

## فصل ۱

- ۱-۱ (الف) غلط (ب) صحیح (ج) صحیح (د) غلط  
 (ه) غلط (مخلوط یخ و آب مایع از یک ماده تشکیل شده است.)
- ۲-۱ (الف) بسته، غیرمنزوی (ب) باز، غیرمنزوی (ج) باز، غیرمنزوی
- ۳-۱ (الف) سه (ب) سه، قطعه جامد AgBr؛ قطعه جامد AgCl و محلول
- ۴-۱ زیرا اختلاف فشار یا ترکیب سیستم‌های A و B موجب تغییر خواص A و B نمی‌شود. این تغییرات صرفاً ناشی از اختلاف دما بین A و B است.
- ۵-۱ (الف)

$$19,3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \frac{(100 \text{ cm})^3}{(1 \text{ m})^3} = 19300 \text{ kg/m}^3$$

(ب)

$$\frac{1 \text{ پوند}}{453,59 \text{ g}} \frac{7000 \text{ گرین}}{1 \text{ اونس}} \frac{800 \text{ دلار}}{1 \text{ اونس}} = 25,72 \text{ دلار/g}$$

$$m = \rho V = (19,3 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3) = 1,93 \times 10^7 \text{ g}$$

$$(1,93 \times 10^7)(25,72 \text{ دلار/g}) = 4,96 \times 10^8 \text{ دلار}$$

- ۶-۱ (الف) صحیح (ب) غلط (ج) صحیح (د) صحیح
- ۷-۱ (الف) ۳۲,۰ (ب) ۳۲,۰ amu (ج) ۳۲,۰ (د) ۳۲,۰ g/mol
- ۸-۱ ۱۰۰ گرم محلول محتوی ۱۲,۰ گرم HCl و ۸۸,۰ گرم آب

$$n_{\text{HCl}} = (12,0 \text{ g})(1 \text{ mol}/36,46 \text{ g}) = 0,329 \text{ mol};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (88,0 \text{ g})(1 \text{ mol}/18,015 \text{ g}) = 4,885 \text{ mol}.$$

$$x_{\text{HCl}} = 0,329 / (0,329 + 4,885) = 0,0631;$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{HCl}} = 0,9369.$$

۹-۱ (الف)

$$\frac{12,0 \text{ g/mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ اتم/mol}} = 1,99 \times 10^{-23} \text{ g/اتم}$$

(ب)

$$\frac{18,0 \text{ g/mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ مولکول/mol}} = 2,99 \times 10^{-23} \text{ g/مولکول}$$

۱۰-۱ (الف)

$$V_m = M/\rho = (20,9 \text{ g/mol}) / (9,20 \text{ g/cm}^3) = 22,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(ب)

$$(22,7 \text{ cm}^3/\text{mol}) / (6,02 \times 10^{23} \text{ اتم/mol}) = 3,77 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{اتم}$$

(ج) قطر اتم Po (d) برابر طول لبه مکعب محیطی است، بنابراین

$$d^3 = 3,77 \times 10^{-23} \text{ cm}^3, \quad d = 3,35 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (1 \times 10^{-9} \text{ m})^3 = 4,2 \times 10^{-27} \text{ m}^3 = 4,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ (د)}$$

$$(4,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) / (3,77 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{اتم}) = 111 \text{ اتم}$$

(ه)

$$V = \frac{4}{3} \pi (50 \times 10^{-9} \text{ m})^3 = 5,2 \times 10^{-22} \text{ m}^3 = 5,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$$

$$(5,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3) / (3,77 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{اتم}) = 1,4 \times 10^7 \text{ اتم}$$

(و) حجم نانو ذره برابر است با  $8 \times 10^{-27} \text{ m}^3 = 8 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$  با  $(2 \times 10^{-9} \text{ nm})^3$ . تعداداتم‌های نانو ذره برابر است با  $212 = (8 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) / (3,77 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{اتم})$ . طول لبهنانو ذره برابر  $2 \text{ nm} = 20 \times 10^{-8} \text{ cm}$  است و با استفاده از اطلاعات قسمت (ج) مربوط به قطراتمی، تعداد اتم‌های روی لبه نانو ذره برابر  $6 = (20 \times 10^{-8} \text{ cm}) / (3,35 \times 10^{-8} \text{ cm})$  است.

اگر روی هر لبه مکعب ۶ اتم باشد، وجه بالایی مکعب ۳۶ اتم دارد و نانو ذره مکعبی شامل ۶ لایه

اتمی است که هر لایه ۳۶ اتم دارد. (در نتیجه  $216 = 36 \times 6$  اتم، و از اختلاف ناچیز با رقم ۲۱۲

اتم چشم‌پوشی می‌شود.) ۳۶ اتم در لایه بالایی و ۳۶ اتم در لایه زیرین روی سطح مکعب قرار

دارند. اگر یک ماتریس مربعی شامل ۳۶ دایره رسم کنید طوری که در امتداد هر کدام از ۴ ضلع

مربع ۶ دایره قرار بگیرد، خواهید دید که ۲۰ دایره روی اضلاع مربع و ۱۶ دایره در داخل مربع

قرار خواهند گرفت. [داریم  $20 = 4 - 2(6)$ . عدد ۴ را به این علت کسر می‌کنیم زیرا دایره‌هایی که روی رئوس مربع قرار می‌گیرند روی هر دو ضلع آن رأس قرار گرفته‌اند و نباید دوبار شمرده شوند.] بنابراین چهار لایه اتمی بین لایه‌های بالایی و زیرین هر کدام محتوی ۱۶ اتم داخلی‌اند و کل تعداد اتم‌هایی که در سطح قرار نگرفته‌اند برابر است با  $64 = 4 \times 16$ . درصد اتم‌های داخلی برابر  $30\% = (64/216) \times 100\%$  و در نتیجه درصد اتم‌ها در سطح برابر  $70\%$  است.

(ز) اگر مراحل استدلال در قسمت (و) را تکرار کنیم می‌بینیم که حجم ذره برابر  $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$  و محتوی  $2.65 \times 10^2$  اتم است و ۲۹۹ اتم روی هر لبه قرار گرفته است. اگر روی هر لبه ۲۹۹ اتم باشد، لایه بالایی مکعب  $89401 = 299^3$  اتم دارد. برای هر کدام از ۲۹۷ لایه موجود بین لایه‌های بالایی و زیرین  $1192 = 4(299) - 4$  اتم در سطح وجود دارد و کل تعداد اتم‌ها در سطح  $352024 = 297(1192)$  است. درصد اتم‌های واقع در سطح  $1.3\% = [(3.52 \times 10^5)/(2.65 \times 10^2)] \times 100\%$  است. (شکل ۷-۱۳ را نیز ببینید.)

- ۱۱-۱ الف) صحیح (ب) صحیح (ج) غلط (د) صحیح  
 ه) غلط  
 ۱۲-۱ الف)

$$(5.5 \text{ m}^2)(100 \text{ cm})^2 / (1 \text{ m})^2 = 5.5 \times 10^6 \text{ cm}^2$$

(ب)

$$(1.0 \times 10^4 \text{ Pa})(1 \text{ bar}) / (10^5 \text{ Pa}) = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$$

(ج)

$$(1.0 \text{ GPa})(10^9 \text{ Pa}/1 \text{ GPa})(1 \text{ atm}/1.01325 \text{ Pa}) = 9.869 \text{ atm}$$

(د)

$$\frac{1.5 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} = 1.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

۱۳-۱ فشار سیستم به مقدار زیر از فشار اتمسفر کمتر است

$$20.23 \text{ torr} - 20.21 \text{ torr} = 10.22 \text{ torr}$$

پس

$$P_{\text{سیستم}} = 752.6 \text{ torr} - 10.22 \text{ torr} = 652.4 \text{ torr}$$

۱۴-۱ الف)

$$P = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} g h_{\text{H}_2\text{O}}, \rho_{\text{Hg}} h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} h_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(13.53 \text{ g/cm}^3)(30.7 \text{ in})}{0.997 \text{ g/cm}^3} = 40.7 \text{ in.} = 3.3 \text{ ft}$$

از فشار بخار آب چشم‌پوشی شده است.

(ب) با استفاده از  $P = \rho gh$  و معادله (۸-۲)،  $P$  به صورت زیر به دست می‌آید

$$(13,53 \text{ g/cm}^3)(978 \text{ cm/s}^2)(30,0^\circ \times 2,54 \text{ cm}) \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ dyn/cm}^2} = 0,995 \text{ atm}$$

۱۵-۱ اگر  $m$  ثابت باشد  $n$  هم ثابت است، بنابراین معادله (۱۸-۱) به معادله ثابت  $PV/T = nR =$  تبدیل می‌شود که همان معادله (۱۷-۱) است.

۱۶-۱ (الف)

$$n = (24,0 \text{ g})(1 \text{ mol}/44,0 \text{ g}) = 0,545 \text{ mol} \quad P = nRT/V$$

$$= (0,545 \text{ mol})(82,06 \text{ cm}^2\text{-atm/mol-K})(273,1 \text{ K})/(5000 \text{ cm}^3) = 2,44 \text{ atm}$$

(ب)

$$V = nRT/P = (1 \text{ mol})(82,06 \text{ cm}^2\text{-atm/mol-K})(298 \text{ K})/(1 \text{ atm}) = 24500 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ ft}^3 = (12 \text{ in.})^3 = (12 \times 2,54 \text{ cm})^3 = 28300 \text{ cm}^3$$

$$\text{درصد خطا} = [(28300 - 24500)/24500] \times 100\% = 16\%$$

۱۷-۱ با استفاده از  $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$  داریم

$$P_2 = (V_1/V_2)(T_2/T_1)P_1 = (V_1/2V_1)(3T_1/T_1)P_1 = 1,5P_1 = 1,5(0,800 \text{ bar}) = 1,200 \text{ bar}$$

۱۸-۱

$$P = nRT/V = mRT/MV, \quad M = mRT/PV$$

و

$$M = \frac{(0,200 \text{ g})(82,06 \text{ cm}^2\text{-atm/mol-K})(298,1 \text{ K})}{(24,7/760) \text{ atm}(500 \text{ cm}^3)} = 30,1 \text{ g/mol}$$

$\text{C}_2\text{H}_6$  تنها هیدروکربنی است که وزن مولکولی اش ۳۰ است.

۱۹-۱ در این دما و فشار  $\text{N}_2$  تقریباً شبیه گاز ایده‌آل رفتار می‌کند. بنابراین با توجه به  $PV = nRT = (m/M)RT$  داریم  $m/V = PM/RT$  در نتیجه

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{[(500/760) \text{ atm}](28,01 \text{ g/mol})}{(82,06 \text{ cm}^2\text{-atm/mol-K})(293 \text{ K})} = 0,000766 \text{ g/cm}^3$$

و

$$0,667 \text{ bar} = 0,667(750 \text{ torr}) = 500 \text{ torr}$$

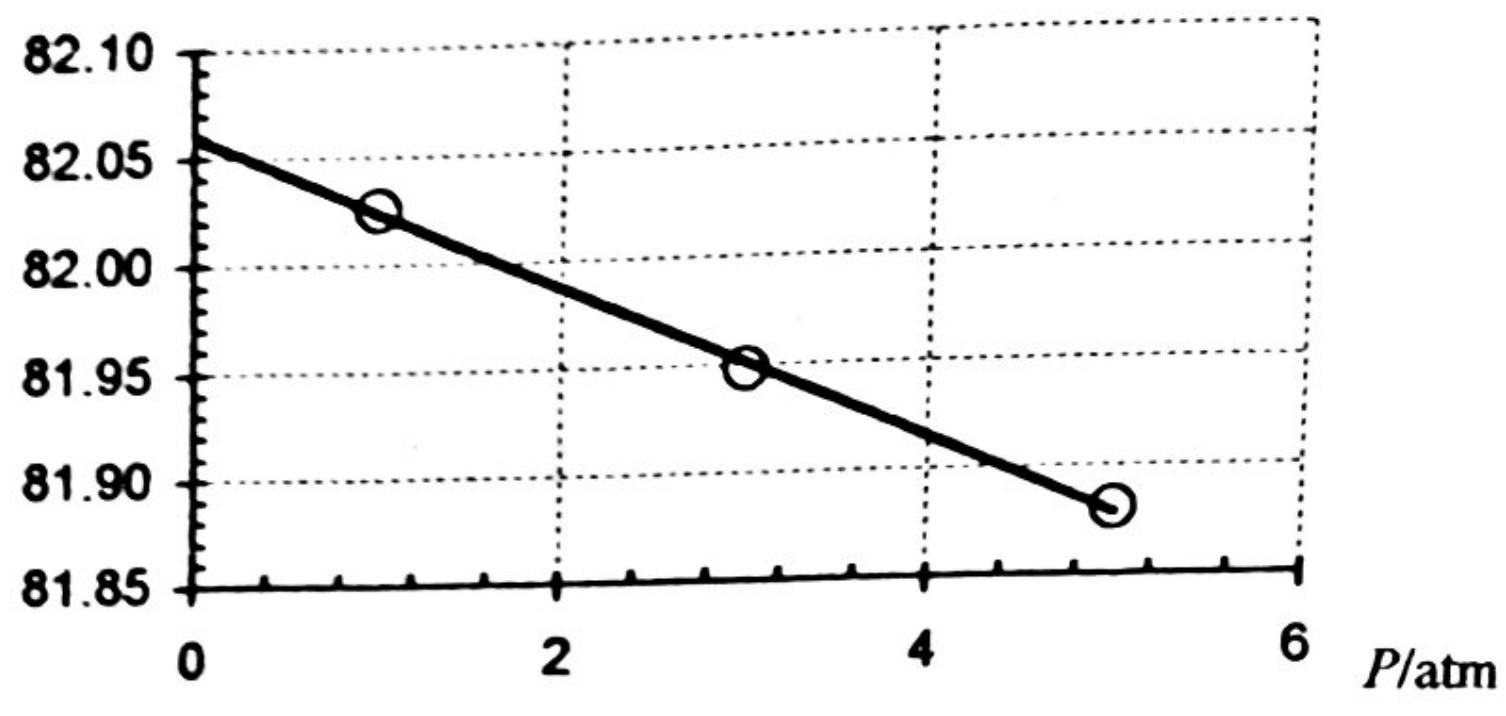
۲۰-۱

$PV/nT$	82,025	81,948	81,880	$\text{cm}^2\text{-atm/mol-K}$
$P$	1,0000	3,0000	5,0000	atm

اگر این مقادیر را روی نمودار رسم و تا  $P = 0$  برون‌یابی کنیم داریم

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV/nT) = 82,06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}$$

$(PV/nT)/(\text{cm}^3\text{-atm/mol-K})$

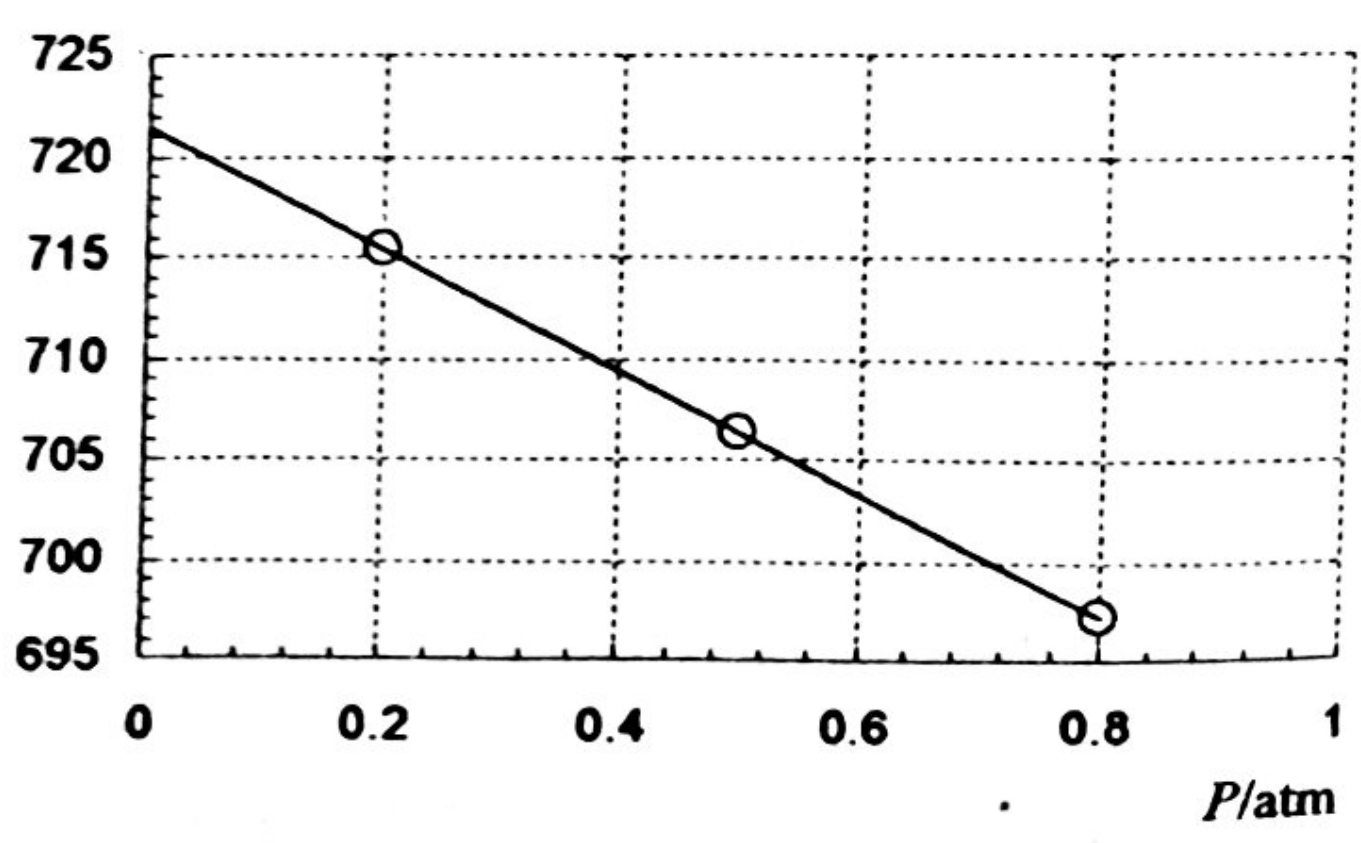


۲۱-۱ مقادیر  $P/\rho$  عبارت است از  $715,3$  و  $706,2$  و  $697,1$  در واحد  $\text{cm}^3\text{ atm/g}$ . نمودار  $P/\rho$  برحسب  $P$  خط مستقیمی با عرض از مبدأ  $721,4 \text{ cm}^3\text{ atm/g}$  است. از معادله  $PV = mRT/M$  داریم  $M = RT/(P/\rho)$  و

$$M = \frac{(82,06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(273,15 \text{ K})}{721,4 \text{ cm}^3\text{-atm/g}} = 31,07 \text{ g/mol}$$

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  تنها آمین گازی است که وزن مولکولی اش ۳۱ است.

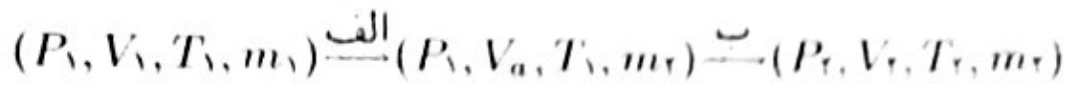
$(P/\rho)/(\text{cm}^3\text{-atm/g})$



۲۲-۱ با استفاده از  $n_{\text{tot}} = PV/RT$  داریم

$$n_{\text{tot}} = \frac{(4,85 \times 10^6 \text{ Pa}) [1600 \cdot (10^{-2} \text{ m})^3]}{(8,314 \text{ m}^3\text{-Pa/mol-K})(500 \text{ K})} = 1,867 \text{ mol}$$

واکنش عبارت است از  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ . اگر  $x$  مول  $\text{N}_2$  تشکیل شود. تعداد مول های  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$  و  $\text{NH}_3$  در حالت تعادل به ترتیب  $1/60 - 2x$  و  $x$  و  $3x$  است. بنابراین  $n_{\text{tot}}/\text{mol} = 1/60 - 2x + x + 3x = 1/867$  و  $x = 0/133$ . در نتیجه  $n(\text{N}_2) = 0/133 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 0/400 \text{ mol}$ ,  $n(\text{NH}_3) = 1/23 \text{ mol}$ .  
 ۲۳-۱ قانون بویل و قانون شارل در شرایط متفاوتی اعمال می شوند (اولی در  $m$  و  $T$  ثابت و دومی در  $m$  و  $P$  ثابت): چنین معادلاتی را نمی توان با هم ترکیب کرد.  
 ۲۴-۱ فرایندهای زیر را در نظر بگیرید



در مرحله (الف) فشار و دما ثابت است، بنابراین  $V_1/m_1 = V_a/m_2$ . در مرحله (ب)  $m$  ثابت است بنابراین  $P_1 V_a/T_1 = P_2 V_2/T_2$ . اگر با جایگذاری،  $V_a$  را در معادله آخری حذف کنیم داریم

$$P_2 V_2/T_2 = P_1 V_1 m_2/T_1 m_1 \text{ یا } P_2 V_2/m_2 T_2 = P_1 V_1/m_1 T_1$$

۲۵-۱

$$P_i = x_i P \quad n_{\text{CO}_2} = (30/0 \text{ g})(1 \text{ mol}/44/0 \text{ g}) = 0/682 \text{ mol} \quad n_{\text{O}_2} = 0/625 \text{ mol}$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0/682/(0/682 + 0/625) = 0/522 \quad P_{\text{CO}_2} = 0/522(345/0 \text{ kPa}) = 180/0 \text{ kPa}$$

۲۶-۱ (الف) در دمای ثابت برای هر گاز داریم  $P_2 = P_1 V_1/V_2$  بنابراین

$$P_{\text{H}_2} = \frac{(20/0 \text{ kPa})(3/0/0 \text{ L})}{4/0/0 \text{ L}}$$

$$P_{\text{H}_2} = 15/0 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{tot}} = 15/0 \text{ kPa} + 2/5 \text{ kPa} = 17/5 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{(10/0 \text{ kPa})(1/0/0 \text{ L})}{4/0/0 \text{ L}}$$

$$P_{\text{CH}_4} = 2/5 \text{ kPa}$$

(ب)

$$P_i = n_i RT/V \text{ و } P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} RT/V \quad P_i/P_{\text{tot}} = n_i/n_{\text{tot}} = x_i$$

و به دست می آوریم:

$$x_{\text{H}_2} = 15/0 \text{ kPa}/17/5 \text{ kPa} = 0/857 \text{ و } x_{\text{CH}_4} = 2/5 \text{ kPa}/17/5 \text{ kPa} = 0/143$$

۲۷-۱  $P(\text{O}_2) = 751 \text{ torr} - 21 \text{ torr} = 730 \text{ torr}$  از معادله  $P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2$  رابطه

$$V_2 = V_1 P_1 T_2/P_2 T_1$$

به دست می آید و

$$V_2 = \frac{(36/5 \text{ cm}^3)(730 \text{ torr})(273 \text{ K})}{(760 \text{ torr})(296 \text{ K})} = 32/3 \text{ cm}^3$$

۲۸-۱ در حالت پایا فشار دو حباب با هم برابر است. از  $P_1 = P_2$  داریم

$$n_1 RT_1/V_1 = n_2 RT_2/V_2$$

چون  $V_1 = V_2$  پس  $n_1 T_1 = n_2 T_2$  بنابراین  $n_1(200 \text{ K}) = (1.700 \text{ mol} - n_2)(300 \text{ K})$  با حل این معادله  $n_1 = 0.760$  مول برای حباب در حمام  $200 \text{ K}$  و  $n_2 = 0.40$  مول برای حباب در حمام  $300 \text{ K}$  به دست می‌آید.

