

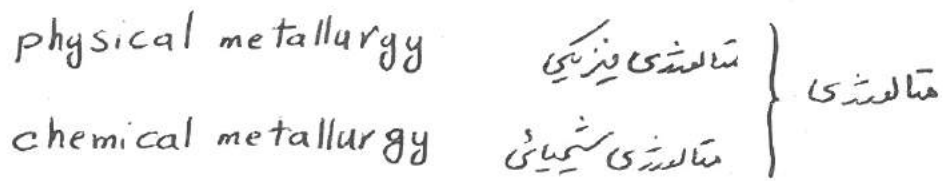
اصول علمی نیزگی برای رشته ۶ می سواد بعداً شرح داده می شود.

قبل از هر چیز باید بگویم که بزودی با ترمودینامیک ویمی نیزگی و دانه های آن آشنای شوید و معرشتی را می شناسید. ترمودینامیک همواره برای دانشجویان مبتدی یک موضوع پیچیده و شکل تلقی می شود، در حالیکه ذاتاً یک موضوع پیچیده نیست. معنی ترمودینامیک یک موضوع کاملاً منطقی و شیواست که با بیان چند قانون اولیه، بطور سیستماتیک متدی را برای تعریف بسیار دقیق رفتار ماده ارائه میدهد که متنی بر هیچ مدل و تئوری نیست.

مقالات استناد دارد در این زمینه بسیار زیاد است که از طرف ترمودینامیک دانها و برای ترمودینامیک دانها نوشته شده است و مبتدی را درست با مفاهیم آشنای سازد. ترمودینامیک خود یک علم است و شیوا برای یادگیری، و از طرفی انباری هم برای حل معضلات است. دانشجویان رشته شیمی خیلی زود خود را در وادی ترمودینامیک در یک دنیای کاریب و پر از فرمولهای متعدد غرق می یابند و دانشجویان میزان مشکل بودن را با تعداد فرمولهای که حفظ می کنند مقایسه می نمایند. از طرف دیگر دانشجویان هندی صرفاً آنرا بعنوان یک ابزار ریاضی نگاه می کنند و شکل عوامل فرمولهای که عددگذاری کنند و جواب مسئله را بیابند به آن می نگرند. لذا با آنکه اشتباهی که متنی بر عدم درک صحیح مفاهیم است جوابهای غلط می یابند. در واقع دیدگاهها فرق می کنند در حالیکه مطلب یکی است.

در واقع متالورژی واحدی نقطه تلاقی علوم نیزگی و مهندسی است که در آن موازنه ای بین اصول نیزگی و کاربردهای عممی وجود دارد و لذا ترمودینامیک آن نیز مناسب با این موضوع باید باشد. ترمودینامیک موضوعی است که باستی با زیگی و فراست اگر گرفته شود و در این راه فراست با درک صحیح اصول بدست می آید.

اگر ما متالورژی را در کلیات به دو بخش تقسیم کنیم با این صورت خواهد بود:



که در واقع کلاً موضوع مربوط به نیزگی و شیمی فلزات است. جنبه شیمی آن مربوط به واکنش بین جامدات، مایعات و گازها و فلزات و ترکیبات اصلی آن است. نوزاً می توان گفت که این امر شامل جدایش فلزات از سنگ معدن آنها، تصفیه فلزات و ترکیبات آن، شکل گیری آلیاژها و تمام مقولات مربوط به

اصول اساسی متالورژی شیمیایی همانا ریشمی فیزیک است. چه در آنچه که مربوط به ترمودینامیک و چه سینتیک^۲ می شود. بیشتر کتب مرجع در این خصوص که گفتیم در ارتباط با ریشمی فیزیک مواد برای شیمیست^۳ است و نه متالورژیست^۴ لذا در ارائه مطالب باستی سعی کردیم که نقطه نظرات مطروحه در ارتباط با متالورژی شیمیایی بررسی کرده در مثالها حتی الحاق در از درون علوم متالورژیکی گذر و کاوش شود.

شما دوستان در ریشمی فیزیک با بخشی از آنچه که بعنوان متالورژی شیمیایی مطرح است آشنا می شوید و آماده می گردید تا در دیکه دیگری ترمودینامیک را (ترمودینامیک محلولها) و کاربرد آنرا، سینتیک را و الکترو ریشمی را در سباحتی مثل خوردگی (و ...) بررسی کنید و آنچه اینها ارائه می گردد را می توان مقدمه ای برای ترمودینامیک^۵ متالورژی دانست.

فصل ۱

۱-۱- تعریف شیمی فیزیک

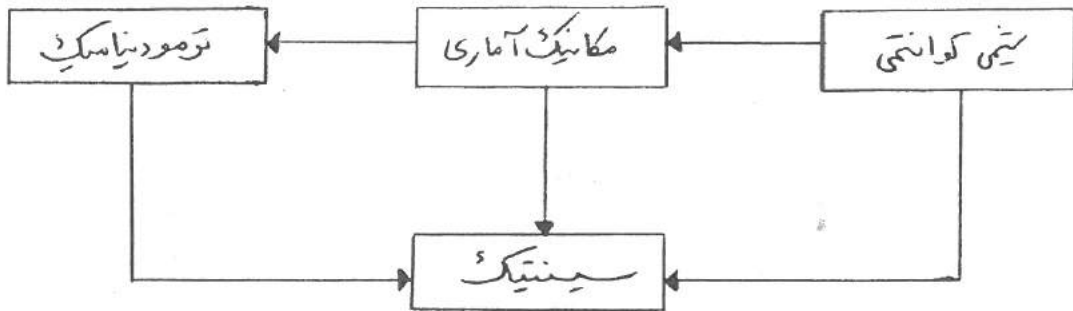
شیمی فیزیک علمی است سببی برآن دسته از اصول و قوانین فیزیک که خواص و رفتار سیستم های شیمیایی را هدایت و کنترل می نماید. برای مثال رفتار یک سیستم فلز همراه با سرباره در یک محیط گازی و یا امیال فلز را در انحلال گاز هدایت کردن می توان بررسی کرد. یک سیستم شیمیایی می تواند هم از جنبه میکروسکوپی و هم از جنبه ماکروسکوپی بررسی شود.

سیستم شیمیایی
 { بررسی میکروسکوپی
 بررسی ماکروسکوپی

بررسی میکروسکوپی استغاره از مقوله ماکروما را دقیقاً انجام می لاید. دید ماکروسکوپی خواص عمومی سیستم را بدون در نظر گرفتن دقیق ماکرومی در کل بررسی می لاید. واژه فیزیک شیمیایی (chemical physics) آندسته از ریزه گاه های شیمی فیزیک را در مطالعه پدیده ها در سطح ماکرومی مورد نظر دارد.

طایقی توانیم شیمی فیزیک را به چهار بخش عمده تقسیم بندی کنیم (از مجموعه ای شیمی فیزیک):

- Thermodynamics ۱- ترمودینامیک
 Quantum chemistry ۲- شیمی کوانتمی
 statistical mechanics ۳- مکانیک آماری
 Kinetics. ۴- سینتیک



(ش ۱-۱)

ترمودینامیک علم ماکرو سکوپ است که به مطالعه ارتباطات درونی خواص تعادلی سیستم و تغییرات خواص تعادلی در فرآیندهای می پردازد.

ملکولها و الکترونها و هسته های که تشکیل دهنده آنهاست از مکانیک کلاسیک تبعیت نمی کنند. بجای آن حرکت آنان مطابق قوانین مکانیک کوانتمی است. کاربرد مکانیک کوانتمی در ساختمان اتمی، پیوندهای ملکولی و اسکیز سکوپ (طیف سفید) به ما شیمی کوانتمی را میدهد. علم ماکرو سکوپ ترمودینامیک نتیجه آنچنین است که در سطح میکرو سکوپ برای ملکولها اتفاق می افتد. سطوح میکرو سکوپ و ماکرو سکوپ با یکدیگر ارتباط دارند از طریق علمی که به آن مکانیک آماری گفته میشود. مکانیک آماری نظری آنکند، اینکه چرقوانین ترمودینامیک صادق هستند و اجازه میدهد که خواص ترمودینامیکی ماکرو سکوپ از روی خواص ملکولی سیستم حاصل شود.

سینتیک سرعت فرآیند قبل سرعت واکنش شیمیایی، دیفوزیون و جریان مواد در یک سلول الکترولیت - شیمیایی را بررسی می کند. تئوری سرعت فرآیند خوبی تئوریهای سه قسمت دیگر (ترمودینامیک، مکانیک آماری، شیمی کوانتمی) تعیین شده نیست. سینتیک از جنبه های مربوطه به خود در ترمودینامیک، مکانیک آماری و شیمی کوانتمی استفاده می کند. اصول شیمی فیزیک چهار جوب تمام شعبه های شیمی را فراهم می سازد. شیمیست های آلی از سینتیک استفاده می کنند تا ماه های واکنش را بیان کنند. از جمله سبب شیمی کوانتمی برای مطالعه ساختمان و پایداری واکنش های میان استفاده می کنند. از قوانین قرینه نتیجه شده از شیمی کوانتمی برای پیش بینی دوره بیماری از واکنش های سوختی جویند و از NMR و اسکیز سکوپ مادیون قرمز برای تعیین ساختمان ترکیبات بهره می جویند. شیمیست های معدنی از شیمی کوانتمی و اسکیز سکوپ برای مطالعه پیوندهای استفاده می کنند. شیمیست های آنالیز کننده از اسکیز سکوپها برای تعیین ترکیب شیمیایی استفاده می کنند. بیوشیمیست های از سینتیک برای سرعت واکنش های آنزیمی، کاتالیز و استفاده نموده و از ترمودینامیک برای مطالعه انرژی تبدیلات بیولوژیکی بهره می جویند.

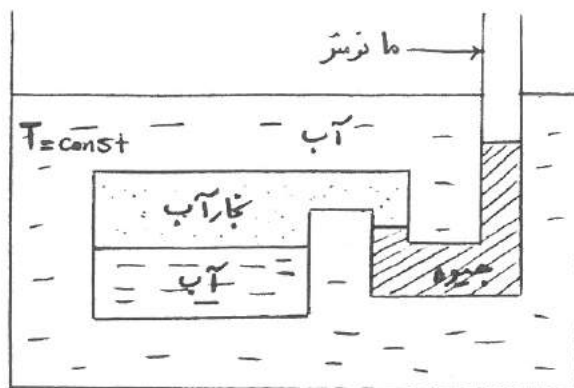
مهندسی شیمی از ترمودینامیک برای پیشگویی ترکیب تعادلی واکنش های مخلوط استفاده کرده و از سینتیک بمنظور محاسبه اینکه با چه سرعتی محصولی تشکیل می شود و از قوانین تعادل فازهای ترمودینامیکی برای طراحی سیستم جدا سازی همچون تقطیر جریده به جز سوختی جویند. شیمیست های زمین شناس از دیاگرامهای فازهای ترمودینامیکی برای درک فرآیندهای زمین استفاده می کنند. شیمیست های علم پلیمر ترمودینامیک - سینتیک و مکانیک آماری را برای تعیین سرعت پلیمریزاسیون، وزن ملکولی پلیمر، سیالیست مخلو لیس پلیمری و توزیع ملکولهای پلیمر استفاده می کنند.

ما مطالعه می‌کنیم و نیز یک را مختص ترمودینامیک آغاز می‌کنیم. ترمودینامیک (ارتباط یونانی حرارت و قدرت) شامل مطالعه حرارت، کار، انرژی و تغییراتی که آنها در کیهان حالات سیستم ایجاد می‌کنند می‌باشد. از یک دیدگاه وسیع تر، ترمودینامیک ارتباط میان خواص ماکروسکوپی یک سیستم را بررسی می‌کند. خاصیت کلیدی در ترمودینامیک درجه حرارت است و ترمودینامیک گاهی اوقات بصورت ارتباط درجه حرارت در خواص ماکروسکوپی ماده تعریف می‌گردد.

ما با سیستمی ترمودینامیک تعادلی را بررسی می‌کنیم، چیزی که به بررسی ترمودینامیک در حال تعادل تعلق دارد. (ترمودینامیک برگشت ناپذیر به سیستم می‌تواند تعادلی در جهت فرآیند مربوط است). ترمودینامیک تعادلی علم ماکروسکوپی است و مستقل از تئوریهای مربوط به سطحان ماکروسکوپی است. دقیقاً اینکه لغت ماکروسکوپی جزء لغات دایره المعارف ترمودینامیک نیست. لکن بهر حال گاهی اوقات مقوله‌های ماکروسکوپی برای درک ترمودینامیک ما را یاری می‌کنند. ترمودینامیک برای سیستم‌های با اندازه در حد ماکروسکوپی سروکار ندارد و برای آن سیستم می‌تواند از تعداد زیادی ماکروسکوپی تشکیل شده باشد تا ترمودینامیک معین باید. هرچند در این کتاب لغت ترمودینامیک را دیدید معادل ترمودینامیک تعادلی است.

۱-۳- سیستم‌های ترمودینامیکی

سختی ماکروسکوپی جهان کثرت مطالعه در ترمودینامیک بنام سیستم (system) نامیده می‌شود. بخش‌های دیگر جهان که می‌توانند با سیستم درواکنش قرار گیرند را بنام محیط (environment) نامگذاری می‌کنیم. برای مثال در مطالعه رفتار بخار آب بصورت تامی از درجه حرارت، ما می‌توانیم است یک طرف کاملاً بسته از آب بدون حضور هوا را در حمام با درجه حرارت یکسان قرار دهیم و ما نوسازی را در طرف قرار دهیم تا فشار را اندازه گیر کنیم (ش ۱-۲). در این سیستم ما آب در کنار آب موجود در ظرف و محیط حمام درجه حرارت ثابت و جمیع درون ما نوسازی خواهد بود.



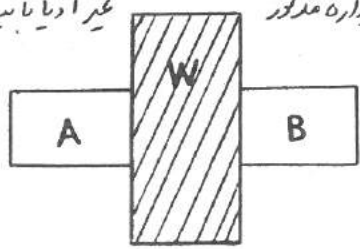
(ش ۱-۲)

یک سیستم باز (open system) سیستمی است که در آن انتقال ماده بین سیستم و محیط اطراف میسر است. یک سیستم بسته (closed sys.) سیستمی است که در آن انتقال ماده به وجود نمیآید و نمیتواند بین محیط و سیستم صورت پذیرد. یک سیستم ایزوله شده (Isolated sys.) چیزی است که در آن سیستم هیچ وجهی با محیط اطراف خود دارد و انرژی نمیگوشود. یک سیستم ایزوله شده آشکارا یک سیستم بسته است، لکن هر سیستم بسته ای ایزوله نمیشد. در شکل (۱-۲) با سیستم ما یک سیستم بسته است چون ماده ای جای نمیگذاشتد، لکن ایزوله نیست. چرا که می توان از بیرون و از محیط آنرا گرم یا سرد کرد. برای سیستم ایزوله نه جسم و نه انرژی هیچکدام نمی توانستند بین محیط و سیستم تبادل شوند. برای سیستم بسته انرژی و نه جسم قابل تبادل بین محیط و سیستم می باشد. برای سیستم باز هم انرژی و هم جسم می توانند تبادل گردند. یک سیستم ترمودینامیکی یا بسته است و یا باز، ایزوله است یا غیر-ایزوله. این مطلب که وضعیت سیستم چگونه است بسیار مهم است زیرا قانون ترمودینامیکی که برای وضعیت صاف است دلیلی ندارد که برای وضعیت دیگر نیز صادق باشد.

ع-۱- دیوارها (walls)

یک سیستم از محیط اطراف خود به توسط تعدادی دیوار (فصل شکرگ) جدا می شود. شکل در شکل (۱-۲) دیواره ای ظرف آن را از محیط آن جدا می سازد. دیواری توانمند متحرک (nonrigid) و بی انعطاف (rigid) باشد. دیواری تواند نفوذ پذیر (permeable) یا نفوذ ناپذیر (impermeable) باشد که منظور از نفوذ ناپذیر دیواری است که اجازه عبور ماده را نمیدهد. نهایتاً یک دیواری تواند آدیاباتیکی (adiabatic) و یا غیر-آدیاباتیکی (non adiabatic) باشد. به زبان ساده، دیواره آدیاباتیکی آن است که حرارت را هیچ عنوان هدایت نمی کند درحالی که دیواره غیر آدیاباتیکی آن است که حرارت را منتقل می سازد. چون ما هنوز مفاهیم حرارت را بررسی نکرده ایم، لذا برای تعریف آدیاباتیکی و غیر آدیاباتیکی می توان از تعریف زیر استفاده نمود:

فرض کنید ما دو سیستم A و B داریم که خواص آنان با زمان تغییر می کنند. پس ما A و B را در کنار هم میادیم که توسط یک دیوار نفوذ ناپذیر جدا باشند. (ش ۱-۳). اگر بدون توجه به مقدار اولیه خواص A و B هیچ تغییری با زمان در خواص رخ ندهد (شدت روعم) دیوار جداکننده A از B آدیاباتیکی خواهد بود. در صورت مشاهده تغییر خواص A و B با زمان دیواره مذکور غیر آدیاباتیکی است.



(ش ۱-۳)

در شکل (۱-۲)، دیواره‌های ظرف غیر قابل نفوذ هستند (برای سسته بودن سیستم) و از لحاظ حرارتی، هدایت کننده‌ی ۷ حرارت می‌باشند. دیواره‌های محفظه سرد را ثابت هستند لکن اگر سطح تماس با آب و سیوه دیون مانومتر به صورت دیواره‌ای تصور شود از نوع دیواره‌های متحرک خواهد بود. گاهی ما با سیستم‌های دیگر هستیم که دیواره‌های آن از بیستون است که در اینجا از نوع متحرک محسوب می‌شود. یک سیستم احاطه شده توسط یک دیواره ثابت، غیر قابل نفوذ و آدیاباتیک می‌تواند با محیط وارد و اکتش شود و انرژی در دسترس محسوب می‌گردد.

۵-۱- تعادل (Equilibrium)

یک سیستم انرژی در تعادل است وقتی که خواص ماکروسکوپی آن با زمان ثابت بماند. یک سیستم غیر انرژی زمانی در تعادل ترمودینامیکی است که دو شرط داشته باشد:

(a) خواص ماکروسکوپی سیستم با زمان ثابت بماند.

(b) دیواره‌های سیستم از تماس با محیط اطرافش باعث تغییری در خواص آن نگردد.

اگر شرط (a) برقرار لکن شرط (b) محقق نباشد سیستم در حالت steady state خواهد بود. بعنوان مثال اگر یک میله آهنی از یک طرف به محیط بزرگ 50°C و از جانب سرد دیگر در محیط 40°C قرار داشته باشد پس از طی زمان کافی ما دارای یک گرادیان ثابت در طول آن خواهیم بود در واقع شرط (a) محقق خواهد بود. لکن شرط (b) محقق نیست چون با جداسازی آن از محیط، درجه حرارت قسمت‌های آن تغییر میکند تا 45°C شود.

مقوله تعادل را می‌توان به سه جزء ۱- تعادل مکانیکی

۲- تعادل ماده (جرم) material و

۳- تعادل حرارتی تقسیم نمود.

برای تعادل مکانیکی، هیچ نیروی غیر تعادلی (non balance) در سیستم دیاروی آن نباشد. بنا بر این سیستم تحت هیچ شتاب (acceleration) نیست و هیچ اغتشاشی در سیستم نیست. در تعادل ماده، هیچ واکنشی شیمیایی در سیستم بوقوع نمی‌پیوندد. و هیچ ماده‌ای از یک بخش به بخش دیگر سیستم حرکت نمی‌کند. بنا بر این خلقات ماده در قسمت‌های مختلف سیستم با زمان ثابت خواهد بود. در تعادل حرارتی هیچ تغییری در خواص سیستم و محیط آن نباشد یعنی در هر وقتیکه آن را توسط یک دیواره‌ی حرارتی جدا شده باشند. برای تعادل ترمودینامیکی هر سه نوع تعادلی ذکر شده بالا میبایستی محقق باشد.

۱-۶ - خواص ترمودینامیکی (Thermodynamic properties)

۸

مقدار خواص ترمودینامیکی به نسبت مشخص ساری (شاخص تعیین) تعادل یک سیستم استفاده می‌کند؟ مشخصاً ترکیب شیمیایی می‌بایستی مشخص شود. این می‌تواند به اینصورت انجام پذیرد که حجم هر جزو شیمیایی که در هر فاز قرار دارد مشخص گردد. حجم (V) نیز یک پارامتر مشخصه خواص سیستم است. فشار (P) نیز پارامتر مشخصه دیگر است که به توسط نیندرس قائم وارد بر واحد سطح ای‌در شده از سیستم بر محیط اطراف تعریف می‌گردد:

$$P = \frac{F}{A}$$

F مقدار مؤلفه قائم نیندرس است. A نیز سطح دیوار است. فشار یک مؤلفه اسکالار است نه یک بردار.

برای سیستمی در تعادل مکانیکی، فشار در تمام نقاط سیستم یکسان و برابر فشار محیط اطراف است. در این نسبت ما از فشار ناشی از قوه جاذبه که در سیستم از بالا به پایین تعیین می‌کنند صرف نظر کرده ایم. اگر میدان الکتریکی یا مغناطیسی خارجی به سیستم وارد نشود، قدرت میدانها از معیارهای ترمودینامیکی محسوب نمی‌شوند. در آینده راجع به لقبه خواص ترمودینامیکی شامل درجه حرارت، انرژی داخلی، آنتروپی صحبت خواهیم کرد.

خاصیت ترمودینامیکی جرمی (مقداری) یا فراگیر (extensive property) خاصیتی است که مقدارش

برابری اجزای سیستم می‌باشد. بنابراین اگر ما سیستمی را به اجزای آن تقسیم کنیم، جرم سیستم مجموع این اجزای خواهد بود. جرم و همچنین حجم خاصیت‌های جرمی محسوب می‌شوند. خواصی که به مقدار جرم سیستم بستگی ندارد خواص غیر جرمی (مستمرکز) (Intensive p.) نامیده می‌شوند. فشار و دانسیته از اینگونه خواص هستند. مثلاً یک قطره آب یا یک دریا آب هر دو یک دانسیته دارند.

اگر خواص ناگهانی غیر جرمی یک سیستم در تمام نقاط آن سیستم یکسان باشد، آن سیستم همگن می‌باشد.

(homogeneous). اگر سیستمی همگن نباشد می‌تواند شامل تعدادی اجزای همگن باشد که هر یک از این اجزای

همگن فاز (Phase) گفته می‌شود. اگر یک سیستم متشکل از گسترده‌های AGBr در تعادل با یک محلول

AGBr باشد، سیستم مذکور شامل دو فاز است، گسترده‌های AGBr و محلول آن. یک فاز می‌تواند شامل اجزای

نامرتبط باشد. برای مثال در سیستمی که از چندین گسترده‌های AGBr در تعادل با یک محلول قرار دارد، تمام گسترده‌ها اجزای

یک فاز هستند. به سیستمی که متشکل از دو یا چند فاز است هتروژن (heterogeneous) گفته می‌شود. درنت

درشته‌ها باشد که تعریف فاز بگونه‌ایست که جامد، مایع و گاز برای آن فرقی نمی‌کند. یک سیستم می‌تواند کاملاً مایع

باشد و هم‌زمان بیش از یک فاز داشته باشد. برای مثال سیستم متشکل از دو مایع تقریباً غیر قابل لیتراج آب و

تتراکلور اتیلن شامل دو فاز است. دانسیته (P) یک فاز دارای جرم (m) و حجم (V) بصورت $P = \frac{m}{V}$ می‌باشد.

۹ فرض کنید که مقدار اندازه گیری شده هر خاصیت ترمودینامیکی در یک سیستم A مساری مقدارش به آن خاصیت در سیستم B باشد، در این حالت آن دو سیستم در یک حالت ترمودینامیکی مساوی خواهند بود (same thermodynamic state) حالت ترمودینامیکی یک سیستم توسط تعیین خواص ترمودینامیکی آن مشخص می شود. این به همان لازم نیست که برای تعیین حالت ترمودینامیکی یک سیستم تمام خواص آن اندازه گیری شود. آرمانیاتی که داده است که برای یک سیستم تک نازی شامل مقدار معینی مواد غیر قابل واکنش، داشتن ۲ خاصیت ترمودینامیکی دیگر برای مشخص نمودن حالت ترمودینامیکی آن سیستم کافی است. بشرط آنکه میان خارجی وجود نداشته باشد و از اثر سطح صرف نظر گردد.

یک سیستم ترمودینامیکی در حالت تعادل دارای خواص ترمودینامیکی معینی است. این خواص را نام توابع حالت (state function) می نامیم. زیرا که مقدار آنها مابین حالت سیستم خواهد بود. و از هر دو می می توان ترمودینامیکی خاصیت ترمودینامیکی و تابع حالت متساوی و مترادفند.

۷-۱ - درجه حرارت

فرض کنید سیستمی با دمای T_1 در تعادل مکانیکی قرار داشته باشد. برای اینکه تعادل مکانیکی داریم هیچ نیروی خارجی نسبی در سیستم نیست و مساری در دو طرف دیوار اعمال نمی نماید. سیستم که در تعادل مکانیکی با یکدیگر دارای فشار مساوی در مورد سیستم T_2 در تعادل حرارتی چگونه؟

درست مشابه فشار در سیستم T_1 مکانیکی معقول است که لغتور یک خاصیت مساری مشترک را برای سیستم T_2 در تعادل حرارتی داشته باشیم. این خاصیت بنام درجه حرارت نامیده می شود و با θ نشان داده می شود. نیامه تعریف در سیستم در تعادل حرارتی با یکدیگر دارای درجه حرارت مشابه می گویان هستند. سیستم T_1 که در تعادل حرارتی نیستند، درجه حرارت T_2 مختلف دارند. دو سیستم ضایع که یک یک با سیستم T_1 در تعادل حرارتی باشند، آن سه سیستم در تعادل حرارتی با یکدیگر برمی برند. متوسط ترمومتر همواره ای می توان درجه حرارت را اندازه گیری نمود.

از آنجا که خواص فیزیکی و تئیرات آن با درجه حرارت خواص دیگری غیر از حجم نیز می تواند برای اندازه گیری درجه حرارت کاربرد دارد. به توسط یک ترمومتر مقادیری می توان مقادیر الکتریکی فلزات را اندازه گیری کرد. در ترموکوپل که از اختلاف پتانسیل الکتریکی با درجه حرارت برای درجه حرارت استفاده کرده و درجه حرارت را اندازه گیری می شود. (رشته)

اجازه دهید مقوله مول را که در ترمودینامیک شیمیایی مورد استفاده دارد، بررسی کنیم:

نسبت جرم اتم کربن-۱۲ به جرم کربن استاندارد انتخاب شده را وزن اتمی A_r آن عنصر می نامیم (۲ مفهوم نسبی را بپذیرید). استاندارد استفاده شده از سال ۱۹۶۱، $\frac{1}{12}$ مرتبه جرم ایزوتوپ کربن-۱۲ است. بنابراین جرم کربن بنا به تعریف دقیقاً برابر ۱۲ می باشد. نسبت جرم مولکول کربن دایکساید ماده ضریب $\frac{1}{12}$ جرم اتم C^{12} را وزن مولکولی آن ماده می نامیم، (M_r) . از آنجا که وزن اتمی و وزن مولکولی یک ماده جرمهای نسبی هستند، در آنها اعداد بدون بُعدی باشند، نام بهتر نسبت به نام سنتی وزن مولکولی، جرم نسبی مولکولی (relative molecule mass) می باشد. برای ترکیبات یونی جرم واحد فرمولی جایگزین جرم مولکولی خواهد بود. برای مثال جرم مولکولی $NaCl$ برابر 58.442 است درحالیکه هیچ مولکول مشخصی از کربنات $NaCl$ وجود ندارد.

تعداد اتم کربن-۱۲ دقیقاً برابر ۱۲ گرم از C^{12} را عدد آواگادرو می نامیم. جرم این عدد را برابر 6.02×10^{23} نشان داده است. یک مول از هر ماده عبارتست از تعداد ماده ای که کموی عدد آواگادرو از اجزای اولیه است. برای مثال ۱ مول هیدروژن 6.02×10^{23} اتم هیدروژن دارد. ۱ مول آب شامل 6.02×10^{23} مولکول H_2O خواهد بود. اگر وزن مولکولی جزء n_i باشد، در این صورت جرم ۱ مول از جزء n_i برابر $M_{r,i}$ گرم خواهد بود. وزن یک مول از ماده خاص بنام جرم مولی M (molar mass) نامیده می شود. برای مثال جرم مولی آب برابر 18.015 g/mole می باشد.

جرم مولی $M_i = \frac{m_i}{n_i}$ (رابطه ۱-۱)

m_i = جرم ماده i در نمونه

n_i = تعداد مولهای i

جرم مولی M_i و وزن مولکولی $M_{r,i}$ ستاظر هم هستند. $M_i = M_{r,i} \times \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$ و فقط اینکه $M_{r,i}$ بدون

بُعدی است. اغلب ترکیب یک سیستم به صورت مول جزئی بیان می گردد. اگر تعداد مولهای تمام اجزاء موجود n_{total}

و اگر n_i مولها از جزء i وجود داشته باشد. در این صورت مول جزئی x_i (mole Fraction) جزء i به

اصفورت تعریف می شود: $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$ (رابطه ۱-۲)

مجموع مولهای جزئی تمام اجزاء برابر ۱ خواهد بود:

(رابطه ۱-۳) $x_1 + x_2 + \dots + x_n = \frac{n_1}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_2}{n_{\text{tot}}} + \dots = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_{\text{tot}}} = 1$

از آنجایی که عدد آواگادرو تعداد مولکولهای موجود در ۱ مول است، تعداد مولکولهای جزء نادرسیم N_i برابر با

$$N_i = \left(\frac{n_i}{\text{mole}} \right) \cdot (\text{عدد آواگادرو}) \quad \text{است با:}$$

و تنبیه $\frac{n_i}{\text{mole}}$ تعداد مولکولهای جزء نادرسیم می باشد، عدد آواگادرو را ثابت آواگادرو می نامیم:

$$N_i = n_i N_A \quad \text{حاشیة} \Rightarrow N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

۹-۱- قانون بویل، قانون چارلز

از میان حالات مختلف ماده نقطه برای گاز است که روابط ساده ای میتوان بیان نمود. ما در حال حاضر خود

را محدود این خواهیم نمود و روابط و ارتباط میان خواص چون جرم، فشار، حجم و درجه حرارت را بررسی می کنیم. فرض ما بر این است که حالت نرم و دنیای یکسانی تعادلی داریم و تا وقتی که عوامل بیرونی روی سیستم تعیین نگردد اند. این خواص با زمان ثابت بماند. سیستم را در حالت معین می گوئیم وقتی که تمام خواص آن مقادیر معینی داشته باشند. آیا لازم است که برای تعریف حالت سیستم مثلاً ۵ نوع مختلف انمواص آنرا تعیین کنیم؟ مسلماً جواب خیر است. اگر می خواستیم خاصیتی را تا ۲۰ رقم بعد از اعشار تعیین کنیم که زمان بسیار زیادی با اندازه گیری کمی ضعیف زیاد را می طلبد. لکن ما خدا را شکر می کنیم که این را نمی خواهیم. خوشبختانه حتی در آزمایشات دقت بالا نیز ۴ خاصیت جرم، حجم، درجه حرارت و فشار

خاصیت های لازم برای اندازه گیری هستند. رابطه حالت سیستم ارتباط ریاضی بین این چهار خاصیت است. اگر که

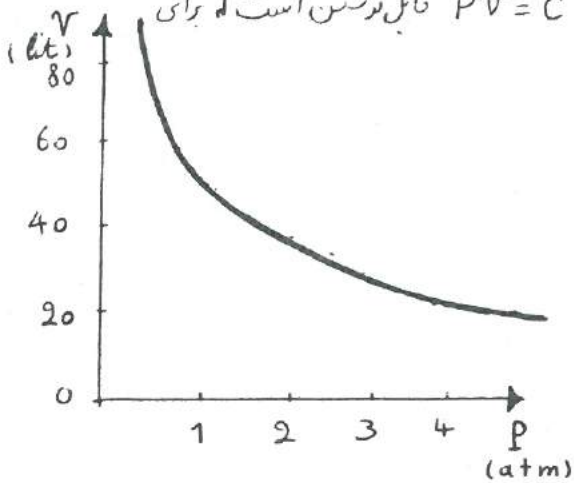
خاصیت تعیین شود خاصیت چهارم خود بخود مشخص است. اولین اندازه گیری ها در هگولگی رفتاری - حجم گاز که

توسط بویل در ۱۶۶۲ صورت گرفت. اطلاعات آزمایش او نشان داد که حجم معکوساً با فشار مرتبط است

یعنی: (رابطه ۱-۱) $V = \frac{C}{P}$ که P فشار و V حجم و C عددی است ثابت. شکل زیر ارتباط V و

P را نشان میدهد. پس قانون بویل بصورت $PV = C$ ($m, T = \text{const}$) قابل نوشتن است که برای

مقدار معین گاز در فشار ثابت حاصل شده است.



(ش ۴-۱)

$$V \propto \left(\frac{1}{P} \right)_{m, T}$$

$$V = \left(\frac{C}{P} \right)_{m, T}$$

C : ثابت
تعیین شده



$$\therefore P_1 V_1 = P_2 V_2$$

تجربیات بعدی توسط چارلز نشان داد که ثابت C تا همی از درجه حرارت است. این یک بیان عمومی ۱۲ از قانون چارلز است. گیلوساک Gay-Lussac حجم مقدار معینی گاز را در یک فشار ثابت اندازه گیری کرد و دریافت که هم رابطه ای خطی با درجه حرارت دارد. او این رابطه را یافت که:

$$V = a + bt \quad (\text{رابطه ۱-۵})$$

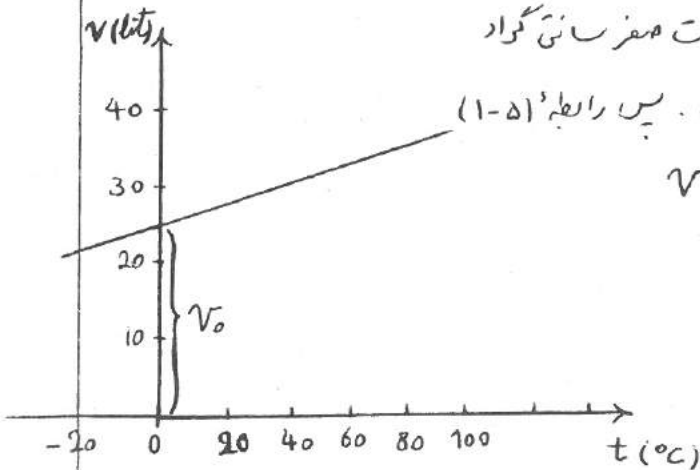
t درجه حرارت، a و b ثابت هستند. در شکل زیر این ارتباط دیده می شود:

نقطه تلاقی با محور عمودی همان $a = V_0$ ، هم در درجه حرارت صفر مطلق می شود

است. شیب خط $b = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P$ مشتق رابطه است. پس رابطه (۱-۵)

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P t \quad (\text{رابطه ۱-۶})$$

ش (۱-۵)



تجربیات چارلز نشان داد که برای مقدار معینی از گاز در فشار ثابت، افزایش دمای درجه حرارت واحد برای تمامی گازها یکسان است، (برای آن گاز که یکت آزماش قرار گرفته). لذا افزایش نسبی حجم در واحد درجه

حرارت برابر $\left(\frac{1}{V_0}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P$ است. این نسبت بنام ضریب انبساط حجمی (حرارتی)

(coefficient of thermal expansion) است و در هر درجه سانتیگراد داریم:

$$a_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P \quad (\text{رابطه ۱-۷})$$

رابطه (۱-۶) بر حسب a_0 می تواند نوشته شود:

$$V = V_0(1 + a_0 t) = V_0 a_0 \left(\frac{1}{a_0} + t\right) \quad (\text{رابطه ۱-۸})$$

که رابطه اراحتی است، چون حجم در آن در هر درجه سانتیگراد است و a_0 برای همه گازها یکسان است و تقریباً مستقل از پارامترت راست. اگر مقدار a_0 را برای گازهای مختلف تحت شرایطی می بینیم که a_0 برای همه به سمت

حد واحدی در $P=0$ میل می کنند. در رابطه (۱-۸) می توان پیش نهاد نمود که تغییرات از t قدیمی به T

$$T = \frac{1}{a_0} + t \quad (\text{رابطه ۱-۹})$$

جدید لعبورت رو برو بدیم:

رابطه (۱-۹) یک سیستم اندازه گیری درجه حرارت جدیدی را نام واحد درجه حرارت گاز که

(gas scale of temperature) نامیده می شود. در حقیقت واحد درجه حرارت گاز ایده آل وقتی t را

فازینایت بگیریم واحد جدید را بگیریم می شود و این دقتی است که $\frac{1}{\alpha} = 489,7^\circ F$ می شود. برای t سانتیگراد ۱۳

$\frac{1}{\alpha} = 273,15^\circ$ و T واحد درجه حرارت کلوین می باشد. درجه حرارت سیستم کلوین درجه حرارت

مطلق نامیده می شود (absolute temp.) پس: (رابطه ۱-۱۰)

$$T = 273,15 + t$$

در رابطه (۱-۸) و (۱-۹) ترکیب شده می دهند: (رابطه ۱-۱۱)

$$V = \alpha \cdot V_0 \cdot T$$

یعنی حجم گاز در دقت ثابت مستقیماً با درجه حرارت کلوین متناسب است.

۱-۱۰ - وزن سلکولی گاز - قانون آوگا درو - قانون گاز ایده آل

تاکنون قانون عمومی بویل (حجم معین، درجه حرارت ثابت) و گیلوگت یا چارلز (حجم معین، فشار ثابت)

را داریم. این دو رابطه می تواند در یک رابطه عمومی با توجه مانده (V_0) حجم در صفر درجه سانتیگراد و بنا بر این به قرار

متوسط قانون بویل مرتبط است، $V_0 = \frac{C_0}{P}$ که C_0 عدد ثابت در $t = 0$ است. پس رابطه (۱-۱۱)

$$V = C_0 \cdot \alpha \cdot \frac{T}{P} \quad (\text{حجم معین}) \quad (\text{رابطه ۱-۱۲})$$

محدودیت حجم معین به انگلیشه زاده می شود که تشخیص می دهیم اگر درجه حرارت دقت ثابت نگه داشته شوند

حجم گاز دو برابر شود حجم نیز دو برابر خواهد شد. این بدان معنی است C_0 متناسب است با حجم گاز با بر این می نویسیم

$$C_0 = BW$$

که B عدد ثابت، W حجم است. معنی این نتیجه به رابطه (۱-۱۲) خواهیم داشت:

$$V = B \alpha \cdot W \frac{T}{P} \quad (\text{رابطه ۱-۱۳})$$

که یک رابطه عمومی بین V تغییر W و T و P می باشد. هر گاز عددی متفاوت برای ثابت B دارد

برای امکان استفاده از رابطه (۱-۱۳) فرد میبایستی حدودی از اعداد B برای تمام گازها داشته باشد. برای

اعتیاب از این امر B بعنوان خاصیتی از حجم هر گاز بیان می شود. فرض کنید M بیانگر حجم گاز در یک ظرف

تحت شرایط استاندارد P_0 و T_0 باشد. اگر گاز کمی مختلف محدود شوند در شرایط استاندارد حجم V_0 در

تحت شرایط استاندارد، درجه حرارت T_0 و فشار P_0 بنا بر این رابطه (۱-۱۳) برای هر گاز خواهد شد:

$$M = \left(\frac{1}{B \alpha} \right) \left(\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} \right) \quad (\text{رابطه ۱-۱۴})$$

از آنجا که حالات استاندارد گویای انتیاب می شوند که راحتی ما را تأمین کنند، نسبت

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}$$

مقدار عددی ثابت برای هر انتیاب داشته و برای هر گاز (M) دارای یک مقدار معین است و بنا بر این ثابت

گاز نامیده می شود پس رابطه (۱-۱۴) میتواند بصورت زیر نوشته شود:

$$M = \frac{R}{B \alpha} \quad \text{و} \quad B = \frac{R}{M \alpha}$$

$$V = \left(\frac{W}{M} \right) \frac{RT}{P} \quad (\text{رابطه ۱۵-۱})$$

اجازه دهید تعداد جرمهای مشخصه ای (characteristic mass) موجود گاز را بصورت $n = \frac{W}{M}$

$$PV = nRT \quad (\text{رابطه ۱۶-۱})$$

تعریف کنیم (حجم مول)، پس در این حالت خواهد شد. رابطه (۱-۱۵) رابطه عمومی گاز نامیده می شود و بسیار اهمیت دارد. این یک رابطه کلی است و هیچ مشخصه خاصی از گاز معدنی را در خود ندارد و کاملاً حالت عمومی دارد.

اجازه دهید حاکم را جمع به جرم مشخصه ای M کمی صحبت کنیم. قانون آداگادرو میگوید که جرمهای مساوی از گازهای مختلف تحت شرایط یکسان درجه حرارت و فشار دارای مقدار مساوی مولکول هستند. با تعالیه موردیم حالت جرمهای ثابت V_0 و در یک شرایط P_0, T_0 تا اینکه جرم مشخصه ای M برای گازهای مختلف را بنویسیم. طبق قانون آداگادرو این جرمهای مشخصه ای با نسی همگی دارای مقدار مساوی مولکول هستند. اجازه دهید این عدد N_0 باشد. پس جرم مشخصه ای M کمترین N برابر جرم هر مولکول m است یعنی:

$$M = N_0 \cdot m \quad (\text{رابطه ۱۷-۱})$$

چون M ثابت است! جرم هر مولکول m با آن وزن مولکولی گاز سیویم که در واقع جرم N_0 مولکول است. این مقدار از شماره اتمات مول می خوانیم. پس در رابطه (۱-۱۶) n تعداد مول موجود در گاز حاضر است. چون مقدار R مستقیماً مرتبط است با متریک وزن مولکولی، ما با نسی مستقیماً آنرا در رابطه ای که خواص تئوری خواهیم دید، نیاز داریم را بیان می کنند بنویسیم.

هم این است که مشخص دهیم که M و N_0 را ستم به هم انما شده اولیه برای تعالیه با داشتن

$$V_0 = 22.414 \text{ liter/mole}, T_0 = 273.15^\circ K, P = 1 \text{ atm}, N_0 = 6.022 \times 10^{23} \text{ مولکول / مول}, \text{ ثابت}$$

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ lit/mole})}{(273.15^\circ K)} = 0.08205 \text{ lit atm / mole }^\circ K$$

مقادیر R در ستم های دیگر عبارتند از:

نوع واحد	مقدار	واحد
مکائینی	0.082054	lit atm. mole ⁻¹ °K ⁻¹
مکائینی	82.054	ml. atm. mole ⁻¹ °K ⁻¹
cgs	8.3144 x 10 ⁷	erg. mole ⁻¹ °K ⁻¹
الکتریکی	8.3144	joul. mole ⁻¹ °K ⁻¹
حرارتی	1.9872	calories. mole ⁻¹ °K ⁻¹

دقت داشته باشید که فشار - حجم در یکای نیوتن انرژی را دارد. نامرتبتهن ابعاد $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ ، 15
 و اینکه حجم دارای واحد cm^3 است پس: $\text{cm}^3 = \text{dyne} \cdot \text{cm} = \text{erg}$ ؛
 در سیستم cgs ، R یکای نیوتن معادل $\text{erg} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ دارد. هر یک از این مقادیر R بشرط
 آنکه یکای نیوتن آن دقیقاً رعایت شود قابل کاربرد است.

مثال: ۱ مول گاز ایده آل دارای حجم ۱۰ لیتر در 300°K است، فشار گاز چقدر است؟

اگر $R = 1,987$ انتخاب شود پس:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1 \text{ mole})(1,987 \text{ cal mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(300^\circ\text{K})}{(10 \text{ lit})}$$

$$P = 59,6 \text{ cal/lit}$$

این نتایج کاملاً درست است. لکن واحد کالری بر لیتر زیاد طولی نیست. پس برای حصول جواب معتدل می توانیم

از R به $0,8205 \text{ lit atm/mole} \cdot \text{K}$ استفاده کرد:

$$P = \frac{(1 \text{ mole})(0,8205 \text{ lit atm/mole} \cdot \text{K})(300^\circ\text{K})}{(10 \text{ lit})}$$

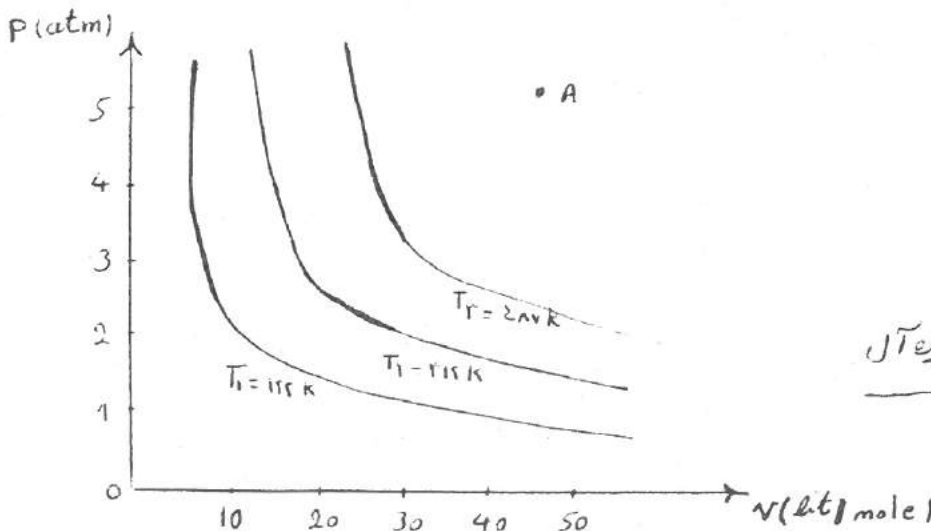
$$P = 2,46 \text{ atm}$$

که این جواب طولی تر است.

۱۱-۱ - خواص گاز ایده آل

برای تعیین P تغییراتی که گاز ایده آل خاصیت سوم قابل مشاهده می باشد (که متغیر P ، V ، T)

پس هر مجموعه ای از I متغیر مستقل (Independent variable) و متغیر سوم وابسته (dependent var) تشکیل شده است. در شکل (۱-۶) P بر V متغیر مستقل انتخاب شده اند:



شکل (۱-۶)

ایزوترمهای گاز ایده آل

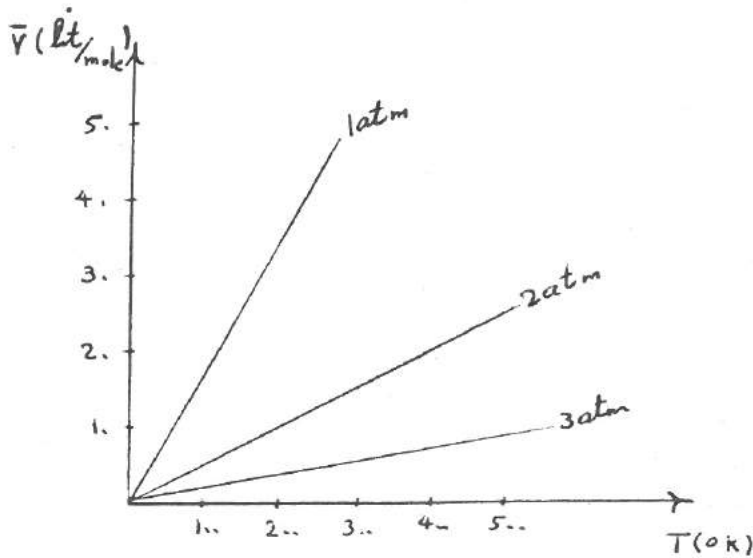
$$T = \text{cte}$$

هر نقطه‌ای روی منحنی ش A، با P و \bar{V} مشخص می‌شود و با این کار حالت آن مشخص می‌شود. برخی اوقات ۱۶ معنی‌دار است که تمامی نقاط دارای محدودیت یکسان را روی سیستم مشخص کرد مثلاً مجموعه نقاط دارای T یکسان که در بالا ایزوترم‌ها را می‌بینید، که در آن T₂ و T₃ مشخص هستند. این منحنی‌ها ایزوترم (Isotherm) نامیده می‌شوند. ایزوترم‌ها گاز را در آن حالت این چنین مشخص می‌شود:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \quad (\text{رابطه ۱۸-۱})$$

در هر منحنی T دارای مقدار ثابت است.

رنگار زیر (۱-۷) مجموعه نقاط دارای محدودیت P نشان داده شده است:



شکل (۱-۷)

ایزوبارهای گاز ایده‌آل

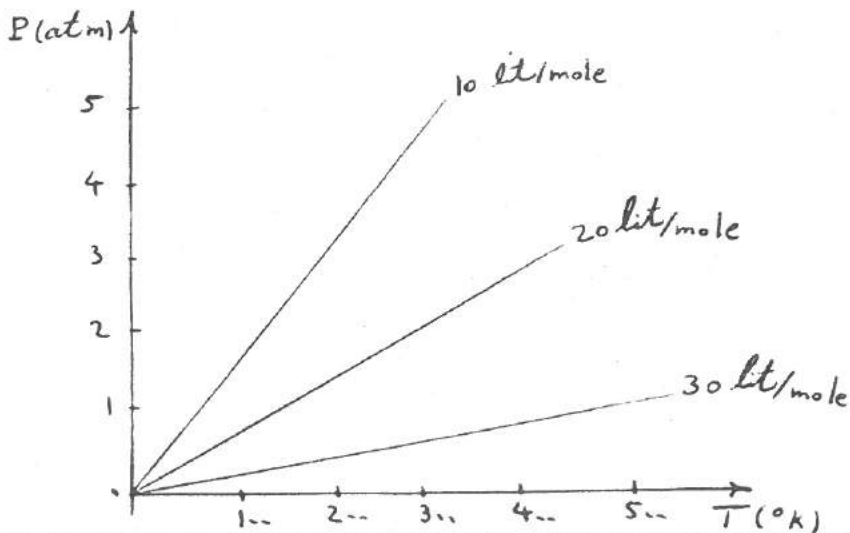
$$P = \text{cte}$$

رنگار حرکت از خطوط با توجه به ثابت بودن P نام ایزوبار (Isobar) نامیده می‌شوند. رابطه معین کننده ایزوبار بصورت زیر است:

$$\bar{V} = \left(\frac{R}{P}\right)T \quad (\text{رابطه ۱۹-۱})$$

ایزوبار بصورت زیر است:

مثلاً در شکل (۱-۸) زیر مجموعه نقاط با محدودیت در \bar{V} (یعنی ثابت بودن \bar{V}) را می‌بینیم:



شکل (۱-۸)

این خطوط را با توجه به ثابت بودن حجم مولاری آنها از ایزوترمیک (Isotherms) می نامیم و بصورت ۱۷

زیرستفنی می شوند: $P = \left(\frac{R}{V}\right)T$ رابطه (۱-۲۰)

دقت در اشکال نون و روابط آنها نتایج را در بر خواهد داشت، در مورد گاز ایده آل:

شکل ایزو بارم در رابطه آن (۱-۹) ستوان گفت که حجم گاز ایده آل در تحت فشار ثابت در صفر کلون برای صفر خواهد بود. مشابهاً برای شکل (۱-۶) در رابطه (۱-۱۸) حجم گاز ایده آل تحت درجه حرارت ثابت به سمت صفر میل می کند وقتی که فشاری نهایتاً زیاد شود.

کلاً در حالت گاز واقعی این امر اتفاق نمی افتد. تا حدی که T پایین آمد گاز مایع می شود و از آن به بعد تغییرات V با کاهش T کم می شود. مشابهاً کاهش فشار در T ثابت نیز ممکن است منتهی به مایع شدن گاز باعث شود.

همین اصول آیزری است که باعث می شود تا به قانون فون گاز ایده آل بگوئیم و در واقع می شود گفت که این قانون در محدوده فشاری بالا در درجات کم نمی تواند خواص گاز واقعی را بیان کند. تجربیات نشان میدهد که خواص تمام گازهای واقعی وقتی که فشار به سمت صفر میل می کند، نسبت گاز ایده آل می رود.

۱-۱۲ - واحدهای فشار و حجم

می بینیم که $P = \frac{F}{A}$ و لذا از لحاظ ابعادی واحدش عبارت است از نیرو بر واحد سطح. در سیستم MKS این برابر با نیوتن بر متر مربع یا پاسکال میباشد.

$1 \text{ Paskal} = \text{N/m}^2$

چون m^2 سطح خیلی بزرگی است لذا واحد پاسکال بسیار کوچک است. معمولاً از تکا پاسکال یا کیلو پاسکال استفاده می شود. ششمینت cm واحدی دیگر بکار میبرند.

$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$ فشار یک ستون

همیشه در 0°C با اندازه 1 mm است وقتی که شتاب 980.665 cm/s^2 می باشد.

فشار در شده بر ستون جیره برابر حاصل ضرب جرم g سیال است. بنابراین برای ستون جیره به ارتفاع h ، جرم m سطح مقطع A ، حجم V در استیته P ، فشار P برابر با برای ایدمی کند:

$P = mg/A = \rho Vg/A = \rho Ahg/A = \rho hg$

دانسیته جیره در 0°C ، 1 atm فشار برابر با $13,5951 \text{ g/cm}^3$ است. لذا برای $h = 1 \text{ mm}$ خواهیم داشت:

$1 \text{ torr} = (13,5951 \text{ g/cm}^3) \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\right) \left(\frac{10^{-2} \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^3 (9,80665 \text{ m/s}^2) (10^{-3} \text{ m})$

$1 \text{ torr} = 133,322 \text{ kg/m} \cdot \text{sec}^2 = 133,322 \text{ N/m}^2 = 133,322 \text{ Pa}$

یک آنفر دقیقاً برابر ۷۶۰ تور می باشد پس: $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
 واحد دیگر مورد استفاده برای فشار ۱ بار است (bar):

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.986923 \text{ atm} = 750.062 \text{ torr}$$

بار کمی کمتر از atm است.

واحد اصلی جرم m^3 است. یک لیتر برابر 1000.28 cm^3 است که برابر با 1000 cm^3 تقریباً می شود:

$$1 \text{ lit} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

۱۳-۱- فرض عمومی رابطه گازهای ایده آل و کمی توضیح بیشتر درباره R:

برای دیتیکه P, V, T و همگی تغییر کنند که از P_1, V_1, T_1 به P_2, V_2, T_2 برود می شود

راه رایج صورت دیتیکه ای با استفاده از قوانین بویل و چارلز ترسیم کرد، یعنی:

$$P_1, V_1, T_1 \xrightarrow{a} P_2, V_2, T_1 \xrightarrow{b} P_2, V_2, T_2$$

در مرحله a، T ثابت هستند که قانون بویل عمل می کند و $P_1 V_1 = k = P_2 V_2$ و $V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$ می شود

برای مرحله b قانون چارلز می دهد: $\frac{V_2}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ و داریم $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ و یعنی:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (m = \text{const, گاز ایده آل})$$

در این حالت رابطه عمومی داریم، جرمی شود اگر که m نیز تغییر کند P, V تابع جرمی است پس V متناسب با

m است و در این حالت $\frac{PV}{mT}$ ثابت می ماند.

$$\frac{PV}{mT} = C \text{ (ثابت)} \quad \text{یا} \quad \frac{PV}{nT} = R \quad \text{یا} \quad n = \frac{PV}{RT}$$

R ثابت گاز است. گاز ایده آل گازی است که از فرمول $PV = nRT$ تبعیت می کند. گازهای واقعی

فقط در محدوده دانسیته صفر، جاییکه از بیرون بین ملکولی می توان حرف نظر نمود از قانون فوق تبعیت می کنند.

با استفاده از $M = \frac{m}{n}$ برای استفاده از جرم مولی M گاز، مانی توانیم قانون گازهای ایده آل را به

صورت: $PV = \frac{mRT}{M}$ بنویسیم. این شکل معادله این امکان را می دهد که درون ملکولی گاز را با

اندازه گیری حجم گازی که جرم معینی در درجه حرارت و فشار اشغال می کند، بدست آوریم. برای سنجیم درستی می توان

کمی سری اندازه گیری در فشارهای مختلف انجام داد و نتایج را اگر به ایولیت کرد برای فشار صفر (مثال!)

(دیتیکه بزرگ داخل رنج شش صفت شده قرار گرفته اند - تخمین زدن از روی اطلاعات = extrapolate)

فرمول گاز ایده آل برای دانسیته نیز قابل کاشی است: $\rho = \frac{m}{V}$ و $P = \rho RT/M$. قانون اصلی همان

$PV = nRT$ و مانتی صورت فرمول از رابطه اصلی باقی قابل حصول است. ثابت گاز R را می توان با اندازه گیری

یک سری فشار - حجم در دمای پایین اندازه گرفت. با استفاده از نمودار فشار در مقابل $\frac{PV}{RT}$ ، 19°C را محاسبه کنید. (مثال ۲)

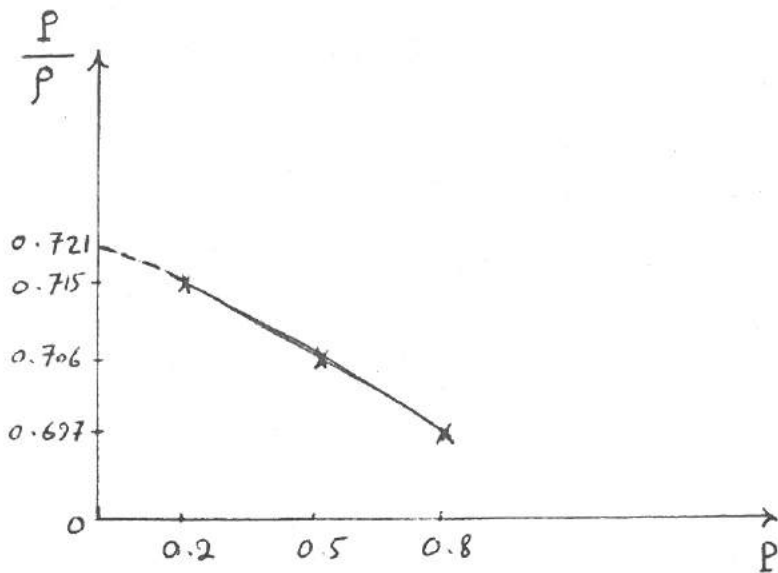
مثال ۱ - دانسیته اندازه گیری شده یک آسن گازی در 0°C بر حسب فشار به صورت زیر داده شده است:

P/atm	0.2000	0.5000	0.8000
$\rho(\text{g/l})$	0.2796	0.7080	1.1476

مایم منحنی تغییرات $\frac{P}{\rho}$ بر حسب P و آنرا اولیاً بدون اطلاعات تا $P=0$ بزرگ وزن مولکولی گاز را بیابید.

حل:

P	0.2000	0.5000	0.8000
$\frac{P}{\rho}$	0.715	0.706	0.697



وزن مولکولی گاز = $0.721 \frac{\text{atm}}{\text{g/l}}$

برای یک مول گاز N_2 در $0^\circ C$ ، حجم‌های زیر بر حسب فشار داده شده‌اند:

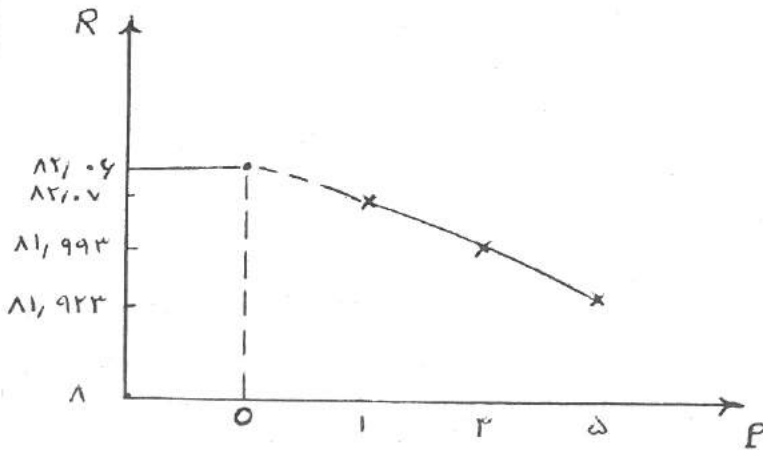
P / atm	۱	۲	۵
V / cm^3	۲۲۴۰.۵	۷۴۶۱.۴	۴۴۷۳.۱

مقدار $\frac{PV}{nT}$ را بر حسب P می‌سازد و برای این سه نقطه رسم کرده تا $P=0$ اکترابولیت کنید تا R را بدست بیایید.

بدست بیایید.

حل:

P	۱	۲	۵
$\frac{PV}{nT}$	۸۲.۰۷	۸۱.۹۹۳	۸۱.۹۲۳



$$R = 82.07 \text{ cm}^3 \text{ atm} / \text{mole}^\circ K$$

نتیجه تجربی نشان داده است که:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ atm} = (10^{-2} \text{ cm})^3 \times 1.01325 \text{ N/m}^2 = 0.101325 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2} \times 1.01325 \text{ N/m}^2 = 0.101325 \text{ J} \quad \therefore R = 82.07 \times 0.101325 \text{ J} / \text{mole}^\circ K \quad \underline{R = 8.314 \text{ J} / \text{mole}^\circ K}$$

با استفاده از $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ و $1 \text{ bar} \approx 750 \text{ torr}$ می‌توانیم R را به صورت $8.314 \text{ cm}^3 \text{ bar} / \text{mole}^\circ K$ بیان کنیم.

با استفاده از اینکه $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ می‌توانیم که R را بر حسب cal بیان کنیم.

$$R = 1.987 \text{ cal} / \text{mole}^\circ K$$

مثال: دانسیته گاز F_2 را در $20^\circ C$ و 188 torr بیابید.

معمولاً ایند خوبی است که رابطه را از آنچه که می‌دانیم و می‌خواهیم اندازه‌گیری کنیم شروع کنیم. یعنی $\rho = \frac{m}{V}$ و m و V داده شده اند. پس ما باستی با استفاده از داده‌ها در ارتباط آنها به ایندو آئیند که می‌خواهیم تعیین کنیم ما گاز و در فرت نسبتاً پائین است. لذای توان با تقریب خود گاز را ایندو آل فرض نمود. پس قانون عمومی گاز را داریم یعنی:

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

با جایگزینی $V = \frac{nRT}{P}$ در $\rho = \frac{m}{V}$ خواهیم داشت: $\rho = \frac{mP}{nRT}$ در این رابطه ما T و P را

لکن می‌دانیم که نسبت $\frac{m}{n}$ همانا جرم بر مول و جرم مولی (M) است که برای گاز فلوئور مشخص است. بنابراین $\rho = \frac{MP}{RT}$ وزن مولکولی فلوئور 38 و جرم مولی آن $M = 38 \text{ gr/mole}$ است.

$$T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$$

$$P = 188 \times 1 \text{ atm} / 760 = 0.247 \text{ atm}$$

$$\rho = \frac{38 \text{ gr mole}^{-1} \times 0.247 \text{ atm}}{1821.6 \text{ cm}^3 \text{ atm mole}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} = 3.9 \times 10^{-2} \text{ gr/cm}^3$$

همینکه واحد این از حذف شدن gr/cm^3 برای دانسیته رسیدگی نوع حرکت صحیحی است. همواره پیشندار می‌گردد که در موقع حل سائل از زمین روش یعنی تعاریف واحد در کنار اعداد و پس حذف آنها و باقی‌مانده واحد نهایی استفاده کنید.

۱-۱۴-۱- مخلوطها، متغیرهای ترکیبی (composition variables)

حالت مخلوط میند گاز فقط به فشار، حجم، و درم حرارت مربوط نیست. بلکه ترکیب مخلوط نیز در آن نقش دارد. پس متدی که این مطلب ارتباط به ترکیب را نشان میدهد لازمست. ساده ترین متد استفاده از تعداد مول n_1 و n_2 است. شکل این راه این است که n متغیر جزی است و کجرت است بهررت غیر جزی معنی شود. می‌دانیم که نسبت دو متغیر جزی، متغیری غیر جزی است. از این موضوع به ضید صورت می‌توان بهره گرفت:

۱-۱۴-۱-۱- غلظت مولی $C_i =$ (molar concentrations)

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (\text{رابطه ۱-۲۱}) \quad \text{مول از تقسیم تعداد مول در حجم بدست می‌آید!}$$

این یک راه برای نشان دادن ترکیب مخلوط مایع و جامد است. چون حجم نسبتاً در این دو حالت ضعیف کم به ۲۲ تغییر فرود T حساسیت نشان میدهد اما برای گاز که این تغییر زیاد است، نمیتواند مناسب باشد.

۱-۱۲-۲ - نسبت مولاری $r_i =$ (molar ratios)

مصول انتخاب تعداد مولهای یکی از اجزاء و تقسیم مابقی بر آن است. مثلاً n_1 را انتخاب می‌کنیم، پس داریم:

$$r_i = \frac{n_i}{n_1} \quad (\text{رابطه ۱-۲۲})$$

۱-۱۴-۳ - غلظت مولالی $m_i =$ (molal concentration)

غلظت مولالی، برخی اوقات برای بیان حالت ترکیبات مایع بکار می‌رود. اگر حلال جزو ۱ باشد با وزن

مکولی M_1 ، مولالیه جزو ۱ تعداد مولهای ۱ در کیلوگرم حلال است پس:

$$m_i = \frac{1000 n_i}{n_1 M_1} = \frac{1000}{M_1} r_i \quad (\text{رابطه ۱-۲۳})$$

مولالیه عبارتت از نسبت مولی جزو ۱ به $\frac{1000}{M_1}$ ، چون این دو یعنی r_i و $\frac{1000}{M_1}$ مستقل از T

و P هستند، می‌تواند برای همین سیستم K_f برای تعریف حالت ترکیب مخلوط بکار می‌رود.

۱-۱۴-۴ - مول جزئی $x_i =$ (mole fractions)

از تقسیم تعداد مولها بر کل تعداد مولهای موجود در سیستم می‌آید:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (\text{رابطه ۱-۲۴})$$

مجموع کل مولهای جزئی هر سیستم برابر ۱ است. (رابطه ۱-۲۵)

پس طبق این دلیل ترکیب مخلوط وقتی که مولهای جزئی بجز یکی از اجزاء مشخص باشد، معین است. مول جزئی نیز مستقل از T و P است و برای تعیین ترکیب مخلوط سفید است. مخلوط گازی معمولاً با مول جزئی تعیین می‌شود.

۱-۱۵ - مخلوط گازهای ایده آل:

تاکنون فقط در مورد یک گاز ایده آل خالص صحبت کردیم. دالتون در ۱۸۱۰ میلادی دریافت که فشار

مخلوط گاز n ماری جمع فشارهای هر یک از گازهاست، اگر تنها ظرف را اشغال کند. اگر n_1 مول از گاز ۱

به تنهایی در ظرف موجود باشد فشاری که دارد می‌کند $P_1 = \frac{n_1 R T}{V}$ خواهد بود. طبق قانون دالتون داریم:

$$P = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V} = n_{tot} \frac{RT}{V}$$

پس: (رابطه ۲۶-۱) $PV = n_{tot} RT$ (مخلوط گازی ایده آل)

قانون دالتون از لحاظ تقویر مخلوط گاز نیز قابل توضیح است. وقتیکه مخلوطی گازی ایده آل روی هم اثری ندارند فرق میکنند که چند تا گاز وجود داشته باشد.

