنی) از H^+ آب با OH^- الکل

مثال : $100cc$ آب + $100cc$ الکل اتیلیک = $193.1cc$ محلول (!)

تغییر H ، U ، G و S و V در اثر انحلال : (سیستم دو جزئی)
مثال : قبلاً در سیستم بسته داشتیم :
 $H = H(T, P)$

الکون ، به دلیل انحلال در سیستم باز :
 $H = H(T, P, n)$

اگر باز هم سیستم را ببینیم : H تابع ترکیب هم هست .
 $H = H(T, P)$

مثال در حجم : V تابع ترکیب هم هست .
 $V = V(T, P)$

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

Kian

برای سیستم‌های دارای بیش از ۱ جزء، چه اتفاقی می‌افتد؟ باید آن‌ها را تحلیل کرد؟

مثال: اگر ۱ mol از محلول ۴٪ مولی آب و ۶٪ مولی الکل داشته باشیم، و یک

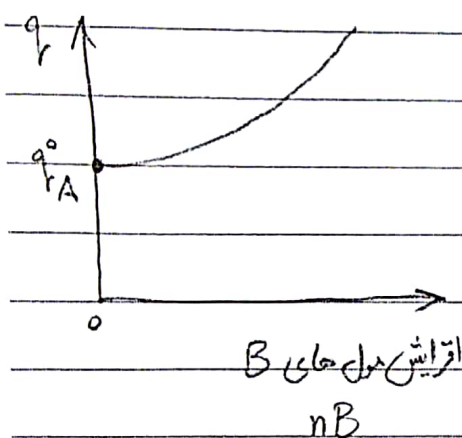
مول الکل اضافه کنیم، ترکیب سیستم تقریباً ثابت می‌ماند:

$$X_{\text{الکل}} = \frac{4 \times 10^{-5}}{10 \times 10^{-5}}$$

$$X'_{\text{الکل جدید}} = \frac{4 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-5} + 6 \times 10^{-5}} \approx 40\%$$

اگر ۱ mol ترکیب + ۱ mol الکل باشد، همچنان $X_{\text{الکل}} = X'_{\text{الکل}}$ می‌ماند.

فرض ساده ساز: فرض می‌کنیم که سیستم آن قدر بزرگ است که تغییر در آن، ناچیز است.



شکل ۹-۲: نحوه‌ی تغییر تابع مقداری با ترکیب

$\bar{q}$ (تابع مقداری دلخواه)

$\bar{q} =$ مقدار مولار جزئی از کمیت دلخواه q = تابع مولار جزئی

$$\bar{q}_{hi} = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

اجزاء ثابت است. $n_j \rightarrow$ (سیستم آن قدر بزرگ است که تغییر n ها، روی آن تأثیر ندارد.)
 اضافه کردن مقدار کمی از محلول

Date: _____

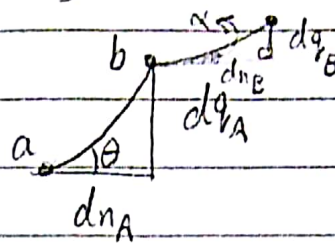


Subject: _____

شکل ۳-۹: تفسیر: تغییر از c تا a = تغییر از b تا a + تغییر از c تا b

ثابت A

ثابت B



$$\frac{dq_A}{dn_A} = \tan \theta$$

$$dq_A = dn_A \tan \theta = dn_A \left(\frac{\partial q}{\partial n_A} \right)_{n_B}$$

$$dq_B = dn_B \left(\frac{\partial q}{\partial n_B} \right)_{n_A}$$

$$\Rightarrow dq = \underbrace{dn_A \left(\frac{\partial q}{\partial n_A} \right)_{n_B}}_{\bar{q}_A} + \underbrace{dn_B \left(\frac{\partial q}{\partial n_B} \right)_{n_A}}_{\bar{q}_B}$$

$$dq = \bar{q}_A dn_A + \bar{q}_B dn_B$$

$$\Rightarrow q = \bar{q}_A n_A + \bar{q}_B n_B$$

$$q_m = \bar{q}_A X_A + \bar{q}_B X_B$$

(مثلاً)

$$X_A = \frac{n_A}{1}$$

$$X_B = \frac{n_B}{1}$$

یعنی $\bar{q}$ لایه جای q مولد در حالت خاص نشانیم.

شکل آن است که q با ترکیب ثابت نیست و تغییری کند.

Kian

Date: _____



Subject: _____

$$dq = \sum_{i=1}^n \bar{q}_i dn_i$$

تعمیم n جزء

$$\Rightarrow dq = \sum \bar{q}_i dX_i$$

مثلاً

$$\Rightarrow q = \sum_{i=1}^n \bar{q}_i n_i$$

$$q_m = \sum \bar{q}_i X_i$$

توابع اختلال؛ در اثر اختلال چه تغییری در توابع می دهد؟

$$q_i = n_A q_A^\circ + n_B q_B^\circ$$

قبل از اختلال؛

$$q_r = n_A \bar{q}_A + n_B \bar{q}_B$$

بعد از اختلال؛

$$\Rightarrow \Delta q = q_r - q_i = n_A (\bar{q}_A - q_A^\circ) + n_B (\bar{q}_B - q_B^\circ)$$

$\Delta \bar{q}_A$ $\Delta \bar{q}_B$

در حالت مول، q ، q_m و n_i ؛ X_i جابجایی می کنیم

$$\Rightarrow \Delta q = n_A \Delta \bar{q}_A + n_B \Delta \bar{q}_B$$

تابع اختلال؛

$$\xrightarrow{\text{مول}} \Delta q_m = X_A \Delta \bar{q}_A + X_B \Delta \bar{q}_B = \sum_{i=1}^n X_i \Delta \bar{q}_i$$

تعمیم به n جزء

در وقت کنیده $q = n_A \bar{q}_A + n_B \bar{q}_B$ ، تابع پس از اختلال است و با تابع اختلال فرق دارد.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = V \Rightarrow \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i$$

Kian

Date: _____



Subject: _____

جلسه ۱۷

$$q = \sum \bar{q}_i n_i$$

در جلسه قبل، ثابت شد:

$$\Rightarrow dq = \sum \bar{q}_i dn_i + \sum d\bar{q}_i n_i \quad (1)$$

$$dq = \sum \bar{q}_i dn_i \quad (2)$$

داشتیم:

①②

$$\Rightarrow \sum n_i d\bar{q}_i = 0$$

* معادله کیر-دولون
در ترمودینامیک

$$n_A d\bar{q}_A + n_B d\bar{q}_B = 0$$

مثلاً برای ۲ جزء:

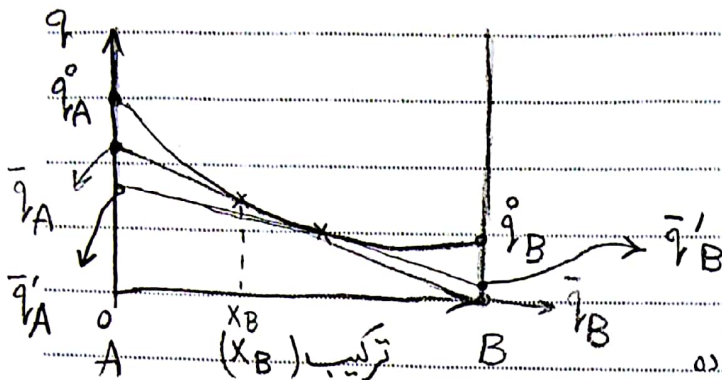
$$\Rightarrow d\bar{q}_A = -\frac{n_B}{n_A} d\bar{q}_B \quad \int_{q_A^0}^{\bar{q}_A} d\bar{q}_A = - \int_{n_B}^{n_B^0} \frac{n_B}{n_A} d\bar{q}_B$$

$$\xrightarrow{n_B=0} \bar{q}_A - q_A^0 = - \int_0^{n_B} \frac{n_B}{n_A} d\bar{q}_B$$

$$\Rightarrow \bar{q}_A - q_A^0 = - \int_{x_B=0}^{x_B} \frac{x_B}{x_A} d\bar{q}_B \quad : \frac{n_B}{n_A} = \frac{x_B}{x_A} \quad \text{نسبت}$$

Kian

روش یافتن مقادیر مولار جزئی



شکل ۹-۴: روش هندسی

در ترکیب مورد نظر

به نمودار، مماس می کشیم؛

مماس را تا ۲ محور عمودی امتداد داده

و ۲ نقطه‌ی به دست آمده، مقادیر مولار جزئی را می‌دهد.

