

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

جزوه ترمودینامیک ۱

استاد زهره بلک

فهرست

۳	تعریف ترمودینامیک
۶	قوانین ترمودینامیک
۱۳	آنتروپی
۱۵	چرخه ی کارنو
۱۷	آنتروپی آماری
۱۸	آنتروپی وضعیتی
۲۳	ماکسول
۲۵	آنتالپی واکنش
۲۶	آنتروپی واکنش
۲۸	تعادل های فازی
۲۹	بررسی انرژی آزاد
۳۰	تعادل بین دو فاز (کندانس – غیر کندانس)
۳۵	محلول ها
۳۸	محلول های ایده آل
۳۹	محلول های غیر ایده آل
۴۷	منبع

ترمودینامیک:

ترمودینامیک علمی است که به بررسی رفتار ماده می پردازد و هدف از آن تعیین روابطی بین حالت فعلی سیستم و اثراتی که بر آن تحمیل می شود می باشد. این اثرات شامل فشار یا دما است.

$$(1) \xrightarrow{\text{فشار یا دما}} (2)$$

مفاهیم ترمودینامیک:

ماده: هر چیزی که حجم اشغال کند .

سیستم: ماده یا مجموعه ای که در ترمودینامیک مورد مطالعه قرار می گیرد.

محیط: خارج از سیستم را محیط می گویند .

مرز: جدا کننده ی سیستم و محیط می باشد .

جهان: مجموعه ی سیستم و محیط جهان می باشد.

بسته: به سیستمی گفته می شود که تبادل جرم ندارد ولی تبادل انرژی دارد .

باز: این نوع سیستم تبادل جرم و انرژی دارد .

ایزوله: تبادل جرم و انرژی ندارد .

همگن: به سیستمی که فقط از یک فاز تشکیل شده باشد گفته می شود. (یعنی تمام نقاط آن دارای خواص یکسان باشد)

انواع سیستم

نحوه تعیین حالت سیستم :

۱) **میکروسکوپی:** برای تعیین این حالت باید اطلاعات کاملی را پیرامون جرم ، سرعت ، موقعیت و روش های حرکتی ذرات سازنده سیستم داشته باشیم که البته دسترسی به این ها بسیار مشکل است.

۲) **ماکروسکوپی:** در این حالت در صورت بسته بودن سیستم می توانیم با مشخص نمودن دو پارامتر یا ویژگی از سیستم (به عنوان متغیر های مستقل) سایر ویژگی های سیستم (متغیر های وابسته) را مشخص نماییم .

متغیرهای مستقل ← P و T

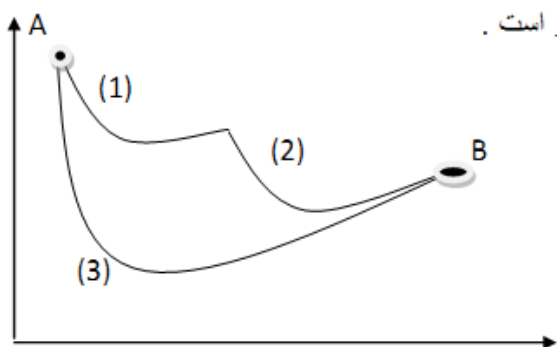
متغیر وابسته ← V

معادله حالت ← $V=F(T,P)$

***نکته:** معادله حالت روابط بین متغیر های مستقل و وابسته را ارائه می دهد.

تابع حالت: به توابعی می گویند که فقط به نقطه ابتدا و انتها بستگی دارند و تابع مسیر نمی باشند مثل دما ، فشار ، آنتالپی ، انرژی درونی و....

* نکته: در توابع حالت انتگرال چرخه ای برابر صفر است.



تابع مسیر: به توابعی گفته می شود که مقدار آن ها به نوع مسیر طی شده وابسته است. در هر مسیر مقدار تغییر تابع برابر با سطح زیر منحنی است.

انواع متغیرها:

۱) **مقداری (فراگیر):** فراگیر یا مقداری خواصی از سیستم هستند که مقدار آن ها به اندازه ی سیستم بستگی دارد مثل جرم.

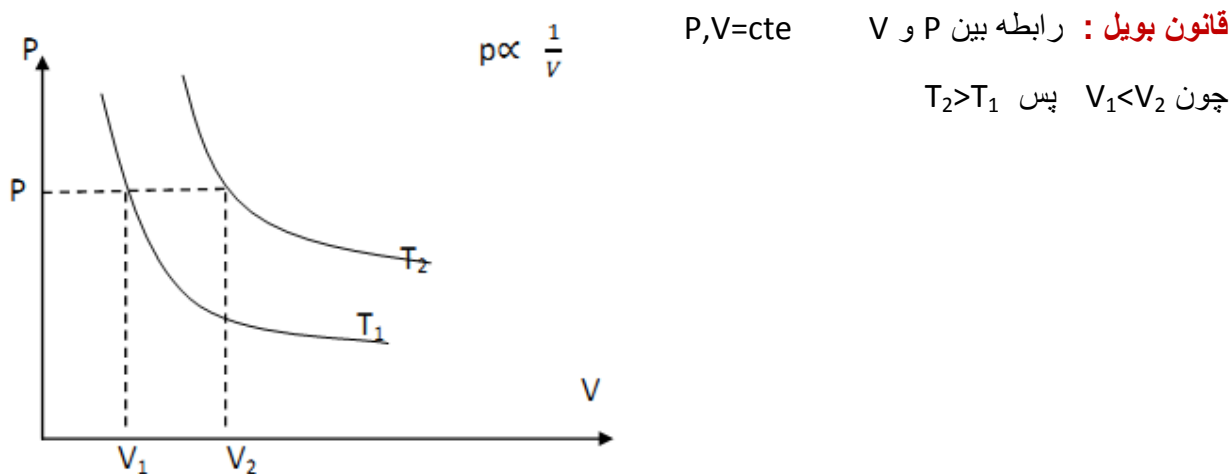
۲) **غیر مقداری (متمرکز):** خواصی از سیستم هستند که مقدار آنها به اندازه ی سیستم بستگی ندارند مثل دما، فشار، چگالی.

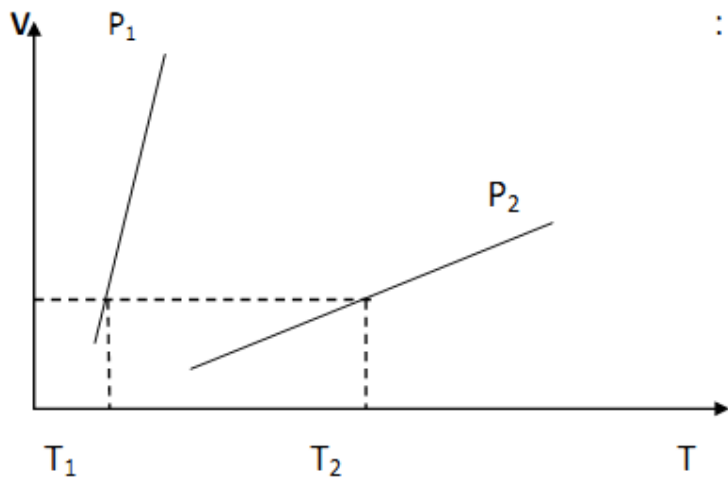
نکته *: برای تبدیل یک کمیت فراگیر مانند حجم به متغیر متمرکز مثل حجم مولی باید آن را بر تعداد مول ها ی سازنده تقسیم کرد به طور کلی اگر مقدار یک متغیر فراگیر بر حسب واحد مقدار سیستم بیان شود آن متغیر دارای خواصی مشابه متغیر های متمرکز خواهد شد.

$$\text{جرم : مقداری} \quad \frac{\text{سیستم واحد}}{v} \rightarrow \frac{m}{v} = \rho \quad \leftarrow \text{چگالی : غیر مقدار}$$

انواع گازها:

گازها به دو نوع حقیقی و ایده آل تقسیم می شوند که در نوع ایده آل از وزن ذرات تشکیل دهنده گاز و نیروی بین ذرات صرفه نظر می شود البته گازهای حقیقی نیز در دماهای نسبتا بالا و فشارهای نسبتا پایین رفتار ایده آل دارند.





قانون چارلز - گیلوساک : رابطه بین T و V :

$$V \propto T \quad \text{و} \quad \frac{V}{T} = cte$$

چون $T_2 > T_1$ پس در نتیجه : $P_2 > P_1$

نکته * : در صفر مطلق ، حجم گاز برابر صفر می شود.

تلفیق قانون بویل و گیلوساک :

$$\frac{PV}{T} = cte = nR$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

$P_0 = 1 \text{ atm}$
 $V_0 = 22.4 \text{ lit}$
 $T_0 = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$
 مشخصات گاز در شرایط SATP

$P_0 = 1 \text{ atm}$
 $V_0 = 22.4 \text{ lit}$
 $T_0 = 273 \text{ K}$
 مشخصات گاز در شرایط STP یا استاندارد

طبق اصل آووگادرو :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.082057 \frac{\text{lit.atm}}{\text{mol.K}}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$R = 1.987 \frac{\text{Cal}}{\text{mol.K}}$$

مثال) مقدار یک کمیت در یک سوال 5lit.atm به دست آمده است. این مقدار را بر حسب ژول بدست آورید ؟

$$5 \text{ lit.atm} \times \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}}{0.082057 \frac{\text{lit.atm}}{\text{mol.K}}} = 50.3 \text{ J}$$

قوانین ترمودینامیک :

قانون صفرم ترمودینامیک : اگر ماده ی A با دو ماده ی B و C در تعادل حرارتی باشند آنگاه دمای دو سیستم B و C نیز با هم برابر است .

قانون اول ترمودینامیک :

انرژی از بین نمی رود ، به وجود نیز نمی آید فقط از حالتی به حالت دیگر تبدیل می شود .

$$\boxed{\text{تابع مسیر}} \rightarrow du = \delta q - \delta w \leftarrow \boxed{\text{تابع حالت}}$$

کار (w) :
 (۱) انبساطی
 (۲) غیر انبساطی

کار غیر انبساطی + کار انبساطی = کار کل w

$$w = P_{\text{ext}} \Delta v + w'$$

نکته * : $P_{\text{in}} = P_{\text{ext}}$ → تعادلی (آهسته)

$P_{\text{in}} \neq P_{\text{ext}}$ → سریع

تعریف کار : کار عبارت است از انرژی لازم برای تغییر حجم سیستم از v_1 به v_2 تحت فشار خارجی P_{ex} که از رابطه زیر بدست می آید .

$$P_{\text{ex}} \longrightarrow W = \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ex}} dv$$

ظرفیت گرمایی : مقدار گرمایی که جهت افزایش دمای ماده به اندازه ی یک درجه به آن داده می شود (بدون

$$C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{j}{K} = \frac{\text{cal}}{K} \quad (\text{تغییر فاز})$$

* ظرفیت گرمایی یک کمیت مقداری می باشد.

ظرفیت گرمایی ویژه : جهت سهولت محاسبات ظرفیت گرمایی را به ازای واحد سیستم ارائه می دهند که به آن ظرفیت گرمایی ویژه می گویند .

$$C_v = \text{ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت} \longleftarrow C_{\text{گرمایی}} = n c_v$$

$$C_p = \text{ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت} \longleftarrow C_{\text{گرمایی}} = n c_p$$

* ظرفیت گرمایی ویژه کمیتی غیر مقداری است.

(۱) فرآیند انبساط آزاد :

در این فرآیند فشار خارجی روی سیستم اعمال نمی شود و با توجه به رابطه زیر میزان کار صفر می باشد.

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ex}} dv = 0 \quad \leftarrow P_{\text{ex}} = 0$$

(۲) حجم ثابت (ایزومتریک ، ایزوکور) :

$$V_1=V_2 \Rightarrow W=0 \Rightarrow \Delta U=q - W \xrightarrow{W=0} \Delta U=Q \xrightarrow{\Delta U=n C_V dT} \Delta U = q = nC_V dT$$

(۳) هم دما (ایزوترمال) :

$$\left\{ \begin{array}{l} W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV \\ \Delta U = 0 \xrightarrow{\Delta U = q - W} q = w \\ q = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dt \end{array} \right.$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \rightarrow w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(۴) آدیباتیک (برگشت پذیر) :

$$Q=0 \rightarrow du = -\delta w$$

$$\left\{ \begin{array}{l} du = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dt \\ \delta w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV \\ PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \end{array} \right\} \rightarrow nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} \rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$C_P - C_V = R \xrightarrow{\div C_V} \frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{R}{C_V} \xrightarrow{\frac{C_P}{C_V} = \gamma} \boxed{\gamma - 1 = \frac{R}{C_V}}$$

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

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} TV^{\gamma-1} = cte \\ PV^{\gamma} = cte \end{array}} \quad \text{نکته :}$$

(مثال) کار در سیستم آدیباتیک را بدست آورید .

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^{\gamma}} dV = k \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = k \left(\frac{1}{1-\gamma} \right) V^{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{K}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma}$$

$$PV^\gamma = K \rightarrow P = \frac{K}{V^\gamma}$$

(۵) آدیباتیک (برگشت ناپذیر) :

$$Q=0 \rightarrow \Delta U = -W \rightarrow n C_v \Delta T = -P_{ex} \Delta V \rightarrow n C_v (T_2 - T_1) = -P_{ex} \left(\frac{nRT_2}{P_{ex}} - \frac{nRT_1}{P_{in}} \right)$$

$$T_2 = T_1 \left[\frac{C_v + \left(\frac{P_{ex}}{P_{in}} \right) R}{C_p} \right]$$

(۶) ایزوبار (هم فشار) :

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

$$Q_p = \int n C_p dt = \text{میزان گرمای مبادله شده}$$

$$dU_p = \delta Q_p - P dV \xrightarrow{\int} U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q_p$$

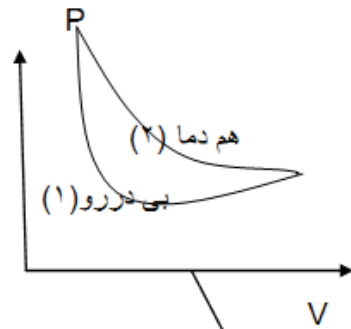
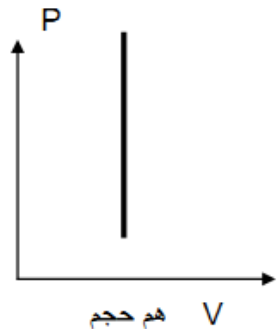
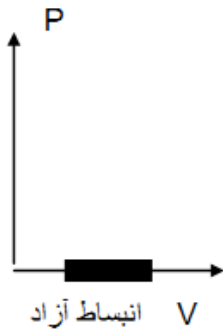
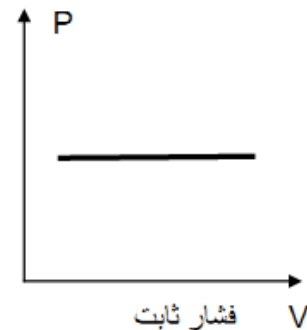
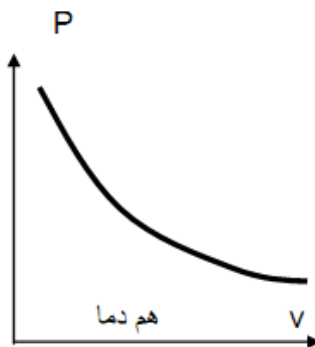
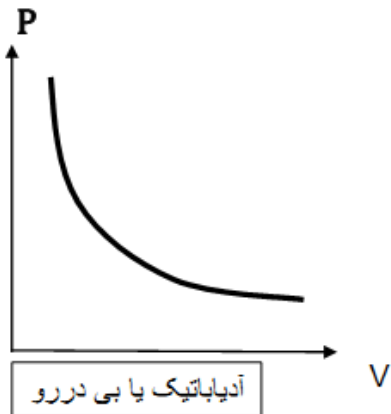
$$\Delta H = Q_p \text{ تغییرات آنتالپی}$$

$$H = U + PV \text{ آنتالپی}$$

نکته :

$$\int \delta q_p = Q_p \quad du = \delta q - \delta w$$

نمودارها :



توضیحات : سیستم تحت تحول هم دما برای ثابت نگه داشتن دمای سیستم می تواند از محیط گرما جذب کند ولی در بی دررو این امر امکان پذیر نیست و دمای سیستم کاهش می یابد .