فشار جزئی (partial pre.)، P_i از گاز i ، در مخلوط گاز بصورت (رابطه ۲۷-۱) $P_i = x_i P$

تعریف میشود. در اینجا $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ مول جزئی از در مخلوط گاز و P فشار مخلوط است. برای مخلوط گازی

$$P_i = x_i P = \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \right) \left(n_{tot} \frac{RT}{V} \right) \quad \text{ایده آل}$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{(رابطه ۲۸-۱)}$$

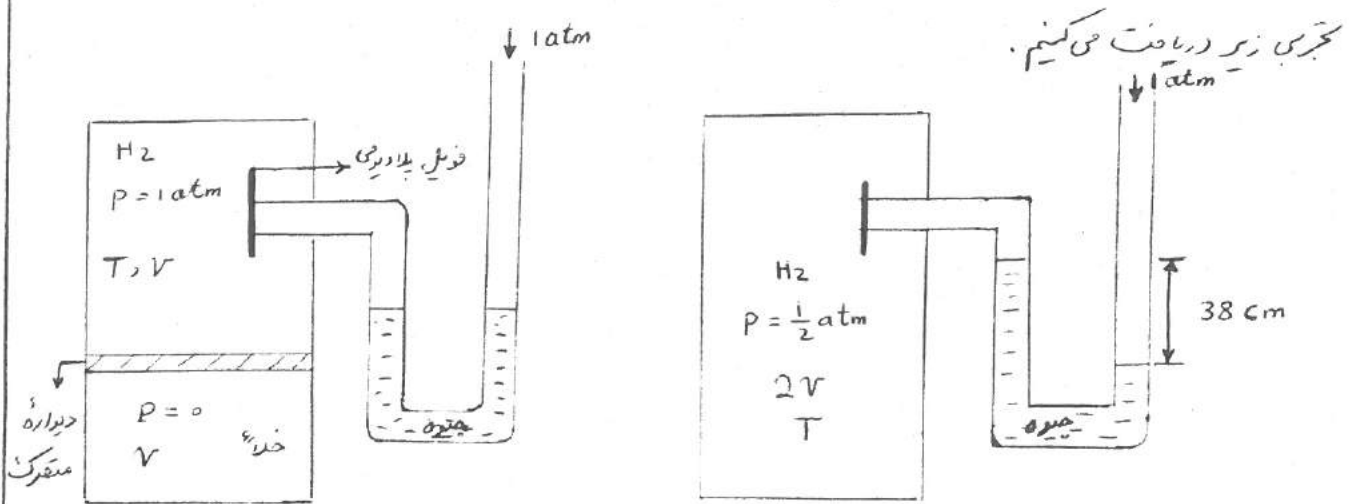
مقدار P_i در مخلوط مساوی وقتی است که به تنهایی تمام ظرف را اشغال نماید.

۱-۱۶ - مقوله فشار جزئی

گفتیم که فشار جزئی هر گاز در مخلوط فشاری است که به تنهایی اگر حضور داشت اعمال می کرد یعنی:

$$P_1 = n_1 \frac{RT}{V}, \quad P_2 = n_2 \frac{RT}{V}, \quad \dots$$

این تعریف یک تعریف ریاضی است. ببینیم که این تعریف ریاضی آیا ارزش فیزیکی نیز دارد یا نه؟ این جواب را از دو تست



(a)

(باجدگنده)

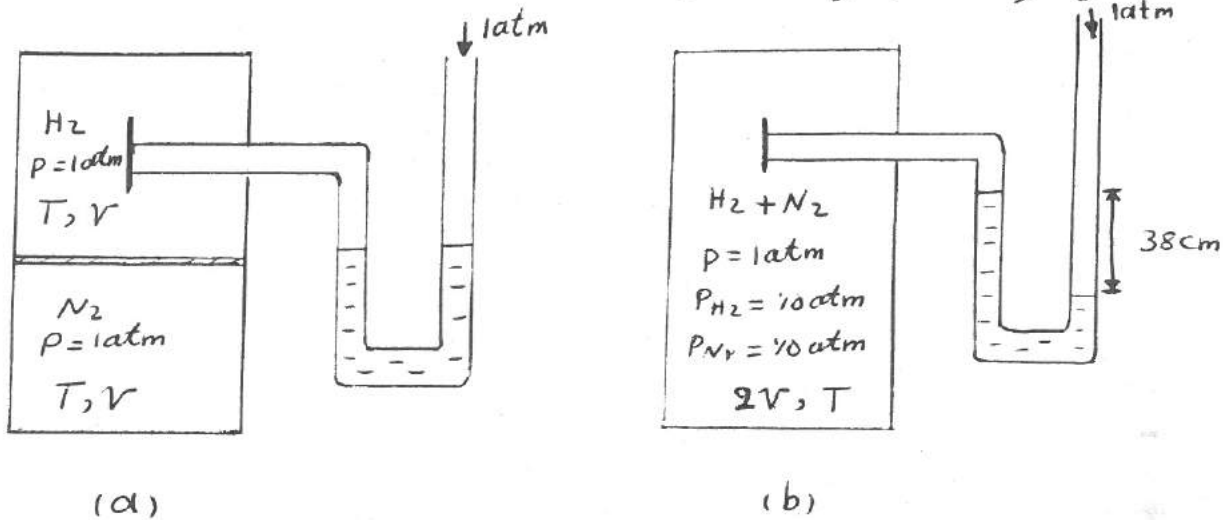
(b)

(بدون جداگنده) (شکل ۹-۱)

در (a) دو قسمت ماری از حجم ۳ داریم ، در قسمت بالا هیدروژن در 1 atm و در پایین خنثی داریم ، با فویل

پلاستیکی یک شعله مایومتر بسته شده و به قسمت هیدروژن وصل است . شعله دیگر به فشار انحصاری وصل است . در آغاز عمل جیوه در یک سطح در مایومتر قرار دارد ، این مقدار است چونکه فویل یا پلاستیکی دیواره ای نفوذ پذیر فقط برای هیدروژن است و نه برای دیگر گازها یعنی هیدروژن می تواند تعادل را ایجاد کند ، وقتی که جدا کننده را برمی داریم و هیدروژن همه ظرف را اشغال می کند . چون حجم دو برابر شده است پس فشار به نصف تقلیل می یابد و تعادل برهم می خورد (از حجم درون مایومتر صرف نظر شده است) .

آزمایش دیگری مطابق زیر صورت می گیرد :



(شکل ۱۰-۱)

تفاوت در N_2 در قسمت پایین است . در این حالت فویل یا پلاستیکی اجازه نفوذ N_2 را نمیدهد . در اول جیوه در هر دو شاخه در یک سطح است . با برداشتن جدا کننده سطح جیوه تغییر می کند و حالت ثانویه N_2 برسد . نتیجه امر عیناً مشابه آزمایش قبل است و هیدروژن دقیقاً یک نعل می کشد چه N_2 باشد و چه نباشد و این نشان دهنده احکام نیزگی فشار جزئی است و نه فقط یک تعبیر ریاضی .

تغییر حالت دو آزمایش ساده است .

در حالت آزمایشات ابتدایی و کجای صیقل است :

در حالت اول : $P_{\text{initial}} = n_{H_2} \left(\frac{RT}{V} \right) = 1 \text{ atm}$

در حالت دوم : $P_{\text{کمی}} = n_{H_2} \left(\frac{RT}{2V} \right) = \frac{1}{2} \text{ atm}$

در حالت اول : $P_{\text{اولی}} = n_{H_2} \left(\frac{RT}{V} \right) = 1 \text{ atm}$

۲۵ P_{H_2} کهای = $n_{H_2} \left(\frac{RT}{2V} \right) = \frac{1}{2} atm$

P_{N_2} کهای = $n_{N_2} \left(\frac{RT}{2V} \right) = \frac{1}{2} atm$

P کل کهای = $P_{H_2} + P_{N_2} = 1 atm$

۱۷-۱- حجم‌های جزئی (قانون آمگات partial volumes (Amagat's Law

حجم جزئی گاز در مخلوط با این صورت تعریف می‌شود که حجم گاز است وقتی که به تنهایی در T و P ظرف را اشغال

کنند؛ (رابطه ۱-۲۹) $V_1 = n_1 \left(\frac{RT}{P} \right)$ ، $V_2 = n_2 \left(\frac{RT}{P} \right)$ ، $V_3 = n_3 \left(\frac{RT}{P} \right)$

با جمع سه رابطه: $V_1 + V_2 + V_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \left(\frac{RT}{P} \right) = n_t \left(\frac{RT}{P} \right)$

چون: $PV = n_t RT$ است برای مخلوط اینها آل پس یعنی: $V = \frac{n_t RT}{P}$

پس: $V = V_1 + V_2 + V_3$ (رابطه ۱-۳۰)

که این قانون آمگات است. باقیم هر یک از روابط (۱-۲۹) بر $V = \frac{n_t RT}{P}$ خواهیم داشت که:

$V_i = x_i V$ (رابطه ۱-۳۱)

گرمج قانون آمگات برای گازهای حقیقی کمی دقیق‌تر از قانون دالتون است، لکن فقط یک تغییر ریاضی است و تغییر فیزیکی ندارد و زیاد موردتوجه قرار نمی‌گیرد.

۱۸-۱- حساب دیفرانسیل (DIFFERENTIAL CALCULUS)

دریمی نزدیک حساب دیفرانسیل استفاده شایان دارد و لذا کمی در این باره صحبت می‌کنیم.

۱-۱۸-۱ تابع واحد (Functions and Limits)

وقتی که می‌گوییم y تابع x (متغیر) است، یعنی اینکه برای هر مقدار x یک مقدار برای y وجود دارد که در این

صورت $y = f(x)$ ، برای مثال سطح یک دایره تابعی از شعاع آن یعنی r است. زیرا که سطح آن

صورت πr^2 بیان می‌شود. متغیر x در اینجا متغیر مستقل و y متغیر وابسته نامیده می‌شوند. مسلماً ما

می‌توانیم x را برای y بگونه‌ای حل کنیم که $x = g(y)$ که این بیگنی به راحتی کاربرد دارد.

وقتی که می‌گوییم حد تابع $f(x)$ وقتی که x به سمت a میل می‌کند برابر است با c ، $\lim_{x \rightarrow a} f(x) = c$

یعنی اینکه برای تمام مقادیر x خیلی نزدیک به a (اما نه دقیقاً برابر a) اختلاف بین $f(x)$ و c بسیار

کم است. مثلاً فرض کنید که حد تابع $\frac{\sin x}{x}$ مورد نظر باشد وقتی که $x \rightarrow 0$ ، درصورت $\frac{\sin x}{x}$ تا همین

است یعنی $\frac{0}{0}$ است. برای یافتن حد تابع درکنده x به رادیکان می‌رسد که $\frac{\sin x}{x}$ ، 99.833% برای $x = \pm 0.1$

۵۸,۹۹۹,۵۸ وقتی که $x = \pm 0.5$ ، 0.99998 و $x = \pm 0.5$ و غیره. بنابراین ۲۶

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1 \quad \text{خواهد بود}$$

۱-۱۸-۲ شیب (slope)

شیب یک خط راست روی محور y ، چنانکه y روی محور عمودی و x روی محور افقی رسم شود بصورت؛

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{و شیب } (x_1, y_1) \text{ و } (x_2, y_2) \text{ مولفه های هر دو نقطه روی محور و } \Delta \text{ میزان تغییرات}$$

است. و چنانکه $y = mx + b$ است شیب خط برابر m است. عرض از مبدأ خط روی محور y ، برابر b زیرا $y = b$ ، و چنانکه $x = 0$ است.

شیب هر منحنی در نقطه P بصورت شیب مماس بر منحنی در P تعریف می شود. برخی اوقات در آنجا که

برای یافتن $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ به اشتباه می افتند و چنانکه شروع می کنند به شمارش تعداد چهارخانه های صفحه کاغذ میلی متری بدون توجه به این نکته که واحد محور x و y باید یکدیگر فرق می کنند.

۱-۱۸-۳ مشتق (Derivatives)

ما به دهید $y = f(x)$ تصور کنیم. اگر مشتق مستقل مقدارش از x به $x + h$ تغییر کند. این امر مقدار y را از

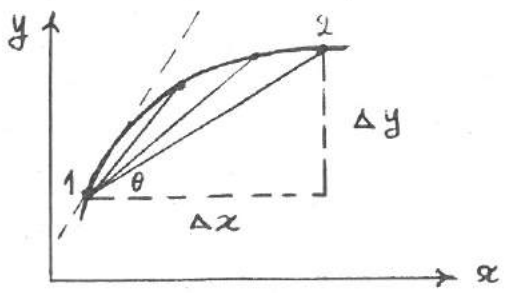
$f(x)$ به $f(x+h)$ تغییر میدهد. میزان متوسط تغییر y با x در این محدوده مساوی تغییرات x است بر تغییر x است

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{(x+h) - x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad \text{در بصورت زیر نمایش داده می شود:}$$

تغییرات لحظه ای y نسبت به x بصورت حد این متوسط تغییر وقتی که $x \rightarrow 0$ می باشد. این تغییرات لحظه ای را نام مشتق نامگذاری می کنیم یعنی:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{(رابطه ۱-۲۲)}$$

در شکل (۱-۱۱) نشان می دهد که مشتق تابع در هر نقطه مساوی است با شیب منحنی y در آن نقطه.



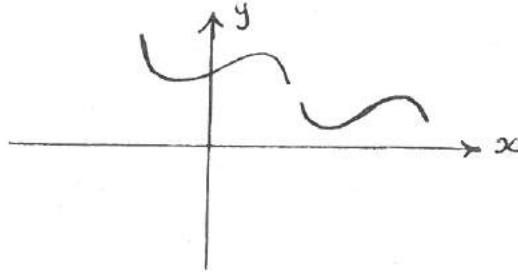
شکل (۱-۱۱)

بعنوان مثال ساده فرض کنید $y = x^2$ باشد. بنابراین

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(x+h)^2 - x^2}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{2xh + h^2}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} (2x + h) = 2x$$

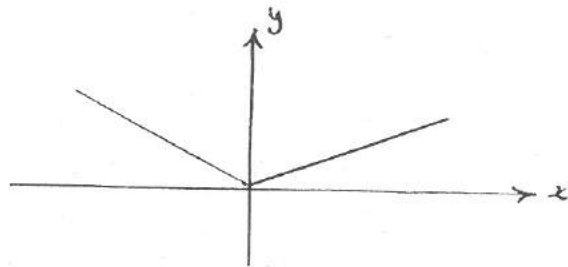
یعنی مشتق x^2 برابر $2x$ است.

تأسی که در یک نقطه ناگهان جهش دارد نام تابع غیر پیوسته نامیده می‌شود. مثال آنرا در شکل (۱-۱۲) α می‌بینید.



شکل (۱-۱۲) α

فرض کنید $y = |x|$ باشد که در شکل (۱-۱۲) b آرای می‌بینید. این تابع در هیچ جا برش ندارد و نام تابع پیوسته نامیده می‌شود. شیب خط در نقطه $x=0$ ناگهان تغییر می‌کند. بنابراین مشتق y در این نقطه غیر پیوسته است. برای مقادیر منفی x تابع y برابر $-x$ و y برابر -1 است. در حالتی برای مقادیر مثبت x تابع y برابر x و y برابر $+1$ است.



شکل (۱-۱۲) b

چون $f'(x)$ بصورت حد $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ و قسیده Δx بصورت صفر می‌رود تقریباً می‌شود. می‌دانیم که برای تغییر کوچکی در x و y مشتق $f'(x)$ تقریباً مساوی $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ خواهد بود. بنابراین $f'(x) \Delta x$ به Δy برای مقادیر کوچک Δx .

هر چند Δx کوچکتر باشد. دقیق‌تر خواهد بود و لذا برای مقادیر بی‌نهایت کوچک تغییرات x یعنی dx ما می‌توانیم بنویسیم:

$$dy = f'(x) dx$$

$$\text{یا } dy = y'(x) dx \quad (\text{رابطه ۱-۳۲})$$

مقادیر dy و dx در فرمول‌ها خوانده می‌شوند. رابطه $dy = y'(x) dx$ نوع تغییرات دیگری از مشتق $\frac{dy}{dx}$ است. در استفاده‌های حساب تمیز نیاید dy و dx تغییرات جزئی است.

اگر α و n توانت غیر صفر باشند، u و v توابعی از x باشند $u = u(x)$ و $v = v(x)$ ، با استفاده از

$$\text{رابطه (۱-۳۲) می‌توان نوشت: } \frac{d(e^{ax})}{dx} = a e^{ax}, \quad \frac{d(ax^n)}{dx} = n a x^{n-1}, \quad \frac{da}{dx} = 0$$

۲۸ $\frac{d \ln ax}{dx} = \frac{1}{x}$, $\frac{d \sin ax}{dx} = a \cos ax$, $\frac{d \cos ax}{dx} = -a \sin ax$

$\frac{d(U+v)}{dx} = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}$, $\frac{d(Uv)}{dx} = U \frac{dv}{dx} + v \frac{dU}{dx}$ (رابطه ۱-۳۴)

$\frac{d(\frac{U}{v})}{dx} = \frac{d(Uv^{-1})}{dx} = -Uv^{-2} \frac{dv}{dx} + v^{-1} \frac{dU}{dx}$

۴-۸-۱- قانون زنجیر

اغلب برای یافتن مشتق استفاده می‌شود. فرض کنید I تابعی از x باشد، و متغیر x خود تابعی از r است.

$I = I(x)$ when $x = x(r)$

$I = I(x) = I[x(r)] = g(r)$

پس I می‌تواند بصورت تابعی از r باشد:

در اینجا g خود یک تابع است، قانون زنجیری گوید که:

$\frac{dI}{dr} = \left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dr}\right)$ (رابطه ۱-۳۵)

برای مثال، فرض کنید ما خواهیم مقدار $\frac{d}{dr} \sin 3r^2$ را بیابیم. فرض کنید که:

$I = \sin x$, $x = 3r^2$

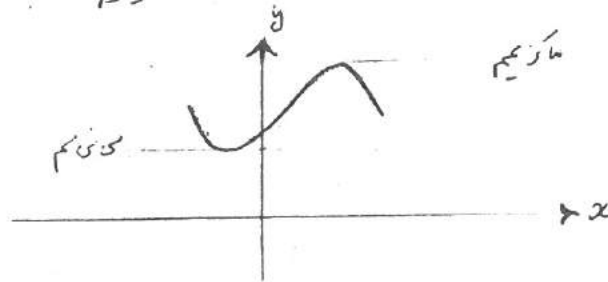
$\frac{dI}{dr} = (\cos x)(6r) = 6r \cos 3r^2$ باشد پس:

از طریق همین فرمول می‌توانیم خواهم داشت: $d(ax^n) = nax^{n-1}dx$, $d(e^{ax}) = ae^{ax}dx$

$d(au) = a du$, $d(u+v) = du + dv$, $d(uv) = u dv + v du$ (رابطه ۱-۳۶)

گاهی اوقات می‌خواهیم ماکزیمم یا مینیمم یک تابع را بیابیم. برای توابع پیوسته شیب منفی در این نقاط برابر

صفر خواهد بود. پس برای این منظور ما از تابع مشتق گرفته و می‌بینیم که در چه نقطه‌ای $\frac{dy}{dx} = 0$ می‌شود.



شکل (۱۱-۱)

مشتق اول تابع $\frac{dy}{dx}$ است. مشتق

$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d\left(\frac{dy}{dx}\right)}{dx}$ (رابطه ۱-۳۷)

درم تابع بصورت $\frac{dy}{dx^2}$ تعریف می‌شود. پس:

در مورد نیاسیک ما معمولاً ما توانی ما چند متغیر می‌توانیم. اجازه دهید Z تابعی از x و y باشد یعنی:

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

ما مشتق جزئی Z نسبت به x را با این صورت تعریف می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (\text{رابطه } ۳۸ - ۱)$$

این مشتق گیری مشابه مشتق گیری ساده است که قبلاً توضیح داده شد. در مورد y بجای x مشتق کردن ثابت باشد ثابت نگه داشتن متغیر معمولاً در مشتق گیری جزئی نوشته می‌شود مثلاً بجای $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y$ می‌نویسیم $\frac{\partial Z}{\partial x}$. در مورد نیاسیک متغیر y متفاوتی وجود دارند برای جلوگیری از گیج شدن با سی معین نمودن کلاسک ثابت نگه داشته شده اند. مشتق جزئی Z نسبت به y در x ثابت است که با این صورت خواهد بود:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

می‌تواند Z از z متغیر مستقل وجود داشته باشد مثلاً $Z = g(w, x, y)$. در این حالت مشتق جزئی Z

نسبت به x در w و y ثابت خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{w, y} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{g(w, x + \Delta x, y) - g(w, x, y)}{\Delta x}$$

مثال: $Z = x^2 y^3 + e^{yx}$ پس:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = 2xy^3 + ye^{yx}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = 3x^2 y^2 + xe^{yx}$$

اگر $Z = f(x, y)$ فرض کنید که x به میزان dx تغییر کند، y ثابت تغییر کند، چقدر تغییر dz در Z بر این

اثر حاصل می‌شود؟ اگر Z فقط تابع x باشد داریم: $dz = \left(\frac{dz}{dx}\right) dx$ چون Z تابع y هم هست پس

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

اگر x و y هر دو تغییرات داشته باشند، dz را می‌توانیم به این صورت نوشتار:

$$dz = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{رابطه } ۳۹ - ۱)$$

در این رابطه dz را در فرم این کلی از $Z(x, y)$ می‌نویسند. رابطه (۳۹-۱) معمولاً در مورد نیاسیک استفاده می‌شود.

در حالت کلی در فرم این کلی $Z = Z(r, s, t)$ به این صورت نوشته می‌شود:

$$dz = \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)_{s, t} dr + \left(\frac{\partial Z}{\partial s}\right)_{r, t} ds + \left(\frac{\partial Z}{\partial t}\right)_{r, s} dt$$

در رابطه (۳۹-۱) و قسماً تغییرات جزئی در y ثابت انجام شود یعنی تغییری در y حاصل نشود $dy = 0$ خواهد بود و لذا

$$dz_y = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx$$

اینی y یا دیگر تغییرات در y ثابت است. باقیمانده dz_y خواهیم داشت:

$$۳. \quad 1 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \frac{dx_y}{dz_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

از آنجا که از تعریف مشتق جزئی معلوم است، نسبت $\frac{dx_y}{dz_y}$ مساوی خواهد بود با $\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$ ، بنابراین:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y} \quad (\text{رابطه ۴۱-۱})$$

برای دستیابی به تغییرات جزئی داریم، و دستگاه z ثابت می ماند خواهیم داشت: $0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx_x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy_x$ که آنرا (رابطه ۴۲-۱) می نامیم،

اگر طرفین را بر dy_x تقسیم کنیم و میدانیم که $\frac{dx_x}{dy_x}$ برابر $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$ است پس:

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = - \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x}$$

با ضرب کردن رابطه اخیر در $\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x$ خواهیم داشت: (رابطه ۴۲-۱) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

ملاحظه بسیاری فرمول پس برآمده است زیرا در هر یک عاملی که ثابت است در آن حذف شده است.

مختصاً اجازه بدهید dy را در رابطه (۳۹-۱) صفر باشد. بنابراین رابطه (۴۰-۱) صادق می شود. اجازه دهید U

متغیر دیگری باشد لکن (۴۰-۱) بر dU نیز برقرار می ماند:

$$\frac{dz_y}{dU_y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \frac{dx_y}{dU_y}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial U} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial U} \right)_y \quad (\text{رابطه ۴۴-۱})$$

در رابطه اخیر ∂x قابل حذف کردن است چون در هر دو طرف ثابت همان y است.

تابع دو متغیره $z(x, y)$ دارای چهار مشتق دوم جزئی می باشد این ترتیب:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_y$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_x$$

$$۳۱ \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

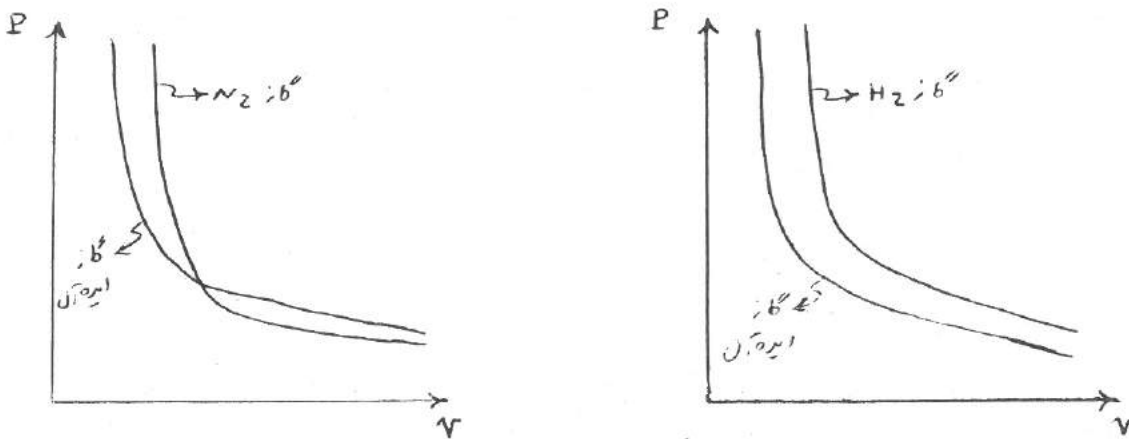
و نتیجه $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ و $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$ پیوسته باشند باید یکبار می خواهند بود. یعنی:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (\text{رابطه ۴۵-۱})$$

(یعنی ترتیب مشتق جزئی تفاوتی ندارد)

۱-۱۹ - گازهای حقیقی Real gases

بررسی انحراف از حالت ایده آل برای گازها مطلبی است جالب در تمام درستی نیک. اشکال زیر نشانگر نوعی از از این انحرافات است که برای درجه حرارت همطراز شده است.



(شکل ۱۴-۱)

برای هر دو حالت می بینیم که منحنی گاز حقیقی در فشار کم بر منحنی گاز ایده آل تقریباً منطبق است. در فشار کم مالات حجم کم می کنیم انحراف دارند. برای هیدروژن در تمام فشار کم هم گاز بیش از حالت ایده آل آن است البته در این اشکال سعی شده این انحراف از طریق رسم شده است. برای روشن شدن بهتر این انحراف

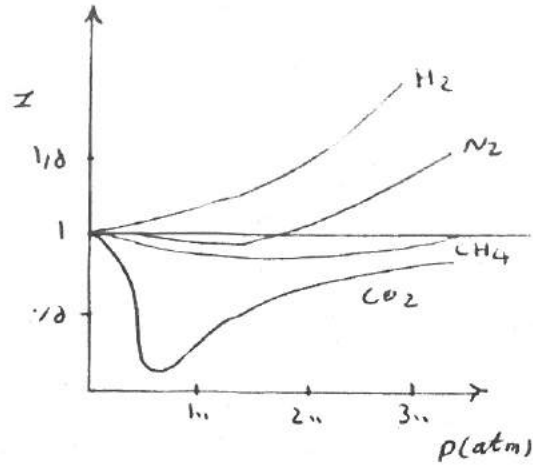
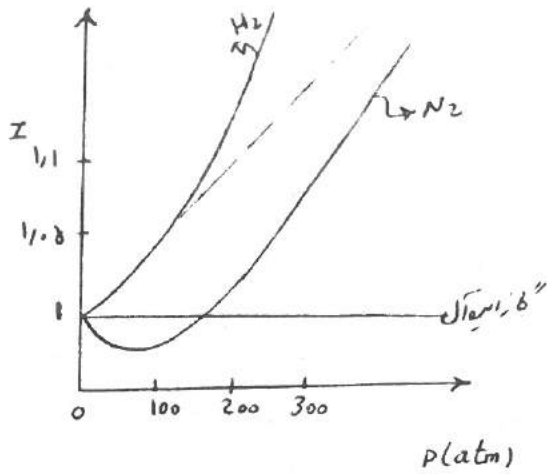
بین گاز واقعی و ایده آل از نسبت هم به حجم حالت ایده آل استفاده می کنیم بر حسب درجه حرارت. $(v_{id} = \frac{RT}{P})$

$$Z = \frac{P\bar{v}}{RT} = \frac{\bar{v}}{v_{id}} \quad (\text{رابطه ۴۶-۱})$$

این نسبت را Z می نامند. $Z=1$ مستقل از درجه حرارت است. برای گازهای واقعی

$$Z = Z(P, T)$$

تغییرات Z گازهای مختلف را بر حسب P در اشکال زیر می بینید.



(شکل ۱۵ - ۱)

تغییر Z بر حسب فشار گاز در مختلف در ۰C

برای H₂ ، Z با افزایش دما است ، برای N₂ ، Z تا صدوی از فشار انحراف منفی و سپس مثبت می شود ، برای گازهایی که فنیل‌ها در مایع می شوند ، Z ثابت زیر خط ایده آل در محدوده فشاری کم کشیده می شود ، توضیح بیشتر در این خصوص در آرزو خواهد آمد .

۲-۱ - اصلاح رابطه گاز ایده آل - رابطه واندر والس Vander walls

چگونه می توان رابطه ایده آل را اصلاح نمود تا اطلاعات عملی را توضیح دهد؟ مطلب را با اصلاح انیم شکل اصلی برای گاز ایده آل این است که در فشار غیر بی نهایت (معین) حجم گاز در صفر درجه مطلق صفر خواهد بود (تدریجاً کم می شود) ، در موقع سرد کردن ، گاز واقعی مایع شده کفایتاً جامد می شوند . پس از مایع شدن حجم زیاد تغییر نمی کند پس می توان معادله را نگوییم اصلاح کرد که در حجم معین مثبت در صفر کولن را با افزودن مقدار مثبت b را به حجم

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P} \quad (\text{رابطه ۴۷-۱})$$

ایده آل بدست می آید . این رابطه نشان می دهد که وقتی فشار بی نهایت می شود مقدار حجم مثبت مقدار حدی b می کند و این برابرت کجای از حالت ایده آل است که در $V=0$ در $T=0$ می شود .

حاصل است . ببینیم که چگونه رابطه این می تواند معنی عمیق را بی گوی کند . برای این منظور با توجه به اینکه

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad \text{و با ضرب کردن رابطه صفر پیش} \Rightarrow \frac{P}{RT} \text{ خواهیم داشت:}$$

$$Z = 1 + \frac{b}{RT} P \quad (\text{رابطه ۴۸-۱})$$

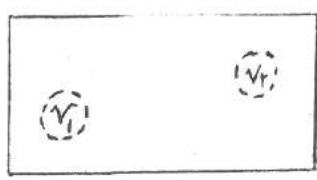
رابطه (۴۸-۱) رابطه خطی Z با P است با شیب مثبت $\frac{b}{RT}$ ، پس این خط قادر نیست رفتار N_2 را ۳۳ توصیف کند، لکن برای H_2 لغورت خط چین مخصوص در کدوده فشاری این صادق است.

از رابطه (۴۸-۱) فرض اینکه مخلوطهای گاز دارای سایز محدود (حجم معینی در صفر) هستند، کافیتس تا رفتار انحراف از حالت ایده آل هیدروژن در هفتر اتوصیف کند، همچنین واضح است که فاکتورگیری نیز لازمست تا انحرافات گازهای چون N_2 را توصیف کند. حال چنین فاکتور را معرفی می کنیم.

در شکلهای هفتم پیش دیدیم که بدترین وضعیت انحراف برای انحرافات منفی از حالت ایده آل برای ستان و CO_2 میباشد. این دو گاز ضعیفی سریع مایع می شوند، پس می توان گفت که رابطهای باستی بین انحراف از حالت ایده آل و مسئله مایع شدن باشد. اول از هم اینکه، حرارت تبخیر لازمست تا مخلوطی محلی مایع را ترک کند و به فاز گازی پیوندد. این انرژی لازمست تا مخلول را از اتصال با مخلولهای محاذی جدا کند. این نیرو برای مخلول در مایع زیاد و در مورد گاز ضعیف است. شکل املاهی است که باستی برای انحراف روی فرمول انجام داد.

جهت فشار اعمال شده از طرف گاز روی دیواره طرف روبه بردن است در جهت عکس مسئله جذب و نیروی جذب بین مخلوکهاست تا آنها را بطرف خویش بکشد. این امر در این اثر موجب میشود که فشار اعمال شده روی دیواره کمتر از حالت ایده آل شود. پس این کاهش فشاری باستی متناسب با نیرو در بین مخلول در گاز باشد.

در همان حجم کوچک V_1 و V_2 در طرف گاز (شکل ۱۶-۱) را در نظر بگیریم و فرض کنید که هر المان جادی یک مخلول و نیروی جذب بین دو المان حجم ضعیفی کوچک برابر f باشد. اگر یک مخلول دیگر به V_1 اضافه شود در حاکمیت در V_2 همان یک مخلول باقی بماند، نیروی جذب بین دو المان حجم $2f$ خواهد بود و $2f$ و $4f$ و ... پس



نیروی جذب بین دو المان حجم با غلظت مخلول در V_1 یعنی C_1 متناسب است. اگر همین امر با ثابت بودن V_2 و تغییر مخلول در V_1 صورت بگیرد عیناً مثل بالا خواهد بود و نیروی جذب متناسب با C_1 می شود. پس نیروی عمل کننده بین دو المان حجم را میتوان $C_1 C_2 \propto$ نوشت. چون غلظت در تمام نقاط گاز یکسان است یعنی

$$C_1 = C_2 = C \text{ پس این نیرو متناسب با } C^2 \propto \text{ میشود. اما } C = \frac{n}{V} = \frac{1}{\bar{v}} \text{ پس } C \propto \frac{1}{\bar{v}^2} \propto$$

شود رابطه (۴۷-۱) را می توان شکل زیر نوشت:

$$P = \frac{RT}{(\bar{v}-b)} \quad (\text{رابطه ۴۹-۱})$$

به دلیل نیروی بین مخلولی، فشار اعمال شده کمتر از آن است که در رابطه (۴۹-۱) آمده و متناسب با $\frac{1}{\bar{v}^2}$ پس

$$P = \frac{RT}{(\bar{v}-b)} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (\text{رابطه ۵۰-۱})$$

در این رابطه a مقدار ثابتی است که متناسب با انرژی پیچیده ماده مورد نظر است.

در ویژگی مایعی با عرضی قسمت $\frac{a}{V^2}$ در نظر گرفته شود:

نیروهای وارد حجم همان در داخل ظرف صفر است و فقط المانهای که نزدیک دیواره ظرف هستند نیروی غیرتبادلی را با المان می شود آنگاه به سمت داخل می کشد پس اثر این نیرو فقط در دیواره ظرف صفر می شود. تا اینجا در رابطه انگلیسی تصور شده است که اثر ورنج عملکرد نیروهای جاذبه در حدود سه شصت هستند.

رابطه (۵-۱) رابطه داندروالس است. بنام کسی که اولین بار اثر اندازه ملکول و نیروهای بین ملکولی را در فشار گاز نشان داده است. این نیروی ضعیف بین ملکولی بنام «نیروهای داندروالس» شناخته میشوند. ثابت a در b در رابطه داندروالس برای بعضی مواد شرح زیر است:

گاز	$a, \text{lit}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mole}^{-2}$	$b, \text{lit} / \text{mole}$
He	0.034	0.0234
H ₂	0.244	0.0266
O ₂	1.36	0.0318
CO ₂	3.61	0.0429
H ₂ O	5.72	0.0319
Hg	2.88	0.0055

رابطه داندروالس بعضاً شکل ϵ ی غیرمعرفی زیر نیز نوشته می شوند:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

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

مثال: گاز کربنیک که از معادله داندروالس $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ تبعیت می کند در فشار ثابت

$$P = 10^5 \text{ N/m}^2 \quad \text{در دمای } 27^\circ\text{C} \text{ تغییر یافته است.}$$

اولاً: θ دمای ماکسولیم این دمای رخشان داده می شود به صورت $\theta = t(1 + \epsilon)$ که در آن t دمای مایع میس

میباشد.

۲۵ ثابته: اگر این دما سنج گازی را در آب دمای $t = 100^\circ\text{C}$ غوطه در کنیم، چه دمائی نشان میدهد؟ و اشتباه نسی آن چیست؟ از تقریبات لازم استفاده شود.

$$R = 8.314 \text{ J/mole}^\circ\text{K S.I.}$$

$$a = 0.36 \text{ Jm}^3/\text{mole}^2 \text{ S.I.}$$

مقادیر ثابت مربوط به یک مول گاز کربنیک عبارتند از:

حل: رابطه خطی دما سنجی را اگر بصورت $\theta = An + B$ در نظر بگیریم، درج صفر خواهیم داشت:

$$0 = An_0 + B$$

$$100 = An_{100} + B \quad \text{در آب } 100^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{100}{n_{100} - n_0}, \quad B = \frac{100 \cdot n_0}{n_{100} - n_0}$$

و در نتیجه رابطه θ شکل زیر قابل گاش است که:

$$\theta = 100 \frac{n - n_0}{n_{100} - n_0}$$

درج ثابت، مقیاس دما سنجی حجم گاز است. در این صورت θ دمائی که توسط دما سنج نشان داده می شود

$$\theta = 100 \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \quad (1)$$

چون V_0, V_{100} مقادیر مربوط به حجم گاز دما سنج درج صفر و درج 100 است پس در محلی به دمای θ می باشد

$$V = \frac{RT}{P + \frac{a}{V^2}} + b$$

اما از معادله حالت رابطه داندروالسی داریم که:

$$V = \frac{RT}{P(1 + \frac{a}{PV^2})} + b$$

$$V = \frac{RT(1 - \frac{a}{PV^2})}{P(1 - \frac{a}{PV^2})(1 + \frac{a}{PV^2})} + b = \frac{RT(1 - \frac{a}{PV^2})}{P(1 - \frac{a^2}{P^2V^4})} + b$$

با در نظر گرفتن اینکه فشار داخلی در مقابل P ناچیز است یعنی $\frac{a}{V^2} \ll P$ است پس

$$\frac{a^2}{P^2V^4} \approx 0 \text{ است و یعنی}$$

$$V = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{a}{PV^2}\right) + b$$

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{aRT}{P^2V^2} + b$$

از طرف دیگر $\frac{aRT}{P^2V^2} \approx \frac{a}{RT}$ ، بنابراین ما اولین تقریب داریم: $\left(\frac{aRT}{P^2V^2} = \frac{a}{PV} \cdot \frac{RT}{PV}\right)$

$PV \approx RT$ پس کمیت دما سنجی در آن نسبت با دمای T بصورت رابطه تقریبی زیر برقرار است:

$$V \approx \frac{RT}{P} - \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T} + b \quad (1)$$

در این صورت معادله (1) با در نظر گرفتن رابطه (2) بصورت زیر قابل نمایش است:

$$\theta = 100 \frac{\frac{R}{P} (T_1 - T_0) - \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)}{\frac{R}{P} (T_{1, \infty} - T_0) - \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_{1, \infty}} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

$$\theta = 100 \frac{(T_1 - T_0) \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T_0 T_1}\right)}{(T_{1, \infty} - T_0) \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T_{1, \infty} T_0}\right)} \quad (2)$$

اما داریم که: $\frac{T_1 - T_0}{T_{1, \infty} - T_0} = \frac{t}{100}$

$$\frac{\frac{R}{P} + \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_0 T_1}\right)}{\frac{R}{P} + \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_{1, \infty} T_0}\right)} = \frac{1 + \frac{aP}{R^2 T_0 T_1}}{1 + \frac{aP}{R^2 T_{1, \infty} T_0}} = (A)$$

فرمول تقریبی ریاضی داریم که کل $\frac{1+\epsilon}{1+\epsilon'} \approx 1+\epsilon+\epsilon'$ که با استفاده از این رابطه بخش بالا بصورت زیر می‌گردد.

$$(A) = 1 + \frac{aP}{R^2 T_0} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1, \infty}}\right) = 1 + \frac{aP (T_{1, \infty} - T_1)}{R^2 T_0 T_1 T_{1, \infty}}$$

پس رابطه (3) شکل زیر خواهد شد که:

$$\theta = t \left[1 + \frac{aP (T_{1, \infty} - T_1)}{R^2 T_0 T_1 T_{1, \infty}} \right] = 1 + \epsilon$$

مثلاً: در آب 10°C دمای سنجی زیر را نشان خواهد داد:

$$\theta = 10 \left[1 + \frac{0.36 \times 10^{-5} (377 - 282)}{(1.32)^2 (282 \times 377 \times 377)} \right] = 10 \left(1 + \frac{1}{345} \right) = 10.29^\circ\text{C}$$

اشتباه نبی بین زمانی که دما سطح شان میدهد و دمای واقعی t بصورت زیر است.

$$\frac{\theta - t}{t} = \epsilon = \frac{1}{345} \approx 2,9 \times 10^{-2} \quad \text{یا} \quad \frac{3^\circ\text{C}}{1000^\circ\text{C}}$$

۲۱-۱ - روابط حالت equations of state

یک سیستم هموزن با ترکیب شیمیایی ثابت را در نظر بگیرید. آزمایشات نشان میدهد که حالت ترمودینامیکی این چنینی بستگی داشته و فقط P و V مشخص کردند. وقتی حالت ترمودینامیکی معین باشد این معنی که T درم-حرارت سیستم مشخص است. بنابراین P و V درجه حرارت T سیستم معین خواهد بود. در واقع T خود تابعی از P و V است یعنی $T = g(P, V)$ ، تابعی ای داشته به ماهیت سیستم است. اگر بگوییم شیمیایی سیستم وجود نداشته باشد در چنین صورتی ما خواهیم داشت:

$$T = f(P, V, n_1, n_2, \dots) \quad (\text{رابطه ۵۱-۱})$$

چونکه n_1, n_2, \dots تعداد مولهای ماده ای در ... در سیستم هموزن و f تابعی است. این رابطه بین P و V و n_1 و n_2, \dots و T را « روابط حالت » مینویسیم. اگر سیستم غیر هموزن باشد هر باز توابع حالت خود را دارد.

برای یک سیستم یک فازی که شامل n مول از یک ماده خاص است، تابع حالت (۵۱-۱) بصورت $T = f(P, V, n)$ میباشد و فقط P بسته به ماهیت سیستم دارد. f برای سیستم آب، باغی و یا نترن ... فرقی نمی کند. نمایی که این سیستم را برای P و V حل کنیم یعنی $P = g(V, T, n)$ و یا $V = h(P, T, n)$.

مثالی از روابط حالت $PV = nRT$ است. در دنیای واقعیت، هیچ کاری از این رابطه تبعیت نمی کند. حجم یک سیستم تک فازی یک مولفه متناسب با مقدار مولهای (n) موجود در سیستم در هر T و P میباشد. پس می توان نوشت:

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

در اینجا تابع R وابسته به ماده ای است که مد نظر است. چون ما معمولاً با سیستم های بسته (n ثابت) سروکار داریم میتوان n را حذف کرد و تابع را برای مقیاری غیر جزی نوشت. بدینصورت ما حجم مولاری \bar{V} (molar volume) را برای سیستم خاص تک فازی به صورت تعریف می کنیم (حجم بر واحد مول):

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad (\text{رابطه ۵۲-۱})$$

\bar{V} تابعی از T و P است: $\bar{V} = k(T, P)$. برای گاز ایده آل $\bar{V} = \frac{RT}{P}$. \bar{V} را میتوان بصورت \bar{V}_m نیز نوشت (داد).

برای خواص جزی یک سیستم تک فازی خاص نمایی توابع حجم مولاری مشابهی را تعریف کنیم. برای مثال جرم مولاری

روابط حالت برای گازهای واقعی چگونه است. ما قبلاً دیدیم که حذف نیروی بین مولکولی منجر به رابطه گازهای ایده آل می‌شود. در حقیقت برای گازهای واقعی مولکولها هم دیگر را جذب می‌کنند و وقتی بیکدیگر برخورد می‌کنند هم دیگر را دفع می‌کنند. واندر والس در ۱۸۷۳ برای گازهای واقعی رابطه را اصلاح نمود که به معادله واندر والس Vander waals equ. معروف است.

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \quad (\text{رابطه ۵۳-۱})$$

هر گاز دارای مقادیر a و b مخصوص خود را داشته‌اند. در صفحات قبل مقادیر تجربی a و b برای برخی از گازها داده شده. تقریباً nb از V اثر بین مولکولی را اصلاح می‌کند، بهین خاطر هم موجود برای مولکولهای گاز کمتر از V هم ظرف است. ثابت a تقریباً هم یک مول از مولکولهای گاز میباشد. فشار حاصله از گاز واقعی که متوسطاً رابطه واندر والس داده می‌شود: $(P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2})$ کمتر از مقدار آن برای گاز ایده آل است. a متوسط اندازه گیری قدرت نیروی بین مولکولی تعیین می‌شود و b از طریق اندازه مولکول تعیین می‌شود. برای بیشتر جامدات و مایعات در درجه حرارتها و فشارهای معمولی رابطه تقریبی حالت بصورت زیر است:

$$\bar{V} = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 - C_4 P - C_5 P T \quad (\text{رابطه ۵۴-۱})$$

ضرایب C_1 و C_2 و ... ثابت هستند که از نقطه نظر مشاهدات \bar{V} بر حسب T و P بدست می‌آیند. در بسیاری از حالات برای جامدات و مایعات P تقریباً 1 atm میباشد و لذا $\bar{V} = C_1 + C_2 T + C_3 T^2$ این رابطه با بصورت زیر نوشته میشود که

$$\bar{V} = \bar{V}_0 (1 + at + bt^2)$$

داین فرمول \bar{V}_0 حجم مول در 0°C و t درجه حرارت میسوس است.

برای سیستم گرمی خاص یک فازی نسبت میتوان تا به حالت راسته بعدی رسم کرد. اگر یک منحنی را ثابت بگیریم، ما میتوانیم یک دیاگرام درجه بندی داشته باشیم. مثلاً در T ثابت (T_1) ، ما $P\bar{V} = RT_1$ را داریم. فرم تابع $xy = \text{const}$ هیپربولیک است. مثل شکل (۱-۱). خطوط برای درجات حرارت ثابت را از دترم منیامیم و فرآیندهای درجه حرارت ثابت را فرآیندهای انیزوترم Isotherm process منیامیم.

۲۲-۱ - نکاتی در ارتباط با رابطه واندر والس

برای مایع Z برای رابطه واندر والس ما رابطه $(P = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - \frac{a}{\bar{V}^2})$ را در \bar{V} ضرب و بر

برای مایع Z برای رابطه واندر والس ما رابطه

RT تقسیم می‌کنیم پس بدست می‌آید:

$$39 \quad Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{(\bar{V}-b)} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

صورت و مخزن قسمت نخست طرف راست معادله را بر \bar{V} تقسیم می‌کنیم:

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{V}}} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

در قاعده‌ی کم مقدار $\frac{b}{\bar{V}}$ جنسی نسبت به یک کوچک خواهد بود و لذا جمله اول رابطه طرف راست را می‌توان بصورت

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{V}}} = 1 + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right) + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \dots$$

گیری از $\frac{1}{1-x}$ نوشت پس:

با استفاده از این مطلب در رابطه Z :

$$Z = 1 + (b - \frac{a}{RT}) \frac{1}{\bar{V}} + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^3 + \dots \quad (\text{رابطه ۵۵-۱})$$

این رابطه Z را بر حسب T و \bar{V} نشان میدهد. رابطه بهتر است شکل تابعی از T و P باشد. لکن تقاضای داند و این برای امرکاری مشکل است. یعنی باستی اول رابطه داند و اس را برای \bar{V} بعنوان تابعی از T و P حل

کرد و سپس نتیجه را در $\frac{P}{RT}$ ضرب کرد تا Z بر حسب T و P بدست آید. چون رابطه داند و اس تابع

توان \bar{V} از \bar{V} است. اینکار مشکل است. میدانیم که وقتی $P \rightarrow 0$ ، $\frac{1}{\bar{V}} \rightarrow 0$ و $Z = 1$

میشود. فرض در P های کم Z بتواند شکل تابعی از P باشد یعنی:

$$Z = 1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots$$

ضرایب A_1 و A_2 و ... فقط تابع T هستند. با استفاده از رابطه Z در (رابطه ۴۶-۱) $[Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{V}{V_d}]$

حیاتی که رابطه را برای $\frac{1}{\bar{V}}$ برسیم خواهد شد:

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{P}{RTZ} \quad (\text{رابطه ۵۵-۱})$$

استفاده می‌کنیم:

$$1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots = 1 + (b - \frac{a}{RT}) \frac{P}{RTZ} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{P^2}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{P^3}{Z^3} + \dots$$

با حذف 1 از طرفین و تقسیم حاصل بر P خواهیم داشت:

$$A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots = \frac{1}{RT} (b - \frac{a}{RT}) \frac{1}{Z} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{P}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{P^2}{Z^3} + \dots$$

(رابطه ۵۶-۱)

$$A_1 = \frac{1}{RT} (b - \frac{a}{RT})$$

با حدانگیزه در شمار صفر، $Z=1$ در رابطه شکل زیر بر می‌آید:

با حالتی مشابه بالا برای حصول ضرایب دیگر نتایج خواهد یافت:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} (b - \frac{a}{RT}) P + \frac{a}{(RT)^3} (2b - \frac{a}{RT}) P^2 + \dots \quad (\text{رابطه ۵۷-۱})$$

مشاب Z بر حسب P با درجه‌بندی گیری بر حسب P حاصل می‌شود:

ع.
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{2a}{(RT)^2} \left(2b - \frac{a}{RT}\right) P + \dots$$
 در $P=0$ داریم:

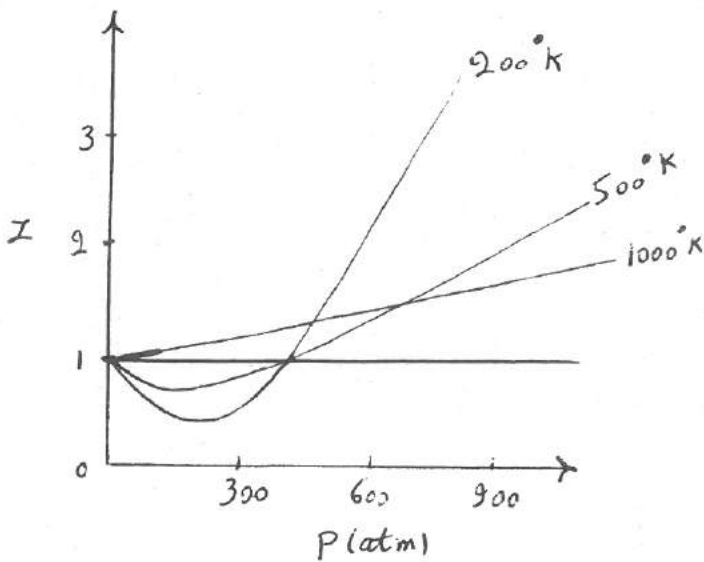
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (\text{رابطه ۵۸-۱})$$

شیب در نقطه اولیه خواهد بود. اگر $b > \frac{a}{RT}$ باشد شیب مثبت و در صورتیکه $b < \frac{a}{RT}$ باشد شیب اولیه منفی خواهد بود.

در حالت مثبت یعنی اثر اندازه حالت (رفنار) گاز را تعیین می‌کنند و در صورتیکه منفی باشد اثر نیروی جاذبه در تعیین رفنار منفی تعیین‌کننده دارد.

رابطه اخیر (۵۸-۱) را برای یک گاز در T های مختلف بگذارید بررسی کنیم:

اگر T کوچک باشد سمت $\frac{a}{RT}$ بیش از b خواهد بود و شیب اولیه Z بر حسب P منفی خواهد بود. هنگامیکه T زیاد شود مقدار $\frac{a}{RT}$ کوچک و کوچکتر شده و اگر T اندازه کافی بزرگ باشد $\frac{a}{RT}$ کمتر از b شده و شیب اولیه Z بر حسب P مثبت خواهد شد. در نهایت در T های خیلی بالا رابطه (۵۸-۱) بسط آن می‌دهد که شیب Z بر حسب P بسط صفر برود. این امر در شکل زیر مشاهده است:



(شکل ۱۷-۱)

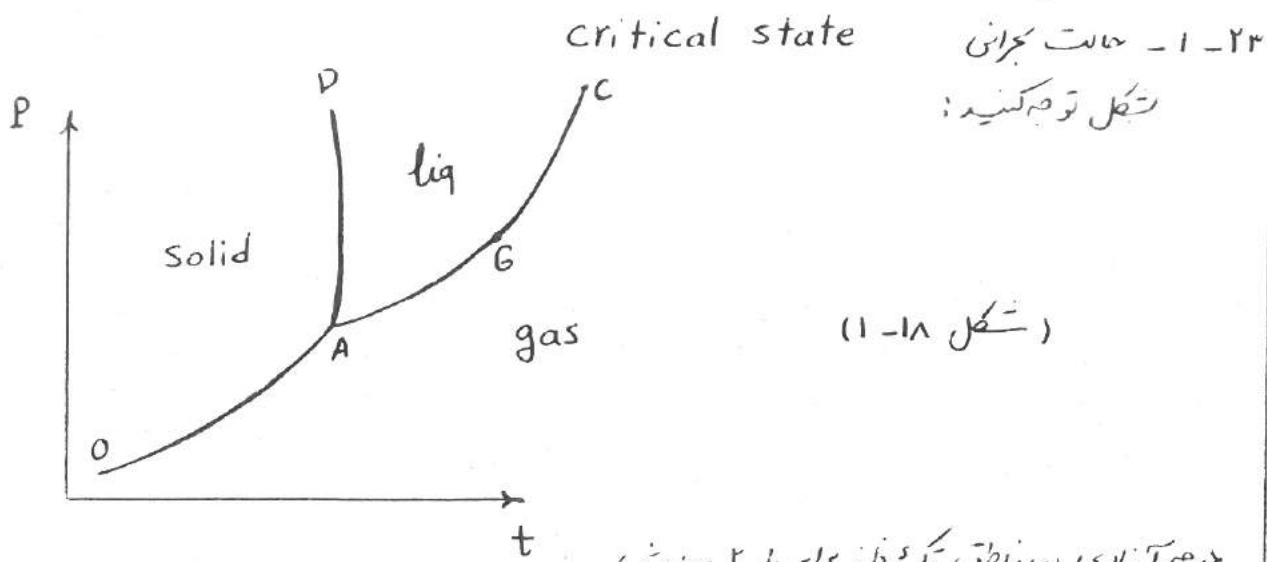
در دم حرارتی در این بین یعنی T_B که به دم حرارت بویل معروف است، شیب اولیه ناایستی صفر باشد. این حالت با استفاده از رابطه (۵۸-۱) به صورت $b - \frac{a}{RT_B} = 0$ می‌شود. این نتیجه می‌دهد که

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (\text{رابطه ۵۹-۱})$$

دم حرارت بویل برای چند گاز به شرح زیر است:

b	H_2	He	N_2	CH_4	NH_3
$t_B, ^\circ C$	-۱۵۶	-۲۴۹	۵۹	۲۲۴	۵۸۷

در درجه حرارت لویل گاز واقعی در یک محدوده وسیعی از فشار رفتاری ایده آل نشان میدهد



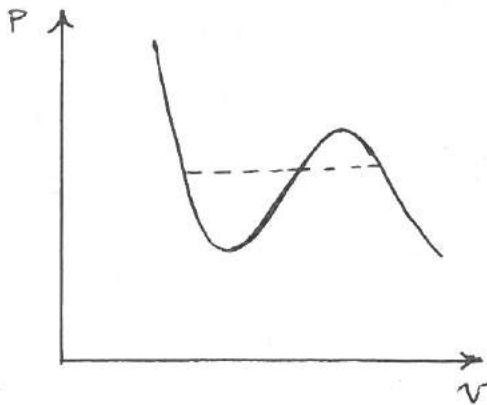
درجه آزادی در مناطق تک فاز برابر با ۲ می باشد، در کل می روی خطوط برابر با ۱ و در نقطه A برابر صفر است. در روی خطوط غیر از نقطه A، در فاز در تعادل هستند و درجه آزادی یک است. پس روی حرکت از خطوط T ثابت فرض کنیم به خودی خود P (فاز تعادلی) ثابت میگردد. فشار یک تابعی واضح در فشار P درجه حرارتی است که در آن فشار تعادلی بخار آن برابر P شود. نقطه A نقطه سه گانه نامیده می شود (triple point) برای آن درجه آزادی صفر است. نقطه D در فشار P، درجه حرارت تعادل حاصله و واضح است در آن فشار. فرض کنید نقطه G را داشته باشیم و با آسانی به سیستم سه خود حرارت دهیم و حجم را بگونه ای تنظیم کنیم که سیستم روی خط AC طرف C پیش برود. یعنی اینکه P و T افزایش یابد و در نتیجه مختاراً به نقطه C که در انتهای واضح و گاز در آن مساری هم دیگر میشود برسیم. نقطه C را نقطه بحرانی می نامیم. (critical point) در آنجا T و P را به T_c و P_c نشان میدهم.

برای مثال $T_c = 427^\circ K$ و $P_c = 218 \text{ atm}$

در هر درجه حرارت بالاتر از درجه حرارت بحرانی هیچ مایع و گاز نمیتوانند هم زمان وجود داشته باشند و انقباض سازی امروزه نمی تواند مایع تولید کند. بنابراین در یک فشار P_c و تا کمترین درجه حرارتی T_c وجود دارد که در آن مایع و گاز هر دو وجود دارند. این حالت از P و T نقطه بحرانی است و دارای همی است که با آن هم بحرانی C_v گفته میشود. با استفاده از رابطه دانندوالس می توان این مقادیر را یافت:

(رابطه ۹-۱) $\bar{v}_c = 3b$ $P_c = \frac{a}{27b^2}$ $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

با تغییر شکل رابطه واندرالس آزادی توان عبور یک رابطه معادله درجه سوم نشان داد که در این صورت دارای شکلی متناوب زیر خواهد بود.



(شکل ۱۹ - ۱)

لحظه T متوازن ۳ ریشه دایک داشته است، اجازه دهید رابطه را بدین شکل بنویسیم:

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

$$(\frac{PV^2 + a}{V^2})(V - b) = RT$$

$$PV^3 + aV - bPV^2 - ab = RTV^2$$

$$V^3 - V^2(\frac{RT}{P} + b) + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

$$V^3 - (\frac{RT}{P} + b)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (1-61)$$

در درجات حرارت بالا تر از T_c ماکزیمم ریشه در زیر آن سه ریشه داریم. جواب سه ریشه از یک نقطه ریاضی شکل عمومی

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0 \quad (1-62) \quad \text{براست:}$$

برای V_c هم بحرانی معادله، یک ریشه خواهد داشت لذا شکل $(V - V_c)^3 = 0$ خواهد بود. با بسط این رابطه خواهیم داشت که:

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0$$

با مقایسه با رابطه (1-61) متوازن ضرایب متناوب را نوشتیم عبور است:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-63)$$

$$۴۳ \quad ۳v_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad (1-۶۴)$$

$$v_c^2 = \frac{ab}{P_c} \quad (1-۶۵)$$

سه معادله در سه مجهول داریم که در آنجا میتوان مجهولات را یافت:

$$v_c = ۳b \quad (1-۶۶) \quad ; \quad \text{از رابطه (۶۵) در (۶۴)}$$

$$P_c = \frac{a}{۲vb^2} \quad (1-۶۷) \quad ; \quad \text{از جایگزینی (۶۵) در (۶۳)}$$

$$T_c = \frac{\lambda a}{۲vbR} \quad (1-۶۸) \quad \text{و از (۶۶) در (۶۳)}$$

و خواهیم یافت:

$$\text{مقدار } \frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{R \cdot \lambda a}{۲vbR} \cdot \frac{۲vb^2}{a} \cdot \frac{1}{۳b} = \frac{\lambda}{۳} \approx ۲,۶۷ \quad \text{خواهر بود}$$

با مقایسه این عدد با مقادیر آزمایشی که از طریق آزمایشات بدست آمده:

	آزمایش	تئوری
H ₂	۲,۱۵	۲,۶۷
He	۲,۱۸	۲,۶۷
CO ₂	۲,۶۸	۲,۶۷

می بینیم که عدد واندر والسی بدست آمده بعضاً اختلاف زیاد دارد.

اگر مقادیر a و b مشخص باشند، رابطه (۶۰-۱) را میتوان برای یافتن \bar{v}_c ، P_c و T_c بکار برد. از دیدگاه دیگر بدست آوردن \bar{v}_c ، P_c و T_c میتوان a ، b ، R را انتخاب یافت:

$$b = \frac{\bar{v}_c}{3} \quad , \quad a = 3P_c \bar{v}_c^2 \quad , \quad R = \frac{8P_c \bar{v}_c}{3T_c} \quad (1-۶۹)$$

چون اندازه گیری \bar{v}_c تجربی دقت ندارد، بهتر است که a ، b از طریق P_c و T_c یافته شوند. برای این کار قسمت

$$\bar{v}_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad \text{سوم رابطه (۶۹) را گرفته و برای } \bar{v}_c \text{ آنرا حل می کنیم یعنی:}$$

با قراردادن این \bar{v}_c در قسمت R ی دیگر رابطه (۶۹) داریم:

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad , \quad a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad (1-۷۰)$$

نکته اصلی قابل ذکر آنکه اندازه گیری R توسط این روش نشناختنگر عدم تطابق آن با حالت واقعی R است.

کلاً چون رابطه داندردالس خیلی دقیق نیست، شکر اخیراً با دقت تطبیق ندارد.

جدول زیر ضرایب بحرانی را برای برخی از گازها نشان میدهد:

گاز	P_c, atm	$\bar{V}_c, lit/mole$	$T_c, ^\circ K$
He	۲,۲۶	۰/۰۶۲	۵,۲۵
H ₂	۱۲,۸	۰/۰۶۵	۳۳,۲
N ₂	۳۳,۶	۰/۰۹	۱۲۶
O ₂	۵۰,۱۳	۰/۰۷۵	۱۵۴
CO ₂	۷۳	۰/۰۹۵	۳۰۴
H ₂ O	۲۱۸	۰/۰۵۷	۶۴۷
Hg	۳۵۵۰	۰/۰۴	۱۹۰۰

۴۵-۱ - معادلات دیگر حالت گازها

رابطه داندردالس فقط یکی از روابطی است که برای بیان رفتار P-V-T گازها مطرح شده است. تعدادی از

روابط دیگر در جدول زیر داده شده است (جدول ص ۴۵)

از میان روابط جدول Beattie-Bridgeman یا Virial دقیق ترین روابط هستند. رابطه Beattie-Bridgeman

شامل ۵ ثابت هستند علاوه بر R که عبارتند از: A_0, A, B, b, c . برخی این توابع برای برخی گازها در زیر داده شده اند:

گاز	A_0	A	B	b	c
He	۰/۰۰۰۴	۰/۰	۰/۰۱۴	۰/۰۵۹۸۴	۰/۰۲۱۶
H ₂	۰/۰۵۰۴	-۰/۰۴۳۵۹	۰/۰۲۰۹۶	-۰/۰۰۰۵۰۶	۰/۱۹۷۵
O ₂	۴,۱۸	۰/۰۰۰۴۲۰۸	۰/۰۴۶۲۴	۰/۰۲۵۶۲	۱,۴۹۱۱
CO ₂	۶۶	۰/۰۷۲۳۵	۰/۱۰۴۷۶	۰/۰۷۱۳۲	۵,۰۰۶۵
NH ₃	۴۷۶,۸۷	۰/۱۹۱۱۲	۰/۰۳۴۱۵	۰/۱۷۰۳۱	۲,۲۹۳

نهایتاً اینکه همه این روابط برای آن دو نکته ای که داندردالس گفته نباشد، باید که این دو نکته عبارتند از:

- (۱) ملکولهای گاز اندازه دارند.
- (۲) نیروی جاذبه بین ملکولی داریم.

روابط مربوط به گازهای حقیقی

van der Waals equation: $p = RT/(\bar{V} - b) - a/\bar{V}^2$
 $\pi = 8\tau/(3\varphi - 1) - 3/\varphi^2$
 $RT_c/p_c\bar{V}_c = 8/3 = 2.67$

Dieterici equation: $p = RT e^{-a/\bar{V}RT}/(\bar{V} - b)$
 $\pi = \frac{\tau}{2\varphi - 1} e^{2-2/\varphi}$
 $RT_c/p_c\bar{V}_c = e^2/2 = 3.69$

Berthelot equation: $p = RT/(\bar{V} - b) - a/T\bar{V}^2$
 $\pi = 8\tau/(3\varphi - 1) - 3/\tau\varphi^2$
 $RT_c/p_c\bar{V}_c = 8/3 = 2.67$

Modified Berthelot equation: $p = (RT/\bar{V})[1 + (9/128\tau - 27/64\tau^3)\pi]$
 $\pi = \frac{128\tau}{9(4\varphi - 1)} - \frac{16}{3\tau\varphi^2}$
 $RT_c/p_c\bar{V}_c = 32/9 = 3.56$

General virial equation: $p\bar{V} = RT(1 + B/\bar{V} + C/\bar{V}^2 + D/\bar{V}^3 + \dots)$

B, C, D, \dots are called the second, third, fourth, ... virial coefficients. They are functions of temperature.

Series expansion in terms of pressure:

$$p\bar{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

B', C', \dots are functions of temperature.

Beattie-Bridgeman equation:

(1) Virial form $p\bar{V} = RT + \frac{\beta}{\bar{V}} + \frac{\gamma}{\bar{V}^2} + \frac{\delta}{\bar{V}^3}$

(2) Form explicit in the volume: $\bar{V} = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \gamma'p + \delta'p^2 + \dots$

$$\beta = RTB_0 - A_0 - Rc/T^2$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - RB_0c/T^2$$

$$\delta = RB_0bc/T^2$$

$$\gamma' = \frac{1}{(RT)^2} \left(\gamma - \frac{\beta^2}{RT} \right)$$

$$\delta' = \frac{1}{(RT)^3} \left[\delta - \frac{3\beta\gamma}{RT} + \frac{2\beta^3}{(RT)^2} \right]$$

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad , \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad , \quad \varphi = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$$

خواص ترمودینامیکی معمولاً با روابط مشتق جزئی P و \bar{v} و T یکدیگر مربوط می شوند. از این جهت این موضوع اهمیت دارد. چونکه مشتق عمده جزئی برابری قابل اندازه گیری هستند. مشتق های جزئی در این زمینه ۴ تا هستند:

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

رابطه $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$ نشان میدهد که سه تا از این مشتق ها متناظر با سه تای دیگر هستند:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\bar{v}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{v}}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T}$$

(روابط ۷۱-۱)

علاوه بر این ارتباط $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$ با همبستگی P, \bar{v}, T های x, y, z :

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

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

(رابطه ۷۲-۱)

لحظه دوتا مشتق جزئی مستقل وجود دارد $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_P$ و $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T$. مانده ها مشتق جزئی لازم نیست اندازه گیری شود و از طریق آن دو اندازه گیری می شود.