اثبات هم دارد که نیاز نیست، بلد باشید. برای مثال، کمیت q (حجم) در نظر بگیرید.

$$x_A + x_B = 1$$

یک مول از سیستم موجود است.

$$dx_A + dx_B = 0 \Rightarrow dx_A = -dx_B \quad (1)$$

$$dV_m = \bar{V}_A dx_A + \bar{V}_B dx_B \quad (2)$$

داریم:

$$\Rightarrow dV_m = (\bar{V}_B - \bar{V}_A) dx_B \quad (3)$$

$$\bar{V}_B = \bar{V}_A + \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right) \quad (4)$$

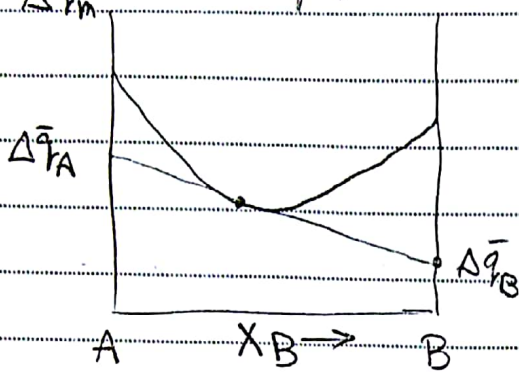
$$\Rightarrow V_m = (1 - x_B) \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B \quad (5)$$

$$\Rightarrow \bar{V}_A = \frac{V_m - \bar{V}_B x_B}{1 - x_B}$$

$$\Rightarrow \bar{V}_B = V_m + (1 - x_B) \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right)$$

$$\bar{V}_A = V_m - x_B \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right) \quad \text{و داریم:}$$

همین مسئله در $\Delta \bar{g}_m$ هم صدق می‌کند؛ اگر بنویسیم $\Delta \bar{g}_m$ داریم:



مثال: حجم محلول نیک طعم‌دار در آب در دمای 25° برای مقادیر مولالیتته اندازه-

گیری شده و معادله‌ی زیر به دست آمده است:

$$V(\text{cm}^3) = 100^3 + 14.42m + 1.177m^{\frac{3}{2}} + 0.12m^2$$

$m = \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)$ مولالیتته نیک

مقادیر حجم جزئی نیک و آب با در مولالیتته mol/kg از پیدایش

$$\frac{dV}{dm} = 14.42 + \frac{3}{2} \times 1.177m^{\frac{1}{2}} + 2 \times 0.12m \quad \text{حل:}$$

$$\Rightarrow m = 0.1 \Rightarrow \bar{V}_{\text{نیک}} = \left. \frac{dV}{dm} \right|_{m=0.1} = 17.148 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V = m \bar{V}_{\text{NaCl}} + m \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{از } m \text{ در معادله‌ی اصلی قرار می‌دهیم.}$$

$m = 0.1$ مولالیتته

$$\gamma_{m=0.1} = 100.5/104 \text{ cm}^3$$

$$100.5/104 = (0.1 \times 17.48) + \left(\frac{1000}{18} \times \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\Rightarrow \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18.104 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

مثال: جدول زیر، مقادیر چگالی یک محلول اسید نیتریک در آب را بر حسب درصد وزنی اسید در دمای 20°C نشان می دهد.

$W \times 100$	2.142	10.198	20.180	30.100	39.130	51.148	62.144	71.187	82.232
$\rho (\text{g/cm}^3)$	1.01	1.06	1.12	1.18	1.24	1.33	1.42	1.46	1.49

$$\text{HNO}_3 = 63 \text{ g/mol} \quad \text{و} \quad \text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$$

با رسم نمودار مناسب، حجم مولار جزئی اسید را در مولاریته $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ از به دست آورید.

حل: چگالی تابع مقداری نیست و روش های قبل، کار ساز نیستند. $\leftarrow$ چگالی را به حجم تبدیل

می کنیم. $\leftarrow$ در 100 گرم محلول، حجم مای نویسیم: به ترتیب داریم:

$V = \frac{1}{\rho}$	7.99	7.94	7.89	7.85	7.81	7.76	7.72	7.70	7.68	7.67	7.64
----------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

می توان درصد وزنی را به مولاریته تبدیل کرد ولی در هر ۱۰۰ گرم است. نمودار یکسانی به دست می آید. $\leftarrow$ نمودار را بر حسب درصد وزنی رسم کرده ولی باید مراقب باشیم که درصد وزنی در کدام نقطه معادل مولاریته $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ است و در آن نقطه به دست می آوریم پس نمودار $V-W$ را رسم کنید.

با دست، زیباترین منحنی در بین نقاط را رسم کنید. نمودار در کاغذ شطرنجی رسم شده است.

مولاریتهی از = درصد وزنی % ؟

$$\text{درصد وزنی} = 21\%$$

اسید

(حساب کنید)

$$\text{mol/L از}$$

از نمودار، $\bar{V}_2$ و $\bar{V}_{\text{اسید}}$ را می خوانیم: $\bar{V}_2 = 9.184 \text{ cm}^3/\text{g}$

$$\bar{V} = W_{\text{اسید}} \bar{V}_{\text{اسید}} + W_2 \bar{V}_2$$

$\bar{V}$ کل در ترکیب $W = 21\%$ از نمودار خوانده می شود.

$$9.856 = (21\% \bar{V}_{\text{اسید}}) + (79\% \times 9.184)$$

$$\Rightarrow \bar{V}_{\text{اسید}} = 0.205 \text{ cm}^3/\text{g} \xrightarrow{\times 62.04 \text{ g/mol}} 12.91 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

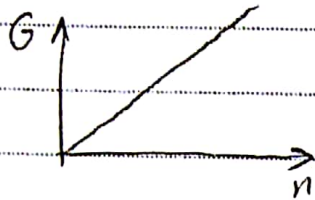
برای جلسه ی سه شنبه، تمرین سری ④ را حل کنید.

در جلسه ی امتحان، سعی کنید خیلی دقیق رسم کنید.

پتانسیل شیمیایی
جلسات پیش با انرژی آزاد آشنا شدیم و دیدیم که:

$$dG = VdP - SdT$$

الکترون به سرانجام سیستم های باز می رویم؛ رابطه ی بالا برقرار است اما با کمی تفاوت؛ چون ترکیب در حال عوض شدن است.
G تابعی مقداری است و در صورت عدم انزال و سیستم یک جزئی، تابعی خطی به ما می دهد.



تابع بالا به صورت زیر درمی آید (تعمیم بالا):

$$dG = VdP - SdT + Gdn$$
 (فقط برای سیستم های تک جزئی)

برای سیستم باز و چند جزئی، رابطه ی بالا به صورت زیر عوض می شود:

$$dG = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i'}}\right)_{P,T,n_j} dn_{i'} + \dots$$

سیستم آن قدر بزرگ است که ترکیب کلی عوض نمی شود.
به نسبت ماده ی جدید

رابطه ی بسته تر، برای n جزء

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1, i \neq j}^n \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i$$

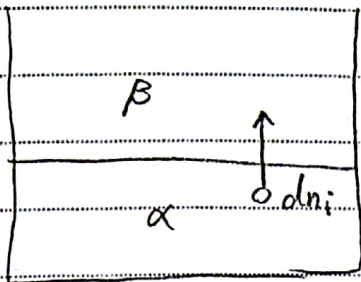
تعریف می کنیم: پتانسیل شیمیایی (برای جزء i ام)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \mu_i$$

* رابطه‌ی دو به دو برقرار است:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$



انتقال dn_i (کمی سازنده) از α به β

تغییر فاز α متغی و تغییر فاز β مثبت است.

$$\Rightarrow dG = (\mu_i(\beta) - \mu_i(\alpha)) dn_i$$

در حالت تعادلی: $dG = 0 \Leftrightarrow (dn_i \neq 0) \Leftrightarrow \mu_i(\beta) = \mu_i(\alpha)$

شرط تعادل به زبان پتانسیل شیمیایی:

$$\mu_i(\beta) = \mu_i(\alpha)$$

اگر برابر نباشند، آن قدر جابه جایی شود تا برابر شوند. بنابراین تابع بسیار مهمی است.

این تابع در نمودار کاربرد دارد. $\Leftarrow$ فولاد و کربن $\Leftarrow$ کوئچ $\Leftarrow$ تبدیل به مارتنیت (FCC) به

(BCT) $\Leftarrow$ کربن و قوت می‌کند که بین نشین مارتنیت کند $\Leftarrow$ شبکه‌ی آهن را به هم می‌ریزد.

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

که به دلیل پتانسیل شیمیایی است

در فنودار فازی، حرکت مواد، عکس شیب غلظت است؛ زیرا شیب غلظت، تابع

مناسبی نیست؛ بلکه پتانسیل شیمیایی تابع هم ترا است؛ سیستمی خواهد به حداقل انرژی آزاد

برسد. ← از پتانسیل شیمیایی باید استفاده کرد. ← هر جزئی که با جز دیگر در تعادل باشد، μ_i

(پتانسیل شیمیایی هر جز) با هم برابر است.

پتانسیل شیمیایی گازها: (حتی برای یک گاز در شرایط جدید هم برقرار است.)

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P \quad \text{در یک جز:}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad \text{در } n \text{ جز:}$$

$\leftarrow$ فشار جزئی جز i ام $P_i = \frac{\text{فشار جز } i}{\text{کل فشار}}$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad \text{یادآوری توابع جزئی:}$$

بازی با ریاضی:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \frac{d}{dn_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i$$

$$\Rightarrow dU = Tds - PdV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s, V, n_j} dn_i$$

$$dH = Tds + VdP + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

معادلات ماکسول: یادآوری تابع حالت: اگر داریم $dz = Mdx + Ndy$

آنگاه M و N تابع حالت است (نسبت به x و y) اگر تنها اگر $\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$

در معادلات بالا در صورتی که بخش پس از سیگما را در نظر بگیریم، چون U و A و H و G توابع

حالت اند، داریم: ۴ رابطه مهم ماکسول:

$$① \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$② \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$③ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$④ \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

باز هم دلیل اهمیت این ۴ رابطه این است که به کمک وسایل اندازه گیری T و P و V

و تغییرات آنها، S و G و U که وسیله ندارند اندازه گیری کنیم.

$$\frac{dS}{dP} = ?$$

تأثیر فشار بر انترپی :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

باید متغیر دیگر ثابت باشد.

