

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به همسر

مرضیه

و فرزندانم

نیما و شادی



انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، شماره ۱۹۹

ترمودینامیک

اصول نظری ترمودینامیک تعادلی

و کاربرد آن در شیمی

تألیف

فریدون میلانی نژاد

دانشیار دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست نویسی پیش از انتشار توسط کتابخانه مرکزی و مرکز اسناد دانشگاه فردوسی مشهد

میلانی نژاد ، فریدون

ترمودینامیک : اصول نظری ترمودینامیک تعادلی و کاربرد آن در شیمی /تألیف فریدون

میلانی نژاد . - مشهد : دانشگاه فردوسی مشهد ، ۱۳۷۵ .

ده ، ۱۴۹ ص . : مصور ، جدول ، نمودار . - (انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد ؛ ۱۹۹) .

۱. تعادل ترمودینامیکی . الف . عنوان .

QC۳۱۸/ت۶

۵۳۶/۷

مشخصات

نام کتاب : ترمودینامیک شیمیایی

تألیف : دکتر فریدون میلانی نژاد

ناشر : انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ انتشار : پاییز ۱۳۷۵

تیراژ : ۲۰۰۰ نسخه - چاپ اول

امور فنی و چاپ : مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

قیمت : ۳۸۰۰ ریال

فهرست مطالب

دیباچه

فصل اول: اصول مقدماتی و پذیره‌ها

۱	
۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- ترکیب سیستمهای ترمودینامیکی
۳	۳-۱- انرژی داخلی
۵	۴-۱- تعادل ترمودینامیکی
۶	۵-۱- دیواره‌ها و محدودیتها
۷	۶-۱- قابل اندازه گیری بودن انرژی
۹	۷-۱- تعریف کمی گرما
۱۶	۹-۱- پارامترهای شدتی
۱۷	۱۰-۱- معادلات حالت
۱۸	۱۱-۱- تعادل گرمایی - مفهوم دما
۲۰	۱۲-۱- واحدهای دما
۲۱	۱۳-۱- تعادل مکانیکی
۲۲	۱۴-۱- تعادل نسبت به جریان ماده

۲۳ ۱-۱۵- معادله اولر

۲۴ ۱-۱۶- رابطه کیس-دوهم

۲۷ فصل دوم: ماشینهای ترمودینامیکی

۲۷ ۲-۱- فرایندهای ساکن وار

۲۸ ۲-۲- فرایند برگشت پذیر و برگشت ناپذیر

۲۸ ۲-۳- منبع کار برگشت پذیر و مخزنهای گرمایی

۲۹ ۲-۴- کار ماکزیمم

۳۰ ۲-۵- ماشینهای ترمودینامیکی

۳۳ ۲-۶- سردکننده ها و تلمبه های گرمایی

۳۴ ۲-۷- چرخه کارنو

۳۶ ۲-۸- قابل اندازه گیری بودن دما

۳۹ فصل سوم: پتانسیل‌های ترمودینامیکی

۳۹ ۳-۱- اصل انرژی مینیمم

۴۲ ۳-۲- تبدیلات لوژاندر

۴۳ ۳-۳- پتانسیل‌های ترمودینامیکی

۴۷ ۳-۴- گرمای ویژه و دیگر مشتقات

۴۸ ۳-۵- روابط ماکسول

۴۹ ۳-۶- یک نمودار برای به خاطر سپردن روابط ترمودینامیکی

۵۲ ۳-۷- بعضی از محاسبات ساده ترمودینامیکی

۵۸ ۳-۸- پذیره نرنست (قانون سوم ترمودینامیک)

۶۰ ۳-۹- محاسبه آنتروپی در حوالی صفر مطلق

۶۱ ۳-۱۰- تغییرات آنتروپی در تبدیلات بین فازی

۶۳ فصل چهارم: ترمودینامیک گازها

۶۳ ۴-۱- معادلات حالت

۷۱	۴-۲- محاسبه تغییرات انرژی برای گازها
۷۳	۴-۳- محاسبه تغییرات آنتالپی
۷۴	۴-۴- رابطه میان \bar{C}_p و \bar{C}_v
۷۷	۴-۵- انبساط آزاد (آزمایش ژول تامسون)
۸۲	۴-۶- محاسبه تغییرات آنتروپی
۸۳	۴-۷- انرژی کیس و فوکاسیته
۸۴	۴-۸- تغییرات فوکاسیته با فشار
۸۶	۴-۹- تغییرات انرژی کیس با دما
۸۶	۴-۱۰- تغییرات فوکاسیته با دما
۸۷	۴-۱۱- پتانسیل شیمیایی در مخلوط گازها
۸۹	۴-۱۲- انرژی کیس و آنتروپی اختلاط

فصل پنجم: واکنشها و تعادلهای شیمیایی

۹۹	۵-۱- معادلات شیمیایی
۹۹	۵-۲- گرمای واکنش
۱۰۰	۵-۳- بستگی گرمای واکنش به دما
۱۰۴	۵-۴- تغییر انرژی کیس و تغییرات آنتروپی در واکنشهای شیمیایی
۱۰۵	۵-۵- تعادل در واکنشهای شیمیایی
۱۰۶	۵-۶- اصل لوشاتلیه و براون
۱۱۱	۵-۷- بستگی ثابت تعادل به دما و فشار

ضمیمه ها

۱۲۳	ضمیمه ۱ مشتقات جزئی
۱۲۳	ضمیمه ۲ یک روش ساده برای محاسبات پیچیده ترمودینامیکی
۱۲۷	ضمیمه ۳ تبدیل جاکوبی
۱۳۰	ضمیمه ۴ مفهوم آماری ترمودینامیک
۱۳۱	

۱۳۸	جداول ضمیمه ها
۱۳۸	جدول ۱ مشتقات جزئی
۱۴۳	جدول ۲ گرمای ویژه گازها
۱۴۴	جدول ۳ انرژی پیوند
۱۴۵	فهرست الفبایی

دیباجه

در اواخر دهه ۱۹۵۰ هریت - ب - کالن استاد فیزیک دانشگاه پنسیلوانیا با الهام از یادداشت‌هایش از درس پروفیسور لازولو تیسا استاد انستیتو تکنولوژی ماساچوست کتابی را در زمینه ترمودینامیک تعادلی به رشته تحریر درآورد. هدف او از تدوین این کتاب این بود که نگرش تعمیمی ترمودینامیک که بر مبنای تجربه توسعه یافته بود را به نفع یک نگرش پذیره‌ای به کنار بگذارد. این کار در سایر علوم فیزیکی امری است متداول، به عنوان مثال صورت بندی مکانیک نیوتونی به صورت بندی لاگرانژی و هامیلتونی و قوانین کولمب و آمپر به معادلات ماکسول منجر شده‌اند. متأسفانه این نگرش با وجود روش استدلالی ساده و مستقیم و جامع آن به خاطر آن که برای استفاده فیزیکدانان تدوین شده بود، چندان مورد قبول شیمیست‌ها قرار نگرفت. البته لازم به ذکر است که در سالهای اخیر در کتابهای کلاسیک شیمی فیزیک در فصول مربوط به ترمودینامیک این نگرش به گونه‌ای محدود تحت عنوان موضوع خاص مورد توجه قرار گرفته است.

من در دهه ۱۹۷۰ با این نگرش آشنا شدم و به جرأت می‌توانم بگویم که ذهنیت و برداشت من از ترمودینامیک در نتیجه این آشنایی بکلی دگرگون گردید و از همان زمان مصمم شدم که این نگرش پذیره‌ای را با زبانی ساده و قابل درک به شیمیست‌ها معرفی کنم.

کتاب حاضر نتیجه تلاش من در این زمینه است . سه فصل اول این کتاب بر اساس هفت فصل اول کتاب

THERMODYNAMICS, an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamic, HERBERT B. CALLEN, Jhon Wiley & Sons, Inc. (1960)

تنظیم شده است . البته مسئولیت تغییرات ، چگونگی ارائه و تنظیم مطالب به عهده من است . دو فصل چهارم و پنجم که به کاربرد این اصول اختصاص دارد از یادداشتهای من در طول بیش از بیست سال تدریس ترمودینامیک چه به روش کلاسیک و چه روش پذیره ای ناشی می شود .

آشنایی با معادلات دیفرانسیل در سطح مقدماتی برای درک مطلب این کتاب ضروری است . انتقال لوژاندو که در معرفی توابع انرژی آزاد کیبس ، انرژی آزاد هلم و آنتالپی مورد استفاده قرار گرفته اند با یک مثال ساده در متن کتاب معرفی شده است . معادلات دیفرانسیل و تبدیل جاکوبی که در محاسبات پیچیده تر ترمودینامیک نقش مفیدی را بازی می کند در بخش ضمیمه ها مورد بررسی قرار گرفته اند . علاوه بر این ، بخش ضمیمه ها شامل یک دستورالعمل ساده برای انجام محاسبات پیچیده ترمودینامیکی است . یک برداشت ساده از مفهوم آماری انتروپی در ضمیمه ۴ داده شده است .

لویدون میلانی نژاد

مشهد ۱۳۷۵

فصل اول

اصول مقدماتی و پذیره‌ها^۱

۱-۱ - مقدمه

گرچه جزئیات تمام نظریه‌ها مشابه نیستند، مع ذلک همگی آنها دارای یک ویژگی مشترک هستند. همه آنها با یک یا چند پذیره مقدماتی شروع می‌شوند بطوری که قوانین و نظریه‌های حاصل از این پذیره‌ها مشاهدات تجربی را توجیه می‌نمایند و تا زمانی که نظریه بتواند با نتایج تجربی توافق داشته باشد ارزش و اعتبار خود را حفظ می‌نماید. علی‌رغم این تشابه بنیادی، زمینه‌ها و دیدگاه‌هایی که پذیره‌های علوم مختلف بر آنها استوار شده با هم تفاوت زیادی دارند. خصوصاً نظریه‌های مهم در شیمی خواص ماده را از دو دیدگاه متفاوت مورد بررسی قرار می‌دهند. در یکی که اصطلاحاً نگرش ماکروسکپی نامیده می‌شود، پدیده‌های مشاهده پذیر ماده به حالت ماکروسکپی، مبنای صورتبندی نظریه را تشکیل می‌دهد. در نگرشی دیگر که نگرش میکروسکپی نام دارد صورتبندی بر مبنای وجود اتمها و مولکولهای ناپیدا و خواص آنها استوار شده است.

ترمودینامیک که نماینده نگرش ماکروسکپی است، علمی است که با کاربرد ریاضی قوانینی که از تعداد بی شماری مشاهدات تجربی ناشی شده اند به مطالعه نقش گرما در فرآیندهای

ماده و انرژی می پردازد. قوانین ناشی از ترمودینامیک کاربردی وسیعتر از این بررسی دارد و به خاطر طبیعت گسترش پذیرش به علوم دیگر علم محدودی نیست. گرچه از بسیاری از علوم کمک گرفته و به بسیاری کمک کرده ولی وضعیت خاص خود را حفظ کرده است. این فصل را با مطالعه تعاریف و قراردادهای خاص و لازم برای توسعه نظریه آغاز می نمایم.

۱-۲- ترکیب سیستمهای ترمودینامیکی

ترمودینامیک علمی است که می تواند برای مطالعه خواص ماکروسکوپی بسیاری از سیستمها با خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی و مغناطیسی پیچیده به کار رود. چون در این کتاب خواص گرمایی بیشتر مورد توجه خواهد بود، لذا خواص مکانیکی ساده و ایده آلی را برای سیستم در نظر گرفته و اساس ترمودینامیک را برای این سیستمهای ساده پی ریزی می کنیم (سیستم جزئی از جهان فیزیکی مورد بررسی است). پس از بسط نظریه، بررسی سیستمهایی با خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی و مغناطیسی پیچیده با توجه به نظریه هایی که این خواص را مورد بررسی قرار می دهند نسبتاً ساده خواهد بود. نکته ای که باید بدان توجه داشته باشیم این است که شرط انتخاب سیستمهای ساده محدودیتی را برای نظریه ترمودینامیک به وجود نمی آورد و فقط به خاطر سادگی در تشریح به کار رفته است. منظور از سیستمهای ساده آنهایی هستند که یکنواخت بوده و از نقطه نظر شیمیایی غیرفعال اند و میدانهای الکتریکی و مغناطیسی بر روی آنها اثر ندارند. این سیستمهای ساده توسط تعدادی پارامتر مشخص می شوند که در زیر آنها را مورد توجه قرار می دهیم.

حجم یکی از پارامترهایی است که این سیستم ساده را مشخص می کند. علاوه بر این، این سیستم ساده دارای یک ترکیب شیمیایی است که باید با پارامترهای مناسب توصیف شود. تعداد مولکولهای هر یک از اجزاء خالص سیستم را می توان برای توصیف ترکیب شیمیایی به کار برد و یا می توان از تعداد مولها که از تقسیم تعداد واقعی هر نوع مولکول بر عدد آگادرو به دست می آید استفاده کرد. عدد مولی n_k برای هر جزء k را نیز می توان از تقسیم جرم آن جزء بر جرم مولی آن جزء به دست آورد. جرم مولی برابر با جرم $10^{23} \times 6.023 \times 10^{23}$ مولکول است. در توصیف سیستم ترمودینامیکی بر حسب عدد مولی اجزاء تشکیل دهنده، بطور ضمنی قبول می کنیم که اجزاء خالص شیمیایی پایدار و غیر قابل تقسیم اند. البته بعداً واکنشهایی را مورد بررسی

قرار خواهیم داد که در آنها ذرات مولکولی تغییر پیدا می کنند، اما حتی در این واکنشها موجودیت تقسیم ناپذیری ذرات اتمی حفظ می شود. واضح است که این روش برای توصیف سیستم داخلی یک ستاره داغ که در آن نوترونها، پروتونها و الکترونها اجزاء اصلی شرکت کننده در تشکیل یونها هستند، کافی نیست. در چنین موارد n_k متناسب با تعداد الکترونها، پروتونها و نوترونها خواهد بود. به هر حال در این بحث از احتمال تجزیه مولکولی و اتمی صرف نظر کرده و ترکیب شیمیایی را با اعداد مولی اجزاء شیمیایی نمایش می دهیم.

پارامترهای V, n_1, n_2, \dots, n_r دارای یک خاصیت مشترک و مهم هستند. فرض کنید که یک سیستم مرکب از دو سیستم کاملاً مشابه تشکیل شده باشد. در این صورت حجم سیستم مرکب دقیقاً دو برابر حجم هریک از سیستمها و هریک از اعداد مولی سیستم مرکب دقیقاً دو برابر هریک از این اجزاء در یکی از سیستمهاست. پارامترهایی که مقدار آنها در سیستم مرکب با جمع مقادیر آنها در سیستمهای جزها برابر باشند، پارامترهای جمعی^۱ نامیده می شوند و این پارامترها نقش بسیار مهمی را در نظریه ترمودینامیک بازی می کنند.

در مباحث بعدی نسبتهای مختلفی از پارامترهای جمعی مورد استفاده واقع خواهند شد.

اگر سیستمی از r جزء شیمیایی تشکیل شده باشد، r نسبت $\frac{n_k}{\sum_j n_j (j = 1, \dots, r)}$ موسوم به جزءهای مولی وجود دارند و جمع r جزء مولی برابر واحد است.

۱-۳- انرژی داخلی

ظهور اصل بقاء انرژی یکی از مهمترین رویدادها در تاریخ علم فیزیک بشمار می رود. شکل امروزی اصل بقاء در یک لحظه پُر شکوه تاریخی کشف نشده بلکه، در مدت سه قرن به آهستگی و دشواری پیشرفت کرده است. اوگین اصل بقاء در سال ۱۶۹۳ تشخیص داده شد و این شکل اولیه فقط به مجموع انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل یک سیستم ساده مکانیکی برای یک جرم نقطه ای در میدان ثقل زمین محدود می شد. در طول زمان با کشف یک نوع جدید انرژی به نظر می رسید که اصل بقاء انرژی با شکست مواجه شده است، اما در هر مورد با اضافه کردن یک جمله مکانیکی (یک نوع جدید انرژی) اصل بقاء دوباره احیا می شد. به عنوان مثال، برای

مطالعه سیستمهای باردار افزون انرژی بر همکنش^۱ و یا انرژی میدان الکترو مغناطیسی به اصل بقاء ضروری بود .

در سال ۱۹۰۵ انیشتن به کمک جمله هایی نظیر انرژی نسبتی جرم مسکون^۲، اصل بقاء را به نظریه نسبت گسترش داد . در سال ۱۹۳۰ فرمی فقط به خاطر حفظ اصل بقاء در واکنشهای هسته ای وجود یک ذره جدید به نام نوترینو را پیش بینی کرد . امروزه پژوهشگران با مطالعه بر همکنش بین ذرات داخل هسته سعی می کنند تا اصل بقاء را در سطح جزء هسته ای^۳ فرمولبندی کنند . علی رغم بسیاری از مسائل حل نشده، اصل بقاء به عنوان یکی از اساسیترین و عمومیترین اصول فیزیک مورد قبول قرار گرفته است .

در بررسی یک سیستم ماکروسکپی که مجموعه ای است از مقدار بسیار زیادی الکترون و هسته با نیروهای بر همکنش بسیار پیچیده ولی مشخص و با در نظر گرفتن این که اصل بقاء انرژی در مورد آنها صادق است به این نتیجه می رسیم که سیستمهای ماکروسکپی دارای انرژیهای مشخصی هستند که از اصل بقاء پیروی می کنند .

استدلال بالا در مورد وجود یک تابع انرژی ترمودینامیکی با روش ترمودینامیکی تاریخی کاملاً تفاوت دارد، چون ترمودینامیک قبل از پذیرفته شدن نظریه های اتمی بسیار پیشرفت کرده بود، و وجود یک تابع انرژی به ناچار با روشهای ماکروسکپی تشریح می شد . قدم مهم در این راه توسط کنت رامفورد در سال ۱۷۹۸ با توجه به گرمای حاصل از سوراخ کردن توپهای برنجی برداشته شد . دیوی، کارنو مایر و ژول بین سالهای ۱۸۵۰-۱۸۴۰ کوششهای اولیه رامفورد را در این مورد به نتیجه رسانیدند .

فقط اختلاف انرژی و نه مقدار مطلق آن چه در سطح میکروسکپی و چه در سطح ماکروسکپی دارای معنی فیزیکی است . معمولاً حالتی از سیستم را که در آن انرژی بطور اختیاری برابر صفر انتخاب شده، حالت مبدأ نامیده شده و انرژی سیستم در هر حالت دیگر نسبت به حالت مبدأ، انرژی داخلی ترمودینامیکی سیستم نامیده می شود، که با علامت E و یا U نشان داده می شود . نظیر حجم اعداد مولی، انرژی نیز یک پارامتر جمعی است .

1- Interaction

2- Rest-mass energy

3- Sub-nuclure

۱-۲- تعادل ترمودینامیکی

محدود کردن موقتی نظریه به سیستمهای ساده صرفاً برای سادگی در فرمولبندی نظریه است. اما محدودیتی بسیار اساسیتر در ترمودینامیک وجود دارد و آن انحصار نظریه به بعضی از حالت‌های ساده سیستم است که ترمودینامیک به آنها اعمال می‌شود. این حالتها به حالت‌های تعادل موسومند. بررسی حالت‌های مختلف سیستم نشان می‌دهد که بعضی از حالتها نسبتاً ساده و بعضی دیگر نسبتاً پیچیده‌اند. به عنوان مثال حالت یک مایع ساکن ساده تر از حالت آن مایع در یک جریان ملایم است. همین طور حالت یک مایع در یک جریان ملایم ساده تر از حالت آن در جریان متلاطم است. تجربه نشان می‌دهد که سیستمهای متلاطم بالاخره رو به آرامش می‌روند و غیریکنواختی در اثر جریان دیفیوژن از بین می‌رود. طبیعی است که یک قانون فیزیکی ابتدا خواص ساده‌ترین حالت‌های سیستم را مورد بررسی قرار دهد. به همین دلیل در این جا خواص سیستمها را فقط در حالت تعادل مورد بررسی قرار می‌دهیم. لازم به تذکر است که نظریه محدود و نسبتاً پیچیده‌ای به نام ترمودینامیک نابازگشتی برای بررسی حالت‌های غیرتعادلی وجود دارد که موضوع آن از بحث ما خارج است.

بحث بالا در مورد حالت تعادل یک بحث کیفی است. به همین جهت لازم است که حالت تعادل را به گونه‌ای بیان کنیم تا راه را برای پیشرفتهای بعدی نظریه آماده سازیم. حداقل تعداد متغیرها در توصیف یک سیستم می‌تواند به عنوان یک محک در توصیف حالت تعادل مورد استفاده قرار گیرد. لذا پذیره زیر که با توجه به مشاهدات تجربی و سادگی شکل آن پیشنهاد شده است و در مرحله نهایی با موفقیت نظریه حاصل مورد تأیید قرار خواهد گرفت، موجه به نظر می‌رسد.

پذیره I: حالت تعادلی هر سیستم ماکروسکوپی ساده، کاملاً توسط پارامترهای

انرژی داخلی U ، حجم V و اعداد مولی n_1, n_2, \dots, n_r مشخص می‌شود

وقتی که سیستمهای کلستر با خواص مکانیکی، الکتریکی و مغناطیسی پیچیده تر بررسی می‌کنیم، تعداد پارامترهای لازم برای توصیف تعادل بیشتر می‌شود (پارامترهایی نظیر گشتاور دو قطبی الکتریکی و غیره وارد می‌شوند). این متغیرهای جدید در فرمولبندی ترمودینامیک نقشی مشابه حجم خواهند داشت.

یکی از مسائل مهم، تعیین حالت تعادل در سیستم مورد بررسی است. ساکن بودن

سیستم می تواند گواهی بر تعادل سیستم باشد، اما سکون شرط کافی نیست. چون فرض بر این است که حالت تعادل سیستم کاملاً توسط پارامترهای جمعی $U, V, n_1, n_2, \dots, n_r$ توصیف پذیر است، بلافاصله می توان نتیجه گرفت که خواص سیستم باید مستقل از تاریخ گذشته آن باشد. البته استفاده از این دستور عمل برای تشخیص حالت تعادل مشکل است، اما در بعضی از موارد مستقل بودن حالت سیستم از تاریخ گذشته اش کاملاً مشخص نیست. مثلاً دو فلز تجارتي کاملاً یکسان از نقطه نظر شیمیایی ممکن است دارای خواص فیزیکی کاملاً متفاوتی باشند که بستگی به روشهای حرارتی به کار رفته در تهیه فلز، نظیر سرد کردن سریع و یا سرد کردن آهسته آن دارد. واضح است که این سیستمها در حال تعادل نیستند.

اگر سیستمی در حالت تعادل نباشد و با فرمولبندی ترمودینامیک در حالت تعادل مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد، در این صورت در فرمولبندی ناسازگاری به وجود خواهد آمد و نتایج پیش بینی شده با مشاهدات تجربی متفاوت خواهند داشت. این اختلاف می تواند به عنوان یک دلیل ثانوی برای آشکارسازی حلالتهای غیرتعادلی به کار رود. در مواردی که تناقض پیش بینی نشده ای در فرمولبندی ترمودینامیک رخ می دهد، نظریه کوانتومی آماری دلایل معتبری برای شکست در رسیدن به حالت تعادل ارائه می دهد. این تناقض در بسیاری از موارد در کمک به کشفیات علمی بسیار با ارزش اند یکی از این موارد منجر به کشف هیدروژن پارا و ارتو^۱ و درک تبدیل این دو به یکدیگر شد.

در واقع فقط تعداد بسیار معدودی از سیستمها در حالت تعادل مطلق و واقعی هستند ولی بسیاری از آنها در حالت تعادل شبه پایدار^۲ می باشند. در بررسی این گونه سیستمها فرض می کنیم که آنها در حالت تعادل هستند.

۱-۵- دیواره ها و محدودیتها

در توصیف سیستمهای ترمودینامیکی لازم است نوع دیواره هایی که سیستم را از محیط اطراف جدا می کنند مشخص شوند. به وسیله دستکاری این دیواره هاست که خواص جمعی

۱- اگر دو هسته در مولکول هیدروژن دارای تکرانه های زاویه ای موازی باشند مولکول را هیدروژن ارتو و اگر مخالف هم باشند آن را هیدروژن پارا می نامند. نسبت هیدروژن پارا به ارتو در حالت تعادل دارای مقدار مشخصی است. شکست معادلات ترمودینامیکی در توصیف مولکول هیدروژن منجر به کشف هیدروژن ارتو و پارا شد.

این سیستم تغییر کرده و فرآیندهای ترمودینامیکی رخ می دهند . فرآیندهایی که در نتیجه تغییر دیواره ها به وجود می آیند، معمولاً به توزیع بعضی از کمیتها بین سیستمهای مختلف و یا قسمتهای مختلف سیستم منجر می شود . این دیواره ها را می توان با توجه به خواص آنها طبقه بندی کرد . به عنوان مثال دو سیستم را که در داخل یک استوانه محکم و بسته قرار دارد و توسط یک پیستون داخلی از هم جدا شده اند در نظر بگیرید . اگر پیستون ثابت باشد، دیواره از توزیع حجم بین دو سیستم جلوگیری می کند . اما اگر پیستون آزاد باشد محدودیتی برای توزیع حجم وجود ندارد و می توان گفت : که پیستون ثابت دیواره ای ممنوع و پیستون متحرک دیواره ای آزاد برای توزیع حجم به وجود آورده است . بطور کلی دیواره ای که نسبت به یک پارامتر جمعی محدودیتی به وجود آورد و آن پارامتر را مجبور کند که دارای مقدار مشخص و معینی باشد، ناتروا و دیواره ای که اجازه می دهد تا یک پارامتر به آزادی تغییر کند ترا نامیده می شود . دیواره ای که نسبت به یک جزء شیمیایی مشخص نفوذ ناپذیر باشد نسبت به عدد مولی مربوطه ناتروا و غشاء نفوذ پذیر نسبت به عدد مولی تراوا است . دیواره سوراخ دار نسبت به تمام اعداد مولی تراوا است . وجود دیواره های تراوا نسبت به انرژی بحث مهم دیگری یعنی قابل اندازه گیری بودن انرژی را مطرح می سازد که اکنون بدان توجه می کنیم .

۱-۶- قابل اندازه گیری بودن انرژی

در بخش ۱-۳ وجود یک تابع انرژی ماکروسکوپی که از اصل بقا پیروی می کند مورد توجه قرار گرفت ، برای این که این تابع انرژی دارای معنی و مفهوم عملی باشد باید نشان دهیم که آن را می توان بطور ماکروسکوپی کنترل و اندازه گیری کرد . در زیر نشان خواهیم داد که یک روش عملی برای اندازه گیری انرژی وجود دارد، البته این کار به تعریف کمی گرما نیز منجر می شود . یکی از عوامل اساسی در اندازه گیری انرژی وجود دیواره هایی است که اجازه نمی دهند تا انرژی به صورت گرما انتقال یابد . این جا بطور خلاصه تجربه ساده ای را که وجود چنین دیواره هایی را تأیید می کند مورد بررسی قرار می دهیم .