ضریب انبساط حرارتی α Thermal expansivity و ضریب تراکم حرارتی

Thermal compressibility (k) را انگلیس تعریف می کنیم:

($\alpha = \text{alpha}$), ($k = \text{kappa}$)

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

(رابطه ۷۳-۱)

$$k(T, P) = -\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_{T, n} = -\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial P}\right)_T$$

(رابطه ۷۴-۱)

معمولاً α مثبت است. می توان از طریق روابط ترمودینامیکی ثابت کرد که k باستی هوایه مثبت است. رابطه (۷۲-۱)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}} = \frac{\alpha}{k}$$

(رابطه ۷۵-۱) راستینون بصورت زیر نوشت:

مثال ۱: برای گاز ایده آل روابط مربوط به α و K را یافته و نشان دهید که رابطه (۷۵-۱) برقرار است: ۴۷

برای یافتن α و K از رابطه‌های (۷۳-۱) و (۷۴-۱) نیازمند محاسبه مشتق جزئی برای \bar{V} هستیم. برای گاز

ایده آل داریم: $P\bar{V} = nRT$ ، بنابراین:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$

(رابطه ۷۶-۱)

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad \therefore \quad \alpha = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{R}{P}\right) = \frac{1}{T}$$

(رابطه ۷۷-۱)

$$K = -\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\bar{V}} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{RT}{P}\right)\right]_T = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}$$

(رابطه ۷۸-۱)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{\bar{V}}\right)\right]_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V}} = \frac{P}{T} = \frac{\alpha}{K}$$

مثال ۲: یک مول از گاز کربنیک از معادله واندر والس تبعیت میکند:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

اولاً: ضرایب انبساط رفتی ثابت α و درجهم ثابت β را بر حسب متغیری مستقل حجم V و دمای مطلق T بیان کنید.

ثانیاً: رابطه عمومی بین k ضریب قابلیت تراکم گاز در دمای ثابت و ضرایب α ، β و P را پیدا کنید. از اینجا ضریب k مربوط به گاز معادله واندر والس را بدست آورید.

ثالثاً: درجهایی که ستوان از فشار داخلی گاز صرف نظر کرد، نشان دهید که

$$k = \frac{V}{R} \frac{\alpha^2}{\beta}$$

حل:

از معادله حالت رفتی ثابت دفرانسیل می‌گیریم:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)dV - (V-b) \frac{2a}{V^3} dV = R dT$$

برای اینکه نقطه متغیری مستقل T و V را حفظ کنیم، بجای $\frac{RT}{V-b}$ را قرار می‌دهیم و لذا داریم:

$$dV \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{(V-b)2a}{V^3} \right) = R dT$$

و از اینجا نتیجه می‌شود که:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

۴۸

ضریب انبساط در فشار ثابت $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ است، پس:

$$\alpha = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^2 - a(V-b)^2} \quad (1-79)$$

اینک از معادله حالت گاز در حجم ثابت و دمای ثابت میگیریم:

$$dP(V-b) = RdT \quad (1-80)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

از طرف دیگر، P بر حسب T و V عبارت است از:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

با مشتق آنکه $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ است پس:

$$\beta = \frac{1}{\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}} \cdot \frac{R}{V-b}$$

یا:

$$\beta = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)} \quad (1-81)$$

توجه: ضریب تراکم در دمای ثابت بصورت زیر است:

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

رابطه ریاضی: $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1$ با توجه به روابط بین α ، β ، k بصورت زیر نوشته می شود:

$$-kV \cdot \beta P \cdot \frac{1}{\alpha V} = -1$$

و از اینجا نتیجه میگیرد: $(1-82)$

$$k = \frac{\alpha}{\beta P}$$

ولی، α از رابطه (1-79) بدست می آید و طبق رابطه (1-80) $\beta = \frac{R}{V-b}$ است.

بنابراین ضریب تراکم گاز داندروالسی در دمای ثابت بصورت زیر است:

$$k = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^2 - a(V-b)^2} \quad (1-83)$$

توجه: در حالتیکه بتوان از فشار داخلی گاز و دمای آن نظر کرد داریم $a \approx 0$

پس خواهیم داشت:

$$\alpha = \frac{V-b}{TV}, \quad \alpha^2 = \frac{(V-b)^2}{T^2V^2} \quad (1-84)$$

$\beta = \frac{1}{T}$ است (مانند گاز کامل) و:

$$k = \frac{(V-b)^2}{RTV} \quad (1-85)$$

۴۹ $T = \frac{1}{\beta}$, $\frac{k}{\alpha^2} = \frac{Tv}{R}$

با در نظر گرفتن روابط (۱-۸۴) و (۱-۸۵) داریم:
 $\frac{k}{\alpha^2} = \frac{v}{\beta R}$ پس!

$$k = \frac{v}{R} \cdot \frac{\alpha^2}{\beta}$$

(۱-۸۶)

و ما بر این خواهیم یافت که:

برای جامدات α معمولاً بین K^{-1} 10^{-5} و 10^{-4} می باشد. برای مایعات این رقم بین 10^{-3} و 10^{-2} است.
 برای گازها در بین 10^{-4} و $10^{-3} K^{-1}$ است.

برای جامدات K بین 10^{-5} - $10^{-6} atm^{-1}$ است. برای مایعات $10^{-4} atm^{-1}$. برای گازهای ایده آل $1 atm^{-1}$.
 K در فشار $P = 1 - 10 atm$ می باشد. از روی مقادیر k و α می توان تغییرات حجم ناشی از تغییر T و P را محاسبه کرد.

مثال: میزان درصد افزایش حجم حاصله از $10^\circ C$ افزایش درجه حرارت در مایع با $\alpha = 10^{-4} K^{-1}$ است.

درجه حرارت. رابطه (۱-۶۵) میدهد: $dV_p = \alpha v dT_p$ چون ما فقط تقریبی از جواب میخواهیم و از

آنجا نیکه تغییرات در T و P کوچک هستند میدانیم که نسبت $\frac{dV_p}{dT_p}$ را بصورت $\frac{\Delta V_p}{\Delta T_p}$

$$\frac{\Delta V_p}{V} \approx \alpha \Delta T_p = (10^{-4} K^{-1})(10 K) = 0.001 = 0.1\%$$

۱-۲۶ - حساب انتگرال

قبل از باز آموزی حساب انتگرال اجازه بدهید کمی راجع به قوانین جمع توانین جمع نکاتی را بررسی کنیم.

۱-۲۶-۱ - جمع (sums)

$$\sum_{i=1}^n a_i = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_{n-1} + a_n$$

طبق تعریف داریم که: (رابطه ۱-۸۷)

برای مثال:

$$\sum_{i=1}^3 i^2 = 1^2 + 2^2 + 3^2 = 14$$

برخی از روابط مفید آنها هستند:

$$\sum_{i=1}^n c a_i = c \sum_{i=1}^n a_i \quad \sum_{i=1}^n (a_i + b_i) = \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i \quad (1-88 \text{ رابطه})$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_i b_j = \sum_{i=1}^n a_i \sum_{j=1}^m b_j \quad (1-89 \text{ رابطه})$$

۵.

(integral calculus)

۲-۲۶-۲- حساب انتگرال

گاهی اوقات ما می خواهیم تابع $y(x)$ را که مشتق آن به صورت $f(x)$ یعنی $\frac{dy}{dx} = f(x)$ است بیابیم. عمومی ترین تابع y که این را اعمای کند بنام انتگرال نامین $f(x)$ است و بصورت $\int f(x) dx$ نمایش می دهد:

If $\frac{dy}{dx} = f(x)$ then $y = \int f(x) dx$ (رابطه ۱-۹۰)

چون مشتق عدد ثابت صفر است انتگرال آن یک عدد ثابت می شود پس، اگر $f(x) = x$ پس:

$y = \frac{1}{2} x^2 + C$ (عدد ثابت) (معمولاً C را نمی نویسند)

از مشتقات داده شده در بخش ۱-۱۸ خواهیم داشت:

$\int a f(x) dx = a \int f(x) dx$, $\int [f(x) + g(x)] dx = \int f(x) dx + \int g(x) dx$ (رابطه ۱-۹۱)

$\int dx = x + C$, $\int a x^n dx = \frac{a x^{n+1}}{n+1} + C$ وقتی $n \neq -1$ (رابطه ۱-۹۲)

$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C$, $\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C$ (رابطه ۱-۹۳)

$\int \sin ax dx = -\frac{\cos ax}{a} + C$, $\int \cos ax dx = \frac{\sin ax}{a} + C$ (رابطه ۱-۹۴)

ما می توانیم انتگرال را می توان از کتب پیدا کرد.

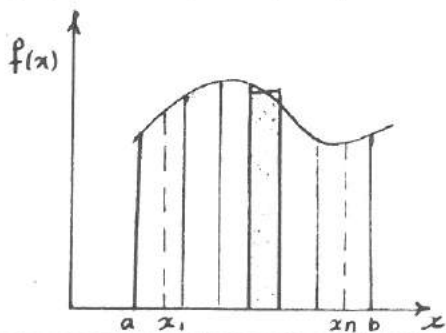
معمولاً همه دیگر در حساب انتگرال همان انتگرال معین است. اگر $f(x)$ تابع پیوسته و a, b دو عدد برای

x باشند انتگرال معین f بین a و b بصورت (رابطه ۱-۹۵) $\int_a^b f(x) dx$ تعریف می شود.

ما اگر از a تا b را به n بخش تقسیم کنیم در هر یک با عرض Δx در این صورت $\Delta x = \frac{b-a}{n}$ (شکل ۱-۲۰)

در این حرکت از این تقسیمات که ما می خواهیم شد x_1, x_2, \dots, x_n می توانیم از رابطه جمع می نویسیم:

$\sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x = f(x_1) \Delta x + f(x_2) \Delta x + \dots + f(x_n) \Delta x$ (رابطه ۱-۹۶)



(شکل ۱-۲۰)

اگر $n \rightarrow \infty$ میل کند، Δx نسبت همزمانی می‌کند. ما این تعبیر را تعریف انتگرال معین می‌کنیم که: ۵۱

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x \quad (\text{رابطه ۹۷-۱})$$

حرکت از ترفه سطح مستطیل با عرض Δx و ارتفاع $f(x_i)$ می‌باشد. وقتی $\Delta x \rightarrow 0$ جمع آنها نسبت سطح زیر منحنی میل می‌کند. پس ما معنی انتگرال معین را به سطح تعبیر می‌کنیم. برای معنی زیر محور x ، سطح منفی می‌سازد و ظاهر است.

بر طبق تعریف اساسی از حساب انتگرال:

$$\int_a^b f(x) dx = y(b) - y(a) \quad (\text{رابطه ۹۸-۱})$$

برای مثال اگر $f(x) = x$ و $a=2$ ، $b=6$ ما خواهیم داشت $\int_2^6 x dx = 12$ و $y = \frac{1}{2} x^2$. در حالت کلی $\int_a^b f(x) dx = \int_a^b f(z) dz$ در سمت راست انتگرال معین x ظاهر نمی‌شود. در این حالت متغیر در انتگرال معین (سمت راست) را متغیر دومی (dummy variable) می‌نامیم.

$$\int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx \quad , \quad \int_a^b f(x) dx + \int_b^c f(x) dx = \int_a^c f(x) dx$$

ماده جسم در انتگرال گیری تغییر متغیر است. برای مثال فرض کنید که حرف y اینتن

$$\int_2^3 x \exp(x^2) dx$$

باشد. فرض کنید که $z = x^2$ پس $dz = 2x dx$ لذا

$$\int_2^3 x \exp(x^2) dx = \frac{1}{2} \int_4^9 e^z dz = \frac{1}{2} e^z \Big|_4^9 = \frac{1}{2} (e^9 - e^4) = 4.1612$$

دقت کنید که محدودۀ انتگرال بر حسب تغییر متغیر، تغییر نموده است. چون انتگرال معین یک عدد است پس:

$$\frac{d}{dx} \int_a^b f(x) dx = 0$$

انتگرال نسبت به x برای تابع دو متغیره به صورت $y(x, z)$ تابعی صورت می‌گیرد.

$$\left[\frac{\partial y(x, z)}{\partial x} \right]_z = f(x, z) \quad (\text{رابطه ۹۹-۱})$$

انتگرال غیر معین $f(x, z)$ نسبت به x بصورت:

$$\int f(x, z) dx = y(x, z) \quad (\text{رابطه ۱۰۰-۱})$$

برای مثال اگر $f(x, z) = xz^2$ پس $y(x, z) = \frac{1}{2} x^2 z^2 + g(z)$ در اینجا g تابعی از z

است. اگر y ، (۱-۹۹) را اغما کند پس:

$$\int_a^b f(x, z) dx = y(b, z) - y(a, z) \quad (\text{رابطه ۱۰۱-۱})$$

برای مثال: $\int_1^4 x z^r dx = \frac{1}{r} (4)^r z^r + g(z) - \frac{1}{r} (1)^r z^r - g(z) = 14z^r$

از رابطه (۱-۱۰۱) انتگرال معین نسبت به x از $f(x, z)$ تابعی از z است در x . در مواردی که بعضی اوقات تابع دومینجه یا بیشتر داریم که در آنها هر دو متغیر تعیین می کنند که مابین انتگرال، انتگرال خطی ناسیده می شود و در فصل ۲ بررسی می شود.

۳-۲۶-۱ - لگاریتم (logarithm)

انتگرال $\frac{1}{x}$ لگاریتم طبیعی $\ln x$ را نتیجه میدهد. چون لگاریتم درستی فزاینده استفاده می شود در هر بررسی خاص آن می پردازیم. اگر $x = a^s$ باشد در این صورت s لگاریتم x در پایه a ناسیده می شود.

$a^s = x \quad \therefore \quad \log_a x = s$

مقدار پایه لگاریتم همان عدد نیز است یعنی: $e = 2,71828$ که بصورت حد $(1+b)^{\frac{1}{b}}$ $b \rightarrow \infty$

لگاریتم در پایه e بنام لگاریتم طبیعی ناسیده شده و بصورت $\ln x$ نمایش داده می شود. لگاریتم در پایه 10 را نیز لگاریتم معمولی ناسیده می شود. $(\log x)$

$\ln x = \log_e x$, $\log_a x = \log_{10} x$ (رابطه ۱-۱۰۲)

اگر $10^t = x \Rightarrow \log x = t$. اگر $e^s = x \Rightarrow \ln x = s$ (رابطه ۱-۱۰۳)

از رابطه (۱-۱۰۳) داریم:

$e^{\ln x} = x$, $10^{\log x} = x$ (رابطه ۱-۱۰۴)

از رابطه (۱-۱۰۳) همچنین داریم $\ln e^s = s$. از آنجا که $e^{\ln x} = x = \ln e^x$.

عکس هم مستند e^x بعضاً بصورت $\exp x$ نوشته می شود. چون $e^+ = e$ و $e^0 = 1$, $e^{-\infty} = 0$ ما داریم $\ln e = 1$, $\ln 1 = 0$, $\ln 0 = -\infty$. داریم:

$\ln xy = \ln x + \ln y$
 $\ln(\frac{x}{y}) = \ln x - \ln y$ } (رابطه ۱-۱۰۵)

$\ln x^k = k \ln x$ (رابطه ۱-۱۰۶)

$\ln x = \frac{\log x}{\log e} = 2,3026$ (رابطه ۱-۱۰۷)

مثال: $\log(2,78 \times 10^{-150}) = \log 2,78 + \log 10^{-150} = 0,449 - 150 = -149,551$

فصل ۲ قانون اول ترمودینامیک

۲-۱- مکانیک کلاسیک

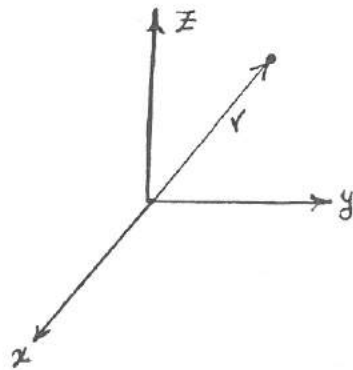
دو مقوله مهم ترمودینامیک کاربرد انرژی هستند. ریشه این دو مقوله در مکانیک کلاسیک است. بنابراین کمی راجع به مکانیک کلاسیک صحبت می‌کنیم. مکانیک کلاسیک نیوتنی در مورد قوانین حرکت ماکرودسکوپی مقرر می‌کند که با سرعتی کمتر از سرعت نور حرکت می‌کند، صحبت می‌کند. سیستم‌های ترمودینامیکی از نوع ماکرودسکوپی و سرعت کم هستند.

۲-۱-۱- قانون دوم نیوتن

رابطه اساسی مکانیک کلاسیک قانون دوم نیوتن است: $F = ma$ (رابطه ۱-۲)

m جرم و F بردار جمع کل نیروهای عمل کننده روی آن است. بردار a بردار جهت و مقدار دارد، اما اسکالر فقط مقدار دارد. برای بیان شتاب از یک دستگاه مختصات x و y و z استفاده می‌شود. فرض کنید r برداری است که از مبدأ مختصات به جسم وصل می‌شود. سرعت (velocity) در هر لحظه از زمان r نسبت به زمان است.

$$v = \frac{dr}{dt} \quad (2-2)$$



شکل (۱-۲)

طول بردار v سرعت (speed) v است. شتاب a تغییرات لحظه‌ای سرعت است. $a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2}$ (۲-۳)

برای سه‌بعدی در نظر داریم:

$$F_x = ma_x, \quad F_y = ma_y, \quad F_z = ma_z \quad (2-4)$$

$$a_x = \frac{d^2x}{dt^2} \quad \therefore \quad F_x = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad F_y = m \frac{d^2y}{dt^2}, \quad F_z = m \frac{d^2z}{dt^2} \quad (2-5)$$

$$W = mg \quad (2-6)$$

وزن W نیروی شتاب ثقل ناشی از زمین است. پس

جرم ثابت می‌ماند لکن وزن تابع شتاب ثقل است.

سیستم MKS ، متر ، ثانیه و کیلوگرم واحد است . واحد نیرو

$$1N = 1kgm/s^2$$

سیستم cgs واحد cm ، ثانیه و گرم است . واحد نیرو در این سیستم dyne (dyn) است .

$$1dyne = 1gcm/s^2 \quad (2-8)$$

$$1N = 10^5 dyne \quad (2-9)$$

۲-۱-۳ - کار (work)

فرض کنید نیروی F روی یک جسم اثر کرده و تغییر مکان dx را حاصل آورد . مقدار کار انجام شده روی

$$dw = F_x dx \quad (2-10)$$

جسم عبارت است از :

$$dw = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad (2-11)$$

برای هر سه جهت در فضا :

برای سادگی فرض کنید که دره فقط در جهت x حرکت دارد . پس دیگر سمت بردار نیست و اسکالر محبت می کنیم .

کار w ناشی از F که تغییر x_1 به x_2 را داده است عبارت است از :

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (2-12)$$

$$w = F(x_2 - x_1) \quad (2-13)$$

واحد کار از نوع نیرو ضربدر طول است . پس این واحد ژول (J) دیا erg میباشد .

$$1J = 1Nm = 1kgm^2/s^2 \quad (2-14)$$

$$1erg = 1dyn cm \quad (2-15)$$

$$1J = 10^7 erg \quad (2-16)$$

توان (Power) P عبارت از نرخ کار یعنی $P = \frac{dw}{dt}$ است در سیستم MKS این واحد وات میباشد .

$$1 watt = 1J/sec$$

۲-۱-۴ - انرژی مکانیکی

حال تا قضیه همی در مکانیک کلاسیک را ثابت می کنیم که همان تسخوری کار - انرژی می باشد . اجازه دهید F کل

نیروی عمل کننده روی ذره باشد . و اجازه دهید ذره از نقطه I با مختصات (x_1, y_1, z_1) به نقطه II با مختصات

(x_2, y_2, z_2) نقل مکان کند . نااستقلال گیری از رابطه ۲-۱۱ کل کار انجام شده را میدهد :

$$w = \int_1^2 F_x dx + \int_1^2 F_y dy + \int_1^2 F_z dz \quad (2-17)$$

بر اساس قانون دوم نیوتن میتوان نوشت :

$$F_x = ma_x = m \left(\frac{dv_x}{dt} \right)$$

$$\left(\frac{dv_x}{dt} \right) = \left(\frac{dv_x}{dx} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) = \left(\frac{dv_x}{dx} \right) v_x$$

همچنین

مابراین $F_x = m v_x \frac{dv_x}{dx}$

و مطابق همین استدلال برای F_y و F_z خواهیم داشت. ما داریم که؟

$W = \int_1^2 m v_x dv_x + \int_1^2 m v_y dv_y + \int_1^2 m v_z dv_z$ (۲-۱۷)

$W = \frac{1}{2} m (v_{x2}^2 + v_{y2}^2 + v_{z2}^2) - \frac{1}{2} m (v_{x1}^2 + v_{y1}^2 + v_{z1}^2)$ (۲-۱۸)

ما انرژی سینتیکی ذره (K) را به اینصورت تعریف می‌کنیم:

$K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ (۲-۱۹)

قسمت راست رابطه (۲-۱۸) انرژی سینتیکی کلاسیکی منهای انرژی سینتیکی اولیه است:

$W = K_2 - K_1 = \Delta K$ (۲-۲۰)

ΔK تغییر انرژی سینتیکی است. در لغت، کار انجام شده روی یک ذره توسط نیروی اعمال شده روی آن

مساری تغییر انرژی سینتیکی ذره است. این همان فرضیه کار-انرژی میباشند (Work-Energy Theo.).

علاوه بر انرژی سینتیکی نوع دیگری از انرژی در مکانیک کلاسیک وجود دارد. فرض کنید که ما یک توپ را به هوا

پنداریم. وقتی توپ بالا می‌رود، بدین معنی که انرژی سینتیکی آن کاسته شده تا به هم برسد. با کاهش انرژی

سینتیکی، انرژی پتانسیل توپ افزایش می‌یابد و برعکس در موقع سقوط توپ انرژی پتانسیل کاسته و انرژی

سینتیکی افزایش می‌یابد. برای بررسی مقداری انرژی پتانسیل استیکوین عمل می‌کنیم. فرض کنید که نیروی تاثیر

گذراننده بر ذره فقط وابسته به موقعیت ذره باشد و نه سرعت آن یا زمان یا هر متغیر دیگری. این چنین نیروی

$F_x(x, y, z), F_y(x, y, z), F_z(x, y, z)$ را به دلیل آنکه خواهیم دید بنام «نیروی کنسرواتیو» (conservative Force) می‌نامیم. مثال نیروی کنسرواتیو نیروی کشش یا نیروی الکتریکی و یا قانون

هوک برای فنر است. برای نیروی کنسرواتیو ما انرژی پتانسیل $V(x, y, z)$ را که تابع x, y, z

میباشد، چنین تعریف می‌کنیم:

$\frac{\partial V}{\partial x} = -F_x, \frac{\partial V}{\partial y} = -F_y, \frac{\partial V}{\partial z} = -F_z$ (۲-۲۱)

از آنجا که مشتق جزئی V تعریف شده است پس خود V دارای تابعی اختیاری است، یعنی ما می‌توانیم سطح صفر انرژی

پتانسیل را هرکجا که بخواهیم در نظر بگیریم. ما از رابطه (۲-۱۷) و (۲-۲۱) خواهیم داشت:

$W = - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial x} dx - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial y} dy - \int_1^2 \frac{\partial V}{\partial z} dz$ (۲-۲۲)

چون طبق رابطه (۱-۳۹):

$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) dz$ (۲-۲۳)

داریم:

$$56 \quad W = - \int_1^2 dV = -(V_2 - V_1) = V_1 - V_2 \quad (2-23)$$

اما طبق رابطه (2-23) خواهیم داشت:

$$W = K_2 - K_1 \quad \therefore \quad K_2 - K_1 = V_1 - V_2$$

$$\underline{با} \quad K_1 + V_1 = K_2 + V_2 \quad (2-24)$$

$$\underline{و با} \quad K + V = cte$$

و نتیجه فقط نیروی کنسرواتیو عمل کند جمع انرژی پتانسیل و سینتیکی ثابت باقی میماند. این اصل برای انرژی مکانیکی است. اگر E کل انرژی مکانیکی سیستم باشد خواهیم داشت:

$$E = K + V \quad (2-25)$$

برای یک سیستم n ذره ای نیز عیناً خواهیم داشت:

$$K = k_1 + k_2 + \dots + k_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2 \quad (2-26)$$

برای انرژی پتانسیل و نتیجه نیروی کنسرواتیو عمل می کند، انرژی پتانسیل V برابر جمع تک تک ذرات نیست بلکه جمع مشارکت اثرات ذرات بر روی هم است. اگر n مشارکت V باشد از می توانیم عمل کرده برین

دقیق داریم:

$$V = \sum_i \sum_{j > i} V_{ij} \quad (2-27)$$

برای سیستم سه جرمه $V = V_{12} + V_{13} + V_{23}$ خواهد بود. اگر نیروی خارجی نیز بر ذره عمل کند آن هم باقی باقی جمع شود.

مثال: زنی آهسته یک وزنه 2 کیلوگرمی را با ارتفاع $2m$ از نقطه اولیه بلند می کند. کار انجام شده توسط وزن وزنه را می سنجید.

نیروی اعمال شده از طرف زن برابر وزن قطعه است طبق رابطه (2-6):

$$mg = 20 \times 9,81 = \underline{294 N}$$

از رابطه (2-13) مقدار کار انجام شده توسط وزن بر قطعه عبارتست از:

$$294 \times 2 = \underline{588 J}$$

وزن کاری مخالف رساری! کار زن انجام میدهد یعنی -588 ژول کار انجام میدهد. کار وزن منفی است چون نیرو در جهت مخالف بکار میگیرد. کل کار صورت گرفته روی قطعه توسط قطعه نیرو همفرست. تئوری کار-انرژی (2-20) میگوید که $W = \Delta K = 0$ که مطابقت دارد! اسکیم قطعه از استراحت شروع و به استراحت ختم شده است.

انرژی پتانسیل یک جسم در میدان نیروی ثقل چیست؟ فرض کنید که محور x بطرف خارج زمین و سبزه محققات ۵۷ روی سطح زمین قرار داشته باشد، پس ما داریم:

$$F_x = -mg$$

$$F_y = F_z = 0$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = mg$$

$$\frac{\partial V}{\partial y} = 0 = \frac{\partial V}{\partial z}$$

رابطه (۲-۲۱) میدهد:

انتگرال گیری رابطه اضربه میدهد:

$$V = mgx + C$$

اگر فاصله ذره از سطح زمین کم باشد که g را ثابت فرض کنیم و انتخاب ثابت بصورتی که صفر باشد خواهیم داشت:

$$V = mgh$$

(۲-۲۸)

h ارتفاع از سطح زمین است.

۲-۲-۲ کار، $P-V$ (P-V work)

کار در ترمودینامیک مشابه مکانیک کلاسیک تعریف می شود. در ترمیکه محبثی از محیط پذیر F قابل اندازه گیری ماکروگرمی

$$dw = F_x dx \quad (\text{رابطه ۱-۲})$$

روی سیستم اعمال کند و باعث حرکت dx شود پس کار انجام شده عبارتست از: (رابطه ۱-۲)

کار انجام شده روی سیستم که در آن F_x مولفه F در جهت جابجایی است. F ممکن است مکانیکی، الکتریکی یا مغناطیسی باشد.

اگر F_x و جابجایی dx در یک جهت باشند $dw > 0$ کار روی سیستم مثبت می باشد. اگر F_x و dx در جهت مخالف هم باشند $dw < 0$ می باشد.

۲-۲-۱ کار برگشت پذیر (P-V reversible)

معقولترین روش انجام کار روی سیستم تغییر هم سیستم است. شکل (۲-۲) را در نظر بگیرید:

سیستم شامل ماده محبوس بین پیستون و دیواره گرمی سیلندر است در دارای فشار P می باشد. اگر فشار خارجی روی پیستون برون

اصططکات نیز P باشد. دو تا نیروی مساوی است در حالت تعادل داریم. اگر فشار خارجی چیزی بیش از P شود و تعادل کمی

هم بخورد این باعث می شود که حرکت dx بطرف داخل ایجا شود و دوباره تعادل برقرار شود.

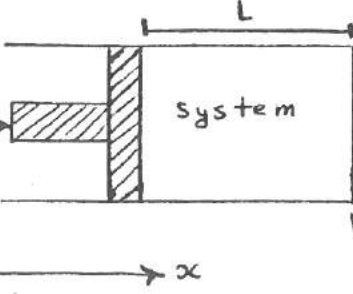
پیستون که چیزی از محیط است نیروی F_x را اعمال کرده است. بر اثر این نیرو محیط

کاری برابر $dw = F_x dx$ روی سیستم انجام میدهد. اجازه دهید F مقدار

نیروی اعمال شده در سیستم روی پیستون باشد. بر اساس قانون سوم نیوتن

(نیروی عمل = نیروی عکس العمل) $F = F_x$ می باشد. طبق تعریف

$P = \frac{F}{A}$ فشار سیستم معیبه $F_x = F = PA$ که A سطح مقطع



شکل (۲-۲)

پیستون است. پس کار روی سیستم وی است (شکل ۲-۲) :

$$dw = PA dx \quad (2-29)$$

سیستم دارای سطح مقطع A و طول $l = b - x$ (موقعیت پیستون و b موقعیت نقطه انتهایی سیلندر است). حجم

$$V = AL = Ab - Ax$$

سیلندر برابر

رابطه (۲-۲۹) می شود :

$$dw_{rev} = -P dV \quad \text{سیستم بسته در برگشت پذیر} \quad (2-30)$$

در تراکم کار انجام شده روی سیستم مثبت و در انبساط کار انجام شده مدی سیستم منفی خواهد بود. اگر کار ضمن همین مرحله

روی سیستم صورت بگیرد کل کار انجام شده روی سیستم مجموع کارهاست و :

$$W_{rev} = - \int_1^2 P dV \quad \text{سیستم بسته - برگشت پذیر} \quad (2-31)$$

۱ و ۲ نقطه شروع و خاتمه حالت سیستم است.

یک فرآیند برگشت پذیر سیستمی است که در آن همیشه جنبی نزدیک به حالت تعادل هستیم و همواره امکان برگشت سیستم

و محیط به حالت اولیه وجود دارد که مسلماً چنین سیستمی یک سیستم ایده آل است.

کار انجام شده ناشی از تغییر هم را به کار $P-V$ نامگذاری می کنیم.

۲-۲-۲ - انتگرال خطی

انتگرال $\int_1^2 P dV$ در (۲-۳۱) یک انتگرال معمولی نیست. برای سیستم با ترکیب ثابت و بسته و سیستم

تابع درجه حرارت و حجم است: $P = P(T, V)$ برای ما سه W_{rev} با ایستای منفی انتگرال زیر را حساب کنیم که:

$$\int_1^2 P(T, V) dV \quad (2-32)$$

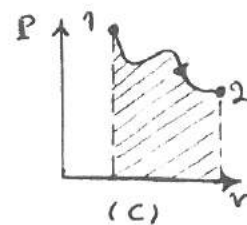
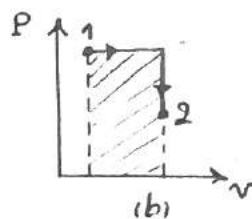
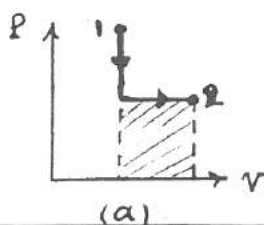
$P(T, V)$ تابع T و V می باشد. در انتگرالهای معمولی عاقل انتگرال گیری شونده تابع T متغیر است در حالی که در

$$\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nR \int_1^2 \left(\frac{T}{V} \right) dV \quad \text{اینجا تابع } T \text{ متغیر است. برای مثال } P = \frac{nRT}{V} \text{ و لذا:}$$

بایستی ببینیم که T و V چگونه با یکدیگر تغییر می کنند.

انتگرال (۲-۳۲) را انتگرال خطی می نامیم. این انتگرال مجموع تغییرات جزئی می باشد. سیستم از ۱ به ۲ برود. این مجموع

همان سطح زیر منحنی $P-V$ می باشد. شکل (۲-۳) سه حالت ممکن را نشان میدهد.



شکل
(۲-۳)

در پروسه a ما اول حجم را ثابت گرفته و بعد در b و c را ثابت می گیریم. برای هر مرحله $\int_1^2 p dv$ سطح زیر منحنی است.

مثال: کار w_{rev} را بر فرآیند a در شکل بالا را بیابید اگر $P_1 = 3 \text{ atm}$ و $V_1 = 5 \dots \text{ cm}^3$ و $P_2 = 1 \text{ atm}$ و $V_2 = 2 \dots \text{ cm}^3$ باشد، همچنین w_{rev} را برای برگشت فرآیند a را بیابید.

$$w_{rev} = - \int_1^2 p dv \quad \text{ما داریم که:}$$

که این مساحتی سطح زیر منحنی است در شکل a این سطح مستطین است و برابر $(V_2 - V_1) P_1$ یعنی:

$$(V_2 - V_1) P_1 = (2 \dots - 5 \dots) 3 = 15 \dots \text{ cm}^3 \text{ atm}$$

$$w_{rev} = -15 \dots \text{ cm}^3 \text{ atm} \quad \text{یعنی:}$$

برای تبدیل این واحد به یک واحد معقول در ترمودینامیک از R استفاده می کنیم:

$$w_{rev} = -15 \dots \text{ cm}^3 \text{ atm} \times \frac{8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}}{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mole}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -152 \text{ J}$$

این فرآیند نشان می دهد که کار در فرآیند a در قسمت دوم کار صورت می گیرد. یعنی:

$$w_{rev} = - \int_1^2 p dv = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dv = - P_1 \int_{V_1}^{V_2} dv = - P_1 (V_2 - V_1) = -1 \times 15 \dots = 15 \dots = -152 \text{ J}$$

$$\text{مثلاً برای فرآیند b ما داریم که: } w = -45 \dots \text{ cm}^3 \text{ atm} = -452 \text{ J} \quad \text{(مسئله ۲-۵)}$$

فرآیند a در b اینطوری هستند و لذا جوابها با هم منطبق است. برای برگشت فرآیند a در قسمت اول P ثابت دلتا

$$w = - \int_{2 \dots}^{5 \dots} 1 \text{ atm} dv = -1 \times (5 \dots - 2 \dots) = 152 \text{ J} \quad \text{در این قسمت}$$

$$P-V \quad 2-2-3 \quad \text{کار برگشت ناپذیر}$$

کار برگشت ناپذیر w بعضی اوقات توسط ترمودینامیک قابل محاسب نیست. برای مثال اگر فشار خارجی روی

پستون ناگهان کاهش یابد در آن زمان داخلی زیادتر از بیرون میشود و تولید حالت اغتشاش در سیستم می کند.

چنین حالتی نمی توانیم تعریف ترمودینامیکی از سیستم کنیم.

$$P_{surf} \quad dw_{irrev} = -P_{surf} dv \quad \text{ما داریم} \quad dw = F_x dx \quad \text{برای حالت برگشت ناپذیر:}$$

فشار اعمال شده سیستم روی قسمت داخلی سطح پستون است. چون ما نمیتوانیم از ترمودینامیک برای یافتن P_{surf}

در حالت اغتشاش استفاده کنیم.

قانون بقای انرژی می تواند برای نشان دادن در حالت پستون بدون اصطکاک بکار رود. (مسئله ۲-۱۸)

$$dw_{irrev} = -P_{ext} dv - dk_{pist} \quad (2-32)$$

P_{ext} فشار خارجی روی سطح، نیروی پیستون و dK_{pist} تغییرات محدود در انرژی سینتیکی پیستون است ۶۰

فرم انتگرالی (۲-۳۳) لغورت $W_{irrev} = - \int_1^2 P_{ext} dV - \Delta K_{pist}$ می باشد.

اگر مدت کافی طولانی صبر کنیم براثر اصطکاک و ایجاد حرارت گاز دوباره به حالت استراحت خود بر میگردد و ما

خواهیم داشت: $\Delta K_{pist} = 0 - 0 = 0$

در این صورت خواهیم داشت: $W_{irrev} = - \int_1^2 P_{ext} dV$ در صورتیکه بخش از انرژی جنبشی به انرژی دیگری تبدیل نشود می توان کار را صاف به نمود.

۲-۳ - حرارت (Heat)

وقتی دو جسم با درجات حرارت مختلف در کنار یکدیگر قرار گیرند که در بین آن دو دمای حرارت باشد تدریجاً از جسم گرم به جسم سرد، حرارت جاری شده تا نهایتاً به تعادل گرمائی در درجه حرارت مابین دو جسم برسد. فرض کنید که جسم ۱ دارای جرمهای m_1 و m_2 داشته باشد در درجه حرارت اولیه T_1 و T_2 ($T_2 > T_1$)، اگر T_f درجه حرارت نهایی تعادل است. اگر فرض کنیم دو جسم از مادی همگن ساخته شده باشند و هیچ تغییر فازی یا واکنش شیمیائی رخ ندهد این رابطه برقرار خواهد بود:

$$m_2 c_2 (T_f - T_2) = m_1 c_1 (T_f - T_1) = q \quad (2-24)$$

c_1 و c_2 توانایی هستند که وابسته به ترکیب اجسام ۱ و ۲ دارند. ما c_1 را ظرفیت حرارتی (specific heat capacity) یا گرمای ویژه و c_2 را ظرفیت حرارتی (specific heat) جسم ۱ می نامیم. q را مقدار

گرمای جاری شده از ۲ به ۱ می نامیم که مساویست با $m_2 c_2 (T_f - T_2)$ ، کالری واحد گرمی است که عبارت از مقدار گرمای لازم برای بالا بردن درجه حرارت آب از 14.5 به $15.5^\circ C$ در فشار یک اتمسفر. بر حسب

تعریف $C_{H_2O} = 1 \text{ cal/g}^\circ C$ در 1 atm و $15^\circ C$.

با بکارگیری آب بعنوان ماده ۱ می توان ظرفیت حرارتی اجسام دیگر را از جدول (۲-۲۴) دریافت. در واقع رابطه

(۲-۲۴) همواره صحت ندارد، چون C تابع T و P است. برای تغییر جزئی حرارت در فشار ثابت داریم:

$$dq_p = m c_p dT \quad (2-25)$$

کل حرارت جاری شده از رابطه زیر بدست می آید.

$$q_p = m \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad (2-26)$$

معمولاً در رابطه C_p را با P و T می گویند چون P را ثابت می گویند و T را متغیر می گویند. مقدار $m c_p$ را «گرمای ویژه در فشار ثابت»

$$C_p = m c_p$$

می‌تایم در C_p نشان بدهیم.

از رابطه (۲-۲۵) داریم:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad (2-26)$$

رابطه (۲-۲۴) بصورت زیری اشکون قابل نمایش است.

$$m_p \int_{T_p}^{T_r} c_{p_r}(T) dT = m_i \int_{T_i}^{T_f} c_{p_i}(T) dT = q_p \quad (2-28)$$

اگر دما سنجی C_p و C_p با T قابل نظر کردن، شد رابطه (۲-۲۸) همان (۲-۳۴) خواهد شد. گویا ما نیز مثل کار برگشت پذیر و برگشت ناپذیر دارد. برای تعداد گرمای بصورت می‌توانیم که چیک گرمای برگشت پذیر است و برای افتد معنی گرمای بصورت برگشت ناپذیر خواهد بود. حتماً لازم نیست دو جسم تاس فیزیکی داشته باشد بلکه گرمای بصورت تشعشع نیز منتقل میشود. تشعشع یعنی انتقال حرارت توسط موج الکترومغناطیس و جذب آن توسط ماده دیگر. یک دیوار آدیاباتی که آن اسکله از انتقال تشعشع نیز جلوگیری نکند.

۲-۴ - قانون اول ترمودینامیک (The first law of thermodynamics)

وقتی جسمی از حرکت بازمی‌آید چه اتفاقی برای حرکت آن و انرژی حرکتی آن می‌افتد؟ و آن چه میشود؟ انرژی

از صورتی به صورت دیگری تبدیل می‌شود. انرژی ماکروسکوپی حرکتی می‌تواند به انرژی میکروسکوپی (گرمای) بین مولکولها تبدیل

شود. بنابراین ما تعریف می‌کنیم E_{int} انرژی داخلی (Internal energy) که جسم را علاوه بر انرژی

ماکروسکوپی حرکتی K و انرژی پتانسیل V که در قسمت قبل بحث آن رفت. انرژی داخلی سیستم شامل انرژی حرکت

انتقالی مولکولها (molecular translational)، انرژی حرارتی (rotational)، انرژی لرزشی

(vibrational) و انرژی الکترونیکی (electronic)، انرژی جرم آدیابسی $m_{rest} c^2$ الکترونها و

حسده و انرژی پتانسیل و انرژی بین مولکولها و یابسته که بعداً راجع آن بحث می‌شود در موضوع مقوله ما نیست. پس

$$E_{tot} = K + V + E_{int} \quad \text{انرژی کل یک جسم:}$$

K و V : انرژی جنبشی ماکروسکوپی و انرژی پتانسیل و E_{int} : انرژی داخلی است.

چون ترمودینامیک علمی ماکروسکوپی است ما به ماهیت E_{int} کاری نداریم و فقط فیزیکی که برای ما مهم است تغییرات

و اندازه گیری تغییرات آن است. این مطلب قانون اول ترمودینامیک را بوجود می‌آورد. U انرژی داخلی و

$$E = K + V + U \quad \text{کل انرژی را نشان میدهد:}$$

$$E = K + V + U \quad (2-39)$$

در بسیاری از استفاده های ترمودینامیکی سیستم در حالت استراحت بودن و میدان خارجی وجود ندارد و لذا $K = 0$ و V صفر خواهند بود و کل انرژی و انرژی داخلی مادی خواهند شد.

توضیح انرژی داخلی :

ماداش فعلی از ساختمان ملکولی اشیا ، ما جریان گرما بین دو جسم راناشی از انتقال انرژی داخلی بین آنان میدیم در قرن ۱۸ و ۱۹ معتقد به تئوری کالری بودند یعنی انتقال ماده حرارتی از یک جسم گرم به سرد که اکنون این تئوری های خود را به تعبیر با ΔE داده است . سلفه تئوری کالریک یعنی جریان ماده ای گرما در حالتیکه حالا به سلفه انرژی داخلی معتقدیم انرژی داخلی یک سیستم بصورت های مختلف تغییر میکند . انرژی داخلی یک خاصیت حرسی است و مقدار ماده در سیستم بستگی دارد . انرژی داخلی ΔE گرم آب در T و P داده شده ΔE برابر انرژی داخلی یک گرم آب در همان T و P است . ماسعولاً با سیستم بسته سرد کار داریم و لذا کار در مقدار ماده ثابت صورت میگیرد . علاوه بر ماده های توانیم با انجام کار روی سیستم یا حرارت دادن آن انرژی داخلی سیستم را تغییر دهیم .

قانون اول ترمودینامیک دگرگونه ای است که یک تابع حالت حرسی E (انرژی کل سیستم) وجود دارد که برای سیستم بسته رابطه زیر برقرار است : (۲-۴۰)

$$\Delta E = q + w$$

سیستم بسته

ΔE تغییر انرژی سیستم ، q مقدار انرژی افزوده شده به سیستم و w مقدار کار انجام شده روی سیستم در طول فرآیند است . تغییر انرژی ΔE سیستم مادی تغییر انرژی روی محیط $\Delta E - \Delta E$ است . بنابراین مقدار کل تغییر انرژی محیط و سیستم مادی صفر است

$$\Delta E_{sys} + \Delta E_{surr} = 0$$

ماستوانیم خود را محدود به سیستم در حال استراحت در عینیت میدان خارجی کنیم که در این صورت $K = 0 = V$ دار (۲-۴۱) خواهیم داشت $E = U$ معادله (۲-۴۰) میشود :

$$\Delta U = q + w$$

در حال سیستم بسته - استراحت - بدون میدان (آسیبی)

(۲-۴۱)

ΔU تغییر انرژی داخلی سیستم است . U یک تابع حالت حرسی است . وقتی مادی بر سیستم ΔU_{sys} منتقل است . همواره وقتی همگت از توابع حالت است برای سیستم است مگر آنکه همگت شده باشد . اری ط علامت : وقتی حرارت از طرف محیط به سیستم جاری میشود q مثبت ($q > 0$) . وقتی سیستم روی محیط انرژی بدهد تغییر انرژی کل صفر است ($q < 0$) است . و وقتی کار از طرف محیط روی سیستم عمل کنند $w = +$ و وقتی که سیستم کار روی محیط انجام بدهد $w = -$ منفی خواهد بود . q مثبت و w مثبت هر یک انرژی داخلی را افزایش میدهد . برای یک تغییر بی نهایت کوچک :

$$dU = dq + dw$$

سیستم بسته

(۲-۴۲)

انرژی داخلی U همانند P ، V ، T تابع حالت سیستم است . برای هر فرآیند ΔU بسته به فقط حالت اولیه و نهایی سیستم

است و به سیر حرکت از ابتدای به انتهای دستگیری نوزاد. لذا:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_{final} - U_{initial} \quad (۲-۴۳)$$

علاقت Δ هوارن سنی است و انتهای استوار.

اگر در سنی حالت نهایی مثل حالت ابتدایی باشد یعنی $U_2 = U_1$ در این صورت به چنین سنی فرآیند سیکلی (cyclic proc)

$$\Delta U = 0 \quad ; \quad \text{میکوینیم که در آن}$$

مخلاف U ، مقدار q و w تابع حالت نیستند. با دادن حالت اولیه و نهایی سیستم ما قادر به یافتن q و w نیستیم.

حالت q و کار w تابع مسیری است که طی آن از حالت ۱ به حالت ۲ می رویم.

برای مثال فرض کنید که ۱ مول آب در ۲۵°C و 1 atm فشار داریم در دمای حرارت را به ۳۰°C می رسانیم در حالی که

فشار سیستم 1 atm باشد. تعیین کنید که q چه مقدار است؟

جواب اینکه ما نمیتوانیم q را تعیین کنیم چون فرآیند مشخص نیست. ما می توانیم اگر بخواهیم بگوییم که T را در 1 atm

$$q = mc_p dt = 18 \times 1 \times 5 = 90 \text{ cal} \quad \text{افزایش داده ایم که در این صورت}$$

خواهد بود. اما در عوض ما می دانیم که با هتگی با انجام کار روی سیستم در دمای حرارت را افزایش می دهیم تا به ۳۰°C برسیم

که در این صورت $q = 0$ خواهد بود. می توانیم که آب را تا در دمای حرارتی بین ۲۵ و ۳۰ بریم و پس با هم زدن آنرا

به ۳۰°C برسیم. در این صورت $90 \text{ cal} < q < 0$ خواهد بود. برای حرکت از سیستم w نیز متفاوت است. اما صرف نظر

از اینکه چگونه ما آب را در 1 atm به ۳۰°C برسانیم ΔU هواره ثابت است. چون فقط به ابتدای و انتهای کار بستگی دارد.

مثال: مقدار ΔU تغییرات حالت را وقتی که ۱ مول آب از ۲۵°C به ۳۰°C در 1 atm تغییر می کند را بدست آورید.

چون ΔU تابع حالت است هر مسیری می توان انتخاب کرد مثلاً در 1 atm میتوان آنرا یافت که مسیری $q = 90 \text{ cal}$

خواهد بود. در طول عمل حرارت دادن آب کمی منبسط شده و کار روی محیط انجام می دهند در P ثابت ما خواهیم داشت

$$w = w_{rev} = - \int_1^2 p dv = -P \int_1^2 dv = -P(v_2 - v_1) \quad \text{که با استفاده از (۲-۳۱):}$$

تغییرات حجم عبارتست از: $\Delta v = v_2 - v_1 = \frac{m}{p_2} - \frac{m}{p_1}$ که p_1 و p_2 را نسبت به نیروی اولیه و انتهای

$$\text{آب است و } m = 18 \text{ gr} \text{ از هند بزرگ می توان } p_1 = 79970 \text{ g/cm}^2 \text{ و } p_2 = 79986 \text{ g/cm}^2 \text{ یافت. در این صورت}$$

$$\Delta v = 7.25 \text{ cm}^3$$

$$w = -7.25 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -7.25 \text{ cm}^3 \text{ atm} \times \frac{101325}{101325} = -735 \text{ cal} \quad \text{و لذا:}$$

در چنین حالتی w در مقابل q قابل صرف نظر کردن است. و $\Delta U = q + w = 90 \text{ cal}$ خواهد بود. چون تغییرات

حجم مایعات و جامدات کم هستند فقط کار $P-v$ برای گازهاست که قابل در نظر گرفتن است.

مستوان مفاهیم کار و حرارت را اینگونه تعریف می‌کند که:

حرارت انتقال انرژی بین سیستم دمکرات است، بخاطر اختلاف درجه حرارت. کار انتقال انرژی بین سیستم و اطراف است بخاطر عمل ماکروسکوپی نیرو که منجر به تغییر مکان می‌گردد. حرارت انتقال انرژی در سطح ملکولی و کار در سطح ماکروسکوپی است. سایرین هر دو می‌توانند در اسکالونی یکسان داشته باشند:

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} \quad (2-44)$$

۵-۲ - طبیعت ملکولی انرژی داخلی (The molecular nature of internal ene.)

گرم بررسی طبیعت ملکولی انرژی داخلی خارج از حیطه عمل ترمودینامیک (درسی ماکروسکوپی) است لکن بحث آن می‌تواند راهگشای مطلب درک بهتر آن باشد.

بکیه گاز را در نظر بگیرید که ملکولهای آن حرکت فضائی دارند و در این راستا تک حرکت انتقالی و لذا تک انرژی سینتیکی حرکتی (translational kinetic energy) دارند برابر با $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ که m جرم ملکول و \bar{v} سرعت حرکت آن است از طریق مکانیک آماری میتوان ثابت نمود که کل انرژی سینتیکی انتقالی یک مول گاز \bar{U}_{tr} برابر با $\frac{3}{2} RT$ می‌گردد از لحاظ معنی translation (انتقال) عبارتست از حرکت کام اجزای جسم در یک جهت و به یک مقدار معین تغییر مکان. اگر کار مکانیکی نباشد غیر از انرژی انتقالی انرژی لرزشی (Vibrational energy) و انرژی چرخشی (rotational energy) نیز خواهد داشت.

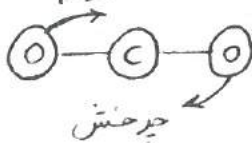
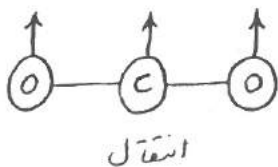
چرخش rotation عبارتست از حرکت که در آن جهت جسم در فضا تغییر کند اما فاصله بین ذرات اجزای آن ثابت بماند و مرکز جرم ملکول نیز تغییر نکند (مخلاف انرژی انتقالی). ما استفاده از مکانیک آماری می‌توان نشان داد که بجز در درجه حرارت پائین انرژی چرخشی ملکولی \bar{U}_{rot} برای یک مول گاز برابر RT برای ملکولهای خطی و

$$\bar{U}_{rot, lin} = RT \quad \text{برای ملکولهای غیر خطی بسیار کم است}$$

$$\bar{U}_{rot, nonlin} = \frac{3}{2} RT$$

انرژی دیگر موجود انرژی لرزشی است. لرزش (vibration) ویسی است که نسبت به حالت تعادلی خویش

حرکتی رفت و برگشتی دارد. نحوه تکلیف انرژی ملکول CO_2 را می‌بینیم:



شکل (۴-۲)

مملول حالات مختلفی را از لحاظ لرزش مجزای گیرد. مکانیک کوانتومی نشان میدهد که می توانیم انرژی لرزشی مفروضت (CO, HF, N₂, H₂) بلکه مقدار معینی است که به آن انرژی لرزشی در نقطه صفر میگویند. برای بیشتر گازهای در دمای سنگ (CO, HF, N₂, H₂) در درجات حرارت پایین متوسط (تا چند صد کلوین) انرژی لرزشی مملولی تقریباً نزدیک انرژی نقطه صفر باقی می ماند و تقریباً T افزایش می یابد. برای دمای کمی سنگین مثل I₂ و هیدروژن، انرژی نزدیک در هر حرارت اتاق نسبت به نقطه صفر صفر چشمگیر است. کل ارتباط بین \bar{v}_{vib} و انرژی داخلی گاز بسیار پیچیده است.

از مکانیک کوانتومی می توان دریافت که با افزایش انرژی مملول داریم و مثل T بالا میرود تعداد مملولها در هر انرژی energy level بالاتر بیشتر میشود و با تقسیم انرژی داخلی و انرژی افزوده می شود.

غیر از انرژی ها مملول دارای انرژی الکترونیکی نیز هست (electronic energy) (ϵ_{el}) این انرژی عبارتست از:

$$\epsilon_{el} = \epsilon_{eq} - \epsilon_{\infty}$$

ϵ_{eq} انرژی مملول در حالت استراحت (بدون حرکت کمی انتقالی، چرخشی و لرزشی) است در موقعیکه مملول در تعادل از لحاظ طول ماند در او به ماند قرار دارد. ϵ_{∞} انرژی است برای وقتیکه تمام هسته های الکترون کنار استراحت هستند در موقعیکه از یکدیگر بی نهایت دور هستند و این طوری است که واکنش الکترونیکی بین تمام ذرات شارژ جذب می شود.

از روی قانون نسبت میشود همچو رابطه. برای مملولهای با شتاب ϵ_{eq} کمتر از ϵ_{∞} است. انرژی الکترونیکی با حرکت مملولها به توان انرژی بالا تر تغییر می کند. تقریباً برای همه مملولهای معمولی فاصله زیادی بین می توانیم انرژی الکترونیکی و مکانیکیم آن وجود دارد بدین معنی که برای درجات زیر $h \approx k$ تقریباً کای آن مملولها در می توانیم انرژی الکترونیکی قرار دارند و مشارکت ϵ_{eq} در انرژی داخلی بر اثر افزایش T ثابت می ماند شرط آنکه واکنش شیمیایی هیچ ندهد. با انجام واکنش شیمیایی ϵ_{eq} تغییر می کند و بعنوان اولین امکان تغییر انرژی داخلی بواسطه تغییر ϵ_{eq} میسر می شود گرچه دیگر انرژی ها نیز تغییر می کنند.

علاوه بر این انتقال انرژی، انرژی دیگری که ناشی از جذب و دفع مملولهای گاز نیز وجود دارد که تمام نیروی بین مملولی (inter molecular forces) نامیده می شود. نیروی بین مملولی همان چیزی است که باعث تماس شدن گاز می شود. نیروی بین مملولی بستگی به اثر جفتی مملول با مملول دیگر دارد لیکن برای سادگی بعضی اوقات مربوط این نیرو در حالت کمی مختلف هستی را اگر همه دما متناسب با ϵ_{eq} فاصله بین مرکز دو مملول با یکدیگر می شود. وقتیکه فاصله بین دو مملول بین 2.5×10^{-10} تا 3×10^{-10} متر قرار مملولی می شود این نیرو تقریباً ناچیزی می شود به همین دلیل مقدار این نیرو برای گاز در 1 atm و 25°C بسیار ناچیز است و مشارکت کمی در مقدار انرژی داخلی گاز را ایجاد می کند. این

اثر و دقت که $P = 1 \text{ atm}$ شود بسیار مستقر خواهد بود.

اگر $\bar{U}_{intermole}$ مقدار انرژی بین مولکولی باشد و شدت آن برای حالت 1 atm و 25°C برابر $-1 \text{ to } -10 \text{ cal/mole}$ است. عدالت منفی برای آن است که انرژی بین مولکولی انرژی داخلی را کاهش میدهد. برای همین شرایط

در مایعات و جامدات که مولکولها خیلی نزدیک بهم هستند اثر این انرژی در انرژی داخلی زیاد است. پس در حالت کلی برای گاز و مایع:

$$\bar{U} = \bar{U}_{tr} + \bar{U}_{rot} + \bar{U}_{vib} + \bar{U}_{el} + \bar{U}_{intermole} + \bar{U}_{rest}$$

\bar{U}_{rest} انرژی مولاری جرم اتمی است. molar mass - rest energies طیف f و اکثر دماهاست و ثابت است.

اگر دانش شیمیائی نداشته باشیم \bar{U}_{el} نیز ثابت می ماند. $\bar{U}_{intermole}$ تابع T و P است. و \bar{U}_{tr} و \bar{U}_{rot} و \bar{U}_{vib} تابع T هستند.

برای گاز ایده آل $\bar{U}_{intermole} = 0$ و $\bar{U}_{tr} = \frac{3}{2} RT$ و $\bar{U}_{rot-nonlin} = \frac{3}{2} RT$ و $\bar{U}_{rot-lin} = RT$ است.

$$\bar{U} = \frac{f}{2} RT + \frac{f}{2} RT (\frac{1}{2} RT) + \bar{U}_{vib}(T) + cte \quad (2-45) \quad \text{برای گاز ایده آل}$$

برای گاز تک اتمی مثل (Ar, Ne, He) $\bar{U}_{rot} = 0 = \bar{U}_{vib}$ پس:

$$\bar{U} = \frac{f}{2} RT + cte \quad \text{گاز ایده آل تک اتمی} \quad (2-46)$$

بعداً خواهیم دید که $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$ پس می توان نتیجه گرفت که برای گاز ایده آل تک اتمی:

$$\bar{C}_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v \Rightarrow \bar{C}_v = \frac{3}{2} R, \quad \bar{C}_p = \frac{5}{2} R \quad (2-47)$$

برای دقت که T زیاد باشد.

2-6-2 - انتالی Enthalpy

انتالی (H) یک سیستم اسکالار تعریف می شود:

$$H = U + PV \quad (2-48)$$

از آنجا که U و P و V توابع حالت هستند، H نیز تابع حالت خواهد بود. دقت کنید که از $dw_{rev} = -pdv$ حاصل ضرب P در V دمای انبساط کار در سیستم انرژی را دارد. ما بر این معقول است که U و PV را با یکدیگر جمع کنیم. طبیعتاً H واحد انرژی را خواهد داشت.

البته این مصحح و معقول است که ما این توابع هر مجموعه ای از توابع حالت را در کنار یکدیگر جمع کنیم و تابع حالت جدیدی

تعریف کنیم مثلاً $\frac{3U - \Delta PV}{T}$ که تابع حالت است. نام « انترپی » $enwhoopee$ انگیزه دادن T

که نام خاص به تابع $U + PV$ این است که در ترمودینامیک اصطلاح U, P, V ها که کاربرد دارد. برای مثال

در فن کفید q_p مقدار انرژی جذب شده در فرآیند ثابت است در سیستم بسته باشد. قانون اول میگوید: $\Delta U = q + w$

رسیده به: $U_2 - U_1 = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} P dV = q_p - P \int_{V_1}^{V_2} dV = q_p - P(V_2 - V_1)$

$q_p = U_2 + P V_2 - U_1 - P V_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = H_2 - H_1$

(۲-۴۹) $\Delta H = q_p$. فقط کار $P \cdot V$. تحت سبب - فشار ثابت

$P_1 - P_2 = P$ است. در حصول رابطه (۲-۴۹) ما فقط کار تغییر حجم سیستم را در نظر می گیریم. بنابراین رابطه (۲-۴۹)

فقط وقتی همگونی شوق دیگری از کار نباشد صحت ندارد. رابطه $\int P dV$ برای برگشت پذیر است. سیستم فشار

ثابت نیز از دیدگاه مکانیکی یک فرآیند برگشت پذیر است و اگر نیروی مکانیکی غیر تعادلی روی سیستم عمل کند فرآیند

ثابت نمی ماند. رابطه (۲-۴۹) میگوید که برای یک سیستم بسته که فقط قادر به انجام کار PV است. مقدار حرارت q_p

جذب شود در فرآیند فشار ثابت برابر مقدار تغییر انتالپی سیستم است.

برای هرگونه تغییر حالت، تغییر انتالپی برابر است با

(۲-۵۰) $\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2 V_2 - (U_1 + P_1 V_1) = \Delta U + \Delta(PV)$

که در آن $P_2 = P_1 = P$ برای سیستم فشار ثابت. $\Delta(PV) = (PV)_2 - (PV)_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1$

و $\Delta(PV) = P V_2 - P V_1 = P \Delta V$ بنابراین

(۲-۵۱) $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ (فشار ثابت)

اشتباهی که عموماً در استواریان ترکیب آن می شود اینست که $\Delta(PV)$ را ماری $P \Delta V + V \Delta P$ می گیرند

ما داریم: $\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = \frac{(P_1 + \Delta P)(V_1 + \Delta V)}{P_2} - P_1 V_1 = P_1 \Delta V + V_1 \Delta P + \Delta P \Delta V$

نماتر نرم $\Delta P \Delta V$ ، $\Delta(PV) \neq P \Delta V + V \Delta P$. برای تغییرات خیلی کم در جزئی داریم:

$d(PV) = P dV + V dP$

زیرا که می دانیم $d(UV) = U dV + V dU$ اما برای تغییرات کم در این رابطه صحت دارد زیرا حاصل ضرب

$\Delta V \Delta P$ قابل لغو کردن نیست.

چون U و V همی هستند، H نیز همی است. انتالپی مولاری که ما در حالت تعادل در بر خواهد بود:

$\bar{H} = \frac{H}{n} = \left(\frac{U + PV}{n} \right) = \bar{U} + P\bar{V}$

حال یک سیستم با حجم ثابت را در نظر بگیرید. در یک سیستم بسته که فقط کار PV انجام میدهد و وقتی که $dV=0$ است ^{۶۸}

یعنی $dW = -PdV = 0$ پس $w = 0$ و طبق قانون اول $\Delta U = q + w$ و

(۲-۵۲) $\Delta U = q_v$ سیستم بسته، کار $P-V$ ، حجم ثابت

q_v انرژی جذب شده در حجم ثابت است. از معادله (۲-۴۹) و (۲-۵۲) سیستم مستوی که H در سیستم ثابت کاری

مشابه آنکه که U برای سیستم حجم ثابت انجام میدهد را صورت میدهد. از رابطه (۲-۵۰) ما داریم که $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$.

برای آنکه جامدات و مایعات تغییرات حجم ناچیزی دارند تقریباً برای تمام فرآیندهای فقط دارای فاز جامد یا مایع در فشار

نسبتاً کم، جزء $\Delta(PV)$ ناچیز خواهد بود و در مقابل ΔU قابل نظر کردن است. برای نازکی تبدیل شده در

فشار کمی کم، تغییرات انتالپی هندرتاً مساوی تغییرات انرژی داخلی است یعنی: $\Delta H \approx \Delta U$.

۲-۷ - ظرفیت های حرارتی (Heat capacities)

ظرفیت حرارتی heat capacity یک سیستم بسته و برای یک فرآیند تغییرات فشار العاده کوچک pr آنکه

تعریف می شود: (۲-۵۳) $C_{pr} = \frac{dq_{pr}}{dT}$

که در آن dq_{pr} و dT ترتیب حرارت افزوده شده و تغییر درجه حرارت در سیستم می باشد. اندیس موجود در گذار C_{pr} نشان

دهنده وابستگی ظرفیت حرارتی به ما ضعیف فرآیند است. برای مثال برای فرآیند ثابت ما ظرفیت حرارتی در فشار

ثابت را داریم C_p : (۲-۵۴) $C_p = \frac{dq_p}{dT}$

و برای ظرفیت حرارتی در حجم ثابت C_v :

(۲-۵۵) $C_v = \frac{dq_v}{dT}$

روابط (۲-۵۳) تا (۲-۵۵) برای سیستم های برگشت پذیر صادق است. برای سیستم برگشت پذیر در طول عمل حرارت

گیری سیستم ممکن است در این گرا دیان درجه حرارت شود و لذا نمیتوان یک تغییر واحد درجه حرارت را برای سیستم فرض کرد.

اگر T سکس باشد، تغییرات خیلی جزئی در dT نیز تعریف شده تا بی معنی باشد.

رابطه (۲-۴۹) و (۲-۵۲) برای تغییرات فوق العاده کم است که نشان میدهد که $dq_p = dH$ برای فشار

ثابت و $dq_v = dU$ در حجم ثابت می باشد. پس روابط (۲-۵۴) و (۲-۵۵) را می توان به این صورت نوشت:

(۲-۵۶) $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ، $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ سیستم بسته، حالت تعادل

فقط کار $P-V$.

C_p و C_v نرخ تغییرات (rates) H و U با درجه حرارت هستند.

C_p تابعی از T و P است و بنابراین تابع حالت است و C_v نیز همین ترتیب که تابع U و T باشد.
 ظرفیت حرارتی مولاری یک ماده خالص بصورت $C_p = \frac{C_p}{n}$ و $C_v = \frac{C_v}{n}$ میباشد. در شکل ۲-۴ برای

از ظرفیت های حرارتی C_p ماده $\frac{5}{2}R$ رسم شده است. C_p و C_v هر دو باستی اعداد مثبتی باشند (ای توان آنرا آزمون-دینامیکی ثابت کرد در فصل 4 sec 4). (2-57)

$C_p, C_v > 0$

ارتباط بین C_p و C_v چگونه است؟

ما داریم:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right]_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2-58)$$

انتظار داریم که $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ و $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ با یکدیگر ارتباط داشته باشند. در انرژی داخلی تابعی از T و V در نظر گرفته شده است یعنی $U = U(T, V)$. در فرآیند کلی این رابطه بصورت زیر است:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2-59)$$

رابطه (2-59) برای تعریف جنسی حرارتی است اما از آنجا که ما می خواهیم ارتباط $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ را با $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ بسازیم، سیستم ما در T ثابت فرض می کنیم یعنی (2-59) خواهد داد.

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

تقسیم طرفین بر dT_P میدهد:

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

تغییرات حرارتی $\frac{dU_P}{dT_P}$ همان $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ است:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2-60)$$

با جایگزینی (2-60) در (2-58) خواهیم داشت:

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

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2-61)$$

۷۰ انرژی یک گاز برابر انرژی سینتیکی ملکولهای آن است و قسماً مافقط انرژی انتقالی برای آن در نظر

$$E = \frac{3}{2} RT$$

بگیریم یعنی دمای صورت:

$$R = 1,987 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$$

$$\therefore T = \frac{2}{3R} E \quad , \quad T \approx \frac{1}{3} E$$

کل انرژی ملکولها در یک مول گاز ایده آل تقریباً برابر $3T$ است.

برای ظرفیت حرارت مولاری در حجم ثابت (C_v) فرض کنیم که داشته باشیم:

$$E = \frac{3}{2} RT \quad (2-62)$$

اجازه دهید دما در حرارت لازم برای افزایش درجه حرارت در گاز برابر 1°K فراهم شود. یعنی درجه حرارت برابر

$(T+1)$ می شود د انرژی سیستم بمیزان ΔE افزودن درجه $E + \Delta E$ میرسد.

$$(E + \Delta E) = \frac{3}{2} R(T+1) \quad (2-63)$$

از تفاضل در رابطه اولی برت می آوریم که:

$$\Delta E = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ cal} \quad (2-64)$$

پس چون طبق تعریف C_v برای افزایش 1°C دمای گاز است پس $C_v \approx 3 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$ خواهد بود. این

نتیجه سید که اگر تنها تأثیر نزدیکی روی ملکولهای گاز افزایش انرژی انتقالی آنان باشد، مقدار گرمای ویژه یک

مول گاز برابر 3 cal خواهد بود.