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

از روابط قبلی، داریم:

مواد را بر اساس این رابطه به دسته‌های ۱- گازها، ۲- مواد فشرده (کندانس) (جامد و مایع) تقسیم می‌کنیم.

$$PV = RT$$

① در گازها، گاز ایده آل: (یک مول)

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

$$\xrightarrow{\text{دیفرانسیل}} dS = -\frac{R}{P} dP \Rightarrow \Delta S = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$= -R \ln \frac{P_2}{P_1} = +R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

② در مواد فشرده (کندانس):

داشتیم ضریب انبساط حجمی:

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

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

$$\Rightarrow \Delta S = -\int_{P_1}^{P_2} V\alpha dP = -\alpha V (P_2 - P_1)$$

اگر حجم و α ثابت باشند (که معمولاً نیستند)

$$= \alpha V (P_1 - P_2) \checkmark$$

Subject:

Year: Month: Date:

* در گازها، $\alpha = \frac{1}{T}$ (ابطری مواد فشرده برای گازها هم صادق است)

اثبات رابطه $C_p - C_v = R$ برای گازها: در گاز کامل داریم:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

ترکیب قانون اول و دوم: $du = \delta q - \delta w = Tds - PdV$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P \left(\frac{\partial v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P$$

$$\Rightarrow P = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$$

روابط مکسول: $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$

$$\Rightarrow P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

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

در صورتی که حجم ثابت باشد: $dV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T}$$

(با رابطه انتقال هم می توان به این رسید)

Subject:

Year:

Month:

Date:

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \right) \times \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad \text{; } \alpha, \beta \text{ are } *$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\alpha, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\beta v$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \frac{-T\alpha^2 v^2}{-\beta v} = \frac{\alpha^2 v T}{\beta}$$

Subject:

⑨

Year:

Month:

Date:

Deriving:

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

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

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

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

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{مع دانیم:}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\alpha V + V = V(1 - T\alpha)$$

$$\Rightarrow dH = V(1 - \alpha T) dP$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP$$

$$\text{در حالت ایده‌آل } \alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow dH = V\left(1 - \frac{1}{T} \times T\right) dP = 0$$

یعنی در حالت ایده‌آل H به V بستگی ندارد.

Subject:

Year: Month: Date:

مثال: حجم مولار آهن $V_m = 7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ است. در دمای 298 K ، فشار را از آهن

از 1 atm به 100 atm می‌رساند. تغییر انتالپی مولار آهن چه قدر است؟

حل: $V_m = 7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ و $T = 298 \text{ K}$

$P_1 = 1 \text{ atm}$ ، $P_2 = 100 \text{ atm}$ ، $\alpha = 3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

فرض می‌کنیم V به P و α به P بستگی خاصی ندارد (این فرض در مواد نشارده (لنداس) تا حدود

زیادی خوب و قابل قبول است؛ در واقعیت اما این گونه نیست.)

$$\Rightarrow \Delta H = \int_1^{100} V(1 - \alpha T) dP = V(1 - \alpha T)(100 - 1)$$

$$\xrightarrow{\text{SI}} \Delta H = 7.1 \times 10^{-6} \left(1 - (3 \times 10^{-5} \times 298) \right) (100 - 1) \times 10^5 \text{ J/mol} \approx 7.1 \text{ J/mol}$$

* اگر فشار رو دمای به طور متوالی عوض شوند:

$$\Delta H = H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP$$

پدیده‌ی اثر دما الاستیک
تغییر فرم در اثر گرمادر محدودی الاستیک (بازگشت پذیر)

تغییر فشار $dP =$ تغییر دمای dT

چنانچه شرایط ما، بی دردی باشد $\delta q = 0$

می خواهیم تغییر دما نسبت به تغییر حجم در حالت بی دردی را بدیم:
 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q = ?$

قانون اول: $du = \delta q - Pdv = -Pdv$

$u = u(T, v) \Rightarrow du = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}_{C_v} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = -Pdv$

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q - P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_q = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_q$

$\Rightarrow C_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q = -\left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right)\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_q \quad (1)$

می دانیم: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2)$ و $\left|\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right| = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (3)$

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q = -\frac{T\alpha}{C_v\beta}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_q \quad (5)$

شاید خیلی راحت نباشد.

Subject:

Year: Month: Date:

فرض می کنیم: $V = V(T, P) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

از قبل می دانیم: $dV = V\alpha dT - V\beta dP$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V\alpha \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q - V\beta \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_q$$

$= 1$

⑤ → ⑥ $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q = \frac{VT\alpha}{\left(C_p + \frac{VT\alpha^2}{\beta}\right)}$

$$C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{\beta}$$

جایگزینی قبل، ثابت کردم که:

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_q = \frac{VT\alpha}{C_p}$$

قانون سوختن ترمودینامیک: (مورد قبول همه نیست.)
 مقدمات: مقدار مطلق U یعنی داریم $\leftarrow H$ مطلق U هم نمی داریم. (قراردادی، عناصر
 در حالت استاندارد را صفر می گیریم.)
 $\leftarrow G$ مطلق U هم نمی داریم. (هم چنین A)

اما S به کمک قانون سوختن به طور مطلق قابل بیان است.
 قانون سوختن:

در دمای $0K$ ، برای کریستال های کامل، مقدار انترپی صفر است.

$$S_T = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$\downarrow$
 همان صفر کلین

باید رفع ابهام شود
 در مخرج صفر شده.

زمانی که $T \rightarrow 0$ ، $C_p \rightarrow 0$

جایگزینی (۲۰) :

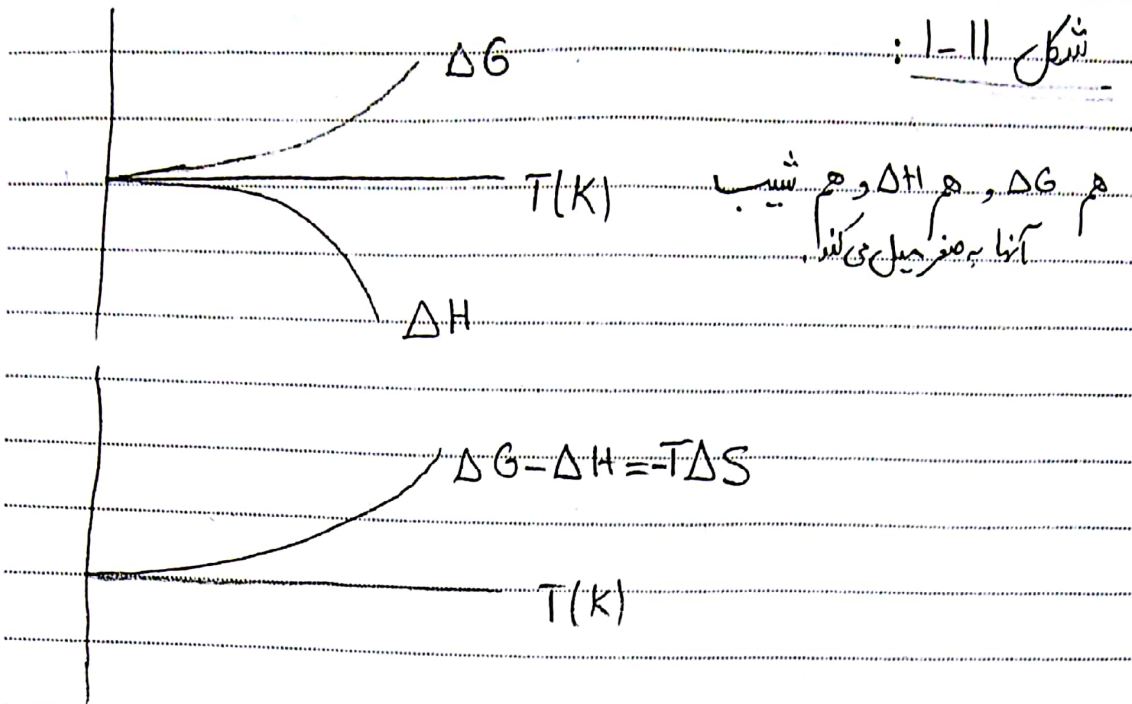
این قانون منسوب به لوئیس و راندال است

با نزدیک شدن به دمای صفر کلین، انترپی همی واکنش های بازگشت پذیر به صفر میل
 می کند.

اگر انترپی U هر عنصر در حالت آرومی مشخص در $0K$ صفر باشد، آنگاه می توان فرض کرد

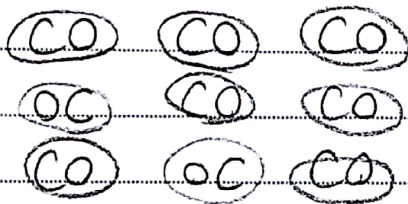
همه ی عناصر دلای انترپی مشخص و مثبت هستند، به جز

شکل ۱-۱:



چون T در مخرج است و ΔS به صفر میل می کند، پس می توان گفت که C_p وجود تری به صفر میل می کند که باعث می شود ΔS به صفر میل کند.

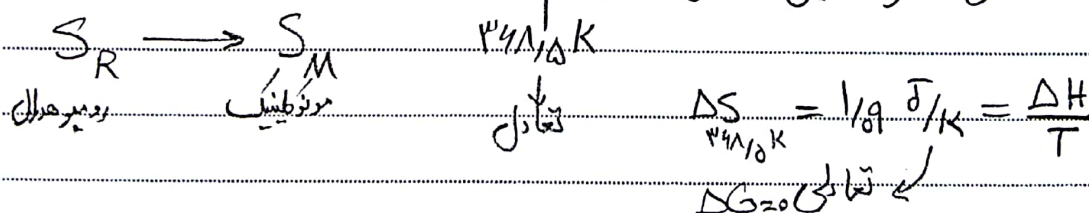
* اما جزو هشگرتی قانون سوم را قبول ندارند و برای قبول نکردن آن، بحث های زیر را مطرح می کنند:



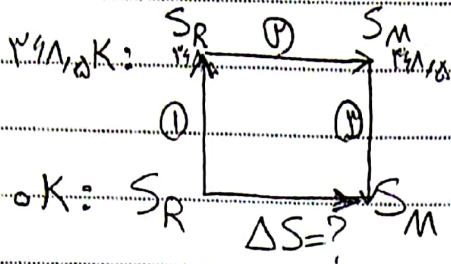
این بی نظمی، در بیان آنها منجر به S نا صفر در صفر کلوین می شود.