۲۹-۱ داریم  $PV = nRT = NRT/N_A$  بنابراین  $N/V = PN_A/RT$  و

$$\frac{N}{V} = \frac{(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})P}{(82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 2.46 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \frac{P}{\text{atm}}$$

(الف) برای  $P = 1 \text{ atm}$  داریم  $N/V = 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

(ب) برای  $P = (1.760) \times 10^{-6} \text{ atm}$  داریم  $N/V = 3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

(ج) برای  $P = (1.760) \times 10^{-11} \text{ atm}$  داریم  $N/V = 3.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$

۳۰-۱ با جایگذاری در  $PV = n_{\text{tot}} RT$  داریم  $n_{\text{tot}} = 0.1456 \text{ mol}$  و نیز

$$m_{\text{tot}} = m_1 + m_2 = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

$$0.1480 \text{ g} = n_{\text{He}}(4.003 \text{ g/mol}) + (0.1456 \text{ mol} - n_{\text{He}})(20.18 \text{ g/mol})$$

$$n_{\text{He}} = 0.00902 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ne}} = 0.00554 \text{ mol}$$

$$x_{\text{He}} = 0.00902/0.1456 = 0.619, \quad m_{\text{He}} = 0.0361 \text{ g}$$

۳۱-۱ نیروی پایین سوی اتمسفر روی سطح زمین برابر با وزن اتمسفر ( $W$ ) است، بنابراین  $P = W/A = mg/A$  و  $m = AP/g = 4\pi r^2 P/g$  که  $r$  شعاع زمین است و  $P = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ N/m}^2$  در نتیجه

$$m = \frac{4\pi(6.37 \times 10^6 \text{ m})^2(1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2)}{9.807 \text{ m/s}^2} = 5.3 \times 10^{18} \text{ kg}$$

۳۲-۱ (الف) اگر دو طرف معادله را در  $10^{-5} \text{ bar}$  ضرب کنیم داریم

$$P = 9.4 \times 10^{-5} \text{ bar}$$

(ب)  $460 \text{ K}$

(ج)  $1.2 \times 10^2 \text{ bar}$

(د)  $312 \text{ K}$

۳۳-۱ یک لیتر گاز را در نظر بگیرید. در این مقدار حجم  $m = 1.185 \text{ g} = m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}$  داریم

$$n_{\text{tot}} = PV/RT = (1.000 \text{ atm})(1000 \text{ cm}^3)/(82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298.15 \text{ K})$$

$$= 0.04087 \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} = m_{\text{N}_2}/M_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}/M_{\text{O}_2}$$

$$= m_{\text{N}_2}/(28.01 \text{ g/mol}) + (1.185 \text{ g} - m_{\text{N}_2})/(32.00 \text{ g/mol})$$

$$= 0.04087 \text{ mol}$$

با حل معادله  $m_{N_2} = 0.862 \text{ g}$  به دست می‌آید؛ بنابراین  $m_{O_2} = 0.223 \text{ g}$  و  $m_{Ar} = 0.308 \text{ mol}$  و  $n_{O_2} = 0.008 \text{ mol}$

$$x_{O_2} = 0.008 / 0.032 = 0.25$$

۳۴-۱ (الف) با استفاده از  $P_i = x_i P$  داریم

$$P_{N_2} = 0.78(1.0 \text{ atm}) = 0.78 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}, P_{Ar} = 0.0093 \text{ atm} \quad P_{CO_2} = 0.0004 \text{ atm}$$

(ب)

$$V = 3000 \text{ ft}^3 \quad 1 \text{ ft} = 12 \text{ in} = 12 \times 2.54 \text{ cm} = 30.48 \text{ cm}$$

$$V = (3000 \text{ ft}^3)(30.48 \text{ cm})^3 / \text{ft}^3 = 8.5 \times 10^7 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{tot}} = PV/RT$$

$$= [(0.78/1.0) \text{ atm}](8.5 \times 10^7 \text{ cm}^3) / [(82.06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(293 \text{ K})]$$

$$= 3.44 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = x_{N_2} n_{\text{tot}} = 0.78(3.44 \times 10^3 \text{ mol}) = 2.68 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$m_{N_2} = (2680 \text{ mol})(28.0 \text{ g/mol}) = 75 \text{ kg}$$

و به همین ترتیب،

$$m_{O_2} = 23 \text{ kg}, m_{Ar} = 1.3 \text{ kg}, m_{CO_2} = 60 \text{ g}$$

داریم

$$\rho = m_{\text{tot}}/V = (99.4 \text{ kg}) / (8.5 \times 10^7 \text{ cm}^3) = 0.00117 \text{ g/cm}^3$$

۳۵-۱  $f'(x)$  در دو نقطه‌ای که  $f$  مینیمم موضعی و ماکزیمم موضعی است صفر است.  $f'(x)$  در آن بخشی از منحنی که بین ماکزیمم و مینیمم قرار دارد منفی است.

۳۶-۱  $dy/dx = 2x + 1$  در  $x = 1$  شیب برابر است با  $3 = 2(1) + 1$ .

۳۷-۱ (الف)  $6x^2 e^{-2x} - 6x^2 e^{-2x}$

(ب)  $-30xe^{-2x}$

(ج)  $1/x$  (غلط است.)

(د)  $1/(1-x)^2$

(ه)  $1/(x+1) - x/(x+1)^2 = 1/(x+1)^2$

(و)  $2e^{-2x}/(1-e^{-2x})$

(ز)  $6 \sin 3x \cos 3x$

۳۸-۱ (الف)

$$y = 2/(1-x), \quad dy/dx = 2/(1-x)^2$$



(ب)

$$d(x^x e^{x^x})/dx = 2xe^{x^x} + 3x^x e^{x^x};$$

$$d^2(x^x e^{x^x})/dx^2 = 2e^{x^x} + 6xe^{x^x} + 6xe^{x^x} + 9x^x e^{x^x} = 2e^{x^x} + 12xe^{x^x} + 9x^x e^{x^x}.$$

(ج)

$$dy = (10x - 3 - 2/x^2)dx$$

یادآوری: قبل از دیدن جواب‌ها روی مسئله‌ها کار کنید.

۳۹-۱ (الف)

x	۰٫۱	۰٫۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۰۰۱
x <sup>x</sup>	۰٫۷۹۴	۰٫۹۵۵	۰٫۹۹۳۱	۰٫۹۹۹۱	۰٫۹۹۹۸۸

این نشان می‌دهد (اما اثبات نمی‌کند) که حد برابر ۱ است.

(ب)

x	۱۰ <sup>-۲</sup>	-۱۰ <sup>-۲</sup>	۱۰ <sup>-۲</sup>	-۱۰ <sup>-۲</sup>	۱۰ <sup>-۵</sup>	-۱۰ <sup>-۵</sup>
(۱+x) <sup>۱/x</sup>	۲٫۷۱۷	۲٫۷۲۰	۲٫۷۱۸۱	۲٫۷۱۸۴	۲٫۷۱۸۲۷	۲٫۷۱۸۲۸

که حاکی از آن است که حد برابر است با  $e = ۲٫۷۱۸۲۸۱۸\dots$

۴۰-۱ (الف) نتایج با استفاده از یک ماشین حساب که روی صفحه نمایشگرش تا ۸ رقم را نشان می‌دهد و ۱۱ رقم داخلی دارد به شرح زیر است:

$$\Delta y/\Delta x = ۲۷۷, ۲۲۳٫۴, ۲۱۸٫۸۸, ۲۱۸٫۴۴, ۲۱۸٫۳۹۸, ۲۱۸٫۳۹۳, ۲۱۸٫۴$$

که به ترتیب به ازای  $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}$  محاسبه شده است. بهترین تخمین  $۲۱۸٫۳۹۳$  است.

(ب)  $dy/dx = 2xe^x$  و در  $x = 2$  داریم  $dy/dx = ۲۱۸٫۳۹۲۶$

که زبان برنامه‌نویسی بیسیک برای قسمت (الف) به صورت زیر است

```

5 CX = 0.1
10 FOR N = 1 TO 7
20 X = 2
30 CY = EXP((X + CX)^2) - EXP(X^2)
40 R = CY/CX
50 PRINT "DELTA X = "; CX:
   "RATIO = "; R
60 CX = CX/10
70 NEXT N
80 END
    
```

- ۴۱-۱ (الف)  $1 + \arccos(\arcsin(x))$  (ب)  $-2byz \sin(by^2z)$  (ج)  $-(x^y/y^x)e^{x/y}$  (د)  $0$  (ه)  $-ae^{-a/y}/y^2(e^{-a/y} + 1)^2$  (و)  $f(x)h(z)dg(y)/dy$

$$-2P/nRT^2 \quad (\text{ب})$$

$$nR/P \quad (\text{الف}) \quad 42-1$$

$$dz = 6xy^2 dx + 9y^2 x^2 dy \quad (\text{ب})$$

$$dy = (12x^2 + 6)dx \quad (\text{الف}) \quad 43-1$$

$$dP = \frac{RT}{v} dn + \frac{nR}{v} dT - \frac{nRT}{v^2} dv \quad (\text{ج})$$

$$2cT dT \quad (\text{ج})$$

$$-T^{-2} dT \quad (\text{ب}) \quad PdV + V dP \quad (\text{الف}) \quad 44-1$$

$$dU + PdV + V dP \quad (\text{د})$$

45-1 اگر از  $z = x^5/y^2$  مشتق جزئی بگیریم داریم

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{5x^4}{y^2}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{20x^3}{y^2}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{2x^5}{y^3}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \frac{12x^5}{y^5}$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{2x^5}{y^3} \right) = -\frac{10x^4}{y^3}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{5x^4}{y^2} = -\frac{10x^4}{y^3} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

46-1 (الف)  $P$  تابعی از  $n$ ،  $T$  و  $V$  است، بنابراین

$$dP = (\partial P/\partial n)_{T,V} dn + (\partial P/\partial T)_{V,n} dT + (\partial P/\partial V)_{T,n} dV$$

اگر از  $P = nRT/V$  مشتق جزئی بگیریم داریم

$$(\partial P/\partial n)_{T,V} = RT/V = P/n$$

از  $PV = nRT$  استفاده کرده‌ایم

$$(\partial P/\partial T)_{V,n} = nR/V = P/T$$

$$(\partial P/\partial V)_{T,n} = -nRT/V^2 = -P/V$$

اگر  $dP$  را با جایگذاری از معادله اول حذف کنیم به نتیجه مطلوب خواهیم رسید. (توجه کنید که از  $P = nRT/V$  داریم  $\ln P = \ln n + \ln R + \ln T - \ln V$  که از آن بلافاصله نتیجه می‌شود  $d \ln P = d \ln n + d \ln T - d \ln V$ )

(ب) اگر تغییرات کوچک را با تغییرات بسیار کوچک تخمین بزنیم، داریم

$$dn \approx \Delta n = 0, \quad dt \approx \Delta T = 1,000 \text{ K}, \quad dV \approx \Delta V = 50 \text{ cm}^3$$

فشار اصلی  $P = nRT/V = 0,8206 \text{ atm}$  است. بنابراین

$$\Delta P \approx dP \approx (0,8206 \text{ atm}) \left[ 0 + (1,000 \text{ K})/(300 \text{ K}) - (50 \text{ cm}^3)/(30000 \text{ cm}^3) \right]$$

$$= 0,00137 \text{ atm}$$

(ج) فشار دقیق نهایی برابر است با

$$(1,0000 \text{ mol})(82,06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}) \times (301,000 \text{ K}) / (30050 \text{ cm}^3) = 0,82197 \text{ atm}$$

$\Delta P$  دقیق برابر است با  $0,82197 \text{ atm} - 0,8206 \text{ atm} = 0,00137 \text{ atm}$

$$۱,۰۰۰ \text{ bar} = ۷۵۰ \text{ torr} = (۷۵۰ \text{ torr})(۱ \text{ atm}/۷۶۰ \text{ torr}) = ۰,۹۸۷ \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} V_m &= V/n = (nRT/P)/n = RT/P \\ &= (۸۲,۰۶ \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(۲۹۳,۱ \text{ K})/(۰,۹۸۷ \text{ atm}) \\ &= ۲,۴۴ \times ۱۰^۴ \text{ cm}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

۴۸-۱ (الف) اگر معادله را بر " تقسیم کنیم داریم

$$(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

(ب) واحدهای  $b$  و  $V_m$  یکسان یا همان  $\text{cm}^3/\text{mol}$  است. واحدهای  $P$  و  $a/V_m^2$  یکسان است. بنابراین واحد  $a$   $\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{mol}^2$  خواهد بود.

$$۴۹-۱ \quad \alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P = (1/V_m)(c_1 + 2c_2T - c_3P) \quad \text{به دست می آید}$$

$$\begin{aligned} \kappa &= -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T = -(1/V_m)(-c_2 - c_3T) \\ &= (c_2 + c_3T)/(c_1 + c_2T + c_2T^2 - c_3P - c_3PT) \end{aligned}$$

۵۰-۱ (الف) پس

$$\rho = m/V = (m/n)(V/n) = M/V_m$$

$$V_m = M/\rho = (۱۸,۰۱۵۳ \text{ g/mol})/(۰,۹۸۸۰۴ \text{ g/cm}^3) = ۱۸,۲۲۳ \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(ب) در  $T$  ثابت،  $dV_m/V_m = -\kappa dP$  و  $\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T$  با انتگرال گیری در  $T$  ثابت داریم  $\ln(V_{m2}/V_{m1}) = -\kappa(P_2 - P_1)$

$$\kappa = (۴,۴۶ \times ۱۰^{-۵} \text{ Pa}^{-1})(۱۰^{۱۳} \text{ Pa}/۱ \text{ atm}) = ۴,۴۶ \times ۱۰^{-۵} \text{ atm}^{-1}$$

$$\ln[V_{m2}/(۱۸,۲۲۳ \text{ cm}^3/\text{mol})] = -(۴,۴۶ \times ۱۰^{-۵} \text{ atm}^{-1})(۱۰۰ \text{ atm} - ۱ \text{ atm}) = -۰,۰۰۴۴$$

پس

$$V_{m2}/(۱۸,۲۲۳ \text{ cm}^3/\text{mol}) = e^{-۰,۰۰۴۴} = ۰,۹۹۵۶$$

$$V_{m2} = ۱۸,۱۵ \text{ cm}^3/\text{mol}$$

۵۱-۱ (الف) در  $P$  ثابت، معادله  $PV_m = RT$  به معادله  $V_m = aT$  منجر می شود که  $a = R/P$  یک شیب مثبت است. هم فشارها روی نمودار  $V_m$  بر حسب  $T$  خطوط مستقیمی اند که از مبدأ آغاز می شوند و شیب مثبت دارند. (با افزایش  $P$ ، شیب کاهش می یابد.)

(ب) در  $V_m$  ثابت، معادله  $PV_m = RT$  به معادله  $P = bT$  منجر می شود که  $b = R/V_m$  ثابت است. هم حجم ها روی نمودار  $P$  بر حسب  $T$  خطوط مستقیمی اند که از مبدأ آغاز می شوند و شیب مثبت دارند.

۵۲-۱ الف) با مشتق‌گیری جزئی از  $V = nRT(\lambda + aP)/P$  داریم

$$(\partial V/\partial T)_{P,n} = nR(\lambda + aP)/P$$

از معادله حالت داریم  $nR(\lambda + aP) = PV/T$  بنابراین  $(\partial V/\partial T)_{P,n} = V/T$ . در نتیجه  $\alpha = (\lambda/V)(\partial V/\partial T)_{P,n} = \lambda/T$  با مشتق‌گیری جزئی از  $V = nRT(\lambda/P + a)$  داریم

$$(\partial V/\partial P)_{T,n} = -nRT/P^2 = -[PV/(\lambda + aP)]/P^2 = -V/P(\lambda + aP)$$

و از معادله حالت نیز استفاده شده است. بنابراین  $\kappa = -(\lambda/V)(\partial V/\partial P)_T = \lambda/P(\lambda + aP)$  و از مشتق‌گیری جزئی (ب) اگر معادله حالت را بر حسب  $P$  حل کنیم داریم  $P = nRT/(V - anRT)$  و از مشتق‌گیری جزئی

$$(\partial P/\partial T)_V = nR/(V - anRT) + an^2R^2T/(V - anRT)^2 = P/T + aP^2/T$$

که از  $P = nRT/(V - anRT)$  استفاده شده است. با توجه به قسمت الف) داریم  $\alpha/\kappa = P(\lambda + aP)/T = P/T + aP^2/T$  با معادله (۱-۴۵) مطابقت دارد.

۵۳-۱ برای  $\Delta T$  کوچک داریم

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \approx \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_P$$

چون  $\alpha$  یک خاصیت شدتی است، می‌توانیم هر مقدار دلخواهی را برای آب در نظر بگیریم. به ازای ۱g از معادله  $V = m/\rho$  در  $25^\circ C$  و ۱ atm داریم  $V = 1,000,2965 \text{ cm}^3$  و در  $26^\circ C$  و ۱ atm داریم  $V = 1,000,3227 \text{ cm}^3$ . بنابراین

$$\alpha \approx \frac{1}{1,000,3 \text{ cm}^3} \frac{1,000,3227 \text{ cm}^3 - 1,000,2965 \text{ cm}^3}{26^\circ C - 25^\circ C} = 0,00026 \text{ K}^{-1}$$

و به طور مشابهی  $\kappa = -(\lambda/V)(\partial V/\partial P)_T \approx -(\lambda/V)(\Delta V/\Delta P)_T$  با محاسبه در  $25^\circ C$  و ۲ atm به ازای ۱g آب می‌رسیم به  $V = 1,000,2916 \text{ cm}^3$  بنابراین

$$\kappa \approx -\frac{1}{1,000,3 \text{ cm}^3} \frac{1,000,2916 \text{ cm}^3 - 1,000,2965 \text{ cm}^3}{2 \text{ atm} - 1 \text{ atm}} = 4,9 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$$

و از معادله (۱-۴۵) داریم

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{a}{\kappa} \approx \frac{2,6 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}}{4,9 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}} = 5,3 \text{ atm/K}$$

۵۴-۱ الف) اگر خط مماس بر منحنی  $V_m$  بر حسب  $T$  در  $500 \text{ bar}$  را در دمای  $1000^\circ C$  رسم کنیم، شیب در این دما و فشار عبارت است از

$$(20,8 \text{ cm}^3/\text{mol} - 17 \text{ cm}^3/\text{mol}) / (3000^\circ C - 0^\circ C) = 0,013 \text{ cm}^3/\text{mol-K} = (\partial V_m/\partial T)_P$$

با توجه به شکل در  $500 \text{ bar}$  و  $1000^\circ \text{C}$  داریم  $V_m = 18,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  در نتیجه

$$\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P = (0,013 \text{ cm}^3/\text{mol-K})/(18,2 \text{ cm}^3/\text{mol}) = 0,0007 \text{ K}^{-1}$$

(ب) اگر خط مماس بر منحنی  $V_m$  بر حسب  $P$  در  $3000^\circ \text{C}$  را در فشار  $2000 \text{ bar}$  رسم کنیم،

شیب برابر با  $-0,0011 \text{ cm}^3/\text{mol-bar}$  خواهد بود. با توجه به شکل در این دما و فشار

$$V_m = 20,5 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ در نتیجه}$$

$$\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T = (0,0011 \text{ cm}^3/\text{mol-bar})/(20,5 \text{ cm}^3/\text{mol})$$

$$= 5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$$

۵۵-۱ از معادله (۴۵-۱) داریم  $\alpha/\kappa = (\partial P/\partial T)_V \approx (\Delta P/\Delta T)_V$  بنابراین،

$$\Delta P \approx \frac{\alpha}{\kappa} \Delta T = \frac{1,7 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}}{5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}} (6 \text{ K}) = 22 \text{ atm}; \quad P \approx 23 \text{ atm}$$

۵۶-۱ (الف) با افزایش  $P$ ، مولکول‌ها تحت فشار به یکدیگر نزدیک‌تر می‌شوند، با کاهش فضای خالی بین

مولکول‌ها فشرده کردن ماده دشوارتر می‌شود و  $\kappa$  کوچک‌تر است.

(ب) اغلب مواد با افزایش  $T$  منبسط می‌شوند. با افزایش فضا بین مولکول‌ها فشرده کردن ماده آسان‌تر

می‌شود و  $\kappa$  افزایش می‌یابد.

۵۷-۱ (الف) در دمای ثابت،  $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T \approx -(1/V)(\Delta V/\Delta P)_T$  و  $\Delta P \approx -\Delta V/V\kappa$

اگر حجم به میزان ۱٪ کاهش یابد  $\Delta V = -0,01V$  داریم:

$$\Delta P \approx 0,01V/V\kappa = 0,01/\kappa = 0,01/(5 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}) = 2000 \text{ atm}$$

(ب)

$$\Delta P \approx 0,01/\kappa = 0,01/(1 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1}) = 100 \text{ atm}$$

$$\sum_{J=0}^r 2J+1 = (0+1) + (2+1) + (4+1) + (6+1) + (8+1) = 25 \quad \text{۵۸-۱ (الف)}$$

$$\sum_{i=1}^s x_i V_i \quad \text{(ب)}$$

$$\sum_{i=1}^r (b_{i2} + b_{i5} + b_{i6}) = b_{12} + b_{15} + b_{16} + b_{22} + b_{25} + b_{26} \quad \text{(ج)}$$

۵۹-۱

$$\sum_{i=1}^n ca_i = ca_1 + ca_2 + \dots + ca_n = c(a_1 + a_2 + \dots + a_n) = c \sum_{i=1}^n a_i. \text{Q.E.D.}$$

$$\sum_{i=1}^n (a_i + b_i) = (a_1 + b_1) + (a_2 + b_2) + \dots + (a_n + b_n)$$

$$= a_1 + a_2 + \dots + a_n + b_1 + b_2 + \dots + b_n$$

$$= \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i. \text{Q.E.D.}$$

همان که باید اثبات می‌شد.

سمت چپ (۵۱-۱) به صورت زیر است

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_i b_j &= \sum_{i=1}^n (a_i b_1 + a_i b_2 + \dots + a_i b_m) \\ &= \sum_{i=1}^n a_i (b_1 + b_2 + \dots + b_m) \\ &= \left( \sum_{i=1}^n a_i \right) (b_1 + b_2 + \dots + b_m) \\ &= \sum_{i=1}^n a_i \sum_{j=1}^m b_j\end{aligned}$$

و سمت راست (۵۱-۱) نتیجه می شود.