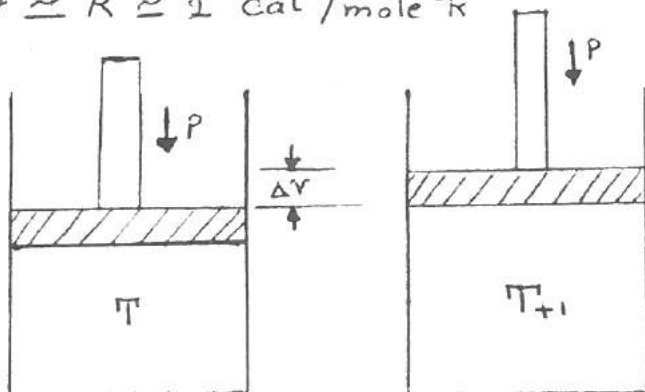
حال برای گرمای ویژه در فشار ثابت فرض کنید که یک مول گاز ایده آل در یک سیلندر آب بندی شده با پیستونی

در تحت فشار P قرار دارد. حجم گاز در درجه حرارت T را V فرض می کنیم. از آنجا که طبق قانون عمومی $PV = RT$

است می توانیم حجم را در حالتیکه $T+1$ تغییر میکند بایسیم. پس در حالت اولیه $PV = RT$ در حالتیکه

T افزایش یافت و به $T+1$ رسید قاعده تا $V \rightarrow V + \Delta V$ میرسد $P(V + \Delta V) = R(T+1)$

$$\therefore P \Delta V \approx R \approx 2 \text{ cal/mole}^\circ\text{K} \quad (2-65)$$



شکل (۲-۵)

از آنجا که کل حرارت لازم در تمام برابر جمع حرارت های لازم برای افزایش درجه حرارت در حجم ثابت و انبساط گاز خواهد بود پس:

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad (۲-۶۶)$$

یا $C_p \approx 5 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$

از این محاسبات مشخص می شود که اختلاف C_p و C_v برای گازی ایده آل برابر $1.987 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$ خواهد بود.

در عمل دیده می شود که این ارقام خیلی خوب برای گاز غمی تک اتمی کربن دی اکسید، جیوه، آرگون و سدیم صادق است لکن برای مولکولهای پیچیده ای مانند آب و سایر اجسامی که پیچیدگی بیشتری دارند، این ارقام برای آنان ندرست است:

$$C_v = 3 + \alpha \quad (۲-۶۷)$$

$$C_p = 5 + \alpha \quad \alpha = \text{تعداد اتم های موجود در مولکول}$$

شده برای گاز دو اتمی $\alpha = 2$ است.

انحراف از حالت ایده آل بجز برای کمتری نیست $\frac{C_p}{C_v}$ قبل استنتاج است:

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

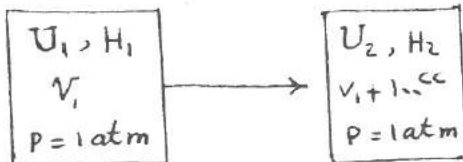
مقادیر مختلف نسبتهای γ با تعداد اتمهای موجود در مولکول گاز در زیر داده شده است:

تک اتمی	دو اتمی	چند اتمی (کمیپلکس)
He = 1.47	H ₂ = 1.41	CO ₂ = 1.3
Ar = 1.47	O ₂ = 1.40	C ₃ H ₈ = 1.13
Hg = 1.47	N ₂ = 1.41	C ₆ H ₆ = 1.13
K = 1.48	Co = 1.40	

مثالی در مورد انتالپی:

ما سه کمیت میزان افزایش (۱) انرژی داخلی ΔU و (۲) انتالپی ΔH یک سیستم گازی در فشار ثابت یک اتمسفر و دمای ۱۰۰ سانتیگراد (۱) انرژی داخلی و (۲) انتالپی را برای یک سیستم 100 cm^3 انرژورده می شود به دست آوریم.

(۱) فرض کنید که انرژی داخلی اولیه و ثانویه برابر U_1 و U_2 باشد.



$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_p + w$$

$$w = -\int p dV = -P(V_2 - V_1)$$

چون مقادیر به کالری بیان شده ، هم فشار و هم حجم در سیستم CGS بیان می گردد .

$$1 \text{ atm} = h \rho g = 76 \text{ cm Hg} \times 13.8 \text{ gr/cc} \times 981 \text{ dyne/cm}^2 = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

$$W = -P(V_2 - V_1) = 1.013 \times 10^6 \times 10^{-6} = 1.013 \times 10^0 \text{ dyn cm (ergs)} \quad \text{نابریان}$$

$$W = \frac{-1.013 \times 10^0}{4.184 \times 10^7} = -2.42 \text{ cal}$$

افزایش انرژی داخلی

$$\Delta U = q_p + W = 10 - 2.42 = 7.58 \text{ cal}$$

$$\Delta H = q_p = 10 \text{ cal} \quad \text{ناب: افزایش } \Delta H \text{ بنابر آنتالپی سیستم در فشار ثابت است پس:}$$

خواهد بود. این مثال نشان میدهد که میزان تغییر انرژی داخلی و انتالپی متفاوت است و اینکه مقدار تغییر انتالپی مقدار واقعی کل انرژی درگیر در فرآیند فشار ثابت را نشان میدهد.

علت فیزیکی اختلاف C_p و C_v چیست؟ ($C_p \neq C_v$)

$$C_p = \left(\frac{dq_p}{dT} \right) \quad C_v = \left(\frac{dq_v}{dT} \right)$$

علت تفاوت dq_p و dq_v است. مقدار همگام آنتالپی در فشار ثابت و حجم ثابت ایجاد می شود. متفاوت است. قانون اول میگوید:

$$dU = dq + dw \quad \text{برای سیستم بسته مانده کار } P-V$$

$$dq = dU - dw = dU + Pdv$$

$$dq_p = dU_p + Pdv_p \quad dq_v = dU_v \quad \text{اما در حجم کم:}$$

$$dq_p - dq_v = dU_p - dU_v + Pdv_p \quad (2-48)$$

میان دو دلیل رایج توان اقامه کرد: اول آنتالپی در سیستم فشار ثابت مقدار کار در حرارت افزوده شده صرف کار انجامی می شود. در حالتی در سیستم حجم ثابت سیستم کاری روی محیط می کند. ثانیا آنتالپی تغییر انرژی داخلی برای حجم در فشار ثابت با یکدیگر متفاوت است $dU_p \neq dU_v$.

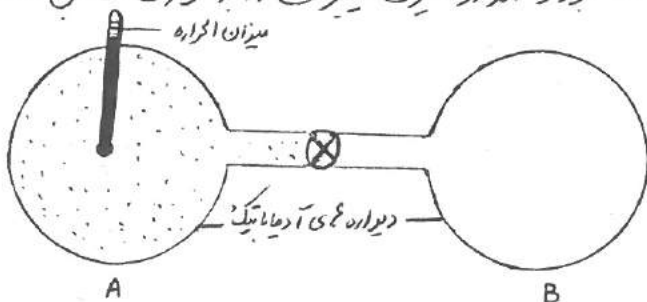
تابع است $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ در (۲-۲۶) دارای ابعاد فشار است و برخی اوقات فشار داخلی (internal press) خوانده می شود. در واقع این تابع حالت نشانه تغییرات انرژی داخلی مربوط به تغییرات آنتالپی بین سلکولی می تواند تغییر هم تغییر فاصله بین سلکولی را می کند و لذا موجب تغییر آنتالپی بین سلکولی می گردد. برای گاز

که کمیت نشانه را با نیستند. تمام $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ در رابطه (۲-۴۱) کوچک و مقدار دارسته آن $dU_p - dU_v$ در رابطه (۲-۴۸) نیز کم است و لذا بیشترین سهم در تغییرات $C_p - C_v$ از جانب جزء سوم (۲-۴۸) یعنی Pdv ایجاد می شود. برای حالت های حاد و رماتیات بدلی بزرگی بین سلکولی زیاد مقدار $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ و

$dU_p - dU_v$ بزرگ هستند و لذا بیشترین اثر را در رابطه $(\gamma - 1) C_p - C_v$ از جانب تغییر $dU_p - dU_v$ ایجاد می شود. نحوه اندازه گیری $(\frac{\partial U}{\partial v})_T$ در بخش زیرین آمده است:

۸-۲- تجربیات ژول و ژول و تامسون

ژول در ۱۸۲۴ برای اندازه گیری $(\frac{\partial U}{\partial v})_T$ اقدام کرد. سیستم ژول تغییرات حجم آزاد گاز پر شده در محفظه A و اسباط آن در محفظه تخلیه شده B بود و اندازه گیری تغییرات درجه حرارت مطابق شکل دستگاه زیر:



شکل (۶-۲)

چون دیواره های سیستم آدیاباتیک بوده پس $q = 0$. گرچه تغییرات سیستم از لحاظ حجم کم نیست و لذا سیستم برگشت ناپذیر عمل کرده گس چون تغییر حجم در داخل خود سیستم رخ داده است و لذا کار با اطراف صورت نداده است و لذا $w = 0$ بنابراین چون $\Delta U = q + w$ برای سیستم سبب است لذا $\Delta U = 0 + 0 = 0$ یعنی اینکه چنانچه درجه حرارت را اندازه گیری کنیم یعنی $(\frac{\partial T}{\partial v})_U$ را اندازه گرفته ایم. ضرب ژول را بنا بر این تعریف می کنیم بصورت:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_U \quad (۲-۶۹)$$

با استفاده از قانون مستقیم های جزئی $(\frac{\partial z}{\partial x})_y = -1$ و جاگزینی x در U و z با T و U در v خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_v \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_U = -1 \quad (۲-۷۰)$$

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

و با جاگزینی μ_j داریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = - C_v \mu_j \quad (۲-۷۱)$$

ژول بر حسب دقیق بودن سیستم آدیاباتیکش (دیواره مس بود و حرارت تولیدی را خیلی سریعتر از گاز جذب میکرد) و خطا در کارش μ_j را صفر می سبب نمود که بعداً توسط keys-sears اصلاح گردید. در این صورت اگر $\mu_j = 0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0$$

فرض کنیم رابطه (۲-۷۱) صفر می شود یعنی:

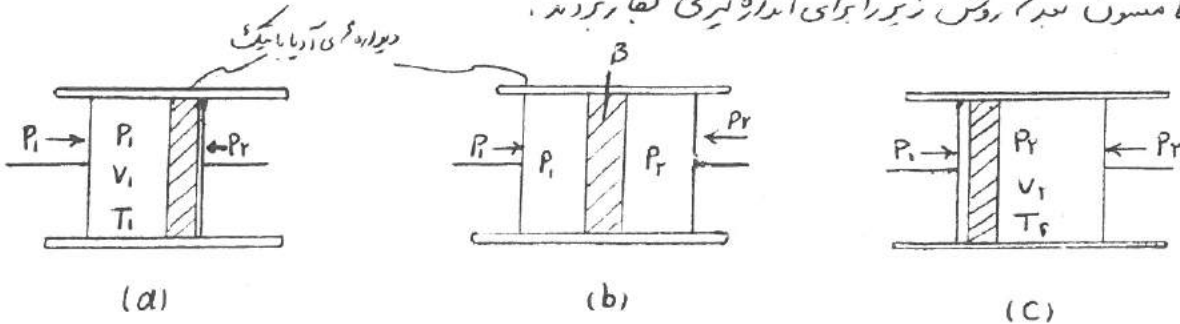
$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (۲-۷۱) \text{ خواهیم یافت که:}$$

بنابراین برای یک مول گاز ایده آل $PV = RT$ داریم که: $C_p - C_v = P \times \frac{R}{P} = R$

یعنی: برای گاز ایده آل $C_p - C_v = R$

عوامل $(\frac{\partial U}{\partial T})_P$ و $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ در رابطه (۲-۶۱) در واقع کار انجام شده برای افزایش C است در مقابل انرژی داخلی ناشی از ملکولها در جزو آنها و چون برای گاز ایده آل مطابق تعریف جزو در بین ملکولی را نداریم لذا این فاکتور صفر خواهد بود در واقع برای گاز ایده آل ضریب ژول مساوی صفر است.

ژول - تا مسون بعدم روش زیر را برای اندازه گیری لگا بردند:



شکل (۲-۷) $P_1 > P_2$

دیواره B یک دیواره رزنده دار و متخلخل بود و کار تغییرات در موثقت پستون بسیار بسیار آرام صورت میگرفت چون $q = 0$ (آدیاباتیکی). از آنجا که بسیار سبک بود حرکت کرده و فرض این بود که تغییرات فشار فقط در دیواره B صورت می گرفت، پس شد از رابطه $dW_{ext} = -P dV$ مورد چیست. برای قسمت سمت چپ:

$$dW_L = -P_1 dV = -P_1 dV$$

$$W_L = -P_1 \int_{V_1}^0 dV = -P_1 (0 - V_1) = P_1 V_1$$

وقتی تمام گاز از چپ بر است رفته باشد:

$$W_R = - \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_2 V_2$$

مای پستون دست راست

$$W = W_L + W_R = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

پس:

$$U_2 - U_1 = dU = q + w = 0 + w$$

طبق قانون اول:

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad \therefore H_2 = H_1$$

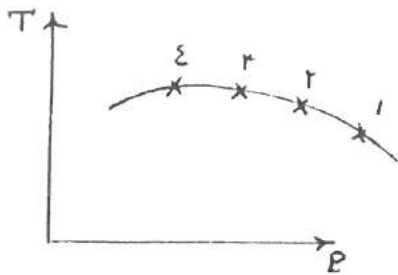
$$\Delta H = 0 \quad \text{و یا} \quad (2-72)$$

با اندازه گیری تغییرات درم حرارت در این روش یعنی $\Delta T = T_2 - T_1$ ضریب ژول - تا مسون با این ترتیب

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2-73)$$

μ_{JT} چون نسبت دو پارامتر غیر جرمی است پس یکی خاصیت غیر جرمی است و تابع T و P است. از هایش ژول تا مسون $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H$ را میدهد و برای یافتن $\frac{\partial T}{\partial P}$ لازمست که طبق آزمون با آرایش یواش یواش منحنی P بر حسب

۳ را کنیم. سبب منفی در روابط $\frac{\partial T}{\partial P}$ خواهد بود.



شکل (۱-۲)

فدآند در جهت شرایط انتالپی ثابت (Isenthalpic)

مقادیر $(\frac{\partial T}{\partial P})_H$ برای گاز ۲ بین $0/1 - 3 +$ تغییر می کند. در سمت راست نقطه ۲ نسبت در سمت چپ منفی هستند. برای نقاط سمت راست μ_{JT} مثبت و گاز در طی عبور از دیواره متخلخل خنک می شود و در سمت چپ با عبور گرم می شود.

با معادلات شبیه آنچه به رابطه (۲-۷۱) انجامید نتیجه خواهد داد که: $(\frac{\partial H}{\partial P})_T = -C_p \mu_{JT}$ (۲-۷۴)

ما می توانیم از طریق ارتباط مقادیر ترمودینامیکی μ_{JT} و μ_{JT} را با یکدیگر ارتباط دهیم. مثال: مقدار ضریب تراکم همگامی مس (k) در دمای $20^\circ C$ برابر با $7,25 \times 10^{-7} atm^{-1}$ است. چه قدری در این گاز نسبت به مس اعمال نمود تا در نتیجه آن ماندازه $0,8\%$ افزوده شود؟

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial (\ln V)}{\partial P} \right)_T$$

$$\Delta P = \frac{-\Delta (\ln V)}{k}$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \therefore \Delta \ln V = -\Delta \ln \rho$$

$$k \Delta P = \Delta \ln \rho = \rho^{-1} \Delta \rho = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} = \frac{0,8 \times 10^{-2} \rho_1}{\rho_1}$$

$$\Delta P = \frac{0,8 \times 10^{-2}}{7,25 \times 10^{-7}} = 1,1 \times 10^3 atm$$

مثال: ضریب ژول تاسون برای گاز N_2 برابر با $725 katm^{-1}$ است. ضریب ژول تاسون هیدروژن را برای N_2 محاسبه کنید بشرطی که بدانیم که $C_{p,N_2} = 25 J K^{-1} mole^{-1}$ است.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\mu_{JT} \cdot C_p = -725 \times 25 = -18125 J atm^{-1} mole^{-1}$$

اگر فرض کنیم ۱۵ مول نیتروژن از درون در یکم آزغایش هیدروژن عبور کند باید گرمای لازم برای آنکه بتوان سیستم را هیدروژن نگه داشت چقدر باید باشد در صورتیکه مقوارافت مشاهده شده در در یکم برابر $50 atm$ باشد.

$$-\Delta C_p \times m \times \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -75 \times 15 \times (-18125) = 2,03 \times 10^6 J$$

۲-۹ - گاز کامل و قانون اول

Levin برای اینکه سیستم تیک کار است با هموت دهد، لذا گاز کامل را تعریف می کند که هیچ گونه این حالتها با گاز ایده آل هیچ فرضی نمی کند و ثابت خواهد کرد که گاز کامل (perfect gas) همان گاز ایده آل خواهد بود. در گاز کامل

$$PV = nRT \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{گاز کامل} \quad (2-75)$$

برای سیستم بسته در حال تعادل انرژی داخلی بصورت $U = U(V, T)$ و چون طبق رابطه (۲-۷۵) U مستقل از V است پس می توان گفت که برای سیستم گاز کامل (۲-۷۶) $U = U(T)$ گاز کامل

چون U فقط تابع T است پس $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ بصورت $C_v = \frac{dU}{dT}$ خواهند بود یعنی:

$$dU = C_v dT \quad \text{گاز کامل} \quad (2-77)$$

و همچنین (۲-۷۸) $C_v = C_v(T)$ گاز کامل

برای گاز کامل: $H = U + PV = U + nRT$

رابطه (۲-۷۶) و رابطه افیرشان میدهد که H فقط تابع T است پس $H = H(T)$ در برابری:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad , \quad C_p = C_p(T) \quad (2-79)$$

چون $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ پس: (۲-۸۰) $C_p - C_v = P \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R \quad , \quad C_p - C_v = nR \quad (2-81)$$

طبق رابطه (۲-۷۱) $\mu_{JT} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ و چون $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ پس $\mu_{JT} = 0$ و همچنین $C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ که چون H فقط تابع T است پس $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ و بنابراین برای گاز کامل $\mu_{JT} = 0$ خواهد بود.

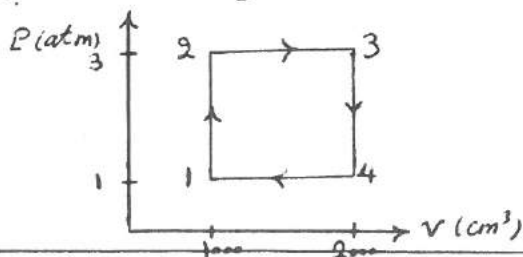
طبق قانون اول برای گاز کامل، وقتی که سیستم برگشت پذیر تغییر حجم داشته باشیم خواهیم داشت:

همچنین طبق رابطه (۲-۷۷) داریم $dU = C_v dT$ پس برای مقدار ثابت گاز کامل

$$dU = dq + dw \quad \text{سیستم بسته}$$

برای گاز کامل - کار $P-V$ برگشت پذیر $dU = C_v dT = dq - P dV$ (۲-۸۲)

مثال: فرض کنید mole از گاز کاملی دارای $\bar{C}_v = 1.5R$ در مسقط از درجه حرارت تحت فرآیند سیکل پائین باشد $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ بطوریکه در هر مرحله یا P یا V ثابت است. مقادیر q و w ، ΔU را برای هر مرحله و برای کل سیکل می سنجید.



شکل (۲-۹)

۷۷

چون ما میدانیم که چگونه P در هر مرحله تغییر می‌کند و می‌تیم برگشت پذیر است ما به آسانی خواهیم توانست W را برای هر مرحله با استفاده از انتگرال‌گیری از رابطه $dw_{rev} = -pdv$ حساب کنیم. چون P و v در هر مرحله ثابت هستند میتوان از انتگرال‌گیری $dq_v = C_v dT$ و یا $dq_p = C_p dT$ برای یافتن q هر مرحله سود بجوییم. سپس از قانون اول برای می‌سب انرژی داخلی استفاده کنیم:

برای انجام عمل انتگرال‌گیری شد $\int_1^2 C_v dT$ هستی درجه حرارت مراحل را داشته باشیم. برای مثال

$$T_1 = \frac{P_1 v_1}{nR} = 122K \quad , \quad T_2 = 244K \quad , \quad T_3 = 732K \quad , \quad T_4 = 244K$$

مرحله ۱-۲ حجم ثابت است پس: $w_{1 \rightarrow 2} = 0$

مرحله ۲-۳ فشار ثابت است پس:

$$w_{2 \rightarrow 3} = - \int_{v_2}^{v_3} p dv = -p(v_3 - v_2) = -(2 \text{ atm})(2000 \text{ cm}^3 - 1000 \text{ cm}^3) = -2000 \text{ cm}^3 \text{ atm} \quad (181.4 \text{ J})$$

$$(181.4 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = -30.4 \text{ J}$$

مرحله ۳-۴ حجم ثابت است و $w_{3 \rightarrow 4} = 0$ و $w_{4 \rightarrow 1} = 10.1 \text{ J}$ مشابه مرحله ۲-۳ است.

کار انجام شده در کل سیکل حاصل جمع کارهای مراحل است یعنی:

$$W_{\text{کل}} = -30.4 \text{ J} + 0 + 10.1 \text{ J} + 0 = -20.3 \text{ J}$$

وای مرحله ۱-۲ در حجم ثابت است:

$$q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 C_v dT = n \bar{C}_v \int_1^2 dT = n(1.5R)(T_2 - T_1)$$

$$= 71 \times 1.5 \times 181.4 \times (244 - 122) = 30.4 \text{ J}$$

برای مرحله ۲-۳ چون فشار ثابت است پس $q_{2 \rightarrow 3} = \int_2^3 C_p dT$ و چون $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$

$$\bar{C}_p - 1.5R = R \quad \therefore \bar{C}_p = 2.5R$$

$$q_{2 \rightarrow 3} = 741 \text{ J}$$

در اینجا

همین ترتیب: $q_{4 \rightarrow 1} = -253 \frac{1}{2} \text{ J}$ و $q_{3 \rightarrow 4} = -40.8 \frac{1}{2} \text{ J}$ کل حرارت مراحل:

$$q_{\text{کل}} = 30.4 + 741 - 40.8 \frac{1}{2} - 253 \frac{1}{2} = 20.3 \text{ J}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = q_{1 \rightarrow 2} + w_{1 \rightarrow 2} = 30.4 + 0 = 30.4 \text{ J}$$

مادامیکه:

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = 457 \text{ J}$$

همین ترتیب:

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = -40.8 \frac{1}{2} \text{ J}$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = -152 \frac{1}{2} \text{ J}$$

و ΔU کل: $\Delta U = 30.4 + 457 - 408 \frac{1}{2} - 152 \frac{1}{2} = 0$

الته می‌شود که از جمع $q + w$ نیز U را یافت و یا حتی با در نظر گرفتن گاز کامل در رابطه $dU = C_v dT$ ، ΔU را یافت. برای سیکل در این سیستم که $\Delta U = 0$ اما $q \neq 0$ و $w \neq 0$ است که این خود نشان دهنده این است که U تابع حالت است اما q و w نیستند.

مثال: ۱ مول گاز CO_2 که حجم ثابت 15 dm^3 را اشغال نموده، در $2,25 \text{ K}$ گرمای جذب کرده است. و لذا برای گاز از $2,25 \text{ K}$ به $3,41 \text{ K}$ افزایش یافته است. با این فرض که CO_2 گاز واندر والس است کسوفای w ، ΔU و ΔH را برای این تغییر حالت می‌سازید.

$b = 4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$

$\Delta U = q + w$

$\Delta U = q + 0 = 2,25 \text{ kJ}$ چون حجم ثابت است پس $w = 0$ در نتیجه:

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P + \Delta P\Delta V = \Delta U + V\Delta P$

$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$

چون $\bar{v} = 15$ است پس:

$\Delta P = \Delta \left[\frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \right] = \left(\frac{R}{\bar{v} - b} \right) \Delta T$

$\Delta H = \Delta U + V \times \left(\frac{R}{\bar{v} - b} \right) \Delta T$
 $= 2,25 \times 10^3 \text{ J} + 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times \left(\frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}}{(2,25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1} - 4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1})} \right) (3,41 - 2,25)$
 $= 3,04 \text{ J} \approx 3,04 \text{ kJ}$

۱-۹-۲- فرآیند ایزوترم برگشت پذیر برای گاز کامل

برای سیستم بسته، مقدار ثابتی گاز کامل، U فقط به T بستگی دارد (۷۴-۲). لذا $\Delta U = 0$ برای تغییر حالت گاز کامل در T ثابت، همچنین داریم که $dU = C_v dT$ و قانون اول می‌گوید که:

$\Delta U = q + w \quad \therefore \quad 0 = q + w \quad \text{و} \quad q = -w$

با انتگرال گیری $dw_{rev} = -pdv$ و استفاده از $PV = nRT$ داریم که:

$W = - \int_1^2 p dv = - \int_1^2 \frac{nRT}{v} dv = -nRT \int_1^2 \frac{dv}{v} = -nRT (\ln v_2 - \ln v_1) = nRT \ln \frac{v_1}{v_2}$

با استفاده از قانون بویل: $(۷۸-۲)$ گاز کامل ایزوترم برگشت پذیر $W = -q = nRT \ln \frac{v_1}{v_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

اگر فرآیند انجام شده ایزوتالی باشد در این صورت (کار انجام شده روی گاز) منفی است و q (حرارت داده شده به گاز) مثبت

میباشد، آنچه که حرارت به سیستم داده می شود صرف انجام کار انبساطی می شود و U ثابت میماند.

مثال: یک سیلندر با پستون بدون اصطکاک محوری ۲ مول گاز He در فشار ۱ اتمسفر است و این سیلندر در حمام بی نهایت بزرگ در درجه حرارت ۳۰۰ درجه کلوین قرار دارد. فشار در یک فرآیند برگشت پذیر به ۱۵ اتمسفر افزایش می یابد. W و q و ΔU را برای فرآیند حساب کنید.

حل: گاز کامل He را در نظر گرفته و چون T ثابت است پس $\Delta U = 0$. رابطه (۲-۸۳) میدهد:

$$W = (2 \text{ mole}) (8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}) (300 \text{ K}) \ln\left(\frac{5}{1}\right)$$

$$= (9980 \text{ J}) \ln 5 = 9980 \times 1.609 = 1.61 \times 10^4 \text{ J}$$

$$q = -W = -1.61 \times 10^4 \text{ J}$$

و همچنین:

مشخصاً چون کار روی گاز صورت می گیرد پس مثبت است (کار انقباضی) و حرارت q منفی است چون از جانب گاز به محیط اطراف حرارت انتقال می یابد و بدلیل بزرگ حمام درجه حرارت و 300 K باقی میماند.

۲-۹-۲ - فرآیند برگشت پذیر (هم فشار ثابت) برای گاز کامل

این دو فرآیند در مثال بعد از رابطه (۲-۸۲) عنوان دیکت گردیده است.

۲-۹-۳ - فرآیند آدیاباتیک برگشت پذیر برای گاز کامل

برای فرآیند آدیاباتیک $q = 0$ و برای فرآیند برگشت پذیر که فقط کار $p-v$ دارد: $dw = -pdv$

برای گاز کامل داریم که $dU = C_v dT$ پس قانون اول برای گاز کامل و شرایط آدیاباتیک بصورت:

$$dU = dq + dw$$

$$C_v dT = -pdv$$

خواهیم بود. میدانیم که $PV = nRT$ و بجای P در رابطه بالا قرار می دهیم پس:

$$\bar{C}_v dT = -\left(\frac{RT}{v}\right) dv$$

یا:

$$\bar{C}_v = \frac{C_v}{n}$$

برای انتگرال گیری اجزاء T دار در یک سمت و اجزاء v دار در سمت دیگر قرار گرفته که در اینصورت:

$$\left(\frac{\bar{C}_v}{T}\right) dT = -\left(\frac{R}{v}\right) dv$$

$$\int_1^2 \frac{\bar{C}_v}{T} dT = - \int_1^2 \frac{R}{v} dv = -R(\ln v_2 - \ln v_1) = R \ln \frac{v_1}{v_2} \quad (2-84)$$

C_v تابع T است اما اگر محدوده تغییرات T زیاد نباشد \bar{C}_v را می توان ثابت فرض نمود. حالت دیگر که می توان \bar{C}_v را

ثابت فرض کرد برای گازهای تک اتمی است که در محدوده بزرگی از درجه حرارت همفشان ثابت می ماند. شکل (۱۲-۲) اگر \bar{C}_v را ثابت بگیریم پس:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v}{T} dT = \bar{C}_v \int_{T_1}^{T_2} T^{-1} dT = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

و رابطه (۸۴-۲) بعبرت:

$$\bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

یا:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}}$$

درمی آید:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}} \quad \text{اگر } \ln a = \ln b \text{ باشد } a = b \text{ یعنی: (۸۵-۲) گاز کامل - برگشت پذیر}$$

$C_v = c_v$ ، آدیاباتیک

چون C_v همواره مثبت است (رابطه (۵۷-۲) پس رابطه (۸۵-۲) میگوید که وقتی $V_2 > V_1$ ما خواهیم داشت

$T_2 < T_1$ ، یعنی گاز کامل با انجام عمل آدیاباتیکی اینطوری برگشت پذیر حرکت می شود. در طول عمل اینطوری آدیاباتیکی

گاز روی محیط کار انجام داده و چون $q = 0$ است، U اجباراً کاهش می یابد و بنابراین T کاهش می یابد.

سپس تقریباً برگشت پذیر، و تقریباً آدیاباتیکی اینطوری مدتی است که در شرایطی بکار می رود.

یک فرمول دیگر مشابه در مورد تکیه از فرمول $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ استفاده کنیم حاصل می شود. از رابطه (۸۵-۲) می یابیم که

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}} \quad \text{و} \quad P_1 V_1^{1 + \frac{R}{\bar{C}_v}} = P_2 V_2^{1 + \frac{R}{\bar{C}_v}}$$

چون $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$

$$1 + \frac{R}{\bar{C}_v} = \frac{\bar{C}_v + R}{\bar{C}_v} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$$

اگر $\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$ باشد که لا راسبت ظرفیت حرارتی (heat capacity Ratio) می نامیم

باشد داریم:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \text{برای } C_v \text{ ثابت، گاز کامل، آدیاباتیکی} \quad (۸۶-۲)$$

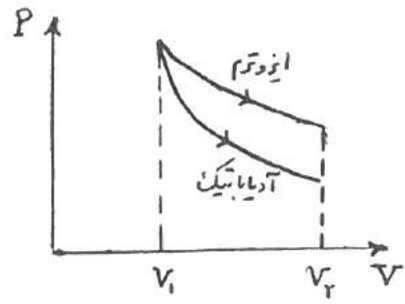
برای فرآیند آدیاباتیکی $\Delta U = q + w = w$ ، برای گاز کامل $dU = C_v dT$ پس با حفظ

تقریب $C_v = c_v$ داریم: (۸۷-۲) آدیاباتیکی - گاز کامل - C_v ثابت $\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = w$

اگر در حالت آدیاباتیکی دایره دترم را مقایسه کنیم که هر دو از $P_1 V_1$ به V_2 بروند، در بزرگتر $T_2 = T_1$ در حالتی که

در آدیاباتیکی $T_2 < T_1$ پس فرآیندهای آدیاباتیکی باستی کمتر از فرآیند بزرگتر باشد.

گاز کامل از $PV = nRT$ تبعیت می کند و $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = (\frac{\partial H}{\partial T})_P = 0$ ، U ، H ، C_V ، C_P آن فقط تابع T است ، $C_P - C_V = nR$ و $dU = C_V dT$ و $dH = C_P dT$ ، این روابط فقط برای گاز کامل متوال است و اشتباه دانستنیان معمولاً این است که این روابط را جا بجا کرده قابل قبول نیستند استفاده می کنند .



شکل (۱۰-۲)

۱۰-۲ - محاسبات مقادیر قانون اول

اجازه دهید کمی راجع به فرآیندهای مختلف ترمودینامیکی در حوزه محاسبه q ، w ، ΔU ، ΔH صحبت کنیم :

۱-۱۰-۲ - فرآیندهای ترمودینامیکی

فرآیند چیست ؟ وقتی سیستم ترمودینامیکی تحت تغییر حالت قرار گیرد به آن فرآیند گویند . راهی که فرآیند طی می کند تابع حالت نهایی برسد را گذرگاه (عبورگاه) $path$ می نامند .

در فرآیند چرخشی (cyclic) ، حالت اولیه و نهایی برهم منطبق است . در فرآیند مسکلی تغییر در تمام

توابع حالت صفر است یعنی : $\Delta H = \Delta U = \Delta V = \Delta P = \Delta T = 0$ ، اما q و w

لزوماً صفر نیست . در فرآیند برگشت پذیر ، سیستم همواره فوق العاده به حالت تعادل نزدیک است . برای اجزای کوچک فرآیند برگشت پذیر اختلاف بسیار کوچکی در فشار و T لازمست یعنی w و q بسیار آهسته جریان می یابد و هیچ اصطکاکی نباشد ، کار مکانیکی فرآیند برگشت پذیر بصورت $dw_{rev} = -pdv$ می باشد .

در فرآیند ایزوترم ، T در تمام مرحله فرآیند ثابت است . برای حصول چنین حالتی در عمل میتوان با استفاده از دیواره گرمی قابل هدایت حرارتی کل سیستم را در یک حمام درجه حرارت ثابت بزرگ قرارداد . برای یک گاز کامل ، U فقط تابع T است پس U برای حالت ایزوترم ثابت است . این برای سیستم گرمی غیر گاز کامل لزوماً صحت ندارد .

در فرآیند آدیاباتیکن ، $dq = 0$ ، $q = 0$. این با ایجاد دیواره گرمی آدیاباتیکن مسیری میشود . در فرآیند

هم ثابت (ایزوکور Isochore) ، V ثابت است . در این سیستم با دیواره گرمی مستحکم وجود دارد . برای سیستم که فقط کار $p-v$ میتواند داشته باشد ، $w = 0$ می باشد .

در فرآیند فشار ثابت (Iso baric) در P موهل درآیند ثابت است. آزمایشات با جابجوات و مایعات معمولاً در سطح ΔV باز به اتمسفر صورت می‌گیرد. یعنی P به اتمسفر وصل است. برای سیستم گاز در P ثابت، سیلندر با پیستون متحرک را داریم. فشار بیرونی در داخل پیستون را یکی می‌گیریم. با آرامی گاز را سرد یا گرم می‌کنیم پس T در P ثابت تغییر می‌کنند. برای فرآیند فشار ثابت $\Delta H = q_p$ می‌باشد.

حال برای سیستم ΔV مختلف (با فرض بسته بودن آنها) کوزه‌های q و w و ΔU و ΔH را بررسی می‌کنیم. فقط فرض می‌شود که کار بصورت $P-V$ باشد.

۱- تغییر فاز برگشت پذیر در T و P ثابت:

مقدار حرارت از طریق اندازه‌گیری حرارت نهان (فصل ۲-۷) پیدای شود. مقدار کار برابر $w = -\int_1^2 p dv = -p\Delta v$ است که Δv از طریق دانسیته دو فاز بدست می‌آید. اگر مکعبی فاز گازی باشد مای تو اینم از $pV = nRT$ برای یافتن v استفاده کنیم. (مگر اینکه گاز در دانسیته بالا باشد). ΔH برای فرآیند فشار ثابت از رابطه $\Delta H = q_p = q$

بدست می‌آید. ΔU از $\Delta U = q + w$ کسب می‌شود. برای مثال گرمای نهان ذوب H_2O در $0^\circ C$

$1 atm$ برابر $79.7 cal/gr$ مطابق $333 J/gr$ است. برای ذوب 1 مول بخار در $0^\circ C$ و $1 atm$:

$$q = \Delta H = 1246 cal = 5.1 kJ$$

است.

۲- حرارت دادن در فشار ثابت بدون تغییر فاز:

فرآیند فشار ثابت مکعبی فرآیند برگشت پذیر مکانیکی است پس: $w = w_{rev} = -\int_1^2 p dv = -p\Delta v$

است که Δv از طریق دانسیته در درجه حرارت اولیه و دماهای یا از $pV = nRT$ برای گاز ΔV کامل یافت می‌شود.

اگر حرارت دادن یا سرد کردن برگشت پذیر باشد، T تقریباً شده است و $C_p = \frac{dq_p}{dT}$ قابل بکارگیری

است. انتگرال‌گیری این معادله استفاده از $\Delta H = q_p$ میدهد:

$$\Delta H = q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad p = cte \quad (2-88)$$

چون P ثابت است ما نگرانی برای ارتباط C_p به P نداریم. ΔU از $\Delta U = q + w = q_p + w_p$ بدست می‌آید.

اگر فرآیند حرارت دادن (یا سرد کردن) غیر برگشت پذیر باشد، همچنین رابطه $\Delta H = \int C_p dT$ برقرار

است. تا وقتیکه حالت اولیه و دماهای سیستم در تعادل باشد. این به این خاطر است که H تابع حالت است و ΔH

مستقل از مسیر حرکت از حالت 1 به 2 می‌باشد. اگر ΔH برابر $\int C_p dT$ برای برگشت پذیر است بایستی برای فرآیند

غیر برگشت پذیر نیز همان باشد. برای $\Delta H = q_p$ نیز ما فرض نکردیم که حرارت دادن برگشت پذیر باشد بلکه

۸۳ فقط $P = cte$ است. پس رابطه (۲-۸۸) برای هر تغییر T در فشار ثابت در سیستم بسته کار $P-v$ صادق است.

چون H تابع حالت است، مای تراپیم با انتگرال (۲-۸۸) برای یافتن ΔH بر هر حالت که نقطه ابتدا و انتها مشخص باشد و دارای فشار ثابت در طول مرحله ۱ تا ۲ باشد یکبار بریم خواه P در کل فرآیند ثابت باشد و یا نباشد.

۳- حرارت دادن در حجم ثابت بدون تغییر فاز:

چون v ثابت است پس $w = 0$. انتگرال گیری از $C_v = \frac{dq_v}{dT}$ و استفاده از

$$\Delta U = q + w = q_v$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = q_v \quad v = cte \quad (2-89)$$

ش رابطه (۲-۸۸)، رابطه (۲-۸۹) نیز چه حرارت دادن برگشت پذیر باشد، چه نباشد صادق است.

ΔH در اینجا از $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + v\Delta P$ بدست می آید.

۴- تغییر حالت گاز کامل:

چون در گاز کامل U و H فقط تابع T هستند پس با انتگرال گیری $du = C_v dT$ و $dH = C_p dT$ داریم:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad \text{گاز کامل} \quad (2-90)$$

اگر C_p یا C_v مشخص باشند ما میتوانیم رابطه $C_p - C_v = nR$ را یکبار بریم و با استفاده از انتگرال گیری

ΔU و ΔH را مشخص کنیم. مقادیر q و w بستگی به سیر حرکت دارند. اگر فرآیند برگشت پذیر باشد،

$$w = -\int_1^2 p dv = nR \int_1^2 \frac{T}{v} dv \quad \text{و میتوانیم } w \text{ را اگر تغییر } T \text{ بر حسب } v \text{ را بدینیم، بدست آوریم. با یافتن } w \text{ ما}$$

$$\Delta U = q + w \quad \text{را برای یافتن } q \text{ استفاده می کنیم.}$$

۵- فرآیند ایزوترم برگشت پذیر برای گاز کامل:

چون برای گاز کامل U و H فقط تابع T هستند پس $\Delta U = 0$ و $\Delta H = 0$ خواهند بود، همچنین

$$q + w = \Delta U = 0 \quad \text{و} \quad q = -w \quad \text{و} \quad w = -\int_1^2 p dv = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

۶- فرآیند آدیباتیک برگشت پذیر برای گاز کامل:

$q = 0$ خواهد بود ΔU و ΔH با استفاده از رابطه (۲-۹۰) پیدا می‌شود. قانون اول می‌دهد $w = \Delta U$

برای آن که در آن $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ بدست می‌آید که در آن

اگر C_v ضریب ثابت باشد حالت نهایی سیستم از

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ است.}$$

۷- فرآیند انبساط آدیاباتیگاز کامل در فل ۶:

در این (بخش ۲-۸) ، $q = 0$ و $w = 0$ ، $\Delta U = q + w = 0$ و

خواهد بود $\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + nR\Delta T = 0$

۲-۱۱- توابع حالت و انتگرال‌های خطی (state functions and line integrals)

اگر db تغییر جزئی در مقدار یک عنصر باشد ، در صورتیکه آن عنصر یک تابع حالت باشد در این صورت

انتگرال خطی آن تابع حالت بصورت

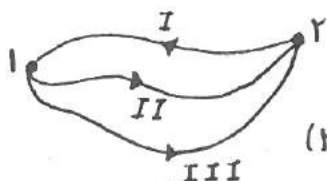
$$\int_1^2 db = b_2 - b_1$$

(۲-۹۱)

خواهد بود مستقل از مسیر حرکت است از ۱ به ۲. مثل تغییرات U و H ، برای آن‌ها که تابع حالت

نیستند مثل w و q ، مقادیرشان به مسیر حرکت از ۱ به ۲ بستگی دارد.

و نتیجه سیستم چرخشی (سیکلی) مطرح است شد:



شکل (۲-۱۱)

برای سیستم سیکلی $\oint db = 0$ خواهد بود اگر b تابع حالت باشد و غیر اینصورت $\oint db \neq 0$ می‌باشد.

$$\int_I db + \int_{II} db = 0$$

(۲-۹۲)

برای شکل ۱۱.

$$\int_I db + \int_{III} db = 0$$

(۲-۹۳)

از کم کردن این دو رابطه:

$$\int_{II} db = \int_{III} db$$

(۲-۹۴)

یعنی b تابعی تابع حالت باشد که در هر فن از ۱ به ۲ چه از حالت ۲ یا ۳ ستادیر یکسان خواهد داشت.

خواندن پیش‌فیزیک بدن حل مسئله همانند خواندن تئوری تربیت بدنی بدون انجام ورزش بسیار دشوار است. همیشه دیده شده است که بعضاً دانشجویان در حل مسائل دچار مشکل می‌شوند، این مشکل عمدتاً ناشی از بکارگیری غلط فرمولهای باشد. حفظ نمودن این همه فرمول و شرایط کاری آن بسیار مشکل و غیرعملی است. لذا پیشنهاد می‌شود که بجای حفظ فرمولها تک به تک از فرمولهای اساسی پیش‌فیزیک استفاده کرده و شرایط کاری را بر آن اعمال کنیم تاکنون ما هفت فرمول اساسی داشته‌ایم:

$$dw = p dv \quad ۱- \text{فرمول کار انبساطی:}$$

$$dU = dQ + dw \quad ۲- \text{تعریف انرژی:}$$

$$H = U + pV \quad ۳- \text{تعریف انتالپی:}$$

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad ۴- \text{تعریف ظرفیت حرارتی:}$$

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv \quad ۵- \text{در فرمول منبسط شده از ریاضی محض:}$$

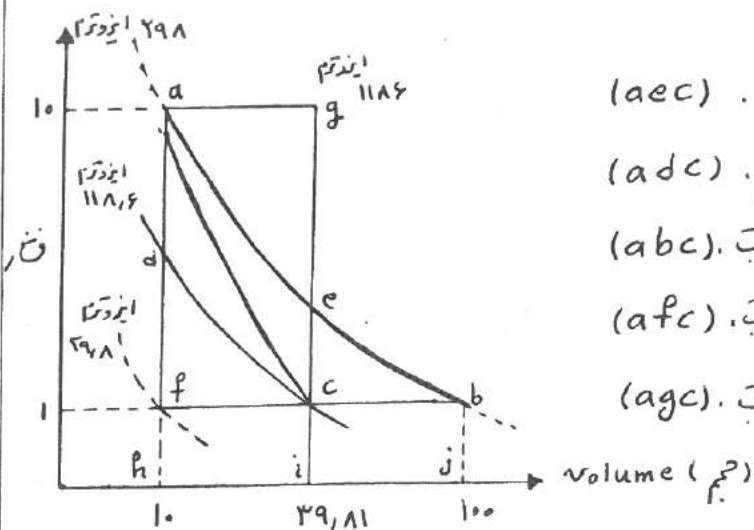
$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

اعمال شروط مسئله بر همانند عمومی داده شده بالا بسیار اهمیت دارد! اگر کمیدانید که مسئله را بطور کلی چگونه بایستی حل کنید این مراحل کمک می‌کنند:

- ۱- تمام اطلاعات داده شده را لیست کنید.
- ۲- تمام آندسته از مقادیری که می‌شود محاسبه کرد را لیست کنید.
- ۳- از خودتان بپرسید کدام فرمول، قانون یا تئوری می‌تواند به شما کمک کند؟
- ۴- روابط مربوطه که می‌توان از روی آنها محمولات را یافت، بکار ببرید.

۵۰ لیتر از گاز تک اتمی ایده آلی در ۲۵°C و 1.0 atm فشار به حالت گازی 1 atm منبسط می‌شود. ظرفیت حرارتی مولاری در حجم ثابت گاز، C_v ، برابر $\frac{3}{2}R$ و مستقل از درجه حرارت است. کار انجام شده را محاسبه کنید. مقدار حرارت جذب شده، و تغییرات U و H برای گاز اگر فرض کنید عمل (a) انبساطی و برگشت پذیر و (b)

آریدیا تیک و برگشت پذیر باشد. پس از تعیین حالت‌های گازی از اسط آریدیا تیکی برگشت پذیر میزان تغییرات U را برای فرآیند که مستقل از مسیر حرکت بین حالت اولیه و کفای است با در نظر گرفتن فرآیند بصورت‌های زیر تعیین کنید:



- (i) فرآیند ایزوترم و بدینال آن پرده هم ثابت. (aec)
- (ii) فرآیند هم ثابت و بدینال آن فرآیند ایزوترم. (adc)
- (iii) فرآیند ایزوترم و بدینال آن فرآیند فشار ثابت. (abc)
- (iv) فرآیند هم ثابت و بدینال آن فرآیند فشار ثابت. (afc)
- (v) فرآیند فشار ثابت و بدینال آن فرآیند هم ثابت. (agc)

شکل (۱۲-۲)

اول باستی اندرده سیستم را حساب نمود. لفظه a روی شکل لفظه شروع است.

$$n = \frac{P_a V_a}{RT_a} = \frac{10 \times 10}{8.314 \times 298} = 4.089$$

(a) اسط برگشت پذیر ایزوترم:

حالت عبور گاز از a به b در طول ایزوترم 298 ، تا وقتی که ایزوترم است که PV ثابت خواهد بود:

$$V_b = \frac{P_a V_a}{P_b} = \frac{10 \times 10}{1} = 100 \text{ lit}$$

برای گاز ایده آل که تحت فرآیند ایزوترم است $\Delta U = 0$ و بنابراین از طریق قانون اول:

$$q = -w = - \int_a^b P dV = nRT \int_a^b \frac{dV}{V} = 4.089 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{100}{10} \text{ joules}$$

$$= 22,22 \text{ k joules}$$

بنابراین طی عبور از a به b بصورت ایزوترم سیستم $22,22$ کیلوژول کار اسطی انجام و $22,22$ کیلوژول حرارت

جذب می‌کند. برای گاز ایده آل H فقط تابع T است پس $\Delta H_{a \rightarrow b} = 0$ حتی اگر نخواهیم آنرا نشان دهیم

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \Delta U_{a \rightarrow b} + (P_b V_b - P_a V_a) = (P_b V_b - P_a V_a)$$

$$= nRT_b - nRT_a = nR(T_b - T_a) = 0$$

(b) اسط آریدیا تیکی برگشت پذیر: برای حالتی که C_v مستقل از T است و آریدیا تیک برگشت پذیر پرده

انجام می‌شود لذا $PV^\gamma = \text{cte}$ خواهد شد.

۸۷

$$P_a V_a^\gamma = P_c V_c^\gamma$$

و حالت نهایی نقطه C است.

$$V_c = (10 \times 10^3)^{\frac{1}{\gamma}} = 39,11 \text{ liter}$$

$$T_c = \frac{P_c V_c}{nR} = \frac{1 \times 39,11}{4,10189 \times 10^1 \times 8,31447} = 118,4 \text{ K}$$

نقطه C بنابراین بر روی ایزوترم ۱۱۸,۴K قرار میگیرد. اگر فرآیند آدیاباتیک باشد، $q=0$ و بنابراین:

$$\Delta U_{a \rightarrow c} = W = \int_a^c n C_v dT = n C_v (T_c - T_a)$$

$$= 4,10189 \times 1,5 \times 8,31447 \times (118,4 - 298) = -9149 \text{ J} = -9,149 \text{ kJ}$$

پس کار انجام شده بتوسط سیستم مساوی کاهش انرژی داخلی سیستم بمیزان ۹,۱۴۹ kJ میباشد.

(i) فرآیند ایزوترم همراه با فرآیند هم ثابت؛ (مسیر حرکت $a \rightarrow e \rightarrow c$)؛ بنابراین تغییر ایزوترم از $a \rightarrow e$

و سپس تغییر هم از $e \rightarrow c$ ؛ چون ایزوترم است. $\Delta U_{a \rightarrow e} = 0$

$$\Delta U_{e \rightarrow c} = q_r \quad (\Delta V=0, \therefore W=0)$$

$$= \int_c^e n C_v dT \quad \text{روی ایزوترم ۲۹۸K است.}$$

$$\Delta U_{e \rightarrow c} = 4,10189 \times 1,5 \times 8,31447 \times (118,4 - 298) \text{ J} = -9,149 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{a \rightarrow c} = \Delta U_{a \rightarrow e} + \Delta U_{e \rightarrow c} = -9,149 \text{ kJ}$$

پس:

(ii) فرآیند هم ثابت و بدینسان آن فرآیند ایزوترم؛ (مسیر حرکت $a \rightarrow d \rightarrow c$)؛ تغییر هم ثابت از a به d و بدینسان آن

تغییر ایزوترم از $d \rightarrow c$ ؛ چون ایزوترم است. $\Delta U_{a \rightarrow d} = q_r \quad (\Delta V=0, \therefore W=0)$

$$= \int_a^d n C_v dT \quad \text{چون d روی ایزوترم ۱۱۸,۴K است پس:}$$

$$\Delta U_{a \rightarrow d} = 4,10189 \times 1,5 \times 8,31447 \times (118,4 - 298) \text{ J} = -9,149 \text{ kJ}$$

$\Delta U_{d \rightarrow c} = 0$ چون ایزوترم است.

$$\Delta U_{a \rightarrow c} = \Delta U_{a \rightarrow d} + \Delta U_{d \rightarrow c} = -9,149 \text{ kJ}$$

(iii) فرآیند ایزوترم و بدینسان آن فرآیند هم ثابت؛ (مسیر حرکت $a \rightarrow b \rightarrow c$)؛ تغییر ایزوترم $a \rightarrow b$ و بدینسان آن

آن در فشار ثابت $b \rightarrow c$ ؛ ایزوترم $\Delta U_{a \rightarrow b} = 0$

$$\Delta U_{b \rightarrow c} = q_p + w \rightarrow P_b = P_c \quad \therefore w = P_b (V_c - V_b)$$

$$= \int_b^c n C_p dT - P_b (V_c - V_b)$$

چون $C_v = 1,5R$ و $C_p - C_v = R$ پس $C_p = 2,5R$ و چون $1 \text{ liter} = 10^{-3} \text{ m}^3$ و $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$ است:

$$\Delta U_{b \rightarrow c} = [\varepsilon_{1,089} \times 2,5 \times 8,3144 \times (118,7 - 298)] - [1 \times (29,81 - 100) \times 10,4] \text{ J}$$

$$= -18,247 + 7,094 = -9,15 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{a \rightarrow c} = \Delta U_{a \rightarrow b} + \Delta U_{b \rightarrow c} = -9,15 \text{ kJ}$$

(iv) فرآیند هم ثابت و پس فرآیند فشار ثابت: (a → f → c) مسیر ثابت از f و پس ثابت

$$\Delta U_{a \rightarrow f} = q_v \quad (v_a = v_f, \therefore w = 0) \quad ; f \rightarrow c$$

$$= \int_a^f n c_v dT \quad \text{برای گاز ایده‌آل}$$

$$T_f = \frac{P_f V_f}{nR} = \frac{1 \times 10}{\varepsilon_{1,089} \times 0,01204} = 29,8 \text{ K}$$

پس f روی ایزوترم 29,8 K است.

$$\Delta U_{a \rightarrow f} = \varepsilon_{1,089} \times 1,5 \times 8,3144 \times (29,8 - 298) \text{ J} = -14,677 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{f \rightarrow c} = q_p + w = \int_f^c n c_p dT - P_f (v_c - v_f)$$

$$= [\varepsilon_{1,089} \times 2,5 \times 8,3144 \times (118,7 - 29,8)] - [1 \times (29,8 - 10) \times 10,4] \text{ J}$$

$$= +7,847 - 2,019 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{a \rightarrow c} = \Delta U_{a \rightarrow f} + \Delta U_{f \rightarrow c} = -14,677 + 7,847 - 2,019$$

$$= -9,149 \text{ kJ}$$

(v) فرآیند فشار ثابت و پس هم ثابت: (a → g → c)؛ یعنی از g و P ثابت و پس

$$\Delta U_{a \rightarrow g} = q_p + w \quad ; g \rightarrow c \text{ در هم ثابت}$$

$$T_g = \frac{P_g V_g}{nR} = \frac{10 \times 29,81}{\varepsilon_{1,089} \times 0,01204} = 118,6 \text{ K}$$

پس g روی ایزوترم 118,6 K است.

$$\Delta U_{a \rightarrow g} = [\varepsilon_{1,089} \times 2,5 \times 8,3144 \times (118,6 - 298)] - [1 \times (29,81 - 10) \times 10,4] \text{ J}$$

$$= 78,475 - 2,019 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{g \rightarrow c} = q_v = \varepsilon_{1,089} \times 1,5 \times 8,3144 \times (118,6 - 118,6) = -84,423 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{a \rightarrow c} = \Delta U_{a \rightarrow g} + \Delta U_{g \rightarrow c} = 78,475 - 2,019 - 84,423$$

$$= -9,145 \text{ kJ}$$

می بینید که تغییر انرژی داخلی مستقل از مسیر حرکت a → c است.

تغییرات انتالپی (Cp):

تغییرات انتالپی با رگ از طریق میر قابل محاسب است برای میر انبساطی $\Delta H = 0$ در برای قسمت ایزو بار میر

$$\Delta H = q_p = \int n c_p dT \quad \text{برای مثال میر } a \rightarrow b \rightarrow c \text{ را در نظر بگیرید!}$$

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = 0$$

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = n c_p (T_c - T_b) = 4,089 \times 2,5 \times (118,6 - 298)$$

$$\Delta H_{a \rightarrow c} = -15,248 \text{ کج}$$

دنبالین

با دنبالین راه حل دیگر!

$$\Delta H_{a \rightarrow c} = \Delta U_{a \rightarrow c} + (P_c V_c - P_a V_a)$$

$$= -9,149 + [(1 \times 29,81 - 1,0 \times 1,0) \times 10,3] \text{ کج} = -9,149 - 6,97 = -15,119 \text{ کج}$$

در طی مراحل عبوری از v مقدار کار متفاوت است گرفته حاصل $q + w$ برابر $9,149 \text{ کج}$ است.در مورد عبور برگشت پذیر از v به a $q = 0$ و بنابراین $w = 9,149 \text{ کج}$ میباشد. اگر فرض کنید v از a برگشت پذیر صورت گیرد پس:

$$q = -9,149 + a e i h \quad \text{سطح (i) برای میر}$$

$$q = -9,149 + d c i h \quad \text{سطح (ii) برای میر}$$

$$q = -9,149 + a b j i h - c b j i \quad \text{سطح (iii) برای میر}$$

$$q = -9,149 + f c i h \quad \text{سطح (iv) برای میر}$$

$$q = -9,149 + a g i h \quad \text{سطح (v) برای میر}$$

9.

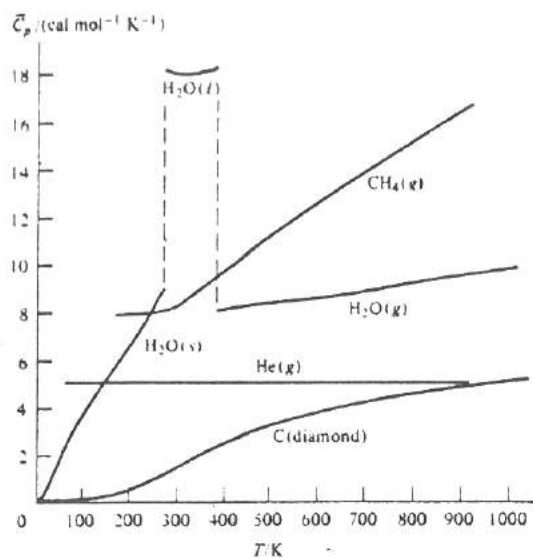
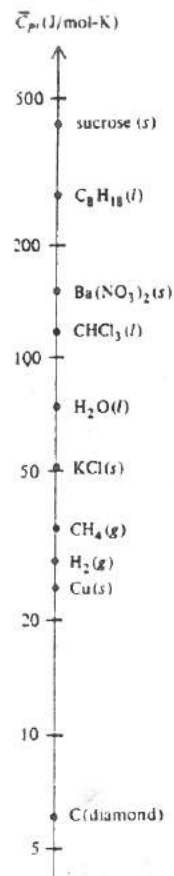


FIGURE 2.12

\bar{C}_p at 1 atm vs. T for several substances; *s, l, g* stand for solid, liquid, gas.

FIGURE 2.4

Molar heat capacities \bar{C}_p at 25°C and 1 bar. The scale is logarithmic.



ترمو شیمی Thermochemistry

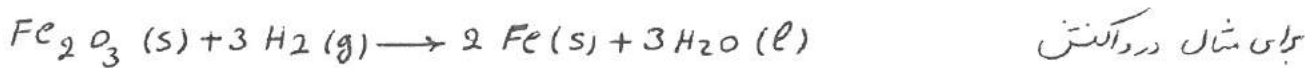
۱-۳- تعریف

ترمو شیمی مطالعه اثر حرارت بر واکنش های شیمیایی، تشکیل مولکولها و تغییرات حالت ماده مثل ذوب یا تبخیر و دیگر خواص فیزیکی شیمیایی میباشد. فرآیندهای فیزیکی شیمیایی را میتوان به آندوترم و اندوترم تقسیم نمود.

۲-۳- کاربرد قانون اول ترمودینامیک برای واکنش های شیمیایی - حرارت واکنش

اگر یک واکنش شیمیایی در سیستمی بوجود بیاید، درجه حرارت سیستم در نتیجه واکنش کم یا زیاد میگردد. درجه حرارت قبل از واکنش تغییر نمی کند. برای حفظ درجه حرارت یک در سیستم، حرارت یا مایه ای از سیستم خارج و یا به آن وارد شود. اگر انجام واکنش با بقاعد حرارت همراه باشد آنرا آندوترم (حرارت زا) و اگر برای انجام واکنش بخواهد که حرارت از محیط بگیرد، حرارت گیر (اندوترم) نامیده می شود. علامت بقاعد انرژی (حرارت زا) را منفی و دیگری را مثبت در نظر می گیریم. حرارت واکنش (Heat of Reaction) حرارت خارج شده از محیط در تبدیل مواد واکنش گر اولیه در T و P به محصول واکنش در همان T و P .

در آزمایشگاه اکثر واکنش ها در P ثابت انجام میشود و لذا حرارت واکنش ماری تغییرات مایه سیستم میباشد. برای جلوگیری از اختلاط محبت بین تغییرات مایه در اثر واکنش با تغییر آن توسط تغییر P و T مایه ای P و T در حالت اولیه و نهائی یکسان باشد.

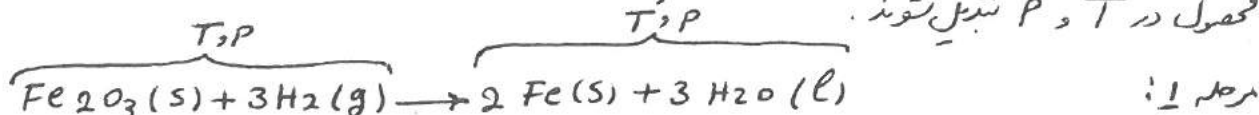


حالت اولیه و نهائی بصورت زیر می باشد:

حالت اولیه	حالت نهائی
T, P	T, P
Fe_2O_3 ۱ مول جامد	Fe ۲ مول جامد
H_2 ۳ مول گاز	H_2O ۳ مول مایه

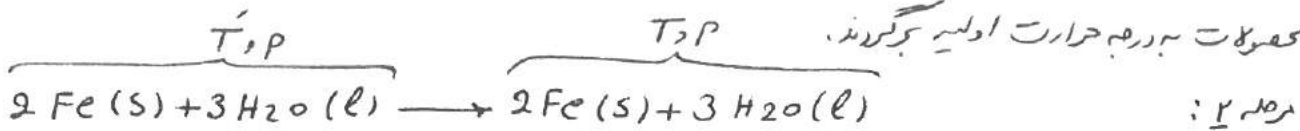
فرض کنید که ما در مرحله همز برای واکنش در نظر بگیریم: در مرحله اول واکنش گر در T و P بصورت آرد مایه ای

محصول در T و P تبدیل شوند.



درخت رشت است، $\Delta H = q_p$ اما چون مرحله اول آدیباتیک است پس $q_p = 0$ و $\Delta H_1 = 0$ ۹۲

در مرحله دوم سیستم در یک مخزن در دمای درجه حرارت اولیه قرار می‌گیرد تا با جریان یا متن حرارت بیاض یا خارج سیستم محصولات به درجه حرارت اولیه برگردند.



در این مرحله $\Delta H_2 = q_p$ جمع دو مرحله همان واکنش بوده نظیر حالت اول تغییرات انتالپی (ΔH) سیستم جمع انتالپی دو مرحله است یعنی:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + q_p = q_p$$

$$\Delta H = q_p \quad (۳-۱)$$

که q_p حرارت واکنش یعنی تغییر انتالپی سیستم ناشی از انجام واکنش می‌باشد.

تغییر انتالپی سیستم برای واکنش شیمیایی بگونه‌ای دیگر نیز قابل بررسی است. در درجه حرارت و فشار معین انتالپی مول \bar{H} برای ماده مقدار معینی دارد. برای هر واکنش میتوان نوشت:

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} \quad (۳-۲)$$

اما انتالپی اولیه یا نهایی هر یک مجموع انتالپی مواد اولیه و مواد نهایی هستند پس برای مثال داریم:

$$H_{\text{final}} = 2\bar{H}_{\text{Fe}(s)} + 3\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}$$

$$H_{\text{initial}} = \bar{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3(s)} + 3\bar{H}_{\text{H}_2(g)}$$

و رابطه (۳-۲) میشود:

$$\Delta H = [2\bar{H}_{\text{Fe}} + 3\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}] - [\bar{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\bar{H}_{\text{H}_2}] \quad (۳-۳)$$

البته این منوط به درستی \bar{H} انتالپی مواد دیگر است. یعنی ما باید مجهول داریم. از آنجا بیکه حصول مقدار مطلق انتالپی غیر ممکن است معمول است که بک قرارداد در این زمینه معین بگردد.

۳-۳. مقادیر قراردادی \bar{H} ؛ واکنش تشکیل

انتالپی مولار \bar{H} هر عنصر تابع T و P است یعنی $\bar{H} = H(T, P)$ با انتخاب $P = 1 \text{ atm}$ بعنوان

فشار استاندارد، ما انتالپی مولار استاندارد را تعریف می‌کنیم \bar{H}°

$$\bar{H}^\circ = \bar{H}(T, 1 \text{ atm}) \quad (۳-۴)$$

از این معلوم میشود که H فقط تابع T است. همزمان با H دیگر علامت T را می‌توانیم در نمودارهای نشان دهنده استاندارد فشار

1 atm است. چون تغییر H با P خیلی کم است. بعضاً از H° برای فشارهای غیر 1 atm استفاده میشود، مثلاً

چون میزان مطلق قابل اندازه گیری نیست ما برای عناصر این مقدار \bar{H}° را معرفی کردیم. یعنی انتالی هر عنصری در حالت پایدارش و 1 atm فشار و $298.15^\circ K$ برابر صفر در نظر گرفته میشود.

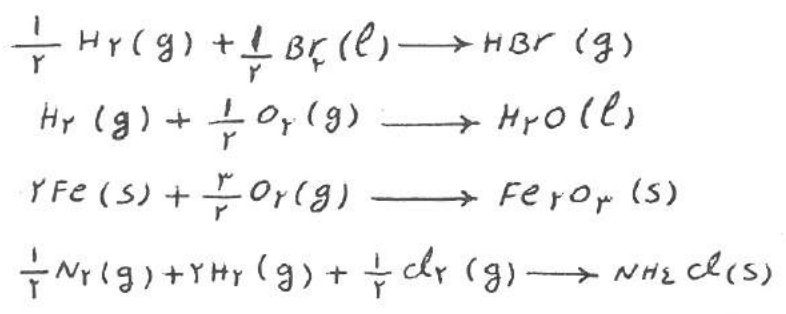
بنابراین Br مایع، H_2 گاز، روی جامد و ... همگی دارای $\bar{H}^\circ = 0$ هستند. حال برای هر درجه حرارت دیگری

$d\bar{H}^\circ = \bar{C}_p^\circ dT$ مقدار انتالی حساب میشود:

$$\int_{298}^T d\bar{H}^\circ = \int_{298}^T \bar{C}_p^\circ dT, \quad \bar{H}_T^\circ - \bar{H}_{298}^\circ = \int_{298}^T \bar{C}_p^\circ dT$$

$$\bar{H}_T^\circ = \bar{H}_{298}^\circ + \int_{298}^T \bar{C}_p^\circ dT \quad (3-5)$$

این رابطه برای عناصر و ترکیبات صادق است. فقط برای عناصر \bar{H}_{298}° مساوی صفر است. اثر مثبت این قرارداد جدید کردن انرژی ترکیبات است؛ مثلاً برای ترکیبات زیر:



$$\Delta H_f^\circ = \bar{H}_{HBr}^\circ - \left[\frac{1}{2} \bar{H}_{H_2}^\circ + \frac{1}{2} \bar{H}_{Br_2}^\circ \right]$$

$$\Delta H_f^\circ = \bar{H}_{HBr}^\circ$$

و همین ترتیب این مطلب برای کلیه ترکیبات صادق است. یعنی:

$$\bar{H}^\circ = \Delta H_f^\circ \quad (3-6)$$

حرارت تشکیل استاندارد ΔH_f° انتالی مولار ترکیب در ارتباط با عناصری که آنرا تشکیل میدهند میباشد. بنابراین اگر انرژی تشکیل ΔH_f° برای تمام ترکیبات در یک واکنش شیمیایی معلوم باشد، حرارت واکنش از طریق آن یافت میشود. بازگشت به مثال اجداد اکسید فرنی با هیدروژن و مسی صفر قرار دادن انتالی عناصر

$$\Delta H = 3\bar{H}_{H_2O} - \bar{H}_{Fe_2O_3} \quad \text{خواهیم داشت:}$$

$$\Delta H = 3\Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ Fe_2O_3 \quad \text{باعطف به رابطه (3-6) میتوان اینگونه نوشت:}$$

از جدول (۷-۱) خواهیم داشت:

$$\Delta H_f^\circ H_2O = -68.3 \text{ kcal/mole}$$

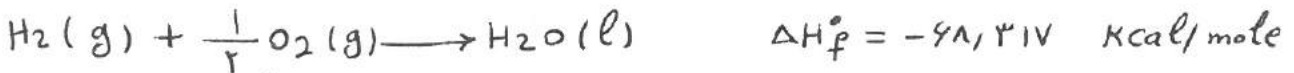
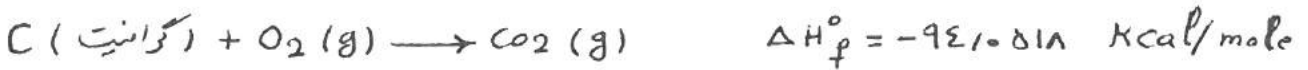
$$\Delta H_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 = -19415 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H = 2(-6813) - (-19415) = -20619 + 19415 = -1204 \text{ Kcal}$$

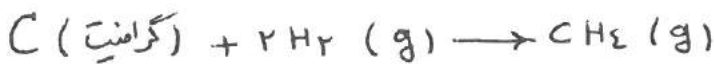
علامت منفی نشانگر حرارت را بودن واکنش است.