در دمای صفر کلوین به صورت یخ زده اند.

استفاده می گویند: دلیل موافقان قانون سوم:



در 0°K ، واکنش دشوار است؛ مسیر جایگزین:



شکل ۱۱-۳:

$$\Delta S = \Delta S_{(1)} + \Delta S_{(2)} + \Delta S_{(3)}$$

$$\Delta S_{(1)} = \int_0^{391.15} \frac{C_p(S_R)}{T} dT = 39.14 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{(2)} = 1.09 \text{ J/K}$$

به دست آوردیم:

$$\Delta S_{(3)} = \int_{391.15}^0 \frac{C_p(S_M)}{T} dT = -37.11 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{0^\circ\text{K}} = 9.15 \text{ J/K}$$

که صفر نشد.

دلیل چیست؟ گفتیم که در داده‌های بسیار پایین، C_p به شکل عجیبی عوض می‌شود.

پس این معادلات چندان برقرار نیستند. (دلیل دیگر می‌تواند عجیب باشند.)

پس تا حدود خوبی قانون سوم تأیید می‌کند.

باجل معادله‌ی شرودینگر، ترازهای انرژی متفاوتی به دست می‌آیند؛

۵. ذره دکل که هم در تراز پایه قرار می گیرند. →

پایین ترین تراز

$$\Rightarrow R = \frac{5!}{5! \cdot 4! \cdot 3! \cdot 2! \cdot 1!} = 1$$

کثیر ترازاها

$$\Rightarrow S_{\circ K} = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0 \text{ J/K}$$

○ شکل ۵-۱۱. این شکل تقریباً در همه مواد تکراری شود.

تَجْزِئُ الْفَرْدَ فِي دُرُوبٍ، خَيْلٍ كَتَرًا تَجْزِئُ اسْتِ؛ مَا يَعْزُوزُ فُشْرُهُ اسْتِ؛ اَلْمَا كَارُ كَالْمَا جَدَارِهِمْ
 جی شود ا

تبخیر یعنی ہم رختن کل سستہ

با اغناض کا جی تو ان شکل ۱۱-۵

قانون ترمولون

التروبي مولار تخمير الترمولودرمای تغییر آناه حدود ۸۸۵/۱ است

قانون شماره ۱۰۱ اثری مولد زوبان الزمواد در نظریه زوبان ۸ تا ۱۶۵ است

Subject:

Year: Month: Date:

تأثیر فشار بر انترپی:

$$S = S(P, T)$$

مشابه قبل:

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

اگر ثابت باشد:

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

طبق قوانین ماکسول:

$$\Rightarrow \Delta S = S_{P_2} - S_{P_1} = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP$$

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

مثال: در گاز ایده آل که از P_1 تا P_2 برده می شود:

$$\alpha V = \frac{1}{T} V = \frac{V}{T} \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \quad (n=1 \text{ mol})$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$= +R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = +R \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

که قبلاً دیده بودیم.

Subject:

Year: Month: Date:

تأثیر فشار و دما (به صورت همزمان) بر اترهون:

تغییر توان فشار و دما: در همی مواد این گونه است:

$$\Delta S = S_{(T_2, P_2)} - S_{(T_1, P_1)}$$

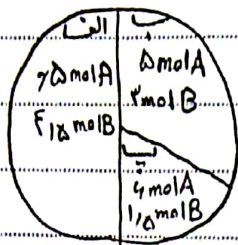
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha v dP$$

Subject: _____

Year: _____ Month: _____ Date: _____

SOBHAN

حل مسائل بیان ترم:



مسئله ۱: تغییر اترژی B به دلیل غلظت برابر، منفی می شود! (نسبت مول به حجم، برای هم یکی است)

چشم A: $\left(\frac{1}{8}\right)^{5/8} \times \left(\frac{1}{8}\right)^{3/8} \times \left(\frac{1}{8}\right)^{5/8}$

$$\times \frac{(1/8 A_T)!}{(5/8 A_T)! (3/8 A_T)!} = \Omega$$

$$\Rightarrow \Delta S = k \ln \Omega$$

$$\Delta S_M = -\Delta S = -k \ln \Omega = \Delta V_{1A} T/k$$

$$dz = M dx + N dy$$

مسئله ۲:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = ? \quad \frac{\partial N}{\partial x} = ?$$

معادله بودن z تابع حالت x و y

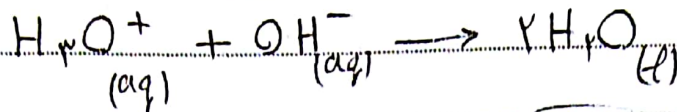
z تابع حالت است.

Subject:

Year:

Month:

Date:



③

$$H = U + PV \xrightarrow{\Delta V \approx 0} |H| = |U|$$

$$\text{تعداد مول اسید} = 50 \text{ mL} \times 24 \text{ mmol/mL} = 1200 \text{ mmol H}_3\text{O}^+$$

$$\text{تعداد مول باز} = 150 \text{ mmol OH}^-$$

محدوده کند

$$C_{\text{اسید}} = 50 \text{ mL} \times 1 \text{ g/mL} \times 4.18 \text{ J/gK} = 209 \text{ J/K}$$

↓ مقدار است

بر مول تقسیم کنیم

غیر مقایسه می شود

$$C_{\text{باز}} = 100 \text{ mL} \times 1 \text{ g/mL} \times 4.18 \text{ J/gK} = 418 \text{ J/K}$$

$$\Delta U = C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2$$

$$= 209 (24/45 - 22/45) + 418 (24/45 - 22/45)$$

$$= 10.44 \text{ J}$$

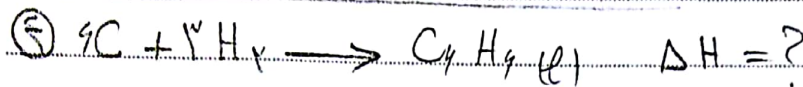
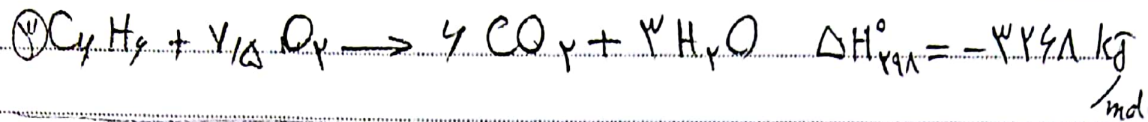
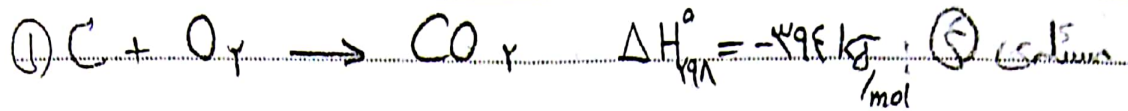
تغییر حجم نداریم:

$$|\Delta H| = \Delta U = 10.44 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{molar}} = \frac{-10.44 \text{ J}}{0.02 \text{ mol}} = -522 \text{ J/mol}$$

Subject:

Year: Month: Date:



$$4 \times \textcircled{1} + 3 \times \textcircled{2} - 1 \times \textcircled{3} = \textcircled{4}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^\circ = +84 \text{ kJ/mol}$$

$$\gamma = \frac{\Delta}{P} = \frac{C_p}{C_v}, \quad C_p - C_v = R \quad \textcircled{1} \text{ continue}$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{5}{2} R, \quad C_v = \frac{3}{2} R$$

$$n_1 C_{v1} \Delta T_1 = n_2 C_{v2} \Delta T_2 \quad \text{حجم ثابت:}$$

$$n_1 = 4 \text{ mol}, \quad n_2 = 2 \text{ mol}$$

$$T_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$T_2 = -10^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow T_{eq} = 1^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = n_1 C_p \int_{298}^{311} \frac{dT}{T} = 4 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln\left(\frac{311}{298}\right)$$

$$\Delta S_2 = n_2 C_p \int_{298}^{311} \frac{dT}{T} = 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln\left(\frac{311}{298}\right)$$

SOBHAN

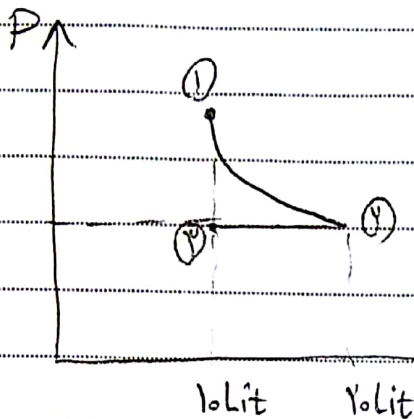
Subject:

Year: Month: Date:

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{net}} = +3141 \text{ J/K}$$

برای ΔS از $\int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$ استفاده می‌کنیم.

$$S = C_p \frac{dT}{T} \quad : \text{از آنجا که}$$



$$P_1 = 149775 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 123179 \text{ Pa}$$

$$P_1 = P_2$$

$$T_1 = T_2$$

$$T_1 = 149 \text{ K}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = 1.5 \times 1.315 \times 10 \times (149 - 291) = -1111 \text{ J}$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1111 \text{ J}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = P \Delta V = 123179 \times (-1.0) \times 10^{-3} = -123.2 \text{ J}$$

$$q_p = q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U + W_{1 \rightarrow 2} = -111.1 + (-123.2) = -234.3 \text{ J}$$

SOBHAN

Date: _____



Subject: _____

$$Q = -131.0 \text{ J}$$

$$W = 91.1 \text{ J}$$

Kian _____

Date: _____



Subject: _____

Kian _____

Date:

Subject:

جلسه ۲۱

تعادل در سیستم های تک جزئی:
دارای یک جزء (یک ترکیب) باشد.