۶۰-۱ (الف)

$$\int_2^4 (2V + 5V^2) dV = (V^2 + 5V^3/3) \Big|_2^4 = (4 - 40/3) - (9 + 45) = -190/3$$

(ب)

$$\int_2^4 V^{-1} dV = \ln V \Big|_2^4 = \ln 4 - \ln 2 = \ln 2 = 0,693$$

(ج)

$$\int_1^{\infty} V^{-2} dV = -\frac{1}{2} V^{-2} \Big|_1^{\infty} = 0 - \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}$$

(د) اگر  $z = x^2$  در نتیجه  $dz = 2x dx$  و

$$\begin{aligned}\int_0^{\pi/2} x^2 \cos x^2 dx &= (1/2) \int_0^{\pi/2} \cos z dz = (1/2) \sin z \Big|_0^{\pi/2} = (1/2) [\sin(\pi/2) - 0] \\ &= 0,2233\end{aligned}$$

۶۱-۱ (الف)

$$-a^{-1} \cos ax + C$$

(ب)

$$-a^{-1} \cos ax \Big|_0^{\pi} = (1 - \cos a\pi)/a$$

(ج) با مشتق گیری از جواب قسمت (ب) داریم

$$-a^{-2} + a^{-2} \cos a\pi + a^{-1} \pi \sin a\pi$$

(د)  $-a/T + C$

۶۲-۱ (الف)  $\int_1^2 V_m^{-1} dV_m = \int_1^2 \alpha dT$  ;  $dV_m/V_m = \alpha dT$  ;  $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P$  در  $P$  ثابت  
 $\ln(V_{m2}/V_{m1}) = \alpha(T_2 - T_1)$  که از وابستگی  $\alpha$  به دما در محدوده کوچک دما چشم پوشی شده است.

$$\ln(V_{m2}/18,2234 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = (4,576 \times 10^{-2}/\text{K})(2,00 \text{ K})$$

$$\ln(V_{m2}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = \ln 18,2234 + 0,009152$$

$$V_{m2} = 18,2501 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(ب) در دمای ثابت داریم

$$\kappa = -(\frac{1}{V_m})(\frac{\partial V_m}{\partial P})_T;$$

$$dV_m/V_m = -\kappa dP;$$

$$\ln(V_{m2}/V_{m1}) = -\kappa(P_2 - P_1)$$

که از وابستگی  $\kappa$  به  $P$  چشم‌پوشی شده است

$$\ln(V_{m2}/18,2224 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = -(44,17 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1})(199 \text{ bar}), V_{m2} = 18,074 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

۶۳-۱ (الف) تابع (ب) عدد (ج) عدد

۶۴-۱ در (ب) و (ج)

۶۵-۱ (الف)  $x^2/2 + 3e^{0.5x}/5 + C$  (ب)  $24x^2$ ۶۶-۱ (الف)  $\int_1^2 x^2 dx \approx \sum_{i=1}^n x_i^2 \Delta x$  در  $\Delta x = 0,1$  و  $x_i$  در انتهای سمت چپ هر فاصله داریم

$$\Delta x = 0,1 \text{ در } \sum_{i=1}^n x_i^2 \Delta x = 0,1 [2^2 + (2,1)^2 + (2,2)^2 + \dots + (2,9)^2] = 6,085$$

به دست می‌آوریم  $6,30835$  در  $\Delta x = 0,001$  به دست می‌آوریم  $6,33083$  مقدار دقیق

$$\text{عبارت است از } (x^3/3) \Big|_1^2 = 27/3 - 1/3 = 6,33333 \dots$$

(ب)

$$\int_1^2 e^{-x^2} dx \approx 0,1 [e^{-0^2} + e^{-(0,1)^2} + e^{-(0,2)^2} + \dots + e^{-(0,9)^2}] = 0,74998$$

کد برنامه به زبان بیسیک برای قسمت (الف) به صورت زیر است

```

10 N = 10
15 FOR J = 1 TO 3
20 X = 2
25 DX = 1/N
30 S = 0
35 FOR I = 1 TO N
40 S = S + X*X*DX
45 X = X + DX
50 NEXT I
55 PRINT "DELTA X = "; DX; "SUM = "; S
60 N = 10*N
65 NEXT J
70 END

```

۶۷-۱ (الف)

$$\log(4,2 \times 10^{1750}) = \log 4,2 + \log 10^{1750} = 0,62 + 1750 = 1750,62$$

(ب)

$$\begin{aligned} \ln(6,0 \times 10^{-200}) &= 2,3026 \log(6,0 \times 10^{-200}) = 2,3026 \log 6,0 + 2,3026 \log 10^{-200} \\ &= 1,79 - 460,52 = -458,73 \end{aligned}$$

(ج)

$$\log y = -128,265 \quad y = 10^{-128,265} = 10^{-0,265} \cdot 10^{-128} = 0,543 \times 10^{-128}$$

(د)

$$\ln z = 260,433 = 2,3026 \log z \quad \log z = 113,10$$

$$z = 10^{113,10} = 1,26 \times 10^{113}$$

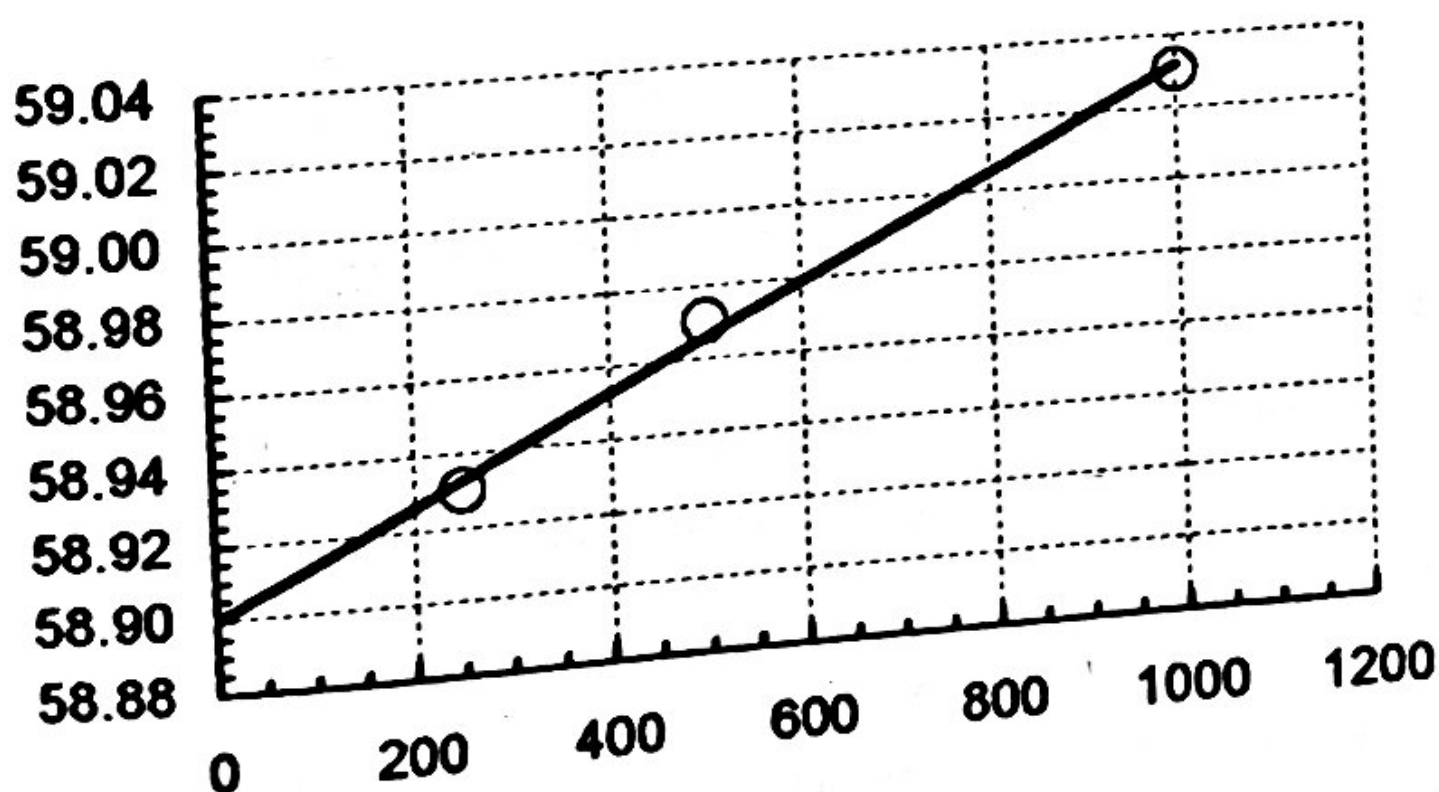
۶۸-۱ (الف) ۵ چون  $2^5 = 32$  (ب) ۰

۶۹-۱ (الف) شدتی (ب) مقداری (ج) شدتی (د) شدتی  
(ه) شدتی (و) شدتی

۷۰-۱ نمودار  $PV_m$  برحسب  $P$  تقریباً خطی است و عرض از مبدأ در  $P = 0$  برابر است با  $PV_m = 58,90 \text{ L-atm/mol}$ . قانون گاز ایده آل  $PV_m = RT$  در حد فشار صفر بر  $O_2$  اعمال می شود، بنابراین

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV_m}{R} = \frac{58900 \text{ cm}^3\text{-atm/mol}}{82,06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}} = 717,8 \text{ K}$$

$PV_m / (\text{L-atm/mol})$



$P/\text{torr}$

۷۱-۱ (الف) صحیح (ب) غلط (ج) غلط (د) صحیح  
(ه) غلط (و) صحیح (ز) صحیح (ح) صحیح  
(ی) غلط (ط) صحیح (ک) غلط



## فصل ۲

۱-۲ (الف) صحیح  
 ۲-۲ (الف) J  
 (ب) غلط  
 (ب) J  
 (و) kg  
 (ه) m/s

(د) N      (ج) m<sup>r</sup>

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m s}^{-2} \text{ m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \quad \text{(الف) ۳-۲}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg m s}^{-2} \text{ m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \quad \text{(ب)}$$

$$1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^3 (10^{-2} \text{ m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{(ج)}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2} \quad \text{(د)}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3} \quad \text{(ه)}$$

۴-۲ (الف)

$$w = \int_1^2 F dx = \int_1^2 mg dx = mg \Delta x = (0,155 \text{ kg})(9,81 \text{ m/s}^2)(10,0 \text{ m}) = 15,2 \text{ J}$$

(ب)

$$w = \Delta K = K_2 - K_1 = K_2 = 15,2 \text{ J}$$

چون  $\nu = (2K/m)^{1/2} = [2(15,2 \text{ J})/(0,155 \text{ kg})]^{1/2} = 14,0 \text{ m/s}$  و  $\frac{1}{2}m\nu^2 = K$  (ج)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

۵-۲

$$P = F/A = mg/A = (0,102 \text{ kg})(9,81 \text{ m/s}^2)/(1,00 \text{ m}^2) = 1,00 \text{ N/m}^2 = 1,00 \text{ Pa}$$

۶-۲ از  $F = ma$  داریم  $1 \text{ dyne} = 1 \text{ g cm/s}^2 = 10^{-5} \text{ kg } 10^{-2} \text{ m/s}^2 = 10^{-7} \text{ N}$  که از (۷-۲) استفاده

شده است. از  $dw = F_x dx$  داریم  $dw = 10^{-5} N \times 10^{-2} m = 10^{-7} J$  که از

(۱۲-۲) استفاده شده است.

- ۷-۲ (الف) غلط (ب) صحیح (ج) صحیح (د) غلط (ه) غلط  
 (و) غلط (ز) غلط  
 ۸-۲ (الف)

$$\text{سطح} = \text{طول} \times \text{ارتفاع} = (V_2 - V_1)P_1 = (5000 - 2000) \text{ cm}^3 (0.230 \text{ atm}) = 690 \text{ cm}^3\text{-atm}$$

$$w_{\text{rev}} = -(\text{سطح}) = -(690 \text{ cm}^3\text{-atm})(8.314 \text{ J}/82.06 \text{ cm}^3\text{-atm})$$

$$= -69.9 \text{ J}$$

(ب)

$$w_{\text{rev}} = - \int_1^2 P_1 dV = -P_1(V_2 - V_1) = \text{ادامه}$$

۹-۲

$$w_{\text{rev}} = - \int_1^2 P dV = -P(V_2 - V_1) = -(275/760) \text{ atm} \times (875 - 385) \text{ cm}^3$$

$$= -177 \text{ cm}^3\text{-atm}(8.314 \text{ J}/82.06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = -18.0 \text{ J}$$

۱۰-۲ (الف) سطح زیر منحنی برابر است با مجموع مساحت‌های مستطیل و مثلث قائم‌الزاویه. مساحت مستطیل عبارت است از

$$(V_2 - V_1)P_2 = (2000 - 500) \text{ cm}^3 (1.00 \text{ atm}) = 1500 \text{ cm}^3\text{-atm}$$

مساحت مثلث عبارت است از

$$\frac{1}{2}(\text{ارتفاع})(\text{قاعده}) = \frac{1}{2}(V_2 - V_1)(P_1 - P_2)$$

$$= \frac{1}{2}(2000 - 500) \text{ cm}^3 (3.00 - 1.00) \text{ atm} = 1500 \text{ cm}^3\text{-atm}$$

بنابراین

$$w_{\text{rev}} = -3000 \text{ cm}^3\text{-atm}(8.314 \text{ J}/82.06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = -30.4 \text{ J}$$

(ب) اگر در معادله خط راست به جای  $y$  و  $x$ ،  $P$  و  $V$  را قرار دهیم داریم

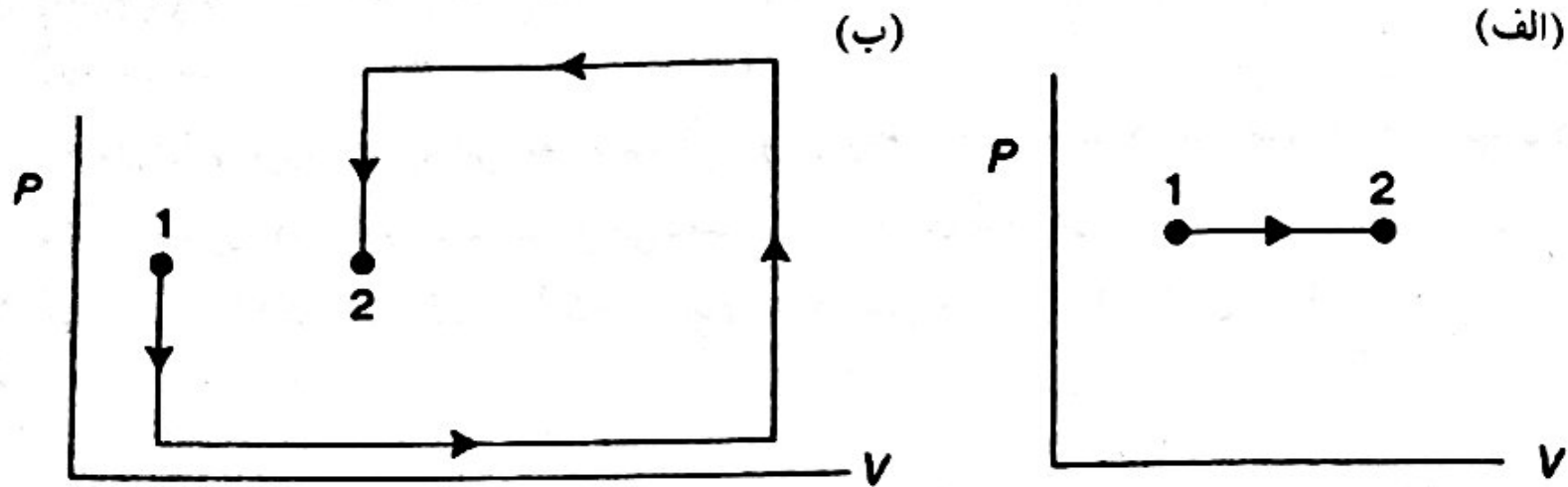
$$(P - P_1)/(V - V_1) = (P_2 - P_1)/(V_2 - V_1)$$

$$w = - \int_1^2 P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \{P_1 + [(P_2 - P_1)/(V_2 - V_1)](V - V_1)\} dV$$

$$= -P_1(V_2 - V_1) - [(P_2 - P_1)/(V_2 - V_1)]$$

$$[(1/2)V_2^2 - V_1V_2] - [(1/2)V_1^2 - V_1^2]$$

$$= -P_1(V_2 - V_1) + 1/2(P_1 - P_2)(V_2 - V_1) = \text{مانند قسمت (الف)}$$



۱۲-۲ با چشم‌پوشی از وابستگی گرمای ویژه به  $T$ ، گرمای منتقل شده به آب را مساوی گرمای منتقل شده از فلز قرار می‌دهیم. گرمای منتقل شده به  $H_2O$  برابر است با  $240 \text{ cal} = (2470 \text{ g})(1000 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C})(1070 \text{ } ^\circ\text{C})$ . بنابراین

$$240 \text{ cal} = (4570 \text{ g})c_{\text{فلز}}(7070 - 2070) ^\circ\text{C}$$

$$c_{\text{فلز}} = 0,107 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

- ۱۳-۲ (الف) صحیح (ب) صحیح (ج) غلط (د) صحیح (ه) غلط  
 ۱۴-۲ فقط (ج)  
 ۱۵-۲ (الف)

$$2200 \times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{day}} \frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \frac{1 \text{ day}}{24 \text{ hr}} \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} = 107 \text{ J/S} = 107 \text{ W}$$

(ب)

$$(7 \times 10^9)(107 \text{ J/s})(3600 \text{ s/hr})(24 \text{ hr/day})(365 \text{ days/yr}) = 2,4 \times 10^{14} \text{ J}$$

۱۶-۲ چون فرایند چرخه‌ای است،  $\Delta U = 0$ . در نتیجه  $q = -w = -338 \text{ J}$ .

۱۷-۲ (الف) انرژی جنبشی کپه‌ای که آبشار ۱۶۷ فوتی به دست می‌آورد به انرژی داخلی تبدیل می‌شود و آب را به میزان  $\Delta T$  گرم‌تر می‌کند. انرژی جنبشی کپه‌ای برابر با کاهش انرژی پتانسیل  $(mg\Delta h)$  است. می‌توان  $\Delta U$  برای افزایش دمای  $\Delta T$  را مساوی گرما  $q = mc_P\Delta T$  قرار داد که برای افزایش دما به میزان  $\Delta T$  مورد نیاز است، زیرا می‌توان از کار انبساط چشم‌پوشی کرد. بنابراین  $mg\Delta h = mc_P\Delta T$  و

$$\Delta T = \frac{g\Delta h}{c_P} = \frac{(9,80 \text{ m/s}^2)(167 \times 12 \times 2,54 \times 10^{-2} \text{ m})}{(1000 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C})(10^3 \text{ g/kg})} \frac{1 \text{ cal}}{4,184 \text{ J}} = 0,12 ^\circ\text{C}$$

(ب)

$$mg\Delta h = (2,55 \times 10^9 \text{ cm}^3)(1000 \text{ g/cm}^3)(1 \text{ kg}/10^3 \text{ g})(9,80 \text{ m/s}^2)(50,9 \text{ m}) \\ = 1,27 \times 10^9 \text{ J}$$

۱۸-۲ داریم  $\Delta U_1 + \Delta U_2 = q_1 + w_1 + q_2 + w_2 = q_1 + q_2 + w_2 = q_1 + q_2 = 0$  (چون دیواره صلب است) بنابراین  $q_2 = -q_1$

۱۹-۲ احتمال دارد این نمادها به این معنا باشد که  $q$  و  $w$  توابع حالت اند، که درست نیست. درست نیست بگوییم تغییری در گرمای سیستم رخ می دهد. فقط مقداری گرما در فرایند منتقل می شود.

۲۰-۲ آب را تا زیر  $25^\circ\text{C}$  سرد کنید و آنگاه با انجام کار دمایش را تا  $30^\circ\text{C}$  افزایش دهید.  
۲۱-۲

$$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}(125\text{ N/m})(0,100\text{ m})^2 = 0,625\text{ J} = 0,149\text{ cal}$$

$$\Delta U = (m_1c_1 + m_2c_2)\Delta T$$

$$\Delta T = \frac{0,149\text{ cal}}{(1,00\text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C})(112\text{ g}) + (20\text{ g})(0,30\text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C})}$$

$\Delta T = 0,00126^\circ\text{C}$  و دمای نهایی  $18,001^\circ\text{C}$  است.

۲۲-۲ (الف)

$$\begin{aligned} 0 &= dE_{\text{sys}} + dE_{\text{surr}} = dE_{\text{sys}} + dK_{\text{surr}} + dV_{\text{surr}} + dU_{\text{surr}} \\ &= dE_{\text{sys}} + dK_{\text{pist}} + mg\,dh + 0 \end{aligned}$$

$$dE_{\text{sys}} = -mg\,dh - dK_{\text{pist}}$$

(ب)  $dE_{\text{sys}} = dq + dw_{\text{irrev}} = 0 + dw_{\text{irrev}}$  بنابراین  $dE_{\text{sys}} = -mg\,dh - dK_{\text{pist}} = dw_{\text{irrev}}$

اما  $mg\,dh = (mg/A)A\,dh$  که  $A$  سطح مقطع پیستون است. چون  $mg/A = P_{\text{ext}}$  و  $A\,dh = dV$  داریم  $mg\,dh = P_{\text{ext}}dV$  و  $dE_{\text{sys}} = -P_{\text{ext}}dV - dK_{\text{pist}}$

۲۳-۲ از معادله (۲۳-۲) داریم

$$\begin{aligned} w_{\text{irrev}} &= -\int_1^2 P_{\text{ext}}dV - \Delta K_{\text{pist}} = -P_{\text{ext}} \int_1^2 dV - 0 \\ &= -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -(0,500\text{ bar})(4,00\text{ dm}^3) = -2,00\text{ dm}^3\text{ bar} \\ 1\text{ dm}^3 &= 1000\text{ cm}^3, \quad 1\text{ bar} = 750\text{ torr} = (750/760)\text{ atm} = 0,987\text{ atm} \end{aligned}$$

پس

$$w_{\text{irrev}} = -1974\text{ cm}^3\text{-atm} \times (8,314\text{ J}/82,06\text{ cm}^3\text{-atm}) = -200\text{ J}$$

- ۲۴-۲ (الف) صحیح (ب) غلط (ج) غلط
- ۲۵-۲ همه بجز نیرو، جرم و فشار
- ۲۶-۲ (الف) از معادله  $\Delta H = q_p$

(ب) زیرا این ذهنیت را پیش می آورد که گرما یک تابع حالت است.

۲۷-۲ خیر. برای مثال در یک فرایند چرخه‌ای،  $\Delta H$  صفر است. اما  $q$  لزوماً صفر نیست، زیرا  $q$  یک تابع حالت نیست.

۲۸-۲ برای کل سیستم  $\Delta H = q_p = 0$ . چون  $H$  مقداری است،

$$H = H_1 + H_2, \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = q_1 + q_2$$

زیرا  $\Delta H = 0$  و  $q_1 + q_2 = 0$ .

۲۹-۲ (الف) صحیح (ب) صحیح

۳۰-۲ (الف)

$$C_{P,m} = C_{P/n}, \quad C_P = nC_{P,m} = (586 \text{ g} / 161.04 \text{ g mol}^{-1})(94.4 \text{ J/mol-K}) \\ = 3.45 \text{ kJ/K}$$

(ب)

$$(10.0 \text{ carat})(0.2 \text{ g/carat}) = 2.00 \text{ g}$$

$$C_P = nC_{P,m} = (2.00 \text{ g} / 127.0 \text{ g mol}^{-1})(6.115 \text{ J/mol-K}) = 1.018 \text{ J/K}$$

$$c_P = C_P/m = (1.018 \text{ J/K}) / (2.00 \text{ g}) = 0.509 \text{ J/g-K}$$

۳۱-۲

$$\nu = V/m = (m/V)^{-1} = \rho^{-1} = (0.958 \text{ g/cm}^3)^{-1} = 1.044 \text{ cm}^3/\text{g}$$

۳۲-۲ (الف)  $U$  (ب)  $H$

۳۳-۲ برای  $H$  ثابت،  $\Delta T \approx \mu_{JT} \Delta P$  و  $\Delta T = \int \mu_{JT} dP$ ، بنابراین  $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$ .

$\Delta T \approx (0.2 \text{ }^\circ\text{C/bar})(-49 \text{ bar}) = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ . دمای نهایی تقریباً  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  است.

۳۴-۲ از معادله (۳۵-۱) داریم  $(\partial U_m / \partial V_m)_T = (\partial U_m / \partial P)_T (\partial P / \partial V_m)_T$ . با مشتق‌گیری جزئی از

$P = RT/V_m$  می‌رسیم به  $(\partial P / \partial V_m)_T = -RT/V_m^2 = -P^2/RT$ . در نتیجه

$$(\partial U_m / \partial V_m)_T = -(\partial U_m / \partial P)_T P^2 / RT$$

(الف)

$$(\partial U_m / \partial V_m)_T = (6.18 \text{ J/mol-atm})(1 \text{ atm})^2 / (82.06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(301 \text{ K})$$

$$= 2.46 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^3$$

(ب) با دوبرابر کردن فشار،  $(\partial U_m / \partial V_m)_T$  چهاربرابر می‌شود و نتیجه  $9.84 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^3$  است.

۳۵-۲ (الف) با استفاده از (۳۴-۱)، (۳۲-۱)، (۶۴-۲) و (۵۳-۲) داریم

$$-1 = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left( \frac{\partial P}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\mu_{JT} C_P}{(\partial H / \partial P)_T}$$

و (۶۵-۲) نتیجه می‌شود.

(ب) با مشتق‌گیری جزئی از  $H = U + PV$  و استفاده از (۶۳-۲)، (۳۵-۱)، (۴۴-۱) و (۶۵-۲) داریم

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

$$-C_P\mu_{JT} = C_V\mu_{JV}\kappa - PV\kappa + V$$

و نتیجه مطلوب به دست می‌آید.

۳۶-۲  $\mu_{JT} = (\partial T/\partial V)_U = -(\partial U/\partial V)_T/C_V$  شدتی است، زیرا بیانگر نسبت تغییرات دو

کمیت مقداری است.  $C_V$  مقداری است. بنابراین با دوبرابر کردن اندازه سیستم در  $T$  و  $P$  و ترکیب ثابت،

$C_V$  دوبرابر می‌شود اما  $(\partial U/\partial V)_T$  تغییر نمی‌کند، و در نتیجه  $\mu_{JT}$  را نصف می‌کند. به این ترتیب  $\mu_{JT}$

نه شدتی است و نه مقداری. زیرا به اندازه سیستم وابسته نبوده و برابر با مجموع  $\mu_{JT}$ های بخش‌های

سیستم نیست.