جمع بندی :

قانون گازها	Q	W	ΔH	Δu	مشخصه	فرآیند
$\frac{V}{T} = cte$	ΔH	$P \Delta V$	$\int n C_p dT$	$\int n C_v dT$	$\Delta P=0$	هم فشار
$\frac{P}{T} = cte$	ΔH	0	$\int n C_p dT$	$\int n C_v dT$	$\Delta V=0$	هم حجم
$PV=cte$		$\left\{ \begin{array}{l} nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \end{array} \right.$	0	0	$\Delta T=0$	هم دما
$\left\{ \begin{array}{l} PV^\gamma = cte \\ TV^{\gamma-1} = cte \end{array} \right.$	0	$\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma}$	$\int n C_p dT$	$\int n C_v dT$	$q=0$	آدیباتیک
$PV=nRT$	$\Delta U=q$	0	$\int n C_p dT$	$\int n C_v dT$	$W=0$	انبساط آزاد

مثال * مقداری گاز ایده آل با حجم یک لیتر و فشار ۳ اتمسفر یکبار در مسیر برگشت پذیر آدیباتیک و بار دیگر در مسیر خط مستقیم تا ۰/۵ اتمسفر منبسط می شود. هرگاه گرمای ویژه ۱/۵ برابر ثابت گازها فرض شود :

الف) کار انجام شده در تحول آدیباتیک (ب) گرمای جذب شده در مسیر خط مستقیم (ج) تغییر آنتالپی آزاد گاز در هر ۲ مسیر .

(جواب الف)

$$v_1 = 1 \text{ lit}$$

$$p_1 = 3 \text{ atm}$$

$$p_2 = 0.5 \text{ atm}$$

$$V_2 = \left(\frac{P_1 V_1^\gamma}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{3 \times 1.67}{0.5} \right)^{0.625}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{2.5R}{1.5R} = 1.67$$

$$V_2 = 2.93 \text{ lit}$$

$$W_A = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} = \frac{0.5 \times 2.93 - 3 \times 1}{1-1.67} = 2.3 \text{ lit.atm}$$

(جواب ب)

$$Q=0 \quad \Delta U_A = Q_A - W_A = 0 - W_A = -W_A = -2.3 \text{ lit.atm}$$

$$\rightarrow \text{چون } \Delta U \text{ تابع حالت است} \quad \Delta u_A = \Delta u_B = -2.3 \text{ lit.atm}$$

برای بدست آوردن Q_B ، به مقادیر W_B و Δu_B نیاز است :

W_B برابر مساحت زیر منحنی است (مساحت دوزنقه) :

$$W_B = \frac{(3+0.5)}{2} \times (2.93 - 1) = 3.3775 \text{ lit.atm}$$

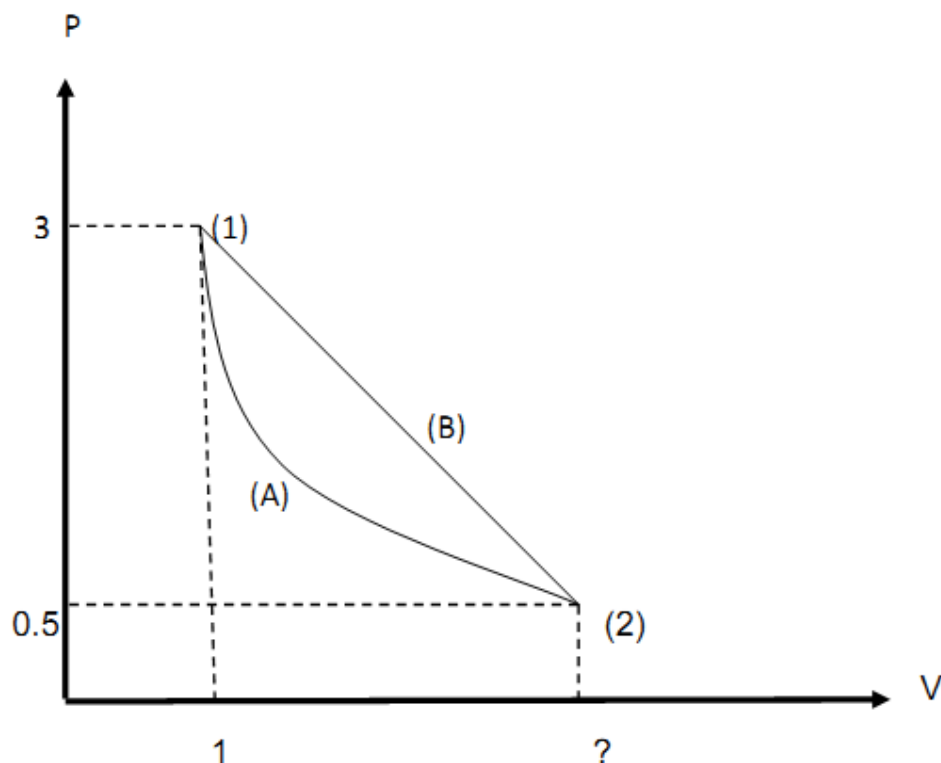
$$\Delta u_b = Q_B - W_B \rightarrow Q_B = \Delta u_B + W_B = -2.3 + 3.3775 = 1.0775 \text{ lit.atm}$$

(ج)

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = -2.3 + (0.5 \times 2.93 - 3 \times 1) \rightarrow \Delta H = -5.62 \text{ lit.atm}$$



مثال (مقداری از یک گاز ایده آل در فشار 10 atm و دمای 100 کلوین حجمی برابر 10 lit اشغال می کند. اگر طی یک تحول برگشت پذیر:

① فشار گاز در دمای ثابت به یک atm کاهش یابد

② فشار گاز طی تحول آدیباتیک به 1 atm رسانده شود مطلوب است برای هر یک از این فرآیندها:

الف) حجم نهایی سیستم

ب) کار انجام شده توسط سیستم

ج) حرارت جذب شده یا دفع شده توسط سیستم

د) تغییرات آنتالپی و انرژی داخلی

اطلاعات مسئله:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.67 \quad P_1 = 10 \text{ atm} \quad T_1 = 100 \text{ K} \quad V_1 = 10 \text{ lit}$$

② { $P_2 = 1 \text{ atm}$ } تحول آدیباتیک

① { $T = \text{ثابت}$ ← هم دما
 $P_2 = 1 \text{ atm}$ }

جواب :

(الف)

$$P_1V_1=P_2V_2 \rightarrow V_2 = 100 \text{ lit}$$

(ب)

$$dw=P_{ex} dv \xrightarrow{\text{برگشت پذیر}} dw=Pin. dv \quad n=\frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{10 \times 10}{100 \times 0.082} = 12.19 \text{ mol}$$

$$dw=\frac{nRT}{V} dv \rightarrow w= n RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 12.19 \times 8.314 \times 100 \ln \frac{100}{10} = 23.336 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$q=23.336 \text{ kj} \leftarrow \delta q=\delta w \leftarrow du=0 \leftarrow \text{تحول هم دما}$$

(2 الف)

$$P_1V_1^\gamma=P_2V_2^\gamma \rightarrow 10 \times 10^{\frac{5}{3}} = 1 \times V_2^{\frac{5}{3}} \rightarrow V_2= 39.8 \text{ lit}$$

(ب)

$$W=\frac{P_2V_2-P_1V_1}{1-\gamma} = \frac{1}{1-\frac{5}{3}} \times (1 \times 39.8 - 10 \times 10) = 90.3 \text{ lit.atm}$$

$$W= 90.3 \times \frac{8.314}{0.082 \times 1000} = -9.12 \text{ KJ}$$

$$du=-\delta w = -90.3 \text{ lit.atm}=-9.12 \text{ KJ} \leftarrow q=0 \leftarrow \text{تحول آدیباتیک}$$

(د)

$$\Delta H= \Delta U+\Delta(PV) = -9.12+(P_2V_2-P_1V_1) = -9.12+(1 \times 39.8-10 \times 10) \times \frac{8.314}{0.082 \times 10^3} = -15.2 \text{ KJ}$$

روش دوم حل قسمت د)

$$\left\{ \begin{array}{l} dH=n C_p dT \rightarrow \Delta H = nC_p\Delta T \\ du=nC_v dT \rightarrow \Delta u=nC_v\Delta T \end{array} \right.$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{C_p}{C_v} \rightarrow \Delta H=\frac{5}{3} \times \Delta U = \frac{5}{3} \times (-9.12)=-15.2 \text{ KJ}$$

دلیل بیان قانون دوم ترمودینامیک :

از نواقص قانون اول ترمودینامیک این است که مسیر واکنش را نشان نمی دهد مثلا برای واکنش

$A+B \leftrightarrow C$ جهت انجام واکنش توسط قانون اول تعیین نمی شود در نتیجه نیاز به معرفی معیاری داریم که جهت واکنش را مشخص کند این تعریف اساس و پایه ی قانون دوم است یعنی مسیر واکنش چگونه است؟ برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر .

مفهوم خودبه خودی یا برگشت نا پذیری :

هرگاه سیستمی در حالت تعادل باشد هرگز بدون دخالت عوامل خارجی از حالت تعادل خارج نمی شود ولی اگر با محیط در تعادل نباشد بصورت خود به خود به سمت تعادل پیش می رود . تحولاتی که به علت انحراف از حالت تعادل و به منظور رسیدن به حالت تعادل به صورت خود به خود و طبیعی رخ می دهند ، تحولات خود به خودی می گویند برای آنکه بتوانیم میزان این خود به خودی را مشخص کنیم کمیتی به نام آنتروپی تعریف می شود که مرتبط با میزان گرمای تولید شده یا مبادله شده بر درجه حرارتی است که در آن گرما تولید یا مبادله شده است .

نتیجه :

هر چه افزایش آنتروپی ناشی از یک تحول بیشتر باشد واکنش برگشت ناپذیرتر خواهد بود به تعبیر دیگر آنتروپی معرف درجه ی بی نظمی اجسام و سیستم هاست . هرچه سیستم نامنظم تر باشد آنتروپی نیز بیشتر است .

$$\Delta S = \frac{q}{t} \leftarrow \text{آنتروپی}$$

مثال واکنش های خودبه خودی

(۱) اختلاف شیب دمایی

(۲) تبدیل انرژی مکانیکی به کار (اتلاف به حرارت)

برگشت پذیر یا تعادلی :

از آنجایی که درجه ی خودبه خودی تحول کمیتی متغیر است بنابراین می توان تحول را به نحوی پیش برد که درجه ی خود به خودی آن صفر شود به عبارتی دیگر در این حالت تحلیل انرژی نداریم این نوع تحولات برگشت پذیر هستند بنابراین اگر عامل خود به خودی در سیستم از بین برود در این حالت سیستم در هر زمان در طول تحول در حالت تعادل خواهد بود در نتیجه تحول برگشت پذیر هست .

نکته : به طور کلی به تحولی برگشت پذیر می گویند که سیستم هیچ وقت از حالت تعادل فاصله نگیرد یا دور نشود.

$$W_{rev} = \text{کار برگشت پذیر} \quad W_{ir} = \text{کار غیر برگشت پذیر}$$

$$\begin{cases} W_{rev} > W_{ir} & du_{rev} = q_{rev} - W_{rev} \\ q_{rev} > q_{ir} & du_i = q_{ir} - W_{ir} \end{cases}$$

$$q_{rev} - W_{rev} = q_{ir} - W_{ir} \quad \rightarrow \quad q_{rev} - q_{ir} = W_{rev} - W_{ir}$$

میزان کار انجام شده در تحولات برگشت پذیر همیشه بیشتر از برگشت ناپذیر است . **علت :** این امر به دلیل تحلیل رفتن انرژی مکانیکی و تبدیل آن به انرژی حرارتی در فرآیندهای برگشت نا پذیر است .

نکته : دلیل برگشت ناپذیر بودن در فرآیندهای خود به خودی در واقع همین اتلاف انرژی است به علاوه به دلیل جذب این میزان انرژی تحلیل رفته به صورت گرما توسط سیستم در فرآیندهای خود به خودی گرمای کمتری ، نسبت به فرآیندهای برگشت پذیر از محیط دریافت می شود .

$$\Delta s = \frac{q}{T} : \text{آنتروپی}$$

۱) در سیستم های برگشت پذیر یا تعادلی اتلاف انرژی نداریم :

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{محیط}} &= \frac{-q_{\text{rev}}}{T} \\ \Delta S_{\text{سیستم}} &= \frac{+q_{\text{rev}}}{T} \end{aligned} \right\} \rightarrow \Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{محیط}} + \Delta S_{\text{سیستم}} \rightarrow \Delta S_{\text{کل}} = 0$$

۲) در سیستم برگشت نا پذیر (خودبه خودی) اتلاف انرژی داریم :

$$\Delta S_{\text{محیط}} = \frac{-q(\text{محیط})}{T}$$

$$\Delta S_{\text{سیستم}} = \frac{q(\text{محیط})}{T} + \frac{q_{\text{rev}} - q(\text{محیط})}{T} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

نکته : مقدار گرمایی که در سیستم های برگشت ناپذیر موجود است :

۱) گرمایی که محیط از دست می دهد ۲) گرمای ناشی از اتلاف انرژی

نتیجه :

با توجه به اینکه آنتروپی سیستم در هر دو نوع تحول برگشت پذیر و برگشت نا پذیر برابر با q_{rev} می باشد به همین دلیل نتیجه گیری می شود که آنتروپی سیستم (ΔS_{sys}) تابع حالت است و به مسیر بستگی ندارد با توجه به اینکه همیشه q_{rev} بیشتر از q_{ir} است در نتیجه پارامتر ($q_{\text{rev}} - q_{\text{محیط}}$) همواره مثبت است در نتیجه آنتروپی کل همواره بزرگتر از صفر بوده و به مفهوم تولید شدن آنتروپی در سیستم های خود به خودی می باشد .

نکاتی در باره ی فرآیندهای برگشت پذیر =

۱) سیستم در حین تحول از یک سری مراحل تعادلی عبور می کند به عبارتی فرآیند در هر لحظه در حال تعادل است .

۲) در این نوع تحولات میل به انجام واکنش وجود ندارد بنابراین آنتروپی آفریده نمی شود و آنتروپی کل صفر می باشد . $\Delta S_{\text{کل}} = 0$

نکاتی پیرامون تحول های برگشت ناپذیر :

۱) فرآیند خود به خودی ، فرآیندی است که سیستم از حالت تعادل دور شده و میل به انجام کار وجود دارد .