سیستمی از آب و یخ در یک ظرف فلزی با دیواره ای نازک را در نظر بگیرید . یخ را می توان با به هم زدن شدید سیستم ذوب کرد . به هم زدن باعث می شود که انرژی مکانیکی به سیستم منتقل گردد و لذا می توانیم نتیجه بگیریم که ذوب شدن یخ و افزایش انرژی سیستم به هم مربوط هستند . حال اگر سیستم را در محل گرمی قرار دهیم مشاهده می کنیم که یخ خود به خود ذوب

می شود، بنابراین موجه به نظر می رسد که قبول کنیم انرژی به صورت گرما به سیستم منتقل شده است. حال اگر دیواره های اطراف سیستم را از ورقه نازک فلزی به شیشه کلفت و از آن به دیواره «دوآر» [دو دیواره شیشه ای نقره اندود که توسط یک فضای تخلیه شده از هوا از یکدیگر فاصله دارد] تا تخت دهم مشاهده می کنیم که سرعت ذوب شدن بخار و تصاعدی کاهش می یابد.

از این اشتباه یک خط از میان علامت d عبور داده ایم. از نقطه نظر ریاضی کمیت های dQ و dW دیفرانسیل غیر کامل نامیده می شوند. یکی از انواع کار، کار تغییر حجم است که توسط معادله

$$dW = -P_{ex} dV \quad (2-1)$$

تعریف می شود که در آن P_{ex} فشاری است که فرآیند بر علیه آن انجام می شود. یکی از نکات مهم در معادله ۲-۱ علامت معادله است. طبق قرارداد اگر انرژی سیستم افزایش پیدا کند، کار انجام شده بر روی سیستم مثبت است و چون انجام کار بر روی سیستم باعث افزایش انرژی سیستم و کاهش حجم آن می شود، از این رو علامت در معادله ۲-۱ منفی است.

نظر به این که تغییرات انرژی فقط به حالت های اولیه و انتهای بستگی دارد، یعنی مستقل از مسیر است، تغییرات انرژی در یک فرآیند ساکن وار^۱ که در آن فشار خارجی هر لحظه با فشار داخلی برابر است با تغییرات انرژی در یک فرآیند غیر ساکن وار برابر خواهد بود. یعنی

$$dU = dQ - P_{ex} dV = dQ - PdV \quad (3-1)$$

با در دست داشتن رابطه $dU = dQ + dW_M$ می توانیم یک رابطه کمی برای جریان گرما به دست آوریم. در یک فرآیند ساکن وار بسیار کوچک، گرما (جریان گرما) در اعداد مولی ثابت توسط رابطه زیر تعریف می شود:

$$dQ = dU - dW_M \quad \text{در اعداد مولی ثابت} \quad (4-1 \text{ الف})$$

و یا

$$dQ = dU + PdV \quad \text{در اعداد مولی ثابت} \quad (4-1 \text{ ب})$$

توجه کنید که در تعریف بالا اصطلاح «گرما و جریان گرما» به جای هم به کار برده شده اند، گرما نیز نظیر کار یک نوع انتقال انرژی است و وقتی انرژی چه به صورت کار و چه به صورت

داخل استخر معادل انرژی کل آب، منتقل شده توسط باران معادل جریان گرما و آب انتقال یافته توسط جویبارها معادل کار است. اوکین نکته ای که باید بدان توجه داشته باشیم این است که با هیچ آزمایشی نمی توانیم آب وارد شده به استخر از طریق جویبار را از آب وارد شده توسط باران متمایز کنیم. برای اندازه گیری مقدار آب داخل استخر می توانیم دو کنتور، یکی در جویبار ورودی و دیگری در جویبار خروجی نصب کرده و مقدار آب وارد شده و یا خارج شده از استخر را اندازه بگیریم. اما، روش مستقیمی برای اندازه گیری مقدار آب وارد شده به استخر از طریق باران و یا مقدار خارج شده از طریق تبخیر وجود ندارد. البته می توان یک برزنت نفوذناپذیر (یک دیواره آدیاباتیک) بر روی استخر انداخته و با قرار دادن یک میله عمودی در داخل استخر، بستن یکی از جویبارها و سپس دیگری، سطح آب داخل استخر را به دلخواه تغییر داد و به کمک کنتورها میله عمودی را درجه بندی کرده و مقدار کل آب (U) را بطور آدیاباتیک اندازه گرفت. حال برزنت را برداشته و اجازه می دهیم آب هم از طریق جویبارها و هم از طریق باران به استخر وارد و خارج شود. اگر بخواهیم مقدار آبی را که از طریق باران وارد شده اندازه بگیریم، ابتدا اختلاف مقدار آب در استخر را توسط میله عمودی تعیین کرده و سپس آب وارد شده از طریق جویبارها را به کمک کنتورها اندازه می گیریم. اختلاف این دو معادل مقدار آب باران وارد شده به استخر است.

طبق نظریه مکانیک کلاسیک، کار برابر حاصلضرب نیرو در مقدار جابه جایی است. در سیستم SI واحد آن N-m یا ژول است. در سیستم C.G.S واحد آن دین سانتی متر یا ارگ است. چون N-m را می توان به صورت $(N \cdot m^{-2})(m^3)$ نیز نوشت (همین طور dy-cm را به صورت $cm^3 (dy - cm^{-2})$ نوشت، لذا کار را می توان برحسب فشار - حجم نیز بیان کرد. به عبارت دیگر تغییر حجم یک لیتر در مقابل فشار یک اتمسفر تولید کار می کند. با توجه به این که

$$1 \text{ atm} \equiv 1.0132 \times 10^6 \text{ dy} - \text{cm}^{-2}$$

$$\equiv 1.0132 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} (\text{Psacal}) \equiv 1.0132 \text{ bar}$$

$$1 \text{ lit-atm} \equiv (1.0132 \times 10^6 \text{ dy} - \text{cm}^{-2}) (10^3 \text{ cm}^3) = 1.0132 \times 10^9 \text{ erg}$$

$$\equiv (1.0132 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}) (10^{-3} \text{ m}^3) = 1.0132 \times 10^2 \text{ J}$$

$$\equiv 24.22 \text{ cal}$$

است. چون گرما و کار در واقع شکلهای مختلفی از انرژی هستند لذا برحسب واحدها انرژی

بیان می‌شوند. در سیستم C.G.S. واحد انرژی و از این رو واحد کار و گرما ارگ است. در سیستم SI واحد انرژی ژول و با 10^7 ارگ است. یکی از واحدهای عملی انرژی کالری است که معادل $4/1858$ ژول است و از نقطه نظر تاریخی برای اندازه‌گیری گرما به کار می‌رفته است و هنوز هم برای استفاده از واحد کالری برای گرما و واحد ژول برای کار تعصبی وجود دارد. رابطه بین واحدهای مختلف انرژی در جدول ۱-۱ داده شده است.

جدول ۱-۱- واحدهای انرژی و ضرایب تبدیل آنها

لیتر-اتمفر	کالری	ژول	ارگ	
$9/869 \times 10^{-11}$	$2/389 \times 10^{-8}$	10^{-7}	۱	= ۱ ارگ
$101/3$	$0/2389$	۱	10^7	= ۱ ژول
$24/21$	۱	$4/186$	$4/186 \times 10^7$	= ۱ کالری
۱	$0/4131$	$101/3$	$1/013 \times 10^9$	= ۱ لیتر-اتمفر

۸-۱- مسأله اساسی ترمودینامیک

برای تعاریف و بخشهای بخشهای قبل اکنون می‌توانیم مسأله اساسی ترمودینامیک را فرمولبندی کنیم. تشریح مسأله منجر به ارائه پذیره‌هایی می‌گردد که باعث حل مسأله می‌شوند. برای این منظور دو سیستم ساده که در داخل یک استوانه قرار گرفته و توسط یک پیستون داخلی از هم جدا شده‌اند را در نظر بگیرید. فرض کنید که پیستون ثابت و استوانه و پیستون آدیاباتیک و نسبت به جریان ماده ناترو باشند. چون پیستون ثابت است هریک از سیستمها یک سیستم بسته است (با توجه به فرض آدیاباتیک بودن و ناترو بودن). حال اگر پیستون را آزاد کنیم موقعیت جدیدی پیدا خواهد کرد. اگر قشر آدیاباتیک را از روی پیستون برداریم، گرما بین دو سیستم جریان یافته و در نتیجه توزیع جدیدی از انرژی بین دو سیستم به وجود می‌آید. به وجود آوردن سوراخ در پیستون باعث توزیع ماده و در نتیجه توزیع جدید از انرژی بین دو سیستم خواهد شد. به عبارت دیگر برطرف کردن هریک از محدودیتها در هر مورد باعث یک تبدیل خود به خود می‌شود و سیستم را به حالت تعادلی جدیدی می‌رساند که با پارامترهای جدید $U^{(2)}$ ، $V^{(2)}$ و $n_1^{(2)} \dots n_r^{(2)}$ مشخص می‌شود. مسأله اساسی ترمودینامیک محاسبه مقادیر تعادلی

این پارامترهاست .

قبل از ارائه پذیره ها، بدون اشاره به مثالهایی نظیر استوانه و پیستون بهتر است که مسأله را بطور جامعتر بیان کنیم . دو سیستم ساده و یا بیشتر که تشکیل یک سیستم مرکب می دهند را در نظر بگیرید . این سیستم مرکب اگر با دیواره های ناتروا نسبت به انرژی کل، حجم کل و اعداد مولی کل احاطه شده باشد یک سیستم بسته خواهد بود . البته لزومی ندارد که هریک از سیستمهای سازنده سیستم مرکب نیز بسته باشند . محدودیت برای جریان انرژی، حجم و یا ماده بین سیستمهای جزء محدودیت داخلی نامیده می شود . اگر این سیستم مرکب با توجه به تعدادی از این محدودیتهای داخلی در حالت تعادل باشد و سپس بعضی از این محدودیتهای برطرف شوند، سیستم به حالت تعادلی جدیدی می رسد . مسأله اساسی در ترمودینامیک تعیین حالت تعادلی جدید این سیستم مرکب پس از برطرف کردن یک و یا چند محدودیت داخلی است .

پذیره های آنتروپیی ماکزیمم

روشهای مکانیک آماری کوانتومی با روشهای استدلالی کلاسیک در حل مسأله اساسی با یکدیگر معادلند در این جا ما به جای استفاده از روشهای مکانیک آماری کوانتومی و روشهای استدلالی کلاسیک، پذیره هایی را مورد قبول قرار می دهیم که موجه بودن آنها به نتایج حاصل از آنها بستگی دارد . مع ذلک قبول این پذیره ها بدون علت نیست، چه با توجه به بسیاری از تجربیات انتظار می رود که در حالت تعادل، پارامترهای جمعی مقادیری را انتخاب نمایند تا تابعی ماکزیمم (یا مینیمم) شود . انتخاب علامت برای تابع یک مسأله قراردادی است و اثر بر روی نظریه حاصل ندارد .

پذیره II: تمام حالت های تعادلی یک سیستم مرکب توسط تابعی از پارامترهای

جمعی مشخص می شود که آنتروپیی نام دارد و دارای خواص زیر است:

مقادیر پذیرفته شده توسط پارامترهای جمعی در هریک از حالت های

تعادلی آنها می هستند که در آن حالت آنتروپیی را ماکزیمم می کنند .

باید تأکید کرد در این پذیره آنتروپیی فقط برای حالت های تعادلی در نظر گرفته شده و این پذیره به هیچ وجه اشاره ای به حالت های غیر تعادلی نمی کند .

اگر آنتروپی سیستم به صورت تابعی از پارامترهای جمعی معلوم باشد، مسأله اساسی ترمودینامیک را می توان بطور کامل به اتکاء اصل ماکزیمم بودن آنتروپی حل کرد. رابطه میان آنتروپی و پارامترهای جمعی رابطه بنیادی^۱ نامیده می شود و تمام اطلاعات ترمودینامیکی سیستم در این رابطه بنیادی نهفته است، به عبارت دیگر اگر این رابطه بنیادی برای یک سیستم معلوم باشد، تمام اطلاعات ترمودینامیکی سیستم را می توان از روی آن تعیین کرد.

پذیره III

(الف) آنتروپی یک سیستم مرکب برابر با مجموع آنتروپیهای اجزاء تشکیل دهنده سیستم است.

(ب) آنتروپی تابعی است پیوسته، مشتق پذیر و بطور یکنواخت با افزایش انرژی افزایش می یابد.

از این پذیره بلافاصله چند نتیجه ریاضی گرفته می شود. خاصیت جمعی می گوید که آنتروپی سیستم مرکب S برابر با مجموع آنتروپیهای "S^α" زیرسیستمهای تشکیل دهنده سیستم مرکب است.

$$S = \sum S^{\alpha} \quad (5-1)$$

چون آنتروپی هریک از زیرسیستمها فقط تابع پارامترهای جمعی آن زیرسیستم است

$$S^{\alpha} = S^{\alpha}(U^{\alpha}, V^{\alpha}, n_1^{\alpha}, \dots, n_r^{\alpha}) \quad (6-1)$$

لذا خاصیت جمع پذیری ایجاب می کند آنتروپی یک سیستم یک تابع یکنواخت درجه اول از پارامترهای جمعی باشد. یعنی اگر تمام پارامترهای جمعی در یک عدد ثابت ضرب شوند، آنتروپی در آن عدد ضرب خواهد شد.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda S(U, V, n_1, \dots, n_r) \quad (7-1)$$

خاصیت یکنواختی آنتروپی دلالت بر این دارد که مشتق جزئی $(\frac{\partial S}{\partial U})_{V, n_1, \dots, n_r}$ یک کمیت مثبت است.

$$(\frac{\partial S}{\partial U})_{V, n_1, \dots, n_r} > 0 \quad (8-1)$$

بعدها خواهیم دید که عکس این مشتق جزئی به عنوان تعریف دما به کار می رود. بنابراین طبق

این پذیره دما مثبت است .

پیوسته بودن، مشتق پذیر بودن، و یکنواخت بودن تابع انرژی اجازه می دهد که تابع را نسبت به انرژی وارونه کرد و گفت که انرژی تابعی است تک مقداری، پیوسته و مشتق پذیر از S, V, n_1, \dots, n_r . به عبارت دیگر تابع

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_r) \quad (9-1)$$

را می توان برای U حل کرد .

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (10-1)$$

معادلات ۹-۱ و ۱۰-۱ شکل های مختلف رابطه بنیادی هستند و هر یک از آنها حاوی تمام اطلاعات ترمودینامیکی درباره سیستم می باشند . خاصیت جمعی آنتروپی این اجازه را می دهد که خواص سیستم با خواص یک سیستم یک مولی سنجیده شود .

$$S(U, V, n_1, \dots, n_r) = n \bar{S}(U, V, x_1, \dots, x_r) \quad (11-1)$$

که در آن $x_i = \frac{n_i}{n}$ است . در مورد یک سیستم تک جزئی

$$S(U, V, n) = n \bar{S}(U, V, 1) \quad (12-1)$$

که در آن علامت (-) نشان دهنده مقدار پارامتر به ازاء یک مول است .

پذیره IV : آنتروپی هر سیستم در حالت $(\frac{\partial U}{\partial S})_{V, n_1, \dots, n_r} = 0$ (یعنی در دمای

صفر) برابر صفر است .

این پذیره که به قانون سوم ترمودینامیک نیز موسوم است، از نقطه نظر تاریخی آخرین پذیره ای بود که در ترمودینامیک ارائه شد . برای درک این پذیره باید اطلاعاتی در مورد مکانیک آماری کوانتومی داشت، ولی نظر به این که فرمول بندی ترمودینامیک بستگی چندانی به این پذیره ندارد، بحث درباره آن را به بخش ۳-۸ موکول می کنیم .

روش های دیگری برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی در حالت تعادل وجود دارند . اگرچه این روش ها با روش آنتروپی ماکزیمم معادلند، اما در بسیاری موارد استفاده از آنها ساده تر است . تحت بعضی از شرایط می توان به جای ماکزیمم کردن تابع $S = S(U, V, n_1, \dots, n_r)$ تابع $U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$ را مینیمم کرد . در فصل های بعد چندین تابع جدید معرفی خواهیم

کرد که مینیمم کردن آنها معادل ماکزیمم کردن آنتروپی است .

۱-۹- پارامترهای شدتی

چون تغییرات یک سیستم به تغییر پارامترهای جمعی مربوط می شود، لذا شکل دیفرانسیلی معادله بنیادی نیز اهمیت ویژه ای دارد، اگر معادله بنیادی را به شکل $U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$ بنویسیم . مشتق اول این معادله به صورت :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, \dots, n_r} dV + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{S, V, n_{j \neq k}} dn_k \quad (۱۳-۱)$$

نوشته می شود . در بخشهای بعد مکرراً از این مشتقات جزئی استفاده خواهیم کرد، لذا بهتر است که نمادهای خاصی را برای آنها انتخاب کنیم . این مشتقات جزئی به پارامترهای شدتی موسوم و توسط نمادهای زیر نشان داده می شوند .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_r} \equiv T \quad \text{دما} \quad (۱۴-۱)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, \dots, n_r} \equiv -P \quad \text{فشار} \quad (۱۵-۱)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{S, V, n_{j \neq k}} \equiv \mu_k \quad \text{پتانسیل الکترو شیمیایی جزء } k \quad (۱۶-۱)$$

با وجود این نمادها معادله ۱-۱۲ به صورت زیر نوشته می شود

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^r \mu_k dn_k \quad (۱۷-۱ \text{ الف})$$

و یا

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^r \mu_k dn_k \quad (۱۷-۱ \text{ ب})$$

در بخشهای بعدی نشان خواهیم داد که این تعریف کمی دما با تعریف قبلی دما که برپایه سرد و گرم استوار شد است سازگار است . هم این طور تعریف فشار با تعریف فشار در مکانیک یکی است . در مورد پتانسیل الکترو شیمیایی چون هیچ تعریف قبلی در این مورد وجود ندارد می توانیم همان تعریف ۱-۱۶ را بپذیریم . اغلب اوقات به منظور سادگی پتانسیل الکترو شیمیایی، پتانسیل شیمیایی نامیده می شود و ما این دو اصطلاح را به جای هم به کار خواهیم برد .

جمله $-PdV$ در معادله ۱۷-۱ همان کار ساکن و dW تعریف شده توسط رابطه ۱-۲

است . اگر اعداد مولی ثابت باشند $\sum_{k=1}^r \mu_k dn_k = 0$ بوده و معادله ۱-۱۷ را می‌توان به شکل

$$TdS = dU - dW_M \quad (1-18)$$

نوشت . از مقایسه معادله اخیر با معادله ۱-۴ الف می‌توان تشخیص داد که TdS معادل جریان گرماست .

$$dQ = TdS \quad \text{در یک فرآیند ساکن وار} \quad (1-19)$$

به عبارت دیگر جریان گرما به داخل یک سیستم باعث افزایش آنتروپی آن می‌شود، معادله ۱-۱۷ همچنین نشان می‌دهد که افزایش ماده به سیستم باعث افزایش انرژی سیستم می‌شود . این نوع جریان انرژی کار شیمیایی نامیده می‌شود .

$$dW_c = \sum_{k=1}^r \mu_k dn_k \quad (1-20)$$

با توجه به بحث بالا معادله ۱-۱۷ را می‌توان به صورت

$$dU = dQ + dW_M + dW_c \quad (1-21)$$

نیز نوشت .

۱-۱۰-۱ معادلات حالت

دما، فشار و پتانسیل شیمیایی ، مشتقات جزئی تابع $U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$ هستند، لذا هر یک از آنها تابعی از S, V, n_1, \dots, n_r می‌باشند . در نتیجه مجموعه روابط زیر وجود دارد .

$$T = T(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (1-22)$$

$$P = P(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (1-23)$$

$$\mu_k = \mu_k(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (1-24)$$

این روابط که پارامترهای شدتی را برحسب پارامترهای جمعی توصیف می‌کنند معادلات حالت نامیده می‌شوند . چون معادله بنیادی تابعی است یکنواخت و درجه اول، بنابراین معادلات حالت توابعی یکنواخت و از درجه صفر هستند . یعنی اگر پارامترهای جمعی در یک عدد ثابت ضرب شوند تابع تغییر نخواهد کرد .

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = T(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (۲۵-۱)$$

بنابراین می توان نتیجه گرفت که دمای یک سیستم مرکب که از دو سیستم جزء یکسان تشکیل شده است با دمای هر یک از سیستمهای جزء برابر است و این کاملاً با مفهوم تجربی دما توافق دارد . فشار و پتانسیل شیمیایی نیز دارای همین خاصیت هستند .

۱-۱-۱ - تعادل گرمایی - مفهوم دما

اکنون می توانیم بعضی از نتایج حاصل از اصل ماکزیمم آنتروپی را مورد بررسی قرار دهیم . سیستم مرکب و بسته ای که از دو سیستم ساده تشکیل شده است را در نظر بگیرید و فرض کنید که این دو سیستم ساده توسط یک دیواره ثابت ، ناتورا نسبت به جریان ماده ، اما ترا نسبت به گرما از هم جدا شده اند . در این صورت حجم و اعداد مولی در هر یک از سیستمهای جزء ثابت بوده ولی انرژیهای $U^{(1)}$ و $U^{(2)}$ در حالی که انرژی کل سیستم ثابت است می توانند تغییر کنند .

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{ثابت} \quad (۲۶-۱)$$

با فرض آن که سیستم به حالت تعادلی جدیدی رسیده باشد می خواهیم مقادیر $U^{(1)}$ و $U^{(2)}$ را در حالت تعادل جدید پیدا کنیم . پذیره آنتروپی ماکزیمم می گوید که مقادیر $U^{(1)}$ و $U^{(2)}$ در حالت تعادل جدید ، آنتروپی را ماکزیمم می کنند . با توجه به خاصیت جمعی می توان آنتروپی سیستم مرکب را بر حسب آنتروپی دو سیستم مرکب نوشت :

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} \quad (۲۷-۱)$$

پارامترهای $U^{(1)}$ و $U^{(2)}$ به علت انتقال انرژی بین دو سیستم جزء تغییر می کنند ، بنابراین تغییرات آنتروپی برابر است با

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} \quad (۲۸-۱)$$

که با استفاده از رابطه ۱-۱۷ ب در اعداد مولی و حجم ثابت به صورت

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (۲۹-۱)$$

نوشته می شود . با در نظر گرفتن اصل بقاء انرژی خواهیم داشت

$$dU^{(1)} = - dU^{(2)} \quad (30-1)$$

بنابراین رابطه ۱-۲۹ به صورت زیر نوشته می شود

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} \quad (31-1)$$

شرط تعادل ایجاب می کند که در حالت تعادل جدید، آنتروپی ماکزیمم یا $dS = 0$ باشد. در نتیجه

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (32-1)$$

اگر معادلات بنیادی برای سیستمهای جزء معلوم باشند، $T^{(1)}$ و $T^{(2)}$ نیز به ترتیب بر حسب تابعی از $U^{(1)}$ و $U^{(2)}$ معلوم خواهند بود. از رابطه ۱-۳۲ و همچنین ثابت بودن $U^{(1)} + U^{(2)}$ می توان مقادیر $U^{(1)}$ و $U^{(2)}$ را محاسبه کرد. در هر صورت برای انجام این محاسبات دانش معادلات بنیادی ضروری است. در عمل معادلات بنیادی را می توان یا از روی تجربه و یا از ترمودینامیک عملی به دست آورد. معادله ۱-۳۲ را می توان به صورت $T^{(1)} = T^{(2)}$ نیز نوشت. معنی فیزیکی این رابطه این است که دمای دو سیستم جزء در حالت تعادل با هم برابر است. در مثال بالا دیده شد که اگر دو سیستم توسط یک دیواره دیاترمال از هم جدا شده باشند، گرما بین دو سیستم جریان می یابد، تا دماهای آن دو با هم برابر شوند. این پیش بینی با احساس فیزیولوژیکی ما از دما مطابقت دارد و این یکی از چندین مشاهداتی است که تعریف رسمی دما را تأیید می کند.

برای یک بررسی دقیقتر فرض کنید که این دو سیستم جزء توسط یک دیواره آدیاباتیک از هم جدا شده اند و دماهای آن دو تقریباً با هم برابرند و مخصوصاً فرض می کنیم که $T^{(1)} > T^{(2)}$ باشد. این سیستم با توجه به محدودیت آدیاباتیکی داخلی در حال تعادل است. حال اگر این محدودیت داخلی برطرف گردد، آنتروپی سیستم مرکب افزایش می یابد و سیستم به حالت تعادل جدیدی می رسد که در آن مقادیر نهایی $T^{(1)}$ و $T^{(2)}$ با هم برابرند. اگر اختلاف آنتروپی بین حالت های نهایی و اولیه باشد، با استفاده از معادله ۱-۳۱ خواهیم داشت

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right] dU^{(1)} > 0 \quad (33-1)$$

که در آن $T^{(1)}$ و $T^{(2)}$ مقادیر اولیه دماها هستند. با به کار بردن شرط $T^{(1)} > T^{(2)}$ معلوم می شود که

$$dU^{(1)} < 0 \quad (34-1)$$

یعنی در هر انتقال خود به خود، گرما از سیستم (۱) به سیستم (۲) جریان پیدا می کند، بنابراین نتیجه می گیریم که گرما از دمای بالا به دمای پایین جریان پیدا می کند. این مطلب نیز با احساس فیزیولوژیکی ما از دما توافق دارد. باید توجه داشت که نتیجه حاصل بستگی به فرض تقریباً برابر بودن $T^{(1)}$ و $T^{(2)}$ ندارد و این فرض فقط به منظور سادگی در عملیات ریاضی انتخاب شده است.

حال اگر تصور ادراکی خودمان را درباره دما که بر احساس فیزیولوژیکی سرد و گرم استوار شده است مورد بررسی قرار می دهیم متوجه می شویم که این تصور بر روی دو خاصیت بنا نهاده شده است، یکی آن که انتظار داریم دما یک خاصیت شدتی باشد، یعنی مقدار آن در قسمتهای مختلف سیستم یکسان باشد، دوم آن که گرما از ناحیه ای با فشار بالا، ناحیه با دما پایستر جریان می یابد. در بالا نشان داده شد که تعریف دما دارای هر دو خاصیت است.

۱-۲-۱ واحدهای دما

طبق تعریف ۱-۱۴ دیمانسیون فیزیکی دما برابر با دیمانسیون انرژی تقسیم بر دیمانسیون آنتروپی است. طبق قرارداد و همچنین از نقطه نظر مکانیک آماری کوانتومی، آنتروپی بدون دیمانسیون است. بنابراین دیمانسیون دما مشابه دیمانسیون انرژی، یعنی ml^2/t^2 است. البته این دو کمیت کاملاً فرق دارند. واحد انرژی ژول، ارگ یا کالری است و واحد دما در زیر مورد بررسی قرار خواهد گرفت. بعداً در هنگام بحث درباره ماشینهای ترمودینامیکی و سیکل کارنو نشان خواهیم داد که نسبت دو دمای سیستم را می توان اندازه گرفت. این نسبت را می توان برای تعیین مقیاس دما با انتخاب یک سیستم استاندارد به عنوان مبدأ به کار برد. در این صورت دمای سیستمهای دیگر مستقیماً با دمای سیستم مبدأ متناسب خواهد بود.