۳۷-۲ (الف) صحیح (ب) غلط (ج) غلط (د) صحیح (ه) صحیح

۳۸-۲ (الف) چون  $T$  ثابت است،  $\Delta U = 0$  و  $\Delta H = 0$  و  $H$  و  $U$  گاز کامل فقط به  $T$  وابستگی دارند.

$$w = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 V^{-1} dV = -nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$= -(2,00 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K})(300 \text{ K}) \ln(1500/500) = -5,48 \text{ kJ}$$

$$.q = -w = 5,48 \text{ kJ} \text{ بنابراین } \Delta U = q + w = 0$$

(ب) چون  $H$  و  $U$  توابع حالت‌اند،  $\Delta H$  و  $\Delta U$  هنوز صفرند. کار ( $w$ ) نیز صفر است.

۳۹-۲ (الف)

$$T_2 = T_1 = 300 \text{ K} \quad P_2 = nRT_2/V_2$$

$$= (1,00 \text{ mol})(82,06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(300 \text{ K})(49200 \text{ cm}^3)$$

$$= 0,500 \text{ atm}$$

(در راه حل دیگری از  $P_2V_2 = P_1V_1$  استفاده می‌کنیم.)

(ب)

$$\gamma = C_{P,m}/C_{V,m} = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = 2,5R/1,5R = 1,667$$

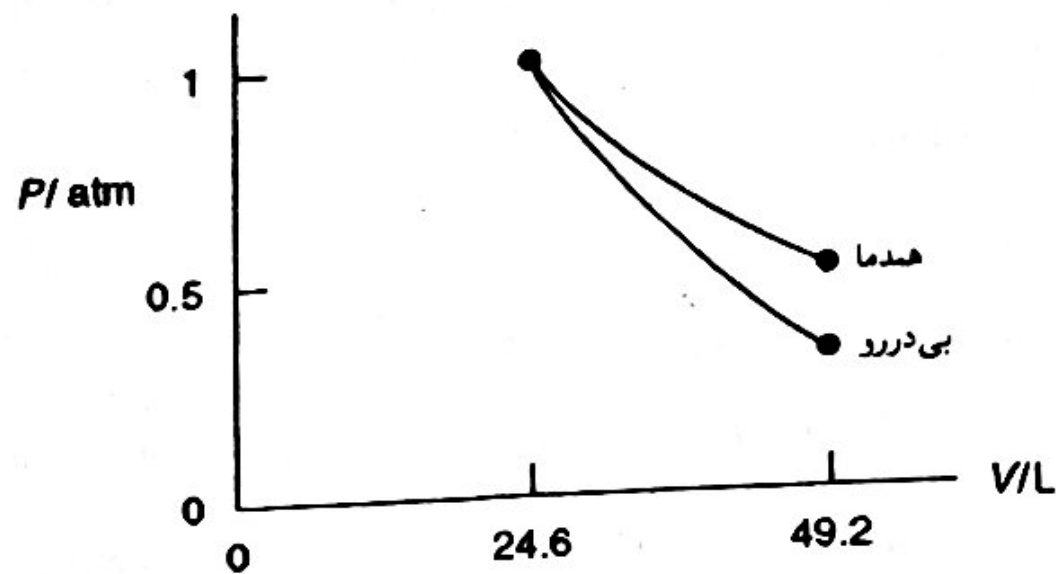
$$P_1 = nRT_1/V_1 = 1,00 \text{ atm}$$

در یک فرایند برگشت‌پذیر بی‌دررو که  $C_V$  ثابت است معادله (۷۷-۲) به  $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$  تبدیل می‌شود و

$$P_2 = (V_1/V_2)^\gamma P_1 = (24,6 \text{ L}/49,2 \text{ L})^{1,667} (1,00 \text{ atm}) = 0,315 \text{ atm}$$

$$T_2 = P_2V_2/nR = 189 \text{ K}$$

(ج)



۴۰-۲ (الف)  $q = 0$  چون فرایند بی دررو است.

$$C_{V,m} = C_{P,m} - R = 2,5R \quad T_1 = P_1 V_1 / nR = 160 \text{ K}$$

$$T_2 = T_1 (V_1 / V_2)^{R/C_{V,m}} = (160 \text{ K})(4,00)^{1/2} = 279 \text{ K}$$

$\Delta U = C_V \Delta T$  و  $dU = C_V dT$  چون  $C_V$  ثابت است. بنابراین

$$\Delta U = (0,400 \text{ mol}) 2,5(8,314 \text{ J/mol-K})(119 \text{ K}) = 98,9 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = w = 98,9 \text{ J} \quad \Delta H = C_P \Delta T = 1381/2 \text{ J}$$

(ب)  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$  داریم  $P_1 (nRT_1/P_1)^\gamma = P_2 (nRT_2/P_2)^\gamma$  که تبدیل می شود به

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

به این ترتیب  $(T_1/T_2)^\gamma = (P_2/P_1)^{1-\gamma}$  و  $P_2/P_1 = (T_1/T_2)^{\gamma/(1-\gamma)}$

$$\gamma = C_{P,m}/C_{V,m} = 2,5R/2,5R = 1,40$$

$$P_2/(1 \text{ atm}) = (298 \text{ K}/100 \text{ K})^{1,40/(-0,40)} = (2,98)^{-2,5} = 0,219$$

بنابراین

$$P_2 = 0,219 \text{ atm} = 2,22 \text{ kPa}$$

۴۱-۲ (الف)

$$n = 0,500 \text{ mol} \quad 0,800 \text{ bar} = 0,789 \text{ atm}$$

$$T_1 = P_1 V_1 / nR = 384,6 \text{ K} \quad T_2 = P_2 V_2 / nR = 769,2 \text{ K}$$

$$dU = C_V dT,$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{V,m} \Delta T = (0,500 \text{ mol})(1,5R)(384,6 \text{ K}) = 2,40 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = C_P \Delta T = (0,500 \text{ mol})(2,5R)(384,6 \text{ K}) = 4,00 \text{ kJ}$$

$$w = - \int_1^2 P dV = -P(V_2 - V_1) = -(0.789 \text{ atm})(2000 \text{ cm}^3)(8.314 \text{ J}/82.06 \text{ cm}^3\text{-atm})$$

$$= -1.60 \text{ kJ}$$

$$q = q_P = \Delta H = 4.00 \text{ kJ}$$

(ب) در  $V$  ثابت  $w = 0$

$$T_1 = P_1 V_1 / nR = 216.5 \text{ K}; T_2 = 324.8 \text{ K}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0.675 \text{ kJ} \quad \Delta H = C_P \Delta T = 1.13 \text{ kJ} \quad \Delta U = q + w = q$$

بنابراین  $q = 0.675 \text{ kJ}$

۴۲-۲ (الف) غلط (ب) صحیح (ج) غلط (د) غلط (ه) غلط (و) غلط

۴۳-۲ (الف) فرایند بی‌نهایت کوچک (ب) خاصیت ترمودینامیکی سیستم  
(ج) فرایند بی‌نهایت کوچک (د) فرایند بی‌نهایت کوچک  
(ه) خاصیت ترمودینامیکی سیستم (و) خاصیت ترمودینامیکی سیستم  
(ز) خاصیت ترمودینامیکی سیستم

$$C_{pr} = dq_{pr} / dT_{pr} \quad 44-2$$

(الف)  $dq_{pr} > 0$  و  $dT_{pr} = 0$  بنابراین  $C_{pr} = \infty$

(ب)  $-\infty$  چون  $dq_{pr} < 0$

(ج)  $dU = 0 = dq_{pr} + dw_{pr}$ ;  $dq_{pr} = -dw_{pr}$ ;  $dU = 0$  و  $dq_{pr} > 0$  و  $dw_{pr} < 0$ ;  $dT_{pr} = 0$  در نتیجه

$$C_{pr} = \infty$$

(د)  $dq_{pr} = 0$

۴۵-۲ (الف) برای ذوب بنزن گرما لازم است پس  $q > 0$ .  $\Delta H = q_p > 0$ . کار در فشار ثابت  $w = -P\Delta V$  است؛ چون بنزن هنگام ذوب منبسط می‌شود پس  $w < 0$ . تغییر حجم ناچیز است، بنابراین  $|w| \ll |q|$  و  $\Delta U = q + w \approx q$ ، از این رو  $\Delta U > 0$ .

(ب) مانند قسمت (الف) جز اینکه  $w > 0$  زیرا سیستم هنگام ذوب منقبض می‌شود.

(ج) در این فرایند بی‌دررو  $q = 0$ . برای انبساط منفی است. داریم  $\Delta U = q + w = w$ ، بنابراین

$\Delta U < 0$ .  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T$ . داریم  $dU = C_V dT$  که  $dU < 0$  و  $C_V > 0$ ؛ در نتیجه  $dT < 0$  و  $\Delta T < 0$  بنابراین  $\Delta H < 0$ .

(د) برای گاز کامل در  $T$  ثابت  $\Delta H = 0 = \Delta U$ . در انبساط منفی است.  $\Delta U = 0 = q + w$

پس  $q = -w$  و  $q$  مثبت است.

(ه)  $q = 0$ ،  $w = 0$ ،  $\Delta U = q + w = 0$ ،  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T = 0$

$\Delta T$  صفر است زیرا برای گاز کامل  $\mu = 0$ .



(و) در آزمایش ژول-تامسون  $\Delta H = 0$ . چون برای یک گاز کامل  $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H = 0$  پس  $T$  ثابت است. در نتیجه  $\Delta U = 0$  زیرا  $dU = C_V dT = 0$ . فرایند بی‌دررو است، بنابراین  $q = 0$ . به این ترتیب  $w = \Delta U - q = 0$ ؛ این نتیجه از معادله  $w = P_1 V_1 - P_2 V_2$  در متن کتاب نیز حاصل می‌شود، چون  $T_2 = T_1$ .

(ز) هنگام گرم کردن  $q > 0$ . از  $dq_p = C_p dT$  نتیجه می‌شود  $\Delta T > 0$ ، زیرا  $C_p > 0$ . از  $dU = C_V dT$  نتیجه می‌شود  $\Delta U > 0$  زیرا  $C_V > 0$ . از  $PV = nRT$  نتیجه می‌شود  $\Delta V > 0$ . در نتیجه  $w = -P\Delta V < 0$ .  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T > 0$ .

(ح)  $q < 0$  و  $\Delta T < 0$ . در نتیجه  $\Delta U < 0$ . چون  $w = 0$   $dw = -PdV = 0$ .  $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T < 0$ .

$$46-2 \text{ (الف)} \quad q = 0 \text{ (بی‌دررو)}, w = 0 \text{ (ثابت } V), \Delta U = q + w = 0$$

(ب)  $w = 0$  (ثابت  $V$ ). سوختن فرایندی گرمازا است که گرما را در فضای حمام آزاد می‌کند؛ در نتیجه  $q < 0$ .  $\Delta U = q + w < 0$ .

(ج)  $q = 0$  (چون بی‌دررو است)،  $w = 0$  (انبساط در خلا)،  $\Delta u = q + w = 0$ .

47-2 فرایند بی‌دررو است، بنابراین  $q = 0$ . از تغییر حجم چشم‌پوشی می‌شود، پس  $w \approx 0$ . در نتیجه  $\Delta U = q + w \approx 0$ .  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx 0 + V\Delta P$  زیرا  $V$  ثابت است. بنابراین

$$\Delta H \approx (18 \text{ cm}^3)(1.0 \text{ atm}) \frac{1.987 \text{ cal/mol-K}}{82.06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}} = 2.9 \text{ cal} = 16 \text{ J}$$

48-2 (الف)

$$dq_p = C_p dT; q_p = \int_1^2 C_p dT = \int_1^2 n(a + bT) dT = n[a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2)]$$

در نتیجه

$$q = (2.00 \text{ mol}) [(6.15 \text{ cal/mol-K})(100 \text{ K}) + \frac{1}{2}(0.00310 \text{ cal/mol-K}^2)(400^2 - 300^2) \text{ K}^2]$$

$$q = 1447 \text{ cal}$$

$$w = - \int_1^2 PdV = -P\Delta V = -nR\Delta T$$

$$= -(2.00 \text{ mol})(1.987 \text{ cal/mol-K})(100 \text{ K}) = -397 \text{ cal}$$

$$\Delta U = q + w = 1447 \text{ cal} - 397 \text{ cal} = 1050 \text{ cal}$$

$$\Delta H = q_p = 1447 \text{ cal}$$

(ب)  $dw = -PdV = 0$  و  $w = 0$ .  $\Delta U$  و  $\Delta H$  مانند قسمت (الف) به دست می‌آید، زیرا دماهای

اولیه و نهایی مانند قسمت (الف) بوده و  $U$  و  $H$  برای گاز کامل فقط توابعی از  $T$  هستند. در

$$\text{نتیجه } \Delta H = 1447 \text{ cal} \text{ و } \Delta U = 1050 \text{ cal}. \Delta U = q + w = q = 1050 \text{ cal}$$

۴۹-۲ (الف)

$$q = (222,6 \text{ J/g})(18,015 \text{ g}) = 6010 \text{ J}$$

$$w = - \int_1^2 P dV = -P \Delta V = -Pm(1/\rho_2 - 1/\rho_1)$$

$$= -(1 \text{ atm})(18,015 \text{ g})(1,000 \text{ cm}^3/\text{g} - 1,0905 \text{ cm}^3/\text{g}) \frac{101,325 \text{ J}}{101,325 \text{ cm}^3 \text{ atm}}$$

$$w = 0,165 \text{ J}; \quad \Delta U = q + w = 6010 \text{ J}; \quad \Delta H = q_p = 6010 \text{ J}$$

(ب)

$$q_p = \int_1^2 C_p dT = C_p \Delta T = (4,19 \text{ J/g} \cdot \text{C})(18,015 \text{ g})(100 \text{ C}) = 7,55 \text{ kJ}$$

$$w = -P \Delta V$$

$$= (1 \text{ atm})(18,015 \text{ g})(1,044 \text{ cm}^3/\text{g} - 1,000 \text{ cm}^3/\text{g}) \frac{101,325 \text{ J}}{101,325 \text{ cm}^3 \text{ atm}}$$

$$w = -0,80 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = 7,55 \text{ kJ} \quad \Delta H = q_p = 7,55 \text{ kJ}$$

(ج)

$$q = (18,015 \text{ g})(2256,7 \text{ J/g}) = 40654 \text{ J}$$

$$V_2 = \frac{(1 \text{ mol})(101,325 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol-K})(273,15 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 27,7 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = (18,015 \text{ g}) / (0,958 \text{ g/cm}^3) = 19 \text{ cm}^3 \quad \Delta V = 27,7 - 19 = 8,7 \text{ cm}^3$$

$$w = -P \Delta V = -(1 \text{ atm})(8,7 \text{ cm}^3) \frac{101,325 \text{ J}}{101,325 \text{ cm}^3 \text{ atm}} = -0,87 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = 40654 \text{ J} \quad \Delta H = q_p = 40654 \text{ J}$$

۵۰-۲ برای  $C_{v,m}$  مستقل از  $T$  داریم  $dU = C_v dT$  و  $\Delta U = C_v \Delta T = 1,5nR\Delta T$ ؛ همچنین  $dH = C_p dT$  و  $\Delta H = (C_v + nR)\Delta T = 2,5nR\Delta T$ .

(الف)  $\Delta T = 200 \text{ K}$  و با عددگذاری داریم  $\Delta U = 6240 \text{ J}$  و  $\Delta H = 10400 \text{ J}$ .

(ب) با استفاده از  $PV = nRT$  داریم  $T_1 = 243,7 \text{ K}$  و  $T_2 = 292,5 \text{ K}$ . بنابراین  $\Delta T = 48,8 \text{ K}$  و در نتیجه  $\Delta U = 1520 \text{ J}$  و  $\Delta H = 2450 \text{ J}$ .

(ج) چون  $\Delta T = 0$  داریم  $\Delta U = 0$  و  $\Delta H = 0$ .

۵۱-۲ خیر، زیرا  $q$  و  $w$  توابع حالت نیستند. مسئله ۵۰-۲ تغییر حالت هر فرایند را مشخص می‌کند اما مسیر هر فرایند را نشان نمی‌دهد.  $q$  و  $w$  به مسیر وابستگی دارند.

$$1 \text{ dm}^3 = (10^{-1} \text{ m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 = 10^{-3} (10^2 \text{ cm})^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

(الف)

$$w = -P\Delta V = -(1 \text{ atm})(20000 \text{ cm}^3) \frac{8.314 \text{ J/mol-K}}{82.06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}} = -2.026 \text{ kJ}$$

$$T_1 = P_1 V_1 / nR = 121.9 \text{ K} \quad T_2 = P_2 V_2 / nR = 243.7 \text{ K}$$

$$q_p = C_p \Delta T = (2.00 \text{ mol}) 2.5 (8.314 \text{ J/mol-K}) (121.8 \text{ K}) = 7.09 \text{ kJ} = q$$

$$\Delta U = q + w = 5.064 \text{ kJ} \quad \Delta H = q_p = 7.09 \text{ kJ}$$

(ب) چون  $w = 0$   $V$  ثابت است.  $q_v = C_v \Delta T$ . دما از  $243.7 \text{ K}$  به  $121.9 \text{ K}$  کاهش می‌یابد، بنابراین  $\Delta T = -121.8 \text{ K}$  و

$$q = (2.00 \text{ mol}) 2.5 (8.314 \text{ J/mol-K}) (-121.8 \text{ K}) = -5.065 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w = -5.065 \text{ kJ} \quad \Delta H = C_p \Delta T = -7.09 \text{ kJ}$$

(ج) چون  $T$  ثابت است،  $\Delta U = 0 = \Delta H$ .

$$w = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT dV/V = -nRT \ln(V_2/V_1) = 1.404 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 0 = q + w, \quad q = -w = -1.404 \text{ kJ}$$

برای چرخه  $\Delta U = 0 = \Delta H$ ،  $q = 7.90 \text{ kJ} - 5.065 \text{ kJ} - 1.404 \text{ kJ} = 0.62 \text{ kJ}$

$$w = -2.026 \text{ kJ} + 0 + 1.404 \text{ kJ} = -0.62 \text{ kJ}$$

روی نمودار  $P-V$ ، قسمت (الف) یک خط افقی و قسمت (ب) یک خط عمودی و قسمت (ج) یک هذلولی است.

۵۳-۲ (الف) جنبشی (ب) جنبشی (ج) جنبشی و پتانسیل (د) جنبشی و پتانسیل

۵۴-۲ در دمای پایین  $10 \text{ K}$ ، چگالی گاز در  $1 \text{ atm}$  نسبتاً زیاد، فاصله بین مولکولی متوسط نسبتاً کوتاه و اندازه برهم‌کنش‌های بین مولکولی بزرگ است. بر اثر این برهم‌کنش‌ها  $C_{p,m}$  از مقدار  $C_{p,m}$  گاز ایده‌آل تک‌اتمی منحرف می‌شود.

۵۵-۲ (الف)  $V_{\text{گاز}} = nRT/P = 24500 \text{ cm}^3$  حجم هر مکعب مفروضی عبارت است از

$$V_{\text{مکعب}} = (24500 \text{ cm}^3) / (6.02 \times 10^{23}) = 4.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$$

و طول لبه برابر است با

$$(4.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3)^{1/3} = 3.4 \times 10^{-7} \text{ cm} = 34 \text{ \AA}$$

(ب) فاصله بین مولکول‌هایی که به طور یکنواخت توزیع شده‌اند برابر است با فاصله بین مراکز مکعب که  $3/4 \times 10^{-2} \text{ cm}$  است.

(ج) در  $40 \text{ atm}$  و  $25^\circ \text{ C}$  و  $V_{\text{گاز}} = 610 \text{ cm}^3$ ،  $V_{\text{مکعب}} = 1/0 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$  و فاصله بین مرکزها  $10 \text{ \AA}$  است.

۵۶-۲ در  $300 \text{ K}$  و  $1 \text{ atm}$  سهم برهم‌کنش‌های بین مولکولی در  $C_P$  و  $C_V$  کوچک و قابل چشم‌پوشی است. در دمای اتاق،  $C_{V,\text{vib}}$  برای مولکول‌های دو اتمی که سنگین نباشند قابل چشم‌پوشی است. بنابراین فقط  $C_{V,\text{rot}}$  و  $C_{V,\text{tr}}$  را در نظر می‌گیریم

$$C_{V,m} = C_{V,\text{tr},m} = 3R/2; \quad C_{P,m} = C_{V,m} + R = 5R/2 \quad (\text{الف})$$

$$C_{V,m} = C_{V,\text{tr},m} + C_{V,\text{rot},m} = 3R/2 + R = 5R/2 \quad C_{P,m} = 7R/2 \quad (\text{ب})$$

۵۷-۲ می‌توان سهم برهم‌کنش‌های بین مولکولی در  $C_P$  مایع را با در نظر گرفتن  $C_{P,\text{liq}} - C_{P,\text{gas}}$  به دست آورد، زیرا برهم‌کنش‌های بین مولکولی در گاز کاملاً ناچیز است. بنابه شکل (۱۵-۲)  $C_{P,\text{liq}} - C_{P,\text{gas}}$  مثبت است. بنابراین  $C_{P,\text{intermol}} = (\partial U_{\text{intermol}}/\partial T)_P$  مثبت است و در فشار ثابت با افزایش دما  $U_{\text{intermol}}$  باید افزایش یابد. (از بخش ۱۱-۲ می‌دانیم که  $U_{\text{intermol}}$  منفی است. افزایش در  $U_{\text{intermol}}$  به معنای کمتر منفی شدن  $U_{\text{intermol}}$  بوده و با کاهش جذب شدن‌های بین مولکولی هنگام افزایش دما در ارتباط است.)

۵۸-۲ (الف) با استفاده از  $q = mc\Delta T$  و  $w = q$  زمان  $\times$  توان داریم

$$q = (27 \text{ lb})(454 \text{ g/lb})(1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ \text{C})(100^\circ \text{C}) = 12,3 \times 10^5 \text{ cal}$$

$$w = (746 \text{ J/s})(3600 \text{ s/hr})(2,5 \text{ hr}) = 67,1 \times 10^5 \text{ J}$$

$$12,3 \times 10^5 \text{ cal} = 67,1 \times 10^5 \text{ J}, \quad 1 \text{ cal} = 5,5 \text{ J}$$

(ب) با استفاده از  $V = mgh$  برای محاسبه کار مورد نیاز جهت بالا بردن وزنه یک پوندی به اندازه یک فوت داریم

$$1 \text{ ft-lb} = (454 \text{ g})(980 \text{ cm/s}^2)(12 \times 2,54 \text{ cm})(1 \text{ J}/10^7 \text{ ergs})$$

$$1 \text{ ft-lb} = 1,356 \text{ J}, \quad 772 \text{ ft-lb} = 1047 \text{ J}$$

$$q = (454 \text{ g})(1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ \text{C})(1^\circ \text{F}) \left( \frac{5}{9} \cdot ^\circ \text{C}/^\circ \text{F} \right) = 252 \text{ cal}$$

$$252 \text{ cal} = 1047 \text{ J}, \quad 1 \text{ cal} = 4,15 \text{ J}$$

۵۹-۲ (الف)  $T = 273,15^\circ + 1,8^\circ = 274,95 \text{ K}$  که چهار رقم بامعنی دارد. با محاسبه  $1/T$  تا ۴ رقم با معنی داریم  $1/T = 0,003637 \text{ K}^{-1}$

(ب) با چشم‌پوشی از ارقام بامعنی داریم

$$\log 4,83 = 0,68395,$$

$$\log 4,84 = 0,68485,$$

$$\log(4,83 \times 10^{20}) = \log 4,83 + \log 10^{20} = 20,68395,$$

$$\log(4,84 \times 10^{20}) = 20,68485.$$

اعداد ۴,۸۳ و ۴,۸۴ به اندازه یک واحد در رقم بامعنی سوم و لگاریتمشان به اندازه یک واحد در رقم بامعنی سوم بعد از اعشار تفاوت دارند. لگاریتم‌های  $4,83 \times 10^{20}$  و  $4,84 \times 10^{20}$  به اندازه یک واحد در رقم بامعنی سوم بعد از اعشار با هم تفاوت دارند. آن بخش از لگاریتم را که قبل از اعشار قرار دارد نباید منظور کنیم (زیرا این بخش از توان  $10$  حاصل می‌شود) و ارقام بامعنی لگاریتم بعد از اعشار باید با ارقام بامعنی عدد برابر باشد. بنابراین لگاریتم‌ها را باید به صورت  $20,684$ ،  $0,684$ ،  $20,685$ ،  $0,685$  بیان کرد.