۲) در این فرآیند ها آنتروپی تولید می شود یعنی آنتروپی کل بزرگتر از صفر است . $\Delta S_{\text{کل}} > 0$

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{th}} + \Delta S_{\text{conf}}$$

آنتروپی :

ΔS_{th} = آنتروپی حرارتی ΔS_{conf} = آنتروپی وضعیتی = ناشی از نحوه توزیع و چیده شدن اتم ها

محاسبه آنتروپی حرارتی : (در حالت کلی) :

قانون اول:

$$du = \delta q_{\text{rev}} - \delta w_{\text{rev}} \rightarrow nC_v dT = \delta q_{\text{rev}} - \frac{nRT}{V} dv \rightarrow \div T \rightarrow \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = ds_{\text{th}} = \frac{nC_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dv \rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{th}} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\rightarrow C_p - C_v = R \text{ می دانیم که : } C_v = C_p - R$$

$$\Delta S_{\text{th}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \Delta S_{\text{th}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_1 V_1}{T_2 V_2} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2 V_1}$$

$$\Delta S_{\text{th}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

به طریق مشابه
می شود اثبات کرد

$$\Delta S_{\text{th}} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

محاسبه آنتروپی در سیستم های هم دما :

$$du = 0 \rightarrow \delta q_{\text{rev}} = \delta w_{\text{rev}} \rightarrow \div T \rightarrow ds = \frac{nR}{V} dv \rightarrow \int \rightarrow \Delta S_{\text{th}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

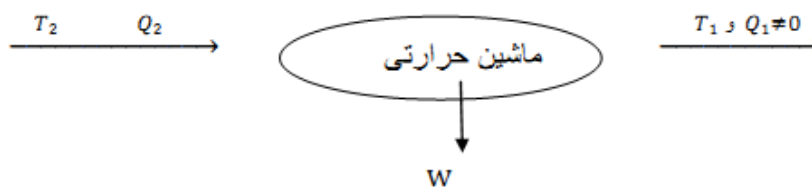
محاسبه آنتروپی در سیستم های هم حجم :

$$\delta w_{\text{rev}} = 0 \rightarrow du = \delta q_{\text{rev}} \rightarrow \div T \rightarrow \frac{nC_v dT}{T} = ds \rightarrow \int \rightarrow \Delta S_{\text{th}} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

محاسبه آنتروپی در سیستم های فشار ثابت :

$$dH = \delta q_p \rightarrow nC_p dT = \delta q_p \rightarrow \div T \rightarrow nC_p \frac{dT}{T} = ds \rightarrow \int \rightarrow \Delta S_{\text{th}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

قانون دوم ترمودینامیک (ماشین حرارتی) :



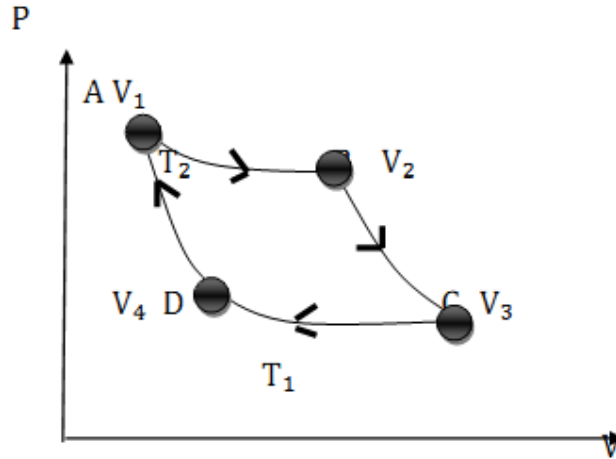
$$\eta = \frac{\text{کار انجام شده}}{\text{گرمای گرفته شده}} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

چون هواره $Q_1 = 0$ پس η هیچ وقت 100% نخواهد بود .

همواره حداکثر میزان کار از سیستمی بدست می آید که از چرخه ی کارنو تبعیت نماید .

چرخه ی کارنو

:



(۱) مسیر AB = هم دما در T_2

$$du = 0 \rightarrow \delta q_{ab} = \delta w_{ab}$$

$$w_{ab} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(۲) مسیر BC = آدیباتیک

$$Q=0 \rightarrow du_{bc} = -\delta w_{bc} \rightarrow w_{bc} = -n c_v (T_C - T_B) \rightarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \rightarrow$$

$$\text{رابطه A} \rightarrow \frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$W_{cd} = nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \leftarrow \text{مسیر CD} = \text{هم دما در } T_1$$

(۴) مسیر DA = آدیباتیک

$$Q=0 \rightarrow du_{DA} = -\delta w_{DA} \rightarrow w_{da} = -n c_v (T_A - T_D) \rightarrow T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1} \rightarrow$$

$$\text{رابطه B} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

با توجه به رابطه A و B و چرخه ی کارنو $T_1 = T_3$ پس در نتیجه :

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{کل} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W_{\text{JK}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \rightarrow$$

$$W_{\text{TOTAL}} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \boxed{w_{\text{total}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} [T_2 - T_1]}$$

$$\eta = \frac{W}{Q} \rightarrow \boxed{Q = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\eta = \frac{nR \ln \frac{V_2}{V_1} [T_2 - T_1]}{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{بازده کارنو} \\ \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \end{array} \right\} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

مثال (یک ماشین حرارتی بین دو دمای 150°C و 300°C کار می کند و به اندازه ی 1000 ژول کار انجام می دهد حداقل گرمایی که باید از منبع حرارتی در یافت کند تا این مقدار کار تولید شود را محاسبه نمایید . به علاوه مشخص کنید کدام یک از دو اقدام زیر راندمان ماشین را بیشتر افزایش می دهد ؟ الف) دمای منبع گرم به اندازه ی ΔT افزایش یابد (ب) دمای منبع سرد به اندازه ی ΔT کاهش یابد .

$$T_1 = 150^\circ\text{C} = 423 \text{ K} \quad T_2 = 300^\circ\text{C} = 573 \text{ K} \quad \eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{W}{Q}$$

$$\frac{W}{Q} = \frac{573 - 423}{573} = \frac{1000}{Q} \rightarrow Q =$$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{(الف)} \quad \eta_a = \frac{T_2 + \Delta T - T_1}{T_2 + \Delta T} \\ \text{(ب)} \quad \eta_B = \frac{T_2 - (T_1 - \Delta T)}{T_2} \end{array} \right. \rightarrow \eta_b > \eta_a$$

مثال (۲ مول گاز ایده آل در یک محفظه بی دررو با فشار 30 atm و دمای 298 k نگه داری می شود فشار ناگهان به 10 atm کاهش می یابد و گاز تحت یک تحول برگشت ناپذیر و بی دررو منبسط می شود که در نتیجه آن 2000 ج کار انجام می شود. اولاً نشان دهید هرگاه انبساط از 30 atm به 10 atm به صورت برگشت نا پذیر انجام شود دمای نهایی گاز از مقدار آن نسبت به حالت برگشت پذیر بیشتر است ثانیاً مقدار آنتروپی تولید شده در تحول برگشت ناپذیر محاسبه شود.

$$P_1 = 30 \text{ atm} \quad T_1 = 298 \text{ K} \quad P_2 = 10 \text{ atm} \quad w = 2000 \text{ j} \quad n = 2 \text{ mol}$$

الف) برگشت پذیر :

$$p_1 v_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = 1.63 \text{ lit} \quad P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \rightarrow 30(1.63)^{\frac{5}{3}} = 10(V_2)^{\frac{5}{3}}$$

$$V_2 = 3.152 \text{ lit} \quad p_2 v_2 = nRT_2 \rightarrow T_2 = 192 \text{ K}$$

ب) برگشت ناپذیر

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{\text{بی درو}} q=0 \rightarrow \Delta u = -2000 \text{ J} \rightarrow \Delta u = n c_v (T_2 - T_1) = 2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - 298) \rightarrow T_2 = 217.8 \text{ K}$$

$$P_2 V_2 = n R T_2 \rightarrow V_2 = \frac{2 \times 0.082 \times 217.8}{10} = 3.57 \text{ lit}$$

$$\Delta s_{th} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times \frac{3}{2} R \ln \frac{217.8}{298} + 2 R \ln \frac{3.57}{1.63} = 5.22 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

تمرین) یک مول گاز ایده آل از حالت اولیه با فشار 10 atm و دمای 300 k تحت تحولات زیر قرار می گیرد: الف) در دمای ثابت تا فشار 1 atm منبسط می شود

ب) به طور برگشت پذیر بی درو تا فشار 1 atm منبسط می شود

ج) در حجم ثابت فشار آن تا 1 atm کاهش می یابد .

تغییر آنتروپی را در هر فرآیند محاسبه کنید .

آنتروپی از دیدگاه مکانیک آماری و تئوری کوانتوم :

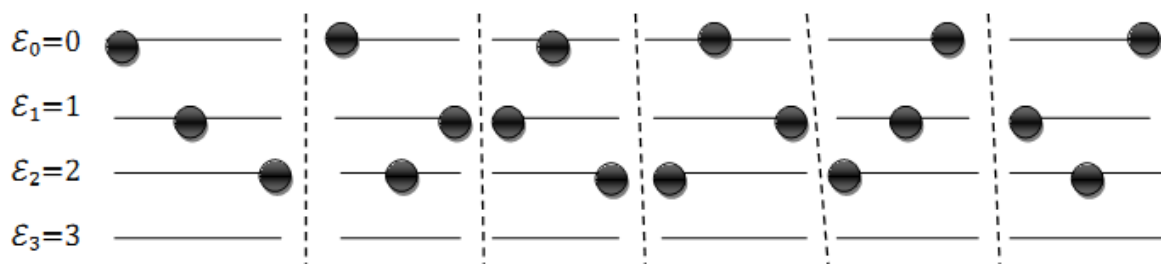
آنتروپی به عنوان معیاری از بی نظمی و به هم ریختگی سیستم در مقیاس میکروسکوپی یا اتمی است و لذا هر چه اجزای تشکیل دهنده سیستم بتوانند به هم ریخته تر باشند و وضعیت های میکروسکوپی بیشتری را ایجاد کنند آنتروپی سیستم بالاتر خواهد بود. **نکته** : طبق مکانیک آماری همیشه حالت تعادل محتمل ترین حالت سیستم است .

مثال ۱) سیستمی را حاوی سه ذره در نظر بگیرید مشخص نمایید برای آنکه سیستم دارای انرژی داخلی 3U باشد به چند حالت می توانیم سه ذره را در بین تراز های انرژی $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ قرار بدهیم ؟

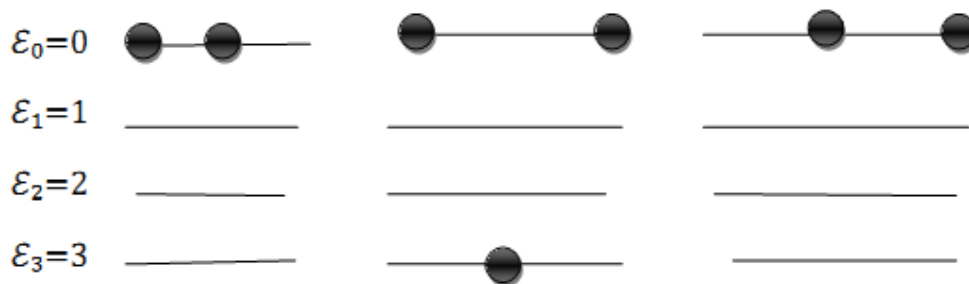
الف) هر سه ذره در تراز انرژی ϵ_1 قرار گیرند :



ب) یک ذره در تراز صفر ، یک ذره در تراز یک و یک ذره در تراز 2 .



ج) یک ذره در تراز سه و دو ذره در تراز صفر .



فرم چیدمان = ۳ حالت وجود دارد

$$\text{مجموع} = 1 + 6 + 3 = 10$$

$$\text{احتمال الف} = \frac{1}{10}$$

$$\text{احتمال ب} = \frac{6}{10}$$

$$\text{احتمال ج} = \frac{3}{10}$$

تعداد وضعیت های میکروسکوپی در یک فرم توزیع معین :

چنانچه بخواهیم n ذره را در بین سطوح مختلف انرژی توزیع نماییم به گونه ای که n_0 ذره در تراز \mathcal{E}_0 و n_1 ذره در تراز \mathcal{E}_1 و تا n_r ذره در تراز \mathcal{E}_r قرار بگیرند ($n = n_0 + n_1 + \dots + n_r$)

$$\Omega = \frac{n!}{n_0! n_1! n_2! \dots n_r!}$$

حل مثال صفحه ی قبل از طریق فرمول بالا :

$$\Omega_{\text{الف}} = \frac{3!}{3! 0! 0! 0!} = 1 \text{ حالت}$$

$$\Omega_{\text{ب}} = \frac{3!}{1! 1! 1! 0!} = 6 \text{ حالت}$$

$$\Omega_{\text{ج}} = \frac{3!}{2! 1! 0! 0!} = 3 \text{ حالت}$$

$$\Omega_{\text{th}} = \Omega_a + \Omega_b + \Omega_c = 1 + 6 + 3 = 10 \rightarrow \Omega_{\text{th}} = 10$$

$$S = K \ln \Omega$$

رابطه بولتزمن :

$$K = \frac{R}{N} = \frac{8.314}{6.02 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ ثابت بولتزمن}$$

$$\Omega_{\text{th}} = \text{تعداد حالت های توزیع انرژی در بین تراز ها}$$

$$S_{\text{th}} = K \ln \Omega_{\text{th}}$$

آنتروپی وضعیت : ΔS_{conf}

دو بلور A و B را در نظر بگیرید که از نظر فشار و دما در شرایط یکسانی قرار دارند در صورت فراهم شدن انرژی اکتیواسیون پیش بینی می شود که به علت اختلاف غلظت دو ماده در یکدیگر نفوذ نمایند و به

حالت تعادل برسند مسلما بدلیل خود به خودی بودن این واکنش افزایش آنتروپی خواهیم داشت و سیستم در نهایت به حالت تعادل می رسد حال می خواهیم این پیش بینی را از دیدگاه آماری مورد بحث قرار دهیم :

انواع حالت ها :

(۱) هر چهار اتم A سمت چپ و صفر اتم A سمت راست

AA	BB
AA	BB

تعداد فرم ها : یک حالت وجود دارد .

$$\Omega_{4:0} = \frac{4!}{4!} = 1$$

(۲) سه A سمت چپ ، یک A سمت راست

$$\Omega_{3:1} = \frac{4!}{3! 1!} = 4 \times 4 = 16$$

تعداد فرم ها : $4 \times 4 = 16$

AB AB AA BB	BA AB AA BB	AA AB BA BB	AA AB AB BB
AB BA AA BB	BA BA AA BB	AA BA BA BB	AA BA AB BB
AB BB AA AB	BA BB AA BA	AA BB BA AB	AA BB AB BA
AB BB AA BA	BA BB AA AB	AA BB BA BA	AA BB AB AB

(۳) دو A سمت چپ ، دو A سمت راست

$$\Omega_{2:2} = \frac{4!}{2! 2!} = 6 \times 6 = 36 \leftarrow \text{تعداد فرم ها}$$

(۴) یک A سمت چپ، سه تا A سمت راست

$$\Omega_{1:3} = \frac{4!}{3! 1!} = 4 \times 4 = 16$$

۵) چهارتا A سمت راست ، صفر A سمت چپ

$$\Omega_{0:4} = \frac{4!}{4! 0!} = 1$$

$$\text{تعداد کل حالات} = 1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70$$

$$\frac{36}{70} = \text{احتمال حالت سه} \qquad \frac{16}{70} = \text{احتمال حالت دو} \qquad \frac{1}{70} = \text{احتمال حالت یک}$$

$$\frac{16}{70} = \text{احتمال حالت چهار} \qquad \frac{1}{70} = \text{احتمال حالت پنج}$$

حالتی که بیشترین حالت توزیع را داشته باشد بیشترین آنتروپی را دارد .

$$\Omega_{\text{conf}} = \frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!}$$

با توجه به فرمول بالا مثال صفحه قبل را حل می کنیم :

$$\Omega_{\text{conf}} = \left(\frac{(4+4)!}{4! 4!} \right) = \frac{8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4!}{4! \times 4 \times 3 \times 2 \times 1} = 70$$

$$S_{\text{conf}} = k \ln \left(\frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!} \right) = k \ln \Omega_{\text{conf}}$$

جمع بندی نهایی :

مخلوط شده A و B ① \longrightarrow ② مخلوط شده A و B

$$\Delta S_{\text{conf}} = S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!} \right) - k \ln \Omega_1 = S_2$$

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

تمرین: به کمک تقریب استرلینگ رابطه ی زیر را اثبات کنید :

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln \frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!}$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k \left[N_a \ln \frac{N_a}{N_a + N_b} + N_b \ln \frac{N_b}{N_a + N_b} \right]$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R [n_a \ln X_a + n_b \ln X_B]$$

محاسبه ی آنترپوی از دیدگاه آماری :

روش اول (تشریحی) : در این حالت آنترپوی حرارتی و وضعیتی را به طور جداگانه محاسبه می کنیم :

$$\Delta S_{TOTAL} = \Delta S_{th} + \Delta S_{conf}$$

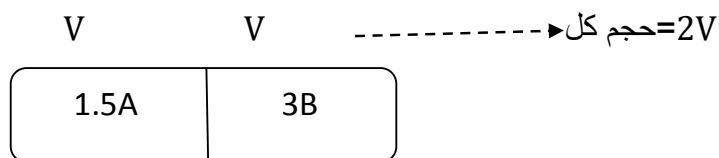
روش دوم (تستی) : در این حالت آنترپوی وضعیتی و حرارتی به طور جداگانه محاسبه نمی شوند بلکه آنترپوی کل سیستم به سادگی و به طور مستقیم از آنترپوی اجزاء محاسبه می شود لذا در محاسبه ی آنترپوی کل معمولا از این روش استفاده می شود در این روش تغییرات آنترپوی هر یک از اجزاء با فرض حذف نمودن اجزای دیگر به طور مستقل محاسبه می شود .