با انتخاب سیستمهای مختلف به عنوان مبدأ، مقیاسهای مختلفی برای دما به دست می آید. مقیاس کلوین مطلق، عدد $273/16$ را برای دمای مخلوطی از آب، یخ خالص و بخار آب انتخاب می کند، واحد مربوط درجه کلوین نامیده شده و با نماد K نشان داده می شود. دمای سیستم یخ، آب، بخار آب $273/16 K$ است. مقیاس فارنهایت مطلق عدد $491/618 = (273/16) \times \frac{9}{5}$ را برای سیستم یخ، آب، بخار آب انتخاب می کند و واحد مربوطه با نماد R مشخص شده و درجه مطلق فارنهایت یا رانکین نامیده می شود. درجه مطلق فارنهایت $9/5$ درجه کلوین مطلق است. تعاریف بالا در دهمین کنفرانس عمومی اوزان و

مقادیر در سال ۱۹۵۴ پذیرفته شد و بطور جهانی مورد قبول قرار گرفت .
 مقیاس دیگر برای دما مقیاس کلوژیس یا سانتی گراد است که با علامت °C مشخص می شود و اندازه آن مشابه درجه مطلق کلون است . این دما ۲۷۳/۱۵ درجه کمتر از دمای کلون تعریف می شود . بنابراین دمای یخ، آب، بخار آب برابر °C ۰/۱ است . واضح است که نسبت دماها در مقیاس کلوژیوس با نسبت آنها در مقیاس کلون فرق دارند، بنابراین مقیاس کلوژیوس مقیاس قابل قبولی برای استفاده در ترمودینامیک نیست و لازم است که این دما قبل از استفاده در روابط ترمودینامیکی به دمای کلون (فقط با اضافه کردن ۲۷۳/۱۵ به آن) تبدیل شود .

۱-۱۳ - تعادل مکانیکی

دو سیستم جزء که توسط یک دیواره متحرک، دیاترمال و ناتروا نسبت به جریان ماده از یکدیگر جدا شده اند را به عنوان یک سیستم مرکب در نظر بگیرید . در هر فرآیندی اعداد مولی ثابت بوده، اما مقادیر $U^{(1)}$ ، $V^{(1)}$ ، $U^{(2)}$ و $V^{(2)}$ با رعایت شرایط زیر ممکن است تغییر پیدا کنند

$$U^{(2)} + U^{(1)} = \text{ثابت} \quad (۳۵-۱)$$

$$V^{(2)} + V^{(1)} = \text{ثابت} \quad (۳۶-۱)$$

تغییرات آنتروپی کل سیستم برابر است با

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} \quad (۳۷-۱)$$

که با استفاده از رابطه ۱-۱۷ ب در اعداد مولی ثابت به صورت

$$dS = \left[\frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \right]^{(1)} + \left[\frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \right]^{(2)} \quad (۳۸-۱)$$

در می آید . چون

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (۳۹-۱)$$

و

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)} \quad (۴۰-۱)$$

بنابراین

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} + \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} \quad (41-1)$$

شرط تعادل ایجاب می کند که در حالت تعادل آنتروپی ماکزیمم یعنی $dS = 0$ باشد. برای این که رابطه ۴۱-۱ برای هر $dU^{(1)}$ و $dV^{(1)}$ اختیاری صفر شود لازم است که روابط زیر برقرار باشند

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (42-1)$$

و

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (43-1)$$

این دو رابطه نشان می دهند که در حالت تعادل فشار و دمای دو سیستم جزیی با هم برابرند، یعنی

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)}$$

برابری دما قبلاً مورد بررسی قرار گرفت. برابری فشار نتیجه متحرك بودن سیستم است و این دقیقاً همان نتیجه ای است که از نتایج مکانیک کلاسیک انتظار داریم.

۱-۲-۱ - تعادل نسبت به جریان ماده

دو سیستم ساده را که توسط یک دیواره سخت، دیاترمال، تروا نسبت به ماده n_1 و ناتروا نسبت به مواد دیگر به هم متصل شده اند را در نظر بگیرید. تغییر آنتروپی سیستم مرکب توسط رابطه

$$dS = \left[\frac{1}{P} dU - \frac{\mu_1}{T} dn_1 \right]^{(1)} + \left[\frac{1}{P} dU - \frac{\mu_1}{T} dn_1 \right]^{(2)} \quad (44-1)$$

داده می شود. شرط بسته بودن سیستم مرکب ایجاد می کند که :

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)}$$

$$dn_1^{(1)} = -dn_1^{(2)}$$

باشد . در نتیجه ،

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} - \left[\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_1^{(1)} \quad (۴۵-۱)$$

در حالت تعادل آنتروپی ماکزیمم و $dS = 0$ است . لذا

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}$$

و یا

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$$

همان طوری که دما را می توان یک نوع پتانسیل برای جریان گرما و فشار را یک نوع پتانسیل برای تغییر حجم در نظر گرفت . پتانسیل شیمیایی را نیز می توان یک نوع پتانسیل برای جریان ماده دانست .

اگر فرض کنیم که دماهای اولیه دو سیستم جزء با هم برابر باشند، در این صورت معادله ۴۵-۱ به صورت

$$dS = \left[\frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} \right] dn_1^{(1)} \quad (۴۷-۱)$$

در می آید . اگر $\mu_1^{(1)}$ بزرگتر از $\mu_1^{(2)}$ باشد، چون dS در این فرآیند خود به خود مثبت است لذا $dn_1^{(1)}$ باید منفی باشد . به عبارت دیگر ماده از ناحیه ای با پتانسیل بیشتر به ناحیه با پتانسیل شیمیایی کمتر جریان می یابد .

۱-۵-۱ - معادله اولر

یکنواخت و از درجه اول بودن معادله بنیادی این امکان را می دهد که این معادله به شکل

مناسبتی به نام رابطه اولر نوشته شود. با استفاده از این خاصیت می توانیم رابطه زیر را برای هر مقدار اختیاری از λ بنویسیم

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (48-1)$$

اگر از معادله بالا نسبت به λ مشتق بگیریم خواهیم داشت.

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda S} \right) \left(\frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda} \right) \right]_{U, n_1, \dots, n_r} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda V} \right) \left(\frac{\partial \lambda V}{\partial \lambda} \right) \right]_{S, n_1, \dots, n_r} \\ & + \sum_{k=1}^r \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda n_k} \right) \left(\frac{\partial \lambda n_k}{\partial \lambda} \right) \right]_{S, V, n_{i \neq k}} \\ & = U(S, V, n_1, \dots, n_r) \end{aligned} \quad (49-1)$$

یا

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda S} \right)_{V, n_1, \dots, n_r} S + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda V} \right)_{S, n_1, \dots, n_r} V + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{i \neq k}} n_k \\ & = U(S, V, n_1, \dots, n_r) \end{aligned} \quad (50-1)$$

چون این رابطه برای تمام مقادیر λ از جمله $\lambda = 1$ صادق است لذا

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_r} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_r} V + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{i \neq k}} n_k \quad (51-1)$$

یا

$$U = TS - PV + \sum_k \mu_k n_k \quad (52-1)$$

این رابطه به معادله اولر موسوم است.

۱-۶-۱- رابطه کیبس - دوم

پارامترهای شدتی که در بخش قبل با آنها آشنایی پیدا کردیم همگی از یکدیگر مستقل نیستند، بلکه رابطه ای بین آنها وجود دارد. وجود این رابطه نتیجه مستقیم خاصیت یکنواخت و

درجه اول، معادله اساسی است. شکل دیفرانسیل این رابطه به رابطه کیس - دوهام مشهور است. برای به دست آوردن این معادله از معادله اولر مشتق می‌گیریم

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{k=1}^r \mu_k dn_k + \sum_{k=1}^r n_k d\mu_k \quad (53-1)$$

از طرفی

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^r \mu_k dn_k \quad (54-1)$$

اگر دو رابطه ۵۳-۱ و ۵۴-۱ را از هم کم کنیم، رابطه کیس دوهام به دست می‌آید

$$SdT - VdP + \sum_{k=1}^r n_k d\mu_k = 0 \quad (55-1)$$

این رابطه می‌گوید که تغییر در پتانسیل شیمیایی جزء k مستقل از تغییرات دما، فشار و پتانسیل شیمیایی اجزاء دیگر نیست و تغییر در هر یک از آنها را می‌توان برحسب تغییرات پارامترهای دیگر محاسبه کرد.

فصل دوم

ماشینهای ترمودینامیکی

۲-۱ - فرآیندهای ساکن وار

علی رغم این واقعیت که ترمودینامیک فقط حالت‌های تعادلی یک سیستم را مورد مطالعه قرار می‌دهد، مع ذلک چگونگی انتقال بین حالت‌های تعادلی دارای اهمیت خاصی است. فرض کنید می‌خواهیم از حالت تعادلی A به حالت تعادلی B برسیم. این انتقال می‌تواند یا از طریق یک سری حالت‌های غیرتعادلی واسطه صورت گیرد، یا آن که سیستم از یک سری حالت‌های تعادلی واسطه عبور کرده و به حالت انتهایی B برسد. در این مسیر اخیر هرچه تعداد حالت‌های تعادلی واسطه بیشتر باشد، انتقال به یک فرآیند ساکن وار نزدیکتر خواهد شد. در یک فرآیند ساکن وار تغییرات آنتروپی توسط رابطه $dS = dQ/T$ داده می‌شود، در حالی که در فرآیندی از نوع فرآیند اول، آنتروپی حتی در یک فرآیند آدیاباتیک افزایش می‌یابد و به هر حال در یک فرآیند حقیقی $dS > \frac{dQ}{T}$ است. برای این که یک سیستم بطور ساکن وار از حالت اولیه به حالت انتهایی برسد لازم است که محدودیت سیستم مرحله به مرحله برطرف شود تا سیستم بتواند در مسیر فرآیند ساکن وار در هر مرحله به حالت تعادل برسد. اصولاً رفع این محدودیت باید آهسته انجام گیرد. در عمل سرعت برطرف کردن محدودیت توسط زمان واهلش τ مشخص می‌شود. فرآیندهایی که در زمانی کوتاهتر از τ رخ می‌دهند فرآیندهای ساکن وار نیستند و آنهایی که

در زمانی طولانی از τ رخ می دهند تقریباً ساکن وار هستند و در این فرآیندها $dS = \frac{dQ}{T}$ است . به عنوان مثال یک استوانه مجهز به یک پیستون را در نظر بگیرید و فرض کنید که دیواره های استوانه و پیستون آدیاباتیک باشند . اگر پیستون بطور ساکن وار به داخل فشار داده شود در این صورت افزایش آنتروپی صفر خواهد بود و اگر پیستون بسرعت به داخل فشار داده شود علی رغم این که $dQ = 0$ است، آنتروپی سیستم افزایش پیدا خواهد کرد . در این مورد می توانیم زمان τ را تخمین بزنیم . چون در حرکت بسیار آهسته پیستون گاز نزدیک به سطح پیستون متراکم می شود، برای رسیدن به حالت تعادل لازم است که این تراکم به تمام حجم گاز منتقل شود . زمان لازم برای این کار در حدود l/c است که در آن l طول متوسط استوانه و c سرعت صوت در گاز است .

۲-۲- فرآیند برگشت پذیر و برگشت ناپذیر

سیستم بسته ای را در حالت اولیه A در نظر بگیرید و فرض کنید که با برطرف کردن یکی از محدودیتها سیستم بطور خود به خود در یک مسیر ساکن وار به حالت B می رسد . دلیل این که سیستم بطور خود به خود از حالت A به حالت B می رسد این است که آنتروپی در حالت B از حالت A بیشتر است . این سیستم نمی تواند بطور خود به خود به حالت اولیه برگردد، چه در این صورت لازم است که آنتروپی سیستم کاهش یابد و این برخلاف اصل آنتروپی ماکزیمم است . به این دلیل تمام فرآیندهای حقیقی که سیستم را از حالت A به حالت B می رسانند برگشت ناپذیر هستند . مع ذلک این امکان وجود دارد که سیستم را از حالت B به حالت A برگردانند به شرط آن که سیستم بطور مناسبی با یک سیستم دیگر جفت شده باشد، یعنی محدودیت بسته بودن سیستم برداشته شود و با انجام یک عمل خود به خود در سیستم دوم، سیستم اول به حالت اولیه برگردد . این عمل وقتی انجام خواهد شد که آنتروپی کل سیستم افزایش پیدا کند . به عبارت دیگر فرآیند وقتی صورت خواهد گرفت که افزایش آنتروپی سیستم دوم حداقل کاهش آنتروپی سیستم اول را جبران کند .

۲-۳- منبع کار برگشت پذیر و مغزلهای گرمایی

از تبدیل خود به خود یک سیستم می توان برای تحویل کار به یک عامل خارجی استفاده کرد . تبدیل خود به خود یک پیستون در یک استوانه از فشار بالا به فشار پایین باعث ایجاد

قدرت تحرك در ماشین مکانیکی می شود و همین طور جریان گرما از یک دیگ بخار به محیط سردتر، لکوموتیو بخار را به حرکت در می آورد. ترمودینامیک می تواند چگونگی تحویل کار از یک ماشین ترمودینامیکی به یک عامل خارجی را پیش بینی کند. در این جا چند نوع از این سیستمهای مفید را مورد بررسی قرار می دهیم. اولگین و مفیدترین آنها منبع کار برگشت پذیر است. یک منبع کار برگشت پذیر سیستمی است که از دیواره های ناتراوا و آدیاباتیک احاطه شده و تمام فرآیندها در آن ساکن وار هستند. دیواره آدیاباتیک با توجه به رابطه $dQ = TdS$ ثابت بودن آنتروپی را در یک فرآیند ساکن وار تضمین می کند. از نقطه نظر ترمودینامیک تمام سیستمهایی که در نظریه مکانیک مورد بررسی قرار می گیرند برگشت پذیر هستند.

یک منبع گرمایی برگشت پذیر، سیستمی است که توسط یک دیواره ناتراوا احاطه شده و تمام فرآیندها در آن ساکن وار هستند. انرژی می تواند فقط به شکل گرما $dU = dQ = TdS$ به منبع برگشت پذیر گرما جریان یابد.

منابع برگشت پذیر خیلی بزرگ گرما و یا کار، مخزن نام دارند. یک مخزن گرمایی دارای این خاصیت است که دما در آن به گرمای گرفته شده و یا داده شده به آن بستگی ندارد، و همین طور فشار در یک مخزن کار ثابت است. اتمسفر معمولاً هم نقش مخزن گرمایی و هم نقش مخزن حجمی (کار) را بازی می کند، در نتیجه در واکنشهای شیمیایی که در ظروف سرباز صورت می گیرند، دما و فشار حالتی ابتدایی و انتهای لزوماً توسط اتمسفر محیط تعیین می شوند.

۲-۴- کار ماکزیمم

یک سیستم در حالت مشخص A را می توان به یک منبع کار برگشت پذیر و یک منبع گرمایی برگشت پذیر جفت کرد و سپس سیستم را طی یک فرآیند برگشت پذیر به حالت مشخص B رسانید. در این فرآیند گرما به شکل برگشت پذیر از منبع گرمایی برگشت پذیر و کار از منبع کار برگشت پذیر گرفته و یا به آنها تحویل می شود. مقدار کار در این فرآیندها اهمیت خاص دارد. هدف در این جا شناخت آن فرآیندهای بخصوصی است که در آنها کار تحویل شده به منبع کار برگشت پذیر ماکزیمم و یا گرفته شده از آن مینیمم باشد. در زیر نشان خواهیم داد که این فرآیندها لزوماً باید برگشت پذیر باشند، یعنی در بین تمام فرآیندهای ممکن بین حالتی اولیه و انتهای، فقط در فرآیندهای برگشت پذیر حداکثر کار برگشت پذیر و حداقل گرما به منبع گرمایی برگشت پذیر تحویل می شود.

سیستم مرکبی را که از یک منبع کار برگشت پذیر، یک منبع گرمایی برگشت پذیر و یک سیستم جزء تشکیل شده است را در نظر بگیرید. سیستم جزء در یک فرآیند از حالت A به حالت B می‌رسد. اگر انرژی داخلی سیستم در حالت B کوچکتر از حالت A باشد، این اختلاف انرژی بین منبع گرمایی و منبع کار توزیع خواهد شد. هدف این است که انرژی تحویل شده به منبع کار، ماکزیمم و جزیی از انرژی که همزمان به منبع گرمایی تحویل می‌شود مینیمم شود. آنتروپی کل سیستم مرکب در هر فرآیند حقیقی افزایش می‌یابد، اما در یک فرآیند برگشت ناپذیر و در نتیجه تغییر آنتروپی منبع برگشت پذیر گرمایی در یک فرآیند افزایش آنتروپی کل سیستم برابر صفر است. به عبارت دیگر افزایش آنتروپی در یک فرآیند برگشت ناپذیر بزرگتر از این تغییر در فرآیند برگشت پذیر خواهد بود. چون تغییرات انرژی و آنتروپی در منبع برگشت پذیر گرمایی توسط رابطه $dU = TdS$ به یکدیگر مربوط می‌شوند لذا افزایش انرژی منبع برگشت پذیر گرمایی در یک فرآیند برگشت ناپذیر مینیمم است و این بدان معنی است که انرژی تحویل شده به منبع کار برگشت پذیر در یک فرآیند برگشت ناپذیر کوچکتر از مقدار آن در فرآیند برگشت پذیر است. تغییرات آنتروپی قسمت‌های مختلف برای فرآیند برگشت پذیر و برگشت ناپذیر در جدول ۱-۲ داده شده است.

جدول ۱-۲- تغییرات آنتروپی در فرآیندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر*

فرآیند برگشت پذیر	فرآیند برگشت ناپذیر	
$\Delta S = \Delta S^S + \Delta S^C = 0$	$\Delta S = \Delta S^S + \Delta S^C > 0$	کل سیستم
$\Delta S^S = S_B - S_A$	$\Delta S^S = S_B - S_A$	سیستم جزء
0	0	منبع کار برگشت پذیر
$\Delta S^C = -\Delta S^S = -(S_B - S_A)$	$\Delta S^C = \Delta S - \Delta S^S = \Delta S - (S_B - S_A)$	منبع گرمایی برگشت پذیر

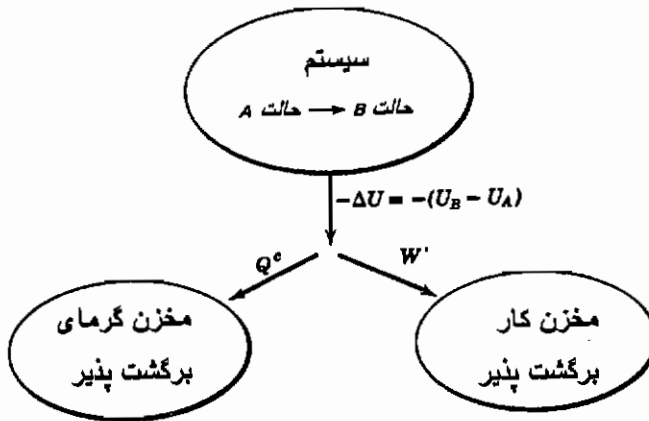
* بالانویس S = سیستم

بالانویس C = منبع گرمایی برگشت پذیر

۵-۲- ماشینهای ترمودینامیکی

شکل ۱-۲ بطور نموداری یک ماشین ترمودینامیکی را نشان می‌دهد. گرمای گرفته

شده از سیستم Q - به دو قسمت تقسیم می شود قسمتی از آن به مخزن گرمایی برگشت پذیر و قسمتی دیگر به صورت کار به مخزن کار برگشت پذیر تحویل می شود . طبق تعریف کار انجام شده بر روی سیستم مثبت انتخاب شده و از این رو کار تحویل شده به مخزن کار برگشت پذیر W برابر $-W$ است . در این جا می خواهیم کسری از گرمای Q - را که به کار W تبدیل شده است را محاسبه نماییم . در یک مرحله بسیار کوچک از انتقال داریم



شکل ۱-۲- انتقال گرما و کار در یک ماشین ترمودینامیکی

$$-dQ = dQ^C + dW \quad (1-2)$$

که در آن Q^C گرمای تحویل شده به مخزن گرمایی برگشت پذیر است . شرط برگشت پذیر بودن ایجاب می کند که کاهش آنتروپی در سیستم جزء در یک مرحله کوچک ، $-dS^S$ ، با افزایش آنتروپی در منبع گرمایی برگشت پذیر dS^C برابر باشد .

$$-dS^S = dS^C \quad (2-2)$$

در این صورت رابطه ۱-۲ را می توان به صورت

$$-TdS^S = T^C dS^C + dW \quad (3-2)$$

نوشت که در آن T دمای سیستم جزء و T^C دمای مخزن گرمایی برگشت پذیر است . با استفاده از رابطه ۲-۲ رابطه ۳-۲ به صورت زیر نوشته می شود :

$$-TdS^S = -T^C dS^S + dW \quad (۴-۲)$$

یا

$$\begin{aligned} dW' &= -TdS^S + T^C dS^C \\ &= -TdS^S \left(1 - \frac{T^C}{T}\right) \end{aligned} \quad (۵-۲)$$

نسبت گرمای تبدیل شده به کار به گرمای گرفته شده از سیستم $\frac{dW'}{-dQ}$ ، بازدهی ماشین ترمودینامیکی نامیده شده و با علامت ε نمایش داده می شود.

$$\varepsilon = \frac{dW'}{-dQ} = 1 - \frac{T^C}{T} \quad (۶-۲)$$

برای این که بخشی از گرمای گرفته شده از سیستم به کار تبدیل شود لازم است که دمای مخزن گرمایی کوچکتر از T باشد. اگر T^C بزرگتر از T باشد، بازدهی منفی خواهد بود، یعنی کار از منبع کار برگشت پذیر گرفته خواهد شد. این مورد مبدأ در بحث سردکننده ها بررسی خواهد شد.

در دمای T بازدهی ماشین ترمودینامیکی با کاهش T^C افزایش می یابد، یعنی هرچه دمای منبع گرمایی برگشت پذیر کمتر باشد. بازدهی ماشین ترمودینامیکی، بیشتر خواهد شد و حداکثر بازدهی، یعنی $\varepsilon = 1$ وقتی به دست می آید که دمای منبع گرمایی برگشت پذیر برابر با صفر مطلق باشد.

درک اصول ماشین ترمودینامیکی بسیار ساده است. مقدار مشخصی گرما، $-dQ$ ، از سیستم جزء گرفته می شود. این عمل باعث کاهش آنتروپی به مقدار $\frac{-dQ}{T}$ می گردد. برای انجام این عمل لازم است که آنتروپی در جایی دیگر لااقل به همین میزان افزایش یابد. این عمل را می توان با تحویل بخشی از گرمای گرفته شده از سیستم جزء (منبع گرم) به منبع گرمایی برگشت پذیر (منبع سرد) انجام داد. اگر دمای منبع سرد خیلی کم باشد، تحویل مقدار کمی گرما می تواند آنتروپی را به مقدار زیادی افزایش دهد. در این صورت بقیه گرما (انرژی) می تواند برای انجام کار مورد استفاده قرار گیرد.

روشهای متعددی برای تبدیل گرما به کار وجود دارد و مایکی از آنها را یعنی چرخه کارنو را در بخشهای بعدی مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۲-۶- سردکننده‌ها و تلمبه‌های گرمایی

یکی از موارد استفاده ماشین ترمودینامیکی تولید کار است که با گرفتن گرما از یک منبع گرم و تحویل آن به یک منبع سرد انجام می‌شود. اکنون می‌خواهیم این ماشین را در جهت معکوس به کار ببریم، یعنی گرما را از یک منبع سرد و کار را از یک منبع خارجی گرفته و سپس مجموع این انرژی‌ها را به یک منبع گرم تحویل دهیم. البته در این عمل فرض می‌کنیم که منابع گرم و سرد هر دو برگشت پذیر هستند. از این کار می‌توان برای دو منظور استفاده کرد. اگر منظور سرد کردن بیشتر سیستم سرد باشد، وسیله به کار رفته سردکننده و اگر منظور گرم کردن بیشتر منبع گرم باشد وسیله به کار رفته تلمبه گرمایی نامیده می‌شود. در واقع سردکننده‌ها و تلمبه‌های گرمایی وسایل مشابهی هستند که به منظورهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند، ولی اصول هر دوی آنها یکی است. در سردکننده‌ها مخزن سرد که گرما از آن گرفته می‌شود قسمت داخلی سردکننده و مخزن گرما که گرما به آن داده می‌شود محیط خارج سردکننده، معمولاً اتمسفر محیط است. کار لازم باید توسط یک عامل خارجی تأمین گردد و چون انجام کار هزینه دارد لذا کار انجام شده باید تا حد ممکن کوچک باشد، به عبارت دیگر کار جذب شده مینیمم و گرمای تحویل شده ماکزیمم باشد و این فقط از طریق یک فرآیند برگشت پذیر امکان پذیر است.

اگرچه تجزیه و تحلیل بخش ۲-۵ را نیز می‌توان در مورد سردکننده‌ها به کار برد اما تعریف بازدهی ماشین ترمودینامیکی برای سردکننده‌ها مناسب نیست. ضریب بازدهی سردکننده‌ها "ε" به صورت نسبت گرمای گرفته شده از منبع سرد به کار انجام شده، تعریف می‌شود. برای این تجزیه و تحلیل از بالانویس h برای منبع گرم استفاده می‌کنیم. در این حالت کار $-dW'$ از منبع کار برگشت پذیر و گرمای $-dQ^c$ از منبع گرمایی برگشت پذیر گرفته و مجموعاً به منبع گرم تحویل می‌شود. $dQ^h = -dQ^c - dW'$. شرط برگشت پذیر بودن ایجاب می‌کند که افزایش آنتروپی منبع گرم، $dS^h = \frac{dQ^h}{T^h}$ ، با کاهش آنتروپی منبع سرد

$$-dS^c = \frac{-dQ^c}{T^c} \text{ برابر گردد.}$$

$$-\frac{dQ^c}{T^c} = \frac{dQ^h}{T^h} = \frac{-dQ^c - dW'}{T^h} \quad (۷-۲)$$

یا

$$\varepsilon_R = \frac{-dQ^c}{-dW^c} = \frac{T^h}{T^h - T^c} \quad (۸-۲)$$

اگر دمای هر دو سیستم با هم برابر باشند، در این صورت ضریب بازدهی بی نهایت می شود، و برای انتقال گرما از یک سیستم به دیگری هیچ کاری لازم نیست. ضریب بازدهی بتدریج با کاهش T^c نسبت به T^h کاهش می یابد و اگر دمای سردکننده صفر شود، ضریب بازدهی به صفر نزدیک می شود (به شرط ثابت بودن T^h). در نتیجه برای استخراج مقدار بسیار کمی گرما از منبع سرد، در نزدیکی $T^c = 0$ مقدار زیادی کار لازم است.