۳-۲- تعیین حرارت تشکیل

در بعضی موارد می‌توان حرارت تشکیل ماده‌ای را از طریق انجام واکنش کالیمتری بدست آورد. در مثال هم در این باره عبارتند از:

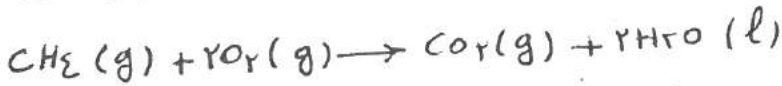


ترباط در کالیمتری برای این دو براحتی قابل انجام است. واکنش ۲ کامل انجام می‌شوند و اگر می‌توان فقط محصول را در دست داشت. برای بسیاری از ترکیبات مستقیم کالیمتری زیاد مناسب کار نیست و باستی حرارت تشکیل آنها را غیر مستقیم بدست آورد. برای مثال:



سه شکل اساسی در کالیمتری این واکنش دارد. اول آنکه C با H سریع عمل نمائید، محصول بصورت مثال خالص خواهد بود و با تعدادی کجیلکس می‌دی دیگر هیدروکربنی خواهد بود و در حال پیچ و خم نتایج عمل قابل تجزیه و تحلیل نیستند حتی اگر آنها نیز مواد تولیدی مشخص باشند.

مندی است که طی آن معمولاً اگر ترکیب زود بوزد می‌توان استفاده کرد. حرارت تشکیل بک ماده را از طریق اندازه‌گیری حرارت احتراق heat of combustion می‌توان بدست آورد. مثلاً برای مثال



حرارت احتراق اندازه‌گیری شده $\Delta H_{comb}^\circ = -212,798 \text{ Kcal/mole}$ میباشد:

$$\Delta H_{comb}^\circ = \bar{H}^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2\bar{H}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \bar{H}^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})} \quad \text{پس:}$$

$$\bar{H}^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})} = \bar{H}^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2\bar{H}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta H_{comb}^\circ \quad (3-7)$$

\bar{H}° برای CO_2 ، H_2O با دقت بالایی معلوم است. پس می‌توان حرارت تشکیل (انتالپی مولاری CH_4) را یافت:

$$\bar{H}^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})} = -9410518 + 2(-681317) - (-212,798)$$

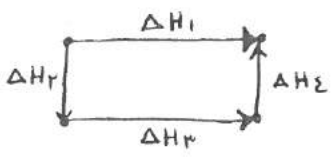
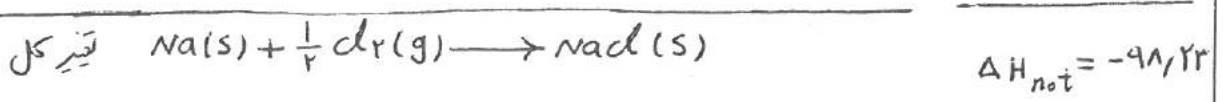
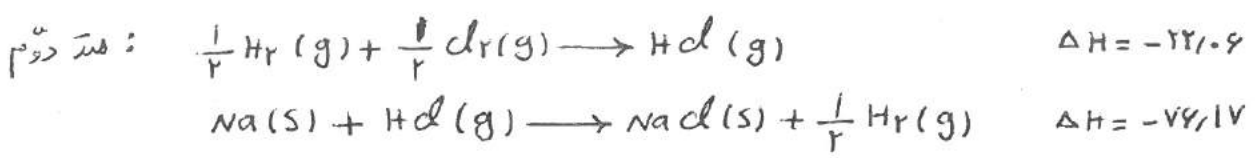
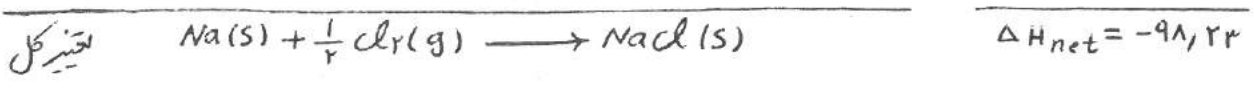
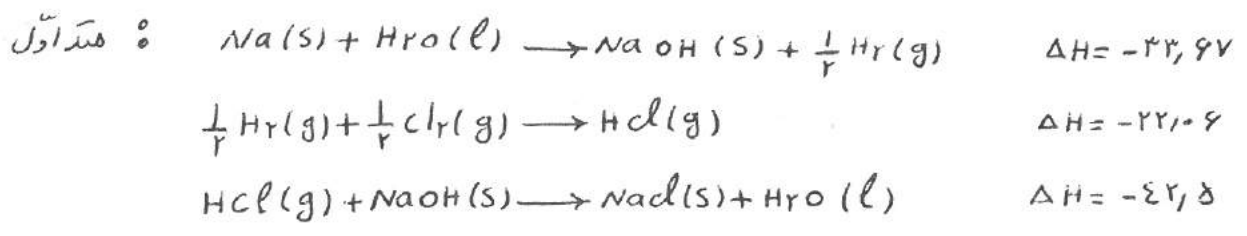
$$= 2201487 + 212,798$$

$$\bar{H}^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})} = -17889 \text{ Kcal/mole}$$

حرارت احتراق اندازه گیری شده برای یافتن حرارت تشکیل مواد آلی که حاوی C، H و O هستند را میتوان اینطور یافت. آنگار کالریمتری کاملاً به CO₂ و H₂O میوزند. این روش هینی برای ترکیبات گوگرد نیز قابل دار دقیق نیست. چون ترکیب بدست آمده دقیقاً مشخص نیست و توانایی زیادی باستی داشت تا توانست آنرا بدست آورد.

۵-۳- ترتیب واکنش ها - قانون هس Hess's Law

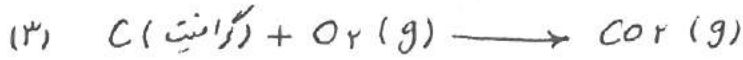
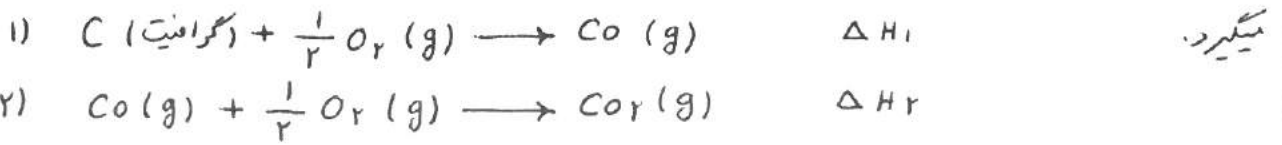
تغییر حالت یک سیستم که توسط یک واکنش شیمیایی صورت میگیرد تعریف شده است. مقدار تغییر انتالپی مشخص است. چون انتالپی یک تابع حالت است. لذا بر این اگر از طریق چند مرحله به حالت نهایی سیستم برسیم کل انتالپی باستی برای راههای مختلف یکسان باشد. این مطلب که حاصل از قانون اول ترمودینامیک است. اولین بار بنیام Hess's law مطرح میشود. تصور کنید که ما یک فرآیند را از دو طریق بررسی کنیم:



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

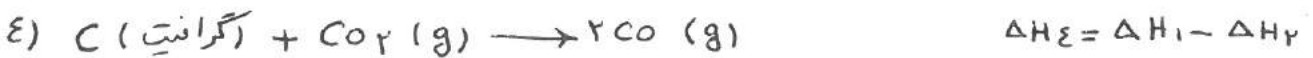
مقدار تغییر کل از جمع واکنش ها ترتیب صورت میدهد. تغییر کل انتالپی برای مدارهای مختلف باستی یکسان باشد. اگر حاصل کل از یک ترکیب شیمیایی یکسان باشد. اگر یک واکنش با مرحله ای شامل عکس برگشت همان واکنش قرار گیرد، کل تغییر انتالپی صفر است. $\Delta H = 0$

این مطلب که کل تغییر آنتالپی مساری جمع آنتالپی مراحل است چیزی است که از همان معنی تابع حالت بودن H نشأت



$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

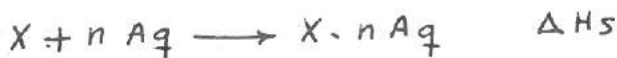
در این مثال خاص ΔH_3 و ΔH_1 و ΔH_2 بر احوالی در کالری کمتر قابل اندازه گیری است در حالیکه ΔH_3 اینطور نیست. در واقع این راهی است که میتوان ΔH_1 را بر احوالی از آن دو محاسبه کرد. متساویاً با تفریق رابطه ۲ از ۱ خواهیم داشت:



و انرژی این واکنش نیز از این طریق قابل محاسبه است.

۶-۳- حرارت محلول و رقیق سازی

حرارت محلول تغییرات آنتالپی را نسبت به اضافه سازی مقدار معینی جزء حل شونده به مقدار معینی حلال در درجه حرارت ثابت و فشار ثابت میباشد. برای راحتی ما آب را بعنوان حلال در نظر میگیریم.

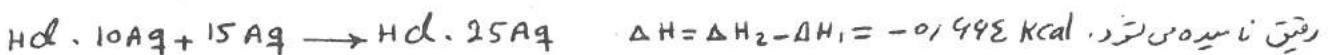


۱- مول از جزء حل شونده X به n مول آب اضافه میشود.

مثالهای زیر را در نظر بگیرید:

$HCl (g) + 10 Aq \longrightarrow HCl \cdot 10 Aq$	$\Delta H_1 = -14,408$	Kcal
$+ 25 Aq \longrightarrow \quad \quad \quad , 25 Aq$	$\Delta H_2 = -17,272$	Kcal
$+ 40 Aq \longrightarrow \quad \quad \quad , 40 Aq$	$\Delta H_3 = -17,452$	Kcal
$+ 200 Aq \longrightarrow \quad \quad \quad , 200 Aq$	$\Delta H_4 = -17,735$	Kcal
$+ \infty Aq \longrightarrow \quad \quad \quad , \infty Aq$	$\Delta H_5 = -17,96$	Kcal

برورد با افزایش میزان حلال به سمت یک عدد حدی ΔH سوق میکند که حد محالیت برای محلولهای فوق العاده



همین ΔH همان حرارت رقیق سازی heat of dilution نامیده میشود.

۳-۷ - حرارت واکنش ها در حجم ثابت

اگر هر کدام از واکنش گرما و دما در محلولات در واکنش کالریمتری گاز باشد، لازمست که واکنش در محب آب- مندی شده صورت گیرد. در چنین حالتی سیستم در حجم ثابت (و نه فشار ثابت) کار میکند. پس حرارت واکنش در چنین حالتی مساری انرژی داخلی تغییر یافته است یعنی:

$$\Delta U = q_v \quad (۳-۸)$$



T, V ثابت مانده دلزد ما P به P' تبدیل می شود. برای مرتبط سازی H و U باید نگر از تعریف H

استفاده می کنیم و در شرایط: $H_{initial} = U_{initial} + PV$ ، $H_{final} = U_{final} + P'V$

$$\Delta H = \Delta U + (P' - P)V \quad (۳-۹)$$

فشار داخلی بحب کالریمتری توسط تعداد مولهای گاز در حالت اولیه و دمای بدست می آید با فرض اینکه گاز ایده آل باشد.

$$P = n_R \left(\frac{RT}{V} \right)$$

$$P' = n_P \left(\frac{RT}{V} \right)$$

رابطه (۳-۹) بصورت:

$$\Delta H = \Delta U + (n_P - n_R)RT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (۳-۱۰)$$

ΔH در این رابطه فقط مربوط به حالت هم ثابت است و برای یافتن انتالی بیتهای فشار ثابت ما باقی آزارا تغییر انتالی واکنش زیر جمع کنیم:



برای این تغییر فرآیند که تحت فشار و در T ثابت است و انتالی تغییر تقریباً همراست (آزمایش شول تا سون $\frac{\partial H}{\partial T}$ کوچک)

و دقیقاً گاز ایده آل باشد دقیقاً همراست. پس ΔH رابطه (۳-۱۰) مساری ΔH برای فرآیند فشار ثابت

است و وقتی ΔU مربوط به فرآیند هم ثابت باشد. با تقریب خوبی میتوان تغییر نمود که رابطه (۳-۱۰) بصورت:

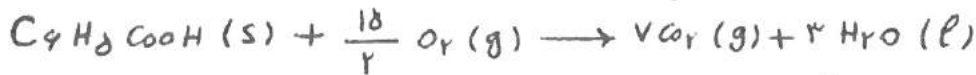
$$q_p = q_v + \Delta nRT \quad (۳-۱۱)$$

با این ترتیب با اندازه گیری $q_v = \Delta U$ در بحب کالریمتری می توان $q_p = \Delta H$ را یافت. در حالت مساوات

دقیقاً اثر گازهای واقعی (عزیز ایده آل) دارد نظر گرفت.

مثال: احتراق بنزویک C_6H_5COOH را در بحب کالریمتری در نظر بگیرید:

۹۸



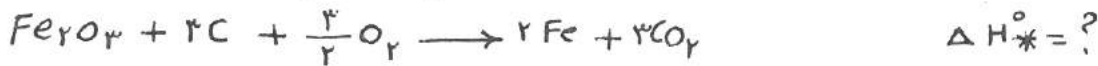
داین واکنش $n_p = 7$ ، درحالتیکه $n_R = \frac{15}{2}$ پس $\Delta n = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}$ ، با استفاده از $R = 1,9872 \text{ cal/mole}^\circ K$ و $T = 298,15^\circ K$ خواهیم داشت :

$$q_p = q_v - \frac{1}{2} (1,9872) (298,15)$$

$$q_p = q_v - 296,1 \text{ cal}$$

استان بین ترم اول VI :

در کوره بلند سنگ معدن هائیتی Fe_2O_3 به آهن احیا میگردد. کک (کربن) همراه سنگ آهن به کوره تزریق شده و سپس توسط دمش هوا (اکسیژن) عمل احیاء در $1700^\circ C$ صورت میگردد. شکل زیر :



مقدار ΔH° برای واکنش در $1700^\circ C$ با استفاده از روابط زیر بدست آورید.



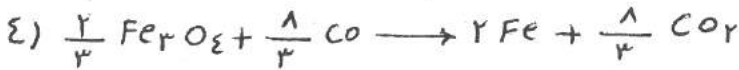
$$\Delta H_1^\circ = -395,52 \text{ KJ}$$



$$\Delta H_2^\circ = -173,1 \text{ KJ}$$



$$\Delta H_3^\circ = -17,7 \text{ KJ}$$



$$\Delta H_4^\circ = -10,5 \text{ KJ}$$

حل : رابطه مطلوب از حاصل زیر خواهد بود :

$$\begin{aligned} \Delta H^*_? &= \frac{3}{2} \Delta H_1^\circ - \frac{3}{2} \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ \\ &= \frac{3}{2} \times (-395,52) - \frac{3}{2} \times (-173,1) - 17,7 - 10,5 \end{aligned}$$

$$\Delta H^*_? = -361,745 \text{ KJ}$$

پایان ترم اول VI :

از کاربید کلسیم (CaC_2) سیوان بعنوان سوخت کبکی در کوره فولاد استفاده میشود. با سوزاندن این

سوخت با اکسیژن CaO ، CO ، CO_2 حاصل میشود. اگر برای ذوب هر تن قراضه فولاد تا $1700^\circ C$

در دم حرارت ریختن فولاد 333000 kcal/ton انرژی لازم باشد. میسبب کنید که چه میزان قراضه را

می توان با استفاده از کبک تن CaC_2 ذوب نمود در صورتیکه بدانیم که 70% از کاربید کلسیم تولید CO_2 و

باقیه تولید CO می کند. فرض بر انجام واکنش در $25^\circ C$ است .

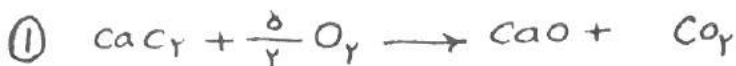
۹۹

$$\Delta H_{298, CaCr}^{\circ} = -14,1 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298, CO}^{\circ} = -29,82 \text{ Kcal/mole}$$

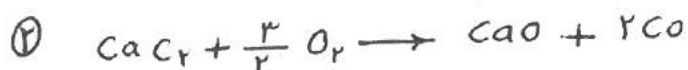
$$\Delta H_{298, CaO}^{\circ} = -151,8 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298, CO_2}^{\circ} = -94,05 \text{ Kcal/mole}$$



$$\Delta H_{1, 298}^{\circ} = 2 \times (-94,05) + 1 \times (-151,8) - [-14,1]$$

$$\Delta H_{1, 298}^{\circ} = -325,8 \text{ Kcal/mole CaCr}$$



$$\Delta H_{2, 298}^{\circ} = 2 \times (-29,82) - 151,8 - [-14,1]$$

$$\Delta H_{2, 298}^{\circ} = -190,54 \text{ Kcal/mole CaCr}$$

$$M_{\text{CaCr}} = 40 + 24 = 64 \text{ gr}$$

$$\text{مقدار مول CaCr} = \frac{1 \text{ ton} \times 10^7 \text{ gr/ton}}{64 \text{ gr}} = 15625 \text{ مول}$$

$$\Delta H \text{ تولیدی} = 0,6 \times 15625 \times (-325,8) + 0,4 \times 15625 \times (-190,54) = -2245250 \text{ Kcal}$$

گرمای تولیدی لازم (تن CaCr)

$$\text{مقدار فولاد ذوب شونده} = \frac{2245250}{333000} = 12,748 \text{ ton}$$

۸-۳-۱ وابستگی حرارت واکنش با درجه حرارت

اگر ما مقدار ΔH° برای یک واکنش شیمیایی را در درجه حرارت مثلاً ۲۵ درجه داشته باشیم میتوانیم برای هر درجه حرارت دیگری آنرا محاسبه کنیم. برای اینکار میبایستی فرضیه حرارتی عناصر شرکت کننده در واکنش مشخص باشد:

$$\Delta H^{\circ} = H^{\circ}(\text{محصولات}) - H^{\circ}(\text{واکنش گر})$$

برای یافتن ارتباط دواستگی این رابطه با درجه حرارت دینرانیل گیری بر حسب درجه حرارت لازم است:

$$\frac{d\Delta H^{\circ}}{dT} = \frac{dH^{\circ}}{dT}(\text{محصولات}) - \frac{dH^{\circ}}{dT}(\text{واکنش گر})$$

$$\text{اما بنا بر تعریف } \frac{dH^{\circ}}{dT} = C_p^{\circ} \text{ پس:}$$

$$\frac{d\Delta H^{\circ}}{dT} = C_p^{\circ}(\text{محصول}) - C_p^{\circ}(\text{واکنش گر})$$

$$\frac{d\Delta H^{\circ}}{dT} = \Delta C_p^{\circ}$$

(۱۲-۳)

دقت کنید که آنجا که H° و ΔH° توابع درجه حرارت هستند، این رابطه کم مشتق نمی شود و مشتق نمی گیری.

مقادیر ΔC_p از روی C_p های اجزاء بدست می آیند درست مشابه ΔH° که از روی مقادیر انتالپی های مولاری اجزاء بدست می آید. حاصلضرب ظرفیت حرارتی مولار هر محصول در مقدار مول آن و پس جمع آنها میزان ΔC_p محصول را میدهد. عموماً برای ΔC_p واکنش گرم نیز همسینطور عمل میشود.

$$d\Delta H^\circ = \Delta C_p^\circ dT$$

مابقی اش رابطه (۳-۱۲) بصورت دفرانسیلی:

$$\int_{T_0}^T d\Delta H^\circ = \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT$$

با انتگرال گیری بین T_0 و T داریم:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT$$

انتگرال دفرانسیل طرف چپ ΔH° است پس:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (3-13)$$

اگر محدوده درجه حرارت در رابطه (۳-۱۳) کوچک باشد، ظرفیت های حرارتی عناصر درگیر باسی ثابت در نظر گرفته شوند. لکن اگر محدوده وسیعی باشد باسی ظرفیت های حرارتی تابع درجه حرارت در نظر گرفته شوند.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (3-14)$$

a, b, c, d ضرایب ثابت هستند. در جدول (۲-۷) این ضرایب جمع آوری هستند.

مثال ۱: ΔH° در $85^\circ C$ واکنش زیر را می سنجید.



$$\Delta H_{298}^\circ = -8.4 \text{ kcal}$$

برای ۲۹۸ داریم:

	$Fe_2O_3(s)$	$Fe(s)$	$H_2O(l)$	$H_2(g)$
$\bar{C}_p^\circ \text{ cal/mole}^\circ K$	25	6.1	18	6.9

قدم اول مناسب ΔC_p است:

$$\Delta C_p^\circ = 2\bar{C}_p^\circ(Fe) + 3\bar{C}_p^\circ(H_2O) - [\bar{C}_p^\circ(Fe_2O_3) + 3\bar{C}_p^\circ(H_2)]$$

$$= 2(6.1) + 3(18) - 25 - 3(6.9) = 66.2 - 45.7 = 20.5 \text{ cal/mole}^\circ K$$

$$85^{\circ}\text{C} = 358^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta H_{358}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{358} 20.5 \, dT$$

$$= -8.4 + \frac{20.5 (358 - 298) \text{ cal}}{1000}$$

$$= -7.2 \text{ kcal}$$

دقت کنید که باستی جمع را دقت انجام داد که هر دو ترم از یک داده باشند.

Table 7-1.† Standard heats of formation at 25°C.

Compound	ΔH_f° , kcal/mole	Compound	ΔH_f° , kcal/mole
O ₂ (g)	34.0	ZnO(s)	-83.17
H ₂ O(g)	-57.7979	HgO(s, red)	-21.68
H ₂ O(l)	-68.3174	CuO(s)	-37.1
HF(g)	-64.2	Cu ₂ O(s)	-39.84
HCl(g)	-22.063	Ag ₂ O(s)	-7.306
Br ₂ (g)	7.34	AgCl(s)	-30.362
HBr(g)	-8.66	Ag ₂ S(s)	-7.60
HI(g)	6.20	FeO(s, wustite)	-63.7
SO ₂ (g)	-70.96	Fe ₂ O ₃ (s)	-196.5
SO ₃ (g)	-94.45	Fe ₃ O ₄ (s)	-267.0
H ₂ S(g)	-4.815	FeS(s, α)	-22.72
H ₂ SO ₄ (l)	-193.91	FeS ₂ (s)	-42.52
NO(g)	21.600	TiO ₂ (s, rutile)	-218.0
NO ₂ (g)	8.091	TiCl ₄ (l)	-179.3
N ₂ O(g)	19.49	Al ₂ O ₃ (s, α)	-399.09
N ₂ O ₃ (g)	20.0	MgO(s)	-143.84
N ₂ O ₄ (g)	2.309	MgCO ₃ (s)	-266
N ₂ O ₅ (g)	3.6	CaO(s)	-151.9
NH ₃ (g)	-11.04	CaC ₂ (s)	-15.0
HNO ₃ (l)	-41.404	Ca(OH) ₂ (s)	-235.80
NOCl(g)	12.57	CaCO ₃ (s, calcite)	-288.45
NH ₄ Cl(s)	-75.38	SrO(s)	-141.1
PCl ₃ (g)	-73.22	SrCO ₃ (s)	-291.2
PCl ₅ (g)	-95.35	BaO(s)	-133.4
C(s, diamond)	0.4532	BaCO ₃ (s)	-291.3
CO(g)	-26.4157	Na ₂ O(s)	-99.4
CO ₂ (g)	-94.0518	NaOH(s)	-101.99
CH ₄ (g)	-17.889	NaF(s)	-136.0
HCHO(g)	-27.7	NaCl(s)	-98.232
CH ₃ OH(l)	-57.02	NaBr(s)	-86.030
C ₂ H ₂ (g)	54.194	NaI(s)	-68.84
C ₂ H ₄ (g)	12.496	Na ₂ SO ₄ (s)	-330.90
C ₂ H ₆ (g)	-20.236	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(s)	-1033.48
C ₂ H ₅ OH(l)	-66.356	NaNO ₃ (s)	-111.54
C ₆ H ₆ (g)	19.820	KF(s)	-134.46
SiO ₂ (s, quartz)	-205.4	KCl(s)	-104.175
SiH ₄ (g)	-14.8	KClO ₃ (s)	-93.50
SiF ₄ (g)	-370	KClO ₄ (s)	-103.6
PbO(s, red)	-52.40	KBr(s)	-93.73
PbS(s)	-22.4	KI(s)	-78.31

† NBS Circular 500. U.S. G.P.O., Washington, D.C., 1952.

Table 7-2† Heat capacity of gases as a function of temperature

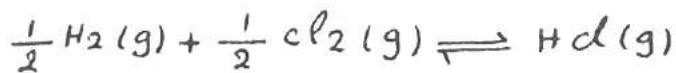
$$C_p, \text{ cal-deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Range: 300 to 1500°K

Gas	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$	$d \times 10^9$
H ₂	6.9469	-0.1999	4.808	
O ₂	6.0954	+3.2533	-10.171	
Cl ₂	7.5755	2.4244	-9.650	
Br ₂	8.4228	0.9739	-3.555	
N ₂	6.4492	1.4125	-0.807	
CO	6.3424	1.8363	-2.801	
HCl	6.7319	0.4325	+3.697	
HBr	6.5776	0.9549	1.581	
NO	7.020	-0.370	25.46	-1.087
CO ₂	6.369	+10.100	-34.05	
H ₂ O	7.219	2.374	2.67	
NH ₃	6.189	7.887	-7.28	
H ₂ S	6.385	5.704	-12.10	
SO ₂	6.147	13.844	-91.03	+2.057
CH ₄	3.381	18.044	-43.00	
C ₂ H ₆	2.247	38.201	-110.49	
C ₂ H ₄	2.830	28.601	-87.26	
C ₂ H ₂	7.331	12.622	-38.89	
C ₃ H ₈	2.410	57.195	-175.33	
C ₃ H ₆	3.253	45.116	-137.40	
C ₃ H ₄	6.334	30.990	-94.57	
C ₆ H ₆	-0.409	77.621	-264.29	
C ₆ H ₅ CH ₃	0.576	93.493	-312.27	
C (graphite)	-1.265	14.008	-103.31	2.751

† From the compilations of H. M. Spencer and J. L. Justice, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2311 (1934); H. M. Spencer and G. N. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2511 (1942); H. M. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, 40., 2152 (1948).

مثال ۲: حرارت واکنش زیر را در 1273°K محاسبه کنید.



اگر $\Delta H_{298}^{\circ} = -22,06 \text{ Kcal}$ باشد:

$$\bar{C}_p(\text{H}_2) = 4,9449 - 0,1999(10^{-3})T + 4,1801(10^{-5})T^2 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{K}$$

$$\bar{C}_p(\text{Cl}_2) = 7,5755 + 2,4244(10^{-3})T - 9,45(10^{-5})T^2 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{K}$$

$$\bar{C}_p(\text{HCl}) = 4,7219 + 0,4325(10^{-3})T + 2,497(10^{-5})T^2 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{K}$$

اول بایستی ΔC_p را محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 4,7219 + 0,4325(10^{-3})T + 2,497(10^{-5})T^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} [4,9449 - 0,1999(10^{-3})T + 4,1801(10^{-5})T^2] \\ &\quad - \frac{1}{2} [7,5755 + 2,4244(10^{-3})T + 9,118(10^{-5})T^2] \\ &= -0,5293 - 0,4797(10^{-3})T + 9,118(10^{-5})T^2 \end{aligned}$$

$$\int_{298}^{1273} \Delta C_p dT = -0,5293 \int_{298}^{1273} dT - 0,4797(10^{-3}) \int_{298}^{1273} T dT +$$

$$9,118(10^{-5}) \int_{298}^{1273} T^2 dT = -516 - 521 + 415$$

$$\Delta H_{1273}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{1273} \Delta C_p dT = -22,063 - 0,622 \text{ Kcal} = \underline{\underline{-22,685 \text{ Kcal}}}$$

۹-۳- توصیف در مورد واکنش های آلومینوترمی

مثال: مقور کنید که واکنش آلومینوترمی احیاء اکسید آهن را شکل زیر لایه دوم:



همچنین مقور کنید که همواره تمام مواد در واکنش در حالت خالص خورش هستند. انبساطی همی استاندارد و ظرفیت های

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -400 \text{ Kcal/mole} \quad \text{حرارتی واکنش گرما و محصولات برآورد زیر است:}$$

$$\Delta H_{\text{FeO}} = -62,3 \text{ Kcal/mole}$$

$$C_{p_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 27,38 + 3,108 \times 10^{-3}T - 8,2 \times 10^{-5}T^2$$

۱۰۴

$$C_{pFe} = 4,18 + 5,92 \times 10^{-3} T$$

$$C_{pAl} = 4,98 + 2,96 \times 10^{-3} T \quad (\text{برای محدوده } 298 - 922^\circ K)$$

$$L_{pAl} = 2500 \text{ cal/mole} \quad \text{گرمای نهان ذوب}$$

$$C_{pAl(l)} = 7$$

$$C_{pFeO} = 11,44 + 2 \times 10^{-3} T - 0,167 \times 10^{-5} T^{-2}$$

تغییرات انتالپی داکلش را در $298^\circ K$ ، $1850^\circ K$ و $1000^\circ K$ محاسبه کنید.

حل: در $298^\circ K$ تغییرات انتالپی برابر است با:



$$0 \quad 2(-42,2) \quad -800 \quad 0$$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{Al_2O_3} - 2\Delta H_{FeO} = -800 - 2(-42,2)$$

$$\Delta H_{298} = -210,4 \text{ kcal/mole } Al_2O_3$$

برای تغییرات انتالپی در $1850^\circ C$ از قانون کیرشوف استفاده میکنیم:

$$\Delta H_{1850} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1850} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{product}) - C_p(\text{React.})$$

$$C_{pAl_2O_3} = 27,28 + 21,08 \times 10^{-3} T - 1,12 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$2C_{pFe} = 2(4,18 + 5,92 \times 10^{-3} T)$$

$$C_p(\text{product}) = 29,92 + 20,184 \times 10^{-3} T - 1,12 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$2C_{pAl} = 2(4,98 + 2,96 \times 10^{-3} T)$$

$$2C_{pFeO} = 2(11,44 + 2 \times 10^{-3} T - 0,167 \times 10^{-5} T^{-2})$$

$$C_p(\text{React.}) = 44,16 + 11,92 \times 10^{-3} T - 2,01 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\therefore \Delta C_p = -4,94 + 1,92 \times 10^{-3} T - 4,19 \times 10^{-5} T^{-2}$$

۱.۵

$$\Delta H_{185} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{185} (-4,94 + 8,92 \times 10^{-3} T - 6,19 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$\Delta H_{185} = -210,400 + \left[-4,94T + 4,46 \times 10^{-3} T^2 + 6,19 \times 10^{-5} T^3 \right]_{298}^{185}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{185} &= -210,400 + \left[-4,94(185 - 298) + 4,46 \times 10^{-3} (185^2 - 298^2) + 6,19 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{185} - \frac{1}{298} \right) \right] \\ &= -211249,8 \text{ cal/mole Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

موقعیت مثال در اینجا بگونه‌ای انتخاب شده بود که هیچ تغییر یا تحول فازی در مورد واکنش گرم و محصولات حاصل نمی‌شد. اما در 922°K آلومینیم ذوب می‌شود، و این حقیقت که مسئله را با مشکل مواجه می‌کند، چونکه؛
 اولاً: حرارت تخان ذوب آلومینیم با انرژی واکنش گرم افزوده می‌شود.
 ثانیاً: در بالای نقطه ذوب $C_{p,AL}$ متفاوت خواهد بود.

بهترین روش آن است که حرکت انتالی را مستقل می‌سازیم و سپس جمع کرد. پس در 1000°C برای محاسبه مقدار ΔH_1

همان است که تیرا یافتیم. (گرمای نهان ذوب) $L_{f,AL} = 2500 \text{ cal/mole}$ و $C_{p,AL}(l) = 7$

انرژی جذب شده برای افزایش درجه حرارت واکنش گرم از 298 تا 1000°K بصورت زیر است:

$$\int_{298}^{1000} 3(C_{p,FeO}) dT + \int_{298}^{922} 2(C_{p,AL}) dT + 2L_{f,AL} + 2C_{p,AL}(l) \quad (1000 - 922)$$

انرژی جذب شده برای افزایش دمای محصولات از 298 تا 1000°K بصورت زیر است:

$$\int_{298}^{1000} (C_{p,Al_2O_3} + 3C_{p,Fe}) dT$$

$$\Delta H_{1000} - \Delta H_{298} = \int_{298}^{1000} (C_{p,Al_2O_3} + 3C_{p,Fe}) dT - 2 \int_{298}^{922} (C_{p,AL}) dT - 2L_{f,AL} -$$

$$- 2C_{p,AL}(l) (1000 - 922) - \int_{298}^{1000} 3(C_{p,FeO}) dT = -5080 \text{ cal/mole}$$

ظواهری که می‌بینید کاملاً مشابه انتالی در درجات حرارت بالا کاری حسنه‌کنند و احتمالاً با اشتباه همراه است برای ساده سازی این می‌سازد جداولی وجود دارند که مقدار $H_T - H_{298}$ را برای عناصر و ترکیبات می‌دهد که H_T مقدار انتالی (حرارت) محضی در درجه حرارت T است. جدول زیر از این نوع اطلاعات است:

H - H_{۲۹۸}

T°K	AL	AL ₂ O ₃	Fe	FeO
۴۰۰	۶۰۰	۲۱۵۰	۶۴۰	۱۲۱۰
۵۰۰	۱۲۳۰	۴۸۵۰	۱۳۲۰	۲۴۴۰
۶۰۰	۱۸۹۰	۷۲۰۰	۲۰۴۵	۳۷۰۰
۷۰۰	۲۵۸۰	۹۹۶۰	۲۸۴۰	۴۹۸۰
۸۰۰	۳۳۱۰	۱۲۸۱۰	۳۷۰۵	۶۲۸۰
۹۰۰	۴۰۶۰	۱۵۷۲۰	۴۶۹۵	۷۵۹۰
۹۳۲	۴۲۸۰			
۹۳۲	۶۸۵۰			
۱۰۰۰	۷۳۳۰	۱۸۶۷۰	۵۹۰۰	۸۹۲۰

این جدول کارها سه مثال قبل را بسیار سریع میکند:



از جدول بالا:

$$2 \times 733, \quad 3 \times 892, \quad 1867, \quad 3 \times 590, \quad H_{1000} - H_{298}$$

$$\Delta H_{1000} = -210,400 + (18670 + 177000) - (12440 + 26760)$$

$$\Delta H_{1000} = -210,400 - 8,500 = -218,900 \text{ cal/mole } Al_2O_3$$

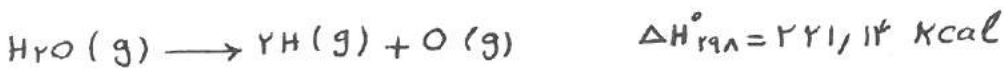
واکنش آندوترم بوده و ۲ مول آلومینیم و ۳ مول FeO میتواند در ۱۰۰۰°K مقدار انرژی با ۵۰۰ کالری بدهد.

۱۰-۳- انرژی پیوند

برای تمیز شدن گاز داریم:



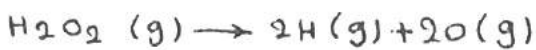
مقدار ۱۱۸,۳۱۸ کیلوکالری انرژی پیوند مگولیمی اکسیژن ناسیده می شود. مثلاً:



و ۱۱۰,۵۷ = $\frac{1}{2}(221,14)$ کیلوکالری را متوسط انرژی پیوند H-O می دانیم. برای پیوند می گوئیم کوه لاسی

H₂O و NH₃ و CH_۴ مستطوره است. اما برای آنها که شامل روای چند نوع پیوند هستند مثل H_۲O_۲

فرضیات بستی انجام شود.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 254,33 \text{ Kcal}$$

$$254,33 - 221,14 = 33,19 \text{ Kcal}$$

از تفاضل انرژی پیوند O-H لذت این:

استحکام پیوند O-O است. اما این نوع محاسبه قابل تعمیم نیست و نمیتوان گفت که پیوند O-O 33 Kcal استحکام دارد.

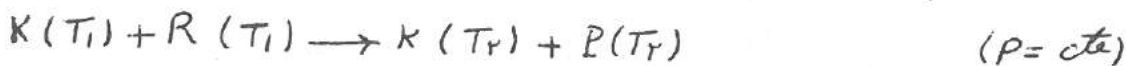
انرژی تشکیل امپا بستی معین باشند تا بتوان استحکام پیوند را میسب نمود. در جدول ۳-۷ تعدادی از این اعداد داده شده اند.

۱۱-۳ - اندرزه گیریهای کالریکتری

ارزش دارد که توضیح دهیم که چگونه انرژی واکنش و مقدار آنرا محاسبه می کنیم. برای این کار از کالریکتری سود میجوییم. در کالریکتری آدیباتیک خود عمل ساده است. سیستم طوری است که هیچ تبادل حرارتی وجود ندارد. در فشار ثابت، قانون اول مابین صورت می شود:

$$\Delta H = Q_p = 0 \quad (15-3)$$

تغییر در حالت با نیفوریت قابل نمایش است:



(K یعنی کالریکتری) - R عدالت واکنش گروه P محمول است. چون سیستم از درجه است، T_1 و T_2 فرق دارد. و T_1 و T_2 کوچکی را در وقت با لائی قابل اندرزه گیری است؛ با ترمومتر. تغییر حالت سیستم را فرض میگیریم



با استفاده از رابطه (۱۵-۳) که $\Delta H = 0$ پس: $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ یا $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} [C_p(K) + C_p(P)] dT$$

برای دوم تک تغییر در درجه حرارت کالریکتری است و پس:

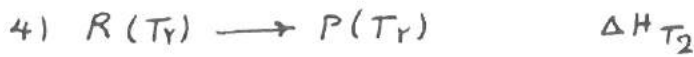
و از روی انرژی واکنش در T_1 داریم:

$$\Delta H_1 = - \int_{T_1}^{T_2} [C_p(K) + C_p(P)] dT \quad (16-3)$$

اگر ظرفیت های حرارتی عناصر در کالریکتری مشخص باشد، پس می توان انرژی واکنش را میسب کرد.

راه حل مشابه دیگر این است که در مرحله دیگر خلاصه کرد:





دوباره $\Delta H = 0$ کل پس: $\Delta H_3 + \Delta H_{T_2} = 0$

$$\Delta H_{T_2} = -\Delta H_3 = - \int_{T_1}^{T_3} [C_p(K) + C_p(R)] dT \quad (3-17)$$

از رابطه افزایش در استن C_p می توان ΔH_{T_2} را می سب کرد؛ کوزه می سب ΔH را دیگر نمی گوئیم.

آرما C_p را اندازه گیری می توانیم از این روش استفاده کنیم که اول از T_2 محمول را در کالریکتر به T_1 برسانیم (خنک کنیم) و پس با جریان الکتریکی که از سیم درون کالریکتر میگذرانیم آنرا دوباره به T_2 بریم. مقدار حرارت داده شده کاملاً مشخص است که داده شده چون زمان ν و \dots مشخص است. (فرض بر این است که مقدار حرارت این حالت ΔH_2 باشد).

آرما کار الکتریکی را نیز در نظر بگیریم پس:

$$dU = dq - pdv - dE \quad (3-18)$$

با تغییرات انرژی گیری $H = U + pV$ در وقت ثابت خواهیم داشت:

$$dH = dU + pdv \quad (3-19) \quad \text{افزودن این به (3-18)}$$

$$dH = dq - dE$$

برای سیستم آدیاباتیکی $dq = 0$ پس:

$$dH = -dE$$

$$\Delta H = -E \quad (3-20)$$

با استفاده از این قانون (3-20) برای سده الکتریکی $\Delta H_2 = -E$ و چونکه $\Delta H_{T_1} + \Delta H_{T_2} = 0$ پس:

$$\Delta H_{T_1} = E$$

چون کار در محیط نابود می شود، E و بنابراین ΔH_{T_1} منفی می شود و آنتالپی آنرا کم است.

قانون دوم ترمودینامیک

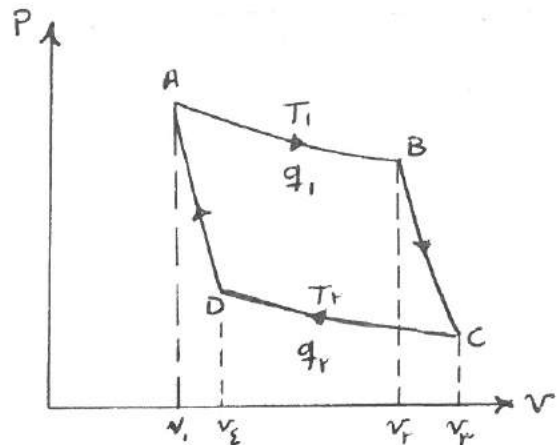
۴-۱ - ترمیمات کلی

هر تغییر سیبری دارد که ما آنرا سیبری طبیعی می نامیم. تغییر از نوع نیکس این تغییر طبیعی قطعاً غیر طبیعی است در طبیعت رودخانه از کوه به سمت رشت جاری میشود و هیچوقت خلاف این نیست. تاکنون قانون اول ترمودینامیک چیزی را منع نمیکند و آنست که نادره است. قانون اول فقط میگوید که انرژی نظام آفرینش قبل و بعد از انجام تحول یکسان باقی میماند. در تغییرات انرژی اصل ثابت میماند و نسبت در هر دو طرف می تواند ثابت باشد و در هر دو حالت قانون اول اعمی میشود. بسیار گفک خواهد کرد که اگر یک یا چند خاصیت وجود داشته باشد که همواره در یک لایه تغییر نکند، اگر سیستمی تحت تغییر طبیعی قرار گیرد در جهت مخالف حرکت کند و نتیجه سیستم تحت تغییر غیر طبیعی قرار گیرد. خوشبختانه چنین سیستمی وجود دارد که نام آن تروپی (Entropy) خوانده میشود (دو هنر خاصیت دیگر ناشی از این خاصیت). برای ایجاد از همین تعریف بعضی آن تروپی باسی ابتدا نام کمی از خواص تغییر حالت سیکی صحبت کنیم. پس از این بررسی ما به سیستم گرمی شیمیایی رجوع کرده و قانون دوم را بررسی می کنیم:

۴-۲ - سیکل کارنو The Carnot cycle

سعدی کارنو فرانسوی در سال ۱۸۲۴ اصول تغییر حرارتی، حرارت، راه انرژی مکانیکی، کار،

مطالعه نمود. این بررسی به سیکل کارنو معروف است که سیستم بصورت برگشت پذیر بصورت زیر است:



شکل (۴-۱)

چون در این سیستم ثابت است، تغییر حالت سیستم توسط دو متغیر از سه متغیر T ، P ، V قابل تعیین است. سیستمی از این نوع که فقط کار و حرارت روی محیط ایادی کند نام « موتور حرارتی » *heat engine*

مقدار کمینه که سیستم، کمترین سلفیدری بیستونی باشد، در مرحله اول در منبع حرارتی T_1 قرار می گیرد و از بدترین از هم T_1 به T_2 منتقل می گردد. سلفید را از محیط منبع حرارتی خارج کرده و از بدترین در مرحله دوم انبساط آدیاباتیکی از T_2 به T_3 خواهد رفت. در این مرحله درجه حرارت از T_2 به T_3 افت میکند. سیستم از از بدترین خارج شده در منبع حرارتی T_3 قرار می گیرد. در مرحله سوم انقباض هم از T_3 به T_4 را از بدترین صورت می دهیم. مثلاً به سیکل آیزوله و پس مرحله چهارم سیستم آدیاباتیکی از T_4 به T_1 منقبض می شود. در این مرحله درجه حرارت سیستم از T_4 به T_1 افزایش می یابد که همان درجه حرارت اولیه است. مطابق با حالت سیکلی سیستم به حالت اولیه بازگشته است.

طبق قرارداد ما کار انجام شده روی سیستم W است و کار انجام شده توسط سیستم روی محیط را $-W$ خواهد بود. نیز حرارت افزانه شده به سیستم و q_c - حرارت جاری شده از سیستم به محیط سرد است. برای یک موتور حرارتی $q_H > 0$ ، $-W > 0$ و $q_c > 0$ خواهد بود و لذا $W < 0$ و $q_c < 0$ می شود.

مقدار W برای موتور احتراقی منفی است چونکه موتور کار مثبت روی محیط صورت میدهد و q_c نیز منفی است چونکه موتور حرارتی، حرارت مثبت به سیستم سرد منتقل می کند.

و از آنجا e موتور حرارتی بخشی از انرژی وارد شده است که بصورت انرژی مفید خروجی در می آید که همانا کار تولید شده خواهد بود. مقدار انرژی درودی همان q_H است که به سیستم داده می شود پس:

$$e = \frac{\text{work output}}{\text{energy input}} = \frac{-W}{q_H} = \frac{|W|}{q_H} \quad (4-1)$$

طبق قانون اول برای سیکل $\Delta U = 0$ و لذا

$$0 = q + W = q_H + q_c + W \quad (4-2)$$

$$-W = q_H + q_c$$

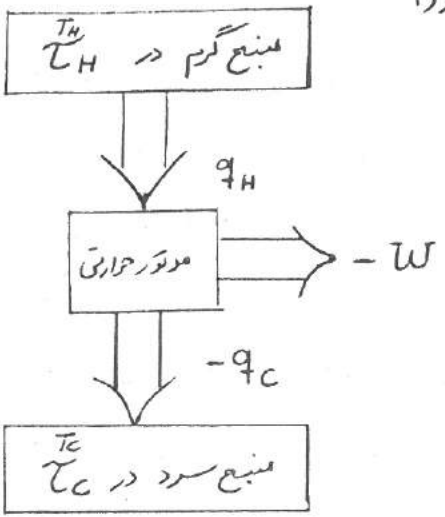
که مقادیر در (4-2) برای یک سیکل است. رابطه (4-2) میتواند شکل زیر باشد:

$$q_H = -W + (-q_c)$$

یعنی انرژی درودی به سیکل در هر سیکل q_H یک مقدار کار مفید $-W$ و مقداری حرارت از سالی به محیط سرد q_c منتقل می شود. استاندارد از (4-2) در (4-1):

$$e = \frac{q_H + q_c}{q_H} = 1 + \frac{q_c}{q_H} \quad (4-3)$$

چون q_c منفی است و q_H مثبت بنا براین راندمان کمتر از ۱ خواهد شد.
 برای سادگی آنرا نیز، فرض کنیم که دما در q_H از یک منبع حرارتی گرم جذب شده و q_c - دما در q_c -
 شده به جسم یک منبع سرد است. هر یک از این منابع بسیار بزرگ هستند، بطوریکه مطمئن هستیم که در
 دما آن تغییر نمیکنند. در شکل (۲-۴) یک نمای شماتیک از موتور حرارتی را نشان میدهد.
 در این درجه حرارت را به T نشان داده ایم که اگر مطلق بگیریم T خواهد بود.
 لکن تعدادی نوع درجه حرارت نیست. در حال $T_c > T_H$ خواهد بود.



شکل (۲-۴)

۴-۳ - قانون دوم و بررسی اصل کارنو

چندین بیان برای قانون دوم مطرح است. یکی از آنها بیان لرد کولین - پلانک هست که بصورت
 زیر میباشد:
 « غیر ممکن است که در یک سیستم حرکت فرآیند سیکلی تکرار میگردد، تنها اثر آن جریان حرارت از یک منبع حرارتی
 گرم به سیستم باشد در نتیجه مقدار معادلی کار متوسط سیستم روی محیط صورت میگردد.»
 قانون دوم میگوید که غیر ممکن است که یک ماشین سیکلی بتواند ساحت که راندمان ۱۰۰٪ داشته باشد.
 چنین ماشینی، ماشین خود کار نامیده میشود. اگر چنین ماشینی وجود داشت میتوانست از هوا استفاده کند و
 دائماً کار مفید صورت دهد.

علاوه بر این قانون دوم در اثبات اصل کارنو استفاده میکنیم. اصل کارنو بصورت زیر است:
 هیچ موتور حرارتی نمیتواند راندمانی بیش از موتور حرارتی برگشت پذیر داشته باشد، وقتی که هر دو موتور بین دو منبع حرارتی
 T_H و T_c کار کنند. پس ما از یک مقدار کار مفید برای موتور حرارتی برگشت پذیر حاصل می شود.
 برای اثبات اصل کارنو فرض می کنیم که این حاصل درست نباشد و ثابت می کنیم که این امر اصل دوم ترمودینامیک

فرض کنیم که یک موتور سوپر باراندازمان

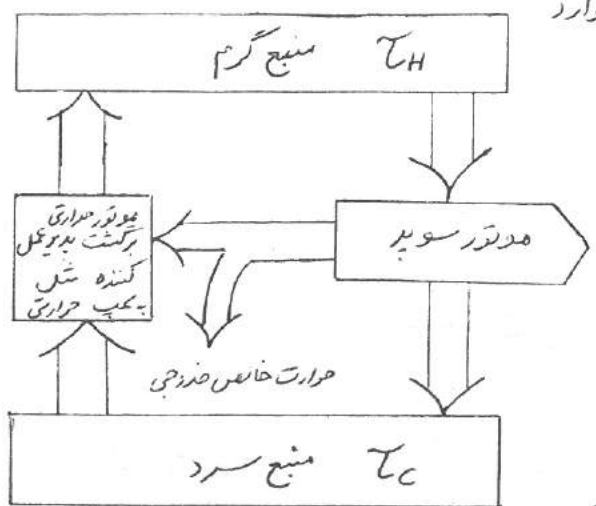
e_{super} داشته باشیم که رانده مان آن بیش از e_{rev} باشد:

$$e_{super} > e_{rev} \quad (4-4)$$

پس بر رابطه (۴-۱)

$$e_{super} = \frac{-W_{super}}{q_{H,super}} \quad , \quad e_{rev} = \frac{-W_{rev}}{q_{H,rev}} \quad (4-5)$$

اجازه دهید که موتور برگشت پذیر را برعکس بکار بندازیم، بطوریکه کار مثبت W_{rev} روی آن صورت گیرد و با جذب $q_{C,rev}$ از منبع سرد و انجام و ایجاد حرارت $-q_{H,rev}$ به منبع گرم شود. در این صورت این موتور چون یک چپ حرارتی یا سیکال عمل می کند. چون rev است پس بجز علامت که بکنند مقدار حرارت و کار مثبت خواهد بود. پس میتوان موتور سوپر را شغل برود و بچرخان انداخت. بطوریکه به همان میزان که یک برگشت پذیر حرارت به منبع گرم وارد می کند، موتور سوپر حرارت از آن بگیرد.



شکل (۴-۳)

فرض کنید که در یک سیکل موتور سوپر $1/2$ برابر حرارت جذب کند و در مقابل یک سیکل موتور حرارتی برگشت پذیر حرارت در منبع حرارتی گرم قرار دهد. پس در طی یک سیکل کامل موتور سوپر، یک چپ حرارتی $1/3$ سیکل طی میکند. چون فرض آن است که مقدار تبادل انرژی ما منبع گرم برای دو موتور یکسان است و از آنجا که موتور سوپر رانده مانی بیش از یک چپ حرارتی برگشت پذیر دارد پس کار خردی موتور سوپر بیش از یک چپ حرارتی است. پس ما می توانیم کسبی از کار مکانیکی ناشی از موتور سوپر را خارج تا همین کار لازم برای چرخاندن یک چپ حرارتی کنیم و هنوز مقداری کار موتور سوپر نیز بقیه شده باشد. این کار اضافی بنا به قانون اول باستی از بصورتی و از طریق انرژی ورودی به سیستم یک چپ حرارتی موتور سوپر حاصل شده باشد. چون مقدار خاص حرارت تبادل می از منبع گرم برابر همان است (طبق قرار) پس باستی از منبع سرد تا همین شده باشد یعنی گرفتن انرژی گرمائی از منبع سرد باستی برقرار شده باشد.

که این طبق قانون دوم غیر ممکن است. یعنی فرض اینکه $e_{sup} > e_{rev}$ باشد غلط است و لذا

$$e (هر موتور) \leq e (rev) \quad (4-6)$$

حال اگر دو موتور برگشت پذیر A و B را در نظر بگیریم $e_{revA} \leq e_{revB}$ میشود (اگرش شکل قبل فقط

جای موتور حرارتی سوپر موتور rev قرار گیرد) ضایعتهای موتورهای برگشت پذیر $e_{revB} \leq e_{revA}$ خواهد شد این با همی

$$e_{revA} = e_{revB} \text{ باشد.}$$

پس در حالت کلی راندمان و ضایعتهای آن برای حالت برگشت پذیر خواهد بود یعنی:

$$e_{irrev} \leq e_{rev} \quad (4-7)$$

با در نظر گرفتن سیکل کارنو برای گاز ایده آل خواهیم داشت بهیچوجه از ۲ از درترم در ۲ آریا با تیک و حال e_{rev}

$$dU = dq + dw = dq - pdv \quad \text{را حساب کنیم}$$

$$P = nRT/v \quad , \quad dU = C_v(T)dT$$

$$\therefore C_v dT = dq - nRT \frac{dv}{v} \quad (4-8)$$

با یک طرفین بر T و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\oint C_v(T) \frac{dT}{T} = \oint \frac{dq}{T} - nR \oint \frac{dv}{v} \quad (4-9)$$

هرترم با ۴ برای سیکل ناشی از ۲ فرآیند است:

$$\oint C_v(T) \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} C_v \frac{dT}{T} + \int_{T_3}^{T_4} \dots + \int_{T_4}^{T_1} \dots \quad (4-10)$$

اما $T_1 = T_2$ پس بخش اول انتگرال سمت راست صفر است. و بدلیل مشابهت $T_3 = T_4$ نیز صفر

نیز صفر خواهد بود. علاوه بر این:

$$\int_{T_2}^{T_3} C_v(T) \frac{dT}{T} = \int_{T_H}^{T_C} C_v(T) \frac{dT}{T} = - \int_{T_C}^{T_H} C_v(T) \frac{dT}{T} \quad (4-11)$$

$$\int_{T_4}^{T_1} C_v(T) \frac{dT}{T} = \int_{T_C}^{T_H} C_v(T) \frac{dT}{T} \quad (4-12)$$

و مجموع درترم دوم و سوم نیز صفر میشود و لذا:

$$\oint C_v(T) \frac{dT}{T} = 0 \quad (4-13)$$

این مطلب بخاطر تابع حالت U بودن از ابتدا معلوم بود. لکن برای w و q اینطور نیست. بخش دوم سمت

راست رابطه (4-9) نیز بواسطه تابع حالت بودن $\frac{dv}{v}$ و لذا برای سیکل مقدار آن صفر است پس در

رابطه (۴-۹) خواهیم داشت که:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \quad \text{سیکل کارنو - گاز ایده‌آل} \quad (۴-۱۴)$$

ماداریم که:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_2^3 \frac{dq}{T} + \int_3^4 \frac{dq}{T} + \int_4^1 \frac{dq}{T} \quad (۴-۱۵)$$

چون فرآیندهای ۲ → ۳، ۳ → ۴، ۴ → ۱ و ۱ → ۲ آدیباتیک هستند لذا $\int dq = 0$ برابر صفر است پس در تمام سیکل و در تمام مراحل برابر صفر هستند. برای فرآیندهای ایزو ترم ۱ → ۲، ۳ → ۴، ۲ → ۳ و ۴ → ۱، چون $T = T_H$ ثابت است پس:

$$\int_1^2 T^{-1} dq = \frac{q_c}{T_c} \quad \text{و} \quad \int_3^4 T^{-1} dq = \int_1^2 T_H^{-1} dq = \frac{q_H}{T_H}$$

بدین ترتیب رابطه (۴-۱۵) خواهد شد:

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_H}{T_H} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \quad \text{برای سیکل کارنو گاز ایده‌آل} \quad (۴-۱۶)$$

ما حالا مقدار e_{rev} یعنی کارگزیتم را در همان مکان برای تبدیل حرارت به کار را می‌توانیم. رابطه‌های (۴-۳) در

$$e = 1 + \frac{q_c}{q_H} \quad (۴-۱۶) \quad \text{می‌دهند که:}$$

$$\frac{q_c}{q_H} = - \frac{T_c}{T_H}$$

و

$$e_{rev} = 1 - \frac{T_c}{T_H} = \frac{T_H - T_c}{T_H} \quad \text{سیکل کارنو} \quad (۴-۱۷)$$

رابطه (۴-۱۷) گوید برای هر ماده که کار خاصی است کفایت دارد و برای هر ماده که کفایت سیکل کارنو قرار گیرد راست می‌شود. پس برای هر ماده‌ای خواهیم داشت که:

$$\frac{q_c}{q_H} = - \frac{T_c}{T_H} \quad \text{یا} \quad \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_H}{T_H} = 0$$

ولذا

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_H}{T_H} = 0 \quad \text{برای سیکل کارنو} \quad (۴-۱۸)$$

ما از این رابطه بعداً برای تعریف انترپی که تابعی حالت است استفاده می‌کنیم. هر چه T_c کمتر و T_H بالاتر باشد راندمان سیکل نزدیکتر خواهد شد. بعنوان مثال اگر در یک کارخانه بخار بویلر (دیگ بخار) در 100°C و

$$e_{rev} = 1 - \frac{40 + 273}{100 + 273} = 94\% \quad \text{گذاشته شود پس در اینجا:}$$

گذاشته شود در 40°C کار کند و سیکل کارنو عملی شود پس در اینجا: $e_{rev} = 1 - \frac{T_c}{T_H}$ راندمان در عمل کمتر خواهد بود. رابطه (۴-۱۷) و (۴-۱۸)

را از طریق تعریف کار در مراحل مختلف بدست آورید. (حل در صفحات ۱۱۵ و ۱۱۶)

اگر گاز ایده آل بعنوان مادهٔ مهندسی در سیکل کارنو استفاده شود طبق قانون اول هر مرحله از سیکل راهیتوان بصورت جدول زیر نمایش داد:

شمارهٔ مرحله	حالت عمومی	گاز ایده آل
۱	$\Delta U_1 = q_1 + W_1$	$0 = q_1 - RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
۲	$\Delta U_2 = -W_2$	$\int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -W$
۳	$\Delta U_3 = q_2 - W_3$	$0 = q_2 - RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$
۴	$\Delta U_4 = -W_4$	$\int_{T_2}^{T_1} C_v dT = -W_4$

مقادیر W_2 و W_4 که مقادیر کار تولید شده در انبساط برگشت پذیر ایندترم برای گاز ایده آل است، U از رابطه $dU = C_v dT$ بدست می آید، کل کار سیکل حاصل جمع کل کار است:

$$W = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

جمع در انتگرال بالا صفر است پس:

$$W = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (4-19)$$

رابطه (۴-۱۹) ستواند خلاصه شود در این شکلین این مطلب که هم V_2 و V_3 هم از طریق تبدیل آدیاباتیکی مرتبط هستند، و عیناً مطلب برای V_1 و V_4 نیز برقرار است:

$$T_1 V_2^{\delta-1} = T_2 V_3^{\delta-1}$$

$$T_1 V_1^{\delta-1} = T_2 V_4^{\delta-1}$$

با تقسیم رابطه اول به دوم داریم:

$$\left(\frac{v_r}{v_i}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_r}{v_e}\right)^{\gamma-1} \quad \underline{\text{یا}} \quad \frac{v_r}{v_i} = \frac{v_r}{v_e}$$

قراردادن این نتیجه در رابطه (۴-۱۹) خواهیم داشت:

$$W = R(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{v_r}{v_i}\right) \quad (۴-۲۰)$$

از رابطه برای مرحله اول در سیکل خواهیم داشت:

$$q_1 = R T_1 \ln\left(\frac{v_r}{v_i}\right)$$

و راندمان بصورت زیر است:

$$\varepsilon = \frac{W}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (۴-۲۱)$$

رابطه (۴-۲۰) نشان میدهد که کل کار تولیدی وابسته به اختلاف درجه حرارت بین دو منبع ولنت هم $\frac{v_r}{v_i}$ است. مشخص است که از رابطه (۴-۲۱)، که راندمان یک خواهد بود اگر منبع سرد $T_2 = 0$ باشد یا منبع گرم دارای T_1 ماری بی کفایت باشد، هیچیک از این دو شرط از لحاظ فیزیکی قابل حصول نیست.

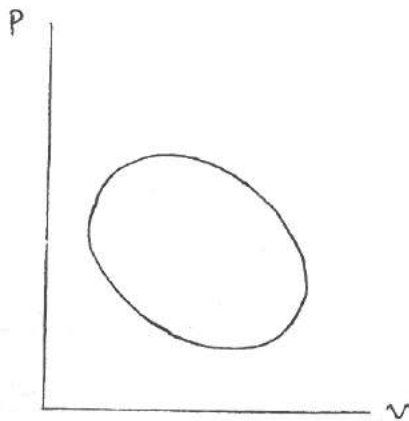
برای سیستم بسته که مدت سیکل کارنو قرار گیرد رابطه که بین گفته شد:

$$\oint \frac{dq}{T} = \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_H}{T_H} = 0 \quad \text{رابطه (۴-۱۸)}$$

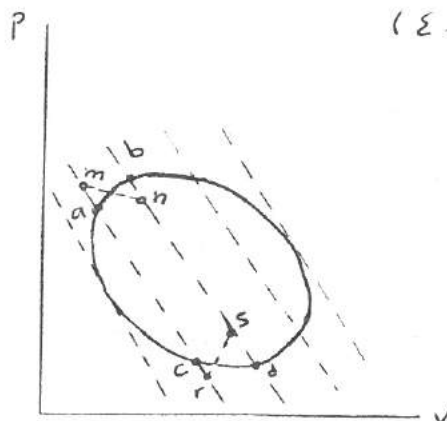
شان میدهد که انتگرال $\frac{dq_{rev}}{T}$ برای سیکل مادی مغز است. اندیس rev نشانگر برگشت پذیری سیستم است. ماکسولون این نتیجه را به سیکل برگشت پذیر دگواه تعمیم میدهم و در این راستا محدودیت اینکه حرارت بین سیستم و محیط فقط در T_H و T_c تبادل شود را بر میداریم. این بدان معنی است که اجازه میدهم که $\frac{-dq_{rev}}{T}$ تابع حالتی دینرانیلی باشد.

معنی شکل (۴-۴a) زیر فرآیندی سیکلی دگواه برگشت پذیری را نشان میدهد. مادی این معنی خطوط آریاباتیکی برگشت پذیری را بصورت خط چین رسم می کنیم که سیکل را به نوار می در هم آید (کنار) بکشد بگر سیستم

شکل (۴-۴b)



(a)



(b)

شکل (۴-۴)

کمی از این نوار را بگونه ای محدود به دو قوس ab و cd در بالا و پایین آن است را در نظر بگیرید. خط از بدترم mn را طوری می کشیم که سطح زیر زنگیزاگ amnb برابر سطح زیر معنی ab باشد. از آنجا بیکه این سطحها همان

کار رو سیل انجام شده روی سیستم در فرآیند با علامت منفی هستند پس خواهیم داشت که:

$$W_{amnb} = W_{ab}$$

در اینجا ab مربوط به معنی اولیه اجتناباری و amnb مربوط به زنگیزاگ از بدترم بین دو آریاباتی است. ΔU

$$\Delta U_{amnb} = \Delta U_{ab} \quad \text{سختق از سیر است چون تابع حالت است و به میر a تا b ربطی ندارد پس؛}$$

$$\Delta U = q + w \quad \text{طبق قانون اول پس در اینجا خواهیم داشت؛}$$

$$q_{amnb} = q_{ab}$$

مت بجا همین کار را با بین و cd انجام میدهم و از بدترم s را می کشیم پس در این حالت:

$$q_{rs} = q_{cd}$$

چون mn و rs ایزوترمهای ردسیل و ns و rm آدیاباتیکی هستند، ما میتوانیم این q مفهومی را بیک

$$9 \quad \frac{q_{mn}}{T_{mn}} + \frac{q_{sr}}{T_{sr}} = 0$$

سیکل کارنو بدینیم. از رابطه (۱۸-۴) خواهیم داشت:

$$\frac{q_{ab}}{T_{mn}} + \frac{q_{dc}}{T_{sr}} = 0 \quad (۴-۲۲)$$

برای هر دو استوانه رابطه مشابه با a را بدست آورد:

حال حالتی را که این نوار q سینهات بگردنیز نزدیک شوند بطوریکه خطوط جینی نزدیک دقتداد نوار q بی نهایت شوند در نظر میگیریم. وقتی آدیاباتیکی bd به ac نزدیک شود، b جینی زیاد به a نزدیک میشود، و لذا درجه حرارت در نقطه b یعنی T_b فرقی بی نهایت کوچک با T_a فرق خواهد داشت پس فرض میکنیم T_{ab} اساساً درجه حرارت ثابت دارد در درازدین نیست.

