

# بسم الله الرحمن الرحيم

(جلسه اول) ۱، ۷، ۸۶

تعریف سیستم: قسمتی از محیط را در برای مطالعه می‌کنیم و در نظری سیستم، سیستم را می‌بینیم.  
 محیط: قسمتی که بر ماست و در واقع آن از نظر سیستمی با ما بیرون باشد.  
 ماحول: قسمتی که محیط را می‌سازد.

محیط: به ماحول بهمان جهت سیستم را می‌بیند.  
 سیستم باز: قسمتی که با محیط اطراف تبادل بر مواد تبادل ماده، انرژی و اطلاعات دارد.  
 سیستم بسته: " " " " فقط تبادل کار و انرژی دارد و تبادل ماده ندارد.  
 سیستم کاملاً بسته: " " " " تبادل کار و انرژی و تبادل ماده ندارد.

تعریف فاز: تمامه تعریف یک ماده یا مخلوطی که مواد در حلال همگنی یکسان داشته باشد یک phase را تشکیل می‌دهد. مثلاً مایع، جامد، بخار (از نظر سیستمی با همگنی هستند).

حالت سیستم: مقدار از حالت سیستم، حالت فیزیکی سیستم می‌باشد و مشخصه‌های آن دما، چگالی و فشار و ...  
 هدایت الکتریکی، هدایت حرارتی که قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

توابع حالت: توابعی هستند که تغییراتی در حالت بر آن‌ها بستگی دارند، از گاه دینامیکی، دینامیکی کامل هستند.

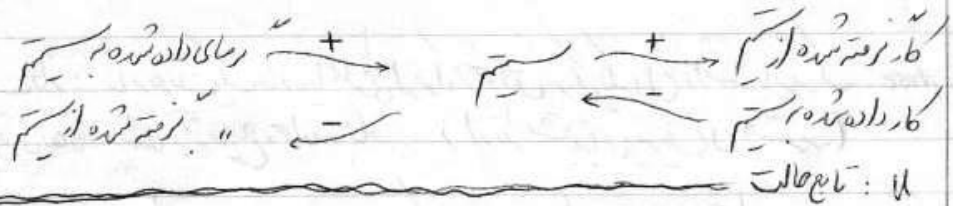
$$Z = f(x, y) \rightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

- \* تابع حالت، سیر بستگی ندارد.
- \* توابع دینامیکی حالت بر دینامیکی حوی و غیر حوی بستگی دارند:
- حوی Extensive: به حجم بستگی دارند، به حجم، دما، انرژی
- غیر حوی Intensive: " " " " ندارند، دما، چگالی، هدایت الکتریکی

پروسه (سیکل) : ارسیمی بوده از دسترس از احوال مختلف به برابری آرد نموده در احوال صورت سیستم یک  
 جبره لاطمی کرده است.

تعریف پروسه (process) : مجموعه‌ای از تغییرات در خصوصیات سیستم به صورت خاصی صورت می‌گیرد و باید  
 زاینده برکت پذیر یا تقابلی : زاینده که جهت خاصی ندارد، آن زاینده در هر لحظه نیز لغت می‌شود.

مادارهای قانون اول برود نماید :  
 تغییرات انرژی داخلی در یک سیستم برابر است با عوامل کار و گرما :  
 $\Delta U = Q - W$   
 $\hookrightarrow du = dq - dw$



(اصولی در) ۸, ۷, ۸

۱- زاینده حجم ثابت :  
 $V = cte \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W = 0$   
 $du = dq_V \Rightarrow \Delta U = q_V = C_V dT \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

۲- زاینده از دردم (سا ثابت) :  
 $T = cte \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$   
 $q_T = W - P \Delta V \Rightarrow dq = PdV \Rightarrow W = \int PdV = \int \frac{RT}{V} dV$

$$\Rightarrow W = q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

۳- زاینده آدیاباتی (بی دردم) :  
 $\Delta U = -W = - \int P dV$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma, P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \dots, \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma, \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

۴. برای آیزوبار (شرایط):

$$W = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1$$

$$\Delta U = q - W \Rightarrow U_2 - U_1 = q_p - pV_2 + pV_1 \Rightarrow q_p = \overbrace{(U_2 + pV_2)}^{H_2} - (U_1 + pV_1)$$

$$\Rightarrow q_p = H_2 - H_1 \Rightarrow q_p = \Delta H$$

تغییرات انتالپی

$$* H = U + pV, dH = dq_p = C_p dT \Rightarrow C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p$$

$$\Delta H = \int_1^2 C_p dT \leftarrow dH = C_p dT$$

مقادیری که شفاف:

$$\Rightarrow \Delta H = \int_1^2 (a + bT + cT^2) dT \Rightarrow \Delta H = aT + \frac{1}{2} bT^2 + \frac{c}{3} T^3 + d$$

$$\text{مقادیر استاندارد: } C_p - C_v = R = 1915 \frac{\text{cal}}{\text{mole}} = 1.214 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} = 10.82 \frac{\text{lit atm}}{\text{mole}}$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha \gamma T}{\beta}$$

( $\alpha$ : ضریب انبساطی،  $\beta$ : ضریب انقباضی)  
این مقدار برای همه گازها تقریباً ۱۵ جول است.

انواع آزمایش‌ها و آزمایش‌ها:

۱- گرمای گرمی (Heat Content)

برای گرمای گرمی دو حالت وجود دارد: گرمای گرمی در حالت استاندارد و گرمای گرمی در حالت واقعی.

$$H_2 - H_1 = \int_1^2 C_p dT \Rightarrow H_2 = H_1 + \int_1^2 C_p dT$$

گرمای گرمی

۲

نقطه‌ای که در آن دما تغییر می‌کند

تعداد: اما این هم شامل درجه حالت استاندارد در دمای ۲۹۸ ک برابری است.

تعریف حالت استاندارد برای مواد:

پایدار باشد، ماده خالص باشد، فشار ۱ atm باشد.

$$L_f = L_f + \Delta H_m$$

۲- گرمای برای ذوب - بصر - همبروار - ای کار -

\* این گرمای ثابت ای کار می شود. برای ذوب کردن ۴ گرمی در دمای ۱۰۰ درجه از این بصری بر اساس

$$L_f_{T_2} = L_f_{T_1} + \int (C_{p_s} - C_{p_l}) dT$$

مثال: مقدار گرمای لازم برای ذوب یک تن آلومینوم برای کوره

دمای اولیه: ۳۰۰ C ، نقطه ذوب آلومینوم: ۹۳۳ C

گرمای برای: ۸۰۰ C ، گرمای ذوب: ۱۰۵۰۰ J/mol

$$C_p = 20.7 + 12.8 \times 10^{-5} T \quad \text{J/mol} \cdot \text{K} \quad , \quad C_{p_{Al(l)}} = 31.8 \quad , \quad M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{10^6}{27} = 37.037 \quad , \quad q_1 = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{300}^{933} 20.7 + 12.8 \times 10^{-5} T dT = 17847.4 \times n$$

$$q_2 = 10500 \times n \quad , \quad q_3 = n \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = n \int_{933}^{1073} 31.8 dT = 4483.8 \times n$$

$$Q_{total} = 32820.18 n = 1.217 \times 10^9 \text{ J} = 1217 \text{ MJ}$$

(بصری گرم) ۸۲,۷۰۰

۳- گرمای برای ذوب ماده در دمای T

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \quad (\text{بدون تغییر حالت فیزیکی})$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T_m} C_{p_s} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T C_{p_l} dT \quad (\text{با وجود تغییر حالت فیزیکی})$$



ع- گرمای دالتن

$$\Delta H_T^R = \sum \Delta H_T^{\circ} \text{ pro} - \sum \Delta H_T^{\circ} \text{ react}, \quad \Delta H_{T_{98}}^R = \sum \Delta H_{T_{98}}^{\circ} \text{ مواد} - \sum \Delta H_{T_{98}}^{\circ} \text{ مواد اولیه}$$

$$\Delta C_p^R = \sum C_p \text{ pro} - \sum C_p \text{ react}$$

$$* \Delta H_T^R = \Delta H_{T_{98}}^R + \int_{T_{98}}^T \Delta C_p dT$$

گرمای دالتن در دمای اجزا در تغییر حالت بر مبنای دمای اولیه

$$* \Delta H_T^R = \Delta H_{T_{98}}^R + \int_{T_{98}}^{T_m} \Delta C_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT + \dots$$

(ماده در تغییر حالت بر مبنای دمای اولیه)

تغییرات حالت در دمای اولیه

مسئله: دالتن سرد آهن (FeO) با آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و دالتن زیر را کجا می‌سوزد؟  
با استفاده از اطلاعات داده شده گرمای آنتروپی برآورد دمای 1000 می‌سوزد.

$$T_m(Al) = 933^{\circ}C$$

$$\Delta H_{T_{98}}^R(Al_2O_3) = -1478.2 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{T_{98}}^R(FeO) = -244.8 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{p, Al(s)} = 20.77 + 12.1 \times 10^{-5} T^2, \quad C_{p, Al_2O_3} = 102.7 + 17.1 \times 10^{-5} T^2 - 28.00 \times 10^{-8} T^{-2}$$

$$C_{p, Al(l)} = 27.1, \quad C_{p, FeO} = 51.8 + 7.17 \times 10^{-5} T^2 - 1.89 \times 10^{-8} T^{-2}, \quad \Delta H_{m(Al)} = 10.5 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 912^{\circ}C \rightarrow Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}, \quad C_{p, Fe_{\alpha}} = 27.12 + 7.17 \times 10^{-5} T^2, \quad C_{p, Fe_{\gamma}} = 26.47 + 7.17 \times 10^{-5} T^2$$

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 27.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{T_{98}}^R = ? \quad \Delta H_{T_{98}}^R = -1478.2 \times 1. + 3 \times 244.8 \times 1. = -1164.4 \text{ kJ/mol}$$

$$q_1 = \int_{T_{98}}^{933} \Delta C_p dT - 2 \Delta H_m^{\circ} + \int_{933}^{1187} \Delta C_p dT + 3 \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ} + \int_{1187}^{1273} \Delta C_p dT$$

$$* \Delta C_p = C_{p, Al_2O_3} + 3 C_{p, Fe(\alpha)} - 3 C_{p, FeO} - 2 C_{p, Al(s)}$$

$$* \Delta C_p = C_{p, Al_2O_3} + 2 C_{p, Fe(\alpha)} - 3 C_{p, FeO} - 2 C_{p, Al(l)}$$

$$* \Delta C_p = C_{p, Al_2O_3} + 2 C_{p, Fe(\gamma)} - 3 C_{p, FeO} - 2 C_{p, Al(l)}$$

$$\Delta H_{T_{98}}^R = \Delta H_{T_{98}}^R + q_1$$

می توانیم اجزا را جدا کنیم، سپس  $\Delta H$  ها را از  $\Delta H$  مولار اولیای  $\Delta H$  و  $\Delta H$  و  $\Delta H$  (این روش ساده تر است)

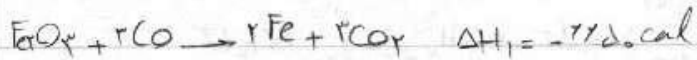
$$\Rightarrow \Delta H_{\text{تولید}} = -882732 \text{ J/mol}$$

۵- برای تشکیل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  از آهن و اکسیژن در حالت استاندارد در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار  $1 \text{ atm}$  محاسبه کنید.  $\Delta H_f^\circ$  برای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  برابر  $-822 \text{ kcal/mol}$  است.

مثال: برای تشکیل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  از آهن و اکسیژن در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار  $1 \text{ atm}$  محاسبه کنید.  $\Delta H_f^\circ$  برای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  برابر  $-822 \text{ kcal/mol}$  است.  $\Delta H_f^\circ$  برای  $\text{CO}$  برابر  $-110.5 \text{ kcal/mol}$  است.  $\Delta H_f^\circ$  برای  $\text{CO}_2$  برابر  $-393.5 \text{ kcal/mol}$  است.

$$C_{p\text{Fe}_2\text{O}_3} = 23.69 + 11.7 \times 10^{-3} T - 3.55 \times 10^{-6} T^2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$C_{p\text{Fe}} = 4.18 + 4.92 \times 10^{-3} T \quad C_{p\text{O}_2} = 7.17 + 1.0 \times 10^{-3} T$$

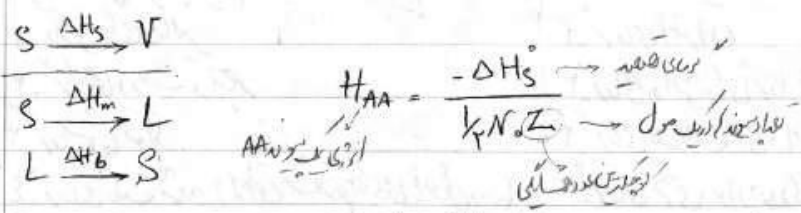


$$\Delta H = -192719 \text{ cal}$$

۶- برای احتراق ( $\Delta H_c$ )  
 اگر دانستی که طرح است، دانستی احتراقی (سوختی) میماند بر روی کاغذ این، برای احتراق میماند.  
 $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$  (ماده حرارتی) ( $\Delta H_c < 0$ )

۷- برای اکسیداسیون  
 این برای می تواند + و یا - باشد. در این حالت برخلاف برای می باشد، خلقت ثابت می باشد.

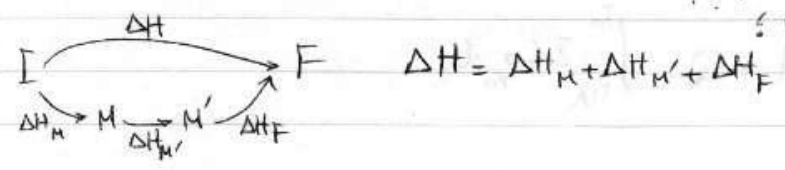
۸- برای شکل میگیرد / برای تجزیه می شود  
 (مصرف کالری) ۱۵، ۷، ۱۲



\* موله انرژی شکل میگیرد منفی است و انرژی تجزیه می شود مثبت است.

دایره هس:

این قانون بر مبنای تابع حالت بودن انرژی تعریف می شود؛  
 تغییرات انرژی یک فرآیند از سیستم (حالت اولیه I) به حالت پایانی (F) بود تغییرات انرژی  
 این فرآیند مقداری برابر با  $\Delta H$  خواهد داشت و اگر این فرآیند مراحل M، M' و M'' را نیز طی  
 کند خواهیم داشت؛

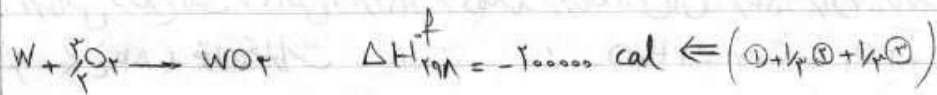


۷



مثال: با استفاده از اطلاعات داده شده برای تشکیل  $WO_3$  (دری التیله مستقر) را از نتایج مجامد و پارامتر در دمای  $25^\circ C$  بدست آورید.