(ج)

$$\begin{aligned} (210,6 \text{ K})^{-1} - (211,5 \text{ K})^{-1} &= 0,004748 \text{ K}^{-1} - 0,004728 \text{ K}^{-1} \\ &= 0,000020 \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

۶۰-۲ (الف) با حل (۱-۳۹) برای  $P$  داریم

$$P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$$

برای فرایند هم‌دمای برگشت‌پذیر داریم

$$\begin{aligned} w &= - \int_1^2 PdV = - \int_1^2 [nRT/(V - nb) - an^2/V^2] dV \\ &= -nRT \ln(V - nb) \Big|_1^2 - an^2/V \Big|_1^2 \\ &= nRT \ln[(V_1 - nb)/(V_2 - nb)] + an^2(1/V_1 - 1/V_2) \end{aligned}$$

به‌ازای  $a = 0 = b$  داریم  $w = nRT \ln(V_1/V_2)$  که همان (۲-۷۴) است.

(ب)

$$w = (0,500 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K})(300 \text{ K}) \ln N$$

$$\begin{aligned} &+ (1,35 \times 10^6 \text{ cm}^3\text{-atm/mol}^2)(0,500 \text{ mol})^2(8,314 \text{ J}/82,06 \text{ cm}^3\text{-atm}) \\ &\times [1/(400 \text{ cm}^3) - 1/(800 \text{ cm}^3)] \end{aligned}$$

$$N = [400 \text{ cm}^3 - (1/2 \text{ mol})(28,6 \text{ cm}^3/\text{mol})] / [800 \text{ cm}^3 - (1/2 \text{ mol})(28,6 \text{ cm}^3/\text{mol})]$$

$$w = -895,7 \text{ J} + 42,7 \text{ J} = -853 \text{ J}$$

$$w_{ideal} = nRT \ln(V_1/V_2) = 864,5 \text{ J}$$

(ب)  $5,000 \text{ J/K}$ ۶۱-۲ (الف)  $-8,000 \text{ K}$ 

۶۲-۲ ثابت  $PV =$  تنها در صورتی برقرار است که  $T$  ثابت باشد و  $T$  در انبساط بی درروی برگشت پذیر گاز کامل ثابت نیست.

۶۳-۲  $dq = C_p dT$  فقط در فرایند با فشار ثابت صدق می کند و  $P$  در انبساط هم دمای برگشت پذیر گاز کامل ثابت نیست.

۶۴-۲ دانشجوی اول به اشتباه از معادله فرایند بی درروی برگشت پذیر برای فرایندی که بی دررو اما برگشت ناپذیر است استفاده کرده است.

۶۵-۲  $dU = C_v dT$  و  $T = PV/nR$  و  $dT = (P/nR)dV$  چون  $dV > 0$  پس  $dT$  مثبت است. در نتیجه  $dU$  مثبت است و  $U$  افزایش می یابد.

۶۶-۲ (الف) شدتی:  $\text{kg/m}^2$  (ب) مقداری:  $\text{J}$  (ج) شدتی:  $\text{J/mol}$   
 (د) مقداری:  $\text{J/K}$  (ه) شدتی:  $\text{J/kg-K}$  (و) شدتی:  $\text{J/mol-K}$   
 (ز) شدتی:  $\text{Pa} = \text{N/m}^2$  (ح) شدتی:  $\text{kg/mol}$  (ط) شدتی:  $\text{K}$

۶۷-۲ اگر ابعاد هر کدام از کمیت های فیزیکی را در معادله وارد کنیم داریم

$$\frac{\text{انرژی}}{\text{دما}} - \frac{\text{انرژی}}{\text{دما}} = (\text{حجم})(\text{دما})^n \frac{(\text{فشار})^m}{(\text{دما})^m}$$

با برابر نهادن توان دما در دو طرف معادله داریم  $1 - m = 1 - 1$  و  $m = 2$ . همچنین  $n = 1$  چون بعد حاصل ضرب فشار  $\times$  حجم عبارت است از

$$\text{انرژی} = \text{طول} \times \text{نیرو} = \text{طول}^2 (\text{طول/نیرو})$$

۶۸-۲  $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = 1,13$ . در این شرایط گاز تقریباً ایده آل است. بنابراین  $C_{p,m} = C_{v,m} + R$  در نتیجه

$$\gamma = (C_{v,m} + R)/C_{v,m} = 1 + R/C_{v,m} = 1,13; \quad R/C_{v,m} = 0,13$$

$$C_{v,m} = R/0,13 = 64 \text{ J/mol-K}; \quad C_{p,m} = C_{v,m} + R = 72 \text{ J/mol-K}$$

۶۹-۲ (الف)  $\text{m}^2/\text{K}$ ; مقداری (ب)  $\text{K}^{-1}$ ; شدتی (ج)  $\text{m}^2/\text{mol-Pa}$ ; شدتی (د)  $\text{J/m}^2$ ; شدتی

۷۰-۲ (الف) خیر (ب) بله (ج) خیر (د) بله

۷۱-۲ (الف) غلط:  $\Delta H$  عبارت از تغییر در تابع حالت است.

(ب) غلط: در گاز کامل،  $C_v$  فقط تابعی از  $T$  است اما لازم نیست از  $T$  مستقل باشد.  
 (ج) غلط: سیستم باید بسته باشد.

(د) غلط: در فرایند هم دما،  $T$  باید در سراسر فرایند ثابت بماند.

(ه) غلط:  $\Delta U$  باید جایگزین  $U$  شود.

(و) غلط؛ در گاز کامل،  $U$  به  $T$  وابستگی دارد، اما در سیستم‌های دیگر چنین وضعیتی صدق نمی‌کند. تغییر فشار هم‌دما موجب تغییر فاصله بین مولکولی متوسط می‌شود و در نتیجه سهم برهم‌کنش‌های بین مولکولی در انرژی داخلی را تغییر می‌دهد.

(ز) غلط؛ به مثال اول بخش ۲-۸ مراجعه کنید.

(ح) صحیح

(ط) غلط؛ برای مثال،  $T$  در انبساط بی‌درروی برگشت‌پذیر گاز کامل کاهش می‌یابد.

(ی) غلط؛ باید کل مسیر فرایند مشخص شود.

(ک) غلط؛ برای مثال، انبساط گاز به طور بی‌دررو در خلأ می‌تواند با تغییر در  $T$  همراه باشد.

(ل) صحیح

(م) غلط؛ کار می‌تواند انجام شود.

(ن) غلط؛ وقتی گرما به درون سیستم یخ و آب مایع در حال تعادل جریان می‌یابد،  $T$  تا زمانی که یخ وجود دارد ثابت می‌ماند.

(س) غلط	(ع) صحیح	(ف) صحیح	(ص) غلط [(ط) را نگاه کنید.]
(ق) غلط	(ر) غلط	(ش) غلط	(ت) غلط

## فصل ۳

۱-۳ (الف) صحیح  
 ۲-۳ (الف) صحیح  
 (ب) صحیح  
 (ج) صحیح  
 (د) غلط

$$e_{rev} = 1 - T_C/T_H = 1 - (273K)/(1073K) = 0,746$$

(ب)

$$e_{rev} = -w_{max}/q_H, \quad -w_{max} = 0,746(1000J) = 746J$$

$$-q_{C,min} = 1000J - 746J = 254J$$

۳-۳

$$e_{rev} = 1 - T_C/T_H = 0,90 = 1 - (283K)/T_H, \quad T_H = 2830K$$

۴-۳

$$w = -2,50kJ \quad e = -w/q_H = 0,45 = 2,50kJ/q_H, \quad q_H = 5,56kJ$$

$$\Delta U = 0 = q + w = q_C + q_H + w = q_C + 5,56kJ - 2,50kJ, \quad q_C = -3,06kJ$$

۵-۳ (الف) چون چرخه کارنو یک فرایند چرخه‌ای است بنابه قانون اول داریم  $\Delta U = q + w = 0$  بنابراین  $0 = q_C + q_H + w$  [معادله (۱)] چون چرخه کارنو برگشت پذیر است داریم  $q_C/q_H = -T_C/T_H$  که می توان به صورت  $\Delta S = \oint dq_{rev}/T = 0 = q_C/T_C + q_H/T_H$  [معادله (۲)] نوشت. با استفاده از معادلات (۱) و (۲) داریم  $K_{rev} = q_C/w = -q_C/(q_C + q_H)$  اگر صورت و مخرج کسر را بر  $q_C$  تقسیم کنیم داریم

$$K_{rev} = -1/(1 + q_H/q_C) = -1/(1 - T_H/T_C) = T_C/(T_H - T_C)$$



همچنین

$$\varepsilon_{\text{rev}} = -q_H/w = q_H/(q_C + q_H) = 1/(q_C/q_H + 1) = 1/(-T_C/T_H + 1) = T_H/(T_H - T_C)$$

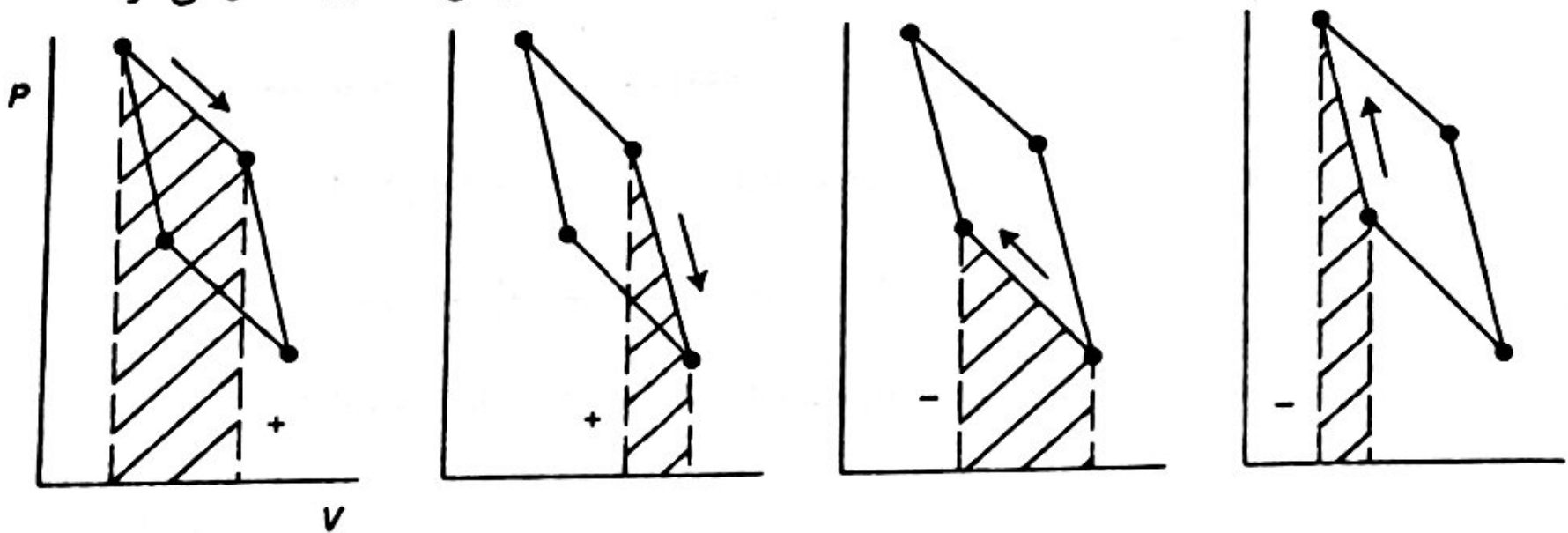
(ب) بنابه قسمت (الف)،  $\varepsilon_{\text{rev}} = 1/(1 - T_C/T_H)$ ؛ مخارج کسر از یک کمتر و از صفر بیشتر است، بنابراین  $\varepsilon_{\text{rev}} > 1$ .

(ج)

$$\varepsilon_{\text{rev}} = T_H/(T_H - T_C) = (293 \text{ K})/(20 \text{ K}) = 15 = |q_H|/w, |q_H| = 15w = 15 \text{ J}$$

(این نشان می‌دهد که چرا پمپ‌های گرمایی برای گرم کردن منازل در زمستان مورد توجه بسیارند.)

(د)  $K_{\text{rev}} = T_C/(T_H - T_C)$  که هنگامی که  $T_C$  به  $0 \text{ K}$  میل می‌کند تقریباً صفر می‌شود.



۶-۳ اگر با استفاده از علامت‌ها سطوح هاشور خورده را ترکیب کنیم، سطح محصور شده توسط منحنی چرخه را به دست می‌آوریم.

(د) صحیح	(ج) صحیح	(ب) صحیح	۷-۳ (الف) غلط
(ح) غلط	(ز) غلط	(و) غلط	(ا) صحیح
	(ک) صحیح	(ی) صحیح	(ط) غلط
			۸-۳ (الف)

$$\Delta S_{\text{vap}} = q/T = (1560 \text{ cal})/(87,3 \text{ K}) = 17,9 \text{ cal/K}$$

(ب)

$$(5,00 \text{ g})(1 \text{ mol}/39,95 \text{ g}) = 0,125 \text{ mol}$$

$$q = -(0,125 \text{ mol})(1560 \text{ cal/mol}) = -195 \text{ cal}$$

$$\Delta S = q/T = (-195 \text{ cal})/(87,3 \text{ K}) = -2,24 \text{ cal/K}$$

۹-۳

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T = \int_1^2 (C_P/T)dT = \int_1^2 n(a/T + b)dT \\ &= n[a \ln(T_2/T_1) - b(T_2 - T_1)] \end{aligned}$$

$$\Delta S = 2,00 \text{ mol} \left( 6,15 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \ln \frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}} + 0,00310 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}^2} 100 \text{ K} \right) = 4,16 \text{ cal/K}$$

بنابراین

۱۰-۳ برای ذوب یخ به آب مایع در  $0^\circ \text{C}$

$$\Delta S_a = q_{\text{rev}}/T = (18,015 \text{ g})(333,6 \text{ J/g})/(273,15 \text{ K}) = 22,00 \text{ J/K}$$

برای گرم کردن آب از  $0^\circ \text{C}$  به  $100^\circ \text{C}$  در  $1 \text{ atm}$

$$\Delta S_b = \int_1^2 C_P dT/T = C_P \ln(T_2/T_1) = (18,01 \text{ g})(4,19 \text{ J/g-K}) \ln(373,15/273,15) = 23,54 \text{ J/K}$$

برای تبخیر مایع به بخار در  $100^\circ \text{C}$  و  $1 \text{ atm}$

$$\Delta S_c = q_{\text{rev}}/T = (18,015 \text{ g})(2256,7 \text{ J/g})/373,15 = 108,95 \text{ J/K}$$

برای انبساط همدمای بخار (فرضاً ایده‌آل) از معادله (۳-۳۰) داریم

$$\Delta S_d = nR \ln(V_2/V_1) = (1,00 \text{ mol})(8,3145 \text{ J/mol-K}) \ln 2 = 5,76 \text{ J/K}$$

برای کل فرایند داریم

$$\Delta S = 22,00 \text{ J/K} + 23,54 \text{ J/K} + 108,95 \text{ J/K} + 5,76 \text{ J/K} = 160,25 \text{ J/K}$$

۱۱-۳ صفر، چون فرایند چرخه‌ای است.

۱۲-۳ برای گاز ایده‌آلی که در آن در همه دماها  $C_{V,m} = 1,5R$  باشد از معادله (۳-۳۰) داریم

$$\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) = nR[1,5 \ln(T_2/T_1) + \ln(V_2/V_1)]$$

(الف)

$$(2,50 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K})(1,5 \ln 1,5 + \ln 0,75) = 6,66 \text{ J/K}$$

(ب)

$$(2,50 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K})(1,5 \ln 1,2 + \ln 1,5) = 14,1 \text{ J/K}$$

(ج)

$$(2,50 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K})(0 + \ln 1,474) = 8,06 \text{ J/K}$$

۱۳-۳  $dq_{\text{rev}} = 0$  زیرا  $0$

۱۴-۳ از مسیر برگشت پذیر شکل ۷-۳ استفاده می‌کنیم. در مرحله اول

$$\Delta S_1 = C_P \ln (T_f/T_i) = (10 \text{ g})(1,01 \text{ cal/g-K}) \ln (273,1/263,1) = 0,377 \text{ cal/K}$$

$$= 1,58 \text{ J/K}$$

در مرحله دوم

$$\Delta S_2 = q_{\text{rev}}/T = -(232,6 \text{ J/g})(10 \text{ g})/(273,1 \text{ K}) = -12,2 \text{ J/K}$$

در مرحله سوم،

$$\Delta S_3 = C_P \ln (T_f/T_i) = (10 \text{ g})(0,50 \text{ cal/g-K}) \ln (263,1/273,1) = -0,187 \text{ cal/K}$$

$$= -0,78 \text{ J/K}$$

برای کل فرایند داریم

$$\Delta S = 1,58 \text{ J/K} - 12,2 \text{ J/K} - 0,78 \text{ J/K} = -11,4 \text{ J/K}$$

۱۵-۳ در مرحله ۲ → ۱ در شکل ۴-۳ (ب):  $q > 0$ ,  $w < 0$  و  $\Delta U = 0$  (زیرا  $U$  در گاز کامل فقط به  $T$  وابسته است)،  $\Delta S = q_H/T_H > 0$  در مرحله ۳ → ۲:  $q = 0$ ,  $w < 0$ ,  $\Delta U < 0$ ,  $\Delta S = 0$  (زیرا برگشت پذیر و بی دررو است). در مرحله ۴ → ۳:  $q < 0$ ,  $w > 0$ ,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta S = q_C/T_C < 0$ . در مرحله ۱ → ۴:  $q = 0$ ,  $w > 0$ ,  $\Delta U > 0$  و  $\Delta S = 0$ .

۱۶-۳ (الف)

$$m_1 c_1 |\Delta T_1| = m_2 c_2 |\Delta T_2|$$

$$(200 \text{ g})(0,313 \text{ cal/g-K})(120^\circ\text{C} - x) = (250 \text{ g})(1,00 \text{ cal/g-K})(x - 10^\circ\text{C})$$

$$x = 32,0^\circ\text{C}$$

(ب)  $\Delta S = C_P \ln (T_f/T_i)$  برای طلا عبارت است از

$$(0,313 \text{ cal/g-K})(200 \text{ g}) \ln (305,1/393,1) = -1,59 \text{ cal/K}$$

(ج)  $\Delta S$  برای آب عبارت است از

$$(1,00 \text{ cal/g-K})(250 \text{ g}) \ln (305,1/283,1) = 1,87 \text{ cal/K}$$

(د)

$$-1,59 \text{ cal/K} + 1,87 \text{ cal/K} = 0,28 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S = n_a R \ln [(n_a + n_b)/n_a] + n_b R \ln [(n_a + n_b)/n_b]$$

$$n_a = 2,50 \text{ mol}, \quad n_b = 0,3125 \text{ mol}$$

$$\Delta S = (8,314 \text{ J/mol-K}) [2,50 \ln(2,81/2,50) + 0,3125 \ln(2,81/0,3125)]$$

$$= 8,14 \text{ J/K}$$

۱۸-۳  $\Delta S$  جداسازی همان  $\Delta S$  معادله (۳-۳) اما با علامت منفی است. بنابراین

$$\Delta S = n_a R \ln x_a + n_b R \ln x_b = (n_a + n_b) R (x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$$

و داریم

$$n_a + n_b = \frac{0,00100 \text{ g}}{(18,998 + 35,453) \text{ g/mol}} = 1,837 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Delta S = (1,837 \times 10^{-5} \text{ mol})(1,987 \text{ cal/mol-K})(0,758 \ln 0,758 + 0,242 \ln 0,242)$$

$$= -2,02 \times 10^{-5} \text{ cal/K} = -8,45 \times 10^{-5} \text{ J/K}$$

یادآوری: پیش از آنکه تلاش جدی برای حل مسئله کرده باشید به راه حل نگاه نکنید.

۱۹-۳ اگر بخواهیم تغییر حالت به طور برگشت پذیر انجام شود زیرسیستم در دمای  $T_2$  را در تماس با چشمه گرمایی ای قرار می دهیم که دمایش به اندازه بی نهایت کوچکی کمتر از  $T_2$  است و منتظر می مانیم تا گرما ( $dq$ ) وارد چشمه شود. سپس چشمه را از زیر سیستم جدا کرده و زیرسیستم در دمای  $T_1$  را در تماس با چشمه گرمایی ای قرار می دهیم که دمایش به اندازه بی نهایت کوچکی بیشتر از  $T_1$  است و منتظر می مانیم تا گرما ( $dq$ ) وارد زیرسیستم در دمای  $T_1$  شود. از آنجا که این دو فرایند جریان گرما برگشت پذیرند می توانیم با استفاده از  $dS = dq_{rev}/T$  تغییر آنتروپی سیستم را به صورت  $dS = dq/T_1 - dq/T_2$  بنویسیم. (تغییرات آنتروپی چشمه ها ربطی به  $dS$  سیستم ندارد.)

- ۲۰-۳ (الف) غلط (ب) غلط (ج) صحیح (د) صحیح (ه) صحیح (و) غلط (ز) صحیح (ح) غلط

۲۱-۳ با استفاده از  $dS = dq_{rev}/T$  علامت های  $\Delta S$  به صورت زیر است

- (الف)  $dq_{rev} > 0$  پس  $\Delta S > 0$   
 (ب)  $dq_{rev} > 0$  پس  $\Delta S > 0$   
 (ج)  $dq_{rev} = 0$  پس  $\Delta S = 0$   
 (د)  $dq_{rev} > 0$  پس  $\Delta S > 0$

(ه) این فرایندی برگشت ناپذیر در یک سیستم منزوی است، بنابراین  $\Delta S > 0$

(و) این یک فرایند بی درروی برگشت ناپذیر است، بنابراین  $\Delta S > 0$ . این نتیجه از معادله (۳-۳) با  $dT = 0$  و  $V_2 > V_1$  نیز مشهود است.

- (ز)  $dq_{rev} > 0$  پس  $\Delta S > 0$   
 (ح)  $dq_{rev} < 0$  پس  $\Delta S < 0$

(ط) این یک فرایند برگشت ناپذیر در یک سیستم منزوی است، بنابراین  $\Delta S > 0$

(ی) این یک فرایند برگشت ناپذیر در یک سیستم منزوی است، بنابراین  $\Delta S > 0$

$\Delta S_{univ}$  در یک فرایند برگشت پذیر صفر و در یک فرایند برگشت ناپذیر مثبت است: در نتیجه مقادیر  $\Delta S_{univ}$  به شرح زیر است:

- (الف) • (ب) • (ج) • (د) • (ه) مثبت  
(و) مثبت • (ز) • (ح) • (ط) مثبت • (ی) مثبت

۲۲-۳ (الف)  $q_C/T_C$ ،  $q_H/T_H$ ،  $q_C/T_C$ ،  $q_H/T_H$ ،  $q_C/T_C$ ،  $q_H/T_H$ ،  $q_C/T_C$ ،  $q_H/T_H$  (ب) زیرا هر مرحله برگشت پذیر است.

۲۳-۳ فرض کنید  $dS = dq_{rev}/T$  مشتق یک تابع حالت است طوری که برای هر فرایندی  $\Delta S_{univ} \geq 0$  باشد. فرض کنید دستگاه ضد کلازیوس وجود داشته باشد. این دستگاه گرمای مثبت را از چشمه سرد استخراج کرده و همان مقدار گرما به چشمه گرم می دهد، بدون آنکه اثر دیگری در کار باشد. در چنین دستگاهی برای یک چرخه داریم  $\Delta S_{چشمه گرم} = q/T_H$ ،  $\Delta S_{چشمه سرد} = -q/T_C$  و  $\Delta S_{دستگاه} = 0$  (چون فرایند چرخه ای است). داریم

$$\Delta S_{univ} = q/T_H - q/T_C = q(T_C - T_H)/T_C T_H < 0$$

که این فرض را که  $\Delta S_{univ} \geq 0$  نقض می کند. در نتیجه دستگاه ضد کلازیوس نمی تواند وجود داشته باشد. این مورد اثبات را کامل می کند.