مثلاً از یک ماده ی عنصری یا ترکیبی.

مثال: در سیستمی H_2O داریم (فقط). حتی اگر فازهای مختلف از H_2O داشته باشیم، باز هم یک جزئی

است (اما نا همگونی). اگر از آب، H_2 و O_2 به وجود آید، سیستم دیگر تک جزئی نیست.

مثال دیگر: آهن در فاز آستنیت و فریت تک جزئی و غیر همگونی است.

* اگر روی بخ، فشار وارد کنیم، آب می شود (به خلاف اکثر موارد) فشار روی همگونی یا نا همگونی تأثیر می گذارد.

○ شکل ۱-۱۲: نمودارهای فاز ی تک جزئی برای کربن و H_2O

نقطه ی سه گانه:

نقش انرژی آزاد در تعادل فازی:

مثال: مقایسه‌ی انرژی آزاد آب و بخار آب:

الف) در فشار ثابت 1 atm با استفاده از مقادیر زیر، مقادیر ΔH° و ΔG° برای بخار آب (آب و) بر حسب دما محاسب کنید.

ب) تغییرات ΔH° و ΔS° بر حسب دما برای این ماده در بازه‌ی دمایی 343°C تا

403°C کلون با فواصل 10°C روی نمودار رسم کنید. (در کاغذ شطرنجی)

پ) روی یک نمودار تغییرات ΔG° با دما برای این ماده در محدوده‌ی دمایی بالا رسم کرده، به کمک آن، دمای جوش آب را به دست آورید.

داده‌ها: $C_p = 18.03 \text{ cal/mol}^\circ \text{K}$: $\{ \text{H}_2\text{O} \}$ یا $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: آب مایع

$$S_{298}^\circ = 16.17 \text{ cal/mol}^\circ \text{K}, \quad \Delta G_{298}^\circ = -48.13 \text{ kcal/mol}$$

$$C_p = 7.117 + 2.154 \times 10^{-3} T + 0.00018 T^2 \text{ cal/mol}^\circ \text{K} : (\text{H}_2\text{O}) \text{ یا } \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{ بخار آب}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -57.18 \text{ kcal/mol}, \quad S_{298}^\circ = 3.153 \text{ cal/mol}^\circ \text{K}$$

اعداد بالا، احتمال اشتباه دارند؛ در کتاب کلاشورسکای چک شود.



* نمادگذاری قدیمی: برای ماده‌ی فرضی A, B: $A(l) \equiv \{A\}$

$$A(g) \equiv (A), \quad A(s) \equiv \langle A \rangle$$

$$A \text{ محلول در محلول B} \equiv [A]_B$$

حل سوال: الف) $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p(\bar{A}) dT$ برای آب:

$$= -73973 + 18103 T \quad (\text{cal/mol}) \quad \text{تابع کلی باید یافت:}$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} = -14 + 18103 \ln T \quad (\text{cal/molK})$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = -73973 + 106 T - 18103 T \ln T \quad (\text{cal/mol})$$

برای بخار آب: $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_{p, \text{بخار}} dT = -40023 + 7117 T$

$$+ 1/28 \times 10^{-3} T^2 - \frac{1 \times 10^{-3}}{T} \quad (\text{cal/mol})$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_{p, \text{بخار}} dT}{T} = 3153 + 7117 \ln T + 1/54 \times 10^{-3} T^2 - 2 \times 10^{-3} T^{-1} \quad (\text{cal/molK})$$

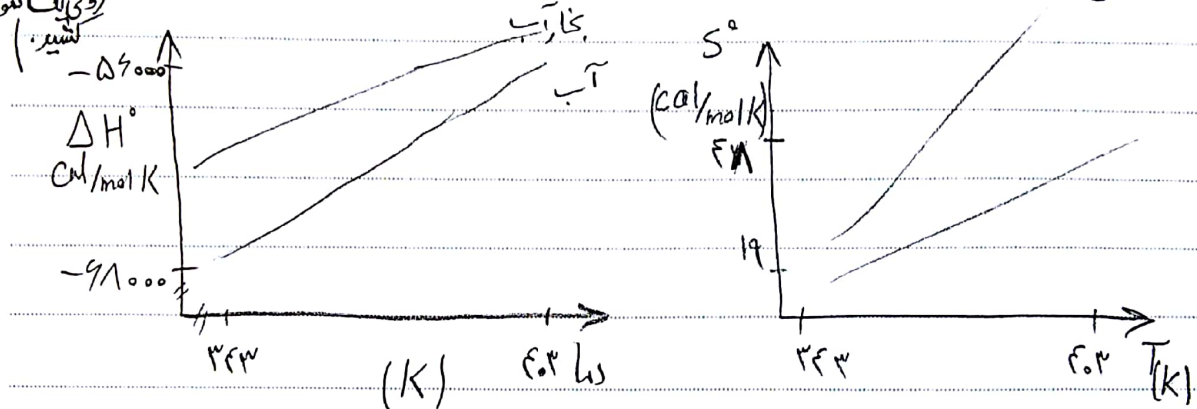
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = -40023 + 3144 T - 1/28 \times 10^{-3} T^2$$

$$- \frac{2 \times 10^{-3}}{T} - 7117 T \ln T \quad (\text{cal/mol})$$

(ب) برای رسم بهتر نمودار، جدول زیر را رسم می کنیم:

دما (K)	ΔH° (cal/mol)	S° (cal/mol K)	ΔG° (cal/mol)	ΔH° (cal/mol)	S° (cal/mol K)	ΔG° (cal/mol)
۳۴۳	۶۷۴۸۹	۱۹/۳۰	+۷۴۱۰۷	۵۷۴۳۴	۴۶/۲۵	۷۳۲۹۹
۳۵۳	۶۷۳۰۸	۱۹/۱۸۴	۷۴۳۱۱	۵۷۳۵۵	۴۶/۴۹	۷۳۷۴۴
۳۶۳	۶۷۱۲۸	۲۰/۱۲۰	۷۴۴۴۰	۵۷۲۷۴	۴۶/۶۶	۷۴۲۱۱
۳۷۳	۶۶۹۴۸	۲۰/۷۴	۷۴۶۸۳	۵۷۱۹۲	۴۶/۹۰	۷۴۶۸۷
۳۸۳	۶۶۷۶۸	۲۱/۲۸	۷۴۹۱۷	۵۷۱۱۰	۴۷/۱۴	۷۵۱۶۶
۳۹۳	۶۶۵۸۱	۲۱/۶۴	۷۵۰۹۱	۵۷۰۲۸	۴۷/۳۲	۷۵۶۲۳
۴۰۳	۶۶۴۰۷	۲۲/۱۸	۷۵۳۴۴	۵۶۹۴۴	۴۷/۵۶	۷۶۱۱۱

و سپس به کمک این مقادیر، برای هر ماده، نمودار به دست می آید به شکل زیر: (می توان تغییرهای ماده را روی یک نمودار کشید)



مقادیر ΔG° در کانت شطرنجی رسم شده است.

* با قدرت ترمودینامیک، مقادیر ΔH° و ΔG° برای حالتی که آب در دمای ۱ atm در دمای

بالای 100°C وجود ندارد هم می توان محاسبه و رسم کرد. نمودارهای بالا در شکل های ۱۲-۲ و ۱۲-۳ پیوسته

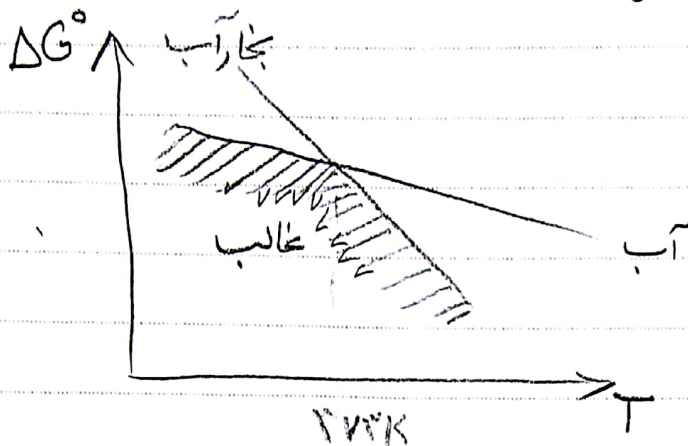


Date:

Subject:

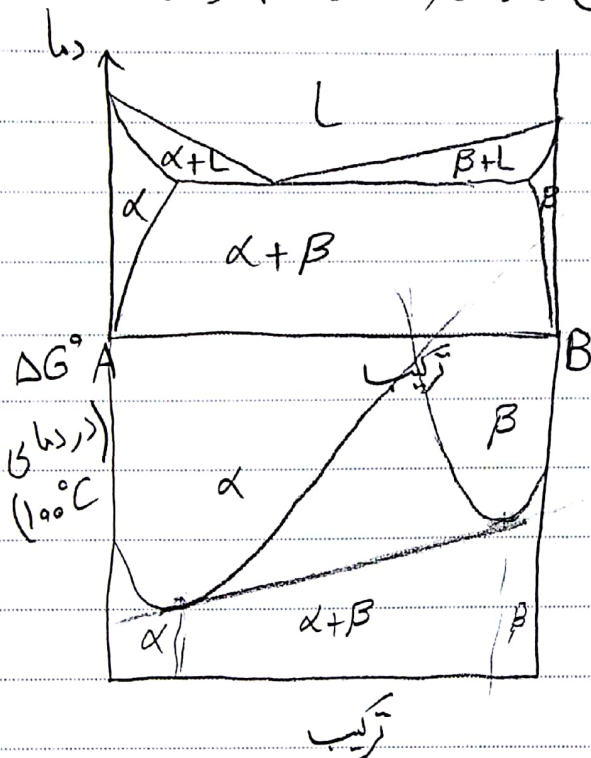
* در نمودارها هم مشخص است که در $373K$ ، فاز ۲، حدوداً ΔG° برابر دارند پس با هم در تعادل اند.
قبل از $373K$ ، ΔG° آب کمتر (مستقرتر) است؛ پس آب، فاز غالب (پایدارتر) است.