پس T_{mn} که بین a و b قرار میگیرد همان T_{ab} خواهد شد. برای طرف دیگر نیز T_{sr} همان T_{cd} خواهد شد پس با علم به اینکه برای هر نوار بصورت دفرانسیبلی خواهیم داشت که:

$$\frac{dq_{ab}}{T_{ab}} + \frac{dq_{dc}}{T_{dc}} = 0 \quad (۴-۲۳)$$

عین همین رابطه برای تک تک نوار q صادق خواهد بود و لذا با کل این نوار q خواهیم داشت، چیزی بصورت $\frac{dq}{T}$ که dq انتقال انرژی در بخش بسیار جزئی و کوچک خواهد بود و T درجه حرارتی است که در آن این انتقال صورت میگیرد و لذا در مجموع:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (۴-۲۴)$$

اگر حالت غیر برگشت پذیر بود، نمیتوانستیم از حالت سیکل کارنو استفاده کنیم و لذا رابطه (۴-۲۴) نمیتوانست صادق باشد. پس مطلب برای سیستم برگشت پذیر صادق است. لکن سیستم حالت کلی دارد و برای هر سیکل دگرخواه صحت دارد. چون انتگرال $\frac{dq_{rev}}{T}$ برای هر سیکل مساری همز شد این بیانگر آن است که انتگرال $\frac{dq_{rev}}{T}$ مستقل از مسیر بوده و فقط به نقطه شروع و انتها بستگی خواهد داشت. یعنی $\frac{dq_{rev}}{T}$ دفرانسیبلی تابع حالت است ما این تابع حالت را بنام «آنتردپی» entropy می نامیم و به S نشان میدهم:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{ردسیل سیستم بسته} \quad (۴-۲۵)$$

تغییر آنتردپی حالت ۱ به ۲:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{ردسیل سیستم بسته} \quad (۴-۲۶)$$

همواره سیستم راسته گیر نیست، چون q برای سیستم باز تغییر کرده است. وقتی حالت غیر برگشت پذیر را در نظر بگیریم چون

به سادگی می‌توان کارهای مشابهی را برای یک سیستم مخلوط نیز انجام داد که در نقطه شروع و انتها مرتبط است. آنچه بدست می‌آید برحسب ترتیب است. بنابراین ΔS در شروع و انتها مرتبط است. این نقطه برای فلان سیستم است که آنرا $\frac{dq}{T}$ تغییر آنتروپی را نشان می‌دهد.

این عملیات تابعی است. هر بار که برای درک این مطلب تصور کنید که سیستما را به دو قسمت تقسیم کنیم. هر بخش را به ترتیب اولی و دومی از کار درجه حرارتی خواهد بود. آنگاه هر یک مقدار حرارت dq_1 و dq_2 بدست می‌آید برحسب ترتیب. بنابراین استفاده از رابطه (۲۵-۴) می‌تواند نوشتن باشد که:

$$dS_1 = \frac{dq_1}{T} \quad , \quad dS_2 = \frac{dq_2}{T}$$

و dS کلی برابر خواهد شد با:

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{(dq_1 + dq_2)}{T} = \frac{dq_1}{T} + \frac{dq_2}{T} = dS_1 + dS_2 \quad (26-2)$$

و با انتگرال گیری:

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

و لذا:

$$S = S_1 + S_2$$

و S تابعی است از T .

برای حجم ثابت $\bar{S} = \frac{S}{n}$ می‌تواند روی مولار باشد. \bar{S} خواهد شد.

واحد S $\frac{cal}{K}$ یا $\frac{J}{K}$ و واحد \bar{S} $\frac{cal}{mole \cdot K}$ و یا $\frac{J}{mole \cdot K}$ خواهد بود.

گاهی اوقات $e.u.$ را برای واحد داریم که همانا $cal/degree$ است یعنی $1 cal = 1 e.u.$

اجازه دهید راه طولانی از تغییرات قانون دوم تا حصول تعریف آنتروپی را یکبار مرور کنیم.

۱- تجربه نشان داده است که تبدیل کامل حرارت به کار در سیکل غیر ممکن است.

اینها همان فرضیه کلوین-پلانک است.

۲- از تجربه می‌تواند نتیجه گرفت که در سیکل کار می‌کنیم که با عملیات نامرئوس و در

حرارت ثابت و سیکل کار می‌کنیم که از ما هست. چیزی که ما در آن فقط به درجه حرارت

منبع مدارقها ارتباط خواهد داشت:

$$e_{rev} = - \frac{w}{q_H} = 1 + \frac{q_C}{q_H} = f(T_C, T_H)$$

۳- ما به استفاده از سیکل کارنو برای گاز ایده آل و یکبارسی درجه مدارق تکوین

یافتیم که:

$$e_{rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

و این رابطه یک رابطه کلی است با عنایت به مطالب شماره ۲.

با معادل قرار دادن این معادله با معادله موجود در شماره ۲ خواهیم یافت که:

$$\frac{q_C}{T_C} + \frac{q_H}{T_H} = 0$$

(بلاعده سیستم سیکل کارنو)

۴- نشان دادیم که هر سیکل راستی و با معادله به معنای بیشتر زیاد خوارهای تقسیم کرد که

هر یک یک سیکل کارنو است و برای آن کمنا:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

و شکل $\frac{dq}{T}$ متقل از بیلاست، ولنا $\frac{dq}{T}$ دفرانسیل تابع مال حساب که ما به آن آنکندری می نودیم.

۶- ۴- حساب تغییرات آنکندری

تغییرات آنکندری از نقطه ۱ به ۲ طبقه زیر است:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

و متقی که و آنش بیلاست پذیر است مستقیماً این رابطه اضی را حساب تغییرات آنکندری

استفاده می شود. اما هندا می که و آنش اضی بیلاست پذیر است نمی تواننا از شکل ندری

$\frac{dq}{T}$ بلاع یافتن ΔS استفاده کرد اما ΔS متقل از بیلاست ولنا فقط به شروع

و نقطه انتها میگی دارد. و برای آن دراز روی سیکل رور سیلی می تواننا بیلاست تصور نمود. وجود

سید را یافت.

شکل (۵-۴)



پس بلاع یافتن ΔS :

۱- فقط شروع و انتها را دقیقاً نشان داده و تعریف می کنیم.

۲- با تعیین سید رور سیلی بیلاست ΔS برای اصل مسئله می یابیم و از

۱۲۱ ΔS_{sys} منظور ΔS فراموش نشود $\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$ کاسه می کنیم

بگذارید برای فرآیندهای معمول این را کاسه کنیم:

۱- پروسه سیکلی: در نتیجه $\Delta S = 0$

۲- فرآیند برگشت پذیر آدیاباتیکی:

$dq_{rev} = 0 \quad \therefore \quad \Delta S = 0$ (۴-۲۸)

دو فرآیند از ۴ فرآیند کارنو از این جمله است.

۳- تغییر فاز در درجه حرارت و فشار ثابت:

در T ثابت:

$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$ (۴-۲۹)

q_{rev} حرارت نهان تغییر فاز است. چون P ثابت است پس:

$q_{rev} = q_p = \Delta H$

و لذا:

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ (۴-۳۰)

چون ΔH برای واکنش‌ها از عبور تغییر می‌کند لذا ΔS برای آن‌ها و

فرآیندها مثبت است.

۴- پروسه ایزوتام برگشت پذیر: T ثابت است و لذا

$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{q_{rev}}{T}$

پس:

$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ (۴-۳۱)

این شامل جوش ۱ یعنی تغییر فاز هم هست و هم در سیکل از ۴ سیکل کارنو.

۵- فرآیند برگشت پذیر برای گاز ایده‌آل:

$dq_{rev} = dU - dW_{rev} = C_v dT + p dv = C_v dT + nRT \frac{dv}{v}$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}$

$\Delta S = \int_1^2 C_v(T) \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dv}{v}$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(۴-۳۲) (گاز ایده‌آل)

آند $T_2 > T_1$ باشد چنانچه اولاً آنستکه نسبت T_2/T_1 و لذا افزایش درجه حرارت
بنا بر افزایش آنستکه روی سیستم صورت

آند $V_2 > V_1$ چنانچه دوم آنستکه نسبت V_2/V_1 و لذا افزایش آنستکه روی سیستم موجب
می‌گردد. آند تغییرات درجه حرارت زیادند نسبت به تغییرات C_v و مستقل از T تصدیق نمود و لذا در این حالت:

$$\Delta S \approx C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

۱- فلانگینا برست فلانگینا گاز ایده‌آل: فرض کنید n مول گاز ایده‌آل
از T_1, V_1 و P_1 به T_2, V_2 و P_2 برود به توسط یک فلانگینا برست فلانگینا
می‌توانست و آن فلانگینا برست پذیر را برای این تصور نمود. مثلاً می‌توانیم
(۵) گاز که درون یک سیلندر هست را در یک منبع حرارتی بزرگ T_1 قرار دهیم و
خطی تا کام فشار روی پیستون را زیاد کنیم تا به حجم V_2 برسیم. سپس (۶) گاز را از محیط
 T_1 خارج در حالیکه V_2 ثابت نگه می‌داریم با حرارت دادن یا فنک کردن رو سیلندر درجه
حرارت گاز را به T_2 برسانیم. چون که تابع حالت است ΔS برای تغییر از ۱ تا ۲
رو سیلندر مشابه همانند تغییر رو سیلندر خواهد بود در حالیکه لزوماً q برای دو حالت
دکلیتاً نیست. دست‌اندازنده باشد که در رابطه (۴-۳۲) بکلی نقطه به
 T_1, T_2, V_1, V_2 دارد.

مثال: اجازه دهیم n مول گاز ایده‌آل که فلانگینا انبساط آزاد آدیاباتیکی قرار
گیرد (آنرا می‌توانیم قلمسوز در خلا) را

- (a) را به حساب درجه حرارت شروع و خاتمه حجم شروع و خاتمه بیایند.
- (b) ΔS را آند $V_2 = 2V_1$ باشد محاسبه کنید.

T و V شروع V_1 و T_1 است و نقطه انتهایی T_2 و V_2 است. چنانچه
 $V_2 > V_1$ و باشد T ثابت می‌ماند چون در استاتوسکوپی $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0$ است و
صفت است (باید گاز ایده‌آل). در حقیقت فلانگینا آدیاباتیکی است ΔS صفر نیست چون
برود پس غیر برست پذیر است. از رابطه (۴-۳۲) داریم:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(ب)

$$V_2 = 2V_1 \quad \therefore \Delta S = nR \ln \frac{2V_1}{V_1} = nR \ln 2$$

$$\bar{\Delta S} = \frac{\Delta S}{n} = \frac{nR \ln 2}{n} = R \ln 2 = 8.314 \times 0.693 = 5.76 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

v- حرارت دادن در فشار ثابت

اول فرض کنیم که حرارت در مسیر اول (در فشار ثابت) تغییر رفتار نکرده است

$$dq_{\text{rev}} = dq_p = C_p dT$$

لذا:

ولذا:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{بدون تغییر در فشار ثابت}) \quad (4-33)$$

آنگاه C_p در محدوده T ثابت باشد $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ خواهد بود.

مثال: ΔS را برای یک مول آب که بطور ایزو ترمپال از 15°C تا 50°C در فشار 1 atm

حرارت داده می شود محاسبه کنید. C_p آب تقریباً ثابت و برابر $1 \text{ cal/gr}^\circ\text{C}$ است

$$C_p = m c_p = 100 \times 1 = 100 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S = 100 \times \ln \frac{323}{298} = 8.104 \text{ cal/K} = 33.7 \text{ J/K}$$

حال فرض کنید که عمل برگشتناپذیر صورت گرفته باشد. نقطه شروع و انتهای

همه دو یکسان خواهد بود. بنابراین آنکه در حالت اول است رابطه (4-33)

مقدار ΔS را برای حالت غیر برگشتناپذیر نیز می توانیم از رابطه (4-33)

فقط تابع T_1 و T_2 و مقدار P است (چون C_p با افتخار P ارتباط دارد). بنابراین

ΔS فقط به نقطه شروع و انتهای با دارد. یعنی ΔS ، مول آب از 15°C تا 50°C در 1 atm

8.104 cal/K خواهد بود چه برای مسیر برگشتناپذیر و چه برای مسیر مستقیم.

حرارت دهنده غیر برگشتناپذیر صورت گرفته باشد و بنابراین درجه حرارت در طول تغییرات

وجود داشته باشد. می توانیم آن را در مسیر با رابطه (4-33) محاسبه کنیم مسترود

برای آنکه شروع و انتهای در تعادل باشد. حتی اگر بطور تدریجی درجه حرارت را تغییر دهیم که طول

انجمن داد صورت دوم را هم راسته (۳-۴) قابل استفاده است.

برای حالت اول در سیستم را که در T_1 است در تمام فرایند T_1 بار به حالت $T_1 + dT$ قرار می دهیم. حالت به سیستم جاری شود قادر به حالت آنجا به $T_1 + dT$ برسد و این امر به dT خلی کوچک است. سپس سیستم را در $T_1 + 2dT$ قرار داده و همین را تکرار کنیم تا به T_2 برسیم.

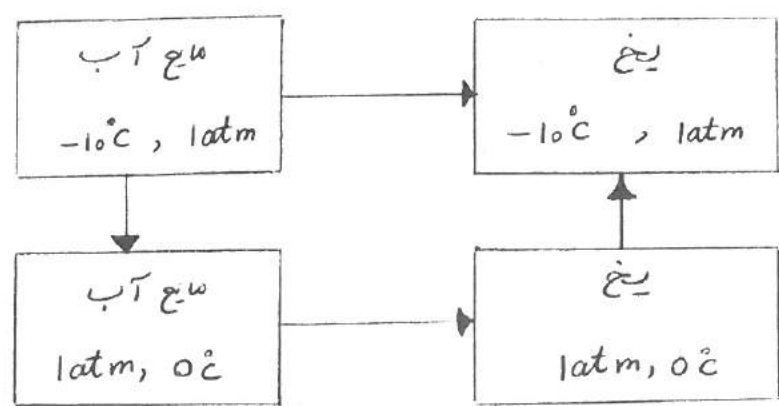
۱- تغییر عمده حالت از T_1 و P_1 به T_2 و P_2

قبل از اعمال تغییرات به بار به حالت در P ثابت می گیریم اینجاست که فقط بدانیم که ΔS با P مربوطه تغییر نمی کند به علاوه مطالعه خواهد شد ΔS تغییر لغز به P ثابت است:

فرض کنیم در ΔS تغییر حالت ۱ مول آب است در $10^\circ C$ و 1 atm به 1 mole یخ $10^\circ C$ و 1 atm باشد. تغییر حالت میسر است به علاوه در حالت بین اینها مخلوط آب و یخ در $10^\circ C$ می باشد و این در حالت تعادلی است. علاوه بر این خروج بخار بسیار ناچیز خواهد بود از یخ $10^\circ C$ و با عدم تبدیل مقدارها از یخ به آب $10^\circ C$ نفوذ شود.

برای یافتن ΔS ما از عبور به $10^\circ C$ و تبدیل استفاده می کنیم. در ابتدا با 1 atm به $10^\circ C$ تبدیل می کنیم و در $10^\circ C$ و 1 atm به $10^\circ C$ و 1 atm تبدیل می کنیم (پارامتر ۲) سپس با انجام به $10^\circ C$ و 1 atm و پارامتر ۳ و نهایتاً با خنک سازی در $10^\circ C$ و 1 atm (پارامتر ۲) تبدیل می کنیم. این سه حالت در $10^\circ C$ و 1 atm و پارامتر ۳ و پارامتر ۲ و پارامتر ۱ به شکل

ر ۶-۴ ارائه شد:



شکل (۶-۴)

حسابه عملی، بتواند میان برای شما باقی آرزایتمه می‌شود.

مثال: ۵۵ گرم آب را از 10°C و 1 atm به 10°C و 1 atm بدست آورید.
متوسط C_p برای بخار آب بین 10°C و 100°C برابر 38 و 100 کالری بر 1C می‌باشد.

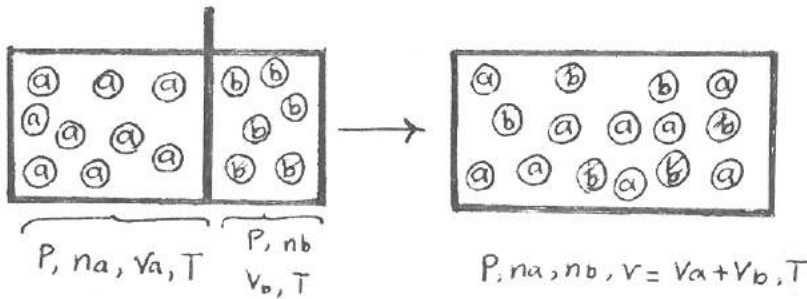
$$C_p = m C_v = 10 \times 1,01 = 10,1$$

$$\Delta S_1 = 10,1 \ln \frac{273}{273} = \dots$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T} = \dots$$

۱۰- مخلوط گازهای مختلف در یک مکان در فشار P و T .

فرض کنید n_a و n_b مول از گازهای a و b در یک مکان a و b هستند. در این فشار P و درجه حرارت T مخلوط شوند. گازهای a و b در این فشار و دما به هم خواهند رسید و هیچ انرژی مملوک نخواهند داشت. بنابراین برای یک کل انرژی داخلی در این مخلوط، تغییر دما T تغییر نمی‌کند.



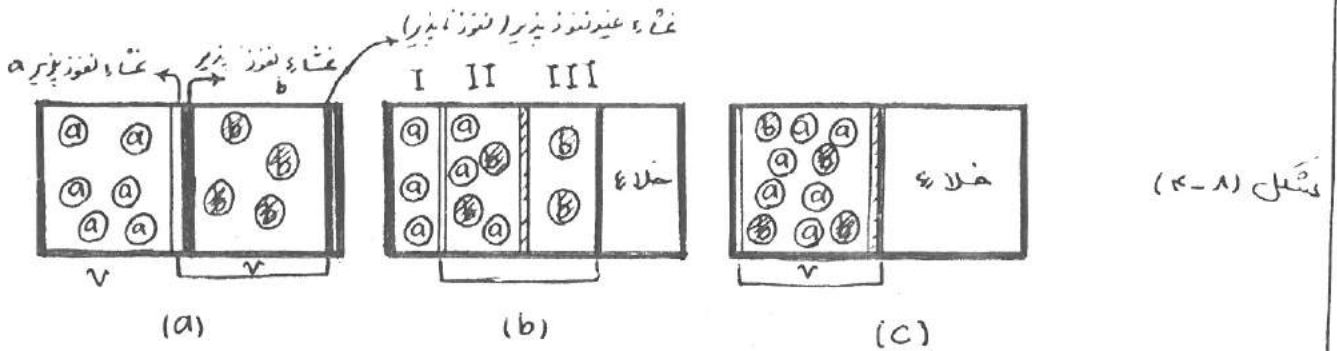
شکل (۷-۴)

مخلوط برآورد شده می‌باشد. برای یافتن ΔS ، باید برای این سیستم بصورت برگشت پذیر به این دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول، هر گاز در همان درجه حرارت ثابت در صورت برگشت پذیر و از دست داده‌ها که به حجم کل V منتقل شود. این مرحله از دید با تکیه نیست. برای این حالت به هر دو از انتقال می‌شود. از آنجا که کار انجام شده بدون حدک را ایجاد کنند، چون که هیچ است ΔS مرحله اول مجموع ΔS هر یک از گازها خواهد بود و رابطه (۲۲-۴) می‌دهد:

$$\Delta S_1 = \Delta S_a + \Delta S_b = n_a R \ln \left(\frac{V}{V_a} \right) + n_b R \ln \left(\frac{V}{V_b} \right) \quad (22-4)$$

مرحله دوم اختلاط برگشت پذیر از دید ترمال، گازهای منبسط شده است. این امر مطابق زیر صورت می‌گیرد، ما فرض می‌کنیم ممکن باشد که دو غشاء تقویر پذیرگی در

مقابل انتهای a و دیگری در مقابل انتهای b داشته باشیم. با ملاک آرام غشاءها، طول برقرار خواهد ماند. چنانچه غشاءهای جداگانه در هر طرف غشاء نفوذ پذیر در مقابل a و b قرار بگیرد و برای آن بازتابنده غشاءها قرار خواهد بود.



فشار نامیه I ، P_a ، و فشار نامیه III ، P_b است. با توجه به تقابل کمیتها سه فشار در نامیه II ، P_a ، و برای باز b ، P_b است پس فشار کل نامیه II ، $P_a + P_b$ است و نیروی وارده بطرف راست روای غشاءهای جداگانه متناسب با فشار در مناطق I و III است و برابر $(P_a + P_b) A$ سطح غشاء است. فشار بطرف چپ روای غشاءها حرکت پذیر متناسب با فشار منطقه II است یعنی $(P_a + P_b) A$ و لذا یک تقابل داریم خواهیم داشت و یک سیستم کاملاً بسته میزاید.

ΔU گاز از ایده آل فقط تابع T است چنانچه در مرحله II درجه حرارت ثابت است پس $\Delta U = 0$ است و لذا:

$$\Delta U = 0 = q + W$$

وجود نیروی انبساطی نامیه II روای غشاء منطقه II وارد می شود لذا: $W = 0$ پس $q = \Delta U - W = 0$ یعنی مبادی مرحله دوم $\Delta U = q = W = 0$ و لذا چون آدیباتیک بسته است پس در مرحله

$$\Delta S_r = 0 \text{ است.}$$

پس ΔS کل:

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_r = n_a R \ln \left(\frac{V}{V_a} \right) + n_b R \ln \left(\frac{V}{V_b} \right) \quad (۳۵ - ۴)$$

حراحت گاز ایده آل $PV = nRT$ که می باشد:

$$V = (n_a + n_b) \frac{RT}{P}$$

$$V_a = \frac{n_a RT}{P}$$

$$\frac{V}{V_a} = \frac{(n_a + n_b)}{n_a} = \frac{1}{x_a}$$

پس:

و مشابه $\frac{V}{V_b} = \frac{1}{x_b}$ پس رابطه (۳۲-۳۳) می شود:

$$\Delta S = n_a R \ln \frac{1}{x_a} + n_b R \ln \frac{1}{x_b}$$

$$\Delta S_{mix} = -n_a R \ln x_a - n_b R \ln x_b \quad (\text{گازهای ایدئال، } T, p \text{ ثابت}) \quad (۳۴-۴)$$

رابطه (۳۴-۴) فقط برای دو نوع گازهای A و B مختلف است و در حالتی که گازها یکسان باشند ΔS می تواند آندها صفر خواهد بود.

$$\Delta S = 0$$

۷-۴-۱- آنرا در دو حالت بررسی می کنیم: اول بررسی می کنیم

درجه حرارت به تغییرات آن در دو سیستم را بررسی کنیم، حال می خواهیم

ΔS را برای کل یعنی " ΔS سیستم + ΔS محیط" را بررسی کنیم:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \quad (۲۷-۴)$$

univ: یعنی سیستم + تمامی اجزای آن که از اطراف آن برای این سیستم در واکنش تأثیر دارند.

۱- ۷-۴-۱- فلاسک های بسته را بررسی می کنیم

در فلاسک های بسته که در آنها هیچ تبادل انرژی و ماده با اطراف

وجود ندارد درجه حرارت در هر دو طرف یکسان خواهد بود و در نتیجه هیچ تبادل انرژی و ماده

وجود ندارد. در این صورت dq_{rev} در هر دو طرف یکسان است و در نتیجه

از طرف دیگر در طی یک فرآیند برگرداندن به حالت اولیه در این صورت

مقدار حرارتی که از سیستم به محیط $-dq_{rev}$ خواهد شد برابر است با:

$$\begin{aligned} dS_{univ} &= dS_{sys} + dS_{surr} = \frac{dq_{rev}}{T_{sys}} + \left(\frac{-dq_{rev}}{T_{surr}} \right) \\ &= \frac{dq_{rev}}{T_{sys}} - \frac{dq_{rev}}{T_{surr}} = 0 \end{aligned}$$

و این نشان می دهد:

$$\Delta S_{univ} = 0 \quad (۲۸-۴)$$

در هر دو طرف فلاسک های بسته ΔS_{sys} و ΔS_{surr} هر دو تغییراتی که در آنها حاصل می شود

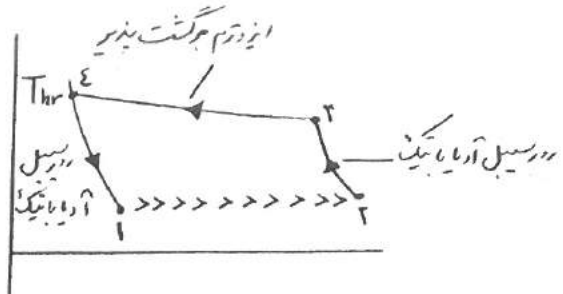
اینها $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ بدو تغییراتی می مانند.

۲- ۷-۴-۱- فلاسک های باز را بررسی می کنیم:

لازم است در این فلاسک های باز که در آنها تبادل انرژی و ماده با اطراف

فکر کنید. این حالت خاص قابلیت دهنیم که دارای اجاره دهیم و سیستم کلی فضا آید
 آدیاباتیکی برکت نامی ۲ → ۱ بود در شکل علامت >>> نشان از غیر برکت پذیر روی

آدیاباتیکی دارد.



شکل (۹-۴)

با سه فرآیند نشان داده شده عادل تغییر رخ دهد و برکت پذیر را می کشیم و برای یافتن

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1$$

آدیاباتیکی برکت پذیر روی سیستم داریم قادر به حرکت به T_{Thr} درجه حرارت

منبع حرارت بریم همان است با عمده در یک سیستم به نقطه ۳ می رود طبق رابطه (۲۸-۴)

برای عبور آدیاباتیکی در سبیل $\Delta S = 0$ پس $S_3 = S_2$ در مرحله بعدی آدیاباتیکی

انفوذ مقدار $q_{3 \rightarrow 4}$ صورت می گیرد در T_{Thr} به نقطه ۴ می رویم. بصورت

که آنکه $S_4 = S_3$ می شود. این سیستم را به نقطه ۴ می رساند. $q_{3 \rightarrow 4}$

حسب است $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ باشد و متقی است. اگر آدیاباتیکی است. پس نخواهیم داشت.

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T_{Thr}} \int_3^4 dq_{rev} = \frac{q_{3 \rightarrow 4}}{T_{Thr}}$$

چونکه نقطه ۱ و ۴ دارای آنکه در یک سطح است. پس $dS = 0 = \frac{dq_{rev}}{T}$ پس $dq_{rev} = 0$ این دو توی

توی آدیاباتیکی در سبیل است. پس برای حرکت از نقطه ۴ به ۱ ما می گذاریم و در سبیل

داریم. بنابراین با توجه به S که تابع است حالت برای شکل $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

$$0 = \oint dS_{sys} = (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S_4 - S_3) + (S_1 - S_4)$$

$$\oint dS_{sys} = (S_2 - S_1) + 0 + \frac{q_{3 \rightarrow 4}}{T_{Thr}} + 0 = 0$$

$$S_2 - S_1 = \frac{-q_{3 \rightarrow 4}}{T_{Thr}}$$

علامت $S_2 - S_1$ با علامت $q_{3 \rightarrow 4}$ تغییر می شود. ما برای سبیل داریم:

$$\oint dU = 0 = \oint (dq + dw) = q_{3 \rightarrow 4} + w$$

و کار انجام شده روی سیستم مساوی است با:

$$W = -q_{3 \rightarrow 4}$$

و مشاهده کار انجام شده توسط سیستم روی محیط:

$$-W = q_{3 \rightarrow 4}$$

خواهد بود و مثبت است. و لذا می بینیم که تمام کار در دسترس شده از منبع حرارتی موجب

تبدیل به کار مفید شده است که در حالت قانون دوم است پس چنین سیستمی ممکن نیست

$$q_{3 \rightarrow 4} \leq 0 \quad \text{یعنی:}$$

$$S_2 - S_1 = \frac{q_{3 \rightarrow 4}}{T_{hr}} \geq 0 \quad (4-39)$$

ما حال این نتیجه را تقویت می کنیم که $S_2 - S_1 = 0$ نیز نمی تواند صورت داشته باشد. برای

این منظور ما فرض می کنیم که یک پدیده نا پذیر را در نظر بگیریم. در حالت

برگشت پذیر در هر لحظه برگشت و رسیدن به موقعیت قبلی می باشد. و لذا سیستم و محیط

و بالنتیجه جهان $universe$ می تواند حالت خودی را برگرداند. اما برای غیر برگشت پذیر

این موضوع معنا ندارد. حال فرض کنیم که $S_2 = S_1 = 0$ پس $q_{3 \rightarrow 4}$ که

مساوی $-T_{hr}(S_2 - S_1)$ باقی بماند و برابر با صفر باشد. همچنین W که مساوی

$q_{3 \rightarrow 4}$ باقی می ماند در انتها ۳ و ۴ باقی می ماند. پس در فرآیند

غیر برگشتی $1 \rightarrow 2$ ؛ $3 \rightarrow 4$ ؛ $2 \rightarrow 3$ سیستم را در حالت ۱ برگرداند

می باشد علاوه بر این چون $q = W = 0$ برای سیکل $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ است پس

این سیکل صرف روی محیط ندارد و در پایان سیکل هم در حالت اصلی خود نیز باقی خواهد ماند.

پس ما قادریم که جهان (سیستم، محیط) را در حالت اصلی خود برگردانیم. اما اگر

فقط اولیه برگردانیم $2 \rightarrow 1$ غیر برگشتی بود و لذا جهان نمی تواند در حالت اصلی

خود برگرداند. پس $S_2 - S_1$ نمی تواند صفر باشد و لذا رابطه (۴-۳۹) همواره مثبت

خواهد بود.

پس: برای سیستم بسته که در یک فرآیند برگشتی نامبرگشتی کار انجام می دهد خواهیم دید:

$$\Delta S_{sys} > 0 \quad (\text{irrev}) \quad (4-40)$$

نتیجه این رابطه مهم است چرا که در سیستم ایزوله که لزوماً بسته است و انتقال حرارت

نمی بینیم یعنی آدیاباتیکی است. متواتر این نتیجه را تعمیم دادیم: برای سیستم ایزوله

آنند و سیستم در هر فرآیند برگشتناپذیر است

$$\Delta S_{sys} > 0 \text{ (irrev - انردله)} \quad (۴-۴۱)$$

حال رابطه $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ را در نظر بگیرید برای یک فرآیند غیر برگشتناپذیر
 چون تعریف ما بقول اولی و آنست که ارتباط بین S_{sys} و S_{surr} است و نه چیزی از دلیلهای بیرونی
 مجموع S_{sys} و S_{surr} را می توانیم یک سیستم بسته تصور کنیم و لذا در این حالت طبق
 رابطه (۴-۴۱) :

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \Delta S_{univ} > 0$$

پس نشان دادیم که S_{univ} برای فرآیند غیر برگشتناپذیر مثبت است:

$$\Delta S_{univ} > 0 \quad (۴-۴۲)$$

مثلاً در حالتی که سیستم به برای فرآیند برگشتناپذیر $\Delta S_{univ} = 0$ جدا کردیم:

$$\Delta S_{univ} \geq 0 \quad (۴-۴۳)$$

یعنی در آنکه فرآیند برگشتناپذیر باشد این فرآیند به واسطه انرژی منتهی وجودی آنکه در آن
 از بین می رود و آن انرژی وجودی آنکه گونا گویان می رود. و خواهیم داشت:

$$\frac{dq_{rev}}{T} \text{ تغییرات در تابع حالتی استاتیسی که دارای خاصیت} \\ \Delta S_{univ} \geq 0 \text{ برای هر فرآیندی خواهد بود}$$

این تعبیر کلاسیک است و همانست که از بیان قانون دوم می شود پدید می آید.

فرآیند برگشتناپذیر حالتی است که در عمل حاصل نمی شود. حقیقتاً در تمام

مستعمله واقعی بصورت برگشتناپذیر صورت می گیرد بدلیل وجود اصطکاک، اصطلاحاً

دقیقاً احداث و غیره، و لذا می توان گفت که در واقع قانون دوم در فرآیند S_{univ}

بطور مطلق در حال افزایش است.

۳-۷-۴ آنند و در مقابل

می بینیم در رابطه (۴-۴۱) که برای هر فرآیند برگشتناپذیر $\Delta S_{univ} > 0$ است

پس در هر فرآیند ΔS مثبت خواهد بود. چون تمام فرآیندهای حقیقی غیر برگشتناپذیر

ند پس است و نتیجتاً که فرآیندهای در محیط از اول صورت می آید آنست که در آن افزایش می شود.

فکرمیل‌های برگشت ناپذیر (افزایش و کاهش‌های بسیار) همراه با حرارت از منبع گرم
 به سرد و غیره) همراه است با افزایش S تا آنجا که به میزان مانع از
 مختل خود به نسبت به شرایط و در درجه‌های اعمال شده بود سیستم به دلیل برای مثال بازگشت
 حرارت از چشم‌انداز به چشم‌سار یک سیستم بسته از جمله S تا آنجا افزوده می‌شود
 که تعادل حرارتی در سیستم دست‌نخورده در این حالت S مانع از خود است و ادامه
 امر ممکن نیست چون لزوماً با کاهش S باقی‌مانده همراه با سلب شدن توان دوم
 با تقضی شده و بنابراین:

تعادل گرم و دینامیکی در یک سیستم از جمله وقتی که آنست روی مانع از وجود
 حاصل می‌آید:

تدریجاً دینامیکی هم‌باز در مورد سرعت حصول تعادل می‌آید. در سیستم از جمله H_2 و
 O_2 در درجه حرارت S در غیبت کاتالیزور بدون عمل باقی می‌ماند. در یک سیستم در تعادل
 واقعی ترمودینامیکی نیست و وقتی کاتالیزور به سیستم معرفی می‌شود در آنش سرعت گرفته
 و H_2O تولید می‌شود و آنست روی افزایش می‌یابد. در موارد مشابهی در سایر سیستم‌ها از جمله
 ترمودینامیکی در درجه حرارت S تا آنجا باقی‌مانده در این حالت تبدیل می‌شود
 گویا سرعت این تبدیل صرفاً است پس آنست روی اینست تا آنجا که تبدیل‌ها می‌شود با سلب
 مثال از کتاب Machowiak ص ۲۴:

حسابه کنید آیا در اینجا در درجه حرارت سیستم فکرمیل‌های برگشت
 پذیر می‌آید یا نه؟ در اینست و وقتی که در $273^{\circ}K$ استلاخته می‌شود. در اینست
 در اینست 1249 cal/gmole است در درجه حرارت اینست آب $273^{\circ}K$ در اینست
 برای تغییر آنست روی از T ثابت داریم که:

$$\Delta S_p = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{1249}{273} = 4.57 \text{ e.u.} \quad (K-24)$$

به حال، تغییر داخلی آنست روی برای سیستم (ΔS_{system}) مساوی مجموع تغییر
 آنست روی فکرمیل‌ها (بررسی) و تغییر آنست روی محیط ΔS_{surr} (آب) می‌باشد یعنی:

$$\Delta S_{system} = \Delta S_{proc} + \Delta S_{surr} = \Delta S_p + \Delta S_{surr} \quad (K-25)$$

چون 1249 cal انرژی برای دست‌نخورده می‌گیرد پس محیط 1249 cal از دست‌نخورده

$$\Delta S_{surr} = \frac{-1436}{273} = -5.26 \text{ eU} \quad (4-46)$$

باجایگزینی (۴-۴۴) و (۴-۴۶) در (۴-۲۵) خواهیم داشت:

$$\Delta S_{univ} = \frac{1436}{273} - \frac{1436}{273} = 0$$

چون $\Delta S = 0$ پس سیستم برگشت پذیر است.

۸ - ۴ - تغییرات آنتروپی در تغییرات های ایزو ترم

برای تغییرات ایزو ترم T ثابت است و لذا رابطه

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

شکل زیر را می آید:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (4-47)$$

چون مقدار حرارت معمولاً به کالری بیان می شود واحد آنتروپی eU یعنی کالری بر درجه می باشد. $1 eU = 1 \text{ cal/degree}$

رابطه (۴-۴۷) برای حصول میزان تغییر آنتروپی در درجه حرارت ثابتی است.

کف مایع در مقدار بخارش در فشار 1 atm را در نظر بگیرید. درجه حرارت و درجه حرارت مقدار است که مربوط به نقطه جوش طبیعی مایع است. فرض کنید سیستم مشابه شکل زیر باشد:



(a)

شکل (۴-۱۰)

(b)

درجه حرارت منبع T_b است. اگر درجه حرارت منبع ضعیف ضعیف افزایش یابد، در اثر جریان حرارت به سیستم

کمی از ماده بخار می شود و جرم M بالا می رود. عکس عمل باعث برگشت سیستم می شود یعنی با انجام عمل معکوس

تکرار می گردد و این مقدار q همان q_{rev} است. ثابت است پس $q_p = \Delta H$ بنابراین تغییر

مايع در نقطه جوش با علت متغیر که :

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \quad (\text{تغیر} = \text{vap.}) \quad (4-48)$$

عیناً مشابه این بحث خواهیم داشت که :

$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m} \quad (\text{ذوب} = \text{fusion}) \quad (4-49)$$

T_m نقطه ذوب مايع است .

برای هر تغییر فاز در درجه حرارت تعادل T_e تغییر آنتروپی

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_e} \quad (4-50)$$

مفروضه بود .

۹ - ۴ - قانون (قانون) تروتون (Trouton's Rule)

برای بسیاری از مایعات مقدار تغییر آنتروپی تغییر در حالت درجه حرارت نقطه جوش طبیعی مقدار

تقریبی یکسانی دارند :

$$\Delta S_{\text{vap}} \approx 21 \text{ eu/mole} \quad (4-51)$$

این رابطه (۴-۴۸) را بنام قانون تروتون می‌نامند . ما برین طبق این رابطه :

$$\Delta H_{\text{vap}} (\text{cal/mole}) \approx 21 T_b \quad (4-52)$$

رابطه تروتون برای مایعات با نقطه جوش زیر 150°K نتیجه نمی‌دهد . برای اکثر عناصر (مواد) آنتروپی ذوب

بسیار کمتر از آنتروپی تغییر است معمولاً بین ۲ تا ۹ eu/mole تغییر می‌کند .

مثال ۱: ۱۳۳ گرم آب که در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد قرار دارد تغییر دما را می بینیم (سیستم بسته یا انزوله)

که در آن 133 gr آب 10°C به دمای 18 gr می رسد یعنی 18 gr بخار می آید

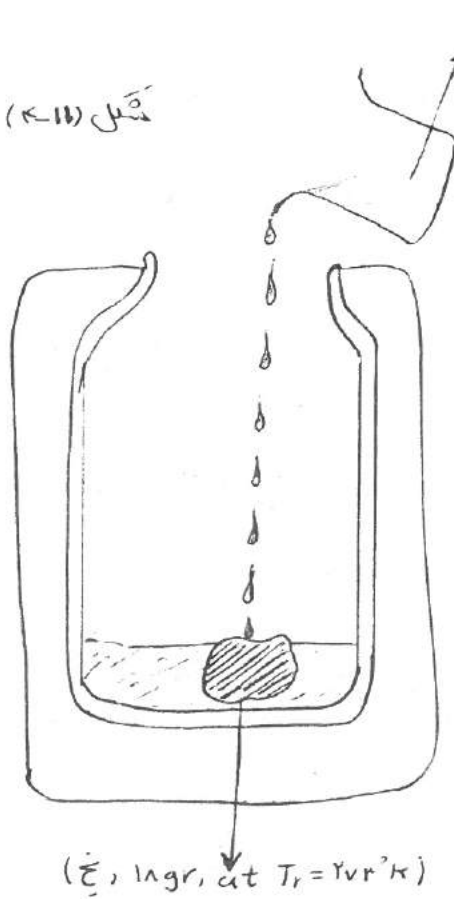
اما ایندگی می شود. فرض کنیم که در دمای 10°C تمام بخار می آید و فقط 18 gr آب باقی می ماند

و 18 Cal/g mole است. در دمای 10°C تغییر دما را می بینیم و فرض می کنیم

این است که تمام بخار می آید و در دمای 10°C تغییر دما را می بینیم و فرض می کنیم

واقعی است.

در شکل زیر بطور شماتیک مسئله را می بینید.



چون آب در درجه حرارت بالاتری از بخار است
یعنی $T_1 > T_2$ پس تغییرات دمای آب در بخار در حین
است و در دمای 10°C تمام بخار می آید و فقط 18 gr
آب باقی می ماند. در درجه حرارت 18°C و در آن آب
در درجه حرارت از دست می آید و در درجه حرارت 10°C می
ماند و در 18°C تمام بخار می آید و در 10°C تمام بخار می
ماند. در درجه حرارت 10°C تمام بخار می آید و در 18°C
تمام بخار می آید. در دمای 10°C تمام بخار می آید و در 18°C
تمام بخار می آید. در دمای 10°C تمام بخار می آید و در 18°C
تمام بخار می آید.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

فرض کنیم که در دمای 10°C تمام بخار می آید و در 18°C تمام بخار می آید.

$$\Delta S_{sys} = \frac{nL_f}{T_p} = \frac{133}{18}$$

$\Delta S_{sys} = 5,17 \text{ entropy unit (e.u.)} = 1 \text{ cal/degree}$

$\Delta S_{surr} = \dots$ در 18°C تا 10°C آب 133 gr است پس 133 gr است

$$\Delta S_T = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{C_p}{T}$$

(در 18°C ثابت)

$$125 \quad \Delta S_{surr} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \frac{142,4}{18} \int_{283}^{273} \frac{18}{T} dT = 142,4 \int_{283}^{273} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{surr} = 142,4 \ln \frac{273}{283} = 142,4 \times 2,2 \lg \frac{273}{283}$$

$$\Delta S_{surr} = -5,159 \text{ e.u.}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 5,26 - 5,159$$

پس:

$$\Delta S_{univ} = 0,101 \text{ e.u.}$$

تغییر آنتروپی سیستم مساوی با تغییر آنتروپی در این است و بیخ در این است
خوردن ذره مساوی است.

از این داده‌ها نتایج زیر حاصل می‌شود:

۱- آنتروپی ذره برای هر دو مثال یکی است یعنی $5,26 \text{ cal} / \text{mole}$ در حالی که اولین مثال

تعادلی است در حالت تعادل.

۲- کمی نمی‌تواند علامت تغییر آنتروپی را تعیین کند زیرا جهت‌های آن مشخص نیست.

استفاده کند بلکه کلی‌تر برای سیستم‌ها در نظر گرفته شود.

مثال ۲:

دمای تعادلی ذره در فشار 1 atm برابر 600 K است. آنتروپی تعادلی

مرب $5,810$ مول بر مول باشد. چنانچه یک مول سرب را به 590 K سرد کرده در صورت

مذاب با هم‌اندازه باشد در اینجا بصورت خوردن منجمد شود آنتروپی تولید شده را

حساب کنید. $C_p(l) = 32,4 - 2,1 \times 10^{-3} T \text{ J/K}$; اطلاعات

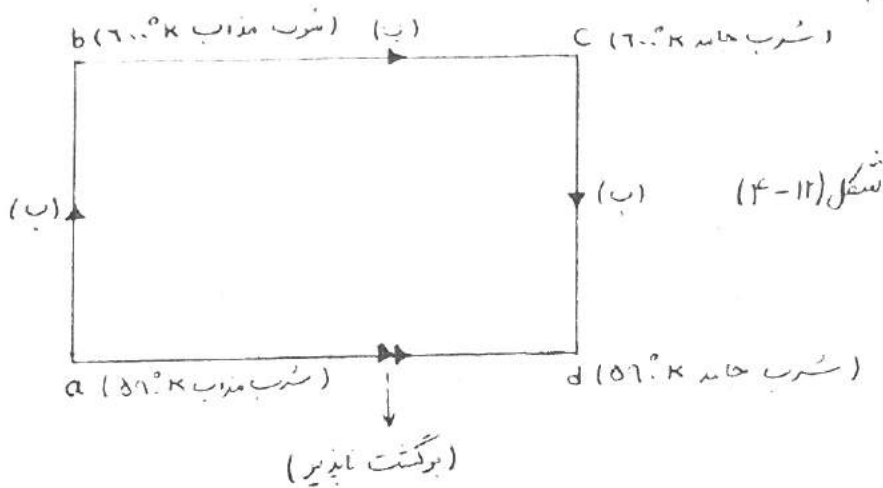
$$C_p(s) = 22,4 + 9,75 \times 10^{-3} T \text{ J/K}$$

آنتروپی تولید شده = تغییر آنتروپی سرب + تغییر آنتروپی ذره در اینجاست

سیستم

سیستم

طبق حالتی که قبلاً برای بیخ را با تقسیم در سه مرحله در میان از حالت اول به دوم مساوی است



* مرحله $a \rightarrow b$: $\Delta S_{a \rightarrow b} = \int_a^b \frac{dq_{rev}}{T} = \int_a^b \frac{dq_p}{T} = \int_a^b \frac{nc_p(l)dT}{T}$

$= \int_{59}^{60} \frac{(22,2 - 2,1 \times 10^{-2} T) dT}{T} = 22,2 \ln \frac{60}{59} - 2,1 \times 10^{-2} (60 - 59) = +0,512 \text{ J/K}$

* مرحله $b \rightarrow c$: $\Delta S_{b \rightarrow c} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H_f (\text{شرب منذاب})}{T_f} = -\frac{2810}{60}$

$= -11,017 \text{ J/K}$

* مرحله $c \rightarrow d$: $\Delta S_{c \rightarrow d} = \int_c^d \frac{dq_{rev}}{T} = \int_c^d \frac{dq_p}{T} = \int_c^d \frac{nc_p(s)dT}{T}$

$= \int_{60}^{59} \frac{(23,6 + 9,75 \times 10^{-2} T) dT}{T} = 23,6 \ln \frac{59}{60} + 9,75 \times 10^{-2} (59 - 60) = -0,494 \text{ J/K}$

پس:

$\Delta S_{sys} = 0,512 - 11,017 - 0,494 = -10,999 \text{ J/K}$

برای کس درم یعنی بیشتر آنتروپی هیچ گرمایی را همان تغییرات محیطی چون منبع دارای T ثابت 59°K و همچنین 1 atm است پس از رابطه $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ با سی استقارده شود مستقل

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} + \Delta H_{c \rightarrow d}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{a \rightarrow b} &= \int_a^b n c_p dT = \int_{89.}^{700.} (22,8 - 2,1 \times 10^{-3}) dT \\ &= 22,8 (700. - 89.) - \frac{2,1 \times 10^{-3}}{2} (700.^2 - 89.^2) = 2.4 \text{ joules} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = -211. \text{ joules}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{c \rightarrow d} &= \int_c^d n c_p dT = \int_{700.}^{89.} (22,4 + 9,75 \times 10^{-3}) dT \\ &= 22,4 (89. - 700.) + \frac{9,75 \times 10^{-3}}{2} (89.^2 - 700.^2) = -292 \text{ joules} \end{aligned}$$

ولذا:

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = 2.4 - 211. - 292 = -279.6 \text{ joules}$$

از سیستم خارج

$$\Delta H = +279.6 \text{ کلو}$$

$$\Delta S_{\text{Surr}} = \frac{279.6}{89.} = +3.142 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = -7.994 + 3.142 = -4.852 \text{ J/K} = -0.577 \text{ e.u.}$$

پس:

مقدار 0.577 e.u. آنتروپی تولید شده است. هر چه دمای سرب پایین تر باشد، نرخ آید برگشت ناچیزتر خواهد شد.

۱۰- ۴- ارتباط تغییرات آنتروپی به تغییرات خواص ترمودینامیکی سیستم

دانشیم که:

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (۴-۵۳)$$

آند فقط کار حجم- فشار انجام شود، پس در طی تغییر فنرک برکت بزرگ ما داریم که

$P_{op} = P$ ، فشار سیستم، بنابراین طبق قانون اول:

$$dq_{rev} = dU + PdV \quad (۴-۵۴)$$

با تقسیم رابطه انفرادی بردار استفاده از تعریف آنتروپی خواهیم یافت که:

$$ds = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (۴-۵۵)$$

این رابطه ds را به تغییرات انرژی داخلی P و T و V مرتبط میسازد. این

رابطه تلفیقی از قانون اول و دوم ترمودینامیک است. در رابطه (۴-۵۵) هم

ضرایب $\frac{1}{T}$ و هم $\frac{P}{T}$ هر دو مثبت هستند طبقاً این رابطه $\frac{1}{T}$ همیشه مثبت است

تغییر آنتروپی هست، تغییر انرژی و حجم. آند هم سیستم را ثابت داریم

یعنی $dV=0$ در این صورت افزایش انرژی باعث افزایش آنتروپی می شود، در مورد

تغییر حجم در انرژی ثابت هم همینطور.

۱۱- ۴- آنتروپی بعنوان تابعی از درجه حرارت و حجم

آنتروپی را تابعی از T و V در نظر بگیریم بنا بر این $S = S(T, V)$

دifferential کلی را میتوان بصورت زیر نوشت:

$$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (۴-۵۶)$$

رابطه (۴-۵۵) را میتوان به شکل رابطه (۴-۵۶) درآورد، اگر ما dU را به فنر dT

و dV بنویسیم، یعنی:

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

آنها:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (۴-۵۷)$$

با استفاده از این dU در رابطه (۴-۵۵) خواهیم داشت:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad (4-58)$$

چون رابطه (4-58) بیاد تغییرات دما و حجم در سیستم تغییرات T و v است

پس برای رابطه (4-59) می‌توانیم از این تغییرات استفاده کنیم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (4-59)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] \quad (4-40)$$

چون $\frac{C_v}{T}$ همواره مثبت است رابطه (4-59) این نکته مهم را نشان می‌دهد

که در حجم ثابت آنتروپی با افزایش درجه حرارت افزایش می‌یابد. دست‌کم

که ارتباط آنتروپی با درجه حرارت ساده است برای تغییر بسیار جزئی در درجه

حرارت در حجم ثابت:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad (4-41)$$

مثال: نیتروژن اگر دما در حجم ثابت از $300^\circ K$ به $500^\circ K$ حرارت داده شود.

تغییر آنتروپی را محاسبه کنید. $C_v = 3 \text{ cal/mole degree}$

$$\Delta S = \int_{300}^{500} \frac{3}{T} dT = 3 \ln \frac{500}{300} = 1.53 \text{ e.u.}$$

دست‌کم می‌تواند آنرا با مول استفاده شده C_v با استفاده از رابطه (4-40)

در عکس ارتباط ساده درجه حرارت، ارتباط حجم در درجه حرارت ثابت داده شده

با رابطه (4-40) بسیار پیچیده است. با استفاده از این تغییرات رابطه (4-59)

مثبت است، در درجه حرارت ثابت می‌تواند ارتباط ساده‌ای بین آنتروپی و حجم

در این زمینه بدست آورد:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T}$$

در سمت راست ما C_v را به $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ جایگزین نموده ایم، در تغییرات رابطه (4-40)

نسبت به درجه حرارت در حجم ثابت بدست می‌آوریم:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} \right) \right] - \frac{1}{T^2} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right]$$

بهرحال چون S تابع T و V هستند پس نسبت درم روابط با این متغیرها باید باشد

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v}$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} \right) - \frac{1}{T^2} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right]$$

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (4-62)$$

بمقتابده روابط (4-60) و (4-62) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (4-63)$$

رابطه (4-63) بیان کرده است که در حالت ایزوتراپیک با آنکه درجه

حرارت $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ که بیانگر تغییرات درجه حرارت است از تغییرات درجه حرارت

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{k} \quad \text{ذرات (رابطه 1-57)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{\alpha}{k} \quad (4-64)$$

چون k مثبت است علامت α هم است. برای آنکه مواد انبساطی همواره درجه

حرارت داریم، یعنی α مثبت خواهد بود. پس آنکه درجه حرارت مواد با افزایش

حجم افزایش می یابد.

بنابراین داده های استوانه ای می توانیم بنویسیم که:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\alpha}{k} dv \quad (4-65)$$

چیزها، ارتباط آنکه درجه حرارت درجه حرارت درجه حرارت و درجه حرارت

صرفاً نظر کردن است.

۱۲-۴-۱۳-۱۲-۴-۱۳-۱۲

آنکه آنکه درجه حرارت از T و P تصور شود، $S = S(T, P)$ در این حالت کامل

حسب صورت زیر خواهد بود:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (4-66)$$

برای این به شکل در آورده رابطه (۴-۵۵) به شکل بالا ما رابطه استرژیک را آنالیز کرده

$$U = H - PV \quad \text{استفاده کرده و در فرمول تبدیل می کنیم:}$$

$$dU = dH - PdV - VdP$$

با استفاده از این برای dU در رابطه (۴-۵۵) خواهیم داشت:

$$(ds = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV)$$

$$ds = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP \quad (4-67)$$

به شکل دیگری از رابطه (۴-۵۵) است که تغییرات انتگرال را با تغییرات

آنالیز رفتار بسیار می کند. همانند آنچه که متبادر می توانیم dH را بوسیله

dP و dT بیان کنیم.

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (4-68)$$

استفاده از این در رابطه (۴-۶۷) می دهد:

$$ds = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] dP \quad (4-69)$$

چون (۴-۶۹) در (۴-۶۹) آمده ds را بر حسب T و P نشان می دهد

باید معادله باشد. متاسفانه در رابطه نشان می دهد که:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (4-70)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] \quad (4-71)$$

برای همه عناصر، نسبت $\frac{C_p}{T}$ مثبت است پس رابطه (۴-۷۰) نشان می دهد

که در فشار ثابت که روی هم قرار داده با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد. در باره

به سادگی مشاهده می شود که ارتباط S و T متناسب با نسبت C_p و T است.

در رابطه (۴-۷۱) ارتباط بین S و P نامأنوس است زیرا ساده تر فنون آنما

چنین دو رابطه را در هم ریخته و مرتب و معادله می کنیم. در فرمول تبدیل می شود از (۴-۷۰)

نسبت به شکل در درجه حرارت ثابت می دهد:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} \quad \text{پس } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

و مستخدماً باید در فرمول آن نیز نسبت $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ را رابطه (۴-۷۱) نسبت به v درجه حرارت T خواهیم داشت:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - v \right]$$

از معادله (۴-۷۲) در طرفین T ضرب می‌کنیم و روابط اضریه:

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - v \right]$$

و از آنجا:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (4-72)$$

از تلفیق رابطه اضریه (۴-۷۱) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -v\alpha \quad (4-73)$$

دستور برای درجه حرارت ثابت تغییرات آنتروپی بر حسب α و v قابل اندازه‌گیری

است. آنتروپی را می‌توان بر حسب T و P بدین شکل نوشت: (طبق ۴-۶۹)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - v\alpha dP \quad (4-74)$$

مقدار α برای اجسام جامد در حدود 10^{-4} deg^{-1} یا کمتر و برای مایعات حدود 10^{-3} deg^{-1}

یا کمتر است. فرض کنیم که حجم مولی آمونیاک ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب بر مول باشد.

می‌توان با استفاده از رابطه (۴-۷۴) تغییر آنتروپی در درجه حرارت ثابت

$dT=0$ را یافت در حالی که تغییر فشار ۱ atm داشته باشیم. چون v و α

ثابت هستند می‌توان آنها را از انتگرال خارج کرد و داریم:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -v\alpha \Delta P \\ &= -(100 \text{ cm}^3/\text{mole})(10^{-3} \text{ deg}^{-1})(1 \text{ atm}) = -0.1 \text{ cm}^3 \text{ atm} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \\ &= -0.002 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} = -0.002 \text{ eU/mole} \end{aligned}$$

برای کاهش آنتروپی برای آمونیاک به میزان ۱ eU حداقل ۱۰۰ atm فشار باید

اعمال نمود. از آنجا که تغییر آنتروپی برای مایعات یا جامدات بسیار

خاص نیست، معمولاً ما آنرا کاملاً نادیده می‌گیریم و فشار را در

حالت گاز از ۱ به ۲ atm بدست می‌دهیم تغییر آنتروپی $\Delta S = -1.4 \text{ eU/mole}$ خواهد

بود. تغییر بسیار زیاد است چون حجم به شدت کم است. در مورد تغییرات

آنستند و به محاسبه فشار برای آماژها قابل اغماض نیستند.

۱۳ - ۴ - ارتباط آنتالپی و درجه حرارت

توجه به این نکته ضروریست که در آنتالپی و درجه حرارت در حجم و یا فشار ثابت بوده است. این نتیجه آنست که با استفاده از رابطه (۴-۷۳) تعریف آنتالپی حاصل است. در حالتی که سیستم به وسیله T و dq_{rev} منتقل می‌گردد α بیانش در حالتی که α ثابت به شکل

$$C_x = \frac{(dq_{rev})_x}{dT} \quad \text{و با استفاده از این رابطه با رابطه تعریفی } dS \text{ داریم:}$$

$$dS = \frac{C_x}{T} dT \quad \text{یا} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{C_x}{T} \quad (4-73)$$

در حالتی که درجه حرارت T و S در یک ماده است در بیانش α یا V است یا P و به همین ترتیب در رابطه با dS در بیانش α یا V است یا P .

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{یا} \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (4-74)$$

۱۴ - ۴ - تغییرات آنتالپی در گاز ایده‌آل

در رابطه بالا توجه برای آماژ ایده‌آل بسیار ضروریست. ساده‌ترین حالتی که در آن $dU = C_V dT$ در رابطه (۴-۵۸) بدست می‌آید که برای استفاده از رابطه (۴-۷۷) در آنجا که $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ در رابطه (۴-۵۸) نشیند بدست می‌آید. برای استفاده از رابطه (۴-۷۷) در آنجا که $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ در رابطه (۴-۵۸) نشیند بدست می‌آید.

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV \quad (4-77)$$

این رابطه از طریق استفاده از قانون اول $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ در رابطه (۴-۵۸) نشیند بدست می‌آید. برای استفاده از رابطه (۴-۷۷) در آنجا که $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ در رابطه (۴-۵۸) نشیند بدست می‌آید.

T و V باشند پس فشار را به $P = \frac{RT}{V}$ جایگزین می‌کنیم. پس رابطه برای ۱ mole خواهد شد:

$$\overline{dS} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \quad (4-78)$$

با استفاده از رابطه (۴-۷۸) یا (۴-۵۹) می‌توانیم بدست آوریم:

$$\left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V} \quad (4-79)$$

از این قسمت (رابطه ۴-۷۸) همواره مشتق است و در طی یک تغییر دما از T_1 به T_2 است و در کار
 ایله آک همواره با این فرض هم افزوده می شود. نرخ افزایش در حجمها با این رابطه
 حضور V در مخرج ثابت می شود.

برای یک تغییر دما در رابطه (۴-۷۸) را انتگرال می گیریم:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v}{T} dT + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

آنگاه \bar{C}_v ثابت باشد:

$$\Delta S = \bar{C}_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4-80)$$

اینست و در کار ایله آک تابعی از T و P بتوسط خاصیت کار ایله آک، $dH = C_p dT$
 در رابطه (۴-۷۹) بصورت زیر ساده می شود:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dP$$

برای ایله آک همواره با فرض همبستگی T و P با این رابطه $V = \frac{RT}{P}$ برای یک مول
 استفاده می کنیم:

$$dS = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP \quad (4-81)$$

با استفاده از روابط (۴-۸۱) و (۴-۷۹) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P} \quad (4-82)$$

که نشان می دهد این است که اینست و در کار ایله آک همبستگی T و P با این رابطه $V = \frac{RT}{P}$ برای یک مول
 تغییر دما که می توانیم بدلیل ارتباط همبستگی و اینست و انتظار داریم. برای تغییر دما
 در حالت (رابطه ۴-۸۱) بصورت انتگرال می گیریم:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (4-83)$$

که رابطه ایست \bar{C}_p ثابت تصور شده است.

۱۵ - ۴ - حالت استاندارد اینست و در کار ایله آک

برای تغییر حالت در درجه حرارت ثابت، رابطه (۴-۸۲) به شکل زیر

خوبتر می شود:

$$d\bar{S} = -\frac{R}{P} dp$$

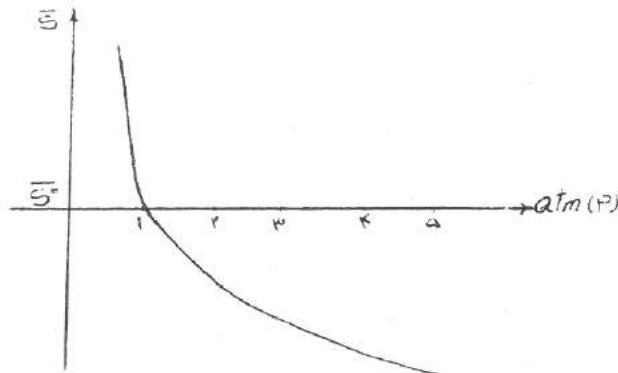
فرض کنید که ما از شکل این رابطه را بگیریم $P = 1 \text{ atm}$ ، هر فشار P متناهی در این صورت:

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = -R \ln \left(\frac{P}{1 \text{ atm}} \right) \quad (۴-۱۴)$$

که \bar{S}_0 مقدار آنتروپی مولار است 1 atm فشار است. اینها آنتروپی استاندارد است. در درجه حرارت مورد سؤال است. برای احتساب عدد آنتروپی از رابطه (۴-۱۴) لازم است که P بر حسب آنتروپی استاندارد شود. عدد آنتروپی تغییر کرده. معمول است که با حفظ این مقدار از رابطه (۴-۱۴) رابطه شکل زیر میسر میسر است:

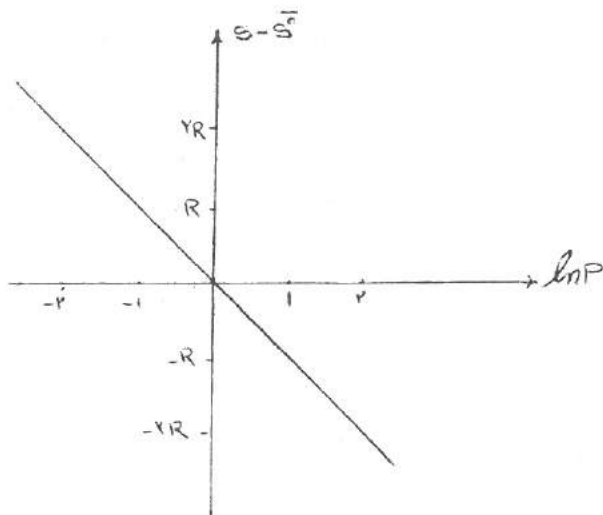
$$\bar{S} - \bar{S}_0 = -R \ln P \quad (۴-۱۵)$$

شکل منحنی تغییرات $\bar{S} - \bar{S}_0$ بر حسب $\ln P$ را در شکل زیر مشاهده کنید. شکل است.



شکل (۴-۱۳)

با رسم منحنی (خط) حالت ترمودینامیکی در این سیستم میسر میسر میسر:



شکل (۴-۱۴)

تغییر حالت فشار ثابت را برای آنجا که از صفر مطلق تا درجه حرارت T زیر نقطه ذوب در نظر بگیریم:

(T, P) جامد \rightarrow ($P, 0^{\circ}K$) جامد

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \right]$$

تغییر آننتروپی متوسط رابطه (۴-۷۰) داده می‌شود:

$$\Delta S = S_T - S_{0^{\circ}} = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

$$S_T = S_{0^{\circ}} + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad (4-84)$$

انتگرال رابطه (۴-۸۴) مشابه است، چونکه آننتروپی فقط با درجه حرارت افزایش می‌یابد. پس در صفر مطلق آننتروپی مقدار ممکنه جبراً $S_{0^{\circ}}$ خواهد داشت. در سال ۱۹۱۳ پلانک پیشنهاد کرد که مقدار $S_{0^{\circ}}$ برای آنجا که حالت خالص آننتروپی برابر صفر قرار داده شود. این همان قانون سوم ترمودینامیک است:

“آننتروپی جسم خالص آننتروپی کامل در درجه حرارت صفر مطلق برابر صفر است.”

با بکارگیری رابطه سوم ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad (4-87)$$

در اینجا S_T آننتروپی قانون سوم یا عبارتی ساده‌تر آننتروپی جامد در درجه حرارت

T و فشار P باشد. آننتروپی 1 atm باشد آننتروپی منگوهیستین آننتروپی

استاندارد خواهد بود. (S_T^0) جدول ۹-۱ آننتروپی استاندارد تقارنی از عناصر

را نشان می‌دهد که در صفحات ۱۴۵ و ۱۴۶ آمده است.

Table 9-1† Standard entropies at 25°C (cal-deg⁻¹ mole⁻¹)

Solids		SrO	13.0
<i>Single unit, simple</i>		BaO	16.8
C (diamond)	0.5829	NaF	14.0
Si	4.47	NaCl	17.30
Sn (white)	12.3	KF	15.91
Pb	15.51	KCl	19.76
Zn	9.95	KBr	23.05
Cu	7.96	KI	24.94
Ag	10.206	<i>Two unit, complex</i>	
Ni	7.20	FeS ₂	12.7
Co	6.8	Cu ₂ C ₂	16.8
Fe	6.49	NH ₄ Cl	22.6
Mn(α)	7.59	MgCO ₃	15.7
Ti	7.24	CaCO ₃ (calcite)	22.2
Al	6.769	SrCO ₃	23.2
Mg	7.77	BaCO ₃	26.8
Ca	9.95	NaNO ₃	27.8
Sr	13.0	KClO ₃	34.17
Ba	16.0	KClO ₄	36.1
Na	12.2	<i>Three units, simple</i>	
K	15.2	SiO ₂ (quartz, II)	10.0
<i>Single unit, complex</i>		Cu ₂ O	24.1
I ₂	27.9	Cu ₂ S	28.9
P ₄	42.4	Ag ₂ O	29.09
S ₈ (rhombic)	60.96	Ag ₂ S(rhombic)	34.8
C (graphite)	1.3609	MnO ₂	12.7
<i>Two unit, simple</i>		TiO ₂ (rutile)	12.01
SnO	13.5	Na ₂ O	17.4
PbO(red)	16.2	<i>Three units, complex</i>	
PbS	21.8	Na ₂ SO ₄	35.73
ZnO	10.5	<i>Five units</i>	
HgO(red)	17.2	Al ₂ O ₃ (α)	12.186
CuO	10.4	Fe ₂ O ₃	21.5
CuS	15.9	<i>Seven units</i>	
AgCl	22.97	Fe ₃ O ₄	35.0
NiO	9.22	Liquids	
CoO	10.5	Hg	18.5
FeO(wusite)	12.9	Br ₂	36.4
FeS(α)	16.1	H ₂ O	16.716
MnO	14.4	HNO ₃	37.19
MgO	6.4	TiCl ₄	60.4
CaO	9.5		

† NBS Circular 500. U.S. G.P.O., Washington, D.C., 1952.

Table 9-1 (cont.)

Liquids (cont.)		Triatomic	
CH ₃ OH	30.3	H ₂ O	45.106
C ₂ H ₅ OH	38.4	O ₃	56.8
		H ₂ S	49.15
		SO ₂	59.40
		NO ₂	57.47
		N ₂ O	52.58
		NOCl	63.0
		CO ₂	51.061
Gases		Tetratomic	
<i>Monatomic</i>		SO ₃	61.24
He	30.126	NH ₃	46.01
Ne	34.948	P ₄	66.90
Ar	36.983	PF ₃	64.12
Kr	39.19	PCl ₃	74.79
Xe	40.53	HCHO	52.26
<i>Diatomic</i>		C ₂ H ₂	47.997
H ₂	31.211	<i>Pentatomic</i>	
HF	41.47	CH ₄	44.50
HCl	44.617	SiH ₄	48.7
HBr	47.437	SiF ₄	68.0
HI	49.314	<i>Hexatomic</i>	
F ₂	48.6	N ₂ O ₄	72.73
Cl ₂	53.286	PCl ₅	84.3
Br ₂	58.639	C ₂ H ₄	52.45
I ₂	62.280	<i>Octatomic</i>	
O ₂	49.003	C ₂ H ₆	54.85
N ₂	45.767		
NO	50.339		
CO	47.301		

چون تغییر حالت بسیار سرد است یعنی در مصادف خواص مورد نیاز با آن در آنست و چون
 لذا این مقدار باید با این برای آنست و باید در این صورت باید در این صورت
 آنست و باید در این صورت باید در این صورت باید در این صورت

$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_m} \frac{C_p^{\circ}(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}^{\circ}}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_p^{\circ}(l)}{T} dT \quad (4-88)$$

و مستقیماً برای گاز در بالای نقطه جوش آن:

$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_m} \frac{C_p^{\circ}(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}^{\circ}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p^{\circ}(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{val}^{\circ}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p^{\circ}(g)}{T} dT \quad (4-89)$$

آنرا باید در این صورت تغییر حالت در این صورت باید در این صورت باید در این صورت
 مستقیماً و سوسب گردد.