در تلمبه گرمایی، گرما از یک منبع سرد و کار از یک منبع برگشت پذیر استخراج شده و تحویل منبع گرم می شود. در عمل اتاق، سیستم گرم، خارج اتاق، سیستم سرد، و منبع کار برگشت پذیر یک عامل خارجی است. ضریب بازدهی تلمبه گرمایی از تقسیم گرمای تحویل شده به کار انجام شده به دست می آید.

$$\varepsilon_P = \frac{-dQ^h}{-dW'} = \frac{T^h}{T^h - T^c} \quad (۹-۲)$$

۷-۲- چرخه کارنو

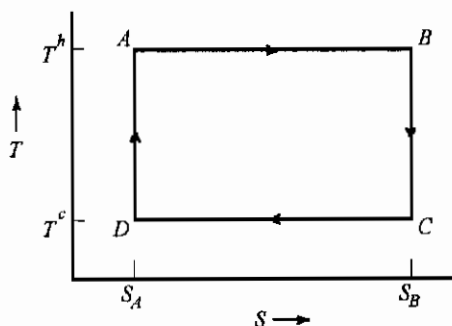
در بخشهای قبل دیده شد که گرما را می توان از یک منبع گرم استخراج کرده، بخشی از آن را به یک منبع سرد تحویل داده و بخشی دیگر را به صورت کار مورد استفاده قرار داد. در بخشهای قبل نشان دادیم که ماکزیمم مقدار کار در یک فرآیند برگشت پذیر به دست می آید. چرخه کارنو یکی از روشهایی است که از طریق آن می توان این گونه فرایندها را از دیدگاه نظری بطور برگشت پذیر انجام داد.

از نقطه نظر تاریخی چرخه کارنو نقش بسیار مهمی را در توسعه پدیده آنتروپی به عهده داشته و به منظور بیان قانون دوم ترمودینامیک به کار می رفته است. با استفاده از مشاهدات تجربی و این که بدون انجام کار انتقال گرما از دمای پایین به دمای بالا ممکن نیست، می توان نشان داد که تابع $\frac{dQ_{rev}}{T}$ که برابر با تغییرات آنتروپی است یک دیفرانسیل کامل بوده و در نتیجه آنتروپی تابع حالت است.

در چرخه کارنو علاوه بر دو منبع برگشت پذیر گرما و کار از یک سیستم کمکی استفاده

می گردد . در واقع این سیستم کمکی وسیله ای است که در پایان هر چرخه عیناً به حالت اولیه بر می گردد و این ماهیت دوره ای سیستم کمکی است که در چرخه کارنو مستراس . بطور کلی هر نوع سیستم ترمودینامیکی را می توان به عنوان سیستم کمکی به کار برد . در یکی از انواع چرخه های کارنو از یک گاز در یک استوانه با پیستون متحرک به عنوان سیستم کمکی استفاده می شود .

چرخه کارنو شامل چهار مرحله است . تغییرات آنتروپی و دما برای هریک از این مراحل در شکل ۲-۲ نشان داده شده است .



شکل ۲-۲ نمودار T-S برای سیستم کمکی در چرخه کارنو

مرحله اول : سیستم کمکی در تماس با مخزن گرما و مخزن کار در دمای T^h بطور برگشت پذیر و هم دما منبسط می شود . در این مرحله سیستم کمکی ، گرما را از منبع گرم گرفته و کار PdV را تحویل مخزن کار می دهد . این فرآیند هم دما در شکل توسط A-B مشخص شده است .

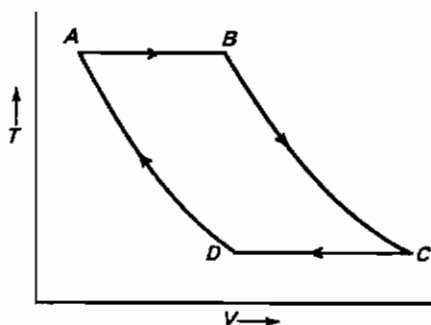
مرحله دوم : سیستم کمکی در تماس با منبع کار برگشت پذیر بطور آدیاباتیکی منبسط می شود تا دمای آن به دمای منبع سرد برسد . انبساط برگشت پذیر و آدیاباتیکی همان طور که مسیر B-C در شکل نشان می دهد در آنتروپی ثابت صورت می گیرد .

مرحله سوم : سیستم کمکی در تماس با منبع سرد و منبع کار برگشت پذیر ، بطور هم دما متراکم می شود . تراکم تا رسیدن آنتروپی سیستم کمکی به مقدار اولیه ادامه می یابد . این مرحله مسیر C-D مشخص شده است .

مرحله چهارم: سیستم کمکی در تماس با منبع کار بطور آدیاباتیکی متراکم تا سیستم به حالت اولیه برگشته و چرخه کامل شود. آنتروپی در مسیر D-A ثابت است.

در مرحله اول گرمای $T^h \Delta S$ از منبع گرم گرفته شده و در مرحله سوم گرمای $T^c \Delta S$ به منبع سرد منتقل شده است. اختلاف $\Delta S (T^h - T^c)$ مقدار کار خالص تحویل شده به منبع کار برگشت پذیر در یک چرخه کامل است. در شکل ۲-۲ گرمای گرفته شده توسط سطح $ABS_B S_A$ و گرمای تحویل شده به منبع سرد توسط $DCS_B S_A$ و کار تحویل شده توسط سطح ABCD مشخص می‌شوند. ضرب بازدهی با نسبت سطح ABCD به $ABS_A S_B$ یعنی $\frac{T^h - T^c}{T^h}$ برابر است.

چرخه کارنو را می‌توان با نمودارهای T-V و P-V نیز نمایش داد. نمودار T-V در شکل ۳-۳ نمایش داده شده است. شکل دقیق منحنیهای BC و DA در نمودار T-V در انبساط و تراکم آدیاباتیکی از معادله حالت $T = T(S, V)$ به دست می‌آیند.



شکل ۲-۳ نمودار T-V برای سیستم کمکی در چرخه کارنو

۲-۸- قابل اندازه گیری بودن دما

چرخه کارنو نه تنها چگونگی انجام یک فرآیند برگشت پذیر را نمایش می‌دهد بلکه روش مناسبی را برای اندازه گیری دما در اختیار قرار می‌دهد. در فصل اول آنتروپی به صورت یک تابع و دما به صورت مشتق آن تعریف شد. اما این تعریف، روش عملی اندازه گیری دما را پیشنهاد نمی‌کند و بنابراین لازم است که روش اندازه گیری دما به دلیل این که کاربرد ترمودینامیک

نیاز به دانش معادلات بنیادی دارد، باید بطور وضوح فرمولبندی گردد. در بحث ماشینهای ترمودینامیکی نشان داده شد که بهره یک ماشین ترمودینامیکی که بطور برگشت بین دو دمای T^h و T^c کار می کند توسط رابطه

$$\varepsilon = \frac{dW'}{-dQ} = 1 - \frac{T^c}{T^h}$$

داده می شود. چون کمیت های کار dW' و گرما dQ قابل اندازه گیری هستند، لذا نسبت $\frac{T^c}{T^h}$ قابل اندازه گیری است. در نتیجه چرخه کارنو می تواند به عنوان یک وسیله مناسب برای اندازه گیری دما مورد استفاده قرار گیرد. باید توجه داشت که متأسفانه فرآیندهای حقیقی ساکن وار نیستند، لذا بازدهی حقیقی همواره از بازدهی ایده آل کوچکتر است و در نتیجه نسبت دو دما توسط حد ماکزیمم ماشینهای حقیقی تعیین می شود. لازم به تذکر است که این یک اشکال فنی است نه اصولی.

برای اندازه گیری دما سیستم آب، یخ، بخار آب در حال تعادل به عنوان حالت استاندارد انتخاب می شود. در مقیاس دمای کلوین، دمای $273/16$ برای این سیستم انتخاب شده و چرخه کارنو بین این سیستم و یک سیستم دیگر، نسبت دمای سیستم دوم نسبت به دمای $273/16$ k و در نتیجه دمای سیستم دوم را تعیین می کند.

در مدرج کردن دماسنجهای معمولی نظیر دماسنج جیوه ای و یا دماسنج الکلی معمولاً از دماسنج دیگری که با استفاده از چرخه کارنو مدرج شده است استفاده می شود.

فصل سوم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

۳-۱- اصل انرژی مینیمم

همان طوری که در بخش ۱-۸ بدان اشاره شد، پیوسته بودن، مشتق پذیر بودن، و یکنواخت بودن تابع آنتروپی اجازه می دهد که معادله بنیادی برحسب تابع انرژی نوشته شود. در این صورت اصل ماکزیمم بودن آنتروپی که نشان دهنده حالت تعادل سیستم برای مقدار مشخصی از انرژی کل سیستم است به اصل مینیمم بودن انرژی، یعنی حالت تعادل برای مقدار مشخصی از آنتروپی تبدیل می شود. برای درک این مطلب شکل ۳-۱ را در نظر بگیرید. در این شکل قسمتی از سطح پیکربندی ترمودینامیکی سیستم نمایش داده شده است. محورهای S و U نشان دهنده آنتروپی و انرژی سیستم مرکب و محور $X_1^{(1)}$ نمایش دهنده پارامترهای دیگر سیستم است. اگر انرژی سیستم مرکب ثابت باشد، حالت سیستم توسط صفحه $U = U_0$ تعیین می شود. در این حالت معادله بنیادی توسط منحنی حاصل از تقاطع صفحه و سطح پیکربندی به دست می آید. اگر پارامتر X_1 تغییر کند، در این صورت آنتروپی سیستم در حالت تعادلی A ماکزیمم می شود. حالت تعادلی A را به نحو دیگری نیز می توان نشان داد. برای مقدار ثابتی از آنتروپی کل سیستم، تقاطع صفحه $S = S_0$ با سطح پیکربندی حالت سیستم در آنتروپی ثابت را نمایش می دهد که در نقطه A انرژی آن مینیمم است (شکل ۳-۲). واضح است که معادل بودن اصل آنتروپی ماکزیمم و اصل انرژی مینیمم در مثال بالا بستگی

بر روی آن تأکید کنیم این است که حالت تعادل، مستقل از چگونگی رسیدن به آن، هر دو شرط آنتروپی ماکزیمم و یا انرژی مینیمم را داراست.

بالاخره با استفاده از اصل انرژی مینیمم می توان مسئله تعادل گرمایی را با روشی مشابه با روش بخش ۱-۱۱ مورد بررسی قرار داد. در یک سیستم مرکب با یک دیواره، داخلی سخت، ناتراوا نسبت به ماده و دیاترمال، گرما می تواند بین دو سیستم جزء جریان یابد تا سیستم به حالت تعادل برسد. معادله بنیادی سیستم مرکب توسط رابطه

$$U = U^{(1)}(S, V, n_1, \dots, n) + U^{(2)}(S, V, n_1, \dots, n) \quad (۱-۳)$$

داده می شود. حجم و اعداد مولی ثابت و تغییرات انرژی از رابطه

$$dU = TdS^{(1)} + TdS^{(2)} \quad (۲-۳)$$

به دست می آید. چون آنتروپی کل سیستم ثابت است. $dS^{(1)} = dS^{(2)}$ و در حالت تعادل انرژی مینیمم یا $dU = 0$ است. بنابراین:

$$dU = [T^{(1)} - T^{(2)}]dS^{(1)} = 0 \quad (۳-۳)$$

یا

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (۴-۳)$$

۳-۲ - تبدیلات نوزالدر

در ارائه معادله بنیادی به شکل آنتروپی یا به شکل انرژی، پارامترهای جمعی نقش پارامترهای مستقل را بازی می کنند و پارامترهای شدتی از پارامترهای مستقل به دست می آیند. این شرایط با شرایط موجود در آزمایشگاه تفاوت دارد. در آزمایشگاه پارامترهای شدتی را سهلتر می توان کنترل و اندازه گیری کرد. لذا منطقی به نظر می رسد که در فرمولبندی ترمودینامیک پارامترهای شدتی را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته و پارامترهای جمعی را از آنها به دست آورد. دو پارامتر مزدوج آنتروپی و دما را مورد توجه قرار دهید. هیچ وسیله عملی برای کنترل و اندازه گیری آنتروپی وجود ندارد در حالی که دماسنج و ترموستات که برای اندازه گیری و کنترل دما به کار می روند از وسایل معمولی یک آزمایشگاه هستند. سؤالی که در این جا مطرح می شود این است که آیا امکان دارد تا فرمولهای ریاضی را طوری نوشت که پارامترهای شدتی به عنوان متغیرهای مستقل جانشین پارامترهای جمعی شوند؟ یک بار دیگر مسأله ای را که

با آن مواجه هستیم به صورت زیر بیان می کنیم . معادله

$$Y = Y(X, Z, \dots) \quad (5-3)$$

در دست است . ما به دنبال روشی هستیم که در آن مشتقهای $P_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_{Z, \dots}$ و

$P_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_{Z, \dots}$ و . . . به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شوند بطوری که تابع حاصل حاوی اطلاعات معادله ۵-۳ باشد . برای سادگی تنها مورد

$$Y = Y(Z) \quad (6-3)$$

را مورد توجه قرار می دهیم . این معادله نشان دهنده یک منحنی در مختصات دکارتی است (شکل ۳-۳) . هر نقطه روی این منحنی توسط دو پارامتر X و Y مشخص می شود . همچنین برای نمایش دادن هر نقطه در روی این منحنی می توان از پارامترهای P و ψ که در آن P شیب منحنی در نقطه (X, Y) و ψ عرض از مبدأ خط مماس بر این نقطه است استفاده کرد . تبدیل از مختصات X و Y به مختصات P و ψ به نام تبدیل لوژاندر مشهور است . برای این تبدیل به این نکته توجه می کنیم که شیب مماس بر منحنی در نقطه Y و X طبق تعریف از رابطه

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \quad (7-3)$$

به دست می آید . اگر رابطه ۷-۳ را برای ψ حل کنیم خواهیم داشت

$$\psi = Y - PX \quad (8-3)$$

که در آن

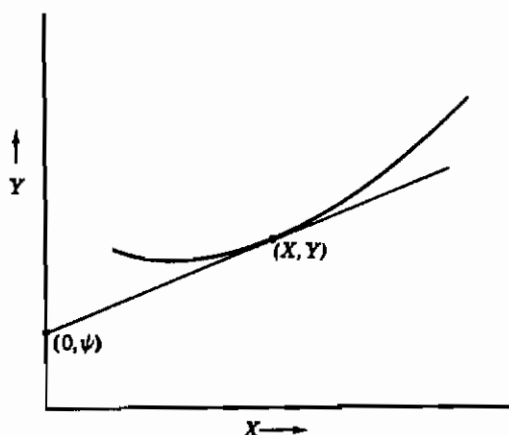
$$P = \frac{\partial Y}{\partial X} \quad (9-3)$$

و ψ تابع حاصل از تبدیل لوژاندر تابع Y است . اگر X و Y را بین معادلات ۶-۳ و ۸-۳ و ۹-۳ حذف کنیم ، تابع مورد نظر بین ψ و P به دست می آید .

۳-۳ - پتانسیلهای ترمودینامیکی

استفاده از تبدیل لوژاندر در مورد معادله بنیادی بسیار ساده است ، معادله بنیادی $U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$ شبیه معادله $Y = Y(X, Z, \dots)$ و مشتقات P_1 و P_2 و . . . شبیه T ، P ، μ_1 ، . . . و μ_r هستند . توابعی که از تبدیل لوژاندر معادله بنیادی به دست می آیند ، پتانسیلهای

ترمودینامیکی نامیده می‌شوند. در فصلهای بعد موارد استفاده این توابع جدید را خصوصاً در شیمی مورد توجه قرار خواهیم داد. اما در این جا فقط به تعریف و بررسی بعضی از خواص آنها اکتفا خواهیم کرد.



شکل ۳-۳- نمایش یک تابع در مختصات دکارتی و تبدیل لوژاندر آن

تابع هلمهولتز یا انرژی آزاد هلمهولتز از تبدیل جزئی لوژاندر معادله بنیادی برحسب انرژی U که در آن پارامتر جمعی آنتروپی توسط پارامتر شدتی مزدوجش یعنی دما، به عنوان متغیر مستقل جانشین شده است به دست می‌آید.

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_r}$$

$$F = U - TS \quad (۱۰-۳)$$

که در آن

$$F = F(T, V, n_1, \dots, n_r) \quad (۱۱-۳)$$

این تابع که معمولاً با نماد F و یا A نمایش داده می‌شود، یک معادله بنیادی است. دیفرانسیل کامل F از معادله ۱۰-۳ به دست می‌آید

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (۱۲-۳)$$

از معادله بنیادی ۱-۱۷ الف داریم

$$dU = TdS - PdV + \sum_k^r \mu_k dn_k$$

بنابراین

$$dF = SdT - PdV + \sum_k \mu_k dn_k \quad (۱۳-۳)$$

انرژی هلم هلتز تابع متغیرهای T و V و n_1, \dots, n_r است. لذا استفاده از این پتانسیل در مسائلی که در آنها دما ثابت می ماند بسیار مفید است. شرط ثابت بودن دما تعداد متغیرها را در مسأله تقلیل می دهد و F عملاً تابعی از V و n_1, \dots, n_r خواهد بود. اصل مینیمم بودن انرژی در حالت تعادل پس از تبدیل لوژاندر به اصل مینیمم بودن انرژی هلم هلتز تبدیل می شود. یعنی در دمای ثابت در حالت تعادل پتانسیل هلم هلتز مینیمم می شود. در دمای ثابت معادله ۳-۱۲ را می توان به شکل:

$$dF = dU - TdS \quad (۱۴-۳)$$

نوشت. با توجه به رابطه ۱-۲۱، یعنی $dU = dQ + dW$ که در آن $dW = dW_M + dW_C$ است، در یک فرآیند برگشت پذیر

$$dF = dQ + dW - TdS$$

یا

$$-\Delta F = -W = W' \quad (۱۵-۳)$$

یعنی کار تحویل شده به یک منبع کار برگشت پذیر با کاهش انرژی هلم هلتز همراه است. به این دلیل پتانسیل هلم هلتز بعضی وقتها، کار حاصل در دمای ثابت، یا انرژی آزاد نامیده می شود. چون F تابع حالت بوده و فقط بستگی به حالت اولیه و انتهای سیستم دارد، از این رو در تمام فرآیندهای هم دما و برگشت پذیر که از یک حالت اولیه شروع و به یک حالت انتهایی ختم می شوند، کار انجام شده توسط سیستم برابر $-\Delta F$ خواهد بود.

انتالپی، از تبدیل جزئی لوژاندر و معادله بنیادی انرژی که در آن پارامتر جمعی حجم توسط پارامتر شدتی مزدوجش، یعنی فشار جانشین شده است، به دست می آید

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_r}$$

$$H = U + PV \quad (۱۶-۳)$$

در نتیجه

$$H = H(S, P, n_1, \dots, n_r) \quad (۱۷-۳)$$

تابع آنتالپی با نماد H نشان داده می شود و شکل دیفرانسیل کامل آن را می توان از معادله ۱۶-۳ و معادله بنیادی ۱-۱۷ الف به دست آورد .

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (۱۸-۳)$$

یا

$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dn_k \quad (۱۹-۳)$$

آنتالپی تابع متغیرهای S و P و μ_1, \dots, μ_r است . بنابراین تابع آنتالپی برای مطالعه فرآیندهایی که در فشار ثابت صورت می گیرند، بسیار مناسب است . در حالت تعادل تابع آنتالپی در فشار ثابت مینیمم می شود .

تابع کیس : سومین تبدیل لوژاندر تابع انرژی، تابع کیس را نتیجه می دهد . در این تبدیل به جای آنتروپی دما و به جای حجم فشار به عنوان متغیرهای مستقل وارد می شود .

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_r}$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_r}$$

$$G = U - TS - PV = H - TS \quad (۲۰-۳)$$

دیفرانسیل کامل از معادله ۲۰-۳ و معادله بنیادی ۱-۱۷ الف به دست می آید .

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (۲۱-۳)$$

یا

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k \quad (۲۲-۳)$$

انرژی آزاد کیس تابع متغیرهای T ، P ، μ_1, \dots, μ_r است . بنابراین، استفاده از این تابع در فرآیندهایی که در آنها فشار و دما ثابت است بسیار مفید می باشد . بسیاری از واکنشهای

شیمیایی در ظروف سرباز صورت می گیرند، در این حالت دما و فشار محیط ثابت بوده و به همین دلیل انرژی کیس نقش بسیار مهمی را در نظریه های شیمی بازی می کند .

در فشار و دمای ثابت تغییرات انرژی کیس توسط رابطه

$$dG = dU - TdS + PdV \quad (23-3)$$

داده می شود . با توجه به روابط $dU = dW_M + dW_C + dQ$ و $dW_M = -PdV$ و با توجه به این که در یک فرآیند برگشت پذیر $dQ = TdS$ است، داریم

$$dG = dW_C \quad (24-3)$$

یا

$$-\Delta G = -W_C = W'_C \quad (25-3)$$

که در آن W'_C کار شیمیایی تحویل شده به محیط است . به عبارت دیگر در فشار و دمای ثابت کار تحویل شده به محیط با کاهش انرژی آزاد کیس همراه است . تابع کیس توسط رابطه اولر به پتانسیل شیمیایی مربوط می شود . اگر رابطه اولر، $\mu = TS - PV + \sum n_k \mu_k$ را در معادله ۲۰-۳ جانشین کنیم رابطه

$$G = \sum_k \mu_k n_k \quad (26-3)$$

به دست می آید که برای یک سیستم تک جزیی به صورت $G = \mu n$ و یا $\mu = G/n$ نوشته می شود .

۳-۴ - گرمای ویژه و دیگر مشتقات

مفاهیم فیزیکی مشتقات اول معادله بنیادی در بخشهای قبلی مورد بررسی قرار گرفت . تعدادی از مشتقات دوم معادله بنیادی نیز از نقطه نظر فیزیکی جالب توجه هستند و ما در این جا مشتقات دومی را که در تجزیه و تحلیل مسائل ترمودینامیکی نقش بسیار مهمی را بازی می کنند، تعریف می کنیم . در تعاریف این بخش از اشاره صریح به ثابت بودن اعداد مولی خودداری شده است .

ضریب انبساط گرمایی : این ضریب که نمایش دهنده افزایش واحد حجم سیستم به ازای افزایش واحد دما در فشار و اعداد مولی ثابت است توسط رابطه

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (27-3)$$

تعریف می شود .

ضریب تراکم هم دما : این ضریب که با علامت β یا k_T نمایش داده می شود، نشان دهنده کاهش حجم سیستم با افزایش فشار در دمای ثابت است

$$\beta = k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (28-3)$$

گرمای ویژه و یا گنجایش گرمایی در فشار ثابت توسط روابط

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (29-3)$$

و

گرمای ویژه در حجم ثابت که توسط روابط

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{dQ_C}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (30-3)$$

تعریف می شوند . دو مشتق جزئی دیگر نیز وجود دارند که از دیدگاه نظریه ترمودینامیک جالب توجه هستند، یکی $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ یعنی افزایش دما به ازای افزایش حجم در یک فرآیند آدیا باتیک و دیگر $\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$ است، که وقتی به صورت $T \left(\frac{dP}{dQ} \right)_V$ نوشته شود تغییرات فشار را به گرمای داده شده به سیستم در حجم ثابت مربوط می سازد .

۳-۵ - روابط ماکسول

نظیر رابطه کیس دوم که مشتقات اول معادله بنیادی را به یکدیگر مربوط می سازد .
روابطی از نوع

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n} \quad (31-3)$$

بین مشتقات دوم معادله بنیادی وجود دارد . برای اثبات این رابطه از برابری رابطه

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

استفاده می‌کنیم .

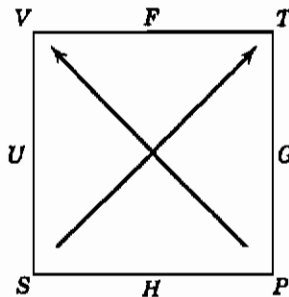
$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, n}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, n}$$

رابطه ۳-۳۱ نماینده مجموعه روابط مشابهی است که روابط ماکسول نامیده می‌شوند . مجموعه کامل این روابط که به روش بالا از معادلات بنیادی به دست می‌آیند در جدول ۳-۱ داده شده است . در ستون اول معادله بنیادی مربوطه ، در ستون دوم جفت متغیرهای مستقل و در ستون آخر روابط ماکسول داده شده‌اند . یک روش برای به خاطر سپردن روابطی از این نوع در بخش بعد تشریح شده است .

۳-۶ - يك نمودار برای به خاطر سپردن روابط ترمودینامیکی

روابط ماکسول را می‌توان از طریق یک نمودار ساده به خاطر سپرد . این نمودار که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است شامل یک مربع و دو پیکان در راستان دو قطر مربع و جهت آنها به سمت بالا است .