پس از $373K$ ، ΔG° بخار آب، کمتر است $\Leftarrow$ بخار آب غالب است.



زیر نمودار کمتر، فاز غالب است.

برای همی مواد، این نمودارها رسم شده، و سپس نمودار فازی (دما و ترکیب) بر اساس دماهای تعادلی رسم می شوند:



چرا نمودارهای زیر، نقطه‌ی میسیم دارند؟

تا جایی که جانشینی و بین نشینی امکان پذیر باشد.

نمودار پائین می آید؛ سپس که امکان پذیر نبود، بالا می رود $\Leftarrow$ میسیم داریم.

Date:

Subject:

مثابه همین کار می توان برای توابع بر حسب P انجام داد؛ این بار باید دما ثابت نگه داشت.



Date: _____

Subject: _____

جلسہ ۲۸، غیبت اکروم



Date:

Subject:



جلسه (۲۳)

جلسه ی قبل، معادله ی کلاپیرون برای مواد لندانش گفته شد.

تعداد بین فاز دشارده و فشار بخار؛
فرض می کنیم سیستم تک جزئی است. ΔV در معادله ی مذکور، تفاوت حجم مولار بین حالت بر اثر استقامت است.حجم مولار آب در دمای اتاق و فشار $1 \text{ atm} = 18 \text{ cm}^3$ حجم مولار بخار آب، در دمای اتاق و فشار 1 atm (با فرض کامل بودن گاز) $= 22.4 \text{ Lit} = 22400 \text{ cm}^3$ (۱)پس تقریباً: $\Delta V \approx V_{\text{بخار}}$ (این فرض ساده ساز را در اکثر موارد پیاده می کنیم.)

$$\Delta V_{(l \rightarrow v)} = V_v - V_l \approx V_v$$

فرض ساده ساز:
Vapour
بخار

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{eq} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}}{T V_v}$$

معادله ی تروتون؛
در تعادل

$$\Rightarrow \text{در گاز کامل: } P v = RT \Rightarrow v = \frac{RT}{P}$$

(یک مول)

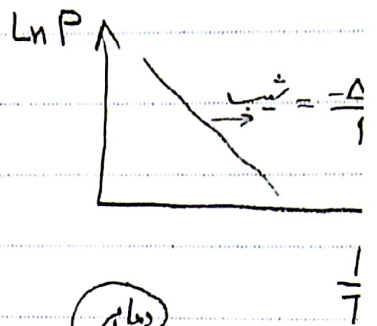
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{eq} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}}{T \frac{RT}{P}} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow d(\ln P) = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}}{RT^2} dT$$

اگر ΔH در رابطه قبل به دما بستگی نداشته باشد (تعیض فرض لا بعداً در نظری بگیریم).

$$\Rightarrow \ln P = \frac{-\Delta H}{RT} + C$$

ثابت انتگرال گیری



مثال: تأثیر فشار بخار دی کلرومتان (دما به) در دمای 24.1°C برابر 400 torr و انتالی تبخیر مولار این مایع در دمای 25°C برابر 21.7 kJ/mol است. در چه دمای، فشار بخار این مایع 500 torr می شود؟

حل: با اعراض، فرض می کنیم ΔH به دما بستگی ندارد (دماها بسیار نزدیک هستند).

$$\Rightarrow \int_{400}^{500} d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \int_{297.1}^T \frac{dT'}{T'^2}$$

← با $\ln$ ، یاری به

← تا با کران انتگرال اشتباه نشود

تبدیل واحدهای سیست

$$\Rightarrow \ln \frac{500}{400} = \frac{-21700}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{297.1} \right)$$

فشار بخار مواد نشردن (کنداش):

همه ی اجسام، در هر دمای فشار بخار دارند؛ حتی فلزات.

اکنون رابطه ی فشار بخار با دما در مواد نشردن را بدست می آوریم.

رابطه ی کلاسیوس-کلاپیرون (۱):

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{تغییر}}}{RT^2}$$

$$\Delta H_{\text{تغییر}}(T) = \Delta H_{\text{تغییر}}(T_b) + \int_{T_b}^T (C_{p_v} - C_{p_l}) dT'$$

$\Delta H_{\text{تغییر}}(T)$ ← در هر دما
 $\Delta H_{\text{تغییر}}(T_b)$ ← دمای تغییر
 C_{p_v} ← بخار
 C_{p_l} ← مایع (s = جامد هم می تواند باشد)

$$\Delta H_v(T) = \Delta H_v(T_b) + \int_{T_b}^T \Delta C_p dT$$

* فشار را داریم $P_1 = 1 \text{ atm}$ گرفته ایم و P بر حسب atm بدست می آید.

$$\Delta C_p = 0$$

① حالت اول: C_{p_v} با C_{p_l} فرقی ندارد.

دما و فشار بالا ← تشخیص بخار از مایع سخت است.

(مانند موتور بخار - توربین) ← ابر گرمایش شده Super-heated

این شرایط، نادر است.

$$\Rightarrow \Delta H_v(T) = \text{عدد ثابت} = \Delta H_v(T_b)$$

$$\Rightarrow \ln P = - \frac{\Delta H_v(T_b)}{RT} + C$$

Log با: $\log P = \frac{A}{T} + B \Rightarrow A, B$ ، عدد ثابت اند

حالت دوم: C_p در مایع و بخار، به اندازه‌ی هم تغییر می‌کند.
 $\Delta C_p = \text{عدد ثابت} = k$

این حالت هم آشنا است.

$$\Delta H_v(T) = \Delta H_v(T_b) + \Delta C_p (T - T_b)$$

کلاسیکین کلاسیکون $\Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v(T_b) + \Delta C_p (T - T_b)}{RT^2}$

ساده سازی د $\Rightarrow \int \ln P = \left(\frac{T_b \Delta C_p - \Delta H_v(T_b)}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C$
 C عدد ثابت

به صورت لگاریتمی: $\log P = \frac{A}{T} + B \ln T + C'$

حالت سوم: C_p در مایع و بخار، به طور مجزا تغییر می‌کند.

$$\Delta C_p = f(T)$$

تقریباً همیشه رخی دهد.

$$\Delta H_v(T) = \underbrace{\Delta H_v(T_b)}_{\text{عدد ثابت}} + \int_{T_b}^T \Delta C_p \, dT$$

به کمک مقادیر تجربی C_p داریم:

$$\int_{T_b}^T \Delta C_p \, dT = \int_{T_b}^T (\Delta a + \Delta b T' + \Delta c T'^2) \, dT'$$

$$= \Delta a (T - T_b) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - T_b^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$= M + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{T}$$

مربع
 اگر عدد ثابت M با Δa نشان دهیم.



Date:

Subject:

اگر مجموع $\Delta H_v(T_b)$ و M و K نشان دهیم (هر دو ثابت اند) $K = M + \Delta H_v(T_b)$

$$\Rightarrow \Delta H_v(T) = K + \Delta a T + \frac{\Delta b}{\gamma} T^\gamma - \frac{\Delta c}{T}$$

کلاسیک - کلاسیک

$$\Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{K + \Delta a T + \frac{\Delta b}{\gamma} T^\gamma - \frac{\Delta c}{T}}{RT^\gamma}$$

$$\Rightarrow d \ln P = \left(K + \Delta a T + \frac{\Delta b}{\gamma} - \frac{\Delta c}{T} \right) \div (RT^\gamma) \times dT$$

بازگشتن به

$$\int_{T_b}^T \frac{d \ln P}{dT} = - \left(\frac{K}{RT} - \frac{K}{RT_b} \right) + \frac{\Delta a}{R} \left(\ln \frac{T}{T_b} \right) + \frac{\Delta b}{\gamma R} (T - T_b) + \frac{\Delta c}{\gamma R T^\gamma}$$

است.

که مجموع ثابت C' می نامیم:

$$\ln P = -\frac{k}{RT} + \frac{\Delta a \ln T}{R} + \frac{\Delta b}{\gamma R} T + \frac{\Delta c}{\gamma R T^\gamma} + C'$$

گایتنی:

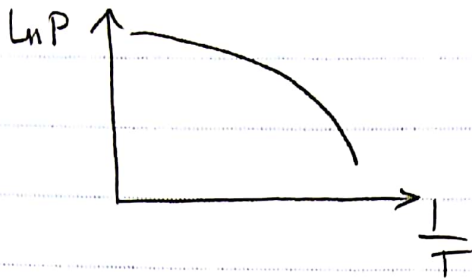
$$\Rightarrow \log P = \frac{A}{T} + B \log T + CT + D$$

* که A و B و C و D ثابت جدید هستند و از جمله $\frac{\Delta c}{\gamma R T^\gamma}$ به دلیل کمی، صرفاً تفرقه است.

$$T = \frac{1}{\frac{1}{T}} \Rightarrow dT = -T^2 d\frac{1}{T}$$

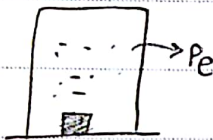
معنی جدید:

$$d \ln P = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow d \ln P = \frac{-\Delta H}{R} d\frac{1}{T}$$

نمودار $\ln P - \frac{1}{T}$:

تأثیر فشار کلی بر فشار بخار مواد فشرده،
فشار خارجی

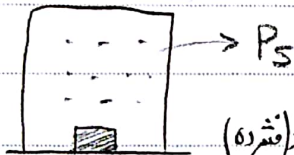
مقداری ماده‌ی فشرده در ظرف، در دمای مشخص، در خلأ قرار گیرد. سپس سیستم به تعادل می‌رسد. فشار به P_e نشان داده می‌شود.