مثال) محفظه ای آدیاباتیکی توسط تیغه ای به دو قسمت مساوی با حجم V تقسیم شده است در یک طرف 60 g گاز A با دمای T و در طرف دیگر 60g گاز B با دمای T قرار دارد مطلوب است محاسبه ی تغییرات آنترپوی سیستم وقتی که تیغه برداشته شود؟

$$M_A = 40 \frac{gr}{mol} \quad M_B = 20 \frac{gr}{mol}$$

جواب :

$$n_a = \frac{60}{40} = 1.5 \text{ mol} \quad n_b = \frac{60}{20} = 3 \text{ mol} \quad x_a = \frac{1.5}{4.5} = \frac{1}{3} \quad x_b = \frac{3}{4.5} = \frac{2}{3}$$



$$\Delta S_{conf} = -R (n_a \ln x_a + n_b \ln x_b) = -R \left(1.5 \ln \frac{1}{3} + 3 \ln \frac{2}{3} \right) = -R (-1.5 \ln 3 + 3 \ln 2 - 3 \ln 3)$$

$$= -R (-4.5 \ln 3 + 3 \ln 2) \rightarrow \boxed{\Delta S_{conf} = 4.5 R \ln 3 - 3R \ln 2} \quad (1)$$

$$\Delta S_{th} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \xrightarrow{\text{بعد از واکنش}} \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1.5A & 1.5B & 1.5B \\ \hline \end{array}$$

2V = حجم کل ←

$\frac{1}{3}(2V)$ (above 1.5A) and $\frac{2}{3}(2V)$ (below 1.5B and 1.5B)

$$\Delta S_{th(A)} = 1.5 R \ln \frac{\frac{1}{3}(2V)}{V} = 1.5 R \ln \frac{2}{3} = 1.5 R \ln 2 - 1.5R \ln 3$$

$$\Delta S_{th(B)} = 3R \ln \frac{\frac{2}{3}(2V)}{V} = 3R \ln \frac{4}{3} = 6R \ln 2 - 3R \ln 3$$

$$\boxed{\Delta S_{th(total)} = 7.5R \ln 2 - 4.5R \ln 3} \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{کل}} = 4.5R \ln 2$$

از رابطه ی ① و ② خواهیم داشت :

حل مثال به روش دوم (تستی) :

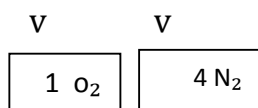


$$\Delta S_{\text{th(A)}} = 1.5R \ln \frac{2V}{V} = 1.5 \ln 2$$

$$\Delta S_{\text{th(B)}} = 3R \ln \frac{2V}{V} = 3R \ln 2$$

$$\Delta S_{\text{کل}} = 4.5R \ln 2$$

مثال ۲ تغییرات آنتروپی ناشی از جدا کردن نیتروژن و اکسیژن را در دو ظرف با حجم برابر برای 5 mol هوا بدست آورید؟ (دما را ثابت فرض می کنیم)



نکته : در هر یک مول از هوا 0.2 O₂ و 0.8 N₂ وجود دارد .

$$O_2 = 0.2 \times 5 = 1 \text{ mol}$$

$$N_2 = 0.8 \times 5 = 4 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = 0.2 = \frac{1}{5}$$

$$X_{N_2} = 0.8 = \frac{4}{5}$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R(n_a \ln x_a + n_b \ln x_b) = -R \left(\ln \frac{1}{5} + 4 \ln \frac{4}{5} \right) = -R(-\ln 5 + 8 \ln 2 - 4 \ln 5)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R(-5 \ln 5 + 8 \ln 2)$$

$$\Delta S_{\text{th}} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{th(O}_2)} = R \ln \frac{1}{5} = R \ln \frac{2}{5} = R \ln 2 - R \ln 5$$

$$\Delta S_{\text{th(N}_2)} = 4R \ln \frac{8}{5} = 4R \ln 8 - 4R \ln 5 = 12 \ln 2 - 4 \ln 5$$

$$\Delta S_{\text{th(total)}} = 13R \ln 2 - 5R \ln 5 \rightarrow$$

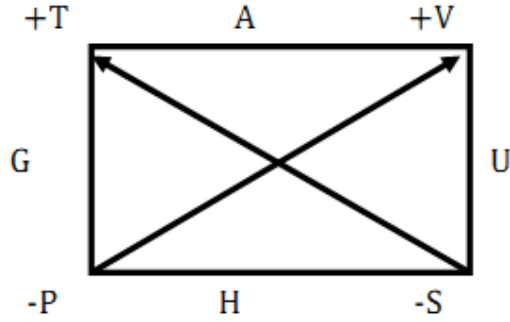
$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = 5R \ln 2 \times -1 = -5R \ln 2$$

نکته : چون در این واکنش نیتروژن و اکسیژن موجود در هوا را از یکدیگر جدا نموده ایم و این جدا سازی فرآیندی برگشت پذیر است پس آنتروپی این واکنش منفی خواهد بود.

حل مثال ۲ به روش دوم (تستی) :

$$\Delta S_{\text{th(O}_2)} = R \ln \frac{2V}{V} = R \ln 2 \rightarrow \Delta S_{\text{th(N}_2)} = 4R \ln \frac{2V}{V} = 4R \ln 2 \rightarrow \Delta S_{\text{th(total)}} = 5R \ln 2 \times -1 = -5R \ln 2$$

مربع ماکسول :



TAVUS HPG

استخراج توابع ترمودینامیکی :

دسته ی اول :

$$H=U+PV$$

$$A=G-PV$$

$$U=H-PV$$

دسته ی دوم :

$$du=Tds-Pdv$$

$$d H=Tds+VdP$$

$$d A= -SdT-PdV$$

$$d G=-SdT+VdP$$

دسته ی سوم :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

روابط ماکسول :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

مثال (عبارت زیر را اثبات کنید :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \xrightarrow{\text{مشتق}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \xrightarrow{\text{مشتق}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{-\partial P}{\partial V}\right)_T \rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial V^2} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T}$$

مثال (با استفاده از تقریب استرلینگ رابطه ی زیر را اثبات کنید ؟

$$\Delta S = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$\Delta S = K \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = K[\ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B!] \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} &= K[(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - [N_A \ln N_A - N_A + N_B \ln N_B - N_B]] \Rightarrow \\ &= K[N_A \ln(N_A + N_B) + N_B \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] = \\ &\rightarrow \end{aligned}$$

$$= K[N_A \ln(N_A + N_B) + N_B \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B] \Rightarrow$$

$$= -K[-N_A \ln(N_A + N_B) - N_B \ln(N_A + N_B) + N_A \ln N_A + N_B \ln N_B] \Rightarrow$$

$$= -K \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right] = -k [N_A \ln x_A + N_B \ln x_B] \Rightarrow$$

$$= -k N_0 [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B] = -R [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$$

$$K = \frac{R}{N}$$

$$N_B = n_B \times N_0$$

$$N_A = n_A \times N_0$$

نکته : $N_0 =$ عدد آووگادرو

توابع ترمودینامیکی : (این چهار فرمول از مربع ماکسول بدست نمی آید)

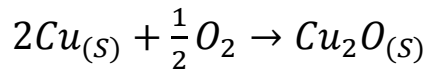
$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{-H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{A}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{-U}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{-\Delta U}{T^2}$$

مثال) برای واکنش زیر مقدار آنتالپی را در دمای محیط بدست آورید ؟



$$\Delta G^0 = -169452 - 16.4T \text{ Log } T + 123.43 T \text{ (j)}$$

جواب:

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{-169452}{T} - 16.4 \text{ Log } T + 123.43(j) \rightarrow \frac{\partial\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{\partial T} = \frac{169452}{T^2} - \frac{7.12}{T} \times (-T^2)$$

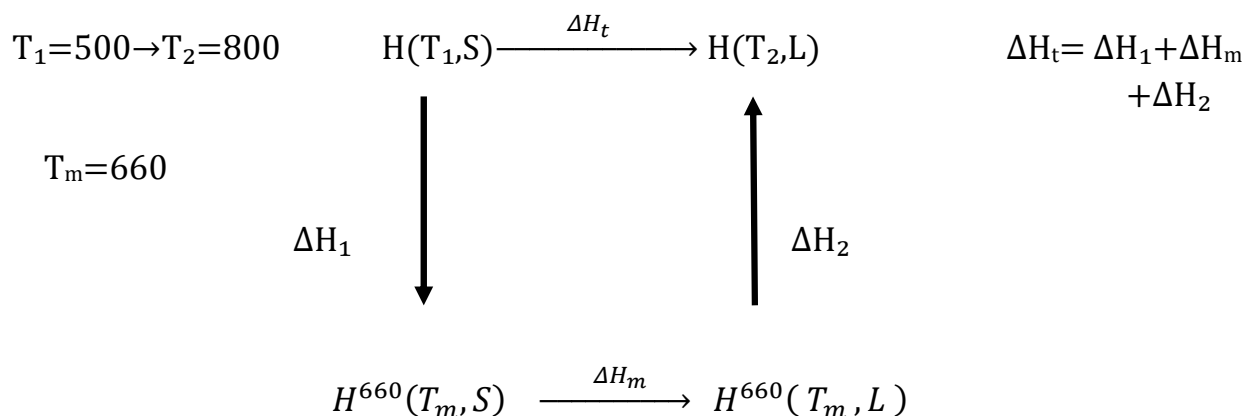
$$\Delta H^0 = -169452 + 7.12T \xrightarrow{T=25^\circ C=298 K} \Delta H^0 = -169452 + 7.12 \times 298 = \rightarrow$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{\partial T} = \left(\frac{169452}{T^2} - \frac{7.12}{T}\right) = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

آنتالپی لازم برای گرم کردن اجسام :

$$H(T_1, P) \rightarrow H(T_2, P) \quad \Delta H = H_2 - H_1 = C_p dT \rightarrow \Delta H = C_p \Delta T \quad \leftarrow \text{ اول (تغییر فاز نداریم)}$$

دوم (تغییر فاز داشته باشیم) : (آنتالپی تابع حالت است)



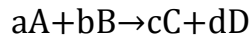
$$\Delta H_t = \int_{T_1}^{T_m} C_p^{(S)} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_2} C_p^{(L)} dT$$

قانون هس:

$$\text{محصولات } A+B \rightarrow C \text{ واکنش دهنده ها} \quad \Delta H_{\text{واکنش}} = \Delta H_C - (\Delta H_A + \Delta H_B)$$

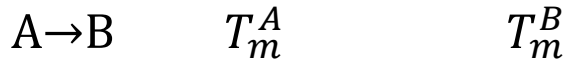
$$T_1 = \Delta H_1 \leftarrow \text{ معلوم} \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ محصولات } dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ واکنش دهنده ها } dT$$

حالت کلی محاسبه ی آنتالپی بدون تغییر فاز :



$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + c \int_{T_1}^{T_2} C_P^C dT + d \int_{T_1}^{T_2} C_P^D dT - a \int_{T_1}^{T_2} C_P^A dT - b \int_{T_1}^{T_2} C_P^B dT$$

حالت کلی محاسبه ی آنتالپی با تغییر فاز :



حالت ① $T_m^A < T < T_m^B$

در این حالت A ذوب می شود و B ذوب نمی شود و آنتالپی واکنش از طریق رابطه زیر تعیین می شود :

$$\Delta H_{TOTAL} = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_P^{(S)}(B) dT - \left[\int_{298}^{T_m} C_P^{(S)}(A) dT + \Delta H_m^A + \int_{T_m}^T C_P^{(L)}(A) dT \right]$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_m^A} (C_P^{(S)}(B) - C_P^{(S)}(A)) dT + \int_{T_m^A}^T (C_P^{(S)}(B) - C_P^{(L)}(A)) dT - \Delta H_m^A$$

حالت ② $T_m^A < T_m^B < T$

$$\Delta H_{TOTAL} =$$

$$\Delta H_{298} + \int_{298}^{T_m^A} (C_P^{(S)}(B) - C_P^{(S)}(A)) dT - \Delta H_m^A + \int_{T_m^A}^{T_m^B} (C_P^{(S)}(B) - C_P^{(L)}(A)) dT +$$

$$\Delta H_m^B + \int_{T_m^B}^T (C_P^{(L)}(B) - C_P^{(L)}(A)) dT$$

نکته : همواره آنتالپی ذوب واکنش دهنده ها با علامت منفی و محصولات با علامت مثبت است .