- ①  $W + O_2 \rightarrow WO_2 \quad \Delta H_{298}^\circ = -124000 \text{ cal}$   
 ②  $2WO_2 + O_2 \rightarrow W_2O_7 \quad \Delta H_{298}^\circ = -121500 \text{ cal}$   
 ③  $W_2O_7 + 1/2 O_2 \rightarrow 2WO_3 \quad \Delta H_{298}^\circ = -22500 \text{ cal}$

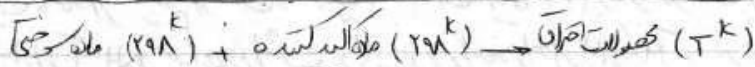


موازنی حرارتی در سیستم  
 کالسیبری max و به حرارت در سیستم

- |  |   |
|--|---|
| <p>(-) گرمای تولیدی</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1- گرمای احتراق</li> <li>2- گرمای واکنش گرمایی مواد</li> <li>3- گرمای تغییر حالت گرمایی واکنش را</li> <li>4- گرمای مخومی مواد در ردی</li> </ol> | <p>(+) گرمای مصرفی</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1- واکنش گرمایی مواد</li> <li>2- گرمای در دست و بهر</li> <li>3- گرمای مواد</li> <li>4- گرمای تلف شده (در طول فرآیند تغییر جای مواد...)</li> <li>5- گرمای مخومی مواد در ردی</li> </ol> |
|--|---|

$$|\sum \Delta q_{\text{گرمایی}}| = \sum \Delta q_{\text{مصرفی}}$$

- 1)  $WO_2 (298^{\circ}K) + \text{ماده سوختی} (298^{\circ}K) \rightarrow \text{گرمولات احتراق} (298^{\circ}K)$
- 2)  $\text{گرمولات احتراق} (298^{\circ}K) \rightarrow \text{گرمولات احتراق} (T^{\circ}K)$



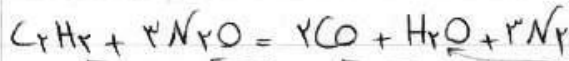
$$|\Delta H_{298}^R| - Q = \int_{298}^{T_m} \sum C_{p_{p_{i0}}} dt$$



۱۲, ۷, ۱۷ (طبیعی بنجیم)

$C_2H_2$

مثال: شعله‌ای حاصل از احتراق استیل‌نابار  $N_2O$  در ظرف سبکی طرز در درجی  $max$  در حرارت حاصل از احتراق مخلوط سبکی از این دو گاز طبق واکنش ذیل پیوسته است و دمای اولیه گاز  $298^{\circ}K$  می‌باشد.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 52,23 \quad 19,7 \quad -24,42 \quad -57,1 \quad \text{kcal/mol}$$

$$C_{p,CO} = 7,8 + 1 \cdot 10^{-5} T - 0,11 \cdot 10^{-8} T^2 \quad \text{cal/molK}$$

$$C_{p,H_2O} = 7,14 + 2,02 \cdot 10^{-5} T + 0,10 \cdot 10^{-8} T^2 \quad \text{cal/molK}$$

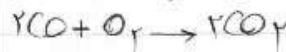
$$C_{p,N_2} = 7,5 + 1 \cdot 10^{-5} T \quad \text{cal/molK}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ R} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ pro} - \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ react} = -222970 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow +222970 = \int_{298}^{T_m} \sum C_{p,m} dT \Rightarrow 222970 = \int_{298}^{T_m} (50,27 + 7,15 \cdot 10^{-5} T - 0,12 \cdot 10^{-8} T^2) dT$$

$$\Rightarrow 5,18 \cdot 10^{-8} T_m^3 + 50,27 T_m + 0,12 \cdot 10^{-8} \left( \frac{1}{T_m} \right) - 222970 = 0 \Rightarrow T_m \approx 4207 \text{ K}$$

مثال: یک مخلوط گازی متغی  $CO$  (۲۰ درصد جرمی)،  $CO_2$  (۳۰٪)،  $N_2$  (۵۰٪) با مولکول‌های هوا در یک کوره سوخته می‌شود. اگر در حرارت  $600^{\circ}C$  دمای  $max$  در حرارت کوره پیوسته خواهد بود. رطوبت نسبی هوای  $0,2$  و  $N_2$   $7,8$  باشد:



$CO \quad CO_2 \quad O_2 \quad N_2$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -24200 \quad -94000 \quad - \quad - \quad \text{cal/mol}$$

$$C_p = 8,2 \quad 13,2 \quad 8,7 \quad 8,2 \quad \text{cal/molK}$$

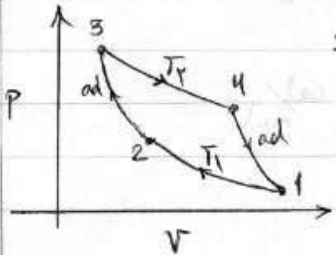
$$\Delta H_{298}^{\circ R} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T_m} \Delta C_p dT = -124200 + \int_{298}^{T_m} 1,9 dT = -124297$$

$$\text{mol}(N_2) = 4 + a = 9$$

$$\text{mol}(CO_2) = 3 + 2 = 5$$

$$\Rightarrow 124297 = \int_{298}^{T_m} (9C_p(N_2) + 5C_p(CO_2)) dT \Rightarrow T_m = 1720,8 \text{ K}$$

دانش (دم) که در دسترس است :  
 در این حالت هم به جای گرم کردن خود بخود استفاده می‌کند و می‌تواند از جای گرم به جای سرد بماند.  
 صرف انرژی می‌ماند.



چرخه کارنو:

$$\sum \Delta q_{\text{cycle}} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 + R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + 0 \quad \text{I}$$

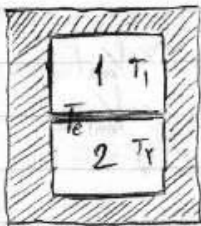
$$\left. \begin{aligned} 2 \rightarrow 3 \quad \frac{T_1}{T_2} &= \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ 4 \rightarrow 1 \quad \frac{T_1}{T_2} &= \left( \frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{II}$$

I, II  $\Rightarrow$   $\Delta q$  تابع حالت نیست و در دسترس نمی‌ماند.

$$\sum \frac{\Delta q_{\text{cycle}}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_4}{V_1} = 0 \Rightarrow \frac{\Delta q_{\text{cycle}}}{T} = \Delta S \Rightarrow \boxed{dq_{\text{rev}} = T ds}$$

Entropy (انرژی)

$$du = dq_{\text{rev}} - pdv \Rightarrow \boxed{du = T ds - pdv}$$



$T_1 > T_2$

$$\left. \begin{aligned} \Delta q_1 &= n \int_{T_1}^{T_e} c_p dT \\ \Delta q_2 &= n \int_{T_2}^{T_e} c_p dT \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \Delta q_1 &= \Delta q_2 \\ \text{در حالت تعادل} \\ n > c_p \end{aligned} \Rightarrow T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n \int_{T_1}^{T_e} c_p \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_e}{T_1} \\ \Delta S_2 &= n \int_{T_2}^{T_e} c_p \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_e}{T_2} \end{aligned}$$

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n C_p \ln \frac{T_e}{T_1 T_2} \xrightarrow{T_e = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)} \Delta S_t = n C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

$$* (T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2 \Rightarrow (T_1 - T_2)^2 > 0 \quad \checkmark$$

برای این سیستم  $\Delta S_t > 0$

\* اگر در فرآیندی  $\Delta S_t$  مثبت باشد فرآیند خود را خودی همگن می‌گیرد.

بر کسی ایجاب نمی‌کند که برای این تغییرات همگن از خودی سیستم:

۱- اگر در فرآیندی  $\Delta S_t$  برابر با  $\Delta S_{\text{سیستم}}$  است، برآورد از همگن باشد، فرآیند ایجاب نمی‌کند، یک طرفه خودم خود، برکت ناپدید و irreversible است.

۲- اگر در فرآیندی  $\Delta S_t < 0$  است، فرآیند ایجاب نمی‌کند در جهت همگن ایجاب نمی‌کند.

۳- اگر در فرآیندی  $\Delta S_t = 0$  است، فرآیند تعادلی است. (در واقع سیستم دو طرفه، reversible)

۸۲، ۷، ۲۴ (جدولی سیستم)

کلیه تغییرات انرژی در سیستم‌های مختلف:

۱)  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$  تغییرات انرژی در  $T_1$  و  $T_2$  بدون تغییر حالت

۲)  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$  (با وجود تغییر حالت در  $T_f$ )

۳)  $S_T^* = S_{T_{\text{ref}}}^* + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p}{T} dT$  انرژی یک ماده در دمای  $T$  (بدون تغییر حالت در  $T$ )

۴)  $S_T^* = S_{T_{\text{ref}}}^* + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p}{T} dT$  (با وجود تغییر حالت در  $T_f$ )

۵)  $\Delta S_T^R = \Delta S_{T_{\text{ref}}}^R + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$  تغییرات انرژی در دمای  $T$  (بدون تغییر حالت در  $T$ )

۶)  $\Delta S_T^R = \Delta S_{T_{\text{ref}}}^R + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \pm n \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$  (با وجود تغییر حالت در  $T_m$ )

e.u. ←  $\frac{J}{mol \cdot K}$  ,  $\frac{cal}{mol \cdot K}$  : واحدهای

مثال: تغییرات انرژی سیستم یکی از برای میسر می-  
الف) ذوب 1 mol آردکی در نقطه ذوب آن

$$T_m(Zn) = 420^\circ C, \Delta H_m(Zn) = 1740 \frac{cal}{mol}$$

$$S_m^\circ(Zn) = 9.9 \frac{cal}{mol \cdot K} \quad C_p(Zn) = 22.28 + 10.0 \times 10^{-5} T \frac{J}{mol \cdot K}$$

(ب) انرژی استاتیلار در دمای  $750^\circ C$

$$\Delta H_f(O_2) = 4820 \frac{J}{mol}, T_f(O_2) = -183^\circ C$$

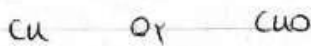
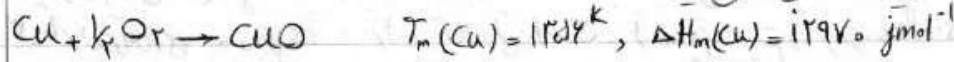
(پ) تغییر 2 mol اکسیژن در نقطه جوش آن

تغییرات

$$C_p(H_2S) = 22.78 + 12.29T - 1.95 \times 10^{-5} T^2 \quad \text{از دمای } 50^\circ C \text{ تا } 100^\circ C$$

(ت) حرارت ذوب  $10 \text{ gr } (H_2S)$  از دمای  $50^\circ C$  تا  $100^\circ C$

ش) تغییرات انرژی دانه زین در دمای  $1200^\circ C$



$S_m^\circ$ :

$C_p$ :

$$\text{الف) } \Delta S_{993} = \frac{1740}{493} = 3.52 \frac{cal}{mol \cdot K}$$

$$\text{ب) } S_{1272}^\circ = S_{993}^\circ + \int_{993}^{1272} C_p(Zn) dT = 9.9 + 22.28 \ln \frac{1272}{993} + 10.0 \times 10^{-5} (1079 - 993)$$

$$= 7.248, 23 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\text{پ) } \Delta S_{90} = \frac{4820}{90} = 53.56 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\text{ت) } \Delta S_{H_2S} = \int_{273}^{373} \left( \frac{22.78}{T} + 12.29 - \frac{1.95}{T^2} \right) dT = 22.78 \ln \frac{373}{273} + 12.29(50) + \frac{1.95}{2} \left( \frac{1}{273^2} - \frac{1}{373^2} \right)$$

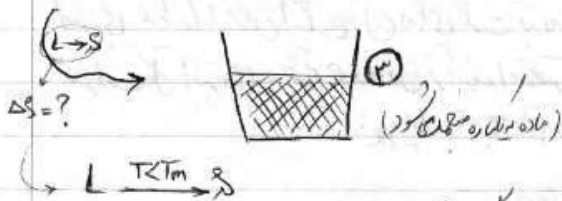
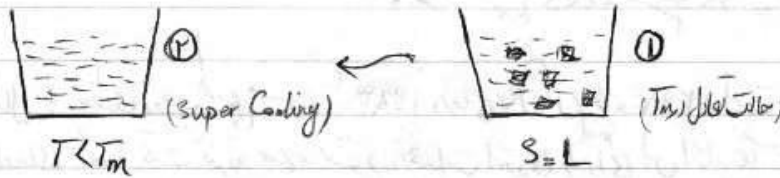
$$= 5.70 + 619.5 + 2.112 \times 10^{-7} = 625.2 \dots 23 \frac{J}{mol \cdot K}$$

ث)

یاسیری تغییرات انرژی در فرآیند کی بولت مایید :

باتوجه به اینکه انرژی تابع حالت و به سبب سبکی ندارد، در فرآیند کی بولت مایید تغییرات انرژی از دید سبب بولت مایید محاسبه می کنیم :

برای ایجاد درجهت سرد (Super Cooling) برحالی که دمای ظرف آب سرد می آید اما ماده هنوز مایع است Super Cooling می گویند.



$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

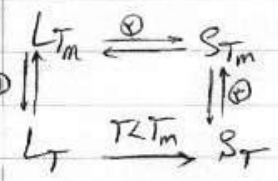
۱- فرض کنیم مذاب یا بعضی از آب به طور بولت مایید سرد می شود. (آزماي T)

$$\Delta S_1 = \int_T^{T_m} \frac{C_p}{T} dT$$

۲- فرض کنیم مذاب در دمای  $T_m$  منجمد شود.

$$\Delta S_2 = \frac{-\Delta H_m}{T_m}$$

۳- فرض کنیم جامد از دمای  $T_m$  تا دمای  $T$  سرد شود.