برای محاسبه ظرفیت حرارت در درجات خلی پایین (در مطلقاً) استفاده می‌کنند
 درجه خلی پائین‌تری ۱۵-۱۰^{oK} صورت می‌گیرد درجه خلی حرارت ظرفیت
 حرارت جابجایی از تانوی (Debye) "توانموم T-cubed" به‌کار می‌رود

یعنی:

$$C_v = aT^3 \quad (4-90)$$

که برای هر جابجایی a علامت ثابت است. درجه خلی حرارت پائین‌تر
 بین C_p و C_v نیست و لذا قانونی برای محاسبه $\frac{C_p}{T}$ بین مطلقاً درجه
 حرارت T' بسیار سرد است. ثابت a از طریق اندازه‌گیری C_p (همان C_v) در T' بدست

$$a = \frac{(C_p)_{T'}}{T'^3}$$

می‌آید. از تانوی برای این خواهیم داشت:

در فرم درجه حرارت بالای T :

$$\int_{T'}^T \frac{C_p}{T} dT = \int_{T'}^T C_p d(\ln T) = 2.303 \int_{T'}^T C_p d(\lg T)$$

۶- برای تعیین جاهای ساده، نیروهای واکنش را در راستای محورهای مختصات (آنتروپی

بالا) قرار دهید.

۷- وقتی واحدهای تعیین شده در بردارهای مختصات آنتروپی قرار می‌دهند است.

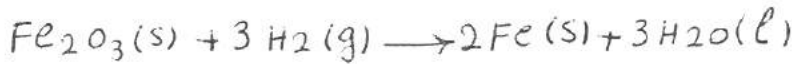
۱۷-۶- تغییرات آنتروپی در واکنش‌ها شیمیایی:

تفسیر است آنتروپی استاندارد واکنش‌ها شیمیایی مشابه حالت آنتروپی از جدول

و اطلاعات جدولی ساده قابل مصوح است. فقط باید تفاوت مهم در واکنش‌ها این است

که آنتروپی استاندارد واکنش‌ها شیمیایی در ۲۵°C در جدول آنتروپی استاندارد واکنش‌ها شیمیایی در ۲۵°C

از قانون سوم بیلیه آمده است. برای مثال:



آنتروپی استاندارد واکنش:

$$(۴-۹۱)$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{final} - S^\circ_{initial}$$

$$S^\circ_f = 2 \bar{S}^\circ_{Fe} + 3 \bar{S}^\circ_{H_2O}$$

$$S^\circ_{initial} = \bar{S}^\circ_{Fe_2O_3} + 3 \bar{S}^\circ_{H_2}$$

بنابراین رابطه (۴-۹۱) بصورت زیر در می‌آید:

$$\Delta S^\circ = 2 \bar{S}^\circ_{Fe} + 3 \bar{S}^\circ_{H_2O} - [\bar{S}^\circ_{Fe_2O_3} + 3 \bar{S}^\circ_{H_2}] \quad (۴-۹۲)$$

از جدول (۹-۱) برای واکنش در ۲۵°C خواهیم بیابیم:

$$\Delta S^\circ = 2(6.49) + 3(16.76) - [21.5 + 3(31.211)]$$

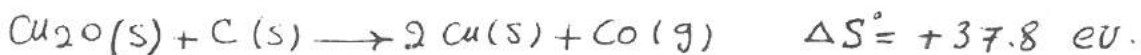
$$= 13 + 50.1 - 21.5 - 93.6 = -52 \text{ eu}$$

چون آنتروپی گازها به مراتب بیشتر از آنتروپی فازهای مایع و جامد است

پس کاهش آنتروپی در واکنش‌ها شیمیایی در ۲۵°C در جدول آنتروپی استاندارد واکنش‌ها شیمیایی در ۲۵°C

و فاز مایع و جامد است. در عکس برای واکنش‌ها شیمیایی که در آن‌ها شکل‌های مایع و جامد

تبدیل می‌شوند، آنتروپی زیاد می‌شود. به صورت زیر است:



از روی مقادیر S° برای واکنش در هر درجه دما است. T افتد آنکه برای هر درجه دما است
 دلیلی که یکبار دیگر رابطه (۴-۷۰) بدست می آید:

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{محصولات}} - S^{\circ}_{\text{واکنش گر}} - S^{\circ}_{\text{واکنش گر}}$$

با در نظر گرفتن رابطه اخیر نسبت به T در مشتق خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \Delta S^{\circ}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S^{\circ}_{\text{محصولات}}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S^{\circ}_{\text{واکنش گر}}}{\partial T} \right)_P$$

$$= \frac{C_{p, \text{محصولات}}}{T} - \frac{C_{p, \text{واکنش گر}}}{T} = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (4-93)$$

با نوشتن رابطه (۴-۹۳) بصورت دیفرانسیلی و انتگرال گیری نسبت به T برای هر T

خواهیم یافت:

$$\int_{T_0}^T d(\Delta S^{\circ}) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (4-94)$$

که برای دماها و واکنش‌های شیمیایی تمام یافته است تغییر حالتی واقع نشده باشد قابل کاربرد است.

لطفاً در مورد تغییر آماری آنتروپی به فضل Dr. G. کتاب مورد نیاز سبک سالرزی آقای گلبرگر، مراجعه

شود.

۵-۱ - تبادل ماده

قانون دوم اجازه می دهد ببینیم که آیا فرآیندی انجام پذیر است یا خیر. فرآیندی که در آن S_{univ} کم می شود غیر ممکن است. فرآیندی که طی آن S_{univ} افزایش یابد ممکن و غیر برگشت پذیر است. در فرآیند برگشت پذیر $\Delta S_{univ} = 0$ ، چنانچه فرآیندی ممکن است لکن در عمل ایجاد آن مشکل است. هدف ما استفاده از این معیار آنتروپی در تعیین رابطی بجز معیار تبادل حرری است.

ما تبادل حرری را به دو قسمت زیر مجموع: تبادل واکشن و تبادل فاز تقسیم می کنیم. تبادل واکشن تعادلی است متناسب با تبدیل تعدادی اجزاء شیمیائی به گروهی دیگر و منظور از تبادل فاز تعادلی است که طی آن انتقال ماده بین فازها بدون تبدیل آنها صورت گیرد.

برای کمک به بحث تبادل حرری، ما دو تابع حالت جدید تعریف خواهیم کرد:

$$A = U - TS \quad : \quad (\text{Helmholtz Function})$$

و تابع گیبس: $G = H - TS$ ، باستی خاصشان کرد که تبادل واکشن و تبادل فاز

در بهترین حالت به وسط تابع حالتی بنام پتانسیل شیمیائی فرموله می شوند که بسیار نزدیک به A و مرتبط با G خواهد بود.

۵-۲ - آنتروپی و تبادل

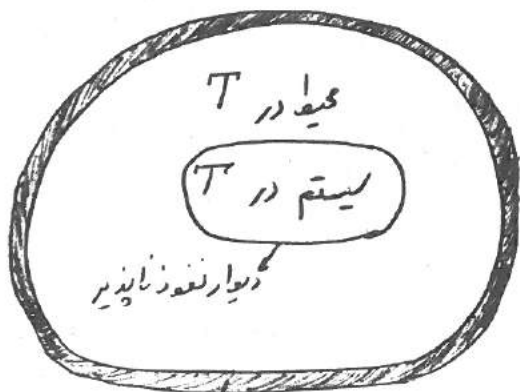
سیستم ایرو له ای که در تبادل حرری نیست در نظریه گیریم. واکشن از خود بخودی یا انتقال حرری بین فاز در این سیستم غیر تعادلی بصورت غیر برگشت پذیر صورت می گیرد و باعث افزایش آنتروپی می گردد. فرآیند تا وقتی ادامه می یابد که آنتروپی سیستم ماکزیم شود. وقتی S ماکزیم شد هر فرآیند دیگری باعث کاهش S می گردد. پس معیار تبادل سیستم ایرو له ماکزیم شدن آنتروپی سیستم است.

وقتی صحبت از تبادل حرری در سیستم است در اینجا امکان انتقال حرارت و کار بین محیط و سیستم ممکن است در اینجا بتوان گفت که شرط تعادل حرری در این سیستم ماکزیم شدن آنتروپی کل سیستم + محیط خواهد بود:

$$S_{sys} + S_{envir} \quad (\text{maximized at equil.}) \quad (5-1)$$

همیشه راحت اینست که رابطه و معیاری داشته باشیم که تعادل جرمی را در ارتباط با سیستم نشان دهد. مسئله معیار آنتروپی یک قاعده کلی است. کلن ما یعنی آن را در ارتباط با محیط + سیستم بررسی کردیم. فقط در حالت سیستم انزوله است که dq_{sys} ماکزیمم می شود برای تعادل پس ما یعنی معیاری یافتیم که مسئله تعادل را طی بررسی فقط سیستم به ما نشان دهد.

برای یافتن چنین معیاری سیستم زیر را در نظر می گیریم.



شکل (۱-۵)

دیوار نفوذناپذیر آدیاباتیست.

سیستم در محیطی با درجه حرارت T قرار دارد. درجه حرارت سیستم نیز T است. سیستم و محیط هر دو از بقیه دنیا انزوله شده اند. سیستم در تعادل جرمی نیست. کلن تعادل حرارتی و مکانیکی برقرار است. محیط در تعادل جرمی و حرارت و مکانیکی است. سیستم و محیط می توانند انرژی تبادل کنند. کلن تبادل جرمی نیست. اگر dq_{sys} حرارت منتقل شده و جاری شده به سیستم ناشی از تغییرات جزئی انجام شده در سیستم باشد در صورتیکه واکنش اندوتم در سیستم رخ دهد این dq_{sys} مثبت خواهد بود. چون سیستم و محیط هر دو از ما بقی جزئی انزوله شده اند پس

$$dq_{surr} = -dq_{sys} \quad \text{یا} \quad dq_{surr} + dq_{sys} = 0 \quad (۲-۵)$$

از آنجائیکه واکنش شیمیایی یا انتقال جرم در سیستم غیر تعادلی به گت ناپذیر است، dS_{univ}

میبایستی مثبت باشد پس برای سیستم و

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr} > 0 \quad (۳-۵)$$

چون محیط در تعادل تهو دنیا مکانیکی است (همانطور که فرض کردیم) پس تا آنجا که به محیط مربوط می باشد انتقال

حرارت در آن به گت پذیر خواهد بود.

$$dS_{surr} = \frac{dq_{surr}}{T} \quad (۴-۵)$$

اما سیستم در تعادل ترمودینامیکی نیست و لذا تغییرات در آن برگشت ناپذیر بوده و لذا: $dS_{sys} \neq \frac{dq_{sys}}{T}$
 روابط (۵-۲) تا (۵-۴) میدهد: $-dS_{surr} = -\frac{dq_{surr}}{T} = \frac{dq_{sys}}{T}$ بنابراین: $dS_{sys} > \frac{dq_{sys}}{T}$

(۵-۵) $dS > \frac{dq_{irrev}}{T}$ (برای سیستم در تعادل حرارتی و مکانیکی)

وقتی که سیستم به تعادل حرارتی برسد، هر تغییر جزئی مورد تغییر سیستم از تعادل به میزان بسیار ناچیز خواهد بود و بنابراین فرآیند برگشت پذیر خواهد بود. بنابراین در تعادل حرارتی خواهیم داشت که:

(۵-۶) $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$

با ترکیب (۵-۵) و (۵-۶) خواهیم یافت:

(۵-۷) $dS \geq \frac{dq}{T}$ (تغییر جزئی، سیستم بسته، تعادل مکانیکی و حرارتی)

علامت = برای حالتی است که تعادل حرارتی وجود دارد. برای فرآیند برگشت پذیر، dS مساوی $\frac{dq}{T}$ است. برای دالسن سیستمی برگشت ناپذیر یا تغییر فاز، dS بزرگتر از $\frac{dq}{T}$ خواهد بود که این به دلیل افزایش بی نظمی در سیستم میباشد.

قانون اول برای سیستم بسته به شکل $dU = dq + dw$ است. اما طبق رابطه (۵-۷):

$dq \leq Tds$ پس برای سیستمی در تعادل مکانیکی و حرارتی خواهیم داشت: $dU - dw \leq Tds$

(۵-۸) $dU \leq Tds + dw$ (سیستم بسته، تغییر جزئی، تعادل حرارتی و مکانیکی)

در حالت تعادل حرارتی رابطه شکل مساوی خواهد بود.

۳-۵ - توابع گیبس و هلن هولتز

ما حالا رابطه (۵-۸) را برای یافتن معیاری برای تعادل حرارتی و مکانیکی، اول بگذاریم تعادل

حرارتی را در سیستمی در T ثابت بررسی کنیم. اینجا $dU = 0$ و $dT = 0$ خواهد بود. نامعادله (۵-۸)

تأمل dS و $dU = 0$ خواهد بود $dw = -pdv$. برای دخالت dT ما در طرف راست dT را اضافه

و کم می کنیم.

$$dU \ll Tds + SdT - SdT + dw \quad (5-9)$$

معین کنیم که: $d(UV) = Udv + v dU$ پس: $d(Ts) = Tds + SdT$ و رابطه (۵-۹) می شود

$$dU \ll d(Ts) - SdT + dw \quad (5-10)$$

دیفرانسیل $d(U+V) = dU + dV$ است پس $dU - d(Ts) = d(U-Ts)$ و (۵-۱۰) شکل زیر می شود:

$$d(U-Ts) \ll -SdT + dw \quad (5-11)$$

اگر سیستم فقط کار $p-v$ داشته باشد و لذا $(-pdv)$ یا dw_{rev} کار می بینیم چون سیستم در تعادل مکانیکی است پس:

$$d(U-Ts) \ll -SdT - pdv \quad (5-12)$$

در T و v ثابت خواهیم داشت $dT=0 = dv$ پس:

$$d(U-Ts) \ll 0 \quad (5-13)$$

علامت = برای حالت تعادل حریمی است.

پس برای سیستم بسته با T و v ثابت مرتباً مقدار تابع $U-Ts$ کاهش می یابد تا در تعادل حریمی مقدار تابع برابر صفر شود که می بینیم آن است. پس هر انحرافی از تعادل در هر جهتی در T و v ثابت باعث افزایش مقدار $U-Ts$ می گردد. که این همان معادل کاهش $S_{univ} = S_{sys} + S_{surr}$ می باشد.

این معیار تعادل حریمی برای سیستم بسته با کار $p-v$ و در T و v ثابت با می بینیم بدون تابعی بصورت $U-Ts$ بیان می شود که این تابع را انرژی آزاد هلدهولتز یا انرژی هلدهولتز می نامیم (برخی اوقات آنرا تابع کار نیز می خوانند) و به A نشان می دهیم!

$$A = U - TS \quad (5-14)$$

حال تعادل حریمی را در حالت T و p ثابت تصور کنید در اینجا $dT=0 = dp$ با معرفی dp و در رابطه (۵-۸) در نظر داشتن $dw = -pdv$ ما مقدار SdT و vdp را جمع و تفریق می کنیم پس:

$$dU \ll Tds + SdT - SdT - pdv + vdp - vdp$$

$$dU \ll d(Ts) - SdT - d(pv) + vdp$$

$$d(U + pV - TS) \leq -SdT + VdP$$

$$d(H - TS) \leq -SdT + VdP$$

پس برای تغییرات جزم در سیستم T و P ثابت با توان کار، p-v و تعادل مکانیکی خواهیم داشت که:

$$d(H - TS) \leq 0 \quad (P, T = cte) \quad (5-15)$$

علامت تساوی برای حالت تعادل حریمی است.

پس H-TS کاهش می یابد تا به تعادل برسیم (البته در P و T ثابت). این H-TS را تابع گیبس، انرژی گیبس یا انرژی آزاد گیبس می نامیم و به G نشان می دهیم:

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (5-16)$$

چون U و V و S توابع حریمی هستند پس G تابعی است حریمی. هر دوی G و A بقدر انرژی دارند. لکن از دیدگاه انرژی، انرژی کمتری ثابت ماندن طبق قانون بقای انرژی نیستند. یعنی $G_{sys} + G_{surr}$ ثابت نمی ماند.

$$A_{sys} + A_{surr}$$

پس نتیجه می گیریم که:

* در یک سیستم بسته با قابلیت انجام کار، p-v در درجه حرارت و حجم ثابت، انرژی هلمهولتز

مینیمم می شود و وقتی که T و P ثابت است مینیمم G بکار می رود.

$$dA = 0 \quad (at \text{ equil } \& \text{ cte } T, V) \quad (5-17)$$

$$dG = 0 \quad (at \text{ equil } \& \text{ cte } T, P) \quad (5-18)$$

مثال: ΔG و ΔA را برای تغییر 1 mol آب در $100^\circ C$ و 1 atm حساب کنید. اطلاعات

مستند (*) را استفاده کنید؛ (مسئله * در صفحه ۱۵۸ آمده است).

$$G = H - TS \quad \text{داریم}$$

در این فرآیند $T = cte$ و $\Delta G = G_p - G_1$ و یعنی

$$\Delta G = G_p - G_1 = H_p - TS_p - (H_1 - TS_1) = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = cte) \quad (5-19)$$

فرآیند برگشت پذیر و ایندوثرم است پس $ds = \frac{dq}{T}$ و $\Delta S = \frac{q}{T}$ می باشد چون P ثابت است

و فقط کار، p-v داریم پس $\Delta H = q_p = q$ پس رابطه (۵-۱۹) می شود:

$$\Delta G = q - T \left(\frac{q}{T} \right) = 0$$

$\Delta G = 0$ معقول است چون فرآیند برگشت پذیر در T و P ثابت است پس $\Delta G = 0$.
 از رابطه $A = U - TS$ خواهیم داشت که:

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S \quad (T = cte)$$

با استفاده از قانون اول $\Delta U = q + w$ و $\Delta S = \frac{q}{T}$ می یابیم که:

$$\Delta A = q + w - q = w$$

کار برگشت پذیر بوده و لذا: $w = - \int_1^2 p dV = -p \Delta V$. از روی دانسیته 1000 kg/m^3 آب در 100°C (۲-۳۷) خواهیم داشت که حجم مولاری آب در 100°C برابر $1818 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ میباشد. با در نظر گرفتن بخار آب بصورت گاز ایده آل:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} \quad \therefore \quad \bar{V} = 20.17 \times 10^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

در مقابل $1818 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ داریم پس $\Delta V = 20.17 \times 10^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ و

$$w = (-20.17 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ atc}) (1.214 \text{ J/cm}^3 \text{ atc}) / (12.107 \text{ cm}^3 \text{ atc}) = -210 \text{ kJ} = \Delta A$$

* منته

برای این منته گرمای نهان ذوب و تبخیر آب در نقطه طبیعی آن بترتیب اعداد $79.17 \frac{\text{cal}}{\text{gr}}$ و $539.4 \frac{\text{cal}}{\text{gr}}$ است. آب در حالت مایع دارای $C_p = 1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ است. $S = 7917 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ برای یخ صفر درجه و $\beta = 1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ و $\beta = 958 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ بترتیب برای آب در 1 atm فشار و صفر تا 100°C باشد. $q, w, \Delta U$ و ΔH را برای

- (a) ذوب یک مول یخ در صفر درجه سانتیگراد و 1 atm فشار
 - (b) فرآیند گرمایش برگشت پذیر فشار ثابت یک مول آب از صفر تا 100°C در 1 atm
 - (c) تبخیر یک مول آب در 100°C و 1 atm
- محاسبه کنید.

- ارتباط بین مینیمم G برای حالت T و p ثابت با ماکزیمم S_{univ} در موقع حالت تعادل:
 بستگی در تعادل مکانیکی و حرارتی که تحت فرآیند واکنش شیمیایی غیر دور سیل در T و p ثابت صورت
 می گیرد را در نظر بگیرید. چون محیط اطراف تحت فرآیند ایندوترم برگشت پذیر قرار می گیرد پس

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

$$\Delta S_{surr} = - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \quad \text{و} \quad q_{sys} = \Delta H_{sys}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys}$$

$$\Delta S_{univ} = - \frac{\Delta H_{sys}}{T} + \Delta S_{sys} = - (\Delta H_{sys} - T \Delta S_{sys}) / T = - \frac{\Delta G_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = - \frac{\Delta G_{sys}}{T} \quad \text{سیستم بسته، } T \text{ و } p \text{ ثابت، کار، } p-v$$

کاهش G برای سیستم وقتی سیستم تحت تعادل و بیس می رود در T و p ثابت متناسب است با افزایش S_{univ}
 دفع واکنش توسط داشتن ΔS_{sys} مثبت و ΔS_{surr} مثبت تر غیب می گردد. ضمناً حتی بجه واکنش
 اندوترم باشد ($\Delta H < 0$) نیز مترادف با ترغیب انجام واکنش است.

انرژی آزاد گیبس را در نظر بگیرید. از $G = A + pV$ خواهیم داشت:

$$dG = dA + p dv + v dp \quad (5-20)$$

$$dA \leq -sdT + dw$$

با استفاده از رابطه (۱۱-۵):

$$dG \leq -sdT + dw + p dv + v dp \quad (5-21)$$

که برای سیستم بسته در تعادل حرارتی و مکانیکی صادق خواهد بود.

برای حالت T و p ثابت چنین بستگی بصورت زیر خواهد بود:

$$dG \leq dw + p dv \quad (T, p = cte) \quad (5-22)$$

آنگاه کار را به دو بخش کار $p-v$ و کار غیر $p-v$ (مثل کار الکتریکی) تقسیم کنیم پس:

$$dw = -p dv + dw_{\text{غیر } p-v} \quad (5-23)$$

$$\Delta G \leq w_{\text{غیر } p-v} \quad \text{و} \quad \Delta G \leq -w_{\text{غیر } p-v} \quad (\text{برای سیستم بسته } T \text{ و } p \text{ ثابت}) \quad (5-24)$$

(مثل مثال مافری).

۴-۵- روابط ترمودینامیکی برای سیستم در حال تعادل

۱- ۴-۵- روابط اصلی؛ تمام روابط توابع حالت ترمودینامیکی بوسیله استفاده از رابطه اصلی قابل حصول است. قانون اولی گوید $du = dq + dw$. اگر فقط کار $p-v$ صورت گیرد و این کار برگشت پذیر باشد در این صورت $dw = dw_{rev} = -pdv$ برای فرآیند برگشت پذیر داریم که $ds = \frac{dq_{rev}}{T}$ و لذا $dq = dq_{rev} = Tds$ پس تحت این شرایط $du = Tds - pdv$. این اولین رابطه اصلی است. این رابطه روابط اول و دوم ترمودینامیک را بیکدیگر مربوط می‌سازد. سه رابطه اصلی بعدی تعاریف H و G و A هستند.

$$H = U + pV \quad A = U - Ts \quad , \quad G = H - Ts$$

نهایتاً ما تعاریف C_p و C_v را نیز داریم که

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad , \quad C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

پس شش رابطه اصلی عبارتند از:

$$dU = Tds - pdv \quad (\text{سیستم بسته، کار، rev، } p-v) \quad (5-25)$$

$$H = U + pV \quad (5-26)$$

$$A = U - Ts \quad (5-27)$$

$$G = H - Ts \quad (5-28)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{سیستم بسته، تعادل، فقط کار، } p-v) \quad (5-29)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{سیستم بسته، تعادل، فقط کار، } p-v) \quad (5-30)$$

C_p و C_v روابط معادل دیگری که روابط اصلی حساب می‌شوند نیز دارند که عبارتند از:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad \text{و} \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5-31)$$

ظرفیت گرمایی C_p و C_v بسیار کلیدی هستند و اجازه می‌دهند که ما نرخ تغییرات H و S را نسبت به درجه حرارت بیابیم.

۲-۴-۵. معادلات گیبس (Gibbs equations)

ما حاصل dH ، dA ، dG را از طریق رابطه $dU = Tds - pdv$ برای du می یابیم.

$$H = U + pV, \quad dU = Tds - pdv$$

$$\begin{aligned} dH &= d(U + pV) = dU + d(pV) = dU + pdv + vdp \\ &= (Tds - pdv) + pdv + vdp \end{aligned}$$

$$dH = Tds + vdp \quad (5-32)$$

مشابه

$$dA = d(U - TS) = dU - Tds - sdT = Tds - pdv - Tds - sdT$$

$$dA = -sdT - pdv$$

$$dG = d(H - TS) = dH - Tds - sdT = Tds + vdp - Tds - sdT$$

$$dG = -sdT + vdp$$

از رابطه (۵-۳۲)

با جمع آوری روابط مربوط dU ، dH ، dA ، dG خواهیم داشت:

$$\text{روابط گیبس} \left\{ \begin{array}{l} dU = Tds - pdv \\ dH = Tds + vdp \\ dA = -sdT - pdv \\ dG = -sdT + vdp \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{سیستم بسته - بسته} \\ \text{فقط کار، } p-v \end{array} \quad \begin{array}{l} (5-33) \\ (5-34) \\ (5-35) \\ (5-36) \end{array}$$

این روابط به روابط گیبس معروف هستند.

روابط اول بسادگی از قانون اول نتیجه میشود، به رابطه دیگر از تعریف تعاریف H ، A و G یافته می شود. پس آنچه ^{بنازی} ندارد که این روابط حفظ شوند. معمولاً رابطه dG زیاد استفاده میشود که به حافظ سپردن آن کار را ساده تر میکند. معادله گیبس $dU = Tds - pdv$ بصورتی است که ارتباط U و S و V را نشان میدهد یعنی:

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

یعنی:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

از آنجا که ds و dV اختیاری و مستقل از یکدیگرند پس مقایسه رابطه اخیر و معادله $Tds - pdv$ نتیجه می دهد که:

$$147 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (5-37)$$

یک راه سریع برای یافتن این روابط قراردادی $ds=0$ و $dv=0$ و یکبار دیگر در رابطه بگیریم بود.
به رابطه دیگر نیز مشابه آنچه که دیدیم نتایج زیر میسرند:

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

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (5-38)$$

هدف ما از بیان این روابط و استقاده از خواص ترمودینامیکی آنست که از روی اندازه گیری خواص ترمودینامیکی که سادگی قابل یافتن هستند روابط و خواص مشکل به رسم به خاصیت ترمودینامیکی که سادگی قابل اندازه گیری هستند عبارتند از:

$$C_p(T,P) \quad \alpha(T,P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad K(T,P) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (5-39)$$

چون این توابع حالت هستند پس توابع وابسته به T و P و ترکیب محسوب میشوند. مابعداً ترکیب را ثابت می گیریم که این وابستگی حذف می شود. α و K حیاتی رابطه $V = V(T,P)$ معین باشد قابل اندازه گیری هستند.

۳-۴-۵ - رابطه دو طرفه اولر (Euler) the Euler reciprocity relation

برای ارتباط خواص مورد نظر به C_p ، α ، K و ما از روابط اصلی (۵-۲۵) تا (۵-۳۱) و هویت ریاضی مشتقات جزئی استفاده می کنیم. قبل از اینکار، مایک هویت مشتق جزئی دیگر بصورت زیر نیاز داریم.

اگر Z تابع x و y باشد.

$$dz = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy = M dx + N dy \quad (5-40)$$

که M ، N عبارتند از:

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \quad , \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \quad (5-41)$$

از لحاظ ریاضی داریم که:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \quad (5-42)$$

ولذا اگر $dz = Mdx + Ndy$ روابط (5-40) تا (5-42) نتیجه می‌دهند که:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (5-43)$$

این رابطه اخیر بنام "رابطه دو طرفه اولر" نامیده می‌شود.

۵-۴-۴ روابط ماکسول (The Maxwell Relations)

برای dU داریم که:

$$dU = Tds - pdv = Mdx + Ndy$$

که در آن $x=S$ ، $y=v$ است. پس طبق رابطه اولر (5-43):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial s} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$$

استفاده از رابطه اولر برای سه رابطه دیگر گیس به نتایج زیر منتج خواهد شد که:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \quad (5-44)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$$

روابط
ماکسول

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$(5-45)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

در رابطه اول زیاد استفاده می‌شود بکس روابط بعدی که تغییرات فشار و حجم را در فرآیند ایزوترم آنتروپی

را نشان می‌دهند بسیار مفید هستند.

۵-۴-۵. وابستگی توابع حالت با T و p و V

مقدار یافتن وابستگی U و H و S و G با تغییر کمترین است. معادله ترمین پارامتر (س) متعلق آد
 p هستند. با ارتباط G و S و H را با فشار و درجه حرارت و مستقیماً ارتباط دادن با خواص قابل اندازه گیری
 C_p و α و k را نشان میدهیم. برای U چون $(\frac{\partial U}{\partial T})_T$ پیش از $(\frac{\partial U}{\partial p})_T$ استفاده می‌شود در رابطه بین U
 را با T و V بدست می‌آوریم:

۵-۴-۶. وابستگی U با حجم

هدف یافتن $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ است.
 از رابطه کس داریم که:

$$dU = Tds - pdv$$

برای ندر آئید ایندوتر است مثلاً چیزی است

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T =$$

پس برای حالت ایندوترم:

$$dU_T = Tds_T - pdv_T$$

(۵-۴۶)

با تقسیم طرفین (۵-۴۶) بر dv_T خواهیم یافت:

$$\frac{dU_T}{dv_T} = T \frac{ds_T}{dv_T} - p$$

و طبق تعریف مشتق جزئی:

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T (\frac{\partial S}{\partial V})_T - p$$

از رابطه اول ماکسول در (۵-۴۵) داریم که:

$$\alpha = (\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T (\frac{\partial P}{\partial T})_V - p = \frac{\alpha T}{k} - p \quad (۵-۴۷)$$

این رابطه نشانگر ارتباط $(\frac{\partial U}{\partial T})_T$ بر حسب اندازه گیری اجزاء ساده p و T و α و k و S است.

۷-۴-۵. ارتباط U با درجه حرارت

رابطه اصلی بصورت $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ است.

۸-۴-۵. ارتباط H با درجه حرارت

رابطه اصلی بصورت $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$ است.

۹-۴-۵. ارتباط H با فشار

با $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ را می‌خواهیم بیابیم - با آغاز نمودن از رابطه کیس داریم که:

$$dH = Tds + vdp$$

با اعمال مشخصه T ثابت و تقسیم رابطه بر dp_T خواهیم یافت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v$$

با استفاده از رابطه دوم ماکسول در (۵-۴۵) می‌یابیم که:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v = -T \alpha v + v \quad (5-48)$$

۱۰-۴-۵. ارتباط S با درجه حرارت

رابطه مشکل زیر است:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

(۵-۴۹)

۱۱-۴-۵. ارتباط S با فشار

با استفاده از اصل قانون دوم در Euler در رابطه $dG = -SdT + vdp$ میدهد:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\alpha v \quad (5-50)$$

در رابطه $dG = -SdT + vdp$ با $dp = 0$ می‌گذاریم و داریم که:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

در رابطه $dG = -SdT + vdp$ با گذاشتن $dT = 0$ خواهیم یافت:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v$$

پس داریم که:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v \quad (۵-۵)$$

۱۲-۴-۵- خلاصه یافتن ارتباط T و P و v با توابع حالات

برای یافتن $\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T$ ، $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_v$ ، $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P$ یا $\left(\frac{\partial}{\partial v}\right)_T$ برای توابع U و H و A و G

می‌توان با روابط du ، dH ، dA و dG [روابط (۵-۳۳) تا (۵-۳۶)] شروع کرده و شرایط T ، v یا P ثابت را روی آن اعمال نمود و dP_T ، dV_T ، dT_P و dT_v تقسیم کرده و اگر لازم باشد یکی از روابط ماکسول (۵-۴۵) یا ارتباطات مربوط به ظرفیت گرمایی (۵-۳۱) را برای حذف $\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$ ، $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ ، $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$ و $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ بکاربرد. برای یافتن $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ و $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ ساده‌تر

اینست که روابط مربوط به C_p و C_v را نوشت.

برای یافتن روابط ترمودینامیکی نمودند است که ارتباط درجه حرارت K [$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$ و $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$] با C_p و C_v را داشته باشیم و ارتباط حجم و فشار با $\left[\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T\right]$ و $\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]$ ، روابط ماکسول داده می‌شود. رابطه ماکسول نیازی به حفظ کردن ندارد، چه آنرا می‌توان از طریق روابط کلبین دربارن dA و dG تعادل دو طرفه اولرستادگی یافت.

۱۴-۴-۵. مقادیر وابستگی T, p, v, G, S, H, U

\bar{C}_p و \bar{C}_v معمولاً مقادیر قابل ملاحظه‌ای دارند چونکه داریم: $(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T})_v = \bar{C}_v$ و $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T})_p = \bar{C}_p$ این مقادیر H و U با افزایش T سرعت افزایش می‌یابند. حقیقتاً این اشتباه موجود است و آن اینست که با رفتن T به سمت صفر مطلق، \bar{C}_p و \bar{C}_v نسبت به صفر میل میکنند. $(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v})_T$ برای گازها در این ماده آل مادی صفر و برای گازهای حقیقی در فشارهای پایین و متوسط کوچک، و برای مایعات و جامدات برای گاز (زیاد و برای مایعات و جامدات بسیار زیاد است). $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p})_T$ برای جامدات و مایعات کوچک است. این امر توسط زیر قابل توجه است که:

$$(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p})_T = (\frac{\partial \bar{H}}{\partial v})_T (\frac{\partial \bar{v}}{\partial p})_T$$

برای جامدات و مایعات $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial v})_T$ که تقریباً معادل $(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v})_T$ است

بزرگ است لکن $(\frac{\partial \bar{v}}{\partial p})_T$ برای جامدات و مایعات بسیار کوچک است. برای گاز ایده آل $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p})_T$

و برای گاز $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p})_T$ کوچک خواهد بود.

برای G ما داریم $(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p})_T = \bar{v}$. برای جامدات و مایعات حجم مولاری تقریباً کوچک است. بنابراین G برای گازهای کفناش تقریباً به تغییرات متوسط فشار غیرحساس است. برای گازها \bar{v} بزرگ است و G سرعت با افزایش p افزوده میشود.

این افزایش اصولاً متناسب با کاهش p است چون که $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p})_T$ کوچک است.

با محاسبه داریم که $(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T})_p = -S$. بهر حال در مورد دنیا میک مقدار مطلق آن ترمودینامیک را نشان نمی‌دهد بلکه

اختلاف آنرا نشان میدهد. لذا $(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T})_p$ یعنی فنیهایی خاص در ترمودینامیک ندارد و غیر ممکن است که

$$(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T})_p$$

بسیاری را با بیم بهر حال از طریق $(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T})_p = -S$ خواهیم یافت که $(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T})_p = -\Delta S$

۱۵-۴-۵. ضریب ژول تامسون

با استفاده از رابطه $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial p})_T$ و $(\frac{\partial \bar{U}}{\partial v})_T$ برای بیان توابع ترمودینامیکی از طریق روابط قابل

اندازه‌گیری استفاده می‌کنیم.

از ضریب ژول تامسون شروع می‌کنیم: $(\frac{\partial T}{\partial p})_H = \mu_{JT}$ داریم که:

$$\mu_{JT} = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / C_p$$

با استفاده از رابطه $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v = -T \alpha v + v$ در رابطه خواهیم یافت:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{1}{C_p} \right) \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] = \left(\frac{v}{C_p} \right) (\alpha T - 1) \quad (5-52)$$

این رابطه μ_{JT} را به α و C_p بر حسب v می‌سازد.

۱۶-۴-۵ - اختلاف ظرفیت‌های حرارتی

راستین که (۶۱-۲)

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

با گزینش سازی $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = \alpha \frac{T}{k} - P$ خواهیم یافت که:

$$C_p - C_v = \left(\alpha \frac{T}{k} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

داریم که $\alpha = \bar{v}^{-1} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$

(۵-۵۳)

$$C_p - C_v = T \alpha \bar{v} / k$$

برای فاز جامد، C_p بر احوق قابل اندازه‌گیری است کین C_v شکل قابل اندازه‌گیری است.

رابطه اخیر اجازه ارتباط بین C_p و C_v را می‌دهد و داریم: $C_p \rightarrow C_v$ $\therefore T \rightarrow 0$ چون

k همواره مثبت است و $C_p \gg C_v$ پس اگر $\alpha = 0$ خواهیم داشت و $C_p = C_v$ برای آب در 0°C

مقدار حجم مولاری در 3.98°C بیشترین می‌شود پس چون $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = 0$ پس $\alpha = 0$ برای آب در این درجه

حرارت است. بنابراین $C_p = C_v$ برای آب در 0°C و 3.98°C خواهد بود.

مثال: برای آ - در 300°C و 1 atm اطلاعات زیر را داریم:

$$\alpha = 3.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$k = 4.152 \times 10^{-8} \text{ atm}^{-1} = 4.152 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

$$\bar{C}_p = 17.99 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad \bar{V} = 18.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

\bar{C}_V برای آ - در 300°C و 1 atm را بیابید.

$$\bar{C}_p - \bar{C}_V = \frac{T \bar{V} \alpha^2}{k}$$

$$\frac{T \bar{V} \alpha^2}{k} = \frac{(300\text{K})(18.1 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}})(3.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2}{4.152 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}}$$

داریم:

$$\frac{T \bar{V} \alpha^2}{k} = 1.14 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{-1} = 1.14 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\bar{C}_V = 17.12 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

(۵-۵۴)

برای آ - در 300°C و 1 atm ، اختلاف بین \bar{C}_p و \bar{C}_V بسیار ناچیز است. این بخاطر مقدار α که چگ در 300°C برای آ - است. $\alpha = 0$ در 400°C بوده هنوز برای 300°C کوچک است.

$$17 - 4 - 5 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \text{ برای گاز ایده آل}$$

$$PV = nRT \quad \text{برای گاز ایده آل:}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

(۵-۵۵)

مثال: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ برای 1 mol در 20°C حجم 24 lit با استفاده از روابط واندروالس.

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

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

iv.

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-n}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2}$$

برای N_r : $a = 1.38 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ است پس

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 1.38 \times 10^{-7} \times 1 \text{ mol}^2 / (24 \text{ lit} \times 10^3 \text{ cm}^3)^2$$

$$= 1.38 \times 10^{-7} \times 1 \text{ atm} \times 1.38 \times 10^{-7} \text{ J} / (24 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 1.00 \times 10^{-24} \text{ J/cm}^3 = 1.24 \text{ J/lit}$$

حجم 24 lit حجم عمومی مول گاز در T و p است.

۵-۵ - محاسبه تغییرات در توابع حالات

۱-۵-۵ - محاسبه ΔS

اگر سیستم بسته ای با ترکیب شیمیایی ثابت از T_1 و P_1 به T_2 و P_2 برود در اینجا است

$$S = S(T, p)$$

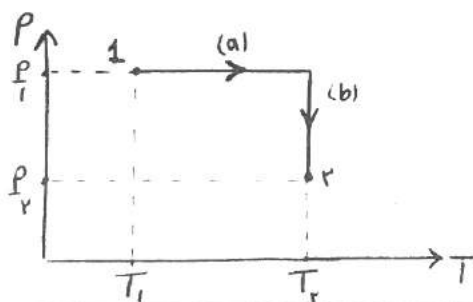
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp \quad (5-56)$$

با انتگرال گیری

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - \int_1^2 \alpha V dp \quad (5-57)$$

C_p و α و V وابسته به T و p است. چون S تابع حالت است پس مستقل از مسیر است.

مسیر راحت اینک در فشار ثابت P_1 به درجه حرارت T_2 برویم پس در T_2 ثابت تغییر فشار به P_2 کنیم



شکل (۵-۲)

$$|\Delta S_a| = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$$

$$p = p_i = cte$$

(۵-۵۸)

هون p ثابت است پس C_p فقط تابع T است -

برای مسیر (b) داریم که $dT=0$ پس رابطه (۵-۵۷) میدهد:

$$\Delta S_b = - \int_{p_i}^{p_f} \alpha v dp$$

$$cte T = T_f$$

(۵-۵۹)

با ثابت نگه داشتن T ، α و v فقط تابع p هستند

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b$$

مثال ص ۱۷۲ راجل کنید.

۲-۵-۵-۵ - حالت ΔH و ΔU

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

با تقریبی که قبلاً داشتیم (روابط ۵-۳ و ۵-۴۸):

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{p_i}^{p_f} (v - T v \alpha) dp$$

(۵-۶۰)

و از روی فرمول ΔU نیز می توان آنرا می گویند.

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pv)$$

۳-۵-۵-۵ - حالت ΔA و ΔG

$$G = H - TS$$

$$G_f - G_i = \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T_f \Delta S - S_i \Delta T - \Delta S \Delta T$$

لکن در موردینا می گوییم قادر به تعیین S نیستیم بلکه فقط تغییرات S را می توانیم بدانیم و لذا S غیر تعریف

شده به نفع آن ΔG نامعین است مگر در $\Delta T=0$.

$$G = H - TS$$

برای فرآیند ایزو ترم:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$T = cte$$

(۵-۶۱)

ΔG برای فرآیند ایزو ترم و تعریف شده است. ضمناً ΔG در فرآیند ایزو ترم شامل تغییر ترکیب غیر برگشت پذیر

بست چونکه $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ و لذا

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dp \quad (T = cte) \quad (5-62)$$

مثال مهم در این زمینه تغییر فاز روورسیبل است. برای مثال وقتی یک ذوب می‌شود در صفر سلسیوس نیتروژن (مثلاً) اما برای فرآیند یک ذوب زیر نقطه انجماد مثلاً $-10^\circ C$ $\Delta G \neq 0$ است.

مثلاً تحت ΔG را برای ΔA نیز می‌شود کرد.

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

$$\Delta A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

برای فرآیند ایزو ترم

* مثال:

تغییرات آنتروپی (ΔS) را وقتی که ۲ مول آب از $27^\circ C$ و 1 atm به $37^\circ C$ و 40 اتمسفر میرسد محاسبه کنید.
 آبر برای آب $\alpha = 2.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ و $\bar{V} = 18.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ و $\bar{C}_p = 17.99 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ است.

حل:

از رابطه (5-58) می‌توانیم فشار برابر 1 atm است (یعنی $p = p_1 = 1 \text{ atm}$) داریم که:

$$\Delta S_a = \int_{300 \text{ K}}^{310 \text{ K}} \left(\frac{n \bar{C}_p}{T} \right) dT$$

مصرف نشد از تغییرات حجمی \bar{C}_p درجه حرارت خواهیم داشت:

$$\Delta S_a = (2 \text{ mol}) \left[17.99 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \ln \left(\frac{310}{300} \right) = 1.18 \frac{\text{cal}}{\text{K}} = 4.94 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

رابطه (5-59) و وقتی انتقال گیری برای $T = T_f = 310^\circ C$ صورت می‌گیرد می‌دهد.

$$\Delta S_b = - \left(0.000204 \text{ K}^{-1} \right) (2 \text{ mol}) \left(18.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) (39 \text{ atm})$$

$$= - 7.43 \frac{\text{cm}^3 \text{atm}}{\text{K}} = - \left(7.43 \frac{\text{cm}^3 \text{atm}}{\text{K}} \right) \frac{(1.314 \text{ J})}{(12.107 \text{ cm}^3 \text{atm})}$$

$$= - 7.04 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 4.94 - 7.04 = -2.10 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

* به تأثیر کم فشار توجه کنید.

فصل ۶

انرژی آزاد

۱-۶- خواص ترمودینامیکه گازهای ایده آل

برای تغییر کوچک از یک سیستم بسته با ترکیب شیمیایی ثابت در درجه حرارت ثابت رابطه گیبس

$$dG = -SdT + vdp$$

میکشود قابل گذارش به شکل زیر است:

$$dT=0 \Rightarrow dG = vdp \quad (6-1)$$

برای یک مول گاز ایده آل می توان نوشت:

$$dG = \frac{RT}{P} dp = RT d \ln p \quad (6-2)$$

و بنابراین برای تغییر از دو حالت P_1 به P_2 در درجه حرارت T :

$$G(P_2, T) - G(P_1, T) = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (6-3)$$

از آنجا که ترمودینامیک چیزی را مع به مقدار مطلق $G(P_1, T)$ و $G(P_2, T)$ نمی گوید راحت اینست که یک مرجع اختیاری را برای تغییر انرژی در نظر بگیریم. این مرجع بنام حالت استاندارد گفته شده و بگونه ای انتخاب می شود که حالت ۱ مول گاز خالص در 10^5 فشار و درجه حرارت مورد علاقه داشته

باشد. انرژی آزاد یک مول گاز در حالت استاندارد یعنی $G(P_1, T)$ را به $G^\circ(T)$ نشان داده و سایر این انرژی آزاد ۱ مول گاز در هر فشار دیگری و درجه حرارت T توسط رابطه زیر می توان می شود:

$$G(P, T) = G^\circ(T) + RT \ln p \quad (6-4)$$

و بسادگی

$$G = G^\circ + RT \ln p$$

(6-5)

می شود. برای بدون بگردن طرف راست P بصورت $\frac{P}{1 \text{ atm}}$ خواهد بود.

۲-۶- خواص ترمودینامیکه برای گاز غیر ایده آل

رابطه اخیر نشانگر ارتباط مستقیم و خطی G با $\ln p$ است. این اثر مستقیم گاز ایده آل است. و وقتی گاز از حالت ایده آل منحرف شود دیگر ارتباط خطی نخواهد ماند. به حال شکل معادله بصورتی است که می توان تابعی از گاز تعریف نمود که این رابطه خطی برقرار ماند. این تابع را فوق فعالیت (fugacity) نامیده و به f نشان می دهیم که بصورت

$$dG = RT d \ln f \quad (6-6)$$

ثابت انتگرال گونه ای انتخاب می شود که فرکانس سیم به سمت فشار خواهد رفت و وقتی که فشار سمت معفر میل کند.

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad (7-7)$$

$$P \rightarrow 0$$

در این حالت:

$$G = G^{\circ} + RT \ln f \quad (7-8)$$

G° انرژی آزاد مولار گاز در حالت استاندارد است که بصورتی تعریف می شود که $f=1$ در درجه حرارت T است. گازی را که از رابطه حالت تبعیت می کند را در نظر بگیرید:

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha \quad (7-9)$$

α فقط تابع T است و میزان تغییرات انحراف از حالت ایده آل گاز است. داریم که

$$dG = V dp \quad \text{در } T \text{ ثابت}$$

$$dG = RT d \ln f \quad \text{در } T \text{ ثابت} \quad (7-10)$$

بین در T ثابت:

$$V dp = RT d \ln f \quad (7-11)$$

$$\left(\frac{RT}{P} - \alpha\right) dp = RT d \ln f$$

ولذا

$$d \ln \left(\frac{f}{P}\right) = -\frac{\alpha}{RT} dp \quad (7-12)$$

انتگرال بین $p=0$ و $p=p$ در T ثابت می دهد:

$$\ln \left(\frac{f}{P}\right)_{p=p} - \ln \left(\frac{f}{P}\right)_{p=0} = -\frac{\alpha p}{RT} \quad (7-13)$$

از آنجایی که $\frac{f}{P} \rightarrow 1$ وقتی $p=0$ پس $\ln \left(\frac{f}{P}\right)_{p=0} = 0$ و بنابراین:

$$\ln \left(\frac{f}{P}\right) = -\frac{\alpha p}{RT} \quad \text{یا} \quad \frac{f}{P} = e^{-\frac{\alpha p}{RT}} \quad (7-14)$$

مستور، اینک α مستقل از فشار است میزان انحراف از حالت ایده آل با بسته کوچک باشد

یعنی α با بسته کوچک باشد. پس:

$$e^{-\frac{\alpha p}{RT}} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} \quad (7-15)$$

$$\frac{f}{P} = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = 1 - \left(\frac{RT}{P} - V \right) \frac{P}{RT} = \frac{PV}{RT} \quad (۶-۱۲)$$

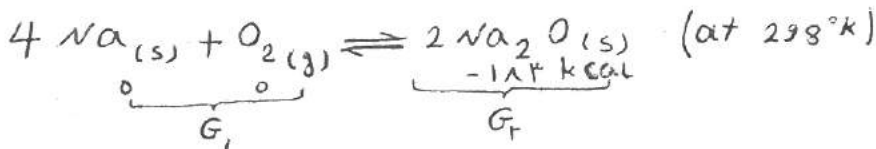
اگر گاز، متراکم‌آید آل داشته باشد پس فشار ایده آل P_{id} بشکل $\frac{RT}{P}$ من باشد پس:

$$\boxed{\frac{f}{P} = \frac{P}{P_{id}}} \quad (۶-۱۷)$$

مثال در مورد واکنش‌های خودبخودی:

گفتیم که $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ اگر $\Delta G < 0$ واکنش خودبخودی صورت می‌پذیرد. چنانچه $\Delta G = 0$ سیستم در حال تعادل است. چنانچه $\Delta G > 0$ واکنش محتمل نیست. اجازه دهید که فرآیند حقیقی را در نظر بگیریم و تغییرات انرژی آزاد را در درجه حرارت محیط محاسبه کنیم.

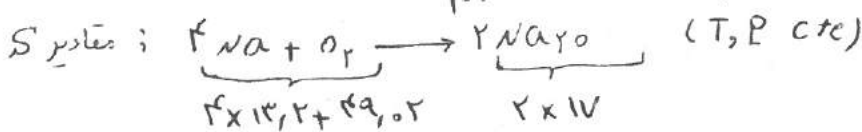
مثال: بررسی کنید که آیا واکنش بین سدیم و اکسیژن در درجه حرارت محیط ($298^{\circ}K$) و یک اتمسفر فشار خودبخود صورت می‌گیرد یا خیر؟



چونکه $\Delta G = G_2 - G_1$ و G_1 و G_2 مربوط به انرژی آزاد محصولات و مواد اولیه است. انرژی آزاد عناصر خالص صفر در نظر گرفته می‌شود ولذا انرژی آزاد تشکیل یک ترکیب از عناصر آن تغییر انرژی آزاد تشکیل ترکیب را می‌دهد پس:

$$\Delta G_{Na_2O} = G_2 - G_1 = -183 \frac{kcal}{mole O_2}$$

از آنجائیکه ΔG_{Na_2O} منفی است میزان کار خارجی که می‌توان از سیستم در حالت رورسیبل گرفت در $25^{\circ}C$ معادل $183.0 \frac{cal}{mole}$ برای هر 2×17 گرم اکسیژن خواهد بود. حال اجازه دهید که میزان تغییر آنتروپی واکنش را نیز بیابیم:



$$\Delta S_{Na_2O} = 24 - (49,2 + 49,02)$$

$$\Delta S_{Na_2O} = 24 - 98,22 = -74,22 \frac{cal}{mole O_2}$$

در این حالت تغییر آنتروپی سیستم منفی است اما علامت آن ΔS مهم است برای یافتن انجام پذیری سیستم.

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{مخيط}}$$

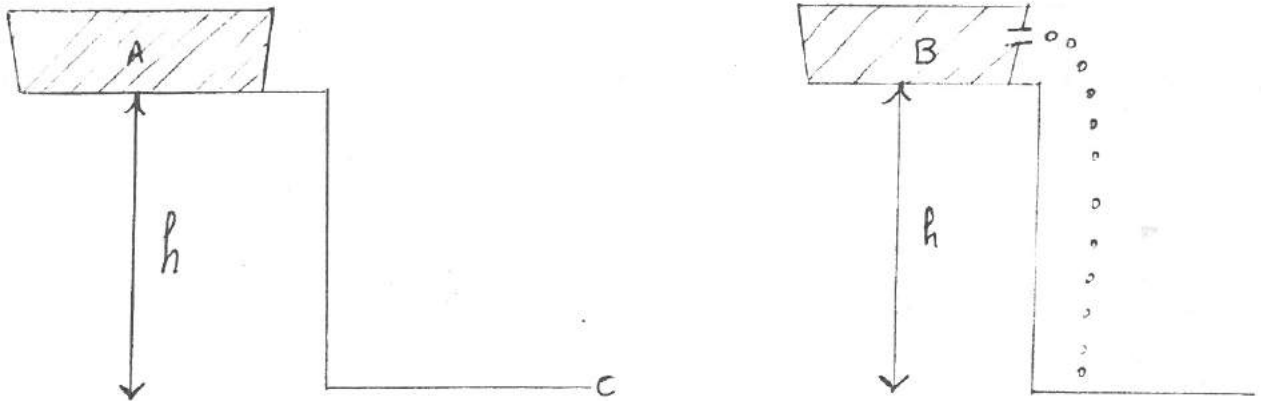
$$\Delta S_{\text{مخيط}} = \frac{-\Delta H_{\text{فرآيند}}}{T} = \frac{-(-20140)}{298} = +675,1 \text{ e.u.}$$

پس ۱

$$\Delta S_{\text{sys}} = -24,22 + 675,1 = +650,88 \frac{\text{cal}}{\text{mole O}_2}$$

۳-۶. تعریف از ممکن بودن فرمودینامیکه فرآیند

گفتیم که $\Delta G < 0$ نشانگر احتمال وقوع واکنش می باشد. اما اجازه دهید این را بررسی کنیم.



(a)

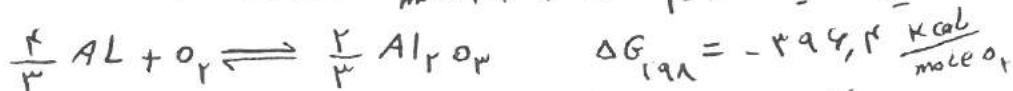
شکل (۱-۶)

(b)

آب محتوی ظرف درش (a) دارای انرژی پتانسیل $mg h$ می باشد. کن بدلیل وجود مانع فیزیکی دیواره ظرف امکان برش آب از $A \rightarrow C$ میسر نیست گرچه از لحاظ فیزیکی آب می ایستد از $A \rightarrow C$ جاری شود. این عمل وقتی که دیواره ظرف سوراخ گردد میسر شده و آب خواهد ریخت. تغییر عمل شدن فرمودینامیکه یک سیستم نیز عیناً همین است.

مثال:

تغییر انرژی آزاد تشکیل آلومینیم در 25°C برابر $\frac{4}{3} \frac{\text{Kcal}}{\text{mole O}_2}$ می باشد.



مقدار بسیار منفی ΔG بیانگر احتمال زیاد تشکیل و تبدیل Al به Al_2O_3 است اما در واقع تشکیل یک لایه نازک Al_2O_3 که لایه ای است بسیار محافظ باعث نگهداری مانده Al از اکسیداسیون

می باشد. در حضور جبهه این لایه اکسید خورده شده و از بین می رود و شدیداً عمل اکسیداسیون ادامه می یابد. حضور جبهه عیناً چون سوراخ کردن ظرف در مثال بالاست.

۴-۶. معادله انرژی آزاد گیبس ΔG از روی اطلاعات حرارتی موجود

از طریق روشهای مختلف می توان ΔG فرآیند را می توان یافت که یکی از این روشها بصورت ریاست:

در این روش از رابطه $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ می توان سود جست. برای این امر می توان از ΔH و

ΔS در ۲۸۰۰ کلوین استفاده کرد. برای مثال بگذارید انرژی آزاد گیبس را برای واکنش آلومینوتری در $25^\circ C$

که در طی آن اکسید آهن با آلومینیم اجزای خود را بیابیم. فرض بر اینست که محصولات و

مواد اولیه همواره در حالت خالص خویش هستند و در یکدیگر غیر مخلولند.



از روی جدول ترمودینامیکی معادله ΔH_{298} و ΔS_{298} را که معمولاً برای هر ۱ مول داده شده اند را می یابیم:

	$2Al$	$+ 3FeO$	\longrightarrow	Al_2O_3	$+ 3Fe$
	\downarrow	\downarrow		\downarrow	\downarrow
ΔH_{298} :	0	$3(-43,2)$		-400	0
		Kcal			
ΔS_{298} :	$2(4,77)$	$3(14,05)$		$12,2$	$3(4,99)$

$$\Delta H_{298}^{\text{واکنش}} = \Delta H_{298} - \Delta H_{298}^{\text{واکنشگر}}$$

$$= -400 - (-189,6)$$

$$\Delta H_{298}^{\text{واکنش}} = -210,4 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{298}^{\text{واکنش}} = \Delta S_{298}^{\text{محصولات}} - \Delta S_{298}^{\text{واکنشگر}}$$

$$= (12,2 + 14,97) - (14,84 + 3 \times 4,99)$$

$$\Delta S_{298}^{\text{واکنش}} = -24,02 \text{ e.u}$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

$$\Delta G_{298} = -201400 - 298 \times (-24,02)$$

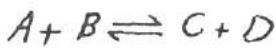
$$\Delta G_{298} = -201400 + 7158$$

$$\Delta G_{298} = -204242 \frac{\text{cal}}{\text{mole } Al_2O_3}$$

این مقدار انرژی ماکزیم انرژی قابل تبدیل به کار بر اثر انجام عمل آلودینوومن است.

۵-۶. قانون اثر جرم و ثابت تعادل ΔG تابع است جرمی بی تحت تأثیر مقدار جرم صفت.

قانون اثر جرم که برای نخستین بار توسط *Guldberg* عنوان شد بصورت زیر است:
 سرعت واکنش در وقت درجه حرارت معین متناسب است با جرم های موثر محصولات و واکنش.
 برای نمایش این حالت و واکنش زیر را در نظر می گیریم:



بنابراین قانون سرعت و واکنش بصورت چپ مناسب است با جرم های A و B یعنی

$$V_1 = k_1 [A][B] \quad (7-18)$$

و سرعت واکنش عکس شکل:

$$V_2 = k_2 [C][D] \quad (7-19)$$

ضرایب ثابت تناسب k_1 و k_2

در حالت تعادل سرعت رفت و برگشت یکسان است پس:

$$V_1 = V_2 \quad (\text{در حالت تعادل}) \quad (7-20)$$

$$k_1 [A][B] = k_2 [C][D] \quad (7-21)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K \quad (7-22)$$

ثابت تعادل و واکنش در درجه حرارت ثابت K_c

در حالت عمومی برای هر واکنش برگشت پذیری (دوطرفه ای) داریم:

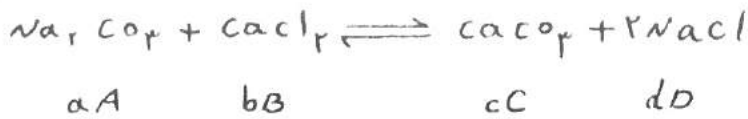


$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^\alpha [B]^b}$$

$$K_c = f(T) \quad (7-23)$$

اگر T تغییر کند K_c تغییر میکند.

غلظت های نوشته شده مربوط به مقدار در حالت تعادل است. K_c ثابت غلظت های تعادل است در T ثابت. $K_c \propto T$ است. ثابت تعادل همواره بصورتی نوشته می شود که محصولات واکنش در صورت و واکنش گرها در مخرج را بظلم باشند.



اگر جزئی مقدار از واکنشگرها را تغییر دادیم
 چگونه این تغییر را تعریف می‌کنیم؟
 K_c ثابت بیان تعادل در T ثابت.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{[CaCO_3]^c [NaCl]^d}{[Na_2CO_3]^c [CaCl_2]^d}$$

اگر مقدار میزان $NaCl$ تغییر کند ما بقیه بگونه ای تغییر می‌کند (در تعادل) که K_c ثابت باشد.
 ما ثابت تعادل در فشار نیز تعریف می‌کنیم که بصورت $K_p = c + e$ نشان داده می‌شود.
 ثابت تعادل مولایی K_N

و ثابت تعادل در واکنش‌های گازی:

K_p در روابط گازی بصورت فشارهای جزئی مطرح می‌شود.



اگر فشارهای جزئی در تعادل بصورت P_A, P_B, P_C, P_D باشند پس برای گاز ایده آل رابطه زیر برقرار است:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (7-24)$$

رابطه K_c و K_p :

ارتباط K_c و K_p برای گاز ایده آل از روی رابطه حالت $PV = RT$ بدست می‌آید. برای هر مول گاز ایده آل

غلظت $C = \frac{1}{V}$ (تعداد مول بر واحد حجم گاز ایده آل)

$$P \times \frac{1}{C} = RT \quad \text{یا} \quad P = RTC \quad (7-25)$$

C: غلظت گاز در مخلوط گازی است.

$$P_A = RT C_A \quad \text{و} \quad P_B = RT C_B \quad \dots$$

$$K_p = \frac{(RT C_C)^c (RT C_D)^d}{(RT C_A)^a (RT C_B)^b} = \frac{(C_C)^c (C_D)^d (RT)^{(c+d)}}{(C_A)^a (C_B)^b (RT)^{(a+b)}} \quad (7-26)$$

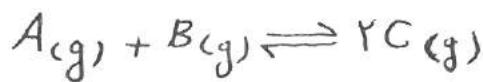
$$180 \quad K_p = \frac{C_c^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^n \quad (7-27)$$

یعنی:

$$\boxed{K_p = K_c (RT)^n} \quad (7-28)$$

در صورتیکه تعداد مولها یا مولکولهای محصولات واکنش و واکنشگرها مساوی باشد $K_p = K_c$ خواهد بود چون در این حالت است که $n=0$ می شود.

رابطه ΔG° و K_p :



اگر:

در حالت تعادل خواهیم داشت که:

$$\bar{G}_A + \bar{G}_B = 2\bar{G}_C \quad (7-29)$$

میباید داشتیم که $G = G^\circ + RT \ln P$ پس:

$$G_A^\circ + RT \ln P_A + G_B^\circ + RT \ln P_B = 2G_C^\circ + 2RT \ln P_C \quad (7-30)$$

و یا با تغییر وضعیت ترمها در رابطه اخیر:

$$2G_C^\circ - G_A^\circ - G_B^\circ = -RT \ln \frac{P_C^2}{P_A \cdot P_B} \quad (7-31)$$

یا:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_C^2}{P_A \cdot P_B} \right)$$

$$K_p = \frac{P_C^2}{P_A \cdot P_B} \quad (7-22)$$

و

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$(7-23)$$

مثلاً اگر $\Delta G^\circ = -5000$ باشد پس:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-5000}{431 \times 0.001} = 11.6$$

$$K_p = 3, 229$$

خواهد بود

۶-۶. ایزوترم وانتهوف (VON'T HOFF ISOTHERM)



$$G = G^\circ + RT \ln K$$

و برای هر جز:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln P_i \quad (7-24)$$

از روی روابط مشابه آنجا که برای ΔG° نوشتیم می‌توانید نتیجه بگیرید که خودتان ثابت کنید:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{P_C^\ominus \cdot P_D^\ominus}{P_A^\ominus \cdot P_B^\ominus} + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad (7-25)$$

فشارهای جزئی تعادلی: P_i^\ominus

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad (7-26)$$

> وقت کنید که ترم اول طرف راست مربوط به تعادل و ترم دوم مربوط به موقعیت غیر تعادلی است

یعنی:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad (7-27) \text{ رابطه وانتهوف}$$

قسمت اول رابطه ثابت است چون در تعادل قرار گرفته و در T ثابت می‌ماند بخش دوم مربوط است به فشارهای شروع واکنش گرها و فشارهای نهایی محصولات و مقادیر آن:

$$\Delta G = \text{ثابت} + \text{متغیر} \quad (7-28)$$

تغییرات انرژی آزاد برای واکنش که تمام اجزای آن در حالت استاندارد خود هستند را تعیین کنید.

(اجرای در فشار اتمسفر خود).

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{1 \times 1}{1 \times 1} \quad (7-29)$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p = \Delta G^\circ \quad (7-30)$$

شکل رابطه واکنش در حالت کلی بصورت زیر است:



$$\Delta G = -RTL \ln K_p + RTL \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (7-41)$$

ترم ثابت

ترم متغیر (یا تصحیح کننده)

اگر بخواهیم رابطه تعادل را از رابطه واکنش استخراج کنیم کافی است که $\Delta G = 0$ قرار دهیم یعنی

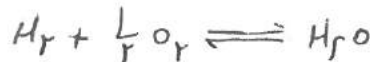
بنابراین:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RTL \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (7-42)$$

و یا

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln \frac{P_C^{cE} \cdot P_D^{dE}}{P_A^{aE} \cdot P_B^{bE}} \quad (7-43)$$

مثال: مخلوط گازی H_2 و H_2O در متالورژی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. در بسیاری موارد لازم می شود که فشار جزئی اکسیژن در فاز گازی در مقدار بسیار کمی ثابت نگه داشته شود. اگر مثلاً فشار اکسیژن تعادلی در 10^{-10} اتمسفر یا بیشتر نسبت $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ ایدیت آورده



$$\Delta G^\circ = -229800 + 1,12 TL \ln T - 9,25 T \quad \text{داریم که:}$$

$$\ln K_p = \frac{229800}{1,12 T} - \frac{1,12 \ln T}{1,12} + \frac{9,25}{1,12}$$

$$\ln K_{p_{10^{-10}}} = \frac{229800}{1,12 \times 10^{-10}} - \frac{1,12 \ln 10^{-10}}{1,12} + \frac{9,25}{1,12}$$

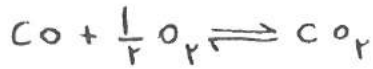
$$\ln K_{p_{10^{-10}}} = 1,075$$

$$K_p = 3,212 \times 10^4 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

$$P_{O_2} = 10^{-10} \therefore 3,212 \times 10^4 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot 10^{-5}}$$

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 3,212 \times 10^{-3} \times 10^{-5} = 3,212 \times 10^{-8}$$

مثال: ترکیب مخلوط گازی CO-CO₂ را با شرایط زیر چنانچه P_{O₂} = 10⁻² در 1000^oK داشته باشیم را محاسبه کنید:



$$\Delta G^\circ = 111700 + 17,26T$$

$$\Delta G^\circ = -292100 - 718T$$

$$\Delta G^\circ = -282400 + 17,81T$$

برای واکنش CO₂ ⇌ C + 1/2 O₂ داریم

برای واکنش C + O₂ = CO₂ داریم
جمع

$$\ln K_p = \frac{282400}{1,312T} - \frac{17,81}{1,312}$$

$$\ln K_p = \frac{282400}{1,312 \times 1000} - \frac{17,81}{1,312} = 23,52$$

$$K_p = 1,727 \times 10^1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot 10^{-1}}$$

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1,727$$

اگر فشار کل 1 atm باشد پس:

$$\begin{cases} P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \\ \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1,727 \end{cases}$$

$$P_{CO_2} = 1,727 (1 - P_{CO_2})$$

$$P_{CO_2} = 0,422 \quad \text{و} \quad P_{CO} = 0,578$$

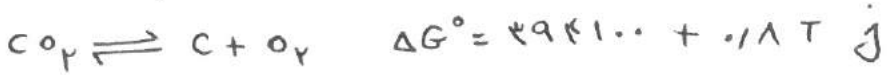
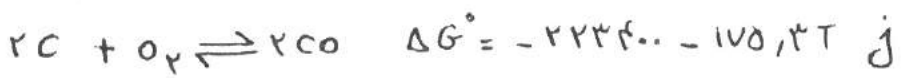
$$\begin{array}{l} P_{CO} = 0,578 \\ P_{CO_2} = 0,422 \end{array}$$

یعنی با ترکیب 72,2 درصد CO₂ و 27,8 درصد CO این فشار اکسیژن در 1000^oK خواهیم داشت

مثال: حالت تعادل ترکیب CH₄ و CO₂ را با نسبت مخلوط مولاری 1:1 بدست آورید و هنگامی که این دو در 1000^oK و 1 atm فشار H₂ و CO تولید نمایند.