شکل ۳-۴- مربع ترمودینامیکی برای بیاد آوردن روابط ماکسول و معادلات بنیادی

جدول ۳-۱- مجموعه روابط ماکسول برای یک سیستم تک جزئی

معادله بنیادی	متغیرهای مستقل	رابطه ماکسول	
	S, V	$(\frac{\partial T}{\partial V})_{S,n} = -(\frac{\partial P}{\partial S})_{V,n}$	(۳۲-۳)
$dU = TdS - PdV + \mu dn$	S, n	$(\frac{\partial T}{\partial n})_{S,V} = (\frac{\partial \mu}{\partial S})_{V,n}$	(۳۳-۳)
	V, n	$-(\frac{\partial P}{\partial n})_{S,V} = (\frac{\partial \mu}{\partial V})_{V,n}$	(۳۴-۳)
	T, V	$(\frac{\partial S}{\partial V})_{T,n} = (\frac{\partial P}{\partial T})_{V,n}$	(۳۵-۳)
$dF = -SdT - PdV + \mu dn$	T, n	$-(\frac{\partial S}{\partial n})_{T,V} = (\frac{\partial \mu}{\partial T})_{V,n}$	(۳۶-۳)
	V, n	$-(\frac{\partial P}{\partial n})_{T,V} = (\frac{\partial \mu}{\partial V})_{T,n}$	(۳۷-۳)
	S, P	$(\frac{\partial T}{\partial P})_{S,n} = (\frac{\partial V}{\partial S})_{P,n}$	(۳۸-۳)
$dH = TdS + VdP + \mu dn$	S, n	$(\frac{\partial T}{\partial n})_{S,P} = (\frac{\partial \mu}{\partial S})_{P,n}$	(۳۹-۳)
	P, n	$(\frac{\partial V}{\partial n})_{S,P} = (\frac{\partial \mu}{\partial P})_{S,n}$	(۴۰-۳)
	S, V	$(\frac{\partial T}{\partial V})_{S,\mu} = -(\frac{\partial P}{\partial S})_{V,\mu}$	(۴۱-۳)
$dU[\mu] = TdS - PdV - nd\mu$	S, μ	$(\frac{\partial T}{\partial \mu})_{S,V} = -(\frac{\partial n}{\partial S})_{V,\mu}$	(۴۲-۳)
	V, μ	$(\frac{\partial P}{\partial \mu})_{S,V} = (\frac{\partial n}{\partial V})_{S,\mu}$	(۴۳-۳)

$$T, P \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (44-3)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad T, n \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (45-3)$$

$$P, n \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, n} \quad (46-3)$$

در کناره‌های این مربع، چهار پتانسیل ترمودینامیکی F, G, H, U به ترتیب حروف الفبای انگلیسی قرار دارند، بطوری که تابع هلمهولتز در کناره بالا قرار گرفته و دو گوشه سمت چپ با دو پارامتر جمعی S و V و دو گوشه سمت راست با دو پارامتر شدتی T و P مشخص می‌شوند تا هر یک از توابع ترمودینامیکی میان متغیرهای طبیعی خود قرار گیرند، یعنی U میان S و V ، F میان V و T ، G میان T و P و بالاخره H میان P و S . البته هر یک از این توابع ترمودینامیکی تابع اعداد مولی نیز هستند ولی چون این متغیرها برای همه توابع یکسان است، از نمایش دادن اعداد مولی در این نمودار خودداری شده است، برای به دست آوردن هر یک از معادلات بنیادی ابتدا مشتق متغیر مستقل را نوشته و سپس ضریب آنها را با استفاده از پیکان قطری به دست می‌آوریم. پیکانی که جهت آن خلاف جهت متغیر مستقل است دارای ضریب مثبت و پیکانی که جهت آن به متغیر مستقل اشاره می‌کند دارای ضریب منفی است. به عنوان مثال در دیفرانسیل dU ضرایب dS و dV به ترتیب T و $-P$ می‌باشند. یعنی

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

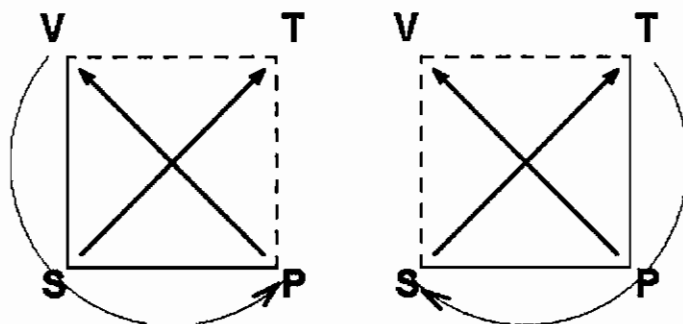
و همین‌طور

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$$

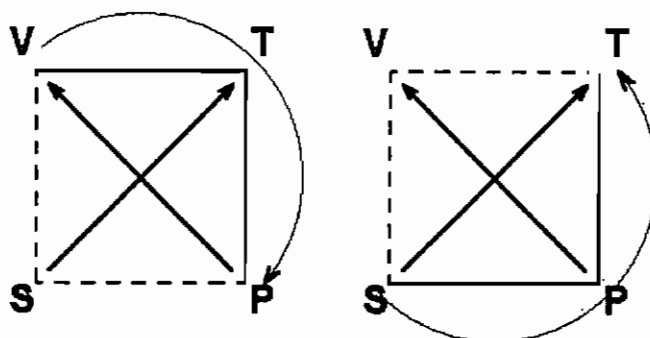
$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$$

روابط ماکسول را می‌توان با استفاده از گوشه‌های نمودار به دست آورد. از چهار گوشه نمودار زیر بسادگی رابطه



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

حاصل می شود . همین طور از نمودار



رابطه زیر حاصل می شود .

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

علامت منفی از نامتقارن بودن جهت پیکانها در این مورد ناشی می شود . دو موقعیت باقی مانده در مربع ترمودینامیکی دو رابطه دیگر ماکسول را نتیجه می دهند . با تعویض V با P و μ یا S با T و μ می توان دیگر روابط ماکسول را به دست آورد . در حالت اول جهت پیکان باید تغییر یابد .

۳-۷- بعضی از محاسبات ساده ترمودینامیکی

در محاسبات ترمودینامیکی اغلب لازم است که یک و یا چند مشتق جزئی محاسبه شوند . در این نوع محاسبات معمولاً P یا V و T به عنوان متغیر مستقل انتخاب شده و توابع

ترمودینامیکی برحسب این متغیرها و مشتقات جزئی توابع نسبت به آنها یعنی C_p یا C_v و α و β محاسبه می‌شوند. برای نشان دادن این که فقط سه مشتق جزئی مستقل از پارامترهای شدتی وجود دارد و دیگر مشتقات جزئی را می‌توان برحسب آنها محاسبه نمود، به این نکته توجه می‌کنیم که مشتقات اول پارامترهای شدتی در واقع مشتقات دوم پارامترهای جمعی هستند، و در اعداد مولی ثابت، تنها تابع دو متغیر مستقل می‌باشند. در نتیجه فقط سه مشتق مرتبه دوم مستقل $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$ ، $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$ و $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}$ وجود خواهند داشت که به ترتیب با α و β بطور معکوس و با C_p یا C_v بطور مستقیم متناسبند.

در زیر چند محاسبه ساده ترمودینامیکی را مورد توجه قرار می‌دهیم.

محاسبه تغییرات انرژی داخلی برحسب تغییرات حجم و دما

در این محاسبه دو متغیر مستقل را دما و حجم انتخاب می‌کنیم، یعنی

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

چون انرژی یک دیفرانسیل کامل است لذا

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (۳-۴۷)$$

طبق تعریف ۳-۳۰، $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ، از تقسیم معادله بنیادی ۱-۱۷ الف بر dV در دما و اعداد مولی ثابت داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad \text{اعداد مولی ثابت}$$

چون طبق رابطه ماکسول (۳-۳۵)، $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ، بنابراین

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (۳-۴۸)$$

با استفاده از قاعده دوره ای (ضمیمه ۱) می‌توانیم بنویسیم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-(\partial V / \partial T)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (۳-۴۹)$$

در نتیجه

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\beta} - P \quad (۳-۵۰)$$

بنابراین

$$dU = \left[\left(\frac{T\alpha}{\beta} \right) - P \right] dV + C_V dT \quad (۵۱-۳)$$

محاسبه تغییرات آنتالپی بر حسب فشار و دما

در این محاسبه دو پارامتر فشار و دما به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شده اند، لذا

$$H = H(T, P)$$

با توجه به این که تابع آنتالپی یک دیفرانسیل کامل است داریم

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

طبق تعریف ۲۹-۳، $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ ، از تقسیم معادله بنیادی ۱۹-۳ بر dP در دما و اعداد مولی

ثابت خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \quad (۵۲-۳)$$

چون طبق رابطه ماکسول (۴۴-۳)، $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ، و طبق تعریف ۲۷-۳،

$$\alpha_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ است،}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T) \quad (۵۳-۳)$$

در نتیجه

$$dH = C_P dT + V(1 - \alpha T) dV \quad (۵۴-۳)$$

محاسبه تغییرات آنتروپی بر حسب دما و حجم

دو متغیر مستقل T و V هستند. بنابراین

$$S = S(T, V)$$

چون آنتروپی تابع حالت است، لذا

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (۵۵-۳)$$

طبق تعریف ۳۰-۳، $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ و رابطه ماکسول، ۳۵-۳،

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{، با توجه به رابطه ۴۹-۳ داریم}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{\alpha}{\beta} dV \quad (۵۶-۳)$$

معادله ۵۶-۳ را می‌توان از معادله بنیادی ۱-۱۷ الف، در اعداد مولی ثابت به شکل

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV$$

و معادله ۵۲-۳ به دست آورد.

$$\begin{aligned} dS &= C_v \frac{dT}{T} + \frac{\alpha}{\beta} dV + \frac{P}{T} dV - \frac{P}{T} dV \\ &= C_v \frac{dT}{T} + \frac{\alpha}{\beta} dV \end{aligned}$$

محاسبه تغییرات آنتروپی بر حسب دما و حجم

$$S = S(T, P)$$

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

چون

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \alpha V \text{ و } \frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$dS = \frac{C_P dT}{T} - \alpha V dP \quad (۵۷-۳)$$

محاسبه تغییرات انرژی در یک فرآیند هم دما

در یک فرآیند هم دما $dT = 0$ و در نتیجه معادله ۴۷-۳ به صورت

$$dU = \left(\frac{\alpha}{\beta} - P\right) dV \quad (۵۸-۳)$$

در می‌آید.

محاسبه تغییرات آنتالپی در یک فرآیند هم دما

تغییرات آنتالپی در یک فرآیند هم دما را می‌توان با قرار دادن $dT = 0$ در معادله ۵۴-۳

به دست آورد

$$dH = V(1 - \alpha T)dP \quad (۵۹-۳)$$

فرآیند برگشت پذیر و آدیاباتیک

الف - محاسبه تغییرات دما بر حسب تغییرات حجم

چون در یک فرآیند برگشت پذیر و آدیاباتیک $TdS = dQ = 0$ است، بهتر است یکی از متغیرهای مستقل را آنتروپی انتخاب کنیم. در این صورت از رابطه $T = T(S, V)$ خواهیم داشت

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV \quad (۶۰-۳)$$

با استفاده از قاعده دوره ای داریم

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

که با توجه به روابط $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ و $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$ داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\alpha T}{\beta C_V}$$

اگر این رابطه را در رابطه ۶۰-۳ جانشین کنیم رابطه

$$C_V \frac{dT}{T} = -\frac{\alpha}{\beta} dV \quad (۶۱-۳)$$

به دست می آید. این رابطه را می توانستیم از رابطه ۵۶-۳ نیز به دست آوریم. در یک فرآیند برگشت پذیر و آدیاباتیک $dS = 0$ و در نتیجه رابطه ۵۶-۳ به رابطه ۶۱-۳ تبدیل می شود.

ب - تغییرات دما بر حسب تغییرات فشار

در این مورد بهتر است که یکی از متغیرها آنتروپی و دیگری فشار باشد. در این صورت از رابطه $T = T(S, P)$ خواهیم داشت

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP$$

با استفاده از قاعده دوره ای داریم

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

که با توجه به رابطه ماکسول $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ و روابط $\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ، خواهیم داشت $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

$$dT = \frac{\alpha VT}{C_p} dP \quad (۶۲-۳)$$

توجه داشته باشید که این رابطه را مستقیماً می‌توان از رابطه ۳-۵۷ با برابر قرار دادن $dS = 0$ برای یک فرآیند برگشت پذیر و آدیاباتیک به دست آورد .

ج- تغییرات انرژی

برای محاسبه تغییرات انرژی در یک فرآیند آدیاباتیک و برگشت پذیر از معادله بنیادی $dU = TdS - PdV$ استفاده می‌کنیم . در این فرآیند $dS = 0$ است ، بنابراین

$$dU = -PdV = dW \quad (۶۳-۳)$$

که با توجه به رابطه ۳-۵۱ یعنی

$$dU = C_v dT + \left(T\frac{\alpha}{\beta} - P\right)dV$$

معادله ۳-۶۳ به صورت زیر خواهد آمد

$$C_v \frac{dT}{T} + \left(T\frac{\alpha}{\beta} - P\right)dV = -PdV$$

یا

$$C_v \frac{dT}{T} = \frac{-\alpha}{\beta} dV$$

که همان نتیجه به دست آمده در ۳-۶۱ است . این جا لازم به یادآوری است که این رابطه فقط در مورد یک فرآیند آدیاباتیک و برگشت پذیر صادق است . برای محاسبه تغییرات دما و انرژی در یک فرآیند آدیاباتیک برگشت ناپذیر به فصل چهارم (مسأله ۱۴) مراجعه نمایید .

محاسبه رابطه میان C_p و C_v

برای پیدا کردن یک رابطه میان گرمای ویژه C_p و C_v از تعریف $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ استفاده

می‌کنیم. چون $H = U + PV$ است، لذا

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۶۴-۳)$$

برای محاسبه $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ می‌توانیم معادله ۵۱-۳ یعنی $dU = C_v dT + \left[T\frac{\alpha}{\beta} - P\right]dV$ را در فشار ثابت به dT تقسیم کنیم، که در این صورت خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_v + \left[T\frac{\alpha}{\beta} - P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

که با توجه به رابطه $\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ، رابطه ۶۴-۳ به صورت زیر در می‌آید

$$C_P = C_v + \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

یا

$$C_P - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad (۷۳-۳)$$

کمیت سمت راست در رابطه ۶۵-۳ همواره مثبت است، بنابراین C_P همواره از C_v بزرگتر است. نسبت گرمای ویژه که توسط رابطه

$$\gamma = C_P/C_v \quad (۶۶-۳)$$

تعریف می‌شود نیز کمیت بسیار مفیدی است که در مسائل ترمودینامیک موارد استفاده قرار می‌گیرد. این کمیت نیز همواره بزرگتر از واحد است. برای آشنایی با محاسبات پیچیده‌تر به ضمیمه ۲ مراجعه نمایید.

۳-۸- پذیره نرنست (لانون سوم ترمودینامیک)

تنها مورد باقی مانده در نظریه ترمودینامیک کلاسیک بررسی نتایج حاصل از پذیره IV است. طبق این پذیره که ابتدا به شکل دیگری توسط نرنست ارائه و سپس توسط پلانک تکمیل شد، آنتروپی در دمای «صفر» صفر می‌شود. در پذیره اولیه نرنست تغییرات آنتروپی در یک فرآیند هم‌دما در حد (دمای صفر)، صفر می‌شد. واضح است که پذیره پلانک پذیره نرنست را نیز در بر می‌گیرد. دو حالت A و B از یک سیستم را در نظر بگیرید. اگر دما به صفر نزدیک شود، طبق پذیره IV، S_B و S_A به صفر نزدیک می‌شوند در این صورت تغییرات $S_B - S_A$ نیز به صفر نزدیک خواهد شد. البته عکس این مطلب صحیح نیست.

اگرچه ما از به کار بردن مکانیک آماری^۱ در نظریه ترمودینامیک خودداری کردیم، مع ذلک با یک بررسی کیفی آماری بهتر می‌توانیم معنی فیزیکی نظریه را درک کنیم. برای هر حالت ماکروسکپی تعداد بسیار زیادی حالت‌های میکروسکپی وجود دارد و سیستم در طول مدت اندازه‌گیری یک کمیت ماکروسکپی بطور پیوسته بین تعدادی از این حالت‌های میکروسکپی تغییر می‌کند. آنتروپی متناسب با لگاریتم تعداد این حالت‌های میکروسکپی است. پذیره IV می‌گوید که در دمای صفر، حالت ماکروسکپی شامل فقط یک حالت میکروسکپی است. به عبارت دیگر در دمای صفر، فقط حالت میکروسکپی با پایتترین سطح انرژی اشغال می‌شود. با این‌که قانون سوم ترمودینامیک را می‌توان از مکانیک آماری کوانتومی که از بحث ما در این جا خارج است استنتاج کرد ولی ما آن را به عنوان یک پذیره در نظر گرفته و به بررسی نتایج حاصل از آن می‌پردازیم.

دو حالت A و B را در نمودار شکل ۳-۵ در نظر بگیرید. دمای حالت B صفر و در نتیجه آنتروپی آن نیز صفر است. آنتروپی حالت A را می‌توان از انتگرال‌گیری معادله ۳-۵۶ در حجم ثابت به دست آورد.

$$\int_B^A dS = S_A - S_B = \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} dT$$

$$S_A = S_B + \int_0^T C_v \frac{dT}{T} \quad (۳-۶۷)$$

چون آنتروپی در هر نقطه باید دارای مقدار معینی باشد، از این رو $\int_0^T C_v \frac{dT}{T}$ دارای مقدار معینی است و واضح است که

$$C_v \rightarrow 0 \quad \text{در حد } T \rightarrow 0$$

و اگر حجم را با فشار جانشین کنیم

$$C_p \rightarrow 0 \quad \text{در حد } T \rightarrow 0$$

در نتیجه گرماهای ویژه نیز در صفر مطلق صفر می‌شوند

حال مشتق $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ یعنی تغییرات هم‌دمای آنتروپی بر حسب فشار را مورد توجه

۱ - برای یک آشنایی مقدماتی با مفهوم آماری آنتروپی به ضمیمه ۴ مراجعه کنید.

قرار می دهیم . طبق پذیره نرنست در هر فرآیند هم دما، تغییرات آنتروپی در دمای صفر، صفر می شود، یعنی

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0 \quad \text{در حد } T \rightarrow 0$$

طبق رابطه ماکسول $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ، بنابراین

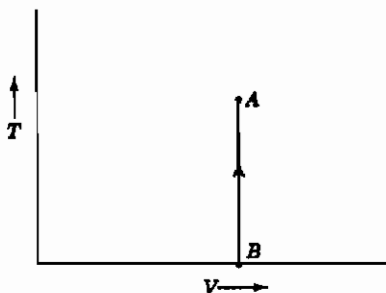
$$\alpha \rightarrow 0 \quad \text{یا} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0 \quad \text{در حد } T \rightarrow 0$$

چون نقش فشار و حجم را می توان با هم تعویض کرد، بنابراین تغییرات آنتروپی نسبت به حجم نیز در یک فرآیند برگشت پذیر هم دما در دمای صفر، صفر می شود، یعنی

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0 \quad \text{،} \quad \text{در حد } T \rightarrow 0$$

چون $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ، بنابراین

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0 \quad \text{،} \quad \text{در } T \rightarrow 0$$



شکل ۳-۰- مسیر انتگرال گیری در معادله ۳-۶۴

۳-۹- محاسبه آنتروپی در حوالی صفر مطلق

برای محاسبه آنتروپی در صفر مطلق لازم است که مقادیر C_p یا C_v در حوالی صفر مطلق

اندازه گیری شوند. چون این کار از نقطه نظر عملی امکان پذیر نیست، لذا از نظریهٔ دوبای برای محاسبهٔ مقادیر C_p که مقدار آن با C_v در حوالی صفر مطلق تفاوتی ندارد استفاده می کنیم. طبق این نظریه گرمای ویژه C_v برای یک جامد معمولی شامل دو جمله، یکی مربوط به شبکه کریستالی " αT^3 " و دیگری مربوط به الکترونها " bT " است.

$$C_v = \alpha T^3 + bT \quad (3-68)$$

در دمای پایین سهم جمله دوم، bT ، در گرمای ویژه بسیار کمتر از جملهٔ اول است و می توان از آن در مقابل αT^3 صرف نظر کرد. از این قانون می توان برای محاسبهٔ $\int C_p \frac{dT}{T}$ بین صفر مطلق تا دمای T استفاده کرد. T' پایتترین دمایی است که در آن C_p قابل اندازه گیری است. ثابت α از مقدار C_p در دمای T' به دست می آید.

$$\alpha = \frac{(C_p)_{T'}}{T'^3} \quad (3-69)$$

۳-۱۰- تغییرات آنتروپی در تبدیلات بین فازی

تبدیل از یک فاز به فاز دیگر با جذب و یا پس دادن گرما همراه است. چون این تبدیل در دمای ثابت صورت می گیرد لذا، برای محاسبهٔ تغییرات آنتروپی می توان از رابطه

$$\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_e} \quad (3-70)$$

استفاده کرد که در آن ΔH_e تغییر آنتالپی در تبدیل فاز در دمایی است که در آن تبدیل فاز صورت پذیرفته است.

فصل چهارم

ترمودینامیک گازها

در این فصل اصول بحث شده در فصول قبل را برای مطالعه خواص ترمودینامیکی گازها به کار می‌بریم .

۴-۱- معادلات حالت

معادلات حالت ۱-۲۳ تا ۱-۲۴ را می‌توان به شکلهای زیر نوشت

$$V = V(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (1-4)$$

$$P = P(T, V, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (2-4)$$

$$T = T(P, V, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (3-4)$$

که در آن x_i کسر ملی جزء i ام است . برای یک سیستم تک جزئی معادلات ۱-۴ تا ۳-۴ به صورت

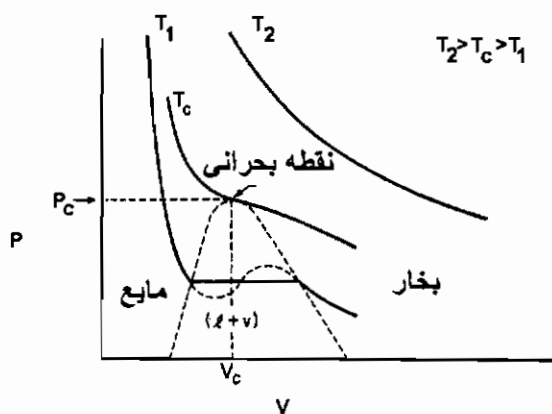
$$T = T(V, P) \quad \text{و} \quad P = P(T, V) \quad , \quad V = V(T, P) \quad (4-4)$$

در می‌آیند . باید توجه داشت که این معادلات را نمی‌توان از نظریه‌های ماکروسکوپی مانند ترمودینامیک کلاسیک به دست آورد . این معادلات از نظریه‌های مولکولی و یا تجربه به دست

می آیند . معادلات ۴-۴ سطوحی را در فضای P-V-T توصیف می کنند که نمایش دهنده تمام اطلاعات تجربی و آماری مربوط به سیستم است . معمولاً نمایش دادن این اطلاعات در دو بُعد ساده تر و مفیدتر است . از تقاطع سطح سه بُعدی با صفحه ایی که در آن یک متغیر از سه متغیر T ، V و P در یک مقدار ثابت نگاه داشته شده، یک منحنی به دست می آید . به عنوان مثال در شکل ۴-۱، منحنیهای در دمای ثابت (هم دما) در صفحه P-V رسم شده اند . گرچه بسیاری از جزئیات هم دماها بستگی به سیستم مورد نظر دارند، اما تمامی آنها در چند خاصیت کلی مشترك هستند . مثلاً بطور تجربی مشاهده شده است که تمام گازها و مخلوطهای آنها در حد فشارهای کم از رابطه

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 \quad (۵-۴)$$

پیروی می کنند . بنابراین هم دماهای نشان داده شده در شکل ۴-۱ در فشارهای کم به صورت سهمی در می آیند . همچنین بطور تجربی مشاهده شده است که در دمای کمتر از T_c که برای هر گاز دارای مقدار مشخصی است و دمای بحرانی نامیده می شود، گاز به مایع تبدیل می گردد . گازها را در دماهای بالاتر از T_c نمی توان به مایع تبدیل کرد . ناحیه گنبدی شکل که با خطوط بریده نشان داده شده، ناحیه دوفازی گاز-مایع است .



شکل ۴-۱- هم دماها در فاز گاز و مایع

هم دمای مربوط به T_c دارای نقطه عطفی است که توسط رابطه

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (۶-۴)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (۷-۴)$$

تعیین می شود. هیچ تابع ریاضی که بتواند معادله حالت سیستمهای حقیقی را در تمام نواحی فشار توصیف کند وجود ندارد. معادلات حالت تقریبی زیادی در فاز بخار مورد استفاده قرار گرفته است که ما تعدادی از آنها را در زیر مورد بررسی قرار می دهیم.

معادله گاز ایده آل: ساده ترین شکل معادله حالت توسط رابطه

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \quad (۸-۴)$$

داده می شود که همان معادله ۴-۵ در حد فشارهای کم است بجز در فشارهای کم هیچ گاز حقیقی را نمی توان توسط معادله حالت ۴-۸ توصیف کرد. سیستمهایی که توسط این معادله حالت توصیف می شوند به گاز ایده آل و یا گاز کامل مشهورند. در سطح مولکولی، گاز ایده آل گازی است که هیچ برهمکنش بین مولکولی در آن وجود نداشته باشد و بتوان از حجم مولکولها در مقابل حجمی که گاز اشغال می کند صرف نظر کرد.

معادله واندروالز: اولین و مشهورترین معادله حالت که رفتار گازهای حقیقی را در گستره

فشارهای متوسط توصیف می کند به معادله واندروالز موسوم است. برای یک مل از گاز

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (۹-۴)$$

که در آن a و b برای هر گاز مقادیر ثابتی هستند. حجم به کنار گذاشته شده b چهار برابر حجم واقعی N_0 مولکول گاز است. جمله $\frac{a}{\bar{V}^2}$ نماینده نیروهای بین مولکولی است. وقتی که \bar{V} بزرگ باشد b در مقایسه با \bar{V} و $\frac{a}{\bar{V}^2}$ در مقایسه با P بسیار کوچکند و می توان از آنها صرف نظر کرد.

منحنی نقطه چین در شکل ۴-۱ ترسیمی است از معادله واندروالز در ناحیه دوفازی

گاز-مایع. اگر معادله واندروالز را به صورت

$$\bar{V}^3 - \bar{V}^2 \left(b - \frac{RT}{P}\right) + \frac{\bar{V}a}{P} - \frac{aB}{P} = 0 \quad (10-4)$$

مرتب نماییم، معادله درجه سوم به دست می آید که در زیر دمای بحرانی دارای سه جواب حقیقی است (نقاط A و B و C در دمای T_1). به نظر می رسد که این خط نقطه چین محاسبه شده، نشان دهنده یک تبدیل پیوسته از فاز گازی به فاز مایع باشد، اما در واقع این طور نیست و تبدیل فاز نا پیوسته است. مایع و گاز در امتداد خط AC با هم در تعادلند.

یکی از ویژگیهای معادله واندر والز، این است که پیش بینی نقطه بحرانی برای هر گاز حقیقی را ممکن می سازد. معادله واندر والز را می توان به صورت

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (11-4)$$

نوشت. مشتق گیری نسبت به حجم مولی در دمای ثابت، معادلات زیر را نتیجه می دهد.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{-RT}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3} \quad (12-4)$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\bar{V} - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}^4} \quad (13-4)$$

در نقطه بحرانی این دو مشتق برابر با صفرند. از حل سه معادله ۱۱-۴، ۱۲-۴ و ۱۳-۴، معادلات زیر نتیجه خواهد شد.

$$a = 3P_C \bar{V}_C^3, \quad b = \frac{\bar{V}_C}{3}, \quad R = \frac{8P_C \bar{V}_C}{3T_C} \quad (14-4)$$

که در آن P ، V و T با P_C ، \bar{V}_C و T_C ، مقادیر این کمیتها در دمای بحرانی، جانشین شده اند. ثابتهای واندر والز برای تعدادی از گازها در جدول ۱-۴ داده شده اند.

اصل حالت‌های متناظر

ثابت‌های T_C ، P_C و \bar{V}_C برای هر گاز را می توان به عنوان واحدهای دما، فشار و حجم در نظر گرفته و پارامترهای دما، فشار و حجم را برحسب متغیرهای کاهش یافته زیر به دست آورد.

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c}, \quad \bar{V}_r = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \quad (۱۵-۴)$$

که در آن T_r ، V_r و P_r به ترتیب دما، حجم و فشار کاهش یافته نامیده می شوند. از جانشینی عبارتهای ۴-۱۴ و ۴-۱۵ در معادله واندروالز، معادله کاهش یافته واندروالز به دست می آید که دارای هیچ ثابتی ویژه ای برای یک گاز نیست.

$$P_r = \frac{8T_r}{3\bar{V}_r - 1} - \frac{3}{\bar{V}_r^2} \quad (۱۶-۴)$$

جدول ۴-۱ - نقطه های بحرانی و ثابتهای واندروالز برای چند گاز

گاز	P_c اتمسفر	\bar{V}_c لیتر بر مول	T_c کلوین
He	2.26	0.062	5.25
H ₂	12.8	0.065	33.2
N ₂	33.6	0.090	126.0
O ₂	50.3	0.075	154.0
CO ₂	73.0	0.095	304.0
H ₂ O	218.0	0.057	647.0
Hg	3550.0	0.040	1900.0

این رابطه به معادله حالت کاهش یافته موسوم است. این نتیجه به اصل حالت های متناظر منجر می شود که کلیتر از معادله ۱-۱۶ است. طبق اصل حالت های متناظر تمام گازهایی که توسط یک معادله حالت با دو پارامتر توصیف می شوند، از معادله حالت یکسانی پیروی می کنند، به شرط آن که دما، حجم و فشار بر حسب مقادیر آنها در یک نقطه یکانه، نظیر نقطه بحرانی سنجیده شوند. این یک اصل کامل است اما متأسفانه نمی توان گازهای حقیقی را دقیقاً با معادلات حالت دو پارامتری مشخص کرد.