$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{کل}} = \int_{T_m}^T \frac{(C_p - C_s)}{T} dT - \frac{\Delta H_m}{T}$$

کاپسیتی های گرمایی:  $\Delta H_1 = \int_T^{T_m} C_p dT$ ,  $\Delta H_2 = -\Delta H_m$ ,  $\Delta H_3 = \int_{T_m}^T C_s dT$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{کل}} = \int_{T_m}^T (C_p - C_s) dT - \Delta H_m \Rightarrow \Delta H_{\text{کل}} = -\Delta H_m$$

$$\Delta S_{\text{کل}} = \frac{\Delta H_{\text{کل}}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} > 0$$

مثال: قطری زرد کلسی مس  $1.083^\circ\text{C}$  در دمای  $1297.0^\circ\text{C}$  است. چنانچه در دمای  $100^\circ\text{C}$  گرمای  $100^\circ\text{C}$  جهت تبرید منجمد شود، تغییرات انتروپی را برای این اجزا حساب کنید. آیا تغییرات انتروپی محیط را با فرض اینکه همان گرمای جهت تبرید را داشته باشد در دست آورید. تمام باای سیستمی تغییرات کل انتروپی خود را در این فرآیند استخراج کنید.

$$C_p(Cu_{(s)}) = 3.29 - 1.0 \times 10^{-4} T - 3.22 \times 10^{-5} T^2 \text{ J/mole K}$$

$$C_p(Cu_{(l)}) = 3.75 \text{ J/mole K}$$



$$\Delta S_1 = \int_{1297}^{100} \frac{3.75}{T} dT = 2.257 \text{ J/mole K}$$

①

$$\Delta S_2 = \frac{-1297.0}{1297} = -9.99 \text{ J/mole K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{1297}^{100} \left( \frac{3.29 - 1.0 \times 10^{-4} T - 3.22 \times 10^{-5} T^2}{T} \right) dT = -2.22 + 1.0 \times 10^{-4} + 0.01449 = -1.22551 \text{ J/mole K}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{کل}} = -1.22551 \text{ J/mole K}$$

$$\Delta H_1 = \int_{150}^{200} 3.075 dT = 3.075 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow \Delta H_2 = -1297.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta H_3 = -30.29 + 1298.174 + 11.97 = -1211.24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

②

$$\rightarrow \Delta H_{\text{F}} = -1150.727 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 1150.727 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1150.727}{1257} = 9.14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$$

③  $\Delta S_{\text{F}} = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 0.17174 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} > 0 \Rightarrow$  دانش خود بخوردی است  
 $-11.7, 29$  (متری هم)

توان انرژی آزاد:

$$\Delta U = T\Delta S - W$$

$$W_{\text{max}} = \text{کار} = \text{کار غیر ایستاتی} + \text{کار ایستاتی} \rightarrow -W_{\text{max}} = \Delta A \text{ (انرژی آزاد همولر)}$$

$$\Delta U = T\Delta S + \Delta A \rightarrow \begin{cases} \Delta A = \Delta U - T\Delta S & \text{انرژی آزاد همولر} \\ A = U - TS & \text{تأویلات} \end{cases}$$

$\Delta A < 0$  امکان پذیر است.  $\Delta A = 0$  حالت تعادل.  $\Delta A > 0$  امکان ندارد.

$$A = f(V, T) \Rightarrow dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow dA = p dV - S dT$$

$$W_{\text{max}} = W_{\text{ایستاتی}} + W_{\text{غیر ایستاتی}} \Rightarrow -W_{\text{max}} = -p dV + \Delta G$$

$$\Rightarrow \Delta G = -W_{\text{غیر ایستاتی}} = \text{انرژی آزاد ایستاتی}$$

$$\Delta U - T\Delta S + p dV = \Delta G \Rightarrow \Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

$$\rightarrow \begin{cases} \Delta G = \Delta H - T\Delta S & \text{انرژی آزاد ایستاتی} \\ G = H - TS & \end{cases}$$

$$G = f(p, V) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \Rightarrow dG = V dp - S dT$$

۱۵



$$\begin{aligned} \Delta G < 0 &\leftarrow \text{فرایندی} > 0 \leftarrow \text{ایزوپدراست} \\ \Delta G > 0 &\leftarrow \text{فرایندی} < 0 \leftarrow \text{ایزوناتپدراست} \\ \Delta G = 0 &\leftarrow \text{فرایندی} = 0 \leftarrow \text{ترازنقابی است} \end{aligned}$$

انرژی آزاد گیبس :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$\Delta G^\circ = f(T) = A + BT \ln T + CT \rightarrow$  (معادله تجربی  $\approx$  معادله ترمودینامیکی)

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{rxn}^\circ + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{rxn}^\circ - T \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \approx \Delta H_{rxn}^\circ - T\Delta S_{rxn}^\circ$$

روابط بین توابع ترمودینامیکی :

\*  $du = Tds - pdv$  ①  $\rightarrow$

\*  $H = U + pV \rightarrow dH = du + pdv + vdp = Tds + vdp$

$\Rightarrow dH = Tds + vdp$  ②

\*  $dA = pdv - sdT$  ③

$dG = vdp - sdT$  ④

①  $\rightarrow (\frac{\partial u}{\partial v})_s = -p, (\frac{\partial u}{\partial s})_v = T, \quad \text{②} \rightarrow (\frac{\partial H}{\partial s})_p = T, (\frac{\partial H}{\partial p})_T = v$

③  $\rightarrow (\frac{\partial A}{\partial v})_T = p, (\frac{\partial A}{\partial T})_v = -s, \quad \text{④} \rightarrow (\frac{\partial G}{\partial T})_p = -s, (\frac{\partial G}{\partial p})_T = v$

مث:  $[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}]_p = -\Delta S$

تفاضلات ماکسول :

$Z = f(x, y)$

$dZ = (\frac{\partial Z}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial Z}{\partial y})_x dy \Rightarrow dZ = Ldx + Mdy$

$\rightarrow (\frac{\partial L}{\partial y})_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}, (\frac{\partial M}{\partial x})_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} \Rightarrow (\frac{\partial L}{\partial y})_x = (\frac{\partial M}{\partial x})_y$

$$\textcircled{1} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\textcircled{3} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\textcircled{4} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

ضریب انبساط:  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  ، ضریب انقباض:  $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

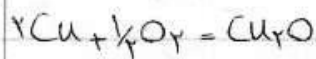
مؤثری لیس معلوم است:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \cdot T \xrightarrow{\text{d}T} \Delta G dT = \Delta H dT + d(\Delta G) \cdot T$$

$$\xrightarrow{\text{d}T} \frac{\Delta G dT}{T^2} = \frac{\Delta H dT}{T^2} + \frac{d(\Delta G)}{T} \Rightarrow \frac{-\Delta H \cdot dT}{T^2} = \frac{d(\Delta G) \cdot T - \Delta G \cdot dT}{T^2} = d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)$$

$$\Rightarrow \left\{ d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{-\Delta H dT}{T^2} \right\} \quad \text{یا} \quad \left\{ \frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\Delta H \right\}$$

مثال: تغییرات انبساطی و انقباضی زیر بار (در دمای ۲۹۸<sup>K</sup> معادل است).



$$\Delta G_T^\circ = -\varepsilon_0 \cdot 500 - 3,92 T \log T + 19,1 T \quad (\text{cal})$$

$$= -1828 \text{ cal/T}$$

$$\left[ \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} \right]_P = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \quad , \quad \frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{-\varepsilon_0 \cdot 500}{T} - 3,92 \log T + 19,1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\varepsilon_0 \cdot 500}{T^2} - \frac{1,902}{T} \Rightarrow \Delta H^\circ = -\varepsilon_0 \cdot 500 + 1,902 T \quad \text{cal}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^\circ = -29992 \quad \text{cal}$$

IV

۱۲, ۸, ۴ (جدولی ششم)

قانون سوم آبرودرمانند ؟  
 (انترپی اندی ماده در صفر مطلق برابر با صفر است)

$$\int_0^T ds = \int_0^T \frac{C_p}{T} dt, \quad s_T - s_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dt$$

$$C_p = \alpha T^2$$

$$s_T = \int_0^T \alpha T dt + \int_T^T (a' + bT) dt \Rightarrow s_T = \frac{1}{2} \alpha T^2 + \int_T^T \frac{C_p}{T} dt$$

تولید مایوری در ارتباط با خواص فیزیکی و شیمیایی برآورد :

Richard's Rule

ماده‌های یکپارده ؟  
 تغییرات انترپی از ذرات در حالت محدود  $\frac{1}{2} \text{ cal/molK}$  یا  $1.5 \text{ cal/molK}$  است

$$\Delta H_m = T_m \times 1.5 \text{ cal/mol}$$

Trouton's Rule

ماده‌های گدازنی ؟  
 تغییرات انترپی بجز برای ذرات هم‌اکنون در حدود  $21 \text{ cal/molK}$  یا  $18 \text{ cal/molK}$  است

$$\Delta H = 18 \text{ یا } 21 \times (T_b - T_f)$$

۱۲, ۸, ۸ (جدولی ششم)

تولید مایوری - دولاند ؟

$$C_V = 3R = 4 \text{ cal/molK} \sim 1.5 \text{ cal/molK}$$

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 T}{\beta} \approx 1.5 \text{ cal/molK}$$

$$C_p = 4.5 \text{ cal/molK}$$

$A_x B_y (s)$

قانون هونس - لوپ ؟ (در ارتباط با  $C_p$  ترکیبات)

$$C_p = x C_{p_A} + y C_{p_B}$$

التوترية و ثابت هادلي :

$$dG = vdp - SdT \xrightarrow{T=cte} dG = vdp$$

$$\Rightarrow dG = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow dG = RT d \ln p \Rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

التوترية : نسبت فشارهای جسم (P<sub>i</sub>) به فشارهای جسم در حالت استاندارد در دمای ثابت T.

$$a_i = \left( \frac{P_i}{P_i^\circ} \right)_T$$

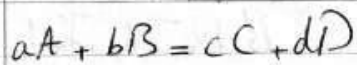
$$\Rightarrow \Delta G_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ} \Rightarrow \Delta G_i = RT \ln a_i$$

$$* dG = RT d \ln p \Rightarrow dG_i = RT d \ln (a_i P_i^\circ) \Rightarrow dG_i = RT \ln a_i$$

- \* التوترية في مواد هالصة (حالات بقاء) أن ك، برابر با يك می باشد. زیرا  $P_i = P_i^\circ$
- \* التوترية في غاز كامل برابر با فشار جزئی آن می باشد. زیرا  $P_i = P_i^\circ$
- \* التوترية في سایر مواد کمتر از ۱ می باشد.
- ← حدود تغییرات التوترية بین ۰ تا ۱ می باشد.  $0 < a_i < 1$

$$* a_i = \gamma_i X_i$$

فشار التوترية
فشار جزئی



دانشی کلی در باره ترموی نسبی!

$$\Delta G^R = \sum G_{\text{pro}} - \sum G_{\text{react}} = cG_C + dG_D - bG_B - aG_A \quad \left. \vphantom{\Delta G^R} \right\} \rightarrow$$

$$\Delta G^R = cG_C^{\circ} + dG_D^{\circ} - bG_B^{\circ} - aG_A^{\circ}$$

$$\Delta G^R - \Delta G^R = c(G_C - G_C^{\circ}) + d(G_D - G_D^{\circ}) - b(G_B - G_B^{\circ}) - a(G_A - G_A^{\circ}) \quad \rightarrow$$

$$\Delta G^R - \Delta G^R = cRT \ln a_C + dRT \ln a_D - bRT \ln a_B - aRT \ln a_A$$

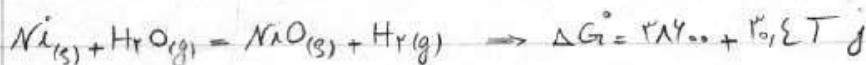
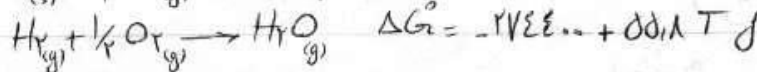
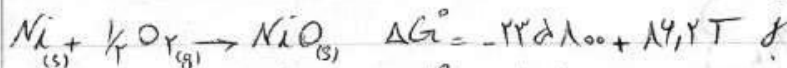
$$\rightarrow \Delta G^R - \Delta G^R = RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} \quad \left. \vphantom{\Delta G^R} \right\} \rightarrow \Delta G^R = \Delta G^R + RT \ln K$$

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

در حالت تعادل  $\Delta G = 0$

سؤال: معلوم کنید چنانچه در قمری از منظر محاسباتی در دریا ۷۵٪ در یک استخر نمکی ۹۵٪ (H<sub>2</sub>O) و ۵٪ (H<sub>2</sub>) حرارت داده شود آیا در سطح آن آسید منسل تشکیل می شود یا خیر؟



$$T = 1023^{\text{K}} \quad \rightarrow \quad \Delta G^{\circ}_{\text{net}} = 49499,2 \text{ J}$$

$$1) \Delta G^{\circ} = -RT \ln K \Rightarrow 49499,2 = -1,16 \times 10^3 \ln K$$

$$\Rightarrow K = e^{-\frac{49499,2}{1160}} \Rightarrow K = 2,7 \times 10^{-4}$$

$$K = \frac{P_{H_2} \cdot a_{NiO}}{P_{H_2O} \cdot a_{Ni}} \Rightarrow \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 2,7 \times 10^{-4} \quad \text{کالی}$$

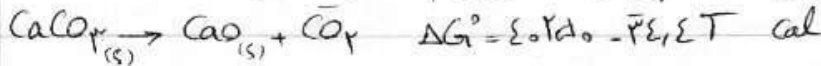
$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{1}{19}$$

اینجاست که دو عدد فوق به هم می‌نویسد در رسم مقدار با آب کمتر حالت تعادل و مقدار هیدروژن نیز کمتر است پس در این حالت شکل اکسید می‌شود. (در حالت تعادل اکسید می‌شود نسبت به حالت تعادل وجود دارد.)

$$2) \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K = 49499,2 + 1,16 \times 10^3 \times \ln \frac{1}{19}$$

$$\Rightarrow \Delta G = 44519,2 > 0 \Rightarrow \text{کالسی این اکسید نمی‌باشد}$$

مثال: با استفاده از داده‌های ترمودینامیک، آردن کردن می‌توان  $CaCO_3$  را در دمای کمتر از  $1150^{\circ}C$  به  $CO_2$  تبدیل کرد.  $CO_2$  به دمای کم‌تر از دمای جوش تبدیل می‌شود.