۱۸۴



حل: حاصل جمع این سه رابطه $\Delta G^\circ = 239120 - 22,25T \ln T - 109,18T \text{ J}$

$\Delta G_{1...}^\circ = -23027 \text{ J}$, $K_p(i) = 15,95$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$



$1-x \quad 1-x \quad 2x \quad 2x$

$n_{\text{total}} = 1-x + 1-x + 2x + 2x = 2(1+x)$

$P_{CH_4} = P_{CO_2} = \frac{(1-x)P}{2(1+x)}$, $P_{H_2} = P_{CO} = \frac{2xP}{2(1+x)}$

$K_p = 15,95 = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{CO}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}$

و در تعادل:

$= \frac{(2x)^4 P}{[2(1+x)]^2 (1-x)^2}$

$K_p^{1/2} = 3,99 = \frac{(2x)^2 P}{2(1+x)(1-x)} = \frac{2x^2 P}{1-x^2}$

برای $P = 1 \text{ atm}$ پس:

$x = 0,1173$

$\therefore P_{H_2} = P_{CO} = \frac{0,1173}{1+0,1173} = 0,1049 \text{ atm}$

$P_{CH_4} = P_{CO_2} = \frac{1-0,1173}{2(1+0,1173)} = 0,4076 \text{ atm}$

۷-۶. اکتیویته

از لحاظ ترمودینامیک اکتیویته در ترکیب در هر حالت در درجه حرارت T بتوسط

نسبت فوگاسیته ساده در آن حالت به فوگاسیته حالت استاندارد آن تعریف می شود یعنی برای جزء i :

$$\alpha_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (۶-۴۴)$$

برای هر ترکیب f_i فوگاسیته جزء i در ترکیب در درجه حرارت T و f_i^0 فوگاسیته جزء خالص i (حالت استاندارد) در درجه حرارت T میباشد. اگر بفار بالای ترکیب ایده آل فرض شود پس $f_i = P_i$ که در این حالت

$$\alpha_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (۶-۴۵)$$

با این اکتیویته در محلول نسبت به حالت خالص i عبارت نسبت از نسبت فشار بخار i اعمال شده به وسط مایع به فشار بخار جزء i خالص i در همان درجه حرارت. اگر جزء i در محلول ایده آل عمل کند پس:

$$\alpha_i = x_i \quad (۶-۴۶)$$

عس شود.

۸-۶- تغییر انرژی آزاد در موقع تشکیل یک مایع

یک ماده i در تحت درجه حرارت T و حالت گدازنده خود دارای فشار بخار تعادلی P_i^0 است. هنگامیکه این ماده حالت ترکیب گدازنده ای با ماده دیگری می یابد در همان درجه حرارت T دارای فشار بخار تعادلی کمتری بصورت P_i خواهد شد. یک فرآیند i مرحله ای را در نظر بگیرید:

(a) تبخیر i مول ماده خالص i به بخار i در درجه حرارت T و فشار P_i^0 .

(b) کاهش فشار i مول بخار i از P_i^0 به P_i در همان درجه حرارت T .

(c) گدازش و تقطیر یک مول بخار i از P_i به مایع گدازنده شده در درجه حرارت T .

اختلاف در انرژی آزاد مولاری بین ماده خالص i و ماده در ترکیب برابر $\Delta G_a + \Delta G_b + \Delta G_c$

می باشد. اما چون مراحل (a) و (c) فرآیندهای تعادلی هستند ΔG_a و ΔG_c هر دو

صفر هستند. پس کل تغییر انرژی مربوط است به ΔG_b و پس:

$$\Delta G_{(b)} = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right)$$

(۶-۴۷)

داستیم که $a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$ پس:

$$\Delta G_{(b)} = G_i (\text{حاصل}) - G_i (\text{در محلول}) = RT \ln a_i$$

(۶-۴۸)

G_i را بنام انرژی آزاد مولار جزئی در محلول می‌نامیم و به G_i نشان می‌دهیم. G_i (خالص) این نیز به انرژی آزاد مولاری G_i نشان می‌دهیم پس:

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

(۶-۴۹)

۶-۹-۱. رابطه و انتروف برای گازها و مایعات و جامدات

رابطه ایزوترم و انتروف را می‌توان برای حالت‌های مومسه گازها (گازهای حقیقی)

و هم مایعات و جامدات بکار برد.

۶-۹-۱-۱. برای حالت گازی این رابطه بشکل:

$$\Delta G = -RT \ln K_f + RT \ln \frac{f_c^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

(۶-۵۰)

۶-۹-۱-۲. و برای جامدات و مایعات

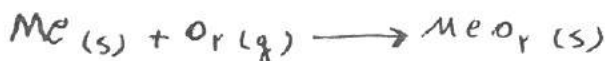
$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

(۶-۵۱)

میباشد.

۶-۱۰. رابطه و انتروف و استفاده آن در شرایط پایداری اکسیدها

رابطه و انتروف را می‌توان برای یافتن درجه حرارت تجزیه اکسید (TD) بکار برد.



$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MeO_2}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}}$$

(۶-۵۲)

چون a_{Me} و a_{MeO_2} خالص هستند پس:

$$a_{MeO_2} = a_{Me} = 1$$

(۶-۵۳)

پس:

فصل ۷ الکترو شیمی

۱-۷- کلیات

در کلیت الکترو شیمی علمی است که رابطه مقادری بین مشخصه شیمیایی و الکتریکی ماده را تبیین می نماید. بنابراین هدف نهایی پیش بینی و دارای اثر شیمیایی حاصله در الکترولیت به توسط عبور جریان الکتریکی یا تعیین مقدار الکتروسیسته که می تواند بتوسط یک واکنش شیمیایی تولید شود. الکترو شیمی در متالورژی دارای اهمیت ویژه ای است. به توسط این علم می توان بخشی از متالورژی مختص به تهیه تصویه فلزات توسط الکتروسیسته، تعیین مدا نیزم خوردگی فلزات و حفاظت آنها، آنالیز شیمیایی مواد، و تولید انرژی الکتریکی توسط سل های شیمیایی را مشخص نمود. بنابراین پدیده الکترو شیمی می تواند برای بهبود روشهای موجود و برای ایجاد روشهای نوین در تولید فلزات بخدمت گرفته شود.

امروزه تمام هادیهای الکتروسیسته در سه گروه تقسیم بندی می شوند:

۱۱) هادیهای هلی یا الکترونیکی metallic or electronic...

۱۲) هادیهای الکترولیتی یا یونی electrolytic or ionic

۱۳) هادیهای مخلوط mixed conductors.

در هادیهای نوع اول الکترونها به تنهایی مسئول انتقال الکتروسیسته هستند و در این

حالت هادی بیلی تمامی منظورهای بکار رفته بدون تغییر شیمیایی باقی می ماند.

در نوع دوم هادیها، جریان الکتروسیسته به توسط حرکت یونهای هلی و مثبت صورت

می گیرد و بنابراین در این هادیها جریان و انتقال ماده صورت می گیرد. هادیهای الکترولیتی

را می توان به زیر مجموعه های ماده خاص، مثل نمک مذاب، و محلول، مثل ترکیب های نمکها

اسیدی و بازی تقسیم نمود.

اکسیدها و سولفیدها به هادیهای مخلوط تقسیم بندی می شوند. در این هادیها جریان -

الکتروسیسته هم توسط یونی و الکتریکی تقسیم می شود. در سولفید نقره ۸۰٪ محصول الکترولیتی

و باقی الکترونیکی است.

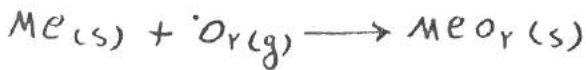
در الکترو شیمی هادی انتقال الکترولیتی سرو کار داریم.

$$\Delta G^\circ = +RT \ln P_{O_2}$$

(۶-۵۴)

هنگامیکه $\Delta G_T^\circ = 0$ در این حالت فشار تعداد لیس اکسیژن برابر 1^{atm} یعنی حالت استاندارد آن خواهد بود و درجه حرارتی که در آن $\Delta G^\circ = 0$ می شود را درجه حرارت تجزیه اکسید می نامیم.

۶-۱۱- اثر فشار خارجی اکسیژن روی ثبات و پایداری اکسید



طبق رابطه و انتیروپ:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{MeO_2}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}} \quad (۶-۵۵)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ - RT \ln P_{O_2} \quad (۶-۵۶)$$

در این رابطه ΔG_T° برای درجه حرارت ثابت مقداری است معین که بتوسط رابطه $\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}^\circ$ قابل یافتن است. قسمت دوم رابطه مقداری است متغیر که نشانگر اثر فشار اکسیژن خارجی روی سیستم است. پس مثلاً برای حالتی که P_{O_2} مقدار ترم دوم مثبت و کل آن با علامت منفی خواهد بود و لذا یعنی اکسید را پایدارتر خواهد ساخت و بالعکس. اهمیت این موضوع در ترمودینامیک اکسیداسیون و احیای بسیار اهمیت می یابد.

مثال: محاسب کنید که به چه میزان انرژی آزاد تشکیل یک اکسید بتوسط فشار خارجی اکسیژن تغییر می کند و تحت فشار خارجی اکسیژن 10^{-7} اتمسفر و درجه حرارت $1000^\circ K$ باشد.

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ - RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ - 1,997 \times 1000 \ln 10^{-7}$$

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ + 27450 \text{ cal}$$

این نشانگر این مطلب است که تغییر فشار و کاهش آن باعث کم شدن ثبات اکسید یعنی آن (27450 کالری) خواهد بود در این دنیا.

مثال: حال این ثابت را باطلت که در $1000^\circ C$ و فشار خارجی $10^{-7} atm$ در نظر بگیرید.

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ - RT \ln P_{O_2} = \Delta G_{1000}^\circ - 1,99 \times 1000 \ln 10^{-7}$$

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ - 4575$$

در این حالت اکسید پایدارتر خواهد بود

از سال ۱۸۱۳ میلادی فاراده باریک سری آزمایشات سیستماتیک مقوله‌ها^{۱۵} الکترولیز را بصورت کیفی و کمی سطح ساخت و در لایه‌های مقالات سالهای ۱۸۳۳ و ۱۸۳۴ اصول الکترو-شیمی را مطرح ساخت.

(۱) تجزیه شیمیایی در طول فرآیند الکترولیز فقط در الکترودها صورت می‌پذیرد.
 (۲) مقدار تجزیه شیمیایی (که به‌وسیله حجم یا وزن صورت می‌گیرد) در طول الکترولیز متناسب است با قدرت جریان و زمان عمل که جریان ارائه دارد، که این همان مقدار الکتروسیته عبور کرده از محلول می‌باشد. معادل الکترو شیمیایی ماده مقدار وزن به گرم است که با عبور یک کولمب الکتروسیته از محلول الکترولیت در الکتروآزاد می‌شود.

(۳) اگر مقدار یکسانی الکتروسیته از درون تعدادی الکترولیت عبور کند، مقدار وزن ماده آزاد شده در آنها متناسب با معادل الکترو شیمیایی آنها خواهد بود.
 از این قوانین برمی‌آید که میزان الکتروسیته یکسانی لازم داریم تا ۱ آبی والان گرم از ماده در الکترولیت آزاد شود. این مقدار الکتروسیته را بنام فاراده می‌نامیم و به F نشان می‌دهیم که برابر با 96494 کولمب الکتروسیته می‌باشد. فاراده همچنین دو مطلب سیستم را بنام الکتروآزاد و الکتروکاتیون را کاتد و الکتروآنود می‌نامیم. بنابراین را که در کاتد می‌نشاند کاتیون و کلرید... را که در آنده می‌شود را یک آنیون نامید.

بنابراین فاراده فرض کرد که جریان الکتروسیته به دلیل حرکت ذرات باردار که درون نامیده می‌شود صورت می‌گیرد کاتیون به طرف کاتد و آنیونها به سوی آنود حرکت می‌کند. باربندی یونها به الکترودها، این یونها بصورت انی یا حتی در آمده و رسوب می‌کند.

قوانین فاراده بین اینست که هر یون متناظره^{۱۶} مدار معینی انرژی الکتروسیته می‌باشد و چون مقدار یونها موجود در 1 mol از آبی والان هر ماده‌ای برابر عدد آووگادرو $N = 6.02 \times 10^{23}$ میباشد و چون تعداد یونها موجود 1 mol از آبی والان است بنا براین ممکن است که میزان بار الکتریکی هر یک از یونها را محاسبه نمود. پس:

$$\frac{F}{N} = \frac{96494}{6.02 \times 10^{23}} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ (amp-sec) کولمب} \quad (7-11)$$

آمپر-ثانیه

۱۹۰
این مقدار الکتریسیته قادر است 107.88 gr یا $\frac{63.57}{2}$ مس و 1100 gr هیدروژن
را رسوب دهد.

معادل الکتروشیمیایی پس بوسیله تقسیم کردن وزن یون بر عدد فاراده ضرب در مقدار
بارهایی که یون دارا می باشند پس میزان معادل را کی و الان شیمیایی نقره بصورت:

$$\frac{107.88}{96494} = 0.001118 \text{ gr/کولمب} \quad (۷-۲)$$

و برای Cu^{+2}

$$\frac{63.57}{2 \times 96494} = 0.000326 \text{ gr/کولمب} \quad (۷-۳)$$

میباشد.

۷-۳- مکانیزم هدایت الکترولیتی

برای مکانیزم هدایت الکترولیتی گرچه این عقیده وجود داشت که همراه است با انتقال ذرات
یادار مثبت و منفی نامرئی یک بریده غیر قابل توصیف یون باین صورت بر سر اینکه چگونه یونها
در محلول وجود میابد بحث بود و اختلاف نظر وجود داشت تا اینکه آرنیوس نظریه خویش
همین براینکه با حل شدن اسید، بازو یا نهکی در آب مقدار زیادی از ذرات تجزیه شیمیایی
شده و شکل مثبت و منفی در می آیند را بیان نمود.



این یونها آزادند و بسمت قطب مخالف (انگیزه مخالف) حرکت می نمایند. آرنیوس بیان
کرد که این ذرات یونی در محلول آزاد هستند و یک تعادلی بین بخش تجزیه شده و نشده
وجود دارد. درجه تجزیه α (degree of dissociation) عبارتست از جزء تجزیه شده از کل
الکتrolیت که به یونها می تبدیل شده است و در طولهای بی نهایت رقیق برابر



یک می باشد.

۷-۴- اندازه گیری هدایت الکترولیتی

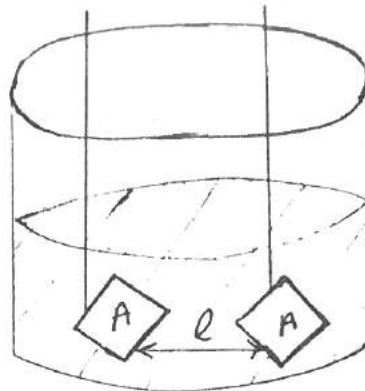
در هدایت یونی بر اثر مقاومت الکترولیت گرما ایجاد می شود. هدایت یونی بوسیله
افزایش درجه حرارت افزوده می شود. در حالیکه هدایت نهکی با درجه حرارت کاهش می یابد.

$$I = \frac{V}{R}$$

(۷-۴)

مقاومت الکترولیت؛ R در حالت یونی (emf) ولتاژ؛ V شدت جریان I:

(شکل ۱-۷)



$$R = \frac{\rho L}{A}$$

(۷-۵) مقاومت ویژه الکترولیت: ρ

طول (فاصله بین دو الکترود): L

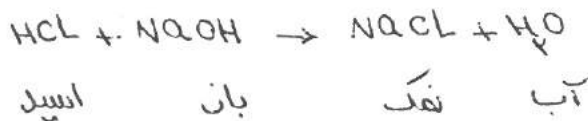
سطح مقطع دو الکترود موازی: A

(۷-۶) هدایت الکتریکی (قدرت هدایت هادی الکتریکی) $\frac{1}{R} =$

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad \text{و} \quad C = \frac{1}{R}$$

(۷-۷) $C = \frac{A}{\rho L}$ ohm⁻¹

الکترولیت‌ها معمولاً به دو دسته الکترولیت‌های محلولی (آبی) و غیرآبی (مثل نمک مذاب) تقسیم می‌شوند. الکترولیت‌های قوی آنهایی هستند که کاملاً تجزیه می‌شوند و بعکس آن‌ها نه ذرات در آن‌ها به میزان ناچیزی یونیزه می‌شوند ضعیف نامیده می‌شوند. ما می‌توانیم با توجه به اینکه الکترولیت‌های آبی راحت‌تر بررسی داریم طبق تعریف آن دسته از الکترولیت‌ها که در آن‌ها با عمل تجزیه هیدروژن حاصل شود الکترولیت اسیدی و به آن‌ها که یون هیدروکسید OH منصفه می‌شود الکترولیت بازی نامیده می‌شود. وقتی این دو الکترولیت مخلوط می‌شوند حاصل نمک و آب خواهد بود.



۷-۵- (پیل) سلولهای الکترودشیمیایی

سلولهای الکترودشیمیایی ما را قادر می‌سازد تا انرژی الکتریکی را مستقیماً از رابطه شیمیایی تأمین کنیم.

سلولهای کالوانیک

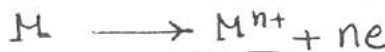
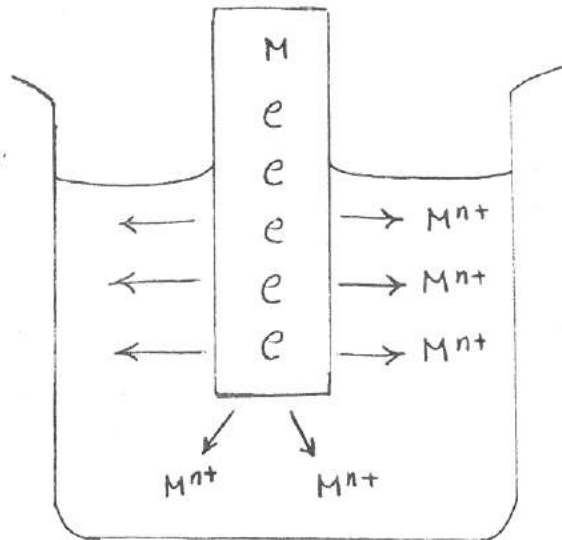
دو نوع سلول الکترو شیمیایی داریم
 سلولهای غلظتی

هر دو این سلولها (پیل ها) مشتمل هستند بر ۱۲ الکترو د غوطه‌ور در الکترولیت مناسب که بصورت مستقیم یا از طریق یک پل نمکی بیلدیر متصل هستند تا هدایت یونی را برقرار سازند. در سلولهای کالوانیک دو الکترو د از دو جنس فلزی مختلف (فلزات متفاوت) هستند در حالتیکه (پیل ها) سلولهای غلظتی دو الکترو د از یک فلز هستند. جریان الکتریکی بتوسط اتصال دو الکترو د بتوسط یک فلزهای صورت می‌گیرد. اجازه دهید که حد آمانه منبع انرژی الکترو موتیو (emf) *electromotive force* را در پیل‌های غلظتی و کالوانیک بررسی کنیم.

۷-۶- پیل کالوانیک

وقتی که یک فلز در محلولی محتوی یونهای فلزی یکسان با الکترو د قرار گیرد یک تعادل دینامیکی بین یون‌ها در محلول و سطح فلز برقرار می‌شود. این تعادل می‌تواند بهر و طریق حاصل شود. یعنی اینکه یونهای فلزی از سطح فلز به درون محلول رود یا بتوسط رسوب یون‌ها از محلول روی سطح فلز بنشینند.

(شکل ۷-۲)



فلز جامد

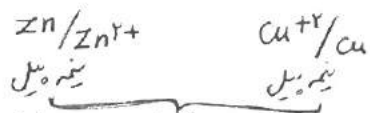
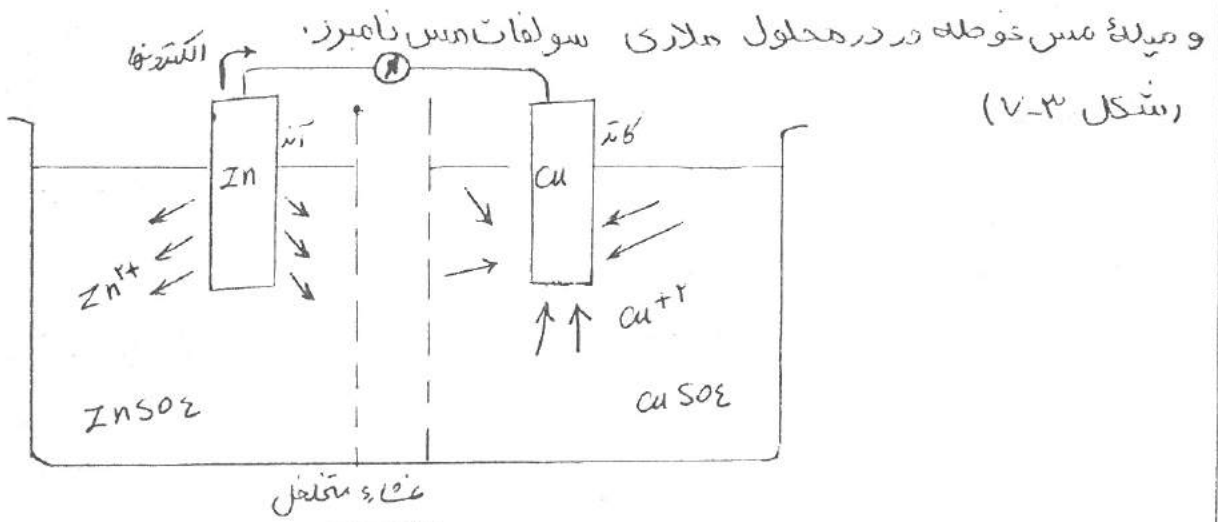
یونهای فلزی
 که در محلول
 متخلل می‌شود

الکترونهای
 باقی مانده
 روی الکترو د

n تعداد الکترونهای درگیر در فرآیند است و درین دلیل فلز را ای پیل از نیل هفتی نسبت به

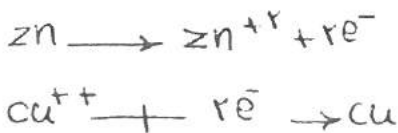
یونهای خود را در محلول درست در سطح فلز خواهد بود. یونهای رسوب کرده در سطح متناسب با الکتروسیپته یونهای فلزی الکترولیت و درجه حرارت است. فلزهای مختلف تقابل مختلفی در یونیزه شدن دارند پس پتانسیل های یونیزه مختلفی از خود نشان می دهند. فلزاتی که راحت تر یونیزه شوند نسبت به محلول منفی تر خواهند بود تا آنجا که کمتر خاصیت یونیزه از خود بروز می دهند. مشخص است که هیدروکسید دو فلز غیر هم نام در یک الکترولیت قرار دارند و بتوسط سلول های خارجی یکدیگر یا بتوسط پل نمک متصل هستند الکترونها از طریق هادی خارجی از طرف الکترود منفی تر به سوی آنکه پتانسیل منفی کمتری دارد جریان می یابد و لذا جریان الکتریکی برقرار می شود. بنابراین تفاوت پتانسیل بین فلزات مختلف مسؤل ایجاد emf در پیل های گالوانیک است.

بسیار مثال پیل گالوانیک می توان از حوطه روی میله روی در سولفات روی مولاری



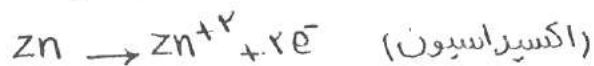
پیل گالوانیک ، پیل دانیل (Daniell)

تا وقتی که اتصال بیرون برقرار نباشد هر دو در محلول خویش دارای یک تعادل خواهد بود با اتصال بیرونی و برقراری آن الکترونها از قطب روی سمت قطب مس حرکت خواهند کرد. قطب روی را آند (+) و قطب مس را کاتد (-) می نامیم.



حل شدن روی و رسوب پتانسیل مس تا وقتی ادامه می یابد که با روی تمام نشود یا

غلظت مس یونی در محلول آنقدر کم شود که پتانسیل مس مساوی با الکتروود روی بشود.
 چون پیل غلظتی شامل دو محفظه است هر یک از آنها را این نیمه سل (نیمه پیل) می نامند در آن دو محفظه اکسیداسیون صورت می گیرد و در آن دو محفظه احیا.



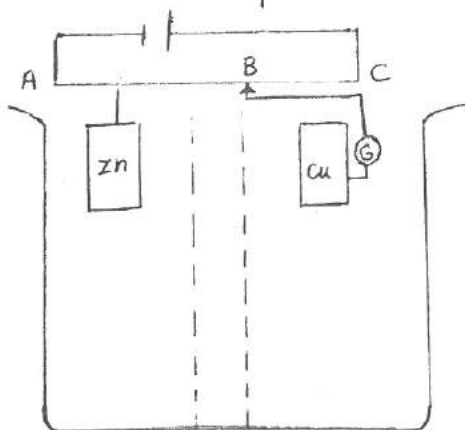
واکنش شیمیایی کل مجموع این دو یعنی صورت زیر است:



و e.m.f پیل حاصل جمع جبری پتانسیل الکتریکی این دو است:

$$E = E_{\frac{Zn}{Zn^{+2}}} + E_{\frac{Cu^{+2}}{Cu}}$$

پیل بالا را می توان به شکل زیر نشان داد:



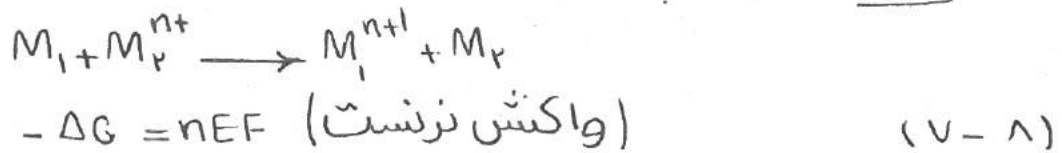
شکل (۴-۷)

در پیل گالوانیک بالا که بنام دانیل خوانده میشود می توان با قرار دادن گالوانومتر در مسیر و یک پیل با تغییر و وضعیت B تا جاییکه گالوانومتر هیچ تغییری نشان ندهد در این صورت مقدار e.m.f باطری برابر e.m.f - پیل است. در این حالت این ماکزیمم e.m.f تولیدی پیل است و این وقتی است که هیچ جریانی از پیل عبور نکند. با تغییر در دو دسوی B (بطرف C یا بطرف A) باعث تغییر جهت پیل بشود (بعبور بطرف C جهت پیل عکس می شود و حرکت در جهت A پیل بحالت نرمان کاری گذر)

۷-۷- انرژی شیمیایی و الکتریکی

آنرپیل به صورت برداشت و زیر P و T ثابت کار کند بنا بر این میزان ماکزیمم کاره میدهد

توسط پیل ایجاد می‌شود و می‌توان از روی شدت جریان تولیدی توسط این پیل که عبارتست از کاهش انرژی آزاد گیبس بدست آورد. از روی تئوری الکتروکیمیاء کار انجام شده برای عبور شارژ الکترونی از یک پتانسیل به دیگری مساوی محصول شارژ و اختلاف پتانسیل دارد. برای یک پیل الکتروشیمیایی با اختلاف پتانسیل برابر emf - (یا E) و شارژ معادل انتقال یک گرم اتم از فلز M_1 به فلز M_2 برابر nF کولمب می‌باشد چنانکه F یا فاراد (کولمب 94494) است. پس انرژی حاصل از واکنش عبارتست از:



M_1 و M_2 دو فلز مختلف و n تعداد الکترونی درگیر در واکنش است. این فرمول بسیار با ارزش است چونکه تغییر انرژی آزاد گیبس برای واکنش را به نیروی الکتروشیمیایی برگشت پذیر پیل کالوانیک، که به این واکنش کاری گذر میدهد.

مثال: emf یک پیل کالوانیک مس-روی که اندازه گیری شده برابر $1.1V$ است مقدار تغییر انرژی داخلی گیبس را برای این پیل و همچنین یک گرم یون مس یونی به محلول احیا گردد و یک گرم اتم روی فلز اکسید شود بدست آورد:



$$\Delta G = -nEF$$

$$\Delta G = -2 \times 94494 \times 1.1 \text{ J/mol}$$

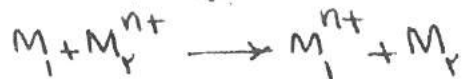
$$41184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$$

$$\Delta G = - \frac{2 \times 94494 \times 1.1}{41184} = -50.74 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

۷-۸- ترمودینامیک پیل‌های الکتروشیمیایی

در فصل قبل روابط ترمودینامیکی که می‌توانستیم با آنها تغییرات انرژی داخلی را در غلظت‌های مختلف، درجه حرارت و فشار مختلف بدست آوریم، خواهیم دید. اثر غلظت درجه حرارت الکترونی را برای emf بدست آوریم. فرض کنید که پیل برگشت پذیر داریم که در هر دو آن الکترونی M_1 در محلول الکترونی همجنس با الکترونی α

در الکترود M_2 در محلول خود با a_2 قرار دارد و کل پیل بصورت



پس ΔG بصورت زیر خواهد بود.

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_1 \cdot a_{M_2}}{a_2 \cdot a_{M_1}} \quad (7-9)$$

اکتیویته های جامدات خالص برابر است پس:

$$a_{M_2} = a_{M_1} = 1 \quad (7-10)$$

و بنابراین

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (7-11)$$

و از طرفی $\Delta G = -nEF$ است و لذا:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_1}{a_2} = -nEF \quad (7-12)$$

با تغییر وضعیت ترمها، رابطه و تقسیم بر $-nF$ خواهیم داشت:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (7-13)$$

یا

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

ترم اول طرف راست ثابتی است که شامل تمام ثوابت در T ثابت است. ترم

دوم سربسوط به اکتیویته واکسیدها و محصولات است یا به عبارتی اکتیویته یون

فلزی و قسمت نیم پیل کاتدی بخش بر اکتیویته یون فلزی بخش آندی سلول.

$e.m.f.$ استاندارد (نرمال) برآیند پذیر پیل:

اگر یونهای فلزی در دو نیمه سل در اکتیویته یک باشند قسمت دوم رابطه بالای

مساوی صفر می شود و ما داریم:

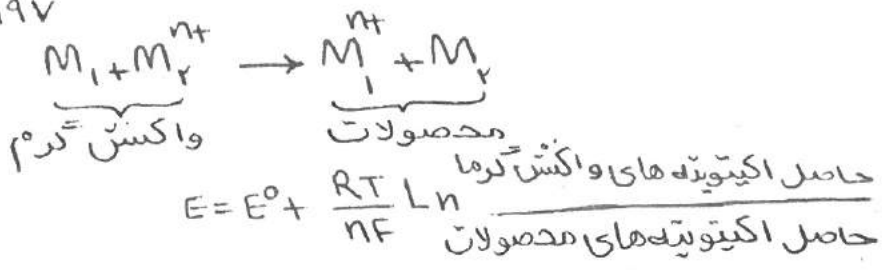
$$E = \frac{RT}{nF} \ln K = E^\circ \quad (7-14)$$

چون این $e.m.f.$ یک سل ثابت است (در درجه حرارت ثابت) به آن $e.m.f.$

استاندارد یا نرمال آنزویل میگویند و به E° آن نشان می دهند. پس: $\Delta G^\circ = -nEF^\circ$ (7-14)

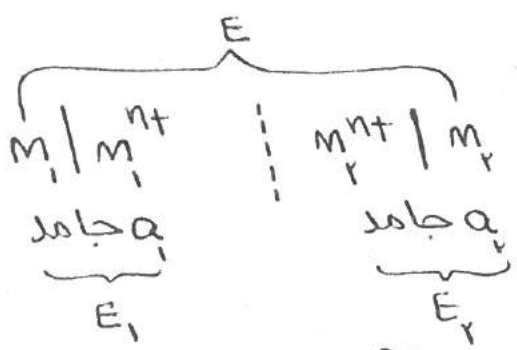
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (7-15)$$

و چون رابطه بصورت:



(۷-۱۸)

۷-۱۰ - پتانسیل الکترود برگشت پذیر



$$E = [E_2^{\circ} + (-E_1^{\circ})] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = E_2 + E_1$$

و با جایابی نرمها

(۷-۱۹)

$$E_2 + E_1 = [E_2^{\circ} + (-E_1^{\circ})] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

(۷-۲۰)

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

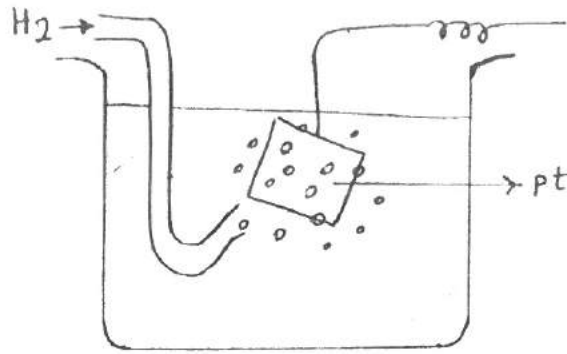
(۷-۲۱)

$$E_1 = -(E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_1)$$

(۷-۲۲)

۷-۱۱ - پتانسیل استاندارد الکترود

از روی رابطه بالا واضح است که هندامیکله اکتیویته های یونهای ملزی مساوی یک باشند پتانسیل الکترود در درجه حرارت ثابت، ثابت بوده و در این حالت لفظ "پتانسیل های استاندارد الکترود" اطلاق می شود. ممکن نیست که بتوان پتانسیل مطلق یک الکترود را یافت لکن میتوان تغییرات آنرا بدست آورد. به همین جهت نرنست Nernst تصمیم گرفت که مرجعی را بتوان صفر اختیار کند. او پتانسیل برگشت پذیر الکترود هیدروژن را که در آن هیدروژن در تحت atm فشار در تعادل با یونهای هیدروژن با اکتیویته ۱ قرار داشت را بعنوان مرجع صفر انتخاب نمود. برای این منظور بایستی هیدروژن با atm ۱ را درون مایعی محلولیونهای هیدروژن با a=۱ با الکترود پلاتین غوطه ور در آن ایجا کرد.



الکترو مرجع

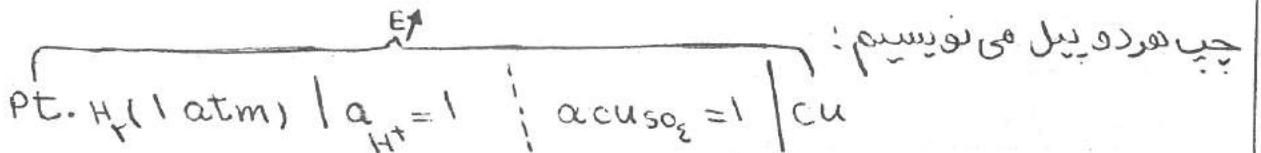
۷-۱۲ - علامات اختیاری در هورد پتانسیل الکترو

در این جا علامت پتانسیل الکترو بر اساس واکنش احیا استوار است نه در نیمه پیل رخ می دهد و مرجع و علامت اروپایی انتخاب شده است. (سیستم امریکائی بر اساس اکسیداسیون استوار است) بهر حال هر دو یک عدد را میدهند لکن با علامت مخالف، پس در اینجا واکنش



نوشته می شود و پتانسیل E° بصورت مثبت نشان داده میشود اگر که شرایط استاندارد را داشته باشد. برای نشان دادن این امر اجازه دهید که خیلی مطابق زیر را در نظر بگیریم؛
 (۱) الکترودهای استاندارد رویسیل H_2 و Cu و (۲) الکترودهای Zn و H_2 استاندارد رویسیل و هر دو پیل در $25^\circ C$.

(۱) چون میدانیم که کرمیک نسبت به هیدروژن الکترون می گیرد یا میدهد هیدروژن را در سمت



طی آزمایش مشخص می شود که پتانسیل استاندارد در این عمل Cu کاتد میشود و

emf آن (E) برابر $0.34V$ در $25^\circ C$ میشود پس؛

$$E = E^\circ_{\frac{H_2}{H^+}} + E^\circ_{\frac{Cu^{+2}}{Cu}} = 0.34 \quad (7-23)$$

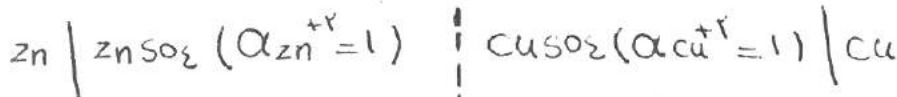
طبق قرارداد $E^\circ_{\frac{H_2}{H^+}} = 0$

$$\therefore E = E^\circ_{\frac{Cu^{+2}}{Cu}} = 0.34 \quad (7-24)$$

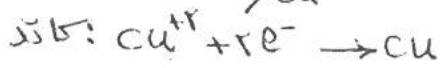
واکنش این پیل؛

۲۰۱

مثال e.m.f پیل در 25°C متشکل از (a) الکترودهای استاندارد Zn و Cu را بنویسید و (b) آنرا در محلولهای سولفات روی با اکتیویته ۰/۱ و سولفات مس با اکتیویته ۰/۱ غوطه‌ور باشد را بنویسید و پتانسیل آن را بیابید.



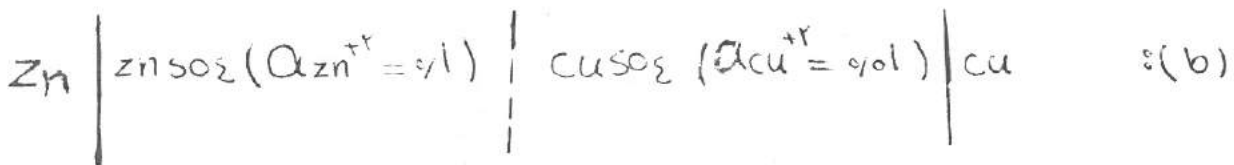
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$



$$E^{\circ} = 0.34 + 0.74 = 1.08 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -(-0.74)$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}} \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}} \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Zn}} = 1$$

$$E = 1.08 + \frac{1.364 \times 921}{2 \times 96485} \ln \frac{0.1}{0.1}$$

$$E = 1.08 - 0.0295$$

$$\therefore E = 1.0505 \text{ VOLT}$$

۱۳-۷- استفاده از معادله گیبس-هلمهولتز در پیل کالوانیک

دانشیم که $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ پس $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ و لذا داریم که:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

(۷-۲۵)

۲.۲

نسبت گیری

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

حجم داشته

ΔC

ne

ΔH

ΔH

را بدازیم این

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{q_{rev}}{T}$$

کار کند از این

این صورت

چه دقت

ΔH

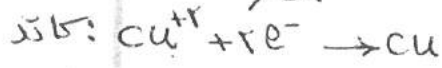
ΔH

مثال: e.m.f. پیل در 25°C متشکل از (a) الکترودهای استاندارد Zn و Cu را بیابید و (b) آنرا Zn و Cu در محلولهای سولفات روی با اکتیویته $a_{\text{Zn}^{2+}}$ و سولفات مس با اکتیویته $a_{\text{Cu}^{2+}}$ غوطه‌ور باشند را نیز بدست آورید.

(a) چون پتانسیل الکترودهی کمتر از مس است پس روی آنرا خواهد بود.



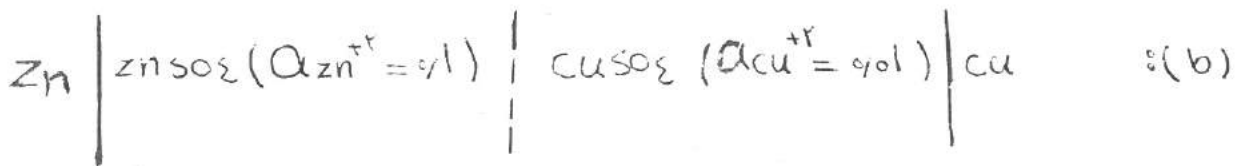
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$



$$E^{\circ} = 0.34 + 0.76 = 1.1 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -(-0.76)$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$$

$$E = 1.1 + \frac{1.36 \times 921}{2 \times 96485} \ln \frac{0.1}{0.1}$$

$$E = 1.1 - 0.0295$$

$$\therefore E = 1.0705 \text{ VOLT}$$

۱۳-۷- استفاده از معادله گیبس-هلمهولتز در پیل کالوانیک

دانشیم که $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ پس $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ و لذا داریم که:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

(۷-۲۵)

۲.۲

نسبت گیری

ΔG

خو اهم داشته

ΔC

ΔE

ΔH

ΔH

را بعد از این

$$\frac{\partial G}{\partial T}$$

q_{re}

T

کار کند از این

این صورت

چه نه قدرت

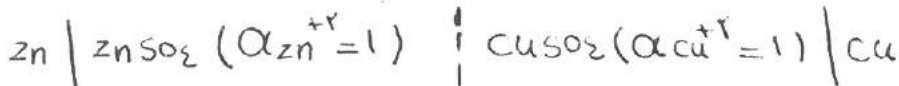
ΔH

ΔH

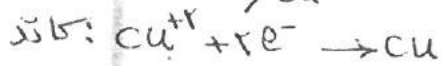
۲۰۱

مثال: e.m.f پیل در 25°C متشکل از (a) الکترودهای استاندارد Zn و Cu با یکدیگر
 (b) آبر Cu و Zn در محلولهای سولفات روی با اکتیویته ۰/۱ و سولفات مس با اکتیویته
 ۰/۰۱ غوطه‌ور باشد را نیز بدست آورید.

(a) چون پتانسیل الکترودر روی کمتر از مس است پس روی آنرا خواهد بود.



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

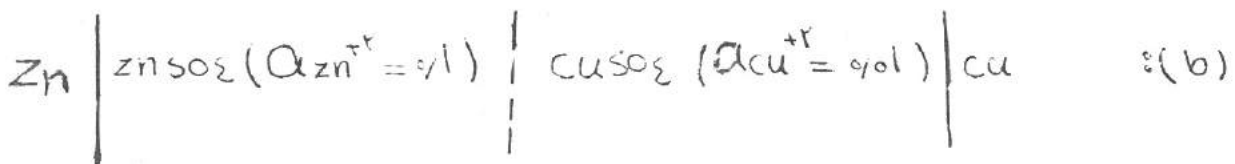


$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34$$



$$E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -(-0.74)$$

$$E^{\circ} = 0.34 + 0.74 = 1.08$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{مواد اولیه}}}{\alpha_{\text{محصول}}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}} \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}} \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Zn}} = 1$$

$$E = 1.08 + \frac{1,312 \times 928}{2 \times 94296} \ln \frac{0.01}{0.1}$$

$$E = 1.08 - 0.0295$$

$$\therefore E = 1.0505 \text{ VOLT}$$

۱۳-۷- استفاده از معادله گیبس-هلمهولتز در پیل کالوانیک

دانشیم که $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$ پس $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_p = -\Delta S$ و لذا داریم که:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (7-25)$$

۲.۲

نسبیل گیری

(σ

خو اهم دانسته:

ΔC

$\rightarrow nE$

ΔH

ΔH

را بعد از این

$$\frac{\partial G}{\partial T}$$

$$\frac{q_{re}}{T}$$

کار کند از این

این صورت

چه نه قدرت

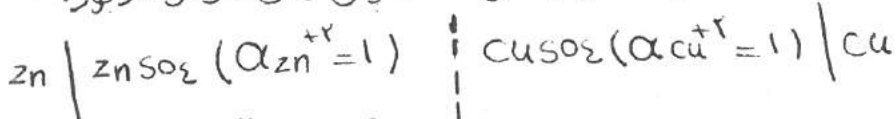
ΔT

ΔT

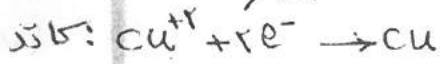
۲۰۱

مثال e.m.f. پیل در 25°C متشکل از (a) الکترودهای استاندارد Zn و Cu را بنویسید و (b) آنرا Zn و Cu در محلولهای سولفات روی با اکتیویته ۰/۱ و سولفات مس با اکتیویته ۰/۰۱ غوطه‌ور باشد را نیز درست آورید.

(a) چون پتانسیل الکترود روی کمتر از مس است پس روی آنرا خواهد بود.



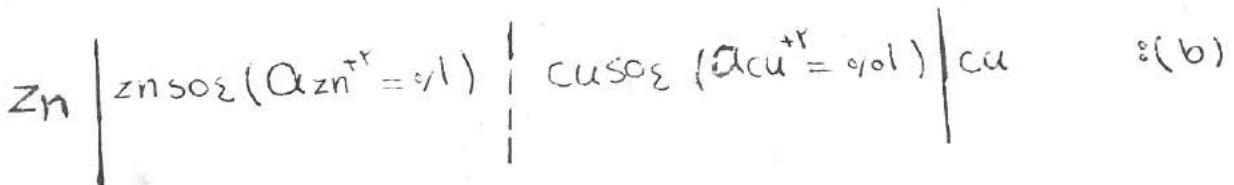
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$



$$E^{\circ} = 0.34 + 0.74 = 1.1\text{V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -(-0.74)$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{مواد اولیه}}}{\alpha_{\text{محصول}}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}} \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}} \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Zn}} = 1$$

$$E = 1.1 + \frac{1.36 \times 921}{2 \times 96485} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$E = 1.1 - 0.0295$$

$$E = 1.0705 \text{ VOLT}$$

۷-۱۳ - استفاده از معادله کیس-هلمهولتز در پیل گالوانیک

دانشیم که $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ پس $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ ولزارا داریم که:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

(۷-۲۵)

۲۰۲

رابطه بیلافا بصورت $\Delta G = -nEF$ رانیز یافته بودیم. دیفرانسیل گیری

از رابطه اخیر بر حسب T در P ثابت خواهد داد:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (V-24)$$

بجایگزینی کردن این مقدار $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ در رابطه گیبس هلمهولتز خواهیم داشت:

$$\Delta G = \Delta H - nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (V-27)$$

$$-nEF = \Delta H - nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (V-28)$$

$$\Delta H = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \text{ J/mol} \quad (V-29)$$

$$\Delta H = \frac{-nF}{96485} \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (V-30)$$

رابطه (V-30) ما را قادر می سازد تا بطور غیر مستقیم حرارت پیل را بسازیم. این

روش گاهی اوقات دقیق تر از استفاده از روش کالریتری است.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S = -\frac{q_{rev}}{T} = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (V-31)$$

$$\frac{q_{rev}}{T} = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (V-32)$$

q_{rev} حرارت جذب شده به توسط پیل است و مثبت است پیل بصورت رورسیبل کار کند. از این

رابطه نتیجه گیری می کنیم که اگر حرارت مدصاعد شود (انزوترم) در این صورت

$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = -Ve$ و آنرا اکسید آنزوترم باشد $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = +Ve$ و چنانچه نه حرارت

تولید نشود و نه حرارت مصرف نشود $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 0$ می باشد.

$$\Delta H = \frac{-nF}{96485} \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \text{ cal}$$

$$\Delta H = - \frac{1 \times 96485}{96485} \left[1.1 - 3.0 \times 10^{-5} \times 10^{-5} \right]$$

۲۰۳

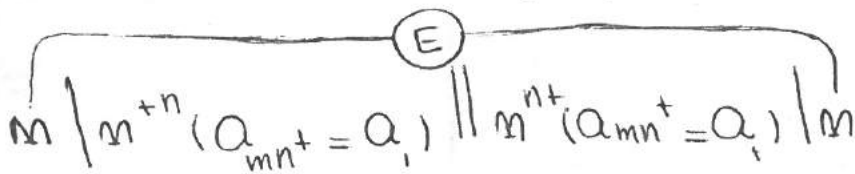
$$\Delta H = -22000 \text{ cal/mol}$$

پس در طی این واکنش ۲۲۰۰۰ کالری بر مول حرارت ایجاد می شود.

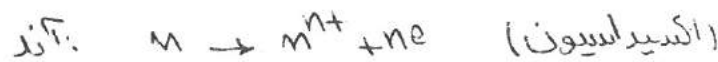


۷-۱۴ - پیل غلظتی

آرد دو الکترود از فلز M درون دو مایع یکسان قرار گیرد که آلیویدته یون آنها برابر a_1 و a_2 باشد و این دو الکترود به یکدیگر متصل شود. پیل غلظتی حاصل می شود و سیروی الکترود موئیوی را می توان محاسبه نمود:



تقابل به یونیزه شدن و به محلول وارد شدن آن محلولی که الکترید پیوسته یون در آن کمتر است بیشتر خواهد بود. پس اگر $a_2 > a_1$ باشد الکترودی که در محلول با الکترید پیوسته a_1 قرار می گیرد آنز خواهد بود و لذا:



$$E_1 = E^\circ \frac{M^{n+}}{M} + \frac{RT}{nF} \ln a_2 \quad (7-33)$$

$$E_2 = E^\circ \frac{M^{n+}}{M} + \frac{RT}{nF} \ln a_1 \quad (7-34)$$

$$E = E_2 + (-E_1) \quad (7-35)$$

(چون $a_2 > a_1$ پس الکترود درون a_2 آنز است پس علامت منهای لازم است تا تغییر علامت

پتانسیل احیاء را به پتانسیل اکسیداسیون تأمین کند.

$$E = \left[E^\circ \frac{M^{n+}}{M} + \frac{RT}{nF} \ln a_2 \right] + \left[- \left(E^\circ \frac{M^{n+}}{M} + \frac{RT}{nF} \ln a_1 \right) \right] \quad (7-36)$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (7-37)$$

۲۰۴

مثال: e.m.f پیل غلظتی مسی که در آن آلیوتیوئیدهای یونهای مس در دو نیمه پیل آن به ترتیب ۵٪ و ۰.۵٪ می باشد در (a) ۲۵°C و (b) ۵۰°C بدست آورده

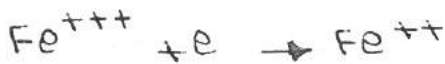
$$Q \Rightarrow E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_r}{a_l} = \frac{1.314 \times 291 \times 2.303}{2 \times 96486} \lg \frac{0.05}{0.005}$$

$$E = 0.0591 \text{ V (at } 25^\circ\text{C)}$$

$$(b) E = \frac{1.314 \times 323 \times 2.303}{2 \times 96486} \lg 10 = 0.0765 \text{ V (at } 50^\circ\text{C)}$$

۱۵-۷- پتانسیل‌های اکسیداسیون-احیاء

وقتی که یک الکترود خنثی مثل پلاتین، طلا یا نقره درون مایعی دارای یونهای یک عنصر که به دو فرم اکسیداسیون وجود دارد قرار گیرد پتانسیل مخصوصی که آن پتانسیل اکسیداسیون-احیاء می باشد بوجود می آید. مثلاً:



واکنش حالت اکسیداسیون
مدصول حالت احیاء شده

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Fe^{+3}}}{\alpha_{Fe^{+2}}} \quad (7-38)$$

E° پتانسیل استاندارد الکترود سیدستم نوبیک - فرواست و به وسیله تقایس با پتانسیل هیدروژن محلولی با آلیوتیوئیدهای یونهای فزیک و فزوی به بدست می آید. مثلاً برای این سیدستم در ۲۵°C این پتانسیل $E^\circ = +0.77 \text{ V}$ می باشد. اگر E سیدستم با توجه به غلظت Fe^{2+} و Fe^{3+} تعیین شود و مثبت باشد یعنی $E > 0$ در آید بدین معنی است که الکترود تقابل بیشتر است الکترون نسبت به $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ خواهد داشت. پس محلول نهک فزیک میتواند باعث هیدروژن در تحت فشار اتمسفری در آن به اکسید فرو تبدیل گردد.

* پتانسیل اکسیدی احیایی برخی از عناصر در زیر آمده است:

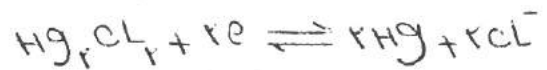
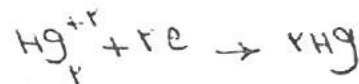
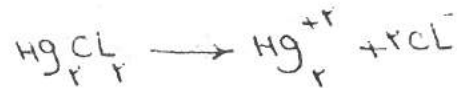
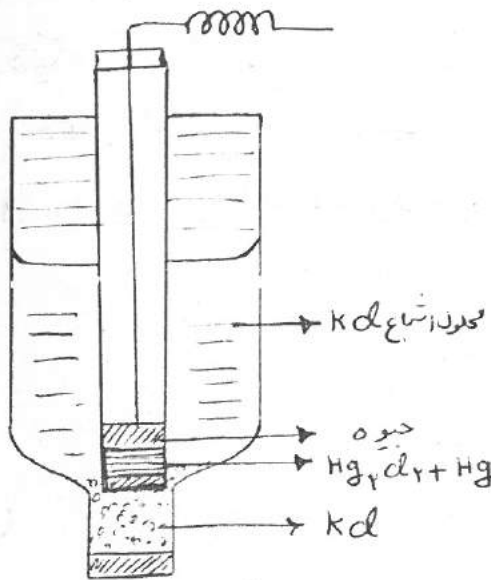
$2Hg^{+2} / 2Hg$	Fe^{3+} / Fe^{2+}	Cu^{+2} / Cu	Sn^{+4} / Sn^{+2}	Cr^{+3} / Cr^{+2}
$E(\text{volt}) +0.915$	+ 0.77	+ 0.154	+ 0.15	- 0.41

دیدیم و گفتیم که پتانسیل مطلق الکترودرافتی توان اندازه گیری کرد و لازم است آنرا نسبت به مرجعی محک و در عمل پتانسیل مرجع هیدروژن کم و نادر استفاده می شود زیرا سیستم های پرتنش پذیر بسیار ارزان و پراحتی در بازار یافت می شود، که از آن الکترودهای مرجع کالومل، الکتروده شیشه و الکتروده آنتیموان راس توان نام برد.

۱- ۱۴-۷- الکتروده کالومل: الکترودی است که در آن جیوه با محلول در زمان کلر در پتانسیم که از اشباع کلرو جیوه است اتصال دارد. یک میله پلاتینی در لوله ای شیشه ای

آب بندی شده در تماس با جیوه است.

(شکل ۷-۶)



$$E_{\text{کالومل}} = E^{\circ}_{\text{کالومل}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (۷-۴۹)$$

چون کلرو جیوه و جیوه هر دو خالص هستند پس $a_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg} = 1$ پس:

$$E_{\text{کالومل}} = E^{\circ}_{\text{کالومل}} - 59.1 \lg a_{Cl^-} \quad (۷-۵۰)$$

چون $E^{\circ}_{\text{کالومل}} = 0.281 \text{ V}$ پس:

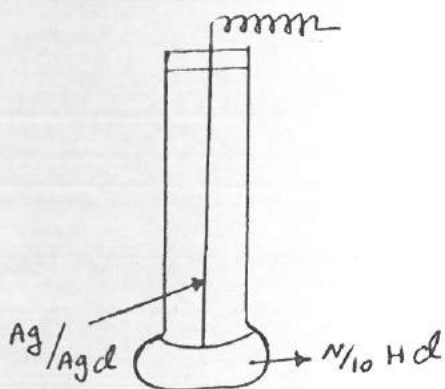
$$E_{\text{کالومل}} = 0.281 - 59.1 \lg a_{Cl^-} \quad (۷-۵۱)$$

پتانسیل این الکتروده وقتی در تماس محلول کلرو پتانسیم اشباع باشد برابر

0.241 V خواهد بود.

۲۰۶

۱۷۵۴۲ الکترون شیشه: این الکتود بیشتر در اندازه گیری PH مصرف می شود. این الکتود از عوطله وری نقره - کلرو نقره در محلول HCl در یک لوله شیشه ای تشکیل می شود.



می شود.
(شکل ۷-۷)

$$E_G = cte + \frac{RT}{nF} \ln (a_{H^+})^2 \quad (۷-۴۲)$$

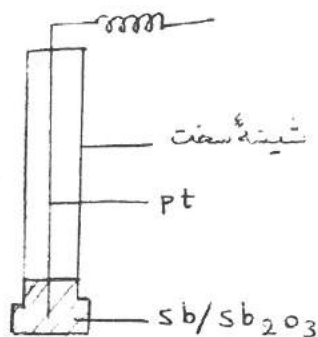
$$-\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{0.1} = cte \quad \text{داشتیم:}$$

$$= cte + 0.591 \lg a_{H^+} \quad (۷-۴۳)$$

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (۷-۲۴)$$

$$\therefore E_G = cte - 0.591 pH \quad (۷-۴۵)$$

۳-۷-۱۴ الکتود آنتیموانی: یک سازه آن منسک است از آنتیموان-اکسید آنتیموان



(شکل ۷-۸)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{آنتیویدهای واکنش گرها}}{\text{آنتیویدهای محصولات}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{sb_2o_3} (a_{H_2O})^4}{(a_{sb})^2 (a_{OH})^4}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{1}{(\alpha_{OH^-})^4}$$

(۷-۴۶)

$$E = E^{\circ} - 0.0591 \lg \alpha_{OH^-}$$

(۷-۴۷)

$$\alpha_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{\alpha_{H^+}}$$

$$E = E^{\circ} - 0.0591 \lg \frac{10^{-14}}{\alpha_{H^+}}$$

(۷-۴۸)

$$E = 0.1465 - 0.0591 \text{ pH}$$

(۷-۴۹)

۷-۱۷- پتانسیل الکتروود برگشت ناپذیر: تاکنون راجع به نقطه پتانسیل الکتروود برگشت پذیر صحبت نمودیم که نسبت به آنچه در عمل رخ می دهد متفاوت خواهد بود. در پیلها ما عملاً سیستم برگشت ناپذیر داریم.

۷-۱۸- پلاریزاسیون و ولتاژ اضافی. وقتیکه در عمل از پیل الکترو شیمیایی جریان می گیریم و پیل تحت شرایط غیر برگشتی هست معمولاً emf آن به زیر مقدار تعادلی خود کشیده می شود. هر چه بیشتر جریان کشیده شود انحراف از حالت تعادلی بیشتر خواهد بود. چون emf حاصل جمع جبری پتانسیل آندی و کاتدی است پس این دو پتانسیل هستند که از حالت تعادلی خود دور می شوند. این دو اثر بنام های پلاریزاسیون آندی و کاتدی نامیده می شود. پلاریزاسیون در لغت به معنی انحراف و خروج از حالت تعادلی پتانسیل الکتروود در درجه حرارت و فشار و ترکیب الکترولیت معین است.

پلاریزاسیون از چهار عامل که حاصل می شود:

(۱) پلاریزاسیون غلظتی

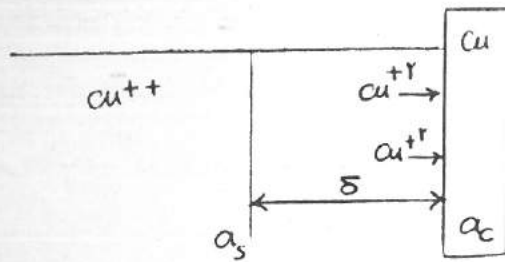
(۲) پتانسیل اضافی اکتیواسیون

(۳) پلاریزاسیون مقاومتی

(۴) حضور مواد پلاریزه کننده

(۱) پلاریزاسیون غلظتی: این انحراف از حالت برگشت پذیر بدلیل شیب غلظتی بوجود آمده

در پیل می شود. تغییر غلظت در حجم الکترولیت نسبت به سطح باعث آنست.



پرای کاند:

(۷-۵۰)

پلاریزاسیون غلطی
 $\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c}{a_s}$
 $a_s > a_c \therefore \eta_{conc} < 0$

علامت منفی است

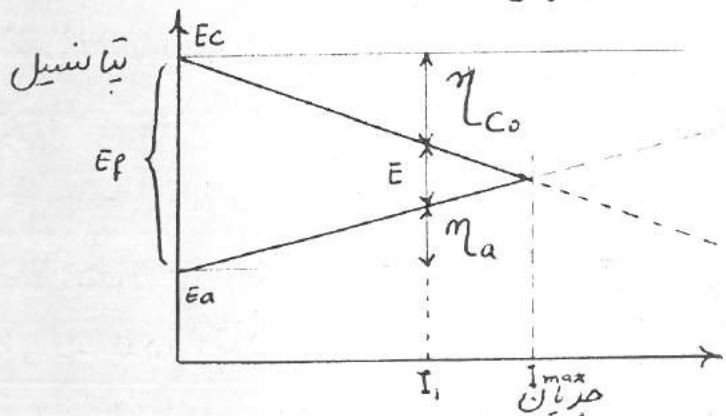
پرای آند:

(۷-۵۱)

$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_a}{a_s}$
 $a_a > a_s \therefore \eta_{conc} > 0$

مثبت است

یعنی اثر آن کاهش پتانسیل در کاند و افزایش در آند است.

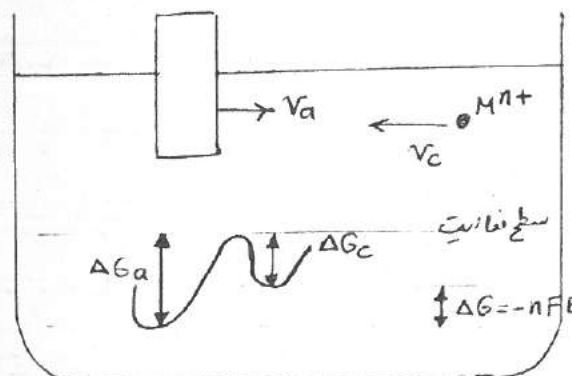


(شکل ۱۰-۷)

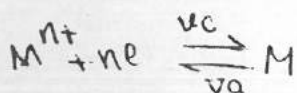
(۱۱) ولتاژ اضافی پلاریزاسیون:

و قندیکه نلزکاد درون محلولی از یونهای خویش قرار گیر فلزات یونیزد شده به سطوح

یونیزد و تقابل حاصل می شود.



(شکل ۱۱-۷)



v_c, v_a :

سرعت لایار اکسیداسیون

هریک از عملیات امیدوار اکسید شده بایستی با عبور از سری انرژی صورت گیرد و لذا مثلاً برای اینکه M به M^{n+} درآمده که محلول در $v_c = v_a$ شود بایستی ΔG_a تامین گردد و یا الفس با استفاده از روابط آرنیوس به نتیجه زیر رسیدیم.

$$\Delta G = -RT \ln \frac{k_c}{k_a} = -RT \ln K \quad (۷-۵۲)$$

ثابت تعادل K_c

که همان رابطه وانت هون واکنش است.

در پروسه غیر برعکس پذیر تعادل سینتیکی الکتروود بروش های کوناگون به هم می خورد مثلاً با اضافه و کم کردن عوامل پلاریزه کننده در سیستم و ... در حال امل مسأله ولتاژ اضافی پلاریزاسیون بدلیل همین سدانرژی است و پتانسیل اضافی اکتیواسیون بستگی به عوامل مختلف چون دانسیته، شدت جریان، درجه درات جنس الکتروود، مواد پلاریزه و دیلاریزه کننده دارد. (۷۴) پلاریزاسیون مقاومتی؛

این پلاریزاسیون بدو دلیل حاصل می شود: (۱) افت پتانسیل (پتانسیل اهدی) بین سدانکتروود مرجع و الکتروود کاتد.

(۲) مقاومت حاصل بتوسط محصول حاصله که باعث درشارژر یا سایر حل شدن یونها می شود

بخش ۲ خیلی مهم است چون با تشکیل یک لایه خیلی مقاوم اکسید روی سطح پتانسیل اندر نیروی زیادی را بخواهد تا آنرا جبران بنماییم.

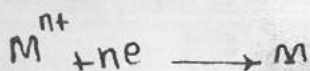
(۷۵) مواد پلاریزه و دیلاریزه کننده:

اینها می توانند با افزودن پتانسیل پلاریزاسیون را افزوده یا کم کند و بنابراین قادرند که کل شدت جریان را افزوده یا کم کنند. ناخالصیها خود در محلول الکترولیت می توانند همین نقش را ایفا کنند.

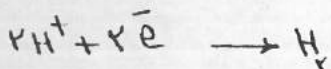
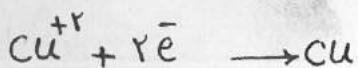
۱۹-۷- الکترولیز

الکترولیز یعنی فرآیندی که در آن واکنش های شیمیایی بتوسط دو الکتروود در الکترولیت بتوسط $e.m.f$ خارجی صورت می گیرد. بر مبنای طبق این تعریف الکترولیز عکس عمل الکتروشیمیایی است یعنی با انجام عمل و اعداد بر روی خارجی «محصولی حاصل می شود که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از مواد اولی است».

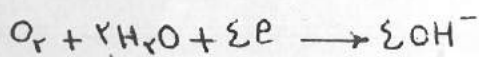
در اکزیکشن های مالتوری این الکترولیز کاربرد دارد و لذا واکنش های کاتدی و آندی مختلفی را می توانیم مورد مطالعه برای واکنش های کاتدی:



الف) رساز فلز



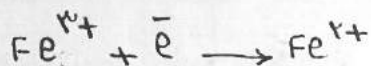
ب) تصاعد گاز



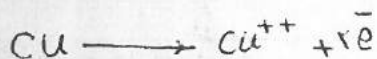
ج) جذب گاز



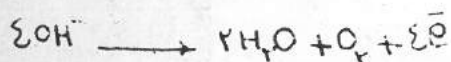
د) احیای یون بارده اکسیداسیون بالاتر به پایین تر



مثالهای واکنش آندی:



۱- حل فلز



۲- تصاعد گاز



۳- جذب گاز



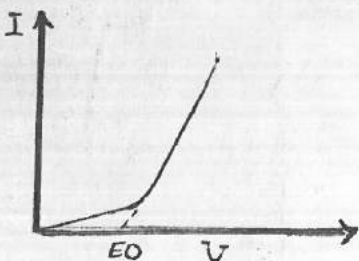
۴- اکسیداسیون یون بارده پایین تر

۷-۲. پتانسیل تجزیه (decomposition potential)

با ایجاد ولتاژ بین دو الکترود چرانی برقرار نمی شود تا به یک E_D که پتانسیل تجزیه

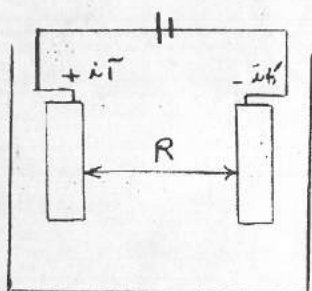
است برسیم. ولتاژ که در آن شدیدا جریان افزوده می شود را به E_D (پتانسیل تجزیه) می نامیم.

(شکل ۷-۱۲)



$$ED > [E_C + (-E_A)] + IR$$

(۷-۵۳)



(شکل ۷-۱۳)

R مقاومت الکترولیت بین دو قطب است.