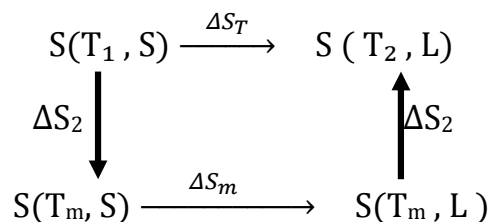


آنتروپی واکنش ها :

الف) بدون تغییر فاز :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ب) تغییر فاز داریم :



$$\Delta S_{TOTAL} = \Delta S_1 + \Delta S_m + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_m} C_P^{(S)} \frac{dT}{T} + \Delta S_m + \int_{T_m}^{T_2} C_P^{(L)} \frac{dT}{T}$$

جوش =boil(b) تبخیر =vaper(v) ذوب = Melting(m)

$$\textcircled{1} \Delta S_m = \frac{\partial(\Delta H_m)}{\partial(T_m)} = 8.4 \frac{J}{mol.k} \quad \rightarrow \text{قانون ریچارد}$$

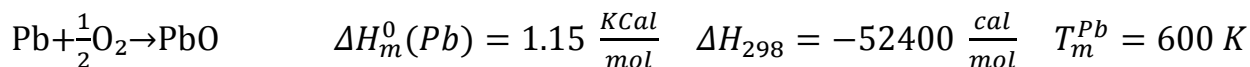
$$\textcircled{2} \Delta S_V = \frac{\partial(\Delta H_V)}{\partial(T_b)} = 8.8 \frac{J}{mol.k} \quad \rightarrow \text{قانون تروتون}$$

قانون سوم ترمودینامیک وابستگی آنترپی به دما را بیان می کند که با دو نظریه ی زیر بیان می شود :

(۱) نظریه نرنست = آنترپی اجسام مختلف در صفر مطلق با هم برابر است (صفر کلوین = صفر مطلق)

(۲) نظریه پلانگ = هر ماده ی هموزن (همگن) در حالت تعادل داخلی (①) عدم وجود ناخالصی در ماده
 ② کریستالی بودن ③ عدم وجود نقص ها یا انواع عیوب) در صفر مطلق مقدار ثابتی است که به طور قرار دادی صفر در نظر گرفته می شود

مثال (مطلوب است محاسبه تغییر آنتالپی واکنش زیر در 800k :



$$C_P^{(L)}(Pb) = 7.75 - 0.74 \times 10^{-3}T \quad \frac{cal}{mol.k}$$

$$C_P^{(S)}(PbO) = 10.6 + 4 \times 10^{-3}T \quad \frac{cal}{mol.k}$$

$$C_P^{(S)}(Pb) = 5.63 + 2.33 \times 10^{-3}T \quad \frac{cal}{mol.k}$$

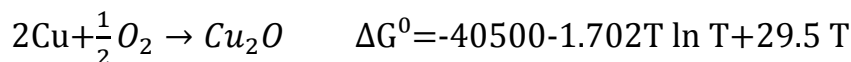
$$C_P(O_2) = 7.16 + 10^{-3}T - 0.4 \times 10^{-5}T^{-2} \quad \frac{cal}{mol.k}$$

(جواب)

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_m} (C_P^{(S)}(B) - C_P^{(S)}(A)) dT + \int_{T_m}^T (C_P^{(S)}(B) - C_P^{(L)}(A)) dT - \Delta H_m^A$$

$$\Delta H_{TOTAL} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{600} [(10.6 + 4 \times 10^{-3}T) - (5.63 + 2.3 \times 10^{-3}T) - \frac{1}{2}(7.16 + 10^{-3}T - 0.4 \times 10^{-5}T^{-2})] dT - 1150 + \int_{600}^{800} [(10.6 + 4 \times 10^{-3}T) - (7.75 - 0.74 \times 10^{-3}T) - \frac{1}{2}(7.16 + 10^{-3}T - 0.4 \times 10^{-5}T^{-2})] dT = -52482 \frac{cal}{mol}$$

مثال ۲) تغییرات آنتالپی و آنترופی استاندارد واکنش زیر را در 25°C محاسبه نمایید :



فاز = P = به حالتی از یک ماده گفته می شود که از لحاظ شیمیایی و فیزیکی کاملاً یکنواخت باشد

اجزا (C) = کمترین تعداد عناصر مستقلی هستند که برای مشخص نمودن ترکیب تمام فازها در سیستم لازم داریم

F = درجه آزادی = بیان گر تعداد متغیرهایی است که می توانیم به طور مستقل از یکدیگر آنها را تغییر دهیم و در عین حال تعادل سیستم حفظ شود

$$F = C - P + 2$$

مثال) درجه آزادی سیستم زیر را حساب کنید ؟



C اجزا = ۲ (کربن و اکسیژن) P تعداد فازها = ۲ (گاز و مایع)

مثال) برای آب انواع حالت های سیستم تک جزئی : $F = 3 - P$

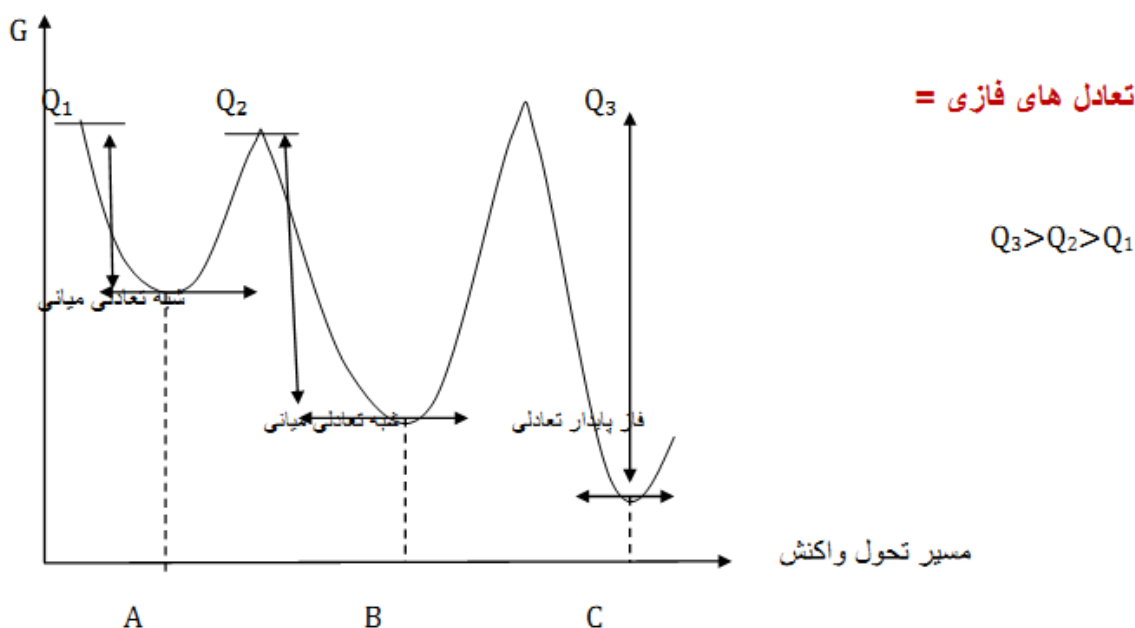
۱) فقط یک فاز داریم : $F = 2$ دما و فشار را می توانیم تغییر دهیم و تعادل حفظ شود

۲) دو فاز داریم : $F = 1$ فقط یا دما یا فشار را می توانیم تغییر دهیم و تعادل حفظ شود

۳) سه فاز داریم : $F = 0$ اجازه هیچ گونه تغییری نداریم

تعادل در سیستم های تک جزئی =

زمانی برقرار است که سیستم هم از نظر حرارتی هم مکانیکی و هم شیمیایی در تعادل باشد



بررسی انرژی آزاد :

① حداقل انرژی را داشته باشد

فاز پایدار یا تعادلی

② تغییرات انرژی صفر باشد

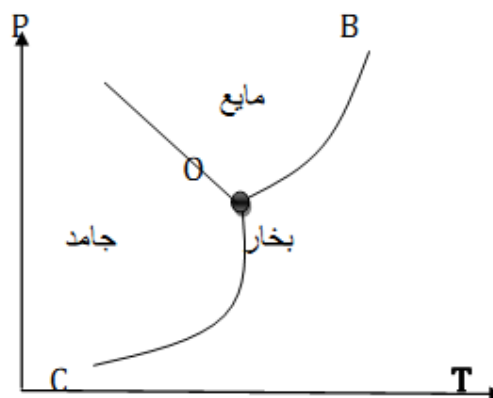
فازی است که دارای دو

شرط باشد :

علت تشکیل فازهای شبه تعادلی :

چون سد انرژی لازم برای تشکیل فازهای شبه تعادلی کمتر از فازهای تعادلی است .

بررسی سیستم تک جزئی : (آب) $F=3-P$



الف) تک فاز $F=2$ یعنی می توانیم فشار و دما را به طور مستقل از هم تغییر دهیم و در عین حال تعادل سیستم حفظ شود

ب) دو فاز $F=1$ ← (OA و OB و OC) : فقط یک متغیر را می توانیم تغییر دهیم یا به عبارتی تغییر یک متغیر وابسته به متغیر دیگر است (جهت حفظ تعادل)

ج) سه فاز $F=0$ ← (نقطه O) : هیچ گونه تغییری نمی توانیم بدهیم

تغییر انرژی آزاد در سیستم های تک جزئی :

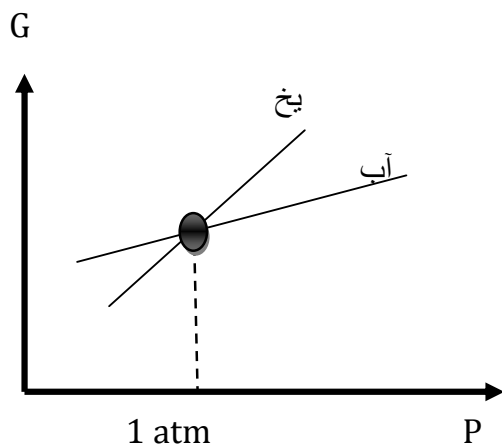
الف) تغییر انرژی آزاد با فشار در دمای ثابت (آب)

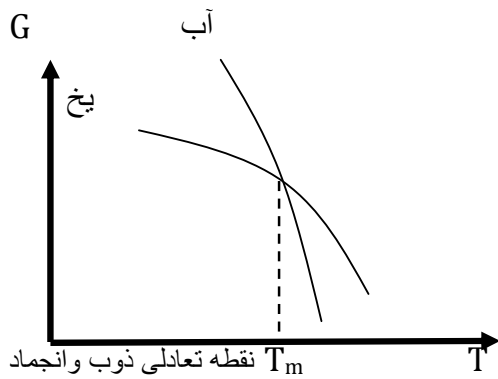
$$P > 1 \text{ atm} \quad \textcircled{1}$$

$$G_{H_2O}(L) - G_{H_2O}(S) < 0 \quad \begin{matrix} \Delta G < 0 \\ S \rightarrow L \end{matrix}$$

$$P < 1 \text{ atm} \quad \textcircled{2}$$

$$G_{H_2O}(S) - G_{H_2O}(L) < 0 \quad \begin{matrix} \Delta G < 0 \\ L \rightarrow S \end{matrix}$$





ب) تغییر انرژی آزاد با دما در فشار ثابت (آب) :

$$T > 0^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}(L) - G_{\text{H}_2\text{O}}(S) < 0 \quad \Delta G < 0$$

$$S \rightarrow L$$

$$T < 0^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}(S) - G_{\text{H}_2\text{O}}(L) < 0 \quad \Delta G < 0$$

$$L \rightarrow S$$

بررسی تغییرات دما و فشار :

$$\begin{cases} dG_L = -S_L dT + V_L dp \\ dG_S = -S_S dT + V_S dp \end{cases} \xrightarrow{\text{شرط تعادل}} dG_L = dG_S \quad (\Delta G = 0) \rightarrow$$

$$\rightarrow -S_S dT + V_L dp = -S_S dT + V_S dp \quad \text{تعادل بین دو فاز کندانس (مایع و جامد)}$$

$$\rightarrow -S_L dT + S_S dT = V_S dp - V_L dp$$

$$\rightarrow dT(S_S - S_L) = dp(V_S - V_L)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_S - S_L}{V_S - V_L} = \frac{\Delta H}{\Delta V T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V T}$$

معادله کلابیرون (تعادل دو فاز کندانس)

یک فاز کندانس و یکی غیر کندانس :

چون حجم فاز کندانس در مقایسه با غیر کندانس قابل چشم پوشی است پس : $v = v_g$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{v_g T}$$

تعادل بین دو فاز (یکی کندانس - غیر کندانس) :

$$dH = \int n c_p dT$$

حالت (1) کندانس) C_p و (غیر کندانس) C_p با هم برابر باشند $\leftarrow \Delta C_p = 0 \leftarrow \Delta H = K$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{K}{TV} \xrightarrow{\text{گاز رفتار کاملا ایده آل داشته باشد}} PV = nRT \rightarrow V = \frac{RT}{P} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{PK}{T^2 R} \rightarrow \frac{dp}{P} = \frac{K \cdot dT}{T^2 R}$$

$$D \ln P = \frac{K}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \xrightarrow{\text{اگر انتگرال نا معین}}$$

$$\ln P = -\frac{K}{RT} + C$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

اگر انتگرال معین بگیریم

$$\rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

حالت ② : (کندانس) C_P و (غیر کندانس) C_P هر دو عددی ثابت باشند ولی با هم برابر نباشند :

$$\Delta C_P = K \quad \Delta H = KT + C_1$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV} \xrightarrow{PV=nRT} \left(V = \frac{RT}{P} \right) \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \rightarrow$$

$$d \ln P = \left(\frac{KT + C_1}{RT^2} \right) dT \xrightarrow{\text{انتگرال نامعین}} \ln P = \int \left(\frac{K}{RT} + \frac{C_1}{RT^2} \right) dT = \frac{K}{R} \ln T - \frac{C_1}{RT} + C \rightarrow$$

$$\ln P = \frac{K}{R} \ln T - \frac{C_1}{RT} + C$$

حالت ③ : (کندانس) C_P و (غیر کندانس) C_P هر دو تابعی از دما باشند :

$$C_P^{(\text{کندانس})} = a_1 + b_1 T + C_1 T^{-2}$$

$$C_P^{(\text{غیر کندانس})} = a_2 + b_2 T + C_2 T^{-2}$$

$$\Delta H = \Delta a T + \frac{\Delta b T^2}{2} - \frac{\Delta C}{T} + C_1$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV} \xrightarrow{PV=RT} \left(V = \frac{RT}{P} \right) \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{dP}{P} = \left[\frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} - \frac{\Delta C}{RT^3} + \frac{C_1}{RT^2} \right] dT \xrightarrow{\text{انتگرال نامعین}} \rightarrow$$

$$\ln P = \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta C}{2R T^2} - \frac{C_1}{RT} + C_2$$

خلاصه ① : تعادل دو فاز کندانس (مایع - جامد) :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \leftarrow \text{معادله کلاپیرون خطی}$$

خلاصه ② : تعادل یک فاز کندانس و یک فاز غیر کندانس :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \leftarrow \text{غیر خطی}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

معادله کلازیوس - کلاپیرون ←

مثال : فشار بخار اشباع NdCl_5 در دمای $478 \text{ } ^\circ\text{K}$ برابر است با 0.3045 اتمسفر و دمای 520 k برابر است با 0.9310 atm می باشد مطلوب است محاسبه ی نقطه جوش طبیعی آن ؟

$$T_1 = 478 \text{ k} \quad T_2 = 520 \text{ K} \quad P_1 = 0.3045 \text{ atm} \quad P_2 = 0.9310 \text{ atm}$$

$$d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \xrightarrow{\text{انتگرال معین}} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{0.9310}{0.3045} = \frac{-\Delta H}{8.314} \left(\frac{1}{520} - \frac{1}{478} \right)$$

$$\ln P_1 = \frac{-\Delta H}{RT_1} + C \rightarrow \begin{cases} T_1 = 478 \\ P_1 = 0.3045 \end{cases} \rightarrow \ln 0.3045 = \frac{-55.17 \times 10^3}{8.314 \times 478} + c \rightarrow c = 12.7$$

$$\ln P = \frac{-55.17 \times 10^3}{RT} + 12.7$$

به صورت کلی ←

$$\ln 1 = \frac{-55.17 \times 10^3}{8.314 \times T} + 12.7 \rightarrow T_{\text{جوش}} = T_b = 522.8 \text{ k}$$

مثال ۲ (دمای سه گانه گاز کربنیک (CO_2) برابر $T_t = -56.22 \text{ } ^\circ\text{C}$ است فشار بخار CO_2 جامد از رابطه ی زیر پیروی می کند : $\ln P = \frac{-1315.96}{T} + 22.643$ ، $\Delta H = 1990 \text{ cal/mol}$ باشد فشار بخار کربنیک مایع را در $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ بدست آورید ؟

$$\Delta H_{S \rightarrow V} = \Delta H_{S \rightarrow L} + \Delta H_{L \rightarrow V}$$

$$\begin{cases} \textcircled{1} \frac{d \ln P_{S \rightarrow V}}{dT} = \frac{\Delta H_{S \rightarrow V}}{RT^2} \\ \textcircled{2} \frac{\ln P_{S \rightarrow V}}{dT} = \frac{1315.96}{T^2} \end{cases} \rightarrow \frac{1315.96}{T^2} = \frac{\Delta H_{S \rightarrow V}}{RT^2}$$

$$\begin{cases} \textcircled{3} \Delta H_{S \rightarrow V} = 1315.96 \times 1.987 = 6191.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \\ \textcircled{4} \Delta H_{S \rightarrow L} = 1990 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \end{cases}$$