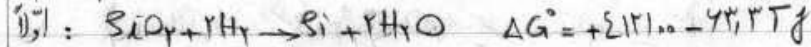
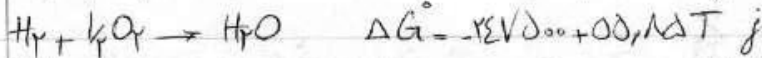
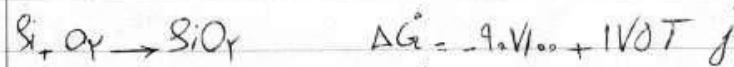
$$K = P_{CO_2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \Rightarrow 40250 - 34,4 T = -1,987 \times \ln 1,0 \times 10^{-2} \times T$$

$$\Rightarrow 40250 = (34,4 + 11,92) T \Rightarrow T = \frac{40250}{46,32} = 868,99 \text{ K}$$

خط سری (۱۲، ۸، ۱۲)

شکل: آرد (در کل) گازی  $H_2$ ، در ساینیت  $1 \text{ atm}$  حداقل درجه رسیدن چقدر برای  
 باید تا در دمای  $1400^\circ\text{C}$  میزان  $SiO_2$  را با آن مخلوط گازی ایجاد شود.  
 "باید" اگر سلسله تولیدی در دمای  $1200^\circ\text{C}$  با آهن تشکیل آید، درجه و نسبت  
 $6000$  باید - آلتریتی سلسله در آن چقدر است؟  
 "البته" اگر نسبت  $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 2000$  باشد حداقل درجه زخم جواری و آهن ایجاد گازی شود؟



$$\rightarrow +5121.00 - 23.2 \times 1872 = -1.236 \times 1872 \ln K_p \rightarrow \ln K_p = 18.15 \rightarrow K_p = 2.51 \times 10^9$$

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} = 2.51 \times 10^9 \rightarrow \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 12292.23, P_{H_2} + P_{H_2O} = 1 \Rightarrow P_{H_2} = 0.99991 \text{ atm}$$

در = 99.991 %

$$\text{باید: } 2.51 \times 10^9 = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} \times a_{Si} \Rightarrow 2.51 \times 10^9 \times 1.7 \times 10^{-9} = a_{Si} \Rightarrow \boxed{a_{Si} = 0.10514}$$

$$\Delta G^\circ: 5121.00 - 23.2 T = -1.236 T \ln \left(\frac{1}{2.51 \times 10^9}\right) \Rightarrow 5121.00 - (23.2 + 114.39) T$$

$$\Rightarrow T = \frac{5121.00}{114.39} = 2172.42 \text{ K} \Rightarrow \boxed{T = 1899.02^\circ\text{C}}$$

تأثیر دما بر ثابت تعادل واکنش:  
 معادله Van't Hoff:

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T} \right]_P = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow \frac{d(RT \ln K)}{T} = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} dT \Rightarrow d \ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{R T^2} dT$$



$$\ln \frac{K_T}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$* T_T > T_1, \begin{cases} \Delta H^\circ < 0 \Rightarrow K_T < K_1 \\ \Delta H^\circ > 0 \Rightarrow K_T > K_1 \end{cases}$$

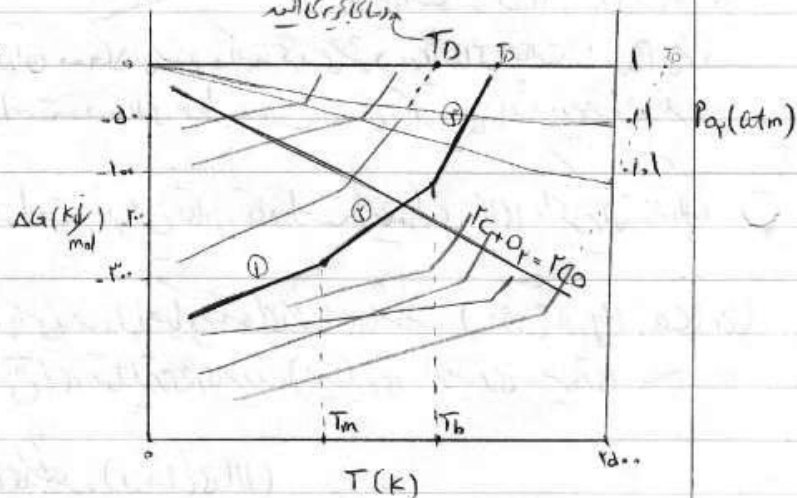
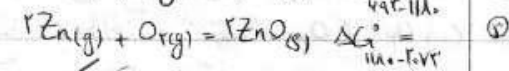
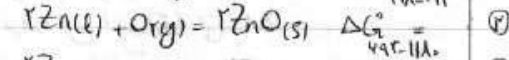
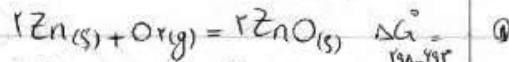
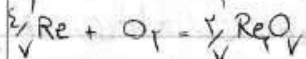
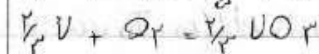
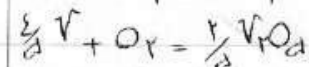
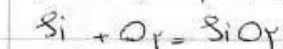
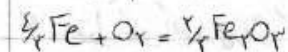
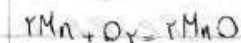
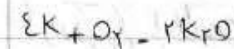
( $\Delta G_T - T$ ): امداد كيميائية - ديار كيميائية

Me - O - MeO بالاسم - الزن - الين - الين

$$\Delta G_T = A + BT \log T + CT \Rightarrow \Delta G_T = \Delta H_{T_{ref}} - T \Delta S_{T_{ref}}$$

$$\Delta G_T = RT \ln P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G_T}{RT}}$$



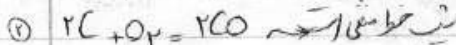
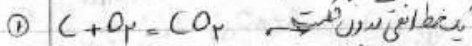
12

مشخصات نمودارهای استوفاکریک در کربن

- ۱- با افزایش دمای نمودار، دمای نمودار هم تغییر می کند، عرض از مبدا نیز متناسباً متناسب  $\Delta C$  هر دالتن برابر دمای دهد و شیب نیز یک از خطوط برابر با  $\Delta S_{298}^{\circ}$  می باشد.
- ۲- دمای نمودار خطوط دزاری شیب مثبت می باشد.

حلیسی یازدهم (۸۲، ۸، ۲۰)

- ۳- تغییرات خطوط دمای  $T_m$  نا محسوس می باشد، همسوزی منفرجه نمودارها چهار یک شیب است می شوند.
- ۴- آنتالپی بالای نمودارها با پایله تقسیم و هر چه بایکتری آیم، آنتالپی به بقدر منفی تر شدن انرژی آزاد آن کم پایله آتری شوند.
- ۵- هر چه درجه حرارت بالا تر رود، آنتالپی آتری شود.
- ۶- نقطه یک آنتالپی باشد که شیب خط آن منفی باشد در آن آنتالپی می باشد.



۷- دمای  $T_m$  دمای است که در آن  $\Delta G = 0$  می شود و آنتالپی می شود، در آزاد این حالت  $P_{O_2} = 1$  می شود.

۸- روی خط حالت تعادل است، در بالای خط حالت تعادلی آنتالپی باشد در خطوط هم ظرف در حال تعادل است.

۹- هر خطی که با این تر از برده است، در این تعادل قادر است آنتالپی بالای را که برده و در آنتالپی آنتالپی آتری شود.

۱۰- معلوم می شود که ملات با این نمودار اجزای کربن می باشد. ( $Zr, Ca, Mg, Al, Si$ )

بر دالتن های اجزای فوق دالتن های متالورژی می روند. (سیلیکونی، آلومینیومی، منگنز، ...)

- ۱۱- آنتالپی از اجزای کربن می باشد. (در دمای بالا)
- ۱۲- آنتالپی از خط همسوزی را قطع کنند در نقطه تقاطع نقش اجزای کربن می شود.
- ۱۳- روی نمودار می توان  $P_{O_2}$  را نیز بدست آورد.

سید زینب

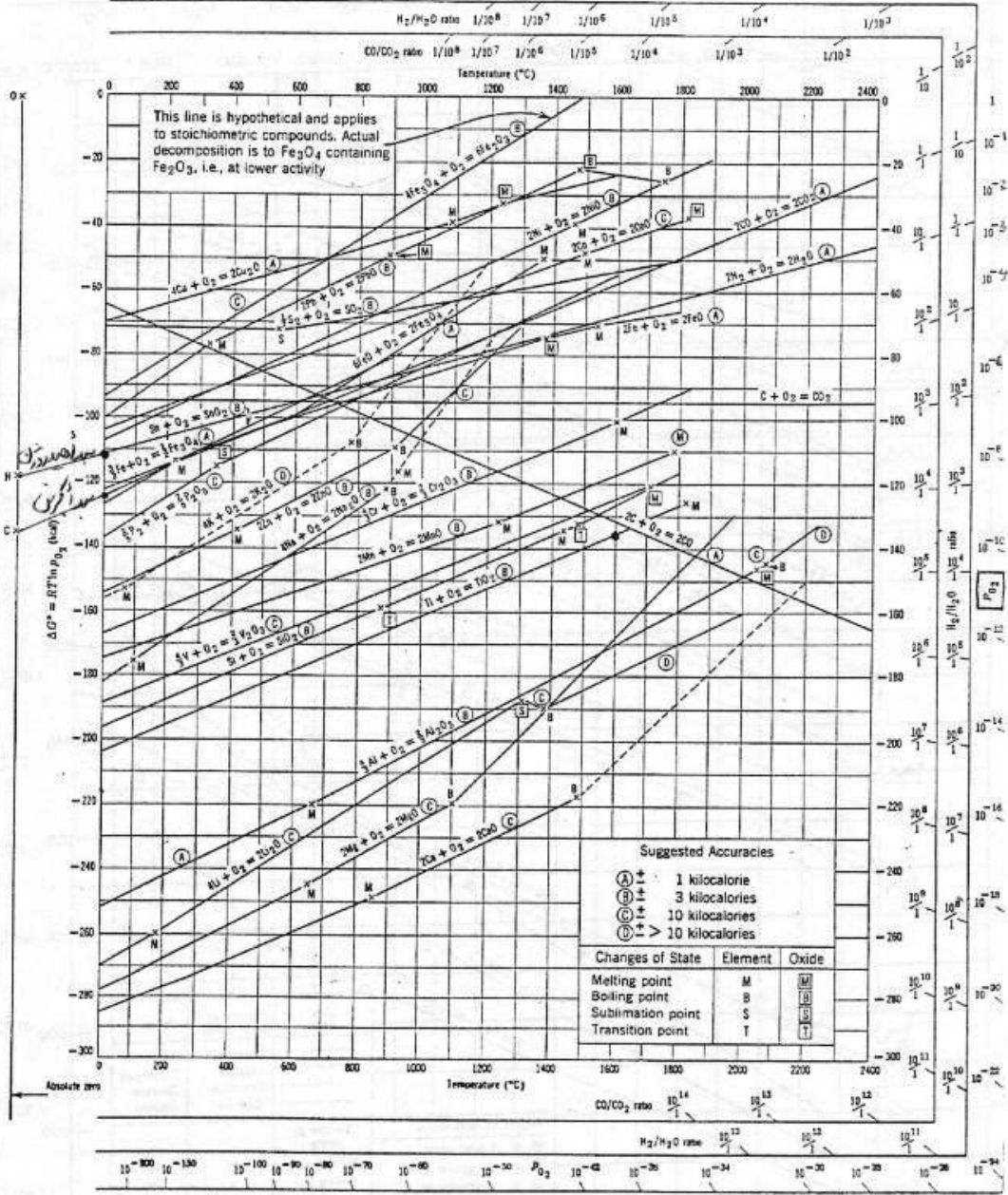
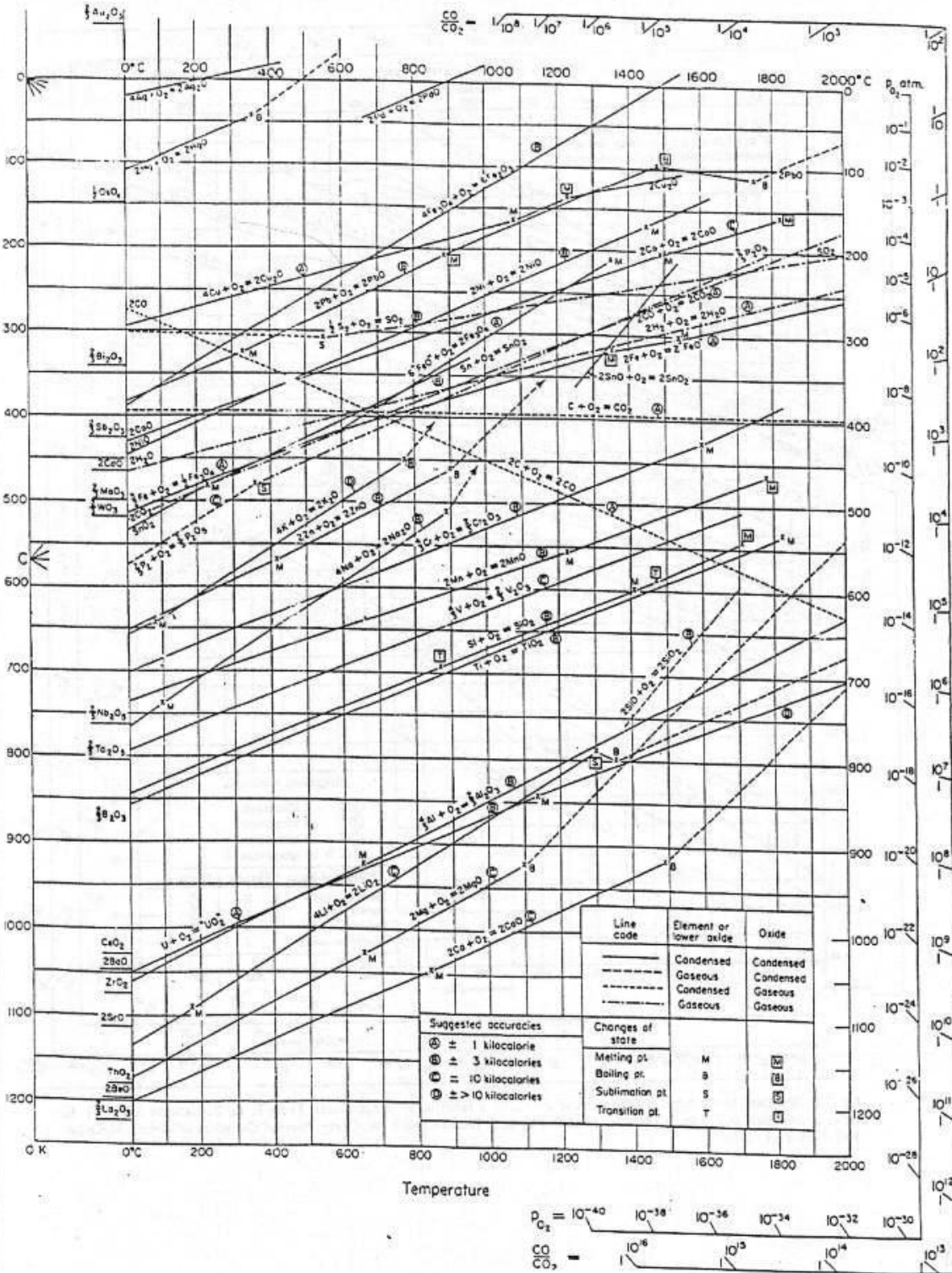


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

۲۵



طری دو از دم (۸۲, ۸۲۲)

محر  $H_2 - H_2O$  :

باتوجه به خط داکسین  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  بوجود می آید و صد آمد در وزن هم جای است که این خط محر  $\Delta G^\circ$  را قطع می کند .