اما ثابت می‌ماند. فشار بخار ثابت است.

سپس (در حالتی که فشار بخار ثابت است) فشار خارجی را (مثلاً با کاهش) ...

احمال می‌کنیم. فشار به P_s می‌رسد.



$$dG_e = VdP - Tds$$

انرژی آزاد (فشرده)

صراحتاً (؟)

$$\int_{P_e}^{P_s} \Delta G_e = V(P_s - P_e)$$

(فشرده)

$$\Delta G_{(V)} = RT \ln \frac{P_s}{P_e}$$

انرژی آزاد (بخار)

فشار جدید
که می‌خواهیم
پیدا کنیم

کماکان ۲ ماده با هم در تعادل هستند.



$$\Rightarrow V_C (P_s - P_e) = RT \ln \frac{P_r}{P_e}$$

$$\frac{P_r}{P_e} = \exp \left(\frac{V_C (P_s - P_e)}{RT} \right) \quad \text{حل برای } P_r$$

$$\Rightarrow P_r = P_e \exp \left(\frac{V_C (P_s - P_e)}{RT} \right)$$

مثال: فشار تعادلی بخار آب در دمای 25°C ، 3170 Pa است. اگر در دمای ثابت فشار برابر با 10 atm برسد، فشار بخار آب چه قدر می شود؟

حل: $T = 298 \text{ K}$ ، $P = 3170 \text{ Pa} = P_e$ و $P_s = 10 \text{ atm}$

$$V_C = 18 \text{ cm}^3/\text{mol} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

باید به Pa تبدیل شود.

$$P_r = ? \Rightarrow P_r = 3193 \text{ Pa}$$

نتیجه گیری: تقریباً فشار بخار به فشار خارجی بستگی ندارد.

جلسه ۲۴

چند مثال در مورد معادله کلاسیوس-کلایرون:

مثال: محاسبه انتالپی تبخیر

در بازه دمایی ۲۰۰K تا ۲۴۰K، فشار بخار مایعی از طریق معادله زیر بدست می آید:

$$\ln P_{(torr)} = 14.255 - \frac{2501.1}{T}$$

انتالپی تبخیر مایع چه قدر است؟

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

حل: معادله اصلی:

$$\frac{d}{dT} \Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{2501.1}{T^2}$$

از رابطه سوال، مشتق گیری می کنیم:

چپ ها مساوی اند $\Leftarrow$ راست ها هم مساوی اند.

$$\Rightarrow \frac{\Delta H_v}{R} = 2501.1 \Rightarrow \Delta H_v = 2501.1 \times 8.314 = 20794 \text{ J/mol}$$

مثال: فشار بخار روی جامد به صورت $\ln P_{Zn} = -\frac{15775}{T} - 0.75 \ln T + 14.25$ و فشار روی مایع

به صورت زیر است:

$$\ln P_{Zn} = -\frac{15244}{T} - 1.255 \ln T + 21.174$$

الف) دمای جوش نرمال روی مایع چه قدر است؟

ب) دمای نقطه سنگان چه قدر است؟

پ) انتالپی تبخیر روی در دمای جوش نرمال؟



ب) انتالپی ذوب روی در نقطه سه گانه؟

ج) تفاوت ظرفیت گرمایی مولار روی جامد و مذاب؟

حل: الف) $\Rightarrow P = 1 \text{ atm} \Rightarrow \ln P = 0$ (در مثال)

$$\Rightarrow y = \frac{15244}{T} - 1/255 \ln T + 21/79 = 0$$

$$\Rightarrow T_b = 1181 \text{ K}$$

ردش حل: جدول و روش حل نتون

$$y = 0 \Rightarrow T$$

با جدول و مقدار گذاری به دست

می آید.

ب) در نقطه سه گانه، جامد، مایع و بخار با هم در تعادل هستند $\Rightarrow$ در این نقطه هر سه فشار و دما برابر است.

$$\Rightarrow \ln P_{Zn(l)} = \ln P_{Zn(s)} \Rightarrow \frac{-15775}{T} - 9/75 \ln T + 19/15$$

$$= -\frac{15244}{T} - 1/255 \ln T + 21/79$$

$$\Rightarrow T_{Tp} = 708 \text{ K}$$

نقطه سه گانه
Triple Point

پ) از رابطه مشتق می گیریم: $\frac{d}{dT} \Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{15244}{T^2} - 1/255 \times \frac{1}{T}$ (کتاب)

در معادله ی اصلی (کلاسیوس-کلاپرون): $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$



$$\Rightarrow \frac{\Delta H_v}{RT^2} = \frac{15244}{T^2} - \frac{11255}{T}$$

که با توجه به (الف) می توان به دست آورد؛ اما بر حسب T به دست می آوریم؛

$$\Rightarrow \Delta H_v = RT^2 \left(\frac{15244}{T^2} - \frac{11255}{T} \right) = 126740 - 10143 T$$

اگر مسئله چیزی در داده نخواست بود، همان روش بالا کافی بود.

$$\Delta H_v = 126740 - 10143 (1181) \approx 114400 \text{ J/mol}$$

به دلیل ضرب در R به وجود آمده است.

ب) انتالپی ذوب روی در نقطه ی سه گانه: انتالپی تبخیر را داریم؛ انتالپی تصعید را هم می توانیم به دست بیاوریم. $\leftarrow$ انتالپی ذوب = (انتالپی ذوب) - (انتالپی تصعید)

* برای تصعید هم می توان از کلاسیوس - کلاپیرون استفاده کرد.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{(s)}}{RT^2}$$

تصعید (sublimation)

$$\Rightarrow \frac{\Delta H_{(s)}}{RT^2} = \frac{15775}{T^2} - \frac{0.75}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{(s)} = RT^2 \left(\frac{15775}{T^2} - \frac{0.75}{T} \right) = 131140 - 7.277 T$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{ذوب}} = 4400 + 3/1153 T$$

Date:

Subject:

$$\Rightarrow \Delta H_m(TP) = 7340 \text{ J/mol}$$

نقطه‌ی سرطانی

(ش) تفاوت ظرفیت گرمایی روی مذاب و جامد:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_m(TP) &= 7340 \text{ J/mol} \\ \Delta H_m &= 4400 + 61153 T \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta C_p = +61153 \text{ J/mol K}$$

رابطه‌ی ΔH و C_p :

مثال: انتالپی تبخیر اسید نیتریک:

جدول زیر، رابطه فشار بخار اسید نیتریک با دما نشان می‌دهد.

$t(^{\circ}\text{C})$	0	20	40	50	70	80	90	100
$P(\text{torr})$	1414	4719	1333	2081	4477	6700	9377	12182
$\ln P_{\text{torr}}$	7.247	8.157	7.189	7.634	8.115	8.511	8.944	9.414
$T(\text{K})$	273	293	313	323	343	353	363	373
$\frac{1}{T}(\text{K}^{-1}) \times 10^3$	3.646	3.414	3.194	3.110	2.912	2.833	2.755	2.681

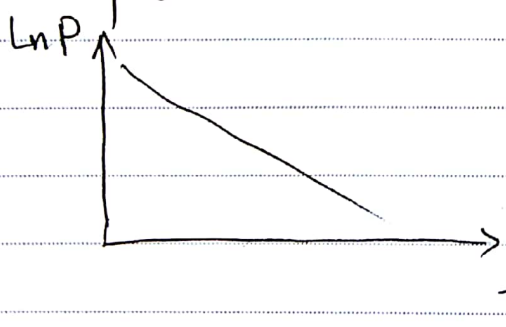
در صورت سوال، به این
سطوح و به سطوح دیگر
با ما اضافه می‌کنیم

با رسم نمودار مناسب، دمای جوش نرمال و انتالپی تبخیر این ماده را بیابید.

این ارفاق شده، یعنی آنکه انگار انتالپی در این بازه

ثابت است.

برای قسمت اول، کافی است که نمودار $P-t$ را بدون تبدیل رسم کنیم. سپس 740 torr معادل 1 atm و دما را بخوانیم. اما بایک نمودار قسمت حل می‌شوید. نمودار $\ln P - \frac{1}{T}$ مشابه قبل رسم می‌شود.



باز هم نیاز به تبدیل نیست؛ زیرا شیب خط نمی‌شود فقط انتقال عمودی می‌یابیم. باید روی خطی که بهترین گذر را دارد، نقاطی از آخر و اول انتخاب می‌کنیم و شیب را

محاسبه می‌کنیم



در امتحان، یاد دست رسم کنید.

$$\Rightarrow \approx 4500 \text{ شیب}$$

$$\Rightarrow \Delta H_v = 37114 \text{ J/mol}$$

عواملی که منفره را کم می کند: ۱) عدم تبدیل T - ۲) تبلی و نقطه ی ترکیب - ۳) محاسبه ی نادرست - ۴) محاسبه ی شیب

قسمت اول: روی نمودار $\frac{1}{T_b}$ پیدا کرده $\Rightarrow 4143$ به 1176 فشار نزاع

$$\Rightarrow T_b = 354K$$

گازهای ایده آل و گازهای حقیقی :

$$PV = nRT$$

معادله‌ی گاز ایده آل:

① حجم مولکولی =

② هیچ برهم کنشی وجود ندارد.