۲۴-۳  $-q_C/q_H = \tau_C^{1/2}/\tau_H^{1/2}$  و  $\tau_C/\tau_H = q_C^2/q_H^2$  بنابراین  $\tau/200,000 M = q^2/q_{tr}^2$  اما

$$|q|/|q_{tr}| = T/(273,16 K)$$

در نتیجه دمای ملوین ( $\tau$ ) به صورت زیر است:

$$\tau/200,000 M = T^2/(273,16 K)^2$$

(الف) برای نقطه تبخیر  $T = 273,13 K$  و داریم  $\tau = 273,2 M$

(ب) برای نقطه یخ بستن  $T = 273,15 K$  و  $\tau = 199,99 M$

۲۵-۳  $e_{rev} = 1 + q_C/q_H$  و  $g = 1 - e_{rev} = -q_C/q_H$  داریم

$$g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_{2B} = q_1/q_{2A} \quad \text{و} \quad g(\tau_2, \tau_1) = -q_{2A}/q_2$$

$$\text{بنابراین} \quad g(\tau_2, \tau_1)g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_2$$

۲۶-۳ (الف) با جایگذاری  $x = 3$  احتمال برای  $x \geq 3$  برابر است با  $0,002736$ ، در نتیجه

$$1 - 0,002736 = 0,9973$$

احتمال مشاهدات در فاصله  $\pm 3$  برابر انحراف معیار از میانگین است.

(ب) با جایگذاری  $x = 10^6$  احتمال مطلوب به صورت  $P = 8 \times 10^{-7} \times e^{-0,5 \times 10^{12}}$  به دست

می آید. اگر  $e^z = 10^y$  با گرفتن لگاریتم داریم  $z \log e = y$  در نتیجه

$$y = -0,5 \times 10^{12} \times 0,434 = -2,2 \times 10^{11}$$

و داریم

$$P = 8 \times 10^{-7} \times 10^{-2,2 \times 10^{11}} \approx 10^{-2,2 \times 10^{11}}$$

۲۷-۳ (الف) در احتمال مشاهده انحرافی بزرگتر از  $10^6 (P)$  انحراف معیار در یک مشاهده  $10^{-2 \times 10^{11}}$  است. احتمال مشاهده نکردن چنین انحرافی در  $n$  آزمایش  $(1 - 10^{-2 \times 10^{11}})^n$  است. برای آن  $0,5 = (1 - 10^{-2 \times 10^{11}})^n$  احتمال مشاهده نکردن چنین انحرافی  $0,5$  و احتمال مشاهده کردن آن  $0,5$  است. داریم  $\ln 0,5 = n \ln (1 - 10^{-2 \times 10^{11}}) \approx -n \times 10^{-2 \times 10^{11}}$  که از معادله (۳۶-۸) استفاده شده است. ما عدد  $n = 0,7 \times 10^{2 \times 10^{11}}$  را به دست می آوریم. یک سال معادل  $3 \times 10^7$  ثانیه است، در نتیجه اگر آهنگ اندازه گیری ها برابر با یک آزمایش در هر ثانیه باشد برای رسیدن به احتمال  $50\%$  مدت  $(3 \times 10^7) / (0,7 \times 10^{2 \times 10^{11}})$  سال طول می کشد.

(ب) می خواهیم  $1 - (1 - P)^n \geq 0,99$  باشد. چون  $P = \frac{1}{2^n}$  می خواهیم  $1/2^n \geq 0,01$  یا  $2^n \geq 100$ . مقدار مینیم  $n$  برابر است با  $7$ .

۲۸-۳ (الف)  $q$  تابع حالت نیست.(ب)  $T$ ، زیرا موارد دیگر به فرایندها مربوط می شوند.(ج)  $V$ ، زیرا موارد دیگر، بعد انرژی دارند.(د)  $V$ ، زیرا موارد دیگر خاصیت های شدتی اند.(ه)  $dV$  تنها کمیت بسیار کوچک است.(و)  $\Delta H$  تنها موردی است که به یک فرایند مربوط می شود.

۲۹-۳ در یک دقیقه از عملیات  $J = (10000 \times 10^6 \text{ J/s})(60 \text{ s}) = 6 \times 10^{10} \text{ J}$  پس در یک دقیقه  $q_H = (6 \times 10^{10} \text{ J}) / 0,40 = 15 \times 10^{10} \text{ J}$  و  $e = 0,40 = |w| / q_H$  از این رو به ازای هر دقیقه  $q_C = 15 \times 10^{10} \text{ J} - 6 \times 10^{10} \text{ J} = 9 \times 10^{10} \text{ J}$  با استفاده از  $q = mc_p \Delta T$  داریم  $m = (9 \times 10^{10} \text{ J}) / (4,184 \text{ J/g-K})(10 \text{ K}) = 2 \times 10^9 \text{ g}$  چگالی آب  $1 \text{ g/cm}^3$  است بنابراین در هر دقیقه معادل  $2 \times 10^9 \text{ cm}^3$  یا  $2$  میلیون لیتر استفاده می شود.

۳۰-۳ (الف)  $q$  را نمی توان محاسبه کرد زیرا  $q$  به مسیر بستگی دارد و مسیر مشخص نشده است.(ب) کمیت وابسته به مسیر  $w$  را نمی توان محاسبه کرد.

(ج)

$$dU = C_V dT = nC_{V,m} dT$$

$$\Delta U = \int_1^2 nC_{V,m} dT = \int_1^2 n(a + bT) dT$$

$$= na(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} nb(T_2^2 - T_1^2)$$

$$= (4,00 \text{ mol})(25,0 \text{ J/mol-K})(500 - 300) \text{ K}$$

$$+ \frac{1}{2}(4,00 \text{ mol})(0,0300 \text{ J/mol-K}^2)(500^2 - 300^2) \text{ K}^2 = 29,6 \text{ kJ}$$

(د)

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T \\ &= 29600 \text{ J} + (4,00 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K})(200 \text{ K}) = 36,3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(ه) از (۳-۳۰) داریم  $\Delta S = \int_1^2 (C_V/T)dT + nR \ln(V_2/V_1)$  اما

$$\begin{aligned}C_V/T &= nC_{V,m}/T = n(a/T + b), \quad \Delta S = n \int_1^2 (a/T + b)dT + nR \ln(V_2/V_1) \\ &= na \ln(T_2/T_1) + nb(T_2 - T_1) + nR \ln[(nRT_2/P_2)/(nRT_1/P_1)] \\ &= (4,00 \text{ mol})(25,0 \text{ J/mol-K}) \ln(500/300) \\ &\quad + (4,00 \text{ mol})(0,0300 \text{ J/mol-K}^2)(500 - 300) \text{ K} \\ &\quad + (4,00 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K}) \ln[(500 \text{ K})(2,00 \text{ atm})/(300 \text{ K})(3,00 \text{ atm})] \\ &= 78,6 \text{ J/K}\end{aligned}$$

۳۱-۳ (الف) برگشت پذیر (ب) برگشت ناپذیر (ج) برگشت ناپذیر (د) برگشت ناپذیر  
(ه) برگشت ناپذیر (و) برگشت ناپذیر (ز) برگشت پذیر

۳۲-۳ (الف) چون  $U$  و  $S$  مقداری اند،  $U$  و  $S$  ده گرم بیشتر است.  
(ب) بخار؛ بخار (ج) بنزن  $40^\circ \text{C}$ ؛ بنزن  $40^\circ \text{C}$

(د) اگر سیستم در دماهای  $300 \text{ K}$  و  $310 \text{ K}$  به طور بی دررو محصور شود خودبه خود به سمت حالت در  $305 \text{ K}$  خواهد رفت. چون  $S$  در فرایند بی دررو خودبه خود افزایش می یابد  $S$  سیستم در  $305 \text{ K}$  بیشتر است. چون  $q = 0$  و در این فرایند می توان از  $w$  صرف نظر کرد،  $U$  برای هر دو سیستم یکسان است.

(ه) هیچ کدام؛ گاز در  $1 \text{ atm}$ 

$$۳۳-۳ \quad PdV + VdP = d(PV), \quad VdV = d(\frac{1}{2}V^2), \quad dq_{rev}/T = dS, \quad dq_P = dH \quad \text{و}$$

$$dw_{rev}/P = -dV$$

پس  $b, c, d, f, h$  و  $j = 0$ ۳۴-۳ (الف)  $U/T, k, C_P$  (ب)  $R, C_{P,m}$ 

۳۵-۳ قانون دوم ترمودینامیک «هیچ وقت» نقض نمی شود.

۳۶-۳ خیر. (نمونه آزمایشی بر این اساس ساخته شده است. برای اطلاعات بیشتر درباره OTEC در اینترنت جستجو کنید.)

۳۷-۳ فرض کنید بتوانیم چشمه ای را در  $T_C = 0$  آماده کرده و دمای موتور را تا صفر مطلق کاهش دهیم. در این وضعیت  $e_{rev}$  مساوی ۱ خواهد بود. چرخه کارنو گرمای  $q_H$  را کاملاً به کار تبدیل خواهد کرد. اما در

این حالت بیان کلونین-پلانک از قانون دوم نقض خواهد شد. در نتیجه نمی‌توانیم به صفر مطلق برسیم.  
(به بخش ۱۱-۵ در فصول بعد نگاه کنید).

$$\Delta H = q_P = 0 \quad \text{(الف) ۳۸-۳}$$

(ب) فرض کنید حالت نهایی محتوی یخ در  $0^\circ\text{C}$  بدون حضور مایع باشد. مسیر فرضی دستیابی به این حالت عبارت از گرم کردن مایع زیر سرد از  $0^\circ\text{C}$  تا  $10^\circ\text{C}$  و سپس منجمد کردن کل مایع در  $0^\circ\text{C}$  است.  
 $\Delta H$  گرم کردن مایع عبارت است از  $418\text{ J} = 100\text{ cal} = (100\text{ cal/g-K})(10\text{ g})(10\text{ K})$   
 $\Delta H$  و منجمد کردن کل مایع برابر است با  $-3336\text{ J} = -(333.6\text{ J/g})(10\text{ g})$ .  
 اگر برابر است با  $-2918\text{ J}$  که صفر نیست. در نتیجه حالت تعادل یخ در  $0^\circ\text{C}$  نیست. اگر حالت تعادل عبارت از تمام یخ زیر  $0^\circ\text{C}$  بود،  $\Delta H$  از  $-2918\text{ J}$  هم منفی‌تر می‌شد، و در نتیجه این حالت، حالت تعادل نیست. بنابراین حالت تعادل باید محتوی یخ و آب مایع در تعادل در  $0^\circ\text{C}$  باشد. برای ارضای شرط  $\Delta H = 0$  جرم یخ تولید شده ( $m_{\text{ice}}$ ) باید در رابطه  $m_{\text{ice}} = 1/25\text{ g}$  و  $-(333.6\text{ J/g})m_{\text{ice}} = -418\text{ J}$  صدق کند. جرم مایع باقیمانده برابر است با  $10\text{ g} - 1/25\text{ g} = 9.975\text{ g}$ .

(ج) مسیر برگشت‌پذیر فرایند به شرح زیر است

$$m_{\text{ice}} + m_{\text{liq}}(0^\circ\text{C}) \xrightarrow{b} \text{مایع در } 0^\circ\text{C} \xrightarrow{a} \text{مایع در } -10^\circ\text{C}$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = (10\text{ g})(4.184\text{ J/g-K}) \ln(273/263)$$

$$- (333.6\text{ J/g})(1/25\text{ g})/(273\text{ K}) = 1.56\text{ J/K} - 1.53\text{ J/K} = 0.03\text{ J/K}$$

که از (۲۸-۳) و (۲۵-۳) استفاده شده است.

$$\text{J (ج)} \quad \text{J/mol-K (ب)} \quad \text{J/K (الف) ۳۹-۳}$$

$$\text{kg/mol (و)} \quad \text{واحد ندارد. (ه)} \quad \text{Pa=N/m}^2 \text{ (د)}$$

$$\text{غلط (الف) ۴۰-۳} \quad \text{غلط (ب)} \quad \text{صحیح (ج)} \quad \text{غلط (د)} \quad \text{صحیح (ه)}$$

۴۱-۳ (الف) غلط (برای مثال این احتمال هست که دمای گاز غیرایده‌آلی که در خلأ منبسط می‌شود تغییر کند-آزمایش ژول).

(ب) صحیح

(ج) غلط؛  $S$  در فرایند برگشت‌ناپذیر در سیستم منزوی افزایش می‌یابد.

(د) غلط؛ برای مثال، چرخه کارنو برگشت‌پذیر است و در آن  $\Delta V = 0$  و  $w \neq 0$ .

(ه) صحیح؛ زیرا  $S$  یک تابع حالت است.

(و) غلط؛ یا به عبارتی در انبساط (برگشت‌ناپذیر) بی‌درروی گاز ایده‌آل در خلأ،  $\Delta S \neq 0$ .

(ز) غلط (مگر اینکه  $T$  و  $P$  ثابت باشند).

(ح) غلط (مثال نقض، ذوب شدن یخ در  $0^\circ\text{C}$  است).



- (ط) غلط (باید برگشت پذیری و فشار ثابت وجود داشته باشد).  
 (ی) غلط (مثال نقض، ذوب شدن یخ در  $0^\circ\text{C}$  است).  
 (ک) غلط (فقط سیستم باید به حالت اولیه برگردد).

## مسائل مروری

- ۱-۳م (الف) ذوب شدن یخ در  $0^\circ$  و  $1\text{ atm}$ . انبساط همدمای برگشت پذیر گاز ایده آل.  
 (ب) انبساط بی درروی برگشت پذیر گاز ایده آل. سوختن یک هیدروکربن در محفظه‌ای که بی دررو و محصور است.  
 (ج) ذوب شدن یخ در  $0^\circ$  و  $1\text{ atm}$ . برهم کنش شیمیایی گرمازا در یک محلول که به صورت هم‌دما انجام شود.  
 (د) محال است.  
 (ه) انبساط بی درروی گاز ایده آل در خلأ. مخلوط کردن بی درروی گازهای ایده آل در دما و فشار ثابت.  
 (و) چرخه کارنو. فرایند شکل ۲-۱۰.  
 ۲-۳م (الف) گرمای ذوب یخ. چگالی یخ و آب در  $0^\circ\text{C}$  و  $1\text{ atm}$ . (سهم  $w$  قابل چشم پوشی است).  
 (ب) گرمای ذوب Na در نقطه ذوب نرمال (nmp) و  $T_{nmp}$ .  
 (ج)  $C_P$  یا  $C_V$  به عنوان تابعی از  $T$ .  
 (د)  $C_P$  یا  $C_V$  به عنوان تابعی از  $T$ .  
 (ه)  $C_P$  به عنوان تابعی از  $T$  و چگالی‌ها در  $20^\circ\text{C}$  و  $50^\circ\text{C}$  (سهم  $w$  قابل چشم پوشی است).

۳-۳م

$$\rho = PM/RT, \quad M = \rho RT/P$$

$$M = \frac{6,39\text{ g}}{2450\text{ cm}^3} \frac{(82,06\text{ cm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(283\text{ K})}{(0,888\text{ bar})(750\text{ torr}/1\text{ bar})(1\text{ atm}/760\text{ torr})} = 49,1\text{ g/mol}$$

- ۴-۳م (الف) غلط (این  $\Delta S_{\text{univ}}$  است که نمی‌تواند منفی باشد).  
 (ب) غلط (برای اینکه این شرط صدق کند  $P$  باید ثابت باشد).  
 (ج) غلط ( $\Delta U$  صفر است. با افزودن کار مربوط به تغییر حجم به  $q$ ،  $\Delta U$  صفر می‌شود).  
 (د) صحیح  
 (ه) صحیح  
 (و) غلط؛ برای مثال، هنگامی که گاز ایده آل به صورت بی دررو و برگشت پذیر منبسط می‌شود، کاری که گاز انجام می‌دهد موجب کاهش  $U$  و در نتیجه  $T$  می‌شود.  
 (ز) غلط؛ برای مثال، ذوب شدن برگشت پذیر یخ در  $0^\circ\text{C}$  و  $1\text{ atm}$  هم‌دماست اما بی دررو نیست.

(ح) صحیح

(ط) غلط؛ زیرا  $q$  یک تابع حالت نیست. برای مثال  $q$  در چرخه کارنو صفر نیست.(ی) غلط؛ برای مثال  $S$  در انبساط برگشتناپذیر بی درروی گاز ایده آل در خلا افزایش می یابد. $K^{-1}$  (د) $J/mol-K$  (ج) $kg/m^2$  (ب) $kg$  (الف) ۵-۳م $J/K$  (ح) $Pa=N/m^2$  (ز) $kg/mol$  (و) $J/m^2$  (ا)

۶-۳م مسئله تغییر حالت رخ داده را مشخص کرده اما مسیر فرایند را مشخص نکرده است. بنابراین،  $q$  و  $w$  را نمی توان پیدا کرد زیرا تابع حالت نیستند. زیرا  $C_V$  ثابت است.

$$\Delta U = C_V \Delta T = (2,50 \text{ mol})(1,5)(8,314 \text{ J/mol-K})(35 \text{ K}) = 1,09 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T = 1,09 \text{ kJ} + 0,73 \text{ kJ} = 1,82 \text{ kJ}$$

(یا می توان  $\Delta H$  را از  $C_{P,m}$  پیدا کرد که برابر است با  $C_{V,m} + R$ ) با استفاده از (۳-۲) داریم:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) = C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(P_1 T_2 / P_2 T_1) \\ &= (2,50 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol-K}) \left\{ 1,5 \ln(323,1/298,1) \right. \\ &\quad \left. + \ln[(1,00 \cdot 323,1)/(2,00 \cdot 298,1)] \right\} \\ &= -8,64 \text{ J/K} \end{aligned}$$

۷-۳م کمیت های ذوب یخ در  $0^\circ \text{C}$  (فرایند ۱) و گرم کردن آب تا  $50^\circ \text{C}$  (فرایند ۲) را با هم جمع می کنیم. داریم

$$q_1 = (2,00 \text{ mol})(18,01 \text{ g/mol})(333,6 \text{ J/g}) = 12,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_1 = q_1 = 12,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1 = (12,0 \text{ kJ})/(273,15 \text{ K}) = 44,0 \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned} w_1 &= -P\Delta V_1 = -(1 \text{ atm}) \left[ (36,0 \text{ g})/(1,000 \text{ g/cm}^3) - (36,0 \text{ g})/(0,917 \text{ g/cm}^3) \right] \\ &= 2,3 \text{ cm}^3 \text{ atm} \times (8,314 \text{ J}/82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 0,23 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_1 = q_1 + w_1 = 12,0 \text{ kJ}$$

$$C_P = (2,00 \text{ mol})(18,01 \text{ g/mol})(4,19 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}) = 151 \text{ J/K}$$

$$q_2 = \Delta H_2 = (151 \text{ J/K})(50^\circ \text{C}) = 7,55 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_2 = \int_1^2 (C_P/T) dT = (151 \text{ J/K}) \ln(323,1/273,1) = 25,4 \text{ J/K}$$

در هندبوک چگالی آب در  $50^\circ\text{C}$  و  $1\text{ atm}$  برابر است با  $0,988\text{ g/cm}^3$  و

$$w_r = -P\Delta V_r = -(1\text{ atm})(26,0\text{ g})[(0,988\text{ g/cm}^3)^{-1} - (1,000\text{ g/cm}^3)^{-1}]$$

$$= -0,44\text{ cm}^3\text{ atm} \times (8,314\text{ J/}82,06\text{ cm}^3\text{ atm}) = -0,44\text{ J}$$

$$\Delta U_r = q_r + w_r = 7,55\text{ kJ} \quad q = q_1 + q_r = 19,5\text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_r = 19,5\text{ kJ} \quad \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_r = 19,5\text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_r = 69,4\text{ J/K}$$

م ۳-۸ به استخراج معادله (۲-۷۴) در کتاب نگاه کنید.

م ۳-۹ ص ۱۱۸ جلد اول کتاب را ببینید.

م ۳-۱۰

$$P_{O_2} = x_{O_2}P = 0,21(1,0\text{ bar}) = 0,21\text{ bar}$$

و  $n_{O_2} = \frac{0,21}{0,78}(52500\text{ g})(1\text{ mol}/28,0\text{ g}) = 505\text{ mol}$  بنابراین  $\frac{x_{O_2}}{x_{N_2}} = \frac{n_{O_2}/n_{\text{tot}}}{n_{N_2}/n_{\text{tot}}} = \frac{n_{O_2}}{n_{N_2}}$   
 $m_{O_2} = 16,2\text{ kg}$  فرض ایده آل بودن گاز ضروری نیست.

م ۳-۱۱ (الف) بی دررو، بنابراین  $q = 0$ . انبساط در خلا، بنابراین  $w = 0$ .  $\Delta U = q + w = 0$ . فرایند برگشت ناپذیر در سیستم منزوی، بنابراین  $\Delta S > 0$ .

(ب)  $q > 0$ . کاهش می یابد، بنابراین  $w > 0$  (اگرچه خیلی کوچک است).  $\Delta U = q + w > 0$ .  
 $\Delta S > 0$ .

(ج)  $q < 0$ . کاهش می یابد، بنابراین  $w > 0$  (اگرچه خیلی کوچک است).  $\Delta U \approx q$  و  $\Delta U < 0$ .  
 $\Delta H = q_p < 0$ .

(د)  $q = 0$  و  $w = 0$  و  $\Delta U = 0$  و  $\Delta S > 0$ ، زیرا این یک فرایند برگشت ناپذیر در سیستم منزوی است.

(ه) چون فرایند بی دررو است،  $q = 0$ . چون دیواره ها صلب اند،  $w = 0$ . بنابراین  $\Delta U = q + w = 0$ .  
این یک فرایند برگشت ناپذیر در سیستم منزوی است، پس  $\Delta S > 0$ .

(و) چون  $U$  و  $H$  گاز کامل فقط به  $T$  بستگی دارند و  $T$  تغییر نمی کند.  $\Delta U = 0$  و  $\Delta H = 0$ .  
در انبساط برگشت پذیر،  $w < 0$ . پس  $q = \Delta U - w = -w$  و  $q > 0$ . در فرایند برگشت پذیر هم دما،  $\Delta S = q_{\text{rev}}/T > 0$ .

م ۳-۱۲

$$\Delta H = \int_1^2 C_p dT = n \int_1^2 C_{p,m} dT = n \int_1^2 (a + bT + c/T^2) dT$$

$$= n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_1^{-1} - T_2^{-1}) \right]$$

چون برای گاز ایده‌آل  $dH/dT = C_P$  از (۳۰-۳) و  $C_P - C_V = nR$  داریم

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m} - R}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m}}{T} dT - nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m}}{T} dT + nR \ln \frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m}}{T} dT + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= n \int_{T_1}^{T_2} (a/T + b + c/T^2) dT + nR \ln (P_1/P_2)$$

$$= n \left[ a \ln (T_2/T_1) + b(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(T_1^{-2} - T_2^{-2}) \right] + nR \ln (P_1/P_2)$$

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

$$= n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_1^{-1} - T_2^{-1}) \right] - nR(T_2 - T_1)$$

۱۳-۳م

$$(\partial V_m / \partial T)_P = \left( \partial [RTg(P)] / \partial T \right)_P = Rg(P)$$

$$\alpha \equiv (1/V_m)(\partial V_m / \partial T)_P = [RTg(P)]^{-1} Rg(P) = T^{-1}$$

۱۴-۳م دمای آب افزایش و دمای فلز کاهش می‌یابد، بنابراین  $\Delta S_{\text{water}} > 0$  و  $\Delta S_{\text{metal}} < 0$ . این فرایند یک

فرایند برگشت‌ناپذیر در یک سیستم منزوی است، بنابراین  $\Delta S_{\text{metal+water}} > 0$ .

$$T^{-1}dP - PT^{-2}dT \quad (\text{ج}) \quad dU + PdV + VdP \quad (\text{ب}) \quad PdV + VdP \quad (\text{الف}) \quad 15-3$$

۱-۴ (الف) صحیح (ب) غلط (ج) صحیح (د) غلط

(ه) غلط (و) صحیح

۲-۴ فرایندهای (الف) و (ب) برگشت پذیر، هم دما و هم فشارند و داریم  $\Delta S = q_P/T$

(الف)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = q_P - T(q_P/T) = 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = q_P + w - T(q_P/T) = w = - \int_1^2 P dV = -P\Delta V$$

$$= -(1 \text{ atm}) \left[ (36.0 \text{ g}) / (1.000 \text{ g/cm}^3) - (36.0 \text{ g}) / (0.917 \text{ g/cm}^3) \right]$$

$$= (3.26 \text{ cm}^3\text{-atm}) (8.314 \text{ J/}82.06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 0.330 \text{ J}$$

(ب) مانند قسمت (الف) داریم

$$\Delta G = 0, \quad \Delta A = w = -P\Delta V = -P(V_{\text{gas}} - V_{\text{liq}}) \approx -PV_{\text{gas}}$$

$$= -nRT = -(0.50 \text{ mmol}) (8.314 \text{ J/mol-K}) (353.2 \text{ K})$$

$$= -1.47 \text{ kJ}$$

(ج) چون گاز، کامل است دمای نهایی  $300 \text{ K}$  است.  $\Delta H = 0$  و  $\Delta U = 0$ ، چون  $H$  و  $U$  در گاز

کامل فقط به  $T$  وابسته اند. از (۳-۳۰) داریم

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (0.100 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol-K}) \ln(6.00/2.00) = 0.913 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - (300 \text{ K})(0.913 \text{ J/K}) = -274 \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -274 \text{ J}$$

فرایندهای (الف) و (ب) برگشت پذیرند بنابراین داریم  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ . در فرایند (ج) در محیط اطراف تغییری رخ نمی دهد، پس  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S = 0,913 \text{ J/K}$ .