محر  $CO - CO_2$  : شماره محر  $H_2 - H_2O$  می باشد .

طری سیزدهم (۸۲, ۹, ۴)

مثال : باتوجه به نتیجه آ - ریجا ردون موارد ذیل را مشخص کنید :

۱- برای آلیاژی  $TiO_2$  در  $PbO$  در دمای  $1200^\circ C$  فشار جزئی آلزین نسبت  $\frac{H_2}{H_2O}$  و نسبت  $\frac{CO}{CO_2}$  چند است ؟

۲- در چه دما حرارت یکا برای آلیاژ دو آلیاژ فشار جزئی آلزین  $10^{-12}$  می باشد ؟

۳- معادله ری  $\Delta G$  را نسبت به  $T$  برای این دو آلیاژ (برطور جداگانه) در تعادل با  $TiO_2$  در  $PbO$  بدست آورید .

۴- چنانچه به مخلوطی از آلیاژی  $TiO_2$  ,  $Cr_2O_3$  ,  $Al_2O_3$  ,  $FeO$  , پودر منگنز اضافه شود (بر اساس کانی) در اجازه داده شود که اکسیژن کمتری شوند، در میان کار مخلوط حاصل از چه اجزای خواهد بود ؟

۵- دمای بحرانی برای آلیاژی  $TiO_2$  ,  $PbO$  در فشار کل آلزین  $1 \text{ atm}$  چند است ؟





حللی چهارم ( ۱۱، ۹، ۱۲ )

بیانیه شیمیایی :

$$G = f(P, T) \Rightarrow dG = -SdT + VdP$$

$$G = f(P, T, n_A, n_B, \dots) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_A, \dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A, \dots} dn_B$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B, \dots}$$

بیانیه شیمیایی برای انرژی آزاد گیبس

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{V, T, n_B, \dots}$$

بیانیه شیمیایی برای انرژی آزاد هلمهولتز

$$dG = VdP$$

$$dG = RT d \ln P$$

$$\begin{cases} \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P_A \\ \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln P_B \end{cases}$$

\* اختلاف شیمیایی است برای انتقال گرم (در واقع از حالت مایع وجود نداشته باشد انتقال گرم نیز صورت می‌گیرد)  $\Delta P$

\* اختلاف دما، شیمیایی است برای انتقال دما  $\Delta T$

\* اختلاف بیانیه شیمیایی، شیمیایی است برای انتقال ماده (در واقع انتقال تغییر حالت، استهلاله و ... می‌باشد)  $\Delta \mu$

توازن فاز در سیستم یک جرمی : (معادله کلازیوس-کلایون)

$$S(\alpha, \beta), L, V$$

$$S \xrightleftharpoons[\text{انگاد}]{\text{ذوب}} L \quad \text{۱- تعادل بین مایع و جامد}$$

$$dG_S = dG_L \Rightarrow V_S dP - S_S dT = V_L dP - S_L dT \Rightarrow S_L dT - S_S dT = V_L dP - V_S dP$$

$$* \mu_S = \mu_L$$

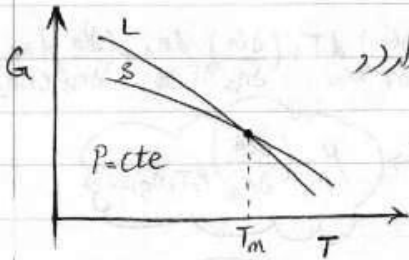
$$\Rightarrow \Delta S_m dT = \Delta V_m dP \Rightarrow \frac{\Delta H_m}{T_m} = \Delta V_m \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T_m \Delta V_m}$$



معادری که در اینجا به کار می رود برای تعادل جیبی تابع

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_m}{T_m \Delta V_m}$$

\*  $V = \frac{M}{\rho}$  (حجم برای مایع و جامد و گاز)



\* در دماهای کمتر از نقطه ذوب جامد پتانسیل شیمیایی کمتری دارد  
 در دماهای بالاتر از نقطه ذوب مایع پتانسیل شیمیایی کمتری دارد.

مثال: نقطه ذوب منگنز در در فشار ۵۰ اتمسفری کم کند.

$\Delta H_m = 1740 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ ,  $T_{m(zn)} = 492,5^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{zn(s)} = 7,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $\rho_{zn(l)} = 6,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$   
 $M_{zn} = 65,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$\Delta T = \frac{\Delta P T_m \Delta V_m}{\Delta H_m} \rightarrow (T'_m - 492,5) = \frac{(50-1) \times 65,38 \times \Delta V_m}{1740 \times 65,38}$$

$$\Delta V_m = M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) = 65,38 \left( \frac{1}{6,8} - \frac{1}{7,8} \right) = 0,175 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

\*  $1 \text{ Cal} = 41,84 \text{ J}$ ,  $1 \text{ J} = 9,86 \text{ cal}$

$$T'_m = 492,5 + 0,245 \Rightarrow T'_m = 492,745 \text{ K} \rightarrow \boxed{T'_m = 219,592^\circ\text{C}}$$

تغییر فشار:  $\int_1^2 dP = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \int_{T_m}^{T'_m} \frac{dT}{T} \Rightarrow 49 = \frac{1740 \times 41,84}{0,175} \ln \frac{T'_m}{492,5}$

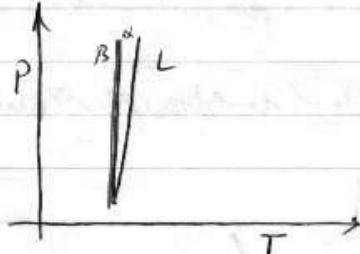
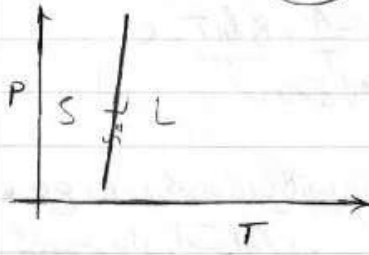
$$\alpha = \beta$$

$$dG_\alpha = dG_\beta \Rightarrow \dots$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T \Delta V_t}$$

۲- تعدادین جامد  $\alpha$  جامد  $\beta$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_t}{T \Delta V_t}$$



(جلسه یازدهم) ۹، ۱۳، ۱۲

مثال: مقدار آهن جامد از نسبت دردمای ۹۱٪ این می شود اگر خواهم این تغییر فاز دردمای ۹۰٪ این می شود چقدر آبی باقی می ماند؟

$$Fe_\alpha \xrightarrow{91^\circ} Fe_\gamma \quad \Delta H_t = 215 \text{ cal/mol}, \quad f_{(\alpha)} = 7.57 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, \quad f_{(\gamma)} = 7.422 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, \quad M_{Fe} = 55.85$$

$$\frac{\Delta P}{-10} = \frac{215 \times 55.85}{90 \times 55.85 \left( \frac{1}{7.422} - \frac{1}{7.57} \right)} \Rightarrow \Delta P = 1252 \text{ atm}$$

$$* \int dp = \frac{\Delta H_t}{\Delta V_t} \int \frac{dT}{T} \Rightarrow P_f = 1277.2 \text{ atm} \Rightarrow P_i = 1276.2 \text{ atm}$$

۳- تعدادین جامد  $\alpha$  جامد  $\beta$



$$dG_L = dG_V \Rightarrow V_L dP - S_L dT = V_V dP - S_V dT \Rightarrow (S_V - S_L) dT = (V_V - V_L) dP$$

$$\Rightarrow \Delta S_{ed} dT = (V_V - V_L) dP \Rightarrow \frac{\Delta H_e dT}{T_b} = \frac{RT_b dP}{P} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_e dT}{R T^2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{\Delta H_e}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right)$$

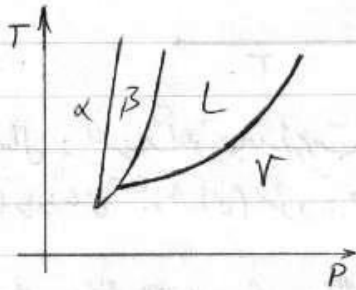
نکته:  $\Delta H_e$  استی و  $\Delta H_t$  استی و  $\Delta H_f$  استی

\*  $P_1 = 1 \text{ atm} \Rightarrow \ln p = \frac{-\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$  : معادله فشار بخار

$\ln p = -\frac{A}{T} + C$  یا  $\ln p = -\frac{A}{T} + B \ln T + C$   
 در صورتی که  $\Delta H_v$  با دما تغییر کند، رابطه دوم در نظر بگیریم.

\* منابع دما را در محدوده‌های گوناگون دماهای درج اولیای مختلف در نظر بگیرید. این از رابطه فوق دریا کرده می‌توان استفاده کرد.

\*  $\ln x = 2.303 \log x$



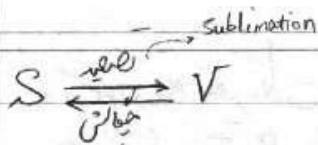
قاعده دوینک (Duhring's Rule)

نسبت دماهای درج اولیای دو ماده برابر است (مقدار ثابتی است).

$\frac{T_{b(a)}}{T_{b(c)}} = \frac{T_{(a)}}{T_{(c)}} = \text{cte}$

مثال: فشار بخار در  $41^\circ \text{C}$  ،  $10^\circ \text{C}$  برای ماده‌ای برابر است. درجه درج اولیای آن را در  $10^\circ \text{C}$  حدی برابر  $T_{b(zn)} = 118.0 \text{ K}$  ،  $T_{b(cd)} = 103.8 \text{ K}$

$\frac{118.0}{103.8} = \frac{41}{T_{cd}} \Rightarrow T_{cd} = 35.5 \text{ K}$  (دماهای درج اولیای آن را در  $10^\circ \text{C}$  حدی برابر  $10^\circ \text{C}$  )

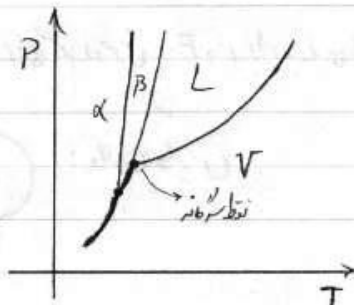


۴- تعادل بین فاز جامد و گازی

$$\dots \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_s}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\hookrightarrow \text{معادله کلاپرون: } \ln P_{\text{atm}} = \frac{-A}{T} + B \ln T + C$$

$$\left. \begin{matrix} s=L \\ L=V \end{matrix} \right\} \rightarrow \Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_e$$



مثال: فشاری که در جامد (در دمای  $100^\circ\text{C}$ )  $4715$  میلی‌متر صومعه می‌باشد، از برای همان لایحه در  $76^\circ\text{C}$   $14800$   $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$  باشد، فشاری که در جامد را در  $25^\circ\text{C}$  محاسبه کنید، سپس دمای هم‌درآیدگی آن را بدین روش

$$\ln \frac{P_2}{4715} = \frac{+14800}{1987} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow P_2 = 0.312 \text{ mm Hg}$$

$$\ln \frac{4715}{76} = \frac{-14800}{1987} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{T_5} \right) \Rightarrow T_5 = 232.13 \text{ K}$$

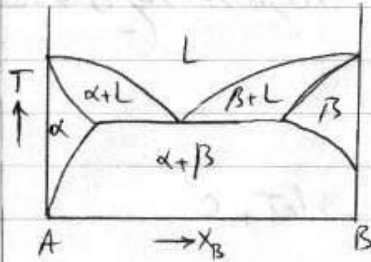
( قانون فاز رابین )

درجه آزادی =

تعداد متغیرهای مستقلی در درجه سیستم بتوانیم تغییر دهیم و در همان تعداد فاز باقی بماند

در دمای تعادل:

$$P + F = \rightarrow \begin{cases} \text{در حالت تک فاز} & 1 + 2 = 3 \\ \text{در حالت دو فاز} & 2 + 1 = 3 \\ \text{در حالت سه فاز} & 3 + 0 = 3 \end{cases}$$



\* در سیستم دوگانه متغیر خلقت نیز ما برداریم.  
یعنی متغیر  $X_A, P, T$  می باشد.

$$P + F$$

$$1 + 3 = 4$$

$$2 + 2 = 4$$

یعنی برای سیستم تک جزئی  $P+F$  برابر با ۳ می باشد، برای سیستم دو جزئی  $P+F$  برابر با ۴ می باشد، برای سیستم ۳ جزئی  $P+F$  برابر با ۵ می باشد و ...

قانون فارینوس:

$$P + F = C + 2 - R$$

↑ تعداد اجزاء  
↑ تعداد محدودیت های سیستم

(جدولی سازم) ۸، ۹، ۱۸

ترمودینامیک محلول ها :

### Thermodynamics of Solutions :

مفهوم محلول : محلول ناهمگنی است که از دو یا چند جزء تشکیل شده باشد، همگنی را با متغیر خلقت اجزاء تا حد حدی از آن جدا می کنند.

Fe-C → چدن محلول

Fe<sub>3</sub>C → سمنت (خلقت آهن در کربن)

Fe-C → یوز آهن در کربن (اجزای با هم نهمگنند)

← در محلول که اجزای با هم نهمگنند آمار در خلوط این چنین نمی باشد.

\* در محلول های دوگانه، آن خود خلقت سری دارد، در اصلاح لوسم در خود دیگر را حل نموده می گویم.