معادله بیانی - بریجمن

این معادله دقیقترین معادله حالت در حد فشارهای بالا است که به دو شکل

$$P\bar{V} = RT + \frac{\beta}{\bar{V}} + \frac{\gamma}{\bar{V}^2} + \frac{\delta}{\bar{V}^3} \quad (۴-۱۷ \text{ الف})$$

و

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT} + \gamma'P + \delta'P^2 \quad (۴-۱۷ \text{ ب})$$

داده می شود، که در آن

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

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

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

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

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

است. معادله بیانی - بریجمن علاوه بر R دارای پنج ثابت A, α , β , b و c است که از نتایج تجربی به دست می آیند. این مقادیر برای تعدادی از گازها در جدول ۴-۲ داده شده اند.

بسط ویریال معادله حالت

بسط ویریال معادله حالت برای گازهای حقیقی را می توان از نظریه مولکولی به دست

آورد. از نظر ماکروسکوپی فرض بر این است که $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P\bar{V}}{RT} = 1$ و $\frac{P\bar{V}}{RT}$ تابعی از P و یا $\frac{1}{\bar{V}}$ است. بنابراین آنها را می توان برحسب این متغیرها بسط داد.

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad (۴-۱۸)$$

که در آن ضرایب B, C و ... تابعی از دما و $r-1$ کسر مولی است. کمیت $P\bar{V}$ بعضی وقتها ویریال و ضرایب 1, B و C و ... ضرایب ویریال نامیده می شوند. $B(T, x_1, \dots, x_{r-1})$ ضریب دوم ویریال، $C(T, x_1, \dots, x_{r-1})$ ضریب سوم ویریال و الی آخر نام دارند. معادله حالت گازهای حقیقی به صورت جدولی از این ضرایب داده می شوند. شکل دیگر بسط ویریال معادله

حالت به صورت

$$P\bar{V} = RT + B'P + C'P^2 \quad (۱۹-۴)$$

داده می شوند . با جانشینی می توان نشان داد که ضریب دوم ویریا در معادلات ۱۸-۴ و ۱۹-۴ با هم برابرند . در گستره فشار یا چگالیهای کم معادله حالت بخوبی با اولین دو جمله بسط ویریا قابل توصیف است .

$$P\bar{V} = RT + BP \quad (۲۰-۴)$$

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} \quad (۲۱-۴)$$

هر معادله تجربی را می توان برحسب معادله ویریا نوشت . مثلاً معادله واندروالز را می توان به صورت

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + (b - \frac{a}{RT})\frac{1}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots \quad (۲۲-۴)$$

نوشت . واضح است که ضریب دوم ویریا توسط رابطه

$$B = b - a/RT$$

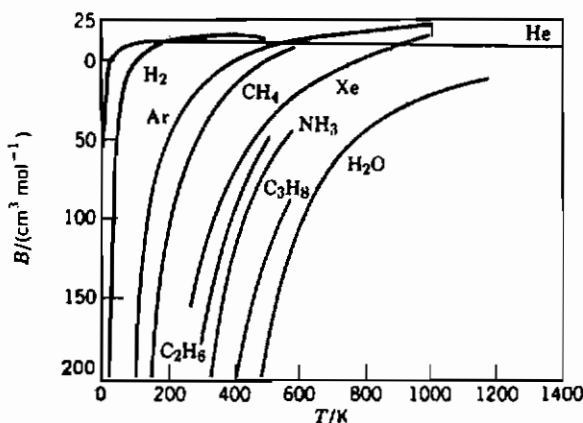
جدول ۴-۲- ثابتهای بیاتی بریچمن برای تعدادی از گازها در سیستم

$R(0.08206 \text{ lin. atm. / mol k}), \bar{V}(\text{lit. / mol}), P(\text{atm})$

گاز	A_0	α	B	b	$C \times 10^{-4}$
He	0.0216	0.05984	0.01400	0.0	0.0040
H ₂	0.1975	-0.00506	0.02096	-0.04359	0.0504
O ₂	1.4911	+0.0256	0.04624	0.004208	4.80
CO ₂	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.00
NH ₃	2.3930	0.17031	0.03415	0.19112	476.847

به ثابت واندروالز و دما مربوط می شود . لازم به تذکر است که این نوع وابستگی به دما دقیقاً درست نیست . تغییرات ضریب دوم ویریا برحسب دما برای تعدادی از گازها در شکل ۴-۲

و ضریب دوم ویریال برای تعدادی از گازها در جدول ۳-۴ داده شده است. دومین ضریب ویریال در محاسبات نظری گازهای حقیقی اهمیت زیادی دارد.



شکل ۳-۴. تغییرات ضریب دوم ویریال برحسب دما برای تعدادی از گازها

اگر ضریب دوم ویریال، B ، برحسب $\frac{1}{T}$ رسم شود، منحنیهایی از نوع نشان داده شده در شکل ۳-۴ به دست خواهد آمد. منحنی نقطه چین که با توجه به معادله ۳-۴ حاصل از معادله واندروالز رسم شده است، خطی است. در این شکل یک منحنی تجربی نیز رسم شده است. افزایش اولیه B با کاهش دما از کاهش در نفوذ درون مولکولی و کاهش بعدی B با کاهش دما از افزایش نیروهای جاذبه بین مولکولی ناشی می‌گردد. قسمت خطی هر منحنی تجربی را می‌توان امتداد داد تا محور $\frac{1}{T}$ را قطع کند و در نتیجه ضریب ویریال برابر صفر گردد. دمای T_B که در آن B صفر می‌شود، دمای بویل نامیده می‌شود. اصطلاح دمای بویل به این خاطر به کار برده می‌شود که در دمای نزدیک T_B قانون بویل در گستره وسیعتری از فشار برقرار است. در معادله حالت واندروالز، مقادیر a برای گازهای هیدروژن و هلیوم در مقایسه با گازهای دیگر کوچک هستند، در نتیجه

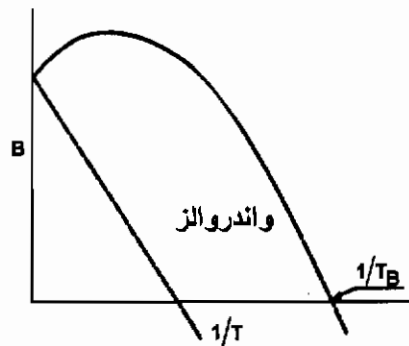
$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (۳-۴)$$

دمای بویل برای گازها نسبتاً پایین است. معادله ۳-۴ بویل را برای هیدروژن در 112 K پیش بینی می‌کند که بخوبی با مقدار تجربی 106 K مطابقت دارد ولی برای اکسیژن دمای بویل

پیش بینی شده 529 k است که با مقدار تجربی 424 خیلی فاصله دارد .

جدول ۳-۴- دومین ضریب ویریال برای چند گاز در چند دمای مختلف

گاز	T/K			
	500	400	300	200
Ar	+7.0	-1.0	-15.5	-47.4
N ₂	+16.9	+9.0	-4.2	-35.2
CO ₂	-29.8	-60.5	-122.7	-
CH ₄	-0.5	-15	-42	-105
C ₂ H ₆	-52	-96	-182	-410
C ₃ H ₈	-124	-208	-382	-



شکل ۳-۴- منحنی ضریب دوم ویریال برحسب $\frac{1}{T}$

۲-۲- محاسبه تغییرات انرژی برای گازها

برای محاسبه تغییرات انرژی برحسب دما و حجم از رابطه ۳-۵۱ یعنی

$$dU = \bar{C}_v dT + \left[\alpha \frac{T}{\beta} - P \right] dV$$

که در آن

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (۲۵-۴)$$

است استفاده می کنیم . برای گازهای ایده آل $P\bar{V} = RT$ و بنابراین

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

در نتیجه

$$d\bar{U} = \bar{C}_V dT \quad (۲۶-۴)$$

در یک فرآیند هم دما $dT = 0$ ، بنابراین

$$dU = 0$$

یا

$$\Delta U = 0 \quad (۲۷-۴)$$

برای فرآیندی که در آن دما تغییر می کند

$$\Delta \bar{U} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_V dT \quad (۲۸-۴)$$

برای محاسبه انتگرال ۲۸-۴ لازم است بستگی گرمای ویژه به دما معلوم باشد . اگر در گستره گرمایی $T_1 \leftrightarrow T_2$ ، گرمای ویژه \bar{C}_V ، تغییر نکند داریم :

$$\Delta \bar{U} = \bar{C}_V (T_2 - T_1) \quad (۲۹-۴)$$

وقتی که تغییرات گرمایی نسبت به دما سریع باشد ، انتگرال ۲۸-۴ باید با استفاده از داده های تجربی به طریق ترمیمی و یا با استفاده از معادلات تجربی محاسبه گردد (بخش ۴-۳) .

برای گازهای حقیقی به منظور سادگی در محاسبات از بسط ویرال ۴-۲۰ یا ۴-۲۱

استفاده می کنیم . با نوشتن ۴-۲۰ به صورت $P = \frac{RT}{\bar{V}} + B(T) \frac{RT}{\bar{V}^2}$ خواهیم داشت :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\bar{V}} + \frac{R\beta}{\bar{V}^2} + \frac{RT}{\bar{V}^2} \frac{dB}{dT} \quad (۳۰-۴)$$

بنابراین :

$$d\bar{U} = \bar{C}_V dT + RT^2 \frac{dB}{dT} \frac{dV}{\bar{V}^2} \quad (۳۱-۴)$$

و

$$\Delta \bar{U} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_V dT + R \int_{V_1}^{V_2} T^2 \frac{dB}{dT} \frac{dV}{V^2}$$

که برای فرآیند هم دما به صورت :

$$\Delta \bar{U} = RT^2 \frac{dB}{dT} \left(\frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2} \right) \quad (۳۲-۴)$$

در می آید . برای محاسبه تغییرات انرژی لازم است که بستگی ضریب دوم ویریا به دما معلوم باشد . برای محاسبه تغییرات انرژی در حجم ثابت معادله ۴-۳۱ به معادله ۴-۲۹ تبدیل می شود .

۴-۳- محاسبه تغییرات آنتالپی

برای محاسبه تغییرات آنتالپی برحسب متغیرهای T و P از معادله ۳-۵۴ استفاده می کنیم

$$d\bar{H} = \bar{C}_P dT + \bar{V}(1 - \alpha T) dP$$

برای گاز ایده آل $\alpha = \frac{1}{T}$ ، بنابراین :

$$\Delta \bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P dT \quad (۳۳-۴)$$

اگر در گستره گرمایی $T_1 \leftrightarrow T_2$ گرمای ویژه ثابت باشد، خواهیم داشت :

$$\Delta \bar{H} = \bar{C}_P (T_2 - T_1) \quad (۳۴-۴)$$

اگر تغییرات گرمای ویژه در گستره گرمایی سریع باشد، انتگرال ۴-۳۳، نظیر انتگرال ۴-۲۸ باید از طریق ترسیم و یا با استفاده از معادلاتی از نوع :

$$\bar{C}_P^0 = a + bT + cT^2 + \dots \quad (۴-۳۵ الف)$$

یا

$$\bar{C}_P^0 = a' + b'T + c'T^{-2} + \dots \quad (۴-۳۵ ب)$$

محاسبه شود . علامت ۰ در بالای C_P یا هر کمیت ترمودینامیکی دیگر نشان دهنده مقدار این کمیتها در فشار استاندارد (اتمفر یا بار در سیستم SI) است . مقادیر a ، b ، c ، ... در معادله ۴-۳۵ الف و a' ، b' ، c' ، ... در معادله ۴-۳۵ ب از اندازه گیری گرمای ویژه

در دماهای مختلف به دست می آیند . این مقادیر برای تعدادی از مواد در جدول ضمیمه ۲ داده شده اند . با استفاده از معادله ۴-۳۵ الف انتگرال به صورت :

$$\Delta \bar{H} = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c(T_2^3 - T_1^3) \quad (۴-۳۶ \text{ الف})$$

و با استفاده از معادله ۴-۳۵ الف انتگرال به صورت :

$$\Delta \bar{H} = a'(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (۴-۳۶ \text{ ب})$$

در می آید .

برای گازهای حقیقی ، با استفاده از معادله ۴-۲۱ به صورت :

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

تغییرات آنتالپی به صورت :

$$d\bar{H} = \bar{C}_P dT + \left(B - T \frac{dB}{dT}\right) dP \quad (۴-۳۷)$$

در می آید . در یک فرآیند هم دما خواهیم داشت :

$$d\bar{H} = \left(B - T \frac{dB}{dT}\right) dP \quad (۴-۳۸)$$

در یک فرآیند هم فشار (ایزوبار) انتگرال گیری معادله ۴-۳۷ به صورت ۴-۳۳ یا ۴-۳۴ در خواهد آمد .

۴-۲- رابطه میان \bar{C}_P و \bar{C}_V

برای گازهای ایده آل $\alpha = \frac{1}{T}$ ، $\beta = \frac{1}{P}$ و $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{P}{T}$ است . بنابراین معادله ۳-۶۵ به صورت زیر ساده می شود :

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta} = R \quad (۴-۳۹)$$

برای گازهای حقیقی که از معادله بسط ویرال ۴-۲۰ یا ۴-۲۱ پیروی می کنند ، رابطه به صورت :

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = R + 2P \frac{dB}{dT} \quad (۴-۴۰)$$

در می آید که در آن از جمله $\left(\frac{dB}{dT}\right)^2$ در مقابل $2P \frac{dB}{dT}$ صرف نظر شده است .

در این جا ضریب تراکم آدیاباتیکی را به صورت :

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (4-41)$$

تعریف می کنیم . نسبت ضریب تراکم آدیاباتیکی به ضریب تراکم هم دما یعنی :

$$\frac{\beta_s}{\beta} = \frac{(\partial V / \partial P)_s}{(\partial V / \partial P)_T} \quad (4-42)$$

توسط روابط زیر به γ ، نسبت گرمای ویژه، مربوط می شود .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s &= \frac{-(\partial S / \partial P)_V}{(\partial S / \partial V)_P} = \frac{-(\frac{\partial S}{\partial T})_V (\frac{\partial V}{\partial T})_P}{(\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial T})_V} \\ &= \frac{\bar{C}_V}{\bar{C}_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (4-43)$$

بنابراین :

$$\frac{\beta_s}{\beta} = \frac{\bar{C}_V}{\bar{C}_P} \quad (4-44)$$

برای گاز ایده آل $\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T = \frac{-\bar{V}}{P}$ است، بنابراین معادله ۴-۴۲ به صورت :

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P} \right)_s = \frac{-\bar{C}_V}{\bar{C}_P} \quad (4-45)$$

در می آید که می توان از آن انتگرال گیری کرده و رابطه زیر را به دست آورد .

$$\ln P = - \int \gamma d \ln V + \text{constant} \quad (4-46)$$

که در آن $\gamma = C_p / C_v$ است . برای گازهای تک اتمی و چند اتمی γ در دماهای بالا ثابت است، بنابراین :

$$\ln P = \ln V^{-\gamma} + \text{ثابت}$$

و در نتیجه

$$PV^\gamma = \text{ثابت} \quad (4-47)$$

معادله ۴-۴۷ را همچنین می توان از معادله ۳-۶۱ برای یک فرآیند آدیاباتیکی و برگشت پذیر نیز به دست آورد .

$$\bar{C}_V \frac{dT}{T} = \frac{-\alpha}{\beta} d\bar{V}$$

برای گاز ایده آل $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{V}$ ، بنابراین :

$$\bar{C}_V \frac{dT}{T} = -R \frac{d\bar{V}}{\bar{V}}$$

یا

$$\bar{C}_V d \ln T = -R \ln d\bar{V}$$

به فرض این که \bar{C}_V با دما تغییر نکند داریم :

$$\begin{aligned} \frac{-R}{\bar{C}_V} \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} &= \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{-(\bar{C}_P - \bar{C}_V)}{\bar{C}_V} \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \\ &= (1 - \gamma) \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \end{aligned}$$

یا

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right)^{1-\gamma} \quad (48-4)$$

با استفاده از رابطه $P\bar{V} = RT$ معادله ۴۸-۴ را می توان به صورتهای

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (49-4)$$

یا

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right)^{\gamma} \quad (50-4)$$

یا

$$PV^{\gamma} = \text{ثابت}$$

نوشت γ را معمولاً می توان با اندازه گیری سرعت انتشار صورت در گازها به دست آورد .
سرعت صوت توسط رابطه زیر به γ مربوط می شود

$$c^2 = -\bar{V}^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_S = -\bar{V}^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_T \gamma \quad (51-4)$$

که در آن c سرعت صوت در گاز است .

۴-۵ - انبساط آزاد (آزمایش ژول تامسون)

در این نوع انبساط گاز پس از عبور از یک جدار متخلخل از فشار زیاد تا فشار کم منبسط می شود . بسته به شرایطی که در زیر مورد بررسی قرار خواهد گرفت ، گاز عبور کرده از جداره ، گرمتر یا سردتر خواهد شد .

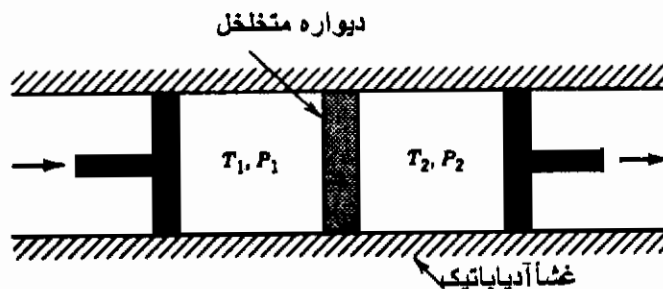
استوانه کاملاً عایقی را در نظر بگیرید که توسط یک جداره متخلخل A به دو قسمت تقسیم شده است (شکل ۴-۴) . در ناحیه سمت چپ فشار گاز زیاد و در ناحیه سمت راست فشار کم است . پیستونهای A و B طوری حرکت می کنند تا فشار در هر دو ناحیه ثابت بماند . عایق بودن استوانه از مبادله گرمایی محیط و سیستم جلوگیری می کند . کار لازم برای عبور یک مول گاز از جداره متخلخل $P_1 \bar{V}_1$ و کار انجام شده توسط گاز عبور کرده از جداره $P_2 \bar{V}_2$ است . اصل بقا انرژی امکان می دهد تا بتوانیم انرژی نهایی مولی را محاسبه کنیم . این انرژی برابر با انرژی مولی اولیه ، به علاوه اختلاف کار انجام شده بر روی سیستم و کار انجام شده توسط سیستم است

$$\bar{U}_2 = \bar{U}_1 + P_1 \bar{V}_1 - P_2 \bar{V}_2 \quad (۴-۵۲)$$

یا

$$\bar{U}_2 + P_2 \bar{V}_2 = \bar{U}_1 + P_1 \bar{V}_1$$

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_1 \quad (۴-۵۳)$$



شکل ۴-۴ - آزمایش ژول تامسون

گرچه معادله ۴-۵۳ نشان می دهد که انبساط ژول تامسون در آنتالپی ثابت رخ می دهد اما لازم است تأکید کنیم که این معادله فقط دارای این معنی است که آنتالپی اولیه با آنتالپی انتهایی برابر است و نه چیز دیگر. ثابت بودن آنتالپی در انبساط ژول تامسون، کلید تجزیه و تحلیل کمی فرآیند را در اختیار قرار می دهد.

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP \quad (۴-۵۴)$$

$$= \mu_{JT} dP \quad (۴-۵۵)$$

که در آن $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ ضریب ژول تامسون نامیده می شود. با استفاده از خواص معادلات دوره ای (ضمیمه ۱)

$$\begin{aligned} \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{-\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_P} \\ &= \frac{-\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T}{\bar{C}_P} \end{aligned} \quad (۴-۵۶)$$

یا

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = -\mu_{JT} \bar{C}_P \quad (۴-۵۷)$$

چون در عدد مولی ثابت داریم:

$$d\bar{H} = Td\bar{S} - \bar{V}dP$$

بنابراین:

$$\begin{aligned} \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{[-T\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T + \bar{V}]}{\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P} \\ &= \frac{V(T\alpha - 1)}{\bar{C}_P} \end{aligned} \quad (۴-۵۸)$$

یا

$$dT = \left[\frac{\bar{V}(\alpha - 1)}{\bar{C}_P}\right] dP \quad (۴-۵۹)$$

برای گاز ایده آل $\alpha = \frac{1}{T}$ و در نتیجه ضریب ژول تامسون برای گاز ایده آل برابر با صفر است و بنابراین دمای گاز ایده آل در انبساط ژول تامسون تغییر نمی کند. برای گاز غیر ایده آل که از معادله حالت ۴-۲۱ پیروی می کند داریم:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[T \frac{dB}{dT} - B \right] \quad (۴-۶۰)$$

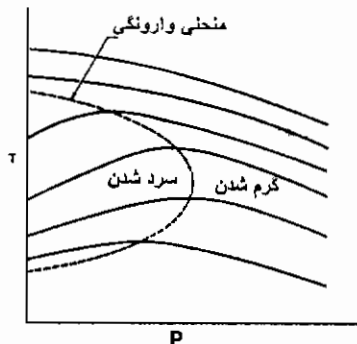
دمایی که در آن ضریب ژول تامسون برابر صفر است، یعنی دمایی که در آن گاز حقیقی در انبساط ژول تامسون نه سرد می شود و نه گرم، دمای وارونگی نامیده می شود که توسط رابطه:

$$T_i \frac{dB}{dT} - B = 0 \quad (۴-۶۱)$$

تعیین می شود. برای گاز واندر والز $B = b - a/RT$ است، بنابراین:

$$T_i = 2a/Rb \quad (۴-۶۲)$$

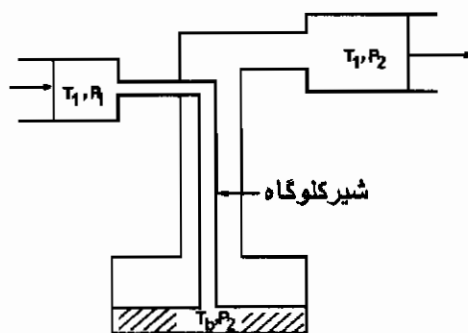
مقایسه دو معادله ۴-۶۲ و ۴-۲۴ نشان می دهد که دمای وارونگی گاز واندر والز دو برابر دمای بویل آن است. گرچه معمولاً $T_i > T_B$ است، اما نسبت T_i/T_B در گازهای مختلف با هم تفاوت دارد. اگر منحنی T_2 بر حسب P_2 برای مقادیر متفاوتی از دمای اولیه T_1 و فشار اولیه P_1 رسم گردد، منحنیهای مشابه خطوط نشان داده شده در شکل ۴-۵ به دست خواهد آمد. هریک از این خطوط به خاطر این که آنتالپی در امتداد هریک از آنها ثابت است منحنی هم آنتالپی نامیده می شود. منحنی خط چین به منحنی وارونگی موسوم است زیرا $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ در امتداد هر منحنی هم آنتالپی در نقطه وارونگی از مثبت (سرد شدن) به منفی (گرم شدن) تغییر علامت می دهد. فقط در زیر دمای وارونگی ماکزیمم می توان از یک گاز به عنوان سردکننده استفاده کرد. به عنوان مثال این دما برای نیتروژن 607 K برای هیدروژن 204 K و برای هلیوم 43 K است.



شکل ۴-۵ - منحنیهای هم آنتالپی و منحنی وارونگی برای نیتروژن

آزمایش ژول تامسون اساس یکی از روشهای مایع سازی گازهاست. گاز پس از عبور از یک گلوگاه منبسط شده و سپس وارد یک مبادله کننده گرمایی که در تماس با گاز ورودی است می شود. اگر بازدهی تبادل گرمایی مناسب باشد، بزودی بین گاز منبسط نشده و منبسط شده یک تعادل گرمایی به وجود خواهد آمد (شکل ۴-۶). پس از چند دوره، دمای گاز به قدر کافی کاهش یافته و انبساط به مایع شدن قسمتی از گاز منجر می شود. از هر مول گاز که در (T_1, P_1) وارد سیستم می شود α مول از آن در (P_2, T_b) به مایع تبدیل شده و $(1 - \alpha)$ مول آن در (P_2, T_1) وارد محفظه گرمایی می شود (T_b) دمای جوش مایع و $P_2 < P_1$ است. در محاسبات زیر از انرژی جنبشی جریان صرف نظر شده است، یعنی فرض شده است که فرآیند به آهستگی صورت می گیرد. چون فرآیند بطور آدیاباتیکی انجام می شود $Q = 0$ و در نتیجه $\Delta U - W = 0$. اگر انرژی سیستم در حالت اول $U_1 = U_1^g(T_1, P_1)$ باشد پس از یک دور

$$\bar{U}_2 = \alpha \bar{U}^l(T_b, P_2) + (1 - \alpha) \bar{U}^g(T_1, P_2) \quad (۴-۶۳)$$



شکل ۴-۶- دستگاه مایع سازی گازها

که در آن شاخصهای g و l نماینده حالت های گاز و مایع است. کار انجام یافته بر روی سیستم $P_1 V_1^g(T_1, P_1)$ و کار انجام شده توسط سیستم $[P_2 \{ \alpha \bar{V}^l(T_b, P_2) + (1 - \alpha) \bar{V}^g(T_1, P_2) \}]$ است. بنابراین:

$$\begin{aligned}\bar{U}_2 - \bar{U}_1 - W = 0 = & \bar{U}^g(T_1, P_2) - \bar{U}^g(T_1, P_1) \\ & + \alpha[\bar{U}^l(T_b, P_2) - \bar{U}^g(T_1, P_2)] \\ & + P_2 \bar{V}^g(T_1, P_2) - P_1 \bar{V}^g(T_1, P_1) \\ & + \alpha[P_2 \bar{V}^l(T_b, P_2) - P_2 \bar{V}^g(T_1, P_2)]\end{aligned}$$

یا

$$\alpha = \frac{\bar{H}^g(T_1, P_2) - \bar{H}^g(T_1, P_1)}{\bar{H}^g(T_1, P_2) - \bar{H}^l(T_b, P_2)} \quad (۶۴-۴)$$

$\bar{H}^g(T_b, P_2)$ در مخرج معادله ۶۴-۴ را می توان به صورت :

$$\bar{H}^g(T_1, P_2) = \bar{H}^l(T_b, P_2) + \Delta \bar{H}_v(T_b, P_2) + \int_{T_b}^{T_1} \bar{C}_p^g dT \quad (۶۵-۴)$$

نوشت که در آن $\Delta \bar{H}_v$ گرمای نهان تبخیر مولی در T_b و P_2 است . با استفاده از معادله ۵۷-۴ صورت معادله ۶۴-۴ را می توان به شکل :

$$\bar{H}^g(T_1, P_2) = \bar{H}^g(T, P_1) = \int \mu_{jT} \bar{C}_p dP \quad (۶۶-۴)$$

نوشت . جانشینی معادلات ۶۵-۴ و ۶۶-۴ در معادله ۶۴-۴ به معادله

$$\alpha = \frac{\int \mu_{jT} \bar{C}_p dP}{\Delta \bar{H}_v + \int \bar{C}_p dT} \quad (۶۷-۴)$$

منجر می شود . اگر μ_{jT} برای یک گاز غیر ایده آل را از معادله ۶۰-۴ جانشین کنیم خواهیم داشت :

$$\alpha = \frac{(T \frac{dB}{dT} - B)(P_1 - P_2)}{\Delta \bar{H}_v + \int_{T_b}^{T_1} \bar{C}_p dT} \quad (۶۸-۴)$$

برای گاز واندر والز

$$\alpha = \frac{[\frac{2a}{RT_1} - b][P_1 - P_2]}{\Delta \bar{H}_v + \int_{T_b}^{T_1} \bar{C}_p dT} \quad (۶۹-۴)$$

انتگرال موجود در مخرج معادله ۴-۶۹ را می توان بطور ترسیمی و یا با استفاده از معادلاتی از نوع ۴-۳۵ به دست آورد. برای مایع سازی α باید از صفر بزرگتر باشد. برای این منظور لازم است که $\int_{T_p}^T \bar{\mu}_{jT} \bar{C}_p dT$ در معادله ۴-۶۷ مثبت باشد، زیرا که $\Delta \bar{H}_v + \int_{T_p}^T \bar{C}_p dT$ همیشه از صفر بزرگتر است. در نتیجه برای این که روش ژول تامسون برای مایع سازی گازها مورد استفاده قرار گیرد لازم است که مایع سازی در زیر دمای T_i و در فشاری انجام شود که $\mu_{jT} > 0$ باشد.