با توجه به مقادیر $\textcircled{3}$ و $\textcircled{4}$ و رابطه A خواهیم داشت :

$$\Delta H_{L \rightarrow V} = 4201.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\ln P_{L \rightarrow V} = \frac{-\Delta H_{L \rightarrow V}}{RT} + C \quad \text{رابطه کلی :}$$

$$\ln P_{L \rightarrow V} = \Delta H, T$$

$$\ln P_{L \rightarrow V} = \frac{-\Delta H_{L \rightarrow V}}{RT} + C \rightarrow \ln P = \frac{-4201.4}{RT} + C \leftarrow \text{رابطه B}$$

برای بدست آوردن C باید یک فشار و دما داشته باشیم که در این معادله صدق نماید :

$$\ln P = \frac{-1315.96}{T} + 22.643 \xrightarrow{\text{با قرار دادن دمای سه گانه}} \begin{cases} T = -56.22 \text{ } ^\circ\text{C} \\ T = 216.8 \text{ K} \end{cases}$$

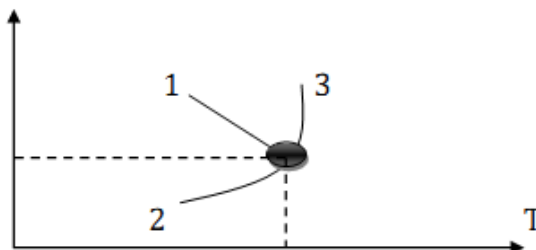
$$P_{\text{سه گانه}} = 3901.44$$

با قرار دادن دما و فشار سه گانه در رابطه B خواهیم داشت :

$$C=18.02 \rightarrow \ln P_{L \rightarrow V} = \frac{-4201.4}{RT} + 18.02$$

با قرار دادن T= 298 K در رابطه فوق خواهیم داشت :

$$P=55646.2$$



نکته (دما و فشار نقطه ی سه گانه باید در هر سه معادله ی زیر صدق نماید :

$$\ln P_{L \rightarrow V} \quad \ln P_{S \rightarrow V} \quad \ln P_{S \rightarrow L}$$

مثال (معادله ی تغییرات فشار بخار روی جامد بر حسب دما و فشار بخار روی مذاب به صورت زیر می باشند : مطلوب است الف) محاسبه ی دمای جوش نرمال روی مذاب

ب) دمای نقطه ی سه گانه ج) گرمای تبخیر روی در دمای جوش نرمال (طبیعی)

د) گرمای ذوب روی در نقطه سه گانه و) اختلاف ظرفیت حرارتی روی مذاب و جامد

$$\ln P = \frac{-15775}{T} - 0.775 \ln T + 19.25 \quad \leftarrow \text{فشار بخار روی جامد}$$

$$\ln P = \frac{-15246}{T} - 1.275 \ln T + 21.79 \quad \leftarrow \text{فشار بخار روی مذاب}$$

جواب : (الف) : دمای جوش نرمال دمایی است که به ازای آن فشار بخار روی مذاب یک اتمسفر می شود ، بنابراین از معادله تعادلی بخار مایع به ازای فشار یک اتمسفر دمای جوش به دست می آید .

$$\ln P = \frac{-15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79$$

در $\ln P=0$ ، $T=T_b$ بنابراین :

$$\frac{-15246}{T} + 21.79 = 1.255 \ln T$$

راحتترین راه برای حل عبارت بالا رسم طرفین رابطه فوق می باشد که در نتیجه ی آن $T=1181K=T_b$

$$\begin{cases} y_1 = -\frac{15246}{T} + 21.79 \\ y_2 = 1.255 \ln T \end{cases} \rightarrow T = 1181K = T_b$$

ب) منحنی های فشار بخار جامد و مایع در نقطه سه گانه همدیگر را قطع می کنند .

$$-\frac{15775}{T} - 0.775 \ln T + 19.25 = -\frac{15246}{T} - 1.275 \ln T + 21.79 \rightarrow \frac{529}{T} + 2.54 = 0.5 \ln$$

با رسم طرفین رابطه فوق بر حسب T در T=708 K تلاقی می کنند .

(ج)

$$\ln P_{(L \rightarrow V)} = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79 \rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{L \rightarrow V}}{RT^2} = \frac{15246}{T^2} - \frac{1.255}{T}$$

در دمای جوش نرمال $T_b = 1181 \text{ K}$ خواهیم داشت :

$$\Delta H_{L \rightarrow V} = 126760 - 10.43 \times 1181 = 114440$$

(د)

$$\ln P_{S \rightarrow V} = -\frac{15775}{T} - 0.755 \ln T + 19.25$$

$$\Delta H_{S \rightarrow V} = (8.314 \times 15775) - (0.775 \times 8.314)T = 131160 - 6.277 T$$

در هر دمایی : $\Delta H_{S \rightarrow L} + \Delta H_{L \rightarrow V} = \Delta H_{S \rightarrow V}$

$$\Delta H_{S \rightarrow L} = 131160 - 6.277 T - 126760 + 10.34 T = 440 + 4.153 T$$

$$\Delta H_{S \rightarrow L} = 4400 + 4.153 \times 708 = 7340 \leftarrow \text{در نقطه سه گانه}$$

(و)

$$\Delta H_{S \rightarrow L} = 440 + 4.153 T \rightarrow \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P = 4.153 \frac{J}{K} = C_{P(L)} - C_{P(S)}$$

مثال ۲) ظرفیت حرارتی مولی آهن مذاب به اندازه 10.55 ژول بر درجه از ظرفیت حرارتی مولی آهن بخار بیشتر است . گرمای نهان تبخیر مولی آهن مذاب در 1600 درجه سانی گراد برابر 35.8 کیلو ژول است و فشار بخار آهن مذاب در دمای 1600 °C برابر با 5.13×10^{-5} اتمسفر می باشد . مطلوب است تعیین معادله فشار بخار آهن مذاب بر حسب دما ؟

$$C_{P(L)} - C_{P(V)} = 10.55 \frac{J}{K} \rightarrow C_P^V - C_P^L = -10.55$$

معادله فشار در حالت کلی بصورت $\ln P = \frac{A}{T} + B \ln T + C$ می باشد هدف سوال پیدا کردن مقادیر A و B و C می باشد :

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow \frac{\partial \ln P}{\partial T} = -\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} = \frac{\Delta H}{T^2} \rightarrow \Delta H = -AR + BRT$$

$$\Delta H_{L \rightarrow V} = 35800 = -8.314A + 8.314BT$$

با جاگذاری دمای 1873°K در معادله بالا داریم :

$$\textcircled{1} \quad 35800 = -8.314A + 15572.12B$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \Delta C_P = 8.314 B \rightarrow -10.55 = 8.314 B \rightarrow B = -1.269$$

با جاگذاری B در رابطه ① داریم :

$$35800 = -8.314 A + 15572.12 \times (-1.269) \rightarrow \boxed{A = -45436.7}$$

مقادیر A و B را یافتیم حال برای یافتن C مقادیر فشار و دمای داده شده در صورت مساله را در رابطه فشار قرار می دهیم :

$$\ln(5.13 \times 10^{-5}) = -\frac{45436.7}{1873} - 1.269 \ln(1873) + C \rightarrow \boxed{C = 23.94}$$

$$\ln P = -\frac{45436.7}{T} - 1.269 \ln T + 23.94$$

مثال ۳) فشار بخار دی اکسید کربن جامد در زیر نقطه سه گانه -56.21 درجه سانتی گراد از رابطه زیر پیروی می کند گرمای نهان ذوب آن نیز 8330 ژول می باشد . مطلوب است محاسبه ی فشار بخار مایع دی اکسید کربن در دمای 25°C ؟ توضیح دهید چرا دی اکسید کربن به نام یخ خشک معروف است .

$$\ln P_{S \rightarrow V} = -\frac{3116}{T} + 16.01 \quad \Delta H_{S \rightarrow L} = 8330 \text{ j}$$

با توجه به دمای نقطه سه گانه و درخواست فشار در دمای 25°C باید ابتدا معادله فشار بخار مایع به دست بیاوریم :

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow \frac{\partial \ln P_{S \rightarrow V}}{\partial T} = \frac{3116}{T^2} = \frac{\Delta H_{S \rightarrow V}}{RT^2} \rightarrow \Delta H_{S \rightarrow V} = 25906$$

$$\Delta H_{L \rightarrow V} = \Delta H_{S \rightarrow V} - \Delta H_{S \rightarrow L} = 25906 - 8330 = 17576 \text{ j}$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{L \rightarrow V}}{RT^2} = \frac{17576}{RT^2} \rightarrow \int d \ln P = \int \frac{17576}{RT^2} dT \rightarrow \ln P_{L \rightarrow V} = -\frac{17576}{RT} + C$$

برای بدست آوردن C باید دما و فشار نقطه سه گانه را در رابطه بالا بگذارید برای به دست آوردن فشار نقطه سه گانه از روابط $\ln P_{S \rightarrow V}$ استفاده می کنیم . همانطور که می دانید نقطه سه گانه در هر معادله صدق می کند .

$$\ln P_{S \rightarrow V} = -\frac{3116}{316.8} + 16.01 \rightarrow P_{+,P} = 5.14 \text{ atm}$$

$$\ln 5.14 = -\frac{17576}{216.8 R} + C \rightarrow C = 11.4$$

$$\ln P = -\frac{17576}{8.314T} + 11.4 \rightarrow T = 298 \text{ K} \rightarrow P = 73.4 \text{ atm}$$

محلول ها :

به سیستمی همگن و تک فاز می گویند که از چند جزء حل شده در هم تشکیل شده باشد به گونه ای که اجزای آن قابل تفکیک از یکدیگر نباشند . در دماهای نسبتا بالا و فشار های نسبتا پایین می توان از نیروی جاذبه ی بین اتم ها در مخلوط های گازی صرف نظر نمود و مخلوط گازی را ایده آل در نظر گرفت ولی در مورد محلول ها (کندانس) امکان صرف نظر کردن از نیروهای جاذبه وجود ندارد

پارامتر های موثر بر نیروهای جاذبه :

(۱) اختلاف الکترونگاتیویته (۲) اندازه اتم (۳) نسبت الکترون به اتم

قوانین در محلول ها :

① محلول های ایده آل یا رائولتی :

چنانچه مقداری از یک مایع خالص (مثلا آهن) در ظرفی که کاملا خلا شده و در دمای T قرار دارد، قرار بدهیم مایع خود به خود تبخیر می شود تا هنگامی که فشار داخل محفظه با فشار بخار اشباع مایع در دمای T برابر شود. محلول B-A را در نظر بگیرید چنانچه روابط زیر برای این محلول صادق باشند به آن محلول ایده آل یا رائولتی می گویند.

نکته : روابط رائولتی در حالتی صادق هستند که نیروهای جاذبه A-A و B-B و A-B با هم برابر باشند.

$$\left\{ \begin{array}{l} P_A = X_A P_A^0 \\ P_B = X_B P_B^0 \end{array} \right. \rightarrow \text{روابط رائولتی} \rightarrow P_{TOTAL} = P_A + P_B \rightarrow \text{قانون رائولت } P_i = X_i P_i^0$$

$$P_{TOTAL} = X_A P_A^0 + X_B P_B^0$$

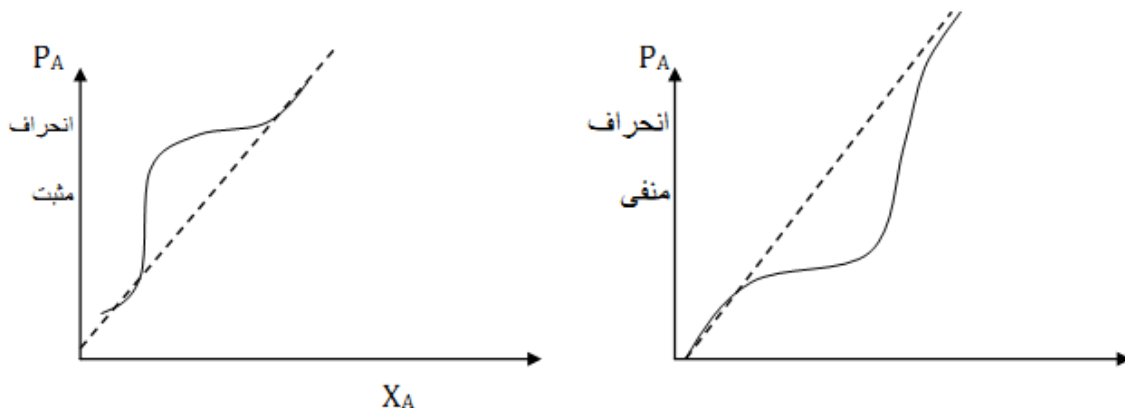
② محلول های غیرایده آل و قانون هنری :

1-2) محلولی را در نظر بگیرید که نیروهای جاذبه ی A-B آن از نیروهای جاذبه ی A-A و B-B کمتر باشد

در این حالت رابطه ی بین فشار جزئی و کسر مولی دیگر خطی نبوده و محلول از قانون رائولت پیروی نمی کند با توجه به اینکه نیروی جاذبه ی A-B کمتر از حالت ایده آل است لذا فشار بخار محلول نسبت به حالت ایده آل بیشتر خواهد بود (به علت سرعت تبخیر بیشتر و منحنی مربوط به این وضعیت) بالای خط رائولت قرار میگیرد (محلول با انحراف مثبت)

2-2) محلولی را در نظر بگیرید که نیروهای جاذبه ی A-B بیشتر از نیروهای جاذبه ی A-A و B-B می باشد

در حالت دوم نیروی جاذبه ی A-A و B-B کمتر از A-B است در این حالت فشار بخار محلول از حالت ایده آل کمتر خواهد بود و منحنی زیر خط رائولت قرار می گیرد و محلول با انحراف منفی خواهیم داشت.