(Solute) حل نموده A - B (Solvent) حلال

(solvate) محلول

\* در ترکیب و در ساینید کلور، معمولاً مسائل را در دو ماده و سازمات برتری کنیم.   
 (در حالتی که در دو ماده باشند) و در حالتی که در دو ترکیب باشند.   
 \* غلظت را معمولاً بر حسب درصدی (Wt%) و در صدایی (At%) و مولی (X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub>) بیان می کنیم.

$$Wt\% (A) = \frac{W_A}{W_A + W_B} \times 100, \quad Wt\% (B) = 100 - Wt\% (A)$$

$$At\% (A) = \frac{\frac{W_A}{M_A}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} \times 100, \quad At\% (B) = 100 - At\% (A)$$

$$\Rightarrow Wt\% (A) = \frac{At\% (A) \times M_A}{At\% (A) \times M_A + At\% (B) \times M_B} \times 100$$

\* در محلول تعداد مولی هر جزو از اجزای  $n_A = \frac{W_A}{M_A}$  نسبت می آید.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad X_A + X_B = 1 \Rightarrow dX_A = -dX_B$$

$$\Rightarrow At\% (A) = X_A \times 100$$

یک سری کمیت ها  $Q, V, H, S, G$

کمیت های مولی همی و همی در کلور  $\rightarrow$

①  $Q' \rightarrow V', H', S', G$   
Q: Quantity

②  $Q = \frac{Q'}{\sum n_i} \rightarrow V, H, S, G$

③  $\bar{Q}_A, \bar{Q}_B \rightarrow \bar{V}_A, \bar{H}_B, \bar{S}_A, \bar{G}_B$

مثال:  $V_{Cu}^{\circ} = 8.5 \frac{cm^3}{mole}, \quad \bar{V}_{Cu} = 8 \frac{cm^3}{mole} \rightarrow \Delta \bar{V}_{Cu}^M = \bar{V}_{Cu} - V_{Cu}^{\circ}$

$\Delta \bar{V}^M = \bar{V} - V^{\circ}$   
 تغییر همی مولی در انحلال

تغییر همی مولی در انحلال

$$\textcircled{3} \Delta Q^M, \Delta \bar{Q}_A^M, \Delta \bar{Q}_B^M$$

یک مول مخلوط: یک مول طول برابر نمون تعدادی از طول است که مجموع تعداد مولهای اجزاء آن برابر با یک باشد.

$$\sum x^{gr} \frac{n_A + n_B}{1} \rightarrow x \text{ (یک مول مخلوط)} = \frac{Z}{n_A + n_B}$$

مثال:  $\Delta Q^M$  آلومینوم و  $\Delta Q^M$  مس یک مخلوط دوگانه ای شکل که از مقدار دلخواه است:

$$M_{Cu} = 63.5 \text{ gr/mol}$$

$$M_{Al} = 27 \text{ gr/mol}$$

- ۱- مول خونی مس، Al در مخلوط.
- ۲- دانه‌های و دانه‌های اجزاء.
- ۳- وزن یک مول مخلوط.

$$n_{Al} = \frac{450}{27} = 16.67, \quad n_{Cu} = \frac{450}{63.5} = 7.08$$

$$X_{Al} = \frac{16.67}{16.67 + 7.08} = 0.70, \quad X_{Cu} = 0.30 \quad -1$$

$$At\% (Al) = 70\%, \quad At\% (Cu) = 30\% \quad -2$$

$$Wt\% (Al) = 9.7\%, \quad Wt\% (Cu) = \frac{450}{8.5} \times 100 = 52.9\% \quad -3$$

$$Wt\% (Al) = \frac{450}{16.67 \times 27} = 9.7\%$$

نیز آدرین در این است که می‌تواند در مخلوط:

$$Q' = f(P, T, n_A, n_B) \Rightarrow dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} dP + \left(\frac{\partial Q'}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B} dn_A$$

$$+ \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A} dn_B \xrightarrow{P, T = cte} dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A} dn_B \quad (I)$$



$$* \left( \frac{\partial Q'}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B} = \bar{Q}_A, \text{ (I)} \Rightarrow dQ' = \bar{Q}_A dn_A + \bar{Q}_B dn_B$$

$$\Rightarrow \frac{dQ'}{\sum n_i} = \bar{Q}_A \frac{dn_A}{\sum n_i} + \bar{Q}_B \frac{dn_B}{\sum n_i} \Rightarrow dQ = \bar{Q}_A dX_A + \bar{Q}_B dX_B \text{ (III)}$$

$$\dots \Rightarrow * Q = X_A \bar{Q}_A + X_B \bar{Q}_B \text{ (II)}$$

معادله‌ی لیس-دوهم (Gibbs-Duhem Eq.) :

- معادله‌ی (II) را برای لیس-دوهم :

$$dQ = \bar{Q}_A dX_A + X_A d\bar{Q}_A + \bar{Q}_B dX_B + X_B d\bar{Q}_B \text{ (IV)}$$

$\Delta Q' = n_A \bar{Q}_A + n_B \bar{Q}_B$ * معادله‌ی لیس-دوهم برای A و B با داده‌های زیر برای لیس-دوهم	$\Rightarrow Q = n_A \bar{Q}_A + n_B \bar{Q}_B$
$\Delta Q = (n_A + n_B) \bar{Q}$ - معادله‌ی لیس-دوهم برای کل	$\Rightarrow \bar{Q} = X_A \bar{Q}_A + X_B \bar{Q}_B$

$$\text{(IV), (III)} \Rightarrow X_A d\bar{Q}_A + X_B d\bar{Q}_B = 0 \rightarrow \text{معادله‌ی لیس-دوهم}$$

$$\text{یا } \sum X_i d\bar{Q}_i = 0$$

معادله‌ی لیس-دوهم برای سیستم با معادله‌ی لیس-دوهم (استرال لیس-دوهم از معادله‌ی لیس-دوهم) :

$$\bar{Q}_A = \text{معلوم}, \bar{Q}_B = ?$$

$$* X_A d\bar{Q}_A + X_B d\bar{Q}_B = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{Q}_B = -\frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A \xrightarrow{\text{انتگرال}} \int d\bar{Q}_B = -\int \frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A$$

\* برای تعیین حدود انتگرال جدید با  $X_B=1$  در نظر می‌گیریم و حد بالا را همان مقداری از  $X_B$  می‌گیریم که صورت کسر بر ممانده می‌شود.

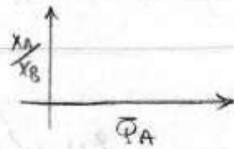
\*  $\bar{Q}_A$  و  $\bar{Q}_B$  خود بر حسب  $X$  می‌باشند.

$$\Rightarrow \int_{X_B=1}^{X_B} d\bar{Q}_B = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A \Rightarrow \bar{Q}_B - \bar{Q}_B^0 = -\int_1^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A$$

$\bar{Q}_A$  که معلوم می‌باشد باید معادله ریاضی می‌باشد و باید جدول اعداد ریاضی باشد که معادله در آن قرار گرفته در کسر  $\frac{X_A}{X_B}$  ضرب می‌شود و انتگرال گرفته شود.  $\bar{Q}_B$  را می‌توانیم بگیریم.

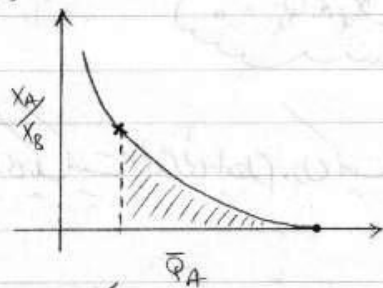
آریم صورت جدید خود را می‌توانیم بگیریم؟

$X_A$	۰.۱	۰.۲	۰.۳	۰.۴	...	۰.۹
$\bar{Q}_A$	a	b	c	d		i



می‌توانیم نمودار  $\frac{X_A}{X_B}$  را بر حسب  $\bar{Q}_A$  رسم کنیم؟

$\frac{X_A}{X_B}$	۰.۱	۰.۲	۰.۳	۰.۴	۰.۵	۰.۶	۰.۷	۰.۸	۰.۹
(عمودمستقیم) $\frac{X_A}{X_B}$	۱/۹	۱/۴	۲/۷	۲/۳	۱	۱.۵	۲.۲۲	۴	۹



با استفاده از داده‌های  $X_A$  نسبت  $X_A/X_B$  خود نمودار را می‌کشیم.

می‌آیدم (نقطه x) سپس، سطح زیر منحنی را بدست می‌آوریم، آن را تقسیم می‌کنیم و برابر

$\bar{Q}_B - \bar{Q}_B^0$  قرار می‌دهیم.

\* اصول که در روابط مذکور آمده برای توان در مورد  $Q_A, Q_B, \dots$  نیز باقی میماند است.

مثال:  $\Delta Q = X_A \Delta \bar{Q}_A^M + X_B \Delta \bar{Q}_B^M$  یا  $X_A d\Delta \bar{Q}_A^M + X_B d\Delta \bar{Q}_B^M = 0$

\* اصول که در روابط مذکور آمده از ابتدای سیم فیک تا حال برای توان در مورد مول که نیز کاربرد دارد.

$$G = H - TS \rightarrow \Delta \bar{G}_A^M = \Delta \bar{H}_A^M - T \Delta \bar{S}_A^M$$

$$\text{یا } \frac{d \frac{\Delta \bar{G}}{T}}{dT} = \frac{-\Delta \bar{H}}{T^2} \rightarrow \frac{d \frac{\Delta \bar{G}_B^M}{T}}{dT} = \frac{-\Delta \bar{H}_B^M}{T^2}$$

$$\text{یا } dG = VdP - SdT \rightarrow dG_{Fe} = \bar{V}_{Fe} dP - \bar{S}_{Fe} dT$$

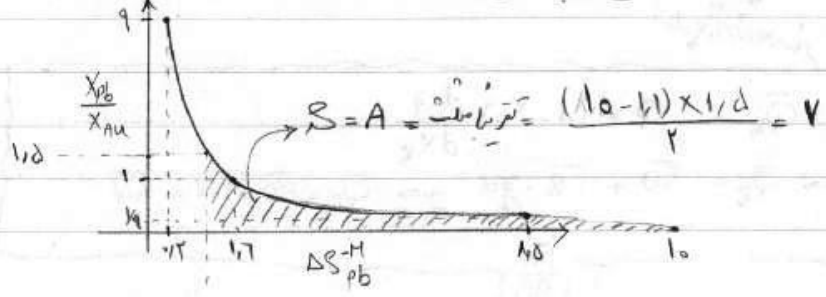
مثال: در جدول زیر تغییرات انرژی مولی خونی ایزل بر حسب درجه سانتیگراد از ۱۰ تا ۱۹ در دست آمده است.

$X_{Pb}$	۰.۱	۰.۲	۰.۳	۰.۴	۰.۵	۰.۶	۰.۷	۰.۸	۰.۹
$\Delta \bar{S}_{Pb}^M$	۱.۵	۵	۳.۳	۶.۲	۱.۶	۱.۱	۰.۷	۰.۴	۰.۲

انرژی مولی خونی ایزل طلا، اورانیوم با ... در جدولی طلا در دست میآید.

$$X_{Au} d(\Delta \bar{S}_{Au}^M) + X_{Pb} d(\Delta \bar{S}_{Pb}^M) = 0 \Rightarrow d(\Delta \bar{S}_{Au}^M) = -\frac{X_{Pb}}{X_{Au}} d(\Delta \bar{S}_{Pb}^M)$$

$$\int_{X_{Au}=1}^{X_{Au}=0.2} d(\Delta \bar{S}_{Au}^M) = - \int_{X_{Au}=1}^{X_{Au}=0.2} \frac{X_{Pb}}{X_{Au}} d(\Delta \bar{S}_{Pb}^M) \Rightarrow \Delta \bar{S}_{Au}^M = -A$$



$$\Rightarrow \Delta S_{Au}^M = +V \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

حل مسأله (179,5)

کاسه کی کیت ای مولی نمونی با معلوم کردن کیت مولی کلی:  $(Q = \sqrt{\dots} \rightarrow \bar{Q}_A, \bar{Q}_B = ?)$

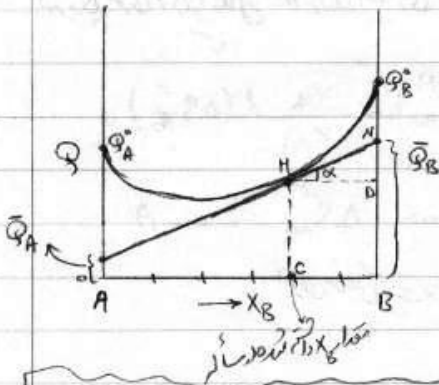
$$* dQ = \bar{Q}_A dX_A + \bar{Q}_B dX_B \xrightarrow{\frac{X_A}{dX_B}} \frac{X_A dQ}{dX_B} = -X_A \bar{Q}_A + X_A \bar{Q}_B$$

$$\Rightarrow \frac{X_A dQ}{dX_B} = -X_A \bar{Q}_A + \bar{Q}_B - X_B \bar{Q}_B \Rightarrow \frac{X_A dQ}{dX_B} = \bar{Q}_B - Q \rightarrow$$

$$\bar{Q}_B = Q + X_A \frac{dQ}{dX_B} \rightarrow \bar{Q}_B = Q + (1 - X_B) \frac{dQ}{dX_B}$$

$$\bar{Q}_A = Q + (1 - X_A) \frac{dQ}{dX_A}$$

\* در سائل اول کیت  $Q$  را به  $X_B$  بصورت جدول داشته باشیم به روش در شکل می بینیم!



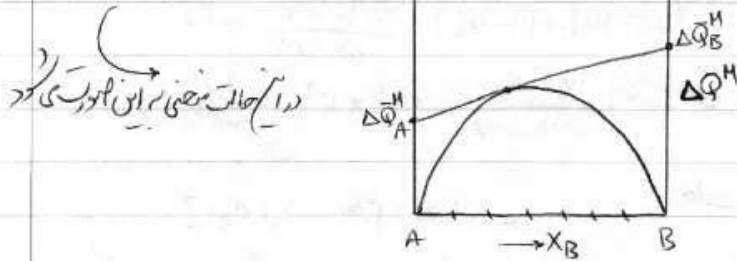
اندازه نمودار  $Q$  را در جهت شیبت افزایش  $X_B$  می بینیم. پس از نقطه مورد نظر (در جهت  $X_B$  از نقطه  $H$  به سمت راست) عمودی می کشیم و از محل برخورد عمودی با منحنی  $Q$  مقدار  $\bar{Q}_B$  را بدست می آوریم.