۴-۶- محاسبه تغییرات آنتروپی

محاسبه تغییرات آنتروپی بر حسب تغییرات حجم و دما از معادله ۳-۵۶ و بر حسب تغییرات فشار و دما از معادله ۳-۵۷ به دست می آید.

$$d\bar{S} = \bar{C}_v \frac{dT}{T} + \frac{\bar{\alpha}}{\beta} d\bar{V}$$

$$d\bar{S} = \bar{C}_p \frac{dT}{T} - \alpha \bar{V} dP$$

برای گاز ایده آل $\alpha = \frac{1}{T}$ و $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{V}$ بنابراین

$$d\bar{S} = \bar{C}_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (۴-۷۰ الف)$$

و

$$d\bar{S} = \bar{C}_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (۴-۷۰ ب)$$

در یک فرآیند هم دما

$$\Delta \bar{S} = R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \quad (۴-۷۱ الف)$$

و

$$\Delta \bar{S} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (۴-۷۱ ب)$$

برای گازهای حقیقی با استفاده از معادله ویریال ۴-۲۱ و معادله ۳-۵۷ برای یک فرآیند هم دما

$$d\bar{S} = - \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \right) dP \quad (۴-۷۲)$$

یا

$$\Delta \bar{S} = R \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{dB}{dT} (P_1 - P_2) \quad (۴-۷۳)$$

در می آید . برای یک فرآیند در حجم ثابت (ایزوکور) و فشار ثابت (ایزوبار) معادلات ۴-۷۰ به صورت :

$$\Delta \bar{S} = \int \bar{C}_V \frac{dT}{T} \quad (۴-۷۴ \text{ الف})$$

و

$$\Delta \bar{S} = \int \bar{C}_P \frac{dT}{T} \quad (۴-۷۴ \text{ ب})$$

در می آیند . اگر گرماهای ویژه در گستره گرمایی مورد نظر تغییر نکنند، خواهیم داشت :

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (۴-۷۵ \text{ الف})$$

و

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (۴-۷۵ \text{ ب})$$

اگر تغییرات گرماهای ویژه سریع باشند، در این صورت انتگرالهای ۴-۷۴ باید به طریق ترسیمی و یا با استفاده از معادلاتی از نوع ۴-۳۵ محاسبه شوند .

۴-۷- انرژی کبیس و لوکاسینه

تغییرات انرژی کبیس نسبت به تغییرات دما و فشار توسط معادله بنیادی ۳-۲۳، یعنی :

$$d\bar{G}_I = -\bar{S}dT + \bar{V}dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

داده می شود . در اعداد مولی و دمای ثابت خواهیم داشت :

$$d\bar{G} = \bar{V}dP \quad (۴-۷۶)$$

برای یک گاز ایده آل $P\bar{V} = RT$ و بنابراین :

$$d\bar{G} = RT \frac{dP}{P} \quad (۴-۷۷)$$

یا

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (۴-۷۸)$$

اگر $P_1 = P^0$ فشار استاندارد باشد . $\bar{G}_1 = \bar{G}^0$ انرژی کبیس استاندارد (فشار یک بار در سیستم SI و یک اتمسفر در دیگر سیستمها) نامیده می شود . بنابراین :

$$\bar{G}(T, P) = \bar{G}^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (۷۹-۴)$$

بسیاری از محاسبات ترمودینامیکی گازهای حقیقی را می‌توان با استفاده از فوکاستیه، که برای اولین بار توسط جی. ان. لوئیس معرفی شد، بطور ساده‌ای انجام داد. برای این منظور مناسب است که شکل ساده معادله ۴-۷۸ را برای گازهای حقیقی نیز حفظ گردد، یعنی:

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = PT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (۸۰-۴)$$

یا

$$\ln f_2 = \frac{\bar{G}_2}{RT} + (\ln f_1 - \frac{\bar{G}_1}{RT}) \quad (۸۱-۴)$$

که در آن فوکاستیه f ، جانشین فشار شده است. در حد فشارهای بسیار کم، خواص گازهای حقیقی به خواص گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود. بنابراین، در حد فشارهای کم $f = P$. فوکاستیه را می‌توان توسط رابطه:

$$\ln f = \frac{\bar{G}}{RT} + \lim_{P \rightarrow 0} (\ln P - \frac{\bar{G}}{RT}) \quad (۸۲-۴)$$

تعریف کرد. جمله دوم در معادله ۴-۸۲ در هر دما مقدار ثابتی است بنابراین:

$$d \ln f = \frac{d\bar{G}}{RT} \quad \text{در دمای ثابت} \quad (۸۳-۴)$$

تعریف ۴-۸۳ را می‌توان در مورد مایعات و جامدات نیز به کار برد، چه تمام مواد در هر دمای فشار بخاری دارند. کاهش فشار بالاخره باعث بخار شدن ماده می‌شود و اگر فشار باز هم کاهش یابد بخار به حد گاز ایده‌آل نزدیک خواهد شد.

۴-۸- تغییرات فوکاستیه با فشار

رابطه ۴-۸۳ را با استفاده از رابطه $d\bar{G} = \bar{V}dP$ می‌توان به صورت:

$$d \ln f = \frac{\bar{V}}{RT} dP \quad \text{در دمای ثابت} \quad (۸۴-۴ \text{ الف})$$

یا

$$(\frac{\partial \ln f}{\partial P})_T = \frac{\bar{V}}{RT} \quad (۸۴-۴ \text{ ب})$$

نوشت، چون داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln f/P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T - \frac{\partial \ln P}{\partial P}$$

بنابراین:

$$\left(\frac{\partial \ln f/P}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P} \quad (۸۵-۴)$$

از انتگرال گیری این رابطه بین دو حد P_1 و P_2 نتیجه می شود:

$$\ln f/P \Big|_0^2 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \quad (۸۶-۴)$$

در حد $f_1 \rightarrow P_1$, $P_1 \rightarrow 0$ و

$$\ln f/P = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \quad (۸۷-۴)$$

انتگرال ۸۷-۴ را می توان به طریق ترسیمی محاسبه کرد و به این ترتیب فوکاسیته را در هر فشار به دست آورد. این رابطه را همچنین می توان به شکل:

$$\ln f/P = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dP \quad (۸۸-۴)$$

نوشت، که در آن $\bar{V}_{id} = \frac{RT}{P}$ حجم ایده آل گاز در فشار P است. با به کار بردن ضریب تراکم پذیری که توسط رابطه $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$ تعریف می شود، معادله ۸۸-۴ را می توان به صورت:

$$\ln f/P = \int_0^P (Z - 1) dP \quad (۸۹-۴)$$

نوشت. اگر از بسط ویریال ۲۱-۴ استفاده شود، معادله ۸۷-۴ به صورت:

$$\ln f/P = \frac{BP}{RT} \quad (۹۰-۴)$$

یا

$$f/P = e^{BP/RT} \quad (۹۱-۴)$$

در می آید. تابع e^x به فرض کوچک بودن x را می توان به صورت زیر بسط داد.

$$e^x = 1 + x + \dots$$

چون در حد فشارهای کم $\frac{BP}{RT}$ کوچک است، بنابراین:

$$f/P = 1 + \frac{BP}{RT} = \frac{RT + BP}{RT} = \frac{P\bar{V}}{RT} = Z \quad (۹۲-۴)$$

اگر به جای $\frac{PT}{V}$ فشار گاز ایده آل در حجم V را قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$f = \frac{P^2}{P_i} \quad (۹۳-۴)$$

که رابطه ساده و بسیار مفیدی برای محاسبه فوکاسیته در حد فشارهای کم است.

۴-۹ - تغییرات انرژی کیس با دما

در محاسبه تغییرات انرژی کیس با دما، توجه می‌کنیم که طبق رابطه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (۹۵-۴)$$

انرژی کیس در فشار ثابت لزوماً با افزایش دما کاهش می‌یابد (آنتروپی مثبت است). با استفاده از رابطه $G = H - TS$ می‌توان آنتروپی را از رابطه ۹۵-۴ حذف کرد.

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (۹۶-۴)$$

نظر به این که در این رابطه هم انرژی کیس و هم مشتق دمایی آن ظاهر می‌شود، مناسبتر است که آن را به شکلی تبدیل کنیم که فقط شامل مشتق دمایی باشد. برای این منظور تابع G/T را معرفی کرده و با استفاده از قواعد معمولی معادلات دیفرانسیل می‌نویسیم.

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} \quad (۹۷-۴)$$

پس از حذف G به کمک معادله ۹۶-۴ خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{-H}{T^2} \quad (۹۸-۴)$$

که به معادله کیس هلم هلنز مشهور است. چون $\partial\left(\frac{1}{T}\right) = -1/T^2$ ، معادله ۹۸-۴ را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{\partial(G/T)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = H \quad (۹۹-۴)$$

۴-۱۰ - تغییرات فوکاسیته با دما

برای محاسبه تغییرات فوکاسیته با دما در فشار ثابت چنین تصور می‌کنیم که در دمای ثابت فشار ماده کاهش یابد، تا بخار به حد ایده‌آل نزدیک شود.

$$(T, P, f = f) \rightarrow (T, P^0, f = P)$$

برای این تغییرات می توان نوشت :

$$\Delta G = \bar{G}_{P^0} - \bar{G}_P = RT \ln \frac{P^0}{P} \quad (100-4)$$

از تقسیم کردن رابطه ۴-۱۰۰ بر T و مشتق گیری نسبت به T رابطه زیر به دست می آید

$$\left[\frac{\partial(\bar{G}/T)}{\partial T} \right]_{P^0} - \left[\frac{\partial(\bar{G}/T)}{\partial T} \right]_P = R \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{P^0} - R \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_P$$

معادله کیبس (۴-۹۸) اجازه می دهد که سمت چپ رابطه بالا به صورت :

$$\frac{-\bar{H}^0}{T^2} + \frac{\bar{H}}{T^2}$$

نوشته شود که در آن \bar{H}^0 ، آنتالپی مولی گاز ایده آل است . از طرفی چون $\left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{P^0} = 0$ است بنابراین :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{-(\bar{H}^0 - \bar{H})}{RT^2} \quad (101-4)$$

$\bar{H}^0 - \bar{H}$ تغییر در آنتالپی مولی در تبدیل ماده به گاز ایده آل است و به گرمای تبخیر ایده آل موسوم می باشد . اگر ماده در حالت گازی باشد ، $\bar{H}^0 - \bar{H}$ گرمای ژول - تامسون نیز نامیده می شود .

۴-۱۱ - پتانسیل شیمیایی در مخلوط گازها

پتانسیل شیمیایی توسط رابطه ۳-۲۶ به تغییرات انرژی و کیبس مربوط می شود . برای

یک سیستم تک جزیی

$$G = \mu n \quad (102-4)$$

بنابراین پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده آل توسط رابطه :

$$\mu_{(T,P)} = \mu_{(T)}^0 + RT \ln P / P^0 \quad (103-4)$$

به فشار مربوط می شود . پتانسیل شیمیایی یک گاز حقیقی توسط رابطه زیر داده می شود

$$\mu_{(T,P)} = \mu_{(T)}^0 + RT \ln f / f^0 \quad (104-4)$$

برای محاسبه پتانسیل شیمیایی در مخلوط گازها ، سیستم نشان داده شده در شکل ۴-۷

را در نظر بگیرید . محفظه سمت راست شامل مخلوطی از گاز هیدروژن با فشار نسبی P_{H_2} و

گاز نیتروژن با فشارنسبی P_{N_2} است. فشار کل در این محفظه $P = P_{H_2} + P_{N_2}$ است. این محفظه توسط یک غشاء پالاریم که نسبت به هیدروژن تراوا و نسبت به نیتروژن ناتراواست از محفظه سمت چپ جدا شده است چون هیدروژن به راحتی می تواند از غشاء عبور کند محفظه سمت چپ فقط دارای هیدروژن خالص خواهد بود. در حالت تعادل جدید پتانسیل شیمیایی هیدروژن در هر دو محفظه با هم برابر است

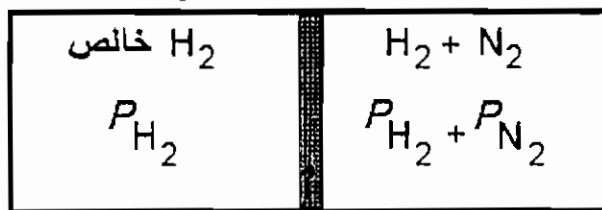
$$\mu_{H_2}(\text{مخلوط}) = \mu_{H_2}(\text{خالص}) \quad (۱۰۵-۴)$$

پتانسیل شیمیایی هیدروژن خالص به فرض ایده آل بودن در فشار P توسط رابطه ۴-۱۰۳ داده می شود. بنابراین:

$$\mu_{H_2}(\text{خالص}) = \mu_{H_2}^0 + RT \ln P_{H_2} / P_{H_2}^0 \quad (۱۰۶-۴)$$

و در نتیجه

$$\mu_{H_2}(\text{مخلوط}) = \mu_{H_2}^0 + RT \ln P_{H_2} / P_{H_2}^0 \quad (۱۰۷-۴)$$



شکل ۴-۷- پتانسیل شیمیایی گاز در مخلوط

این رابطه نشان می دهد که پتانسیل شیمیایی هیدروژن در مخلوط، یک تابع لگاریتمی از فشار جزئی هیدروژن در مخلوط است. این استدلال را می توان برای تمام گازهای ایده آل به کار برد و نشان داد که پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده آل در مخلوط توسط رابطه

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i / P_i^0 \quad (۱۰۸-۴)$$

داده می شود که در آن P_i فشار جزئی گاز در مخلوط است. با استفاده از قانون فشارهای جزئی (قانون دالتن)

$$P_i = x_i P \quad (۱۰۹-۴)$$

که در آن P فشار کل و x_i کسرهای گاز i ام است، داریم

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i / P_i^0 + RT \ln x_i \quad (۱۱۰-۴)$$

که با توجه به معادله ۴-۱۰۸ آن را می توان به صورت زیر نوشت :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (۱۱۱-۴)$$

که در آن شاخص بالایی (۰) نشان دهنده پتانسیل شیمیایی گاز خالص i ام در فشار P است . چون در یک مخلوط x_i از یک کمتر است، از این رو لگاریتم آن منفی است، و در نتیجه معادله ۴-۱۱۱ نشان می دهد که پتانسیل شیمیایی در مخلوط همیشه کمتر از پتانسیل شیمیایی گاز خالص در همان دما و همان فشار است .

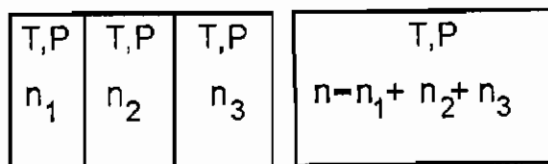
۴-۱۲ - انرژی کیس و آنتروپی اختلاط

چون تشکیل یک مخلوط گازی همیشه خود به خود صورت می گیرد، لذا فرآیند باید با کاهش انرژی کیس و افزایش آنتروپی همراه باشد . برای محاسبه انرژی کیس اختلاط شکل ۴-۸ را مورد توجه قرار دهید . هریک از محفظه ها شامل ماده خالص در فشار و دمای یکسان است . اگر جدارهای بین محفظه ها را برداریم، گازها با یکدیگر مخلوط می شوند و فشار و دمای مخلوط حاصل همان فشار و دمای اولیه خواهد بود . انرژی کیس در حالت های اولیه و انتهایی توسط رابطه ۳-۲۷ داده می شود .

$$G_{ini} = \sum_i n_i \mu_i^0$$

$$\sum_{fin} = \sum_i n_i \mu_i$$

در نتیجه انرژی کیس اختلاط برابر است با :



(الف)

(ب)

شکل ۴-۸ - انرژی کیس اختلاط . (الف) حالت اولیه (ب) حالت انتهایی

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\text{fin}} - G_{\text{in}} \\ &= \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0)\end{aligned}\quad (۱۱۲-۴)$$

که با استفاده از رابطه ۱۱۱-۴ خواهد شد :

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (۱۱۳-۴)$$

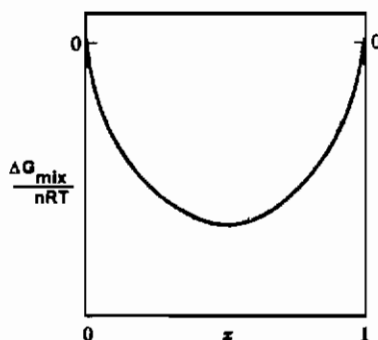
کسر مولی x_i توسط رابطه $x_i = \frac{n_i}{n}$ به تعداد کل مولها در مخلوط مربوط می شود، لذا

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (۱۱۴-۴)$$

برای یک مخلوط دوجزیی، اگر $x_1 = x$ باشد، $x_2 = 1 - x_1 = 1 - x$ بوده و رابطه ۱۱۴-۴ را می توان به صورت زیر نوشت :

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \quad (۱۱۵-۴)$$

تغییرات ΔG_{mix} در یک سیستم گازی دوجزیی برحسب کسر مولی در شکل ۹-۴ رسم شده است. منحنی نسبت به $x = 1/2$ متقارن بوده و بیشترین کاهش مربوط به اختلاط مقادیر مولی مساوی از دو جزء است.



شکل ۹-۴ - $\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{nRT}$ برای یک اختلاط دوجزیی از گازهای ایده آل در دما و فشار ثابت

برای محاسبه آنتروپی اختلاط از رابطه $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ استفاده می کنیم. این معادله را می توان به شکل زیر نوشت :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial T}\right)_P = -\Delta S_{\text{mix}} \quad (۱۱۶-۴)$$

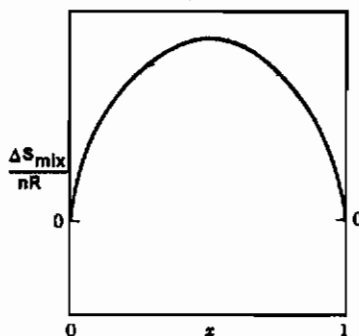
در نتیجه اگر از معادله ۱۱۵-۴ نسبت به دما مشتق بگیریم، ΔS_{mix} به دست خواهد آمد.

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad (۱۱۷-۴)$$

علامت منفی در معادله ۱۱۷-۴ نشان می دهد که آنتروپی اختلاط همواره مثبت است (چون $\ln x_i$ همواره منفی است). برای یک سیستم گازی دو جزئی

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (۱۱۸-۴)$$

منحنی نمایشگر معادله ۱۱۸-۴ در شکل ۱۰-۴ نشان داده شده است. آنتروپی در $x = 1/2$ ماکزیمم است.



شکل ۱۰-۴. ΔS_{mix} برای یک مخلوط دوجزئی از گازهای ایده آل در دما و فشار ثابت

آنتالپی اختلاط را نیز می توان با استفاده از معادله $G = H - TS$ به دست آورد. در دمای ثابت

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

یا

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (۱۱۹-۴)$$

از جانشینی دو معادله ۱۱۵-۴ و ۱۱۶-۴ در ۱۱۸-۴ داریم

$$nRT \sum_i x_i \ln x_i = \Delta H_{\text{mix}} - TnR \sum_i x_i \ln x_i$$

بنابراین :

$$\Delta H_{\text{mix}} (T, P \text{ ثابت}) = 0 \quad (۱۲۰-۴)$$

تغییرات حجم از رابطه $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = \bar{V}$ به دست می آید

$$\Delta V_{\text{mix}} = \left[\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial P} \right]_T$$

چون ΔG_{mix} در دما و فشار ثابت به فشار بستگی ندارد بنابراین برای مخلوط گازهای ایده آل

$$\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (۱۲۱-۴)$$

مسائل

۱- دمای بحرانی گاز ارگون °C 122-، فشار بحرانی آن 18,234 بار و وزن مولکولی آن 40 گرم بر مول است .

الف) چگالی تقریبی بحرانی را با استفاده از معادله واندروالز به دست آورید .

ب) ثابتهای واندروالز را تخمین بزنید .

ج) شعاع اتم ارگون را تخمین بزنید .

۲- دمای بحرانی اتان در °C 32.3 و فشار بحرانی آن 43.356 بار است . حجم بحرانی را با استفاده از :

الف) قانون گاز ایده آل .

ب) معادله واندروالز .

تخمین زده و آن را با مقدار تجربی $0.139 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ مقایسه نمایید .

۳- دما، فشار و حجم بحرانی برای آب به ترتیب °C 374، 220.8 بار و $0.0566 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

است . مقادیر a، b و R را به دست آورید . مقدار R را با مقدار صحیح مقایسه کنید . با استفاده از مقدار صحیح R و مقادیر T_c و P_c ، a و b و حجم مولی را محاسبه کرده و آنها را با مقادیر درست مقایسه نمایید .

۴- نشان دهید که برای گاز واندروالز

$$Z = 1 + (b - a/RT) P$$

است. اگر در 0°C و فشار 1 بار، دمای بویل یک گاز 107 K و $Z = 1.0054$ باشد. a و b را تخمین بزنید.

۵- ضریب تراکم پذیری N_2 در 80 بار فشار و 100 K را از معادله واندروالز و بیاتی بریجمن محاسبه نمایید.

۶- معادله حالت دیترسی توسط رابطه :

$$P(\bar{V} - b')e^{a'/RT\bar{V}} = RT$$

داده می شود. ثابتهای a' ، b' را برحسب ثابتهای بحرانی P_c ، V_c و T_c به دست آورید.

۷- در فشار و دمای بالا معادله حالت $P(V - nb) = nRT$ که در آن b مقدار ثابتی است، معادله حالت مناسبی برای توصیف رفتار گازهاست $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ و $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ را محاسبه نمایید.

۸- ده گرم بخار آب در 260°C بطور برگشت پذیر در دمای ثابت از حجم اولیه 2 لیتر تا حجم نهایی 200 لیتر منبسط می شود.

الف) کار انجام شده توسط بخار، تغییرات انرژی، آنتالپی، آنتروپی، انرژی هلم هلنز و انرژی کیس را به فرض ایده آل بودن محاسبه کنید.

ب) محاسبات را به فرض این که گاز حقیقی از معادلات حالت $4-20^\circ\text{C}$ و $4-21^\circ\text{C}$ پیروی می کند، محاسبه نمایید. B در دمای 265°C برابر $0.1422\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$ است.

-۹

الف) نشان دهید که در انبساط هم دما و برگشت پذیر، کار انجام شده توسط گاز واندروالز توسط رابطه

$$W = RT \ln \left(\frac{\bar{V}_1 - b}{\bar{V}_2 - b} \right) + a \left(\frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2} \right)$$

داده می شود.

ب) تغییرات آنتالپی، انرژی، و آنتروپی را در این فرآیند به دست آورید.

ج) کار، تغییرات آنتالپی، انرژی و آنتروپی یک مول گاز کلر در یک انبساط هم دما در 25°C ، از حجم یک لیتر به 50 لیتر را به فرض ایده آل بودن محاسبه کنید.

د) این کمیت‌های ترمودینامیکی را به فرض این که گاز از معادله حالت واندروالز پیروی می کند محاسبه کنید. $a = 6.579\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ bar}$ ، $b = 0.056\text{ L mol}^{-1}$.

۱۰- یک مول گاز ایده آل تحت فشار $P_{ex} = 2\text{ bar}$ نگاه داشته شده و دمان آن از 100°C

به 25°C کاهش می یابد. Q ، W ، ΔU ، ΔH و ΔS را محاسبه نمایید.

۱۱- در فشار ۱۰۰ بار و در 25°C ، $\bar{C}_p - \bar{C}_v$ را برای $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ محاسبه کرده و آن را با مقدار محاسبه شده به فرض ایده آل بودن گاز مقایسه کنید. $a = 19.0 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$ ، $b = 0.1214 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ و $\bar{V} = 24.12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ است.

۱۲- فرض کنید که برای آلومینیوم $\alpha = 2.21 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ، $\beta = 1.32 \times 10^{-6} \text{ bar}$ و رانستیه $2.702 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ باشد. اختلاف میان \bar{C}_p و \bar{C}_v را در 25°C محاسبه کنید.

۱۳- نسبت گرمای ویژه $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ را می توان با استفاده از روش کلمنت-آزورس تعیین کرد. در این روش n_1 مول از یک گاز در T_1 ، V_1 و $P_1 > P_{\text{ex}}$ در یک فرآیند آدیاباتیک تحت فشار P_{ex} سریعاً تا T_2 ، V_2 و $P_2 > P_{\text{ex}}$ منبسط می شود. در این انبساط مقداری از گاز وارد اتمسفر می شود و n_2 مول باقی مانده به حالت T_1 ، V_1 و P_2 رسانیده می شود. نشان دهید که

$$T_2 = T_1 \left(\frac{\bar{C}_v + R(P_2/P_1)}{\bar{C}_v + R} \right) \quad (\text{الف})$$

$$P_3 = \frac{P_2(\bar{C}_v + R)}{\bar{C}_v + R(P_2/P_1)}$$

$$C_{v/R} = \frac{P_2 \left[1 - \frac{P_3}{P_1} \right]}{P_3 - P_2}$$

$$\gamma = \frac{(\bar{C}_v/R) + 1}{C_{v/R}}$$

ب) نسبت گرمای ویژه برای N_2 را تعیین کنید. تور $P_1 = 807.6$ ، تور $P_2 = 752.7$ و تور $P_3 = 768.8$ است.