درگاه حقیقی: ① هم مولکول ها جرم دارند - ② هم می توانند به هم نیرو وارد کنند.

معادلسی کلّی کار برای کارهای حقیقی:

$$Z = \frac{-V_m^{\text{saturation}}}{V_m^{\text{ideal}}} = \frac{V_m^{\text{obs}}}{V_m^{\text{ideal}}}$$

→ ۱۰۰۰

فالتور شرکی (ع)

نشان دهنده‌ی انحراف از ایده‌آل؛

$\gamma_{m,abs} \approx$ در دما و فشار مشابه، حجم گاز چه قدر است.

$$V_{mideal} = \text{حجم گاز ایده آل چه قدر است}$$

$$V_{m, \text{ideal}} = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{V_m^{obs}}{\frac{RT}{P}} \Rightarrow PV_m^{obs} = ZRT$$

ح یعنی اگر حقیقی، معادل چندمول گزایدہ آل رفتار کند.

فشار بیشتر، اکثرًا = بالاتر می برد
کمتر، = = = با کمترین تر

در فشار کم و دمای بالا 6 عدد H_2 به ① میل می کند.

Subject :

Year. Month. Date. ()

○ شکل ۱-۳ : در فشارهای حدود 60 atm C_2H_6 به C میل می‌کند.

گازهای پیچیده مانند CH_4 و گازهای ساده مانند H_2 رفتار می‌کنند.

○ شکل ۲-۳ : همی نمودارها برای CH_4 و دماهای مختلف رسم شده.

معادله‌ی حالت

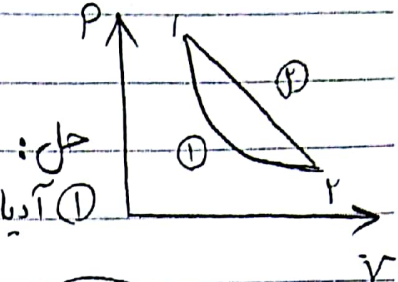


حل سوالات کویز:

سوال ①: $V_1 = 1 \text{ Lit}$, $P_1 = 3 \text{ atm}$, $\gamma = 1.4 R$

$\rightarrow P_2 = 0.5 \text{ atm} \Rightarrow V_2 = ?$

$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = 2.9 \text{ Lit}$



$W_{①} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \gamma} = \int P dV = 332 \text{ J}$
Lit, atm

$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 1714 \text{ K}$, $T_1 = 300 \text{ K}$

$\Delta U_{①} = \Delta U_{②} \Rightarrow \Delta U_{②} = q_{②} - W_{②}$

② خط مستقیم:

$q_{②} = \Delta U_{②} + W_{②} \Rightarrow q_{②} = 100 \text{ J}$

$W_2 = \text{مساحت انحراف} = -231.9 \text{ J}$
فوقدار

سوال ②: تست الگوریتم $1 \text{ kg A } (1000 \text{ K})$, $1 \text{ kg A } (100 \text{ K})$

$C_{pA} = 400 \text{ J/kg} \Rightarrow \Delta S = ?$

$T_{eq} = 900 \text{ K} \Rightarrow \Delta S_1 = 1 \times \int_{100}^{900} \frac{C_p}{T} dT$ حل:

$\Delta S_2 = 1 \times \int_{1000}^{900} \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow \Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$
Kian

Date: _____



Subject: _____

$$T_{mA} = 1250 \text{ K}$$

سوال ۳: (تست کنکور)



$$\Delta G = -500 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} (1 \text{ mol}, 1200 \text{ K}) = ?$$

حل:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$-500 = \Delta H_m - 1200 \left(\frac{\Delta H_m}{1250} \right) = \Delta H \left(1 - \frac{T}{T_m} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H = -12500 \text{ J} = q_{\text{sys}}, q_{\text{sur}} = -q_{\text{sys}}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{-12500}{1250} = -10 \text{ J/K}, \Delta S_{\text{sur}} = \frac{12500}{1200} = 10.416 \text{ J/K}$$

دای سیستم که تعادلی انجام می دهد.

غیر تعادلی است.

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = 0.416 \text{ J/K}$$

γ	γ
$\gamma \text{ mol}$	1 mol
A	B

$$\Delta S_{\text{جداش}} = -\Delta S_{\text{اختلاط}}$$

سوال ۴:

(الف)

$$\Omega = \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{\gamma A \gamma} \times \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{A \gamma} \times \frac{(\gamma A \gamma)!}{(\gamma A \gamma)! \cdot 0!} \times \frac{(1 A \gamma)!}{(1 A \gamma)! \cdot 0!}$$

$$\Delta S_{\text{جداش}} = K \ln \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{\gamma A \gamma} = -\gamma R \ln \gamma$$

$$\Rightarrow \Delta S = \gamma R \ln \gamma$$

اختلاط

Kian

$$\Delta S_m = R \ln \gamma$$

Date: _____



Subject: _____

$$T_m \text{ Cu} = \checkmark \quad 1013^\circ \text{C}$$

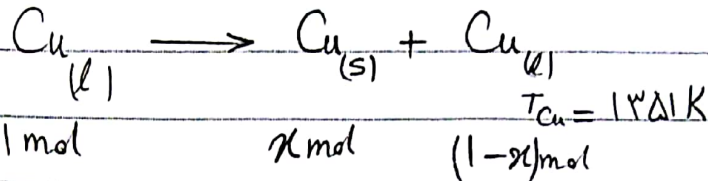
: سوال (4)

$$\Delta H_m \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) = \checkmark \quad 3100 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$$

$$C_P(\text{Cu}) = 514 + 1.5 \times 10^{-3} T \quad \text{cal/mol.K}$$

$$T_{\text{Cu}} = 1013 + 273 - \Delta = \boxed{1381 \text{ K}}$$

(کالیبر)



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

← انحصار

$$\Delta H = \int_{1381}^{1384} C_P dT = (-3100)x \Rightarrow x \checkmark$$

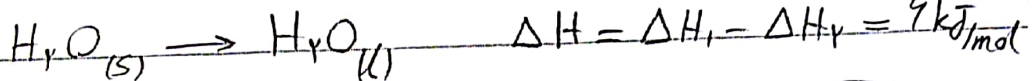
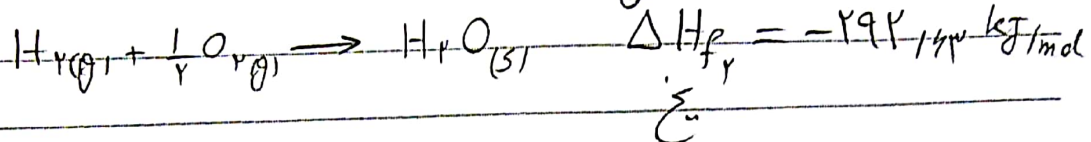
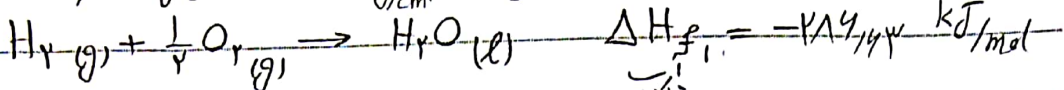
: سوال (5)

Kian _____



سری (۱۲):

سوال ۱۲-۳: منظور از تولید همان تشکیل است: $\rho = 998 \frac{g}{cm^3}$ و $\rho = 917 \frac{g}{cm^3}$



$$V_2 - V_1 = \frac{m}{\rho_2} - \frac{m}{\rho_1} = \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} = -1.142 \text{ g/mol}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta P = 271 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow P_2 = 272 \text{ bar}$$

سوال ۱۲-۴: حل شد

حل سوال (۵) کو نیز: حالت ۱: $T_1 = 293\text{ K}$, $P_1 = 1\text{ atm}$

حالت ۲: $T_2 = 273\text{ K}$, $P_2 = 1\text{ atm}$

حالت ۳: $T_3 = 273\text{ K}$, $P_3 = ?$ $H_3 = H_1$

$$S_3 - S_1 = ?$$

$$M_{Au} = 197\text{ g/mol}, \rho_{Au} = 19.3\text{ g/cm}^3$$

$$\alpha = 6.1 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$$

$$C_{p,Au} = 23.1\text{ J/mol K} + 5.1 \times 10^{-5} T^2 \text{ (J/mol K)}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n \int_{T_1=293\text{ K}}^{T_2=273\text{ K}} C_p dT$$

حل: اختلاف دما بین حالت ۱ و ۲ موجود است. C_p (م دایم)

$$= -5.3\text{ J}$$

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = \int_{P_2}^{P_3} V(1 - \alpha T) dP$$

$$T = 293: V_m = \frac{M}{\rho} = 10.2\text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$T = 273: V_m' = V_m (1 - \alpha T) \approx 10.2\text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = \checkmark$$

بر حسب تابع از P بدست می آید $\Delta H_{2 \rightarrow 3}$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 3} = 0 \Rightarrow \Delta H_{1 \rightarrow 2} = -\Delta H_{2 \rightarrow 3} \Rightarrow P_3 = 49.5\text{ atm}$$

Subject:

Year: Month: Date:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = -1/\gamma \Delta T/K$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{R}{T} dP = -\gamma \gamma R \ln \frac{P_2}{P_1} J/K$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 3} = S_3 - S_1 = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} = -1/\gamma \Delta T/K$$