نکته: در غلظت های کم از جزء A و B اینگونه فرض میشود که هر اتم A در سطح تنها به وسیله ی اتم های B احاطه شده است لذا سرعت تبخیر آب از سطح محلول از γ_{eA} به γ'_{eA} می رسد. اگر محلول انحراف مثبت داشته باشد $\gamma'_{eA} > \gamma_{eA}$ و اگر انحراف منفی باشد $\gamma'_{eA} < \gamma_{eA}$

برای حالت مایع خالص، سرعت تبخیر تعادلی A میشود $\textcircled{1} \gamma_{eA} = KP_A^0$

برای حالت محلول $\textcircled{2} \gamma'_{eA} X_A = KP_A$ ← از فرمول $\textcircled{1}$ داریم:

$$K = \frac{\gamma_{eA} P_A^0}{P_A} \rightarrow \gamma'_{eA} X_A = \frac{\gamma_{eA} P_A^0}{P_A} \rightarrow P_A = \frac{\gamma'_{eA}}{\gamma_{eA}} X_A P_A^0 \rightarrow \boxed{P_A = K' X_A \text{ قانون هنری}}$$

اکتیویته: $a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$

$\textcircled{1}$ محلول ایده آل:

$$P_i = x_i P_i^0 \rightarrow x_i = \frac{P_i}{P_i^0} \rightarrow a_i = x_i$$

$\textcircled{2}$ محلول هنری:

$$\begin{cases} P_i = K' x_i \\ P_i = a_i P_i^0 \end{cases} \rightarrow a_i P_i^0 = K' x_i \rightarrow a_i = \frac{K'}{P_i^0} x_i \rightarrow \rightarrow \boxed{a_i = \gamma_i x_i}$$

به γ_i ضریب اکتیویته می گویند که در محلول های ایده آل برابر با یک و در هنری با انحراف مثبت بزرگتر از یک و در هنری با انحراف منفی کمتر از یک می باشد:

$$\gamma_i < 1 = \text{هنری منفی} \qquad \gamma_i > 1 = \text{هنری +} \qquad \gamma_i = 1 = \text{ایده آل}$$

معادله گیبس دوهم:

$$\sum_i n_i dQ_i = 0 \rightarrow \div n_{total} \rightarrow \sum_i x_i d\bar{Q}_i = 0$$

$$G' = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \rightarrow \div n_{total} \rightarrow \boxed{\textcircled{1} G = x_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B} \xrightarrow{d \text{دیفرانسیل}}$$

$$\rightarrow dG = X_A d\bar{G}_A + \bar{G}_A dX_A + X_B d\bar{G}_B + \bar{G}_B dX_B \xrightarrow{\text{نکته}} \begin{cases} X_A + X_B = 1 \\ dX_A + dX_B = 0 \end{cases}$$

$$\rightarrow \text{گیبس دوهم} \rightarrow X_A d\bar{G}_A + X_B d\bar{G}_B = 0$$

$$\rightarrow dG = \bar{G}_A dX_A + \bar{G}_B dX_B \rightarrow dX_A = -dX_B \rightarrow dG = \bar{G}_A dX_A - \bar{G}_B dX_A$$

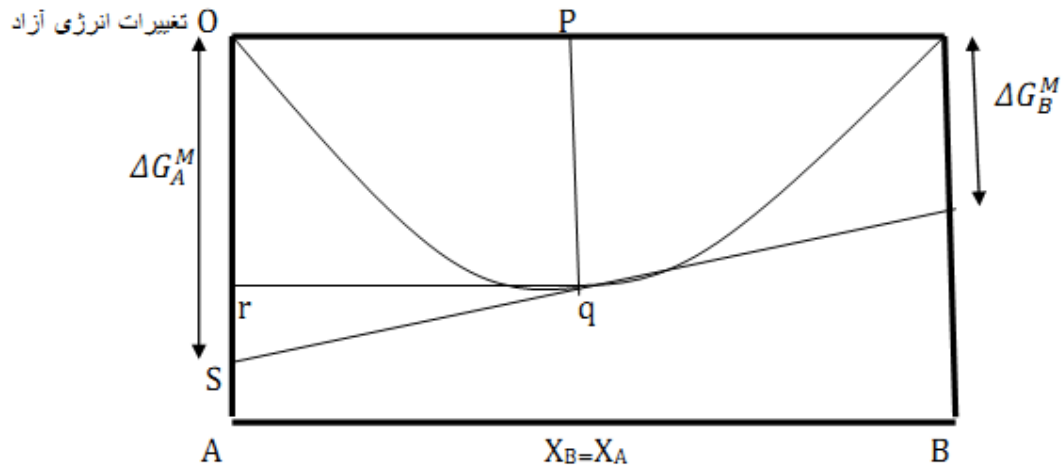
$$\rightarrow \frac{dG}{dX_A} = \bar{G}_A - \bar{G}_B \xrightarrow{\text{ضرب } X_B} \textcircled{2} X_B \frac{dG}{dX_A} = X_B \bar{G}_A - X_B \bar{G}_B$$

بر حسب ① و ② خواهیم داشت :

$$G + X_B \frac{dG}{dX_A} = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B + X_B \bar{G}_A - X_B \bar{G}_B$$

$$G + X_B \frac{dG}{dX_A} = \bar{G}_A$$

$$\Delta G + X_B \frac{d\Delta G}{dX_A} = \Delta \bar{G}_A$$



خطی به موازات افق $rq =$

شیب منحنی در $SD = X_B$

$$\Delta \bar{G}_A^M = os = or + rs \rightarrow \Delta \bar{G}_A^M = \Delta G^M + X_B \frac{d\Delta G^M}{dX_A} \rightarrow \Delta \bar{G}_B^M = \Delta G^M + X_A \frac{d\Delta G^M}{dX_B}$$

$$\Delta G^M = pq \rightarrow X_B = rq \rightarrow \frac{d\Delta G^M}{dX_A} = \frac{rs}{rq} \rightarrow \Delta \bar{G}_A^M = pq + rq \frac{rs}{rq} = pq + rs = or + rs = os$$

خواص محلول های ایده آل رانولتی :

① آنتروپی تشکیل یک مول محلول ایده آل :

$$P_i = x_i P_i^0 \rightarrow a_i = x_i \rightarrow \Delta \bar{G}^{M,id} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \rightarrow$$

$$\Delta \bar{G}_A^M = RT \ln X_A \rightarrow \Delta \bar{G}^{M,id} = X_A \Delta \bar{G}_A^M + X_B \Delta \bar{G}_B^M$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta \bar{S}^M \rightarrow \Delta \bar{G}^{M,id} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \leftarrow D$$

$$\Delta \bar{S}^{M,id} = X_A \Delta \bar{S}_A^M + X_B \Delta \bar{S}_B^M \rightarrow \Delta \bar{S}_B^{M,id} = -R \ln X_B \quad \Delta \bar{S}_A^{M,id} = -R \ln X_A$$

نکته : با توجه به رابطه ی D مشاهده میشود که این معادله کاملاً مشابه به رابطه ی آنتروپی وضعیتی است یعنی در یک محلول ایده آل آنتروپی فقط ناشی از آنتروپی وضعیتی سیستم است و آنتروپی حرارتی نداریم .

② گرمای تشکیل یک محلول ایده آل :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^M}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,COMP} = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \rightarrow \Delta \bar{G}_i^M = RT \ln X_i \rightarrow \frac{d(RT \ln x_i)}{dT} = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2}$$

چون x_i تابع دما نیست $\frac{d(RT \ln x_i)}{dT} = 0$ پس $\Delta \bar{H}_i^{M,id} = 0$

$$\Delta \bar{H}^{M,id} = n_A \Delta \bar{H}_A^{M,id} + n_B \Delta \bar{H}_B^{M,id}$$

چون $\Delta \bar{H}^{M,id} = 0$ پس $\Delta \bar{H}_A^{M,id} = \Delta \bar{H}_B^{M,id} = 0$

$$\Delta \bar{G}^M = \Delta \bar{H}^M - T \Delta \bar{S}^M \rightarrow \Delta \bar{H}^{M,id} = 0 \rightarrow \Delta \bar{G}^M = -T \Delta \bar{S}^{M,id}$$

③ تغییر حجم در اثر تشکیل یک محلول ایده آل :

$$\left(\frac{\partial (\Delta \bar{G}_i^M)}{\partial P} \right)_{T,COMP} = \Delta \bar{V}_i^M \rightarrow \Delta \bar{G}_i^M = RT \ln X_i$$

چون x_i تابع فشار نیست پس :

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_i^M}{\partial P} = 0 \rightarrow \Delta \bar{V}_i^M = 0 \rightarrow \Delta V^M = n_A \Delta \bar{V}_A^M + n_B \Delta \bar{V}_B^M \rightarrow \Delta V^{M,id} = 0$$

محلول های غیر ایده آل :

چون در محلول های غیر ایده آل γ_i (ضریب اکتیویته) ثابت نبوده و تابعی از دما، فشار و ترکیب شیمیایی است پس پارامتر آنتالپی و حجم صفر نخواهد شد :

① اثر دما :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^M}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,COMP} = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \xrightarrow{\Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i} \left(\frac{\partial \left(\frac{RT \ln a_i}{T} \right)}{\partial T} \right) = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2}$$

$$a_i = x_i \gamma_i \rightarrow \ln a_i = \ln x_i + \ln \gamma_i \rightarrow \frac{\partial (R \ln x_i)}{\partial T} = 0$$

$$\left(\frac{\partial (R \ln x_i + R \ln \gamma_i)}{\partial T} \right)_{p,comp} = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \rightarrow \left(\frac{\partial (R \ln \gamma_i)}{\partial T} \right)_{P,comp} = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2}$$

② اثر فشار :

$$\left(\frac{\partial(\Delta\bar{G}_i^M)}{\partial P}\right)_{T,COMP} = \Delta\bar{V}_i^M \rightarrow \frac{\partial(\Delta\bar{G}_i^M)}{\partial P} = \frac{\partial(RT \ln a_i)}{\partial P} = \left(\frac{\partial(RT \ln \gamma_i)}{\partial P}\right)_{T,COMP} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial P} = \frac{\Delta\bar{V}_i^M}{RT}$$

③ اثر ترکیب شیمیایی :

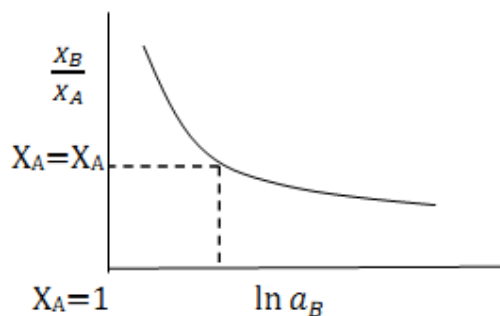
با افزایش غلظت یک جزء در محلول، محلول به رفتار ایده آل نزدیک می شود لذا در محلول هایی با انحراف مثبت با افزایش غلظت جزء i ضریب اکتیویته (γ_i) کم می شود و به یک می رسد برای محلول هایی با انحراف منفی نیز این مسئله وجود دارد

تعیین اکتیویته اجزای محلول ها با استفاده از رابطه گیبس - دوهم :

در یک محلول دوتایی A-B با توجه به معادله گیبس - دوهم خواهیم داشت :

$$X_A d\Delta\bar{G}_A^M + X_B d\Delta\bar{G}_B^M = 0 \rightarrow \Delta\bar{G}_i^M = RT \ln a_i \rightarrow X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$$

$$d \ln a_A = \frac{-X_B}{X_A} d \ln a_B \rightarrow \ln a_A \Big|_{X_A = X_A} = - \int_{\ln a_B(X_A=1)}^{\ln a_B(X_A=X_A)} \frac{-X_B}{X_A} d \ln a_B$$



$$\ln \gamma_A \Big|_{X_A = X_A} = - \int_{\ln \gamma_B(X_A=1)}^{\ln \gamma_B(X_A=X_A)} \frac{X_B}{X_A} d \ln \gamma_B$$

با توجه به معلوم بودن تغییرات اکتیویته B بر حسب ترکیب محلول و به کمک انتگرال گیری گرافیکی (ترسیمی) می توانیم اکتیویته A را در ترکیب مشخص X_A بدست آوریم البته اکتیویته بدست آمده دقیق نمی باشد چون منحنی محور X ها را قطع نمیکند معمولاً در محاسبات اکتیویته از فرمول دوم اثبات می شود

معرفی تابع α :

تابع α جهت کمک به انتگرال گیری قسمت قبل معرفی شده است :

$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2} \quad \alpha_A = \frac{\ln \gamma_A}{(1-X_A)^2} = \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2} \quad \alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2}$$

با جا گذاری در فرمول دوم و اعمال یکسری روابط ریاضی خواهیم داشت :

$$\ln \gamma_A \Big|_{X_A = X_A} = -X_A X_B \alpha_B - \int_{X_A=1}^{X_A=X_A} \alpha_B dX_A$$

توابع اضافی :

مقدار اضافی یک تابع فراگیر ترمودینامیکی عبارت است از اختلاف مقدار واقعی تابع در محلول با مقدار تابع در صورت ایده آل بودن محلول . $\bar{G}^{XS} = \bar{G} - \bar{G}^{id}$

$$\bar{G}^{XS} = \text{انرژی آزاد اضافی انحلال}$$

$$\bar{G}^{id} = \text{انرژی آزاد مولی انحلال که محلول ایده آل باشد .}$$

$$\bar{G} = \text{انرژی آزاد مولی انحلال محلول}$$

انرژی آزاد اضافی محلول و اجزای محلول :

$$\bar{G}^{XS} = \Delta \bar{G}^M - \Delta \bar{G}^{M,id} = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) - RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\bar{G}^{XS} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \quad \bar{G}_i^{XS} = RT \ln \gamma_i$$

محلول های با قاعده (منظم) :

در میان محلول های غیر ایده آل گروهی از محلول ها وجود دارند که رفتار آنها توسط روابط ریاضی فرموله شده است که به آنها محلول های با قاعده یا منظم می گویند .

$$RT \ln \gamma_B = \alpha' X_A^2 \quad \alpha = \frac{\alpha}{RT}$$

در این محلول ها گرمای انحلال خلاف صفر و آنتروپی آنها مشابه آنتروپی محلولها ی ایده آل است و فقط وضعیتی است ولی آنتروپی اضافی آنها صفر است .

خلاصه بندی :

① محلول های ایده آل :

$$\Delta G^{M,id} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad \Delta G^{M,id} = -T \Delta S^{M,id}$$

$$\Delta S^{M,id} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad \rightarrow \Delta H^{M,id} = 0 \quad \rightarrow \Delta V^{M,id} = 0$$

$$a_i = x_i \quad \gamma_i = 1$$

③ محلول های غیر ایده آل :

$$\Delta G^M = \sum X_i \Delta \bar{G}_i^M \quad \rightarrow \Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i \quad \rightarrow \Delta G^M = RT(\sum X_i \ln a_i)$$

$$\Delta \bar{S}_i^M = -R \ln \gamma_i - R \ln X_i - RT \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T}$$

$$\Delta S^M = -R(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) - RT \left(X_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} + X_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)$$

$$\left(\frac{\Delta \bar{G}_i^M}{T} \right) \frac{\partial}{\partial T} = \frac{-\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \quad \Delta V^M = \frac{\partial \Delta G^M}{\partial P} \quad \Delta \bar{V}_i^M = \frac{\partial \Delta G_i^M}{\partial P} = \frac{\partial (RT \ln a_i)}{\partial P}$$

$$\Delta \bar{V}_i^M = RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}$$

③ محلول های با قاعده (منظم) :

$$\Delta G^{M,reg} = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \rightarrow \Delta \bar{G}_i^{M,reg} = RT \ln a_i \rightarrow \Delta \bar{S}^{M,reg} = -R \ln x_i$$

$$\Delta \bar{S}^{M,reg} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \rightarrow \Delta \bar{H}_i^{M,reg} = RT \ln \gamma_i$$

$$G^{XS} = \Delta H^{M,reg} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \rightarrow G^{XS} = RT(X_A \alpha(X_B)^2 + X_B \alpha(X_A)^2)$$

$$G^{XS} = \Delta H^{M,reg} = RT \alpha X_A X_B$$

مثال ۱) یک مول Cr در دمای 1600°C به مقدار زیادی آلیاژ مذاب Fe-Cr (که در آن $X_{Fe} = 0.8$) که در دمای 1600°C قرار دارد اضافه شده است اگر Fe و Cr محلول رانولتی تشکیل دهند. تغییر آنترپی و آنتالپی در محلول را در اثر افزایش فوق محاسبه کنید فرض می شود اختلاف بین ظرفیت حرارتی و مذاب ناچیز باشد

$$\Delta H_{m,Cr} = 21000 \text{ J} \quad , \quad T_{m,Cr} = 2173 \text{ K}$$

چون اختلاف ظرفیت حرارتی کرم جامد و مذاب ناچیز است نتیجه خواهد شد

$$\Delta H = \Delta H_{m,Cr} + \Delta \bar{H}_{Cr}^{M,id} = \Delta H_{m,Cr} + 0 \rightarrow \Delta H = 21000 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_{m,Cr} + \Delta \bar{S}_{Cr}^{M,id} = \Delta S_{m,Cr} - R \ln X_{Cr} = \frac{21000}{2173} - 8.3144 \ln 0.2 = 2.034$$

مثال ۲) در دمای 473°C سیستم Pb-Sn رفتار محلول با قاعده را از خود نشان می دهد که ضریب اکتیویته

$$\log \gamma_{Pb} = -0.32(1 - X_{Pb})^2 \text{ باشد: تعیین می باشد}$$

رابطه متناظری برای تغییرات γ_{Sn} با ترکیب شیمیایی در دمای 473°C به دست آورید. اگر یک مول سرب

در 25°C به مقدار زیادی از آلیاژ مذاب با ترکیب شیمیایی $X_{Pb} = 0.5$ که در درجه حرارت ثابت 473°C

قرار دارد. افزوده شود. مطلوب است: الف) گرمای منتقل شده از محیط (منبع حرارتی) به آلیاژ مذاب

ب) محاسبه a_{Pb} در آلیاژ $X_{Pb} = 0.5$ در دمای 746 K و در دمای 1000 K

$$T_{m,Pb} = 600 \text{ K} \quad L_{f,Pb} = 4810 \text{ J}$$

$$C_{P(Pb)}^S = 23.6 + 9.75 \times 10^{-2} T \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$C_{P(Pb)}^L = 32.4 - 3.1 \times 10^{-2} T \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

(جواب)

$$\log \gamma_{Pb} = -0.32 X_{Sn}^2 \rightarrow d \log \gamma_{Sn} = -\frac{X_{Pb}}{X_{Sn}} d \log \gamma_{Pb} \rightarrow$$

$$d \log \gamma_{Sn} = -\frac{X_{Pb}}{X_{Sn}} [-0.64 X_{Sn} dX_{Sn}] = 0.64 X_{Pb} dX_{Sn} = -0.64 X_{Pb} dX_{Pb}$$

با انتگرال گیری می توان نوشت :

$$\log \gamma_{Sn} = -\frac{0.64}{2} X_{Pb}^2 = 0.32 X_{Pb}^2$$

برای این قسمت باید حرارت مورد نیاز برای افزایش درجه حرارت یک مول از Pb از 25°C به 273°C و حرارت مولار برای حل شدن سرب محاسبه گردد .