اثبات:  $\bar{Q}_B = Q + (1 - X_B) \frac{dQ}{dX_B}$

$\bar{Q}_B = \overline{BD} + \overline{CB} \cdot \frac{dQ}{dX_B} \xrightarrow{\overline{HP} = \overline{CB}} \bar{Q}_B = \overline{BD} + \overline{DN} = \overline{BN}$

$$\frac{\overline{DN}}{\overline{MD}}$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{Q}_B^M = \Delta Q^M + (1 - X_B) \frac{d\Delta Q^M}{dX_B}$$



مثال: گرمای مولی طی اکسید برای مخلوط برنج منداب از معادله (cal)  $-7100 X_{Zn}(1 - X_{Zn})$  بدست می آید. گرمای مولی غرضی اکسید برای رس را حسب  $X_{Zn}$  بدست آورید.

$$\Delta H^M = -7100 X_{Zn}(1 - X_{Zn})$$

$$\Delta \bar{H}_{Zn}^M = \Delta H^M + (1 - X_{Zn}) \frac{d\Delta H^M}{dX_{Zn}} = -7100 X_{Zn}(1 - X_{Zn}) + (1 - X_{Zn})(-7100 + 14200 X_{Zn})$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{H}_{Zn}^M = -7100(1 - X_{Zn})^2 \text{ (cal)}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu}^M = -7100(1 - X_{Cu}) X_{Cu} + (1 - X_{Cu})(-7100 + 14200 X_{Cu}) = -7100(1 - X_{Cu})^2 \text{ (cal)}$$

مثال: در جدول زیر تغییرات حجم برای آلیاژ  $Zn-Cu$  نسبت به مول غرضی روکا در دما  $25^\circ C$  طبق جدول است. با این اطلاعات حجم گرمای مولی غرضی اکسید قطع در دما را بدست می آید. با  $60\%$  آلیاژ روکا را از این جدول محاسبه کنید. (حی حسنی و هم)

$X_{Zn}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\Delta V_{Zn}^M$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	4.2	9.7	16.7	25.4	37.2	51.9	70.8	94.4	129

$$\Delta V_{Zn}^M \approx 3.0 \times 10^{-2} \frac{\text{cm}^3}{\text{molK}}, \quad \Delta V_{Sn}^M = 7.1 \times 10^{-2} \frac{\text{cm}^3}{\text{molK}}$$

درین ترتیب بودن دم شود

$$\Delta \bar{V}_{zn}^M = \Delta V + (1 - X_{zn}) \frac{d(\Delta V^M)}{dX_{zn}}$$

$$\Delta \bar{V}_{zn}^M = 10.8 + (1 - 0.14) \times \frac{17.7 - 12.7}{0.15 - 0.14} \approx 30$$

$$\Delta \bar{V}_{zn}^M = 10.8 + (1 - 0.14) \times \frac{17.4 - 10.7}{0.15 - 0.14} = 61.8 \times 10^{-2} \text{ cal/mol K}$$

حاصلی نزدیک (۸۲، ۹، ۲۷)

$\gamma_A a_A = \text{مقدار}$   $\gamma_B a_B = ?$

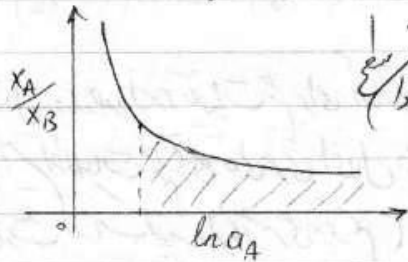
معادله ای نیست بدیم برای اینست که (ما سهی اینست که بدیم چون اینست که بدیم)

\*  $dG_i = RT \ln a_i \rightarrow \bar{G}_i - G_i^0 = \Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i$

\*  $X_A d(\Delta \bar{G}_A^M) + X_B d(\Delta \bar{G}_B^M) = 0 \Rightarrow X_A d(RT \ln a_A) + X_B d(RT \ln a_B) = 0$

$\Rightarrow X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \Rightarrow$

$\int_{X_B=1}^{X_B} d \ln a_B = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d \ln a_A \Rightarrow \ln a_B - \ln 1 = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d \ln a_A$



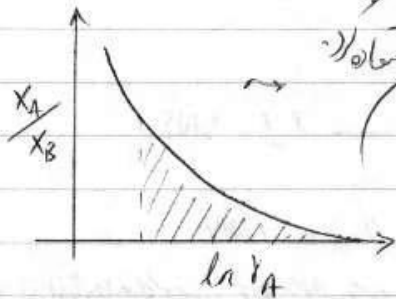
این رابطه را می توانیم از این رابطه بدست آوریم

\*  $a_A = X_A \gamma_A \rightarrow X_A d \ln \gamma_A + X_A d \ln X_A + X_B d \ln \gamma_B + X_B d \ln X_B = 0$

$X_A + X_B = 1 \rightarrow \frac{X_A}{X_A} dX_A + \frac{X_B}{X_B} dX_B = 0$

$\Rightarrow X_A d \ln X_A + X_B d \ln X_B = 0 \Rightarrow X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0$

$$\int_{\alpha_{B=1}}^{X_B} d \ln \gamma_B - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{-X_A}{X_B} d \ln \gamma_A \rightarrow \ln \gamma_B = \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{-X_A}{X_B} d \ln \gamma_A$$



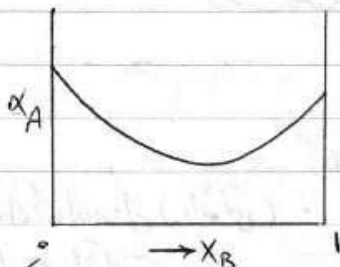
از این معادله می توان استفاده کرد

تابع آلتا (α) دانتال برای معین از تابع آلتا (درهم):

$$\alpha_A = \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2}, \quad \alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2}$$

$$\begin{aligned} * X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B &= 0 \\ * \ln \gamma_A = \alpha_A X_B^2 \rightarrow d \ln \gamma_A &= \dots \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_B = -\alpha_A X_A X_B - \int_{X_B=1}^{X_B} \alpha_A d X_B$$



برای کسی که انتگرال نسبت آلتا در کار است  
نوعی نمی توان از هم استفاده  
کرد.

مثال: لایه آلتا Zn در آلتا Zn-Cd در دمای ۴۲۵°C رابطه زیر برای آلتا Zn

$$\ln \gamma_{Zn} = -0.170 X_{Cd}^2 - 0.13 X_{Cd}^3$$

رابطه مشابهی را برای آلتا Cd در دمای ۴۲۵°C می توان نوشت  
Cd در آلتا Zn در دمای ۴۲۵°C می توان نوشت (سأری ۱۰-۹)



$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_{cd} &= -\alpha_{zn} X_{zn} X_{cd} - \int_{X_{cd}=1}^{X_{cd}} \alpha_{zn} dX_{cd} \\ \alpha_{zn} &= \frac{\ln \gamma_{zn}}{X_{cd}^2} = -0.180 - 0.15 X_{cd} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \dots \Rightarrow \ln \gamma_{cd} = -0.180 X_{zn}^2 + 0.15 X_{zn}^3$$

$$\ln \gamma_{cd} = -0.180 (0.10)^2 + 0.15 (0.10)^3 = -0.1822 \Rightarrow \gamma_{cd} = 1.105$$

$$\Rightarrow a_{cd} = \gamma_{cd} \cdot X_{cd} = 1.105 \times 0.10 \Rightarrow a_{cd} = 0.1105$$

در صورتی که در محاسبات خود را در نظر بگیرید.

$$\alpha_A \text{ or } \alpha_B \text{ (تابع)} \Rightarrow \ln \gamma_B = -\alpha_A X_A X_B - \alpha_A \int_{X_B=1}^{X_B} dX_B \Rightarrow$$

$$\ln \gamma_B = -\alpha_A X_A X_B - \alpha_A (X_B - 1) = -\alpha_A X_A (X_B - 1) \Rightarrow \ln \gamma_B = \alpha_A X_A^2$$

$$\Rightarrow \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2} = \alpha_A \quad , \quad * \quad \alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2} \Rightarrow \alpha_A = \alpha_B \quad | \quad \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2} = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2}$$

$$\Rightarrow X_A^2 \ln \gamma_A = X_B^2 \ln \gamma_B \quad \leftarrow \text{رابطه ثابت بین } \alpha_A$$

(۱۲، ۱۰، ۲) → (۱۲، ۱۰، ۲) (در صورتی که در محاسبات خود را در نظر بگیرید)

کولر یکی است (رابطه‌ای):

قانون رانولت:

$$\Delta G^M = RT (X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

$$\Delta G_A^M = RT \ln a_A$$

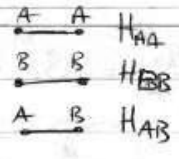
$$X_A dQ_A + X_B dQ_B = 0$$

$$Q_A = Q^M + (1 - X_A) \frac{\partial Q^M}{\partial X_A}$$

کولر یکی است  
رابطه ثابت بین  
رابطه‌ای یکی است

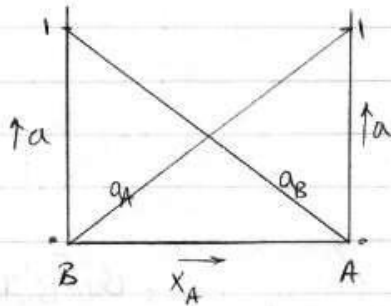
انرژی آینه  $H_{AA} = \frac{-\Delta H_{S,A}}{1/2 N_0}$

نصف مولی  $\left\{ \begin{array}{l} bcc = \Delta \\ fcc = 12 \\ hcp = 12 \end{array} \right.$



رنگل آینه آل:  $H_{AB} = \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB})$      $a_i = X_i$

یعنی اگر کریستال سوخته خودی (یا) برابر با یک باشد، رنگل آینه آل می باشد.



رنگل آینه آل:  $\Delta G^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$

$\Delta G_A^M = RT \ln X_A$  ,  $\Delta G_B^M = RT \ln X_B$

$\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \rightarrow \frac{\partial(\frac{\Delta G_i^M}{T})}{\partial T} = -\frac{\Delta H_i^M}{T^2}$

\* رنگل آینه آل، تغییر نمایی از کلاسیک برابر با هم است.

$\frac{\partial(\frac{\Delta G_i^M}{T})}{\partial T} = 0 \rightarrow \Delta H_i^M = 0$

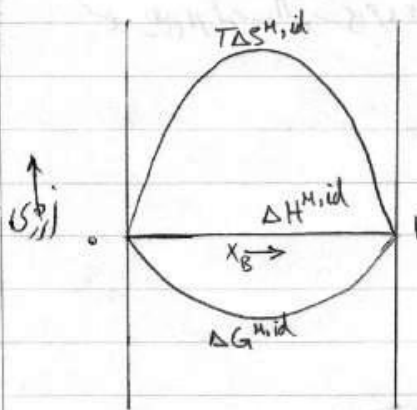
$\Delta G_i^M = RT \ln X_i \rightarrow \frac{\Delta G_i^M}{T} = R \ln X_i$

$\Delta H^M = 0$

$$\frac{\partial \Delta G_i^M}{\partial T} = -\Delta S_i^M, \quad \frac{\partial (RT \ln X_i)}{\partial T} = R \ln X_i \Rightarrow \Delta S_i^M = -R \ln X_i$$

$$\Rightarrow \Delta S^M = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$* \left( \frac{\partial (\Delta G_i^M)}{\partial p} \right)_{T, C_m} = \Delta V_i^M \Rightarrow \Delta V_i^M = 0 \Rightarrow \Delta V^M = 0$$



ترتیبی آبی  
: ترتیبی آبی  
: ترتیبی آبی

$$\Delta S'_{\text{conf}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k [\ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B!]$$

$$* \ln X_i = X_i \ln X_i - X_i$$

$$\Delta S'_{\text{conf}} = k [(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B]$$

$$\Rightarrow \Delta S'_{\text{conf}} = -k \left[ N_A \ln \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left( \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] = -k [N_A \ln X_A + N_B \ln X_B]$$

$$= -kZ [n_A \ln X_A + n_B \ln X_B] \Rightarrow \Delta S'_{\text{conf}} = -R (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

$$\frac{\Delta S'_{\text{conf}}}{n} \Rightarrow \Delta S_{\text{config}} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

مثال: یک مول گاز آرگون به داخل محفظه‌ای که کلید فلز آن ۱۰۰ گرم و دما ۱۸۷۳ کلوین است (دما ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) قرار داده می‌شود. اگر دما را به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کاهش دهیم، تغییر در انرژی آزاد گیبس را محاسبه کنید.

$$M_{Mn} = 55 \text{ gr}, \ln P_{Mn(atm)}^{\circ} = \frac{-23240}{T} - 3.2 \ln T + 27.78$$

$$T = 1873 \rightarrow \ln P_{Mn}^{\circ} = \frac{-23240}{1873} - 3.2 \ln 1873 + 27.78 = -2.1 \Rightarrow P_{Mn}^{\circ} = 0.1592 \text{ atm}$$

$$n_{Mn} = \frac{1.5}{55} = 0.027, n_{Ar} = 1 \rightarrow X_{Mn} = \frac{0.027}{1.027} = 0.0263$$

$$P_{Mn} = X_{Mn} \times P = 0.0263 \text{ atm}, \quad a_{Mn} = \frac{P_{Mn}}{P_{Mn}^{\circ}} = 0.165$$

$$0.153 = \gamma \times 0.15 \Rightarrow \gamma = 1.02$$

مثال: دمای ذوب مس ۱۳۵۲ کلوین است. اگر یک مول مس را از دمای ۱۳۵۲ کلوین تا ۱۳۰۰ کلوین سرد کنیم، تغییر در انرژی آزاد گیبس را محاسبه کنید.

$$C_p(\text{Cu(s)}) = 21.1 + 10.5 \times 10^{-5} T \text{ cal/molK}, \quad C_p(\text{Cu(l)}) = 21.1 \text{ cal/molK}$$

$$T_m(\text{Cu}) = 1352 \text{ K}, \quad H_m = 3.1 \text{ kcal}, \quad M_{Cu} = 63.55$$

$$X_{Cu} = 0.15, \quad X_{Ag} = 0.85, \quad T = 1300 \text{ K}$$

$$\Delta H = n \int_{1300}^{1352} C_p(\text{Cu(s)}) dT + n H_m + n \int_{1300}^{1352} C_p(\text{Cu(l)}) dT + \Delta H_{Cu}^{\circ} = 11.74 \text{ cal}$$

$$\Delta S = n \int_{1300}^{1352} \frac{C_p(\text{Cu(s)})}{T} dT + \frac{n H_m}{T_m} + n \int_{1300}^{1352} \frac{C_p(\text{Cu(l)})}{T} dT + \Delta S_{Cu}^{\circ} = -R \ln 1.5$$

۴۷

همسری است و یکم (۴، ۱۰، ۱۲)

$$\begin{cases} \Delta G^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\ \Delta \bar{G}_A^M = RT \ln X_A, \quad \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln X_B \end{cases}$$

برای کلر ایده آل:

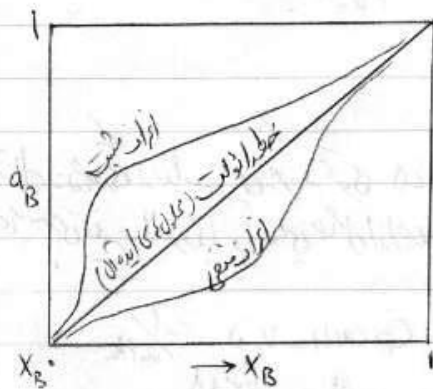
• با توجه به روابط است آمده انرژی آزاد مولی  
دانشجوی مولی مثبت است.

$$\begin{cases} \Delta S^M = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\ \Delta \bar{S}_A^M = -R \ln X_A, \quad \Delta \bar{S}_B^M = -R \ln X_B \end{cases}$$

$$\Delta H^M = 0, \quad \Delta \bar{H}_A^M = \Delta \bar{H}_B^M = 0, \quad \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial p}\right)_T = \Delta V^M = 0, \quad a_A = X_A, \quad a_B = X_B$$

$$Y_A = Y_B = 1$$

قانون راژولت: در غرضی هر دو متناسب است با غلظت



برای کلرهای غیر ایده آل:

$$\begin{cases} \Delta G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ \Delta \bar{G}_A^M = RT \ln a_A, \quad \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln a_B \end{cases}$$

• برای کلرهای غیر ایده آل چون که  $a$  (اگرچه) بر اساسی دارد یعنی تراکم یا بعضی خاصه برای انرژی  $\Delta S^M$  است  
آورد.