۳-۴ (الف)  $C_V$  (ب)  $C_P$  (ج)  $C_P/T$   
 ۴-۴ با قرار دادن  $dU = 0$  در  $dU = TdS - PdV$  داریم  $0 = TdS_U = PdV_U$  بنابراین  
 $dS_U/dV_U \equiv (\partial S/\partial V)_U = P/T$

۵-۴ با توجه به  $dH = TdS + VdP = Mdx + Ndy$  داریم  $M = T$ ,  $N = V$ ,  $x = S$ ,  $y = P$  و  
 $(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$  داریم  $(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$ . معادلات در (۴-۴۵) به طور یکسان  
 از معادلات (۴-۳۵) و (۴-۳۶) استخراج می شوند.

۶-۴ (الف) با استفاده از  $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$  داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{(3,04 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1})(303,15 \text{ K})}{4,52 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}} - 1 \text{ atm} = 2040 \text{ atm}$$

(ب) با استفاده از  $\mu_{JT} = V(\alpha T - 1)/C_P$  حاصل  $\mu_{JT}$  برابر است با

$$\frac{18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}}{75,3 \text{ J/mol-K}} [(3,04 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1})(303,1 \text{ K}) - 1] \times (8,314 \text{ J}) / (82,06 \text{ cm}^3\text{-atm})$$

$$= -0,0221 \text{ K/atm}$$

۷-۴ از (۴-۵۳) داریم

$$C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m \alpha^2 / \kappa$$

$$V_m = M/\rho = (119,4 \text{ g/mol}) / (1,49 \text{ g/cm}^3) = 80,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$TV_m \alpha^2 / \kappa = (298 \text{ K})(80,1 \text{ cm}^3/\text{mol})(0,00133 \text{ K}^{-1})^2 / (9,8 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1})$$

$$= (431 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(8,314 \text{ J}/82,06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 44 \text{ J/mol-K}$$

$$C_{V,m} = (116 - 44) \text{ J/mol-K} = 72 \text{ J/mol-K}$$

۸-۴ از تقسیم (۴-۳۰) بر  $n$  داریم  $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m}$ . در قسمت (ب) از (۴-۴۸) تقسیم بر  $n$  استفاده می کنیم؛ در قسمت (ج)، (۴-۴۷)؛ در قسمت (د)، (۴-۴۹) تقسیم بر  $n$ ؛ در قسمت (ه)، (۴-۵۰) تقسیم بر  $n$ ؛ در قسمت (و)، (۴-۵۳) تقسیم بر  $n$ ؛ در قسمت (ز) از  $(\partial A/\partial V)_T = -P$  که از (۴-۴۵) نتیجه می شود استفاده می کنیم. با جایگذاری مقادیر عددی داریم  
 (الف)

$$(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m} = 150 \text{ J/mol-K}$$

(ب)

$$(\partial H_m/\partial P)_T = V_m - TV_m \alpha = 50 \text{ cm}^3/\text{mol} - (298 \text{ K})(50 \text{ cm}^3/\text{mol})(10^{-2} \text{ K}^{-1})$$

$$= 25 \text{ cm}^3/\text{mol} = (25 \text{ cm}^3/\text{mol})(8,31 \text{ J}/82,1 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 2,5 \text{ J/atm-mol}$$

(ج)

$$\begin{aligned}
 (\partial U/\partial V)_T &= \alpha T/\kappa - P = (10^{-7} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})/(10^{-7} \text{ atm}^{-1}) - 1 \text{ atm} \\
 &= 3000 \text{ atm} = (3000 \text{ atm})(8.31 \text{ J})/(82 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 304 \text{ J/cm}^3
 \end{aligned}$$

(د)

$$(\partial S_m/\partial T)_P = C_{P,m}/T = (150 \text{ J/mol-K})/(298 \text{ K}) = 0.50 \text{ J/mol-K}^2$$

(ه)

$$\begin{aligned}
 (\partial S_m/\partial P)_T &= -\alpha V_m = -(10^{-7} \text{ K}^{-1})(50 \text{ cm}^3/\text{mol})(8.31 \text{ J})/(82 \text{ cm}^3\text{-atm}) \\
 &= -0.005 \text{ J/mol-K-atm}
 \end{aligned}$$

(و)

$$C_{V,m} = C_{P,m} - TV_m\alpha^2/\kappa$$

$$= (150 \text{ J/mol-K}) - (298 \text{ K})(50 \text{ cm}^3/\text{mol})(10^{-7} \text{ K}^{-1})/(10^{-7} \text{ atm}^{-1})$$

$$= 150 \text{ J/mol-K} - (150 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(8.31 \text{ J}/82 \text{ cm}^3\text{-atm})$$

$$= 150 \text{ J/mol-K} - 15 \text{ J/mol-K} = 135 \text{ J/mol-K}$$

(ز)

$$(\partial A/\partial V)_T = -P = -(1 \text{ atm})(8.31 \text{ J}/82 \text{ cm}^3\text{-atm}) = -0.10 \text{ J/cm}^3$$

که از (۱۹-۱) و (۲۱-۱) استفاده شده است.

۹-۴ الف) معادله گیبس  $dU = TdS - PdV$  در دمای ثابت تبدیل می شود به  $dU_T = TdS_T - PdV_T$

با تقسیم بر  $dP_T$  داریم

$$dU_T/dP_T = TdS_T/dP_T - PdV_T/dP_T$$

یا

$$(\partial U/\partial P)_T = T(\partial S/\partial P)_T - P(\partial V/\partial P)_T$$

اما از معادله ماکسول (۴۵-۴) نتیجه می شود

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$$

بنابراین

$$(\partial U/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P - P(\partial V/\partial P)_T = -TV\alpha + PV\kappa$$

(ب) از (۳۵-۱) داریم

$$(\partial U/\partial P)_T = (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial P)_T = -(\partial U/\partial V)_T \kappa V$$

با جایگذاری (۴۷-۴) به نتیجه مطلوب می‌رسیم.

۱۰-۴ الف) در  $P$  ثابت داریم  $dU_P = TdS_P - PdV_P$ . با تقسیم بر  $dT_P$  داریم

$$(\partial U/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P - P(\partial V/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$$

که از (۳۱-۴) و (۳۹-۴) استفاده شده است.

(ب)

$$C_P = (\partial H/\partial T)_P = [\partial(U + PV)/\partial T]_P = (\partial U/\partial T)_P + P(\partial V/\partial T)_P$$

بنابراین

$$(\partial U/\partial T)_P = C_P - P(\partial V/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$$

۱۱-۴ در  $T$  ثابت داریم  $dH_T = TdS_T + VdP_T$ . با تقسیم بر  $dV_T$  داریم

$$(\partial H/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T + V(\partial P/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V + V(\partial P/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - 1/\kappa$$

که از (۴۵-۴)، (۴۲-۱)، (۴۴-۱) و (۳۲-۱) استفاده شده است.

۱۲-۴ مایعات. جامدات.

۱۳-۴ با مشتق‌گیری و استفاده از (۵۱-۴) داریم

$$\left(\frac{\partial(GT^{-1})}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T^2}G + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{H-TS}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{H}{T^2}$$

۱۴-۴ در  $V$  ثابت،  $dU = TdS - PdV$  تبدیل می‌شود به  $dU_V = TdS_V$ . با تقسیم بر  $dT_V$  و استفاده از (۲۹-۴) داریم  $C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$ است و با تقسیم بر  $dT_P$  داریم  $C_P = (\partial H/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P$  در  $P$  ثابت، (۳۴-۴) به صورت  $dH_P = TdS_P$ ۱۵-۴ از (۶۳-۲) داریم  $\mu_J = -(\partial U/\partial V)_T/C_V$ 

۱۶-۴ الف) با استفاده از (۴۷-۴) به نتیجه مطلوب می‌رسیم.

$$V_m = RT/P + bRT$$

$$\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P = (1/V_m)(R + bPR)/P$$

$$= R(1 + bP)/PV_m$$

$$\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T = RT/P^2 V_m$$



(ب)

$$(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P = (\lambda + bP)P - P = bP^2$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha^2/\kappa = (R + bPR)^2/R = R(\lambda + bP)^2$$

(ج)

$$\begin{aligned}\mu_{JT} &= V(\alpha T - \lambda)/C_P = (V/C_P)[RT(\lambda + bP)/PV_m - \lambda] \\ &= (V/C_P)(PV_m/PV_m - \lambda) = 0\end{aligned}$$

۱۷-۴

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left\{\frac{\partial}{\partial T} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\right]\right\}_P \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P\end{aligned}$$

(الف) ۱۸-۴

$$V = V_0 + aV_0(T - 273K) + bV_0(T - 273K)^2$$

$$(\partial V/\partial T)_P = aV_0 + 2bV_0(T - 273K), \quad (\partial^2 V/\partial T^2)_P = 2bV_0$$

$$(\partial C_{P,m}/\partial P)_T = -T(\partial^2 V_m/\partial T^2)_P = -2bV_{m,0}T$$

$$\begin{aligned}(\partial C_{P,m}/\partial P)_T &= -2(0.78 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2})(298 \text{ K})(200.6 \text{ g/mol})(13.595 \text{ g/cm}^3) \\ &= (-6.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1.987 \text{ cal})/(82.06 \text{ cm}^3 \text{-atm}) \\ &= -1.66 \times 10^{-6} \text{ cal/mol-K-atm}\end{aligned}$$

(ب)

$$\begin{aligned}\Delta C_{P,m} &\approx (\partial C_{P,m}/\partial P)_T \Delta P = (-1.66 \times 10^{-6} \text{ cal/mol-K-atm})(10^5 \text{ atm}) \\ &= -0.166 \text{ cal/mol-K}\end{aligned}$$

$$C_{P,m} = 6.86 \text{ cal/mol-K} - 0.166 \text{ cal/mol-K} = 6.69 \text{ cal/mol-K}$$

۱۹-۴ (الف)  $C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa$  و مانند مسئله ۱-۴۹ داریم

$$\alpha = (\lambda/V_m)(c_r + 2c_r T - c_0 P) \quad \kappa = (c_r + c_0 T)/V_m$$

$$C_P - C_V = nT(c_r + 2c_r T - c_0 P)^2/(c_r + c_0 T)$$

$$.V/V_m = n \text{ زیرا}$$

(ب)

$$(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P = T(c_r + 2c_r T - c_0 P)/(c_r + c_0 T) - P$$

$$(\partial S/\partial P)_T = -\alpha V = -n(c_r + \gamma c_r T - c_0 P) \quad (ج)$$

$$\mu_{JT} = (V_m/C_{P,m})(\alpha T - \gamma) = (T/C_{P,m})(c_r + \gamma c_r T - c_0 P) - V_m/C_{P,m} \quad (د)$$

$$(\partial S/\partial T)_P = C_P/T \quad (ه)$$

$$(\partial G/\partial P)_T = V \quad (و)$$

۲۰-۴ (الف)

$$\begin{aligned} (\partial V/\partial T)_S &= \gamma/(\partial T/\partial V)_S = -\gamma/(\partial P/\partial S)_V = -(\partial S/\partial P)_V \\ &= -(\partial S/\partial T)_V(\partial T/\partial P)_V = -(C_V/T)/(\partial P/\partial T)_V = -C_V\kappa/\alpha T \end{aligned}$$

که از (۴۵-۴) استفاده کرده ایم. در نتیجه  $\alpha_s = -C_V\kappa/TV$

(ب) برای گاز کامل  $\alpha = 1/T$  و  $\kappa = 1/P$  [معادلات (۴۶-۱) و (۴۷-۱)]، بنابراین

$$\alpha_s \doteq -C_V/PV = -C_V/nRT = -C_{V,m}/RT = V^{-1}(\partial V/\partial T)$$

و

$$dV/V = -(C_{V,m}/RT)dT$$

در  $S$  ثابت و

$$\ln(V_r/V_l) = (C_{V,m}/R) \ln(T_l/T_r) = \ln(T_l/T_r)^{C_{V,m}/R}$$

$$T_r/T_l = (V_l/V_r)^{R/C_{V,m}} \text{ یا } V_r/V_l = (T_l/T_r)^{C_{V,m}/R} \text{ در نتیجه}$$

$$(\partial V/\partial T)_S = -C_V\kappa/\alpha T \text{ داریم (الف) از قسمت (ج) } (\partial V/\partial P)_S = (\partial V/\partial T)_S(\partial T/\partial P)_S \text{ از (۴۴-۴) داریم}$$

$$\begin{aligned} (\partial T/\partial P)_S &= (\partial V/\partial S)_P = [(\partial S/\partial V)_P]^{-1} = [(\partial S/\partial T)_P(\partial T/\partial V)_P]^{-1} \\ &= (C_P/T)^{-1}(\partial V/\partial T)_P = (T/C_P)\alpha V = \alpha TV/C_P \end{aligned}$$

بنابراین

$$(\partial V/\partial P)_S = (-C_V\kappa/\alpha T)(\alpha TV/C_P) = -C_V\kappa V/C_P$$

$$\kappa_S = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S = C_V\kappa/C_P$$

۲۱-۴  $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$  برای گاز ایده آل داریم  $V = nRT/P$  و  $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$

پس  $(\partial H/\partial P)_T = nRT/P - T(nR/P) = 0$

۲۲-۴ (الف) با انتگرال گیری از  $dU_T = (\partial U/\partial V)_T dV_T$  در  $T$  ثابت داریم

$$\int_{\infty}^{V'} (\partial U/\partial V)_T dV = \int_{\infty}^{V'} dU = U(T, V') - U(T, \infty) = U_{\text{intermol}}(T, V')$$

با استفاده از (۴-۵۷) برای یک گاز وان دروالس داریم

$$\int_{\infty}^{V'} (\partial U/\partial V)_T dV = \int_{\infty}^{V'} (an^2/V^2) dV = -an^2/V' = U_{\text{intermol}}$$

بنابراین  $U_{\text{intermol}} = -a/V_m$  که علامت غیر ضروری پریم حذف شده است.

(ب) در  $25^\circ\text{C}$  و  $1\text{ atm}$ ،  $V_m = RT/P = 24500\text{ cm}^3/\text{mol}$  و

$$\begin{aligned} U_{\text{intermol},m} &= -a/V_m = -(10^6 \text{ تا } 10^7)(\text{cm}^6\text{-atm/mol}^2)/(24500\text{ cm}^3/\text{mol}) \\ &= (-40 \text{ تا } -400)(\text{cm}^3\text{-atm/mol})(1,99\text{ cal}/82\text{ cm}^3\text{-atm}) \\ &= -1 \text{ تا } -10\text{ cal/mol} = -4 \text{ تا } -40\text{ J/mol} \end{aligned}$$

که از (۱۹-۱) و (۲۱-۱) استفاده شده است. در  $25^\circ\text{C}$  و  $4\text{ atm}$  داریم

$$V_m \approx RT/P = 6100\text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$U_{\text{intermol},m} \approx -40 \text{ تا } -400\text{ cal/mol} = -160 \text{ تا } -1600\text{ J/mol}$$

۲۳-۴ (الف)

$$a = (1,34 \times 10^6\text{ cm}^6\text{-atm/mol}^2)(8,314\text{ J}/82,06\text{ cm}^3\text{-atm}) = 1,36 \times 10^5\text{ J cm}^3/\text{mol}^2$$

ثابت  $U = U_{\text{tr},m} + U_{\text{intermol},m} + U_{\text{el},m} \approx (3/2)RT - a/V_m +$

ثابت  $= (12,5\text{ J/mol-K})T - (1,36 \times 10^5\text{ J cm}^3/\text{mol}^2)/V_m +$

که  $U_{\text{tr},m}$  انرژی انتقالی مولکولی مولی است.

(ب) برای مایع و گاز، هر دو، داریم

$$U_{\text{tr},m} = (3/2)RT = 1090\text{ J/mol}$$

$$V_{m,\text{liq}} = M/\rho = (39,95\text{ g/mol})/(1,38\text{ g/cm}^3) = 28,9\text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{m,\text{gas}} = RT/P = 7160\text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$U_{\text{intermol},m,\text{liq}} \approx -a/V_{m,\text{liq}} = -(1,36 \times 10^5\text{ J cm}^3/\text{mol}^2)/(28,9\text{ cm}^3/\text{mol})$$

$$= -4710\text{ J/mol}$$

$$U_{\text{intermol},m,\text{gas}} \approx -a/V_{m,\text{gas}} = -19\text{ J/mol}$$

(ج)

$$\Delta U_{m,vap} = U_{intermol,m,gas} - U_{intermol,m,liq} \approx -19 \text{ J/mol} + 4710 \text{ J/mol}$$

$$= 4,7 \text{ kJ/mol}$$

۲۴-۴ (الف) صحیح [بند قبل از معادله (۴-۶۴) در متن را ببینید].

(ب) صحیح [معادله ۴-۵۶ را ببینید].

۲۵-۴ چون  $T$  ثابت است داریم  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$  و  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . از مسئله ۲-۵۰ (ج) داریم  $\Delta H = 0$  و  $\Delta U = 0$ . از مسئله ۳-۱۲ قسمت (ج) داریم  $\Delta S = 8,06 \text{ J/K}$ . بنابراین

$$\Delta A = 0 - (400 \text{ K})(8,06 \text{ J/K}) = -3220 \text{ J}, \quad \Delta G = -3220 \text{ J}$$

۲۶-۴ هر فرایند هم‌دماست، بنابراین  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$  و  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (برای  $q, w, \Delta U$  و  $\Delta H$  به پاسخ‌های مسئله ۲-۴۵ نگاه کنید).

(الف)  $\Delta U = q + w$  و  $\Delta S = q/T$ ، بنابراین  $\Delta A = w$ . چون  $w < 0$  داریم  $\Delta A < 0$ . چون  $\Delta G = q - q = 0$ ،  $\Delta H = q$

(ب) مانند قسمت (الف)، جز اینکه  $w > 0$  و  $\Delta A > 0$ .

(د)  $\Delta U = 0 = \Delta H$ .  $\Delta A = -T\Delta S = -T(q/T) = -q = w < 0$ . همچنین

$$\Delta G = -T\Delta S < 0$$

(ه)  $\Delta U = 0 = \Delta H$  در فرایند بی‌درروی برگشت‌ناپذیر،  $\Delta S$  مثبت و  $\Delta A = -T\Delta S$  منفی است. همچنین  $\Delta G = -T\Delta S$  منفی است.

(و) مانند قسمت (ه).

۲۷-۴ هر کدامشان صفر است زیرا فرایند چرخه‌ای است.

۲۸-۴ (الف)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T(\Delta H/T) = 0$ . چنان‌که باید برای فرایند برگشت‌پذیر (در حالت تعادل) در دما و فشار ثابت چنین باشد.

(ب) از مسئله ۳-۱۴ داریم  $\Delta S = -11,4 \text{ J/K} = -2,73 \text{ cal/K}$  برای مسیر برگشت‌پذیر در شکل ۳-۷،  $\Delta H$  برای هر مرحله به شرح زیر است:

$$\Delta H_1 = (1,01 \text{ cal/g-K})(10,0 \text{ g})(10 \text{ K}) = 10,1 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 = -(79,7 \text{ cal/g})(10,0 \text{ g}) = -797 \text{ cal}$$

$$\Delta H_3 = -(0,50 \text{ cal/g-K})(10,0 \text{ g})(10 \text{ K}) = -50 \text{ cal}$$

بنابراین برای کل فرایند  $\Delta H = -746 \text{ cal}$ . برای فرایند هم‌دما در  $10^\circ \text{C}$  داریم

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= -746 \text{ cal} - (263,15 \text{ K})(-2,73 \text{ cal/K}) = -27,6 \text{ cal} = -115 \text{ J}\end{aligned}$$

۲۹-۴ چون  $T$  ثابت است و  $U$  و  $H$  گاز ایده‌آل فقط به  $T$  وابسته‌اند،  $\Delta U = 0$  و  $\Delta H = 0$ . از (۳-۳۳) داریم

$$\begin{aligned}\Delta S &= -0,200 \text{ mol R} \ln 0,400 - 0,300 \text{ mol R} \ln 0,600 = 2,80 \text{ J/K} \\ \Delta A &= \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = -(300 \text{ K})(2,80 \text{ J/K}) = -840 \text{ J} \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = -840 \text{ J}\end{aligned}$$

۳۰-۴ مسیر را به صورت زیر در نظر بگیرید

$$(27^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}) \xrightarrow{a} (100^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}) \xrightarrow{b} (100^\circ \text{C}, 5 \text{ atm})$$

که مرحله (a) هم‌فشار و مرحله (b) هم‌دماست. برای یک مایع،  $V$  به آرامی با  $T$  و  $P$  تغییر می‌کند.