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta \bar{H}_{Pb}^M \rightarrow \Delta H_1 = \int_{298}^{600} C_{P(Pb)}^S dT + \Delta H_m^{Pb} + \int_{600}^{746} C_{P(Pb)}^L dT$$

$$\Delta H_1 = 23.6(600-298) + \frac{9.75 \times 10^{-2}}{2} (600^2 - 298^2) = 17684 \text{ J}$$

با توجه به اینکه محلول با قاعده است پس در نتیجه می توان نوشت :

$$\Delta \bar{H}_{Pb}^M = \bar{G}_{Pb}^{XS} = RT \alpha X_{Pb} X_{Sn} = \frac{RT \ln \gamma_{Pb} X_{Pb}}{X_{Sn}} \left(\alpha = \frac{\ln \gamma_{Pb}}{(1-X_{Pb})^2} \right)$$

$$\Delta \bar{H}_{Pb}^M = 8.3144(746) \times 2.3031 - 0.321 \times 0.5^2 = 11231$$

$$\Delta H = 17684 - 11231 - 165311 \quad X_{Sn} = 0.5, \quad T = 746 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{Pb} = -0.32 \times 0.5^2 \rightarrow \gamma_{Pb} = 0.832 \rightarrow a_{Pb} = X_{Pb} \gamma_{Pb} = 0.832 \times 0.5 = 0.416$$

طبق نکته ① در T=1000K داریم :

$$\frac{\log A(T_1)}{\log A(T_2)} = \frac{T_2}{T_1} : \text{نکته ①}$$

$$\frac{\log \gamma_{Pb(1000K)}}{\log \gamma_{Pb(746)}} = \frac{746}{1000} \rightarrow \gamma_{Pb(1000K)} = 0.872$$

$$a_{Pb(1000K)} = 0.872 \times 0.5 = 0.436$$

مثال ۳) ضریب اکتیویته Cd=Zn در 435°C می تواند به صورت زیر بیان گردد :

$$\log \gamma_{Zn} = 0.38 X_{Cd}^2 - 0.13 X_{Cd}^3$$

رابطه ی مشابهی برای $\log \gamma_{Cd}$ به دست آورید و همچنین a_{Cd} را در آلیاژ $X_{Cd} = 0.5$ در 435°C محاسبه نمایید .

جواب : با توجه به رابطه ی گیبس دوم :

$$D \log \gamma_{Cd} = -\frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} d \log \gamma_{Zn} = -\frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} (0.76 X_{Cd} dX_{Cd} - 0.39 X_{Cd}^2 dX_{Cd})$$

$$= -0.76 X_{Zn} dX_{Cd} + 0.39 X_{Zn} X_{Cd} dX_{Cd} = 0.76 X_{Zn} dX_{Zn} - 0.39 X_{Zn} (1 - X_{Zn}) dX_{Zn}$$

$$\rightarrow d \log \gamma_{Cd} = 0.37 X_{Zn} dX_{Zn} + 0.39 X_{Zn}^2 dX_{Zn}$$

$$\int_{X_{Cd}=1}^{X_{Cd}=X_{Cd}} d \log \gamma_{Cd} = 0.185 X_{Zn}^2 + 0.13 X_{Zn}^3 \rightarrow \log \gamma_{Cd} = 0.185 X_{Zn}^2 + 0.13 X_{Zn}^3$$

$$X_{Cd} = 0.5 \rightarrow X_{Zn} = 0.5 \rightarrow \log \gamma_{Cd} = 0.185(0.5)^2 + 0.13(0.5)^3 \rightarrow \gamma_{Cd} = 1.155$$

$$a_{Cd} = \gamma_{Cd} X_{Cd} = 1.155 \times 0.5 = 0.577$$

مثال ۸) قلع در محلول مذاب و رقیق Sn در Cd از قانون هنری تبعیت می کند و ضریب اکتیویته هنری از رابطه زیر محاسبه می گردد .

$$\ln \gamma_{Sn} = \frac{-840}{T} + 1.58$$

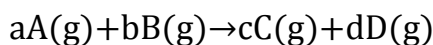
جواب :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{Sn}^0}{\partial T} \right) = - \frac{\Delta \bar{H}_{Sn}^M}{RT^2} \rightarrow \frac{\partial \ln \gamma_{Sn}^0}{\partial T} = \frac{840}{T^2} = - \frac{\Delta \bar{H}_{Sn}^M}{RT^2} \rightarrow \Delta \bar{H}_{Sn}^M = -6983.8 J$$

با توجه به اینکه Sn از قانون هنری تبعیت می کند Cd از قانون راولت پیروی می کند در نتیجه

$$\Delta \bar{H}_{Cd}^M = 0 \rightarrow \Delta \bar{H}_{Sn}^M = n C_P \Delta T = 6983.8 \rightarrow \Delta T = 2.367 K$$

ثابت تعادل K_P : (در حالت گازی) :



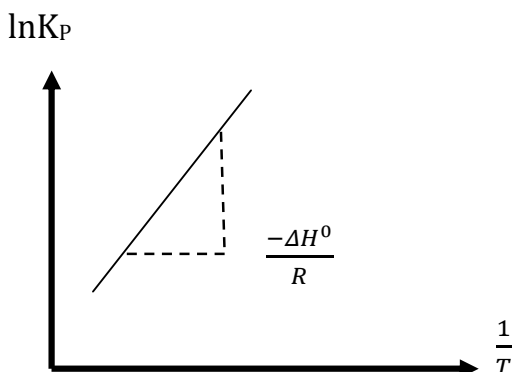
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_B)^b \cdot (P_A)^a} \rightarrow \text{if} \begin{cases} \Delta G > 0 \rightarrow \text{از چپ به راست واکنش انجام ناپذیر} \\ \Delta G < 0 \rightarrow \text{از راست به چپ انجام پذیر} \\ \Delta G = 0 \rightarrow \text{حالت تعادل} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_P \end{cases}$$

رابطه وانت هوف :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \quad \frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \quad \frac{-R d \ln K_P}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \rightarrow$$

رابطه وانت هوف :

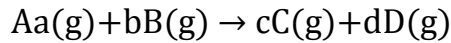
$$\frac{d \ln K_P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H^0}{R}$$



$$\ln K_P = \frac{-\Delta H^0}{RT} + C$$

در حالتی که ΔH^0 تابع دما نباشد: ←

معرفی K_X :



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_P$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$P_i = X_i \cdot P_{TOTAL}$$

$$P_A = X_A \cdot P_{TOTAL}$$

$$P_B = X_B \cdot P_{TOTAL}$$

$$P_C = X_C \cdot P_{TOTAL}$$

$$P_D = X_D \cdot P_{TOTAL}$$

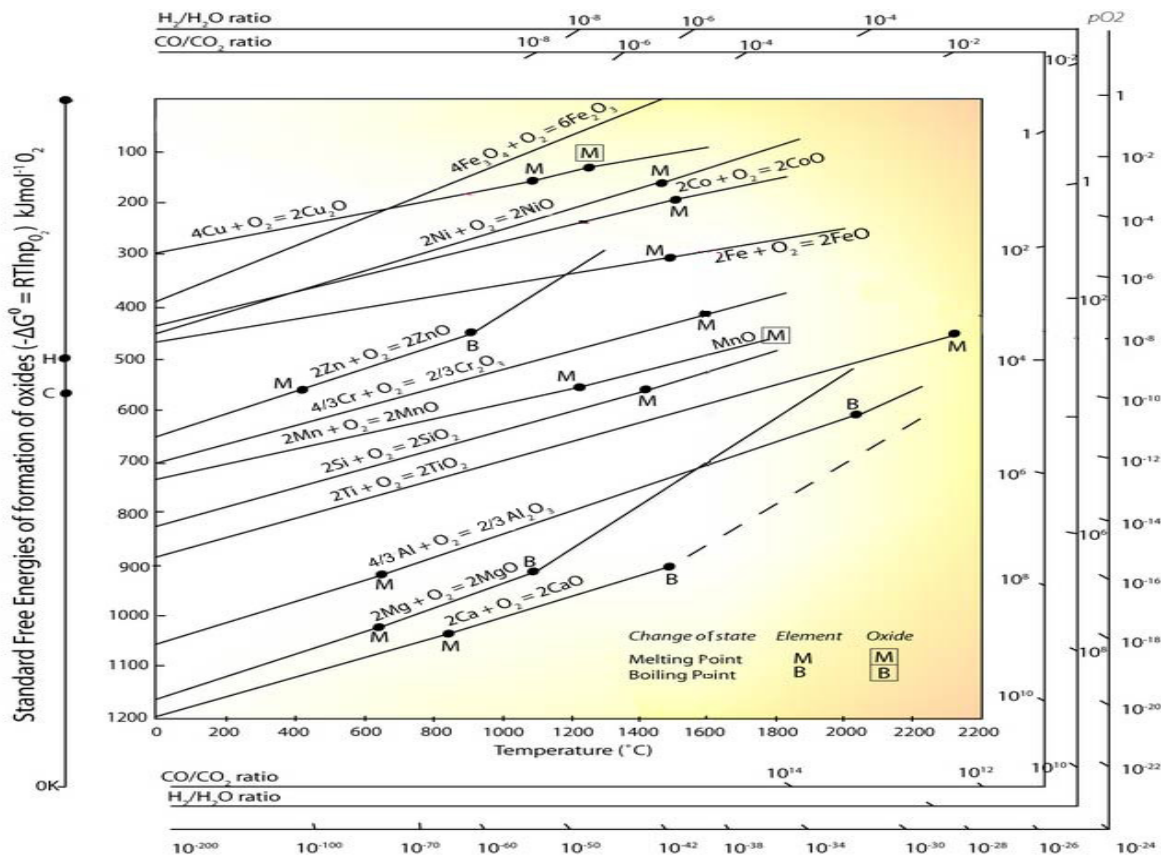
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(X_C P_T)^c \times (X_D P_T)^d}{(X_A P_T)^a \times (X_B P_T)^b} \rightarrow \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} \times P_T^{(c+d-a-b)}$$

$$K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

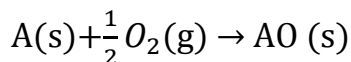
نکته: زمانی که $K_P = K_X$ می شود که $c+d-a-b=0$ باشد.

نمودار الینگهام:

نمودار الینگهام تغییرات انرژی آزاد بر حسب دما را به ازای مصرف شدن یک مول اکسیژن نشان می دهد با ازای منحنی هر فلز عرض از مبداء آن بیانگر آنتالپی و شیب خط آن برابر منفی آنتروپی ($-\Delta S$) می باشد.



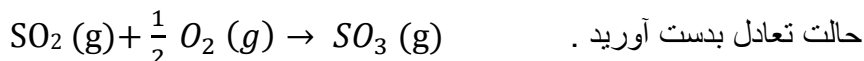
واکنش فاز کندانس و فاز گازی :



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P = -RT \ln \frac{a_{(AO)}}{a_{(A)} \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln \frac{1}{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}$$

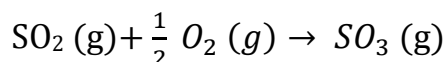
نکته : اکتیویته جامدات خالص همواره برابر یک است . بنابراین $a_{A(s)} = a_{AO(s)} = 1$

مثال (۱) تعادل واکنش زیر را در نظر بگیرید فرض نمایید در واکنش فوق یک مول SO_2 در فشار یک اتمسفر با $\frac{1}{2}$ مول O_2 در فشار یک اتمسفر واکنش می دهند و یک مخلوط تعادلی از SO_2 و O_2 و SO_3 در دمای $1000^{\circ}K$ به وجود می آورند با توجه به ضرایب استکیو متری واکنش شیمیایی مقادیر SO_2 و O_2 و SO_3 را در



$$\Delta G^0 = -94600 + 89.37 T$$

(جواب)



اولیه	1	$\frac{1}{2}$	0
کلی	X	$\frac{1}{2}X$	X

تهایی	1-X	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}X$	X	← تعادلی
-------	-----	------------------------------	---	----------

$$n_T = 1 - X + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}X + X = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}X \rightarrow$$

$$n_T = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}X$$

$$X_{SO_2} = \frac{1-X}{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}X}$$

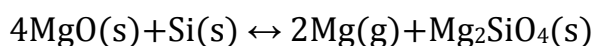
$$X_{O_2} = \frac{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}X}{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}X}$$

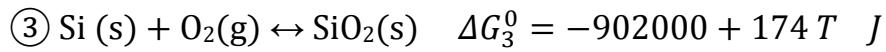
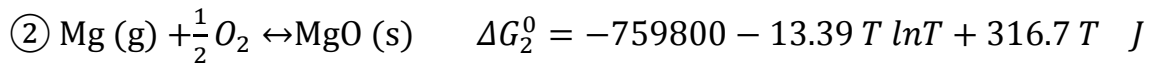
$$X_{SO_3} = \frac{X}{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}X}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_{SO_3}}{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}} P_{SO_2}} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln \frac{\frac{X}{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}X}}{\left(\frac{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}X}{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}X}\right) \times \left(\frac{1-X}{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}X}\right)}$$

$$\rightarrow X_{SO_2} = 42.3 \% \quad X_{SO_3} = 36.5 \% \quad X_{O_2} = 21.2 \%$$

مثال (۲) مطلوب است محاسبه ی بخار تعادل منیزیم در واکنش زیر در دمای $1400^{\circ}C$ است :





(جواب)

$$\Delta G_{total}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_3^0 - 2\Delta G_2^0 = 554340 + 26.78 T \ln T - 459.4 T \text{ J}$$

$$\Delta G_{total}^0 = 118308 = -RT \ln \frac{P_{Mg}^2 \times 1}{1 \times 1} \rightarrow P_{Mg} = 0.0146 \text{ atm}$$

با فرض اینکه فشار کل یک اتمسفر باشد ← $X=0.0146$

منبع :

کتاب مقدمه ای بر ترمودینامیک 1 نوشته ی دیوید گسکل .