## Exces Molal Quantities

نسبت های مولی اضافی :

$$Q_{\text{جذب}} = Q_{\text{افزایش}} + Q_{\text{کاهش}} \rightarrow Q_{\text{کاهش}} = Q_{\text{جذب}} - Q_{\text{افزایش}}$$

$$\rightarrow Q_{\text{کاهش}} = Q_{\text{افزایش}} + Q^{XS} \rightarrow Q^E = Q^{Ex}$$

$$\rightarrow \begin{cases} G^{XS} = \Delta G_{\text{کاهش}}^M - \Delta G_{\text{افزایش}}^M = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{G}_A^{XS} = \Delta \bar{G}_{A(\text{کاهش})}^M - \Delta \bar{G}_{A(\text{افزایش})}^M = RT \ln \gamma_A - RT \ln X_A = RT \ln \gamma_A \end{cases}$$

\* کلرول ایده آل، هیچ نسبت اضافی ندارد.

$$H^{XS} = \Delta H_{\text{کاهش}}^M - \Delta H_{\text{افزایش}}^M \rightarrow H^{XS} = \Delta H_{\text{کاهش}}^M, \quad V^{XS} = \Delta V_{\text{کاهش}}^M$$

\* تمام روابط به دست آمده در جهت راستی و نام برکت های مولی اضافی نیز استفاده کرد.

## Regular Solutions

کلرول های با ماهیچه :

کلرول های با ماهیچه، کلرول های هستند که تغییرات انرژی مولی غرضی داخلی را با کلرول های ایده آل برابر باشد.  
در واقع کلرول های با ماهیچه یک انرژی غرضی از خود را از دست می دهند یعنی مقداری اما ایجابی است.

$$\Delta S_{\text{reg}}^M = \Delta S_{\text{id}}^M = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\begin{cases} \Delta \bar{S}_{\text{reg}(A)}^M = -R \ln X_A, \quad \Delta \bar{S}_{\text{reg}(B)}^M = -R \ln X_B \end{cases}$$

$$\Delta \bar{G}_{reg}^M = \Delta \bar{G}_{mix}^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

$$\Delta \bar{G}_{reg(A)}^M = RT \ln a_A, \quad \Delta \bar{G}_{reg(B)}^M = RT \ln a_B$$

$$\Delta \bar{H}_{reg(A)}^M = \Delta \bar{G}_{reg(A)}^M + T \Delta \bar{S}_{reg(A)}^M = RT \ln a_A + T(-R \ln X_A) = RT \ln \frac{a_A}{X_A} - RT \ln \gamma_A$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{H}_{reg(B)}^M = RT \ln \gamma_B$$

$$\Delta \bar{H}_{reg}^M = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

\* در شکل با توجه آزادی انرژی داخلی ( $G^{XS}$ ) پارامتری دانه کلید  $(\Delta \bar{H}_{reg}^M)$  برابر می باشد.

$$* S_{reg}^{XS} = \Delta S_{mix}^M - \Delta S_{id}^M = \Delta S_{reg}^M - \Delta S_{id}^M = 0 \quad (I)$$

$$\left( \frac{\partial G_{reg}^{XS}}{\partial T} \right) = -S_{reg}^{XS} = 0 \xrightarrow{(I)} G_{reg}^{XS} \text{ در دما مستقل باشد} \Rightarrow \Delta \bar{H}_{reg}^M = cte$$

$$\text{نتیجه گیری: } \Delta \bar{H}_{reg}^M = G_{reg}^{XS} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) = cte$$

\* در شکل  $\alpha$  با توجه  $\alpha_A$  و  $\alpha_B$  با هم برابرند و دارای بافت (نسبت)  $\alpha$  می باشد.

$$\alpha_A = \alpha_B = \alpha = cte$$

$$\Rightarrow \text{در شکل با توجه: } \frac{\ln \gamma_A}{X_B^T} = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^T} \xrightarrow{RT} \frac{\bar{G}_A^{XS}}{X_B^T} = \frac{\bar{G}_B^{XS}}{X_A^T}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta \bar{H}_A^M}{X_B^T} = \frac{\Delta \bar{H}_B^M}{X_A^T}$$

پس در شکل با توجه پارامتری همگامی در دما داریم.





$$\Delta H^M = -1200 \times 0.17 \times 0.17 = -227 \text{ cal/mol}$$

$$\rightarrow \Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = -227 - 1200 \times 1.212 = -1495 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H^M = RT\alpha X_{Fe} X_{Ni} \Rightarrow \alpha = \frac{-1200}{1.987 \times 1200} = -0.522$$

$$\ln \gamma_A = \alpha X_B^2 \Rightarrow \begin{cases} \ln \gamma_{Ni} = -0.522 \times (0.17)^2 = -0.154 \Rightarrow \gamma_{Ni} = 0.857 \\ \ln \gamma_{Fe} = -0.522 \times (0.17)^2 = -0.154 \Rightarrow \gamma_{Fe} = 0.857 \end{cases}$$

$$a_{Ni} = 0.857 \times 0.17 = 0.146$$

$$a_{Fe} = 0.857 \times 0.17 = 0.146$$

حلالی است و در آن (Ni, 17, 5)

حلول کمی رقیق :  
قانون هنری :

حلول کمی رقیق، حلال کمی رقیق، حلال کمی رقیق، حلال کمی رقیق

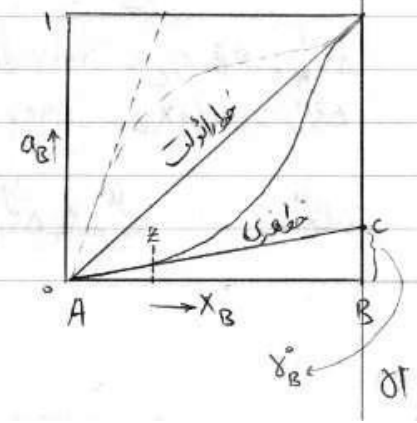
A محلول B محلول

قانون هنری برای فشار است

$$\bar{P}_B = k \cdot X_B \quad , T = \text{cte} \quad \xrightarrow{\bar{P}_B} \frac{\bar{P}_B}{P_B^0} = \frac{k}{P_B^0} \cdot X_B$$

$$\rightarrow a_B = \gamma_B \cdot X_B \quad \text{فرض کنیم برای حلال کمی رقیق}$$

$$\gamma_B^0 = \left( \frac{a_B}{X_B} \right)_{X_B \rightarrow 0}$$



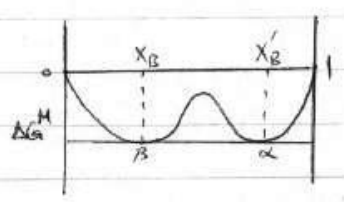
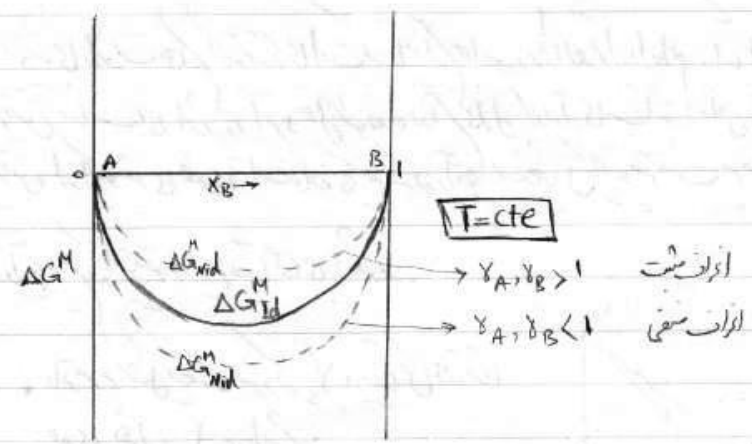


$$\frac{a_B^H}{a_B^h} = \frac{M_A}{1 \cdot H_B} \rightarrow a_B^h, a_B^H \text{ رابطنی سیستم}$$

نوع ترکیب انرژی آزاد ترکیبی طی محلول  $(\Delta G^M)$  است (تخلت  $(X_B)$ )  
 و ارتباط آن که با نمودار ترکیب فاز سیستم ترکیب دمای

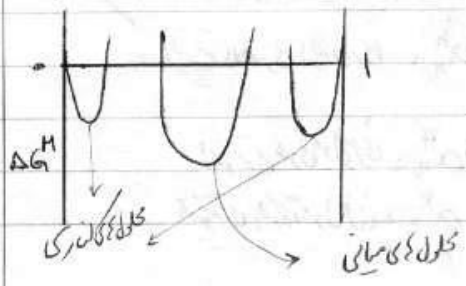
$$\Delta G_{Nd}^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

$$\Delta G_{id}^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



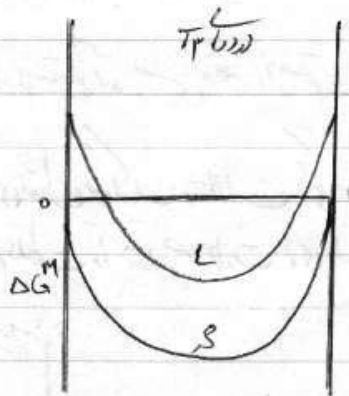
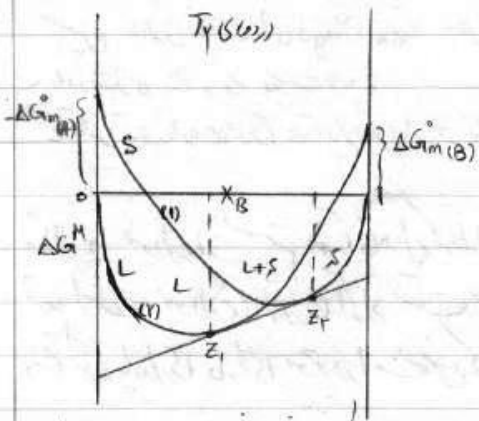
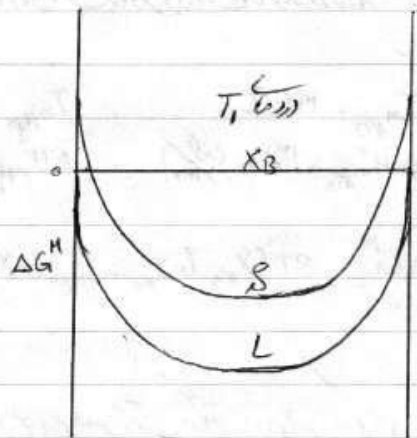
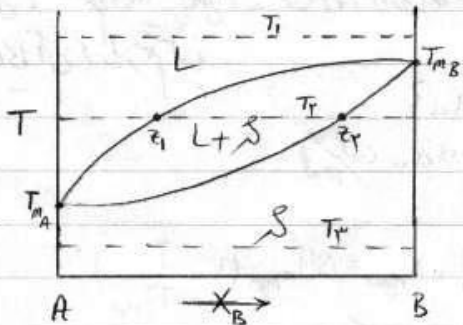
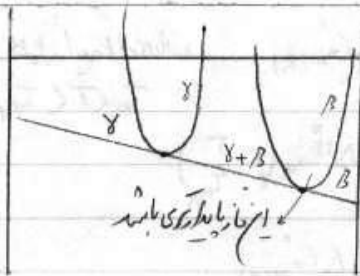
محلول است نمود  $\Delta G_{Nd}^M$  به صورت دو درون ایا در نمود.  
 که در آن صورت محلول می خواهد بود محلول تبدیل نمود  
 یعنی تبدیل به حد شش طور.

دو نوع در محلول مایع در حال تعادل هستند (مانند سیستم Sn-Pb)



محلول دایمی ترکیب و محلول دایمی مایعی :

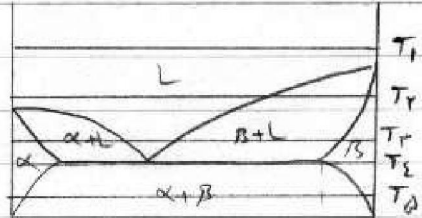
\* در آن نمود ترکیب آن کاری با نمود آزادی است که معنی انرژی آزاد است  
 ما سیستم خود را در نقطه پایدار



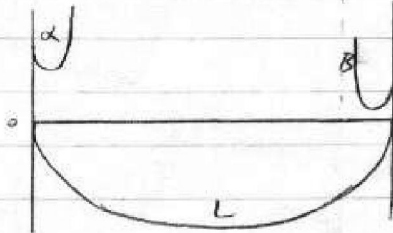
به حالت استاندارد نمودار تغییر دما در بارهای اسم  
 $T_m$  و  $T_m$  می توان نقاطی مانند  $z_1$  و  $z_2$  را  
 بدست آورد و سپس نمودار رسم نمود و در نهایت  
 را رسم نمود.

\* حال می خواهیم معادله ریاضی (۱۱)، (۱۲) را بدست آوریم؟

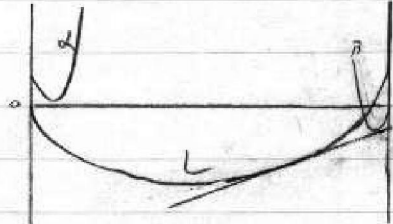




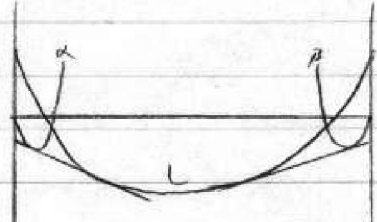
$T_1$   
 $T_1$   
 $T_1$   
 $T_0$   
 $T_0$



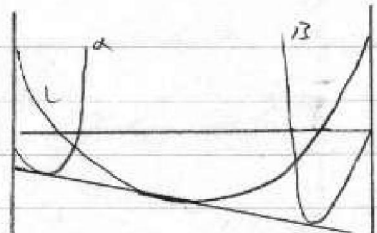
$T_1$



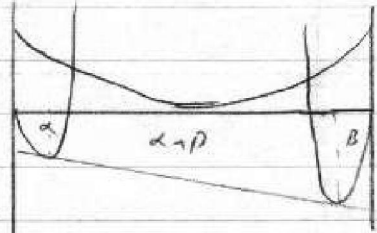
$T_1$



$T_1$



$T_1$



$T_0$

0V