(الف) با استفاده از (۴-۶۳) و فرض ثابت بودن  $C_P$ ،  $\alpha$  و  $V$  داریم

$$\begin{aligned}\Delta H_a &= C_P(T_2 - T_1) = (18,0 \text{ cal/K})(73 \text{ K}) = 1310 \text{ cal} = 5,50 \text{ kJ} \\ \Delta H_b &= (V - TV\alpha)(P_2 - P_1) \\ &= [18,1 \text{ cm}^3 - (273 \text{ K})(18,1 \text{ cm}^3)(2,04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})](49 \text{ atm}) \\ &\quad \times (1,987 \text{ cal})/(82,06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 19 \text{ cal} = 0,080 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = 1,33 \text{ kcal} = 5,58 \text{ kJ}$$

(ب)  $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$ . چون  $V$  صرفاً به آهستگی تغییر می‌کند داریم

$$\begin{aligned}\Delta(PV) &\approx V\Delta P = (18,1 \text{ cm}^3)(49 \text{ atm}) = 887 \text{ cm}^3\text{-atm} \\ &= (887 \text{ cm}^3\text{-atm})(1,987 \text{ cal}/82,06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 21 \text{ cal} = 90 \text{ J} \\ \Delta U &= 1330 \text{ cal} - 21 \text{ cal} = 1,31 \text{ kcal} = 5,49 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(ج) با استفاده از (۴-۶۰) [با (۴-۶۱) و (۴-۶۲)] و فرض ثابت بودن  $C_P$ ،  $\alpha$  و  $V$  داریم

$$\begin{aligned}\Delta S_a &= C_P \ln(T_2/T_1) = (18,0 \text{ cal/K}) \ln(273/300) = 2,92 \text{ cal/K} = 12,4 \text{ J/K} \\ \Delta S_b &= -\alpha V(P_2 - P_1) \\ &= -(2,04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})(18,1 \text{ cm}^3)(49 \text{ atm}) \frac{1,987 \text{ cal}}{82,06 \text{ cm}^3\text{-atm}} \\ &= -0,0065 \text{ cal/K} = -0,027 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 2,91 \text{ cal/K} = 12,4 \text{ J/K}$$

۳۱-۴ در  $T$  ثابت،  $dG = -SdT + VdP = VdP$ ، در  $T$  و  $V$  ثابت،

$$\Delta G = V\Delta P$$

$$\Delta G = \frac{30,1 \text{ g}}{0,997 \text{ g/cm}^3} \cdot 99,0 \text{ atm} \cdot \frac{1,987 \text{ cal}}{82,06 \text{ cm}^2 \text{ atm}} = 72,1 \text{ cal} = 302 \text{ J}$$

۳۲-۴

$$V_m = RT/P + bRT + cRTP$$

$$\alpha = (\partial V_m / \partial T)_P = (1/V_m)(R/P + bR + cRP)$$

از مسیر زیر استفاده کنید

$$(P_1, T_1) \xrightarrow{a} (P_1, T_2) \xrightarrow{b} (P_2, T_2)$$

که مرحله (a) هم فشار و مرحله (b) هم دماست.

$$V_m - TV_m\alpha = RT/P + bRT + cRTP - (RT/P + bRT + cRTP) = 0$$

از معادله (۶۳-۴) داریم  $\Delta H_{m,a} = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m} dT = C_{P,m}(T_2 - T_1)$ ؛  $\Delta H_{m,b} = 0$ . آنگاه  $\Delta H_m = \Delta H_{m,a} + \Delta H_{m,b} = C_{P,m}(T_2 - T_1)$  که  $C_{P,m}$  ثابت فرض می شود. از (۶۰-۴) با فرض ثابت بودن  $C_{P,m}$  داریم

$$\Delta S_{m,a} = C_{P,m} \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta S_{m,b} = - \int_{P_1}^{P_2} (R/P + bR + cRP) dP = R \ln(P_1/P_2) + bR(P_1 - P_2) + 1/2 cR(P_1^2 - P_2^2)$$

$$\Delta S_m = \Delta S_{m,a} + \Delta S_{m,b} = \text{etc}$$

۳۳-۴ از قسمت (ج) مسئله ۲۰-۴ داریم

$$(\partial V / \partial P)_S = -V\kappa_S, \quad \Delta V_S \approx -V\kappa_S \Delta P_S = -V\kappa(C_V/C_P)\Delta P_S$$

از (۵۴-۴) و داده های قبلی داریم

$$\Delta V_S \approx -(18,1 \text{ cm}^3)(4,52 \times 10^{-5} / \text{atm})(74,2/75,3)(9,00 \text{ atm}) = -7,26 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$$

و همچنین  $V_{\text{final}} = 18,1 \text{ cm}^3 - 0,007 \text{ cm}^3 = 18,1 \text{ cm}^3$  و از قسمت (الف) مسئله ۲۰-۴:  $(\partial V / \partial T)_S = \alpha_S V$  و  $\Delta V_S \approx \alpha_S V \Delta T_S$ ، بنابراین

$$\Delta T_S \approx \Delta V_S / \alpha_S V = -\Delta V_S (\alpha T / C_V \kappa)$$

$$\Delta T_S \approx 0,00726 \text{ cm}^3 \frac{(2,04 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1})(302,15 \text{ K})}{(74,2 \text{ J/K})(4,52 \times 10^{-5} / \text{atm})} \times \frac{1,314 \text{ J}}{82,06 \text{ cm}^2 \text{ atm}} = 0,0202 \text{ K}$$

و داریم  $T_{\text{final}} = 301.02^\circ \text{C}$ 

$$dU = dq + dw = dw = -P_s dV_s = -P_s (\partial V / \partial P)_s dP_s = P_s V \kappa_s dP_s$$

زیرا  $(\partial V / \partial P)_s = -V \kappa_s$  با تخمین ثابت بودن  $V$  و  $\kappa_s$  داریم

$$\Delta U \approx V \kappa_s \int_{P_1}^{P_2} P_s dP_s = V \kappa_s \frac{1}{2} (P_2^2 - P_1^2)$$

با استفاده از  $\Delta V_s \approx -V \kappa_s \Delta P_s$  (که قبلاً در این مسئله داده شده بود)، داریم

$$\begin{aligned} \Delta U &\approx -(\Delta V_s / \Delta P_s) \frac{1}{2} (P_2^2 - P_1^2) \\ &= [(0.000725 \text{ cm}^3) / (0.0001 \text{ atm})] \cdot 0.5 (1000^2 - 1^2) \text{ atm}^2 = 0.040 \text{ cm}^3 \text{ atm} \\ &= 0.00097 \text{ cal} = 0.0040 \text{ J} \end{aligned}$$

۳۴-۴ داریم  $dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV = C_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$  با انتگرال‌گیری و استفاده از مسیری مشابه شکل ۳-۴ با این تفاوت که  $V$  محور قائم را تشکیل می‌دهد به دست می‌آوریم:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} (\partial U / \partial V)_T dV$$

با استفاده از  $(\partial U / \partial V)_T = \alpha / V_m^2 = an^2 / V^2$  برای یک گاز وان‌دروالس داریم

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT - an^2 / V_2 + an^2 / V_1$$

اگر  $C_V$  تقریباً در کل بازه دمایی ثابت باشد، آنگاه برای گاز وان‌دروالس داریم

$$\Delta U \approx C_V (T_2 - T_1) + an^2 (1/V_1 - 1/V_2)$$

۳۵-۴ (الف) صحیح (ب) صحیح (ج) غلط (د) صحیح (ه) غلط (و) صحیح (ز) غلط

۳۶-۴ با قرار دادن  $dS = 0$ ،  $dP = 0$  و  $dn_{j \neq i} = 0$  در معادله (۷۶-۴) و قرار دادن  $dT = 0$ ،  $dV = 0$  و  $dn_{j \neq i} = 0$  در (۷۷-۴) به نتیجه مطلوب می‌رسیم.

۳۷-۴ در یک سیستم بسته  $dU = dq + dw$  برای فرایندی در یک سیستم بسته که به لحاظ مکانیکی برگشت‌پذیر است و فقط کار  $P-V$  دارد.  $dw = -PdV$  و  $dU = dq - PdV$  با برابر نهادن این رابطه برای  $dU$  با رابطه (۷۴-۴) تحت شرایط معادله (۷۳-۴) به رابطه مقابل می‌رسیم:  $dq = TdS + \sum_i \mu_i dn_i$

۳۸-۴ (الف) غلط (ب) غلط (ج) صحیح (د) غلط

۳۹-۴ با استفاده از (۸۸-۴) به نتایج زیر می‌رسیم

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{solid})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{liquid})} \quad (\text{الف})$$

(ب)  $\mu_{\text{sucrose}(s)} = \mu_{\text{sucrose}(aq)}$  که  $s$  و  $aq$  نشانگر جامد و محلول آبی است.

(ج)

$$\mu_{\text{ether(in water phase)}} = \mu_{\text{ether(in ether phase)}}$$

$$\mu_{\text{water(in ether phase)}} = \mu_{\text{water(in water phase)}}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(s)} = \mu_{\text{sucrose(aq)}} \text{ (د)}$$

۴۰-۴ فاز پایدارتر در  $T$  و  $P$  مفروض  $\mu$  می کمتری دارد.

- (ب) هیچ کدام؛ هر دو فاز در حال تعادل اند و  $\mu$ ها برابرند.  
 (الف)  $\text{H}_2\text{O}(g)$   
 (ج)  $\text{H}_2\text{O}(l)$   
 (د)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$ ؛ ماده  $i$  با  $\mu_i$  بیشتر از فاز خارج می شود.  
 (ه) هیچ کدام  
 (و)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(aq)$   
 (ز)  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ، زیرا برای ماده خالص  $\mu = G_m$ .

۴۱-۴  $\mu_{\text{H}_2\text{O}(s)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} = G_{m,\text{H}_2\text{O}(s)} = G_{m,\text{H}_2\text{O}(l)}$  زیرا برای ماده خالص  $\mu = G_m$  با ضرب کردن

در  $n$  داریم  $G_{\text{H}_2\text{O}(s)} = G_{\text{H}_2\text{O}(l)}$  یا  $\Delta G = 0$ .

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 4, \nu_{\text{CO}_2} = 3, \nu_{\text{O}_2} = -5, \nu_{\text{C}_2\text{H}_8} = -1 \quad 42-4$$

$$\mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3} \quad 43-4$$

که از (۴-۱۸) استفاده شده است.

$$\xi = \Delta n_{\text{O}_2} / \nu_{\text{O}_2} = (7,10 \text{ mol} - 6,20 \text{ mol}) / (-2) = -0,45 \text{ mol} \quad 44-4$$

- ۴۵-۴ (الف) خیر (ب) خیر (ج) خیر (د) بله  
 (ه) بله (و) خیر

۴۶-۴ (الف) برای تبخیر مایع، گرما نیاز است، بنابراین  $q$  مثبت است. در نتیجه  $\Delta H = q_p > 0$ . برای این فرایند همدمای برگشت پذیر  $\Delta S = q/T > 0$ . چون فرایند برگشت پذیر است  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ . همچنین  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = q - q = 0$  چنان که باید برای فرایند برگشت پذیر در دما و فشار ثابت چنین باشد.

(ب)  $q$  مثبت است.  $\Delta U = q + w = q > 0$ . در این فرایند همدمای برگشت ناپذیر، از معادله

(۸-۴) داریم  $dS > dq/T$  و  $\Delta S > q/T$  چون  $q$  مثبت است،  $\Delta S$  مثبت است. چون فرایند

برگشت ناپذیر است،  $\Delta S_{\text{univ}}$  مثبت است. سرانجام،  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ . چون  $\Delta U = q$  و

$T\Delta S > q$  داریم  $\Delta A < 0$ . [این نتیجه از (۴-۲۲) با  $w_{by} = 0$  نیز حاصل می شود].

۴۷-۴ فقط فرایندهای (الف) و (ب) برگشت پذیرند [با این فرض که محیط در (د) به اندازه بی نهایت کوچک از سیستم گرم تر است]. و بنابراین در (الف) و (د)  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ . همچنین در مورد  $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  و  $\Delta G$ ، گزاره های زیر درست است:

(الف) همگی صفرند، چون فرایند چرخه ای است.

(ب) فرایند بی دررو است، بنابراین  $q = 0$ . چون  $V$  ثابت است،  $w = 0$  سیستم بسته است. در نتیجه  $\Delta U = q + w = 0$ . دلیلی وجود ندارد که هیچ کدام از کمیت های دیگر صفر باشند.



(ج)  $q = 0$  اما  $w \neq 0$ . در نتیجه  $\Delta U \neq 0$ . از بخش ۷-۲ داریم  $\Delta H = 0$  دلیلی وجود ندارد که هیچ کدام از کمیت‌های دیگر صفر باشد.

(د) در این فرایند برگشت پذیر دما و فشار ثابت  $\Delta G = 0$ . هیچ کدام از کمیت‌های دیگر صفر نیستند.

۴۸-۴ از (۴۷-۴) داریم  $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$  و  $T$  همواره مثبت‌اند. برای آب مایع بین  $0^\circ\text{C}$  و  $4^\circ\text{C}$  در  $1\text{ atm}$ ،  $\alpha$  منفی است و در نتیجه  $(\partial U/\partial V)_T$  منفی است.

- ۴۹-۴ (الف) نو، عدد استوکیومتری (ب) مو، پتانسیل شیمیایی  
 (ج) اکسی، پیشرفت واکنش (د) آلفا، ضریب انبساط گرمایی  
 (ه) کاپا، تراکم پذیری هم دما (و) رو، چگالی

۵۰-۴ (الف) سیستم بسته بدون حرکت در غیاب میدان‌های خارجی

(ب) سیستم بسته (بدون حرکت در غیاب میدان‌های خارجی)، فرایند برگشت پذیر، فقط کار  $P-V$

(ج) سیستم (بدون حرکت در غیاب میدان‌ها) در تعادل مکانیکی و دمایی، فقط کار  $P-V$

- ۵۱-۴ (الف)  $\text{J}$  (ب)  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (ج)  $\text{J/K}$  (د)  $\text{J/mol}$

۵۲-۴ (الف) پتانسیل شیمیایی ماده  $i$  در هر فاز  $i$  که در آن حضور دارد یکسان است، و این شرط برای هر ماده‌ای صدق می‌کند.

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{ب})$$

(ج)  $dG = 0$  شرط درست تعادل فقط و فقط برای سیستم‌هایی است که در  $T$  و  $P$  ثابت‌اند.

۵۳-۴  $G = H - TS$  در  $T$  و  $P$  ثابت.  $dG = dH - TdS = dq_P - TdS$  با حل معادله برای  $dS$  داریم  
 $dS = dq_P/T - dG/T$

۵۴-۴ (الف) و (ب): از  $dG = -SdT + Vdp$  داریم

$$S_m = -(\partial G_m/\partial T)_P, \quad V_m = (\partial G_m/\partial P)_T$$

$$H_m = G_m + TS_m = G_m - T(\partial G_m/\partial T)_P \quad (\text{ج})$$

$$U_m = H_m - PV_m = G_m - T(\partial G_m/\partial T)_P - P(\partial G_m/\partial P)_T \quad (\text{د})$$

$$C_{P,m} = (\partial H_m/\partial T)_P \quad (\text{ه}) \quad \text{و با مشتق‌گیری جزئی (ج) داریم}$$

$$C_{P,m} = (\partial G_m/\partial T)_P - (\partial G_m/\partial T)_P - T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P = -T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P$$

$$C_{V,m} = C_{P,m} - TV_m\alpha^2/\kappa \quad (\text{و}) \quad \text{و از نتایج قسمت‌های (ب)، (ه) و (ج) داریم}$$

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= -T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P + T(\partial G_m/\partial P)_T [(\partial G_m/\partial P)_T]^{-1} (\partial^2 G_m/\partial T \partial P)^2 \\ &\quad \times (\partial G_m/\partial P)_T / (\partial^2 G_m/\partial P^2)_T \\ &= -T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P + T(\partial^2 G_m/\partial T \partial P)^2 / (\partial^2 G_m/\partial P^2)_T \end{aligned}$$

(ز) از  $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P$  و نتیجه قسمت (ب) داریم

$$\alpha = (\partial^2 G_m / \partial T \partial P) / (\partial G_m / \partial P)_T$$

$$\kappa = -(\partial V_m / \partial P)_T / V_m = -(\partial^2 G_m / \partial P^2)_T / (\partial G_m / \partial P)_T \quad (\text{ح})$$

۵۵-۴ برابر است زیرا  $S$  یک تابع حالت است.

۵۶-۴ (الف)  $T$ ، که شدتی است. (ب)  $S$ ، که واحد انرژی ندارد.

۵۷-۴ (الف)  $C_P$  (ب)  $\mu_i^\alpha$  و  $\mu_i^\beta$  (ج)  $C_V$

(د)  $S$  (ه)  $G$

۵۸-۴ (الف) غلط؛ معادله فقط در مورد گازهای ایده‌آل صدق می‌کند.

(ب) صحیح (ج) غلط؛ سیستم باید در  $T$  و  $P$  ثابت باشد.

(د) غلط؛ سیستم باید در  $T$  و  $P$  ثابت باشد.

(ه) صحیح؛  $w_{by} = -w = q - \Delta U$  و اگر  $q$  مثبت باشد آنگاه  $w_{by} > -\Delta U$ .

(و) صحیح (ز) غلط؛ قانون پایستگی انرژی آزاد وجود ندارد.

(ح) غلط؛  $\Delta S_{univ}$  فرایند برگشت‌ناپذیر مثبت است، اما  $\Delta S$  سیستم می‌تواند مثبت، منفی یا صفر باشد.

(ط) صحیح (ی) غلط (ک) صحیح (ل) غلط (م) غلط (ن) غلط؛ سیستم باید منزوی یا بی‌دررو باشد. (س) غلط

## فصل ۵

۱-۵ (الف) غلط (ب) غلط (ج) غلط (گاز باید ایده آل باشد).

۲-۵ (الف) غلط (واحدش J/mol است). (ب) صحیح

(ج) صحیح (د) صحیح

۳-۵

$$\Delta H_T^\circ = 2H_{m,T,H_2O(l)}^\circ + 2H_{m,T,SO_2(g)}^\circ - 2H_{m,T,H_2S(g)}^\circ - 3H_{m,T,O_2(g)}^\circ$$

۴-۵ (الف) ضرایب استوکیومتری دو برابر می شوند، بنابراین از معادله (۳-۵) داریم

$$2(-319 \text{ kJ/mol}) = -638 \text{ kJ/mol}$$

(ب)

$$4(-319 \text{ kJ/mol}) = -1276 \text{ kJ/mol}$$

(ج)

$$-1(-319 \text{ kJ/mol}) = 319 \text{ kJ/mol}$$

۵-۵ (الف) غلط (ب) صحیح (ج) صحیح

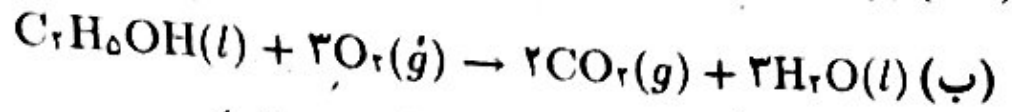
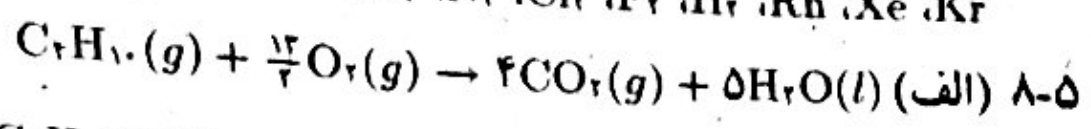
۶-۵ (الف)  $C(\text{graphite}) + 2Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l)$

(ب)  $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{5}{2}H_2(g) + 2C(\text{graphite}) + O_2(g) \rightarrow NH_2CH_2COOH(s)$

(ج)  $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g)$

(د)  $N_2(g) \rightarrow N_2(g)$

۷-۵ شکل مرجع ۲۵°C پایدارترین شکل در ۲۵°C و ۱ bar است. عناصر در حالت مایع در ۲۵°C و ۱ bar عبارتند از Hg و Br<sub>۲</sub>. عناصر در حالت گاز در ۲۵°C و ۱ bar عبارتند از He، Ne، Ar، Xe، Kr، Rn، H<sub>۲</sub>، F<sub>۲</sub>، Cl<sub>۲</sub>، N<sub>۲</sub>، O<sub>۲</sub>.



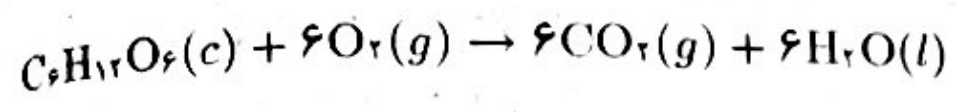
۹-۵ الف) صحیح (ب) صحیح (ج) صحیح (د) غلط (ه)

۱۰-۵ الف)  $[2(-285,830) + 2(-296,830) - 2(-20,63) - 3(0)] \text{ kJ/mol} = -1124,06 \text{ kJ/mol}$

ب)  $[2(-241,818) + 2(-296,830) - 2(-20,63) - 3(0)] \text{ kJ/mol} = -1036,04 \text{ kJ/mol}$

ج)  $[-187,78 + 4(0) - 2(294,1) - 2(90,25)] \text{ kJ/mol} = -956,5 \text{ kJ/mol}$

۱۱-۵ الف)



$\Delta H_{c,298}^{\circ} / (\text{kJ/mol}) = 6(-393,509) + 6(-285,830) - (-1274,4) - 6(0) = -2801,6$

$\Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + (\Delta n_g / \text{mol})RT = \Delta U^{\circ} + (6 - 6)RT = \Delta U^{\circ} = -2801,6 \text{ kJ/mol}$

ب)  $(1 \text{ mol} / 180,158 \text{ g})(0,7805 \text{ g}) = 0,004332 \text{ mol}$  گرمایی که از بمب خارج می‌شود

برابر است با  $12,137 \text{ kJ}$   $(0,004332 \text{ mol})(2801,6 \text{ kJ/mol})$  جرم آب برابر است با

$2493 \text{ g}$   $(0,9973 \text{ g/cm}^3)(2500 \text{ cm}^3) = 2493 \text{ g}$  بمب فولادی به علاوه آب احاطه‌کننده آن برابر

است با

$(14050 \text{ g})(0,450 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}) + (2493 \text{ g})(4,180 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}) = 1,674 \times 10^4 \text{ J}^{\circ}\text{C}$

$12137 \text{ J} = (1,674 \times 10^4 \text{ J}^{\circ}\text{C})\Delta t$

$t_{\text{final}} = 24,030^{\circ}\text{C} + 0,725^{\circ}\text{C} = 24,755^{\circ}\text{C}$   $\Delta t = 0,725^{\circ}\text{C}$

۱۲-۵ در ابتدا  $n_{O_2} = PV/RT = (30 \text{ atm})(380 \text{ cm}^3) / R(297,2 \text{ K}) = 0,47 \text{ mol}$

$n_{O_2} = 0,47 \text{ mol} - 6(0,004332 \text{ mol}) = 0,44 \text{ mol}$   $n_{H_2O(l)} = 0,026 \text{ mol}$

و  $n_{CO_2} = 0,026 \text{ mol}$ . ظرفیت گرمایی سیستم ( $C_{\text{sys}}$ ) با افزودن ظرفیت گرمایی محتویات بمب ( $C_{\text{con}}$ ) به ظرفیت گرمایی بمب فولادی و آب احاطه‌کننده آن به دست می‌آید. گازها در  $V$  ثابت گرم می‌شوند. بنابراین از  $C_{V,m}$  گازها استفاده می‌کنیم. بنابه داده‌های پیوست کتاب داریم

$C_{\text{con}} = (0,44 \text{ mol})(29,36 - 8,31) (\text{J/mol-K}) + (0,026 \text{ mol})(37,11 - 8,31) (\text{J/mol-K})$

$+ (0,026 \text{ mol})(75,29 \text{ J/mol-K}) = 12,0 \text{ J/K}$

$C_{\text{sys}} = 12,0 \text{ J/K} + 1,674 \times 10^4 \text{ J/K} = 1,675 \times 10^4 \text{ J/K}$

و به دست می‌آوریم  $\Delta t = 0,725^{\circ}\text{C}$  و  $t_{\text{final}} = 24,755^{\circ}\text{C}$

۱۳-۵ (الف) برای سوختن اسیدبنزویک داریم

$$\Delta_r U = (-26,422 \text{ kJ/g})(0,5742 \text{ g}) + (0,0121 \text{ g})(-6,28 \text{ kJ/g}) = -15,254 \text{ kJ}$$

و از (۸-۵)

$$C_{K+P} = 12,01 \text{ kJ/K}, \quad -15,254 \text{ kJ} = -C_{K+P}(1,270 \text{ K})$$

(ب) برای سوختن نفتالین، از (۸-۵) داریم

$$\Delta_r U = -(12,01 \text{ kJ/K})(2,035 \text{ K}) = -24,44 \text{ kJ}$$

سهم سوختن سیم و نفتالین در  $\Delta U_r$  عبارت است از

$$(0,0142 \text{ g})(-6,28 \text{ kJ/g}) + (0,6018 \text{ g})\Delta_c U_{\text{naph}}$$

که  $\Delta_c U_{\text{naph}}$  بر واحد گرم نفتالین است. بنابراین

$$-24,44 \text{ kJ} = -0,089 \text{ kJ} + (0,6018 \text{ g})\Delta_c U_{\text{naph}}$$

$$\Delta_c U_{\text{naph}} = -40,46 \text{ kJ/g}$$

$$\Delta_c U^* \cong \Delta_c U_{\text{m,naph}} = (-40,46 \text{ kJ/g})(128,17 \text{ g/mol}) = -5186 \text{ kJ/mol}$$

در واکنش سوختن  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  داریم

$$\Delta n_g/\text{mol} = 10 - 12 = -2$$

$$\Delta_c H^* = \Delta_c U^* - 2RT = -5186 \text{ kJ/mol} - 2(8,314 \times 10^{-2} \text{ kJ/mol-K})(298 \text{ K})$$

$$= -5191 \text{ kJ/mol}$$

۱۴-۵

$$U_{el} = VIt = (8,412 \text{ V})(0,01262 \text{ A})(812 \text{ s}) = 86,2 \text{ J}$$

اگر از تفاوت بین  $U$  در حالت‌های معیار و  $U$  در حالت‌های گرماسنج  $\Delta_r U_{298} = -U_{el} = -86,2 \text{ J}$  صرف نظر کنیم، آنگاه  $\Delta U_{298}$  برابر است با  $\Delta_r U_{298}$  بر مول، که «برمول» به معنای  $1 \text{ mol}$   $\Delta \xi$  است. در واکنش نوشته شده ضریب  $B$  برابر ۳ است، بنابراین  $1 \text{ mol}$   $\Delta \xi$  مربوط است به  $3 \text{ mol}$   $\Delta n(B)$  داریم

$$n(B) = (1,450 \text{ g})(168,1 \text{ g/mol}) = 0,008626 \text{ mol}$$

$$\Delta U_{298}^* \approx 3 \frac{-86,2 \text{ J}}{0,008626 \text{ mol}} = -29,98 \text{ kJ/mol}$$

بنابراین  $\Delta n_g/\text{mol} = 6 - 2 = 4$  و

$$\Delta H_{298}^* = \Delta U_{298}^* + \Delta n_g RT/\text{mol} \approx -29,98 \text{ kJ/mol} + 4(0,0083145 \text{ kJ/mol-K})(298,15 \text{ K})$$

$$= -20,06 \text{ kJ/mol}$$