۱۴- یک مول گاز ایده آل بطور آدیاباتیک توسط فشار خارجی $P_{\text{ex}} = 10 \text{ bar}$ متراکم می شود. دمای اولیه گاز 27°C ، فشار اولیه آن یک بار و فشار نهایی آن 10 bar است.

$$\bar{C}_v = 3/2R$$

الف) دمای نهایی، Q ، W ، $\Delta \bar{U}$ ، $\Delta \bar{H}$ و $\Delta \bar{S}$ را محاسبه کنید.

ب) اگر این گاز بطور برگشت پذیر و آدیاباتیکی از فشار یک بار و دمای 27°C تا فشار 10 بار متراکم شود، دمای نهایی، Q ، $\Delta\bar{U}$ ، $\Delta\bar{H}$ و $\Delta\bar{S}$ را محاسبه کنید.

۱۵- یک مول گاز ایده آل با $\bar{C}_V = 5/2R$ از حالت $T = 300\text{ K}$ و لیتر $V = 24$ A بطور برگشت پذیر و آدیاباتیکی تا حجم 5 لیتر متراکم می شود (حالت B).

الف) دمای حالت B، $\Delta\bar{U}$ ، W و $\Delta\bar{S}$ را در تبدیل از A به B محاسبه کنید.

ب) فشار حالت های A و B را محاسبه کنید.

ج) فرض کنید که تبدیل $A \rightarrow B$ از طریق C انجام می گیرد. بطوری که در مسیر

$A \rightarrow C$ گاز در فشار ثابت (ایزوبار) بطور برگشت پذیر و در مسیر $C \rightarrow B$ در حجم

ثابت Q ، W ، $\Delta\bar{U}$ ، $\Delta\bar{H}$ و $\Delta\bar{S}$ را در مسیر $A \rightarrow C \rightarrow B$ محاسبه و آنها را با مقادیر

مربوطه در مسیر $A \rightarrow B$ مقایسه کنید.

۱۶- یک مول گاز ایده آل بطور برگشت ناپذیر و آدیاباتیکی به داخل یک ظرف تخلیه شده، منبسط

می شود تا حجم آن ده برابر شود. Q ، W ، $\Delta\bar{U}$ ، $\Delta\bar{H}$ و $\Delta\bar{S}$ را محاسبه کنید.

۱۷- سرعت صوت در یک گاز توسط رابطه $3-54$ به خواص مکانیکی گاز مربوط می شود

$$c^2 = -\bar{V}^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$$

الف) نشان دهید که برای یک گاز ایده آل

$$c^2 = \frac{\gamma RT}{M}$$

ب) برای یک گاز واندر والز

$$c^2 = \frac{\gamma}{M} \left[RT \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right)^2 - \frac{2a}{\bar{V}} \right]$$

ج) برای N_2 $a = 1.408\text{ L}^2\text{ bar mol}^{-2}$ ، $b = 0.039\text{ L mol}^{-1}$ است. سرعت صوت

در گاز نیتروژن در 25°C را به فرض ایده آل بودن و به فرض آن که گاز نیتروژن از

معادله حالت واندر والز پیروی می کند محاسبه کرده و با هم مقایسه کنید.

۱۸- دو مول گاز O_2 در فشار یک بار و دمای 0°C بطور آدیاباتیکی و برگشت پذیر تا دمای 300°C

متراکم می شود. به فرض آن که O_2 یک گاز ایده آل بوده و

$$C_p = 29.678 + 4.18 \times 10^{-3} T - 0.4 \times 10^{-5} T^2 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

باشد، فشار نهایی را محاسبه کنید.

۱۹- برای گاز آرگون ضریب دوم ویریال، B، در 0°C برابر $-21.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ و در 50°C برابر $-11.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ است (در این گستره دمایی، بطور تقریبی می توان تغییرات B با T را خطی در نظر گرفت). Q، W، $\Delta\bar{U}$ ، $\Delta\bar{H}$ ، $\Delta\bar{S}$ و $\Delta\bar{G}$ را در یک انبساط هم دما در 25°C از فشار 10 بار تا 1 بار را محاسبه کنید.

۲۰- نشان دهید که برای یک گاز ایده آل در یک فرآیند برگشت پذیر و آدیاباتیکی

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma P / V$$

۲۱- نشان دهید که معادله ۴-۳۷ برای گاز واندروالز به شکل

$$dH = (b - 2a/RT)dP$$

در می آید

۲۲- در تقریب اول معادله واندروالز را می توان به شکل

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + [b - a / RT]P / RT$$

نوشت. فوکاستیه گاز واندروالز را محاسبه کنید.

۲۳- با استفاده از تعریف فوکاستیه و معادله کیپس - دوهم نشان دهید که آنتالپی مولی گاز حقیقی توسط رابطه

$$\bar{H} = \bar{H}^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P$$

به آنتالپی مولی گاز ایده آل مربوط می شود.

۲۴- با استفاده از نتایج مسائل ۲۲ و ۲۳ نشان دهید که آنتالپی مولی گاز واندروالز توسط رابطه زیر به آنتالپی مولی گاز ایده آل مربوط می شود.

$$\bar{H} = \bar{H}^0 + \left(b - \frac{2a}{RT} \right) P$$

۲۵- نشان دهید که برای گاز واندروالز

$$\ln f = \ln \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} \right) + \frac{b}{\bar{V} - b} - \frac{2a}{RT\bar{V}}$$

f را برای گاز آرگون در فشار 2 بار محاسبه کنید.

$$a = 1.363 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2}, b = 0.0322 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

۲۶- نشان دهید که برای یک گاز حقیقی

$$\mu_{JT} \bar{C}_P = \left(\frac{RT^2}{P} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

که در آن $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$ ضریب تراکم پذیری گاز است .

۲۷- (الف) با استفاده از مسئله ۲۳ ضریب ژول تامسون را برای گاز واندروالز محاسبه کنید .

(ب) با استفاده از معادله ۴-۵۸ ضریب ژول تامسون را برای گاز واندروالز محاسبه کنید .

$$28- \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T \text{ و } \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_P \text{ را محاسبه کنید و نشان دهید که برای گاز ایده آل}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_P = \bar{C}_V$$

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$29- \bar{C}_P - \bar{C}_V , \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T , \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_P \text{ را برای گاز واندروالز محاسبه کنید .}$$

۳۰- تغییرات ΔH در تراکم یک مول گاز N_2 از فشار یک بار تا ۵۰۰ بار را در دمای ثابت ۳۰۰ k محاسبه کنید .

۳۱- نقطه جوش N_2 ، $-196^\circ C$ و $\bar{C}_P = 20.9 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$ است . فشار اولیه N_2 باید چقدر باشد تا در یک انبساط تک مرحله ای دمای N_2 از $25^\circ C$ به دمای نقطه جوش کاهش یابد .

۳۲- اگر μ_{JT} برای CO_2 در گستره فشار ۲ تا ۱۵ بار برابر ۱.۲ باشد . دمای نهایی گاز را وقتی که فشار در انبساط ژول تامسون از ۱۵ بار به ۲ بار کاهش می یابد، پیدا کنید . دمای اولیه گاز $20^\circ C$ است .

۳۳- ضریب ژول تامسون برای هوا در صفر درجه سانتی گراد و فشار ۲۰ بار برابر 0.246 K bar^{-1} و در فشار یک بار 0.262 K bar^{-1} است . اگر گاز از فشار ۲۰ بار تا یک بار منبسط شود تقریباً چقدر سرد خواهد شد .

۳۴- رابطه ای برای تغییر در انرژی کیس یک گاز واندروالز در یک فرآیند هم دما و برگشت پذیر به دست آورید :

ΔG را برای انبساط یک مول آرگون از حجم 0.060 dm^3 به 25.00 dm^3 در $25^\circ C$ محاسبه کنید . $a = 1.363 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-1}$ ، $b = 0.0322 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. نتایج را با فرض ایده آل بودن مقایسه کنید .

۳۵- نشان دهید که اگر $Z = 1 + BP$ باشد در این صورت $f = Pe^{Z-1}$ و در فشار متوسط پایین $f = PZ$ و یا $P = (fP_{id})^{1/2}$.

۳۶- نشان دهید که برای یک گاز حقیقی که توسط دو جمله اول معادله ویرال توصیف می شود، داریم

$$\mu = \mu^0(T, P) + RT \ln P + BP$$

و برای گاز واندروالز خواهیم داشت

$$\mu = \mu^0(T, P) + RT \ln P + (b - a/RT)P$$

۳۷- نشان دهید که در یک سیستم دوجزیی، ΔG_{mix} وقتی مینیمم می شود که $X_1 = X_2 = 1/2$ باشد.

۳۸- نشان دهید که در یک سیستم سه جزیی ΔG_{mix} وقتی مینیمم می شود که $X_1 = X_2 = X_3 = 1/3$ باشد.

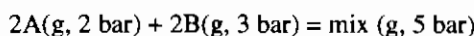
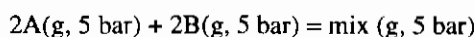
۳۹- دو گاز خالص A و B را در دمای 25°C و فشار یک بار با هم مخلوط می شوند. انرژی کیس اختلاط را نسبت به انرژی کیس گازهای مخلوط نشده در هر یک از حالت های زیر محاسبه کنید.

الف) مخلوطی از ۱۰ مول A و ۱۰ مول B

ب) مخلوطی از ۱۰ مول A و ۲۰ مول B

ج) ۱۰ مول A به مخلوط (ب) اضافه می شود.

۴۰- ΔG_{273}° ، $\Delta \bar{H}_{273}$ ، ΔV_{273} را برای تشکیل مخلوط های زیر محاسبه کنید. فرض کنید که گاز های A و B ایده آل هستند.



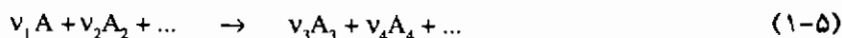
فصل پنجم

واکنشها و تعادلهای شیمیایی

در این فصل اصول ترمودینامیک را در مورد واکنشهای شیمیایی به کار برده و آنها را از نقطه نظرهای گرمای واکنش و تعادل شیمیایی مورد بررسی قرار خواهیم داد .

۵-۱ - معادلات شیمیایی

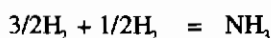
برای واکنش کلی



می توان نوشت

$$\sum_i^r \nu_i A_i = 0 \quad (۲-۵)$$

که در آن A_i نماینده یک مول ماده خالص i ام در دمای T و فشار P و ν_i ضریب استوکیومتری و r تعداد گونه ها در واکنش شیمیایی است . ν_i برای محصولات مثبت و برای مواد اولیه منفی است . به عنوان مثال برای واکنش



معادله (۲-۵) به صورت

$$-3/2H_2 - 1/2N_2 + NH_3 = 0$$

یا

$$-3/2x_1 - 1/2x_2 + x_3 = 0$$

نوشته می شود. اگر E یک خاصیت سیستم و \bar{E}_i خاصیت مولی مربوط به گونه i ام باشد، تغییرات ΔE در واکنش شیمیایی توسط معادله زیر داده می شود.

$$\Delta E = \sum_i^r v_i \bar{E}_i \quad (3-5)$$

۵-۲- گرمای واکنش

تغییرات انرژی یک سیستم بسته توسط رابطه

$$dU = dQ - PdV$$

به گرمای داده شده و یا گرفته شده از سیستم مربوط می شود. اگر حجم در یک واکنش شیمیایی ثابت باشد خواهیم داشت:

$$dU = dQ$$

به عبارت دیگر، گرمای داده شده به سیستم یا گرفته شده از آن در حجم ثابت باعث افزایش یا کاهش انرژی داخلی سیستم می گردد. از این رو، تابع انرژی برای مطالعه گرمای واکنشهایی که در حجم ثابت صورت می گیرند بسیار مناسب است و تغییرات انرژی در یک واکنش شیمیایی توسط رابطه

$$\Delta U = Q_v = \sum_i v_i \bar{U}_i \quad (5-5)$$

داده می شود.

اگر واکنش در فشار ثابت صورت گیرد، آنتالپی تابع بسیار مناسبی برای مطالعه آنها خواهد بود، زیرا که تغییرات آنتالپی در یک سیستم بسته توسط رابطه

$$dH = dQ + VdP$$

داده می شود. در فشار ثابت

$$dH = dQ \quad (6-5)$$

یا

$$\Delta H = Q_p = \sum_i v_i \bar{H}_i \quad (7-5)$$

که در آن \bar{H}_i آنتالپی گونه شیمیایی i ام است

تغییرات آنتالپی توسط رابطه

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \quad (۸-۵)$$

به تغییرات انرژی مربوط می شود که در آن $\Delta (PV)$ اختلاف مجموع PV های مواد حاصل و مواد اولیه است. این اختلاف برای مایعات و جامدات بسیار ناچیز است و ΔH و ΔU برای واکنشهایی که در فاز جامد و یا مایع صورت می گیرند تقریباً با هم برابر است. در واکنشهای گازی $\Delta (PV)$ به تغییر در تعداد مولهای گازی بستگی دارد و در یک واکنش هم دما می توان آن را، به فرض ایده آل بودن گازها از معادله حالت به دست آورد

$$\Delta(PV) = \Delta U + \left(\sum_i v_i \right) RT \quad (۹-۵)$$

بنابراین

$$\Delta H = \Delta U + \left(\sum_i v_i \right) RT \quad (۱۰-۵)$$

که در آن $\sum_i v_i$ برابر با اختلاف تعداد مولهای گازهای محصول و اولیه است.

آنتالپیهای مطلق مواد معلوم نیستند، اما چون معادله ۵-۷ نشان دهنده تغییرات آنتالپی در واکنش شیمیایی است، برای محاسبه ΔH می توان از آنتالپیهای نسبی استفاده کرد، مشروط بر این که از حالت استاندارد یکسانی برای کلیه گونه ها استفاده گردد. برای این منظور آنتالپی یک ماده بر حسب آنتالپیهای عناصر تشکیل دهنده آن سنجیده می شود. در حالت استاندارد فشار یک بار و دمای 25°C آنتالپی تمام عناصر در پایدارترین حالت خود برابر با صفر انتخاب می شوند. از این رو آنتالپی برم مایع، هیدروژن گازی و روی جامد در دمای 25°C و فشار یک بار برابر با صفر است. با توجه به این قرارداد، آنتالپی هر ماده در حالت استاندارد برابر با تغییرات آنتالپی در واکنشی است که آن ماده را از عناصر سازنده اش به دست آورده باشد. این آنتالپی به آنتالپی تشکیل موسوم است و به صورت $\Delta H_{f(298)}^0$ نشان داده می شود که در آن بالانویس ۰ نشان دهنده فشار استاندارد و زیرنویس f(298) نشان دهنده آن است که آنتالپی در 298 k نسبت به آنتالپی عناصر تشکیل دهنده سنجیده شده است. با استفاده از معادله (۳-۵۴) می توان آنتالپی هر ماده در هر دما و فشار دیگر را محاسبه کرد.

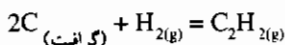
برای استفاده از معادله (۵-۷) در واکنشهای شیمیایی لازم است که معادله دقیق شیمیایی نوشته شده و حالت تمام مواد شرکت کننده در واکنش و مواد حاصل، خصوصاً دمایی که در آن واکنش صورت می گیرد، مشخص گردد. در واکنشهای شیمیایی معمولاً دمای سیستم

بلافاصله پس از شروع واکنش با دمای قبل از شروع تفاوت دارد. برای این که سیستم به دمای اولیه برسد لازم است که گرما از آن گرفته و یا به آن داده شود. اگر سیستم گرم شده باشد برای رسیدن به دمای اولیه لازم است که گرما از آن گرفته شود. این نوع واکنشها به واکنشهای گرمازا یا اگزوترمیک موسومند. در واکنشهای گرماگیر یا اندوترمیک، سیستم پس از انجام واکنش سرد می شود و برای رسیدن به دمای اولیه لازم است که به آن گرما داده شود.

تعیین گرمای تشکیل: در بعضی موارد می توان واکنش تشکیل را در یک کالری متر انجام داد و گرمای تشکیل را مستقیماً اندازه گرفت، به عنوان مثال واکنشهای

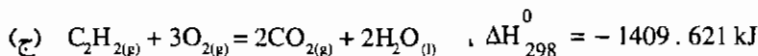
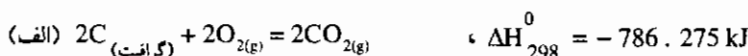


را می توان به راحتی در کالری متر انجام داد. این واکنشها کاملند و شرایط را می توان طوری انتخاب کرد که در واکنش اول فقط $\text{CO}_{2(\text{g})}$ و در واکنش دوم فقط $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ به دست آید. اگر انجام واکنش تشکیل در کالری متر امکان پذیر نباشد، گرمای تشکیل باید بطور غیرمستقیم محاسبه شود، مثلاً انجام واکنش



در کالری متر دارای اشکالاتی است، زیرا ترکیب هیدروژن و کربن به راحتی صورت نمی گیرد و محصول هم به خاطر تشکیل موادی نظیر اتان و استیلن خالص نیست.

چون ΔH و ΔU به حالت های واسطه بستگی ندارند و می توان از این اصل استفاده کرد و گرمای تشکیل را بطور غیرمستقیم محاسبه نمود. گرمای حاصل از سوختن گرافیت، هیدروژن و اتیلن را به راحتی می توان در کالری متر اندازه گرفت.



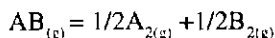
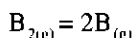
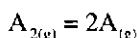
از جمع معادلات (الف) و (ب) و (ج) در جهت معکوس داریم



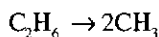
گرمای تشکیل تعدادی از مواد در جدول ضمیمه ۱ داده شده است .

انرژی پیوندی : آثار گرمایی در واکنشهای شیمیایی در حجم ثابت نمایانگر انرژی لازم برای شکستن پیوندها و انرژی حاصل از تشکیل پیوندهای جدید است . انرژی هر پیوند و شرکت آن در انرژی کل مولکول برای شیمیدان اهمیت زیادی دارد برای به دست آوردن اطلاعاتی در این مورد لازم است تا سهم نیروهای بین مولکولی در انرژی کل به حداقل تقلیل داده شود . به همین دلیل اطلاعات موجود درباره انرژی پیوندی به حالت گازی مربوط می شود برای مواد جامد و مایع لازم است که حرارت تصعید یا تبخیر در محاسبات انرژی پیوندی وارد شوند .

انرژی لازم برای شکستن پیوند بین گونه های A و B در مولکول گازی AB و تبدیل آن به A و B انرژی پیوندی نامیده شده و توسط علامت D_{AB} نمایش داده می شود . برای گازهای دواتمی انرژی پیوندی را می توان با استفاده از ، تغییر آنتالپی در واکنشهای زیر محاسبه کرد



محاسبات انرژی پیوندی : و اساسی لزوماً باید در حجم ثابت صورت گیرد ، اما در محاسبات غیردقیق می توان از نتایج فشار ثابت استفاده کرد . در این جا لازم به تأکید است که گونه های A و B لزوماً نباید اتم باشند . به عنوان مثال انرژی پیوندی $CH_3 - CH_3$ در اتان برابر با ΔH



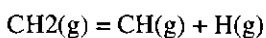
است . همین طور لازم است توجه داشته باشیم که برای هر نوع پیوند ، انرژی پیوندی به نوع مولکول و به موقعیت پیوند در مولکول بستگی دارد . به عنوان مثال ، تصور کنید که اتمهای H در مولکول CH_4 را می توان یکی یکی از آن جدا کرد .



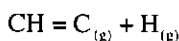
$$D_{CH_3 - H} = 430.54 \text{ kJ}$$



$$D_{CH_2 - H} = 363.66 \text{ kJ}$$



$$D_{CH - H} = 522.5 \text{ kJ}$$

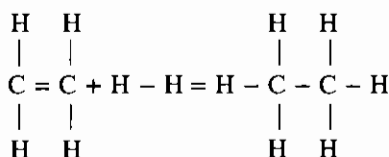


$$D_{C - H} = 338.51 \text{ kJ}$$

این انرژیها به خاطر متفاوت بودن ساختار مولکولی با هم تفاوت دارند ولی مجموع چهار انرژی واسازی با انرژی واسازی در واکنش



برابر است. در نتیجه انرژی هر پیوند C-H را می توان برابر $\frac{1}{4}$ این انرژی گرفت. گرمای واکنش را می توان از تفاضل مجموع انرژیهای پیوندهای شکسته شده به دست آورد. به عنوان مثال گرمای واکنش زیر را می توان با استفاده از انرژیهای پیوندی داده شده در جدول ضمیمه ۳ تخمین زد.



H-H شدن پیوند

$$\Delta H^0 = 431.376 \text{ kJ}$$

C=C شدن پیوند

$$\Delta H^0 = 343.596 \text{ kJ}$$

C-C تشکیل پیوند

$$\Delta H^0 = -335.236 \text{ kJ}$$

C-H تشکیل پیوند

$$\Delta H^0 = -820.952 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0 = -121.22 \text{ kJ}$$

این محاسبه نشان می دهد که در هیدروژنه شدن اتیلن 121.22 kJ گرما آزاد می شود. مقدار تجربی برای این واکنش 136.686 kJ است.

۵-۳- بستگی گرمای واکنش به دما

در بسیاری از موارد لازم است که اطلاعاتی راجع به گرمای واکنش در دماهای دیگر به دست آوریم. به روش بسیار ساده ای می توان گرمای واکنش را در دماهای دیگر، با در دست داشتن واکنش در یک دما، محاسبه کرد. برای این کار لازم است که $\left[\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right]_p$ را محاسبه کنیم.

$$d(\Delta H^0) = \left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_P dT$$

$$= \Delta C_P^0 dT \quad (11-5)$$

که در آن $\Delta C_P^0 = \sum_i v_i (\bar{C}_P^0)_i$ برابر است با تفاضل مجموع گرماهای ویژه محصولات و مجموع گرماهای ویژه. انتگرال گیری از معادله (۱۱-۵) نتیجه می دهد

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT \quad (12-5)$$

اگر در گستره $T_1 \leftrightarrow T_2$ ، ΔC_P^0 با دما تغییر نکند و یا تغییرات آن کوچک باشد خواهیم داشت:

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \Delta C_P^0 (T_2 - T_1) \quad (13-5)$$

وقتی که تغییرات ΔC_P^0 نسبت به دما خیلی سریع و یا گستره گرمایی وسیع باشد، باید انتگرال (۱۲-۵) را به طریق ترمیمی یا با استفاده از معادلاتی از نوع ۴-۳۵ محاسبه کرد. برای یک واکنش شیمیایی

$$\Delta C_P^0 = \sum_i v_i (\bar{C}_P^0)_i = \sum_i v_i a_i + \sum_i v_i b_i T + \sum_i v_i c_i T^2 \quad (14-5)$$

بنابراین

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \sum_i v_i a_i \int_{T_1}^{T_2} dT + \sum_i v_i b_i \int_{T_1}^{T_2} T dT + \sum_i v_i c_i \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT$$

یا

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \sum_i v_i a_i (T_2 - T_1) + 1/2 \sum_i v_i b_i (T_2^2 - T_1^2) + 1/3 \sum_i v_i c_i (T_2^3 - T_1^3) \quad (15-5)$$

۴-۵ - تغییر انرژی کبیس و تغییرات آنتروپی در واکنشهای شیمیایی

در مراحل اولیه پیشرفت نظریه ترمودینامیک گمان می رفت که ΔH نماینده کار ماکزیمم حاصل از گرمای واکنش است، اما در بخش ۳-۳ نشان داده شد که در دما و فشار ثابت، $-\Delta G$

است که نشان دهنده کار مفید است نه ΔH . در یک واکنش هم دما این دو توسط رابطه

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۱۶-۵)$$

به هم مرتبط می شوند که در آن تغییر آنتروپی ΔS توسط رابطه

$$\Delta S = \sum_i v_i \bar{S}_i \quad (۱۷-۵)$$

به آنتروپی مواد اولیه و محصولات، و تغییر در انرژی آزاد کیس توسط رابطه

$$\Delta G = \sum_i v_i \bar{G}_i = \sum_i v_i \mu_i \quad (۱۸-۵)$$

به انرژی آزاد مولی یا پتانسیل مواد اولیه و محصولات مربوط می شود .

نظر به برگشت ناپذیر بودن واکنشهای شیمیایی نمی توان از رابطه $TdS = dQ$ برای محاسبه تغییرات آنتروپی در واکنشهای شیمیایی استفاده کرد . البته انجام بعضی از واکنشهای بطور برگشت پذیر در یک پیل الکتروشیمیایی و در نتیجه اندازه گیری ΔS از طریق گرمای مبادله شده با محیط میسر می باشد . برای محاسبه ΔS لازم است که آنتروپی هریک از مواد با استفاده از قانون سوم ترمودینامیک (پذیره نرنست و پلانک) از طریق گرمای ویژه محاسبه شوند . در حالت استاندارد معادلات (۱۶-۵) تا (۱۸-۵) به صورت زیر نوشته می شوند .

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (۱۹-۵)$$

$$\Delta S^0 = \sum_i v_i \bar{S}_i^0 \quad (۲۰-۵)$$

$$\Delta G^0 = \sum_i v_i \bar{G}_i^0 \quad (۲۱-۵)$$

نظیر آنتالپی تشکیل استاندارد، ΔG_f^0 انرژی کیس استاندارد تشکیل و یا آنتالپی آزاد استاندارد تشکیل نامیده می شود که برابر تغییر انرژی کیس در واکنشی است که در آن گونه شیمیایی از عناصر سازنده اش در حالت استاندارد به دست می آید . انرژی آزاد کیس برای تمام عناصر در پایدارترین حالت در 298 k و فشار استاندارد، برابر با صفر انتخاب می شود . انرژی استاندارد تشکیل برای تعدادی از مواد در جدول ضمیمه ۱ داده شده است .

۵-۵- تعادل در واکنشهای شیمیایی

اگر تعداد مولهای گونه i ام در شروع واکنش n_{i0} و در زمان t برابر n_i باشد می توان نوشت

$$n_i = n_{i0} + \xi v_i \quad (22-5)$$

که در آن ξ نشان دهنده درجه پیشرفت واکنش است. با استفاده از این تعریف معادله،
 $dG = SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$ ، در فشار و دمای ثابت را می توان به صورت

$$dG = (\sum v_i \mu_i) d\xi \quad (23-5)$$

نوشت. تغییرات G نسبت به تغییرات درجه پیشرفت واکنش به آئینته موسوم است

$$-A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \sum v_i \mu_i \quad (24-5)$$

در حالت تعادل، آئینته برابر با صفر است و بنابراین در حالت تعادل داریم

$$\Delta G = 0 \quad (25-5)$$

و

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (26-5)$$

در بخش ۴-۷ نشان داده شد که پتانسیل شیمیایی هرگونه را می توان به فوگاسیته آن

مربوط ساخت

$$\mu_i = \mu_i^0 + \ln \cdot f_i / f_i^0 = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (27-5)$$

که در آن f_i^0 فوگاسیته در حالت استاندارد و $a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$ فعالیت نامیده می شود. از

جانشینی معادله (۲۷-۵) در (۲۶-۵) داریم

$$\sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln a_i = 0 \quad (28-5)$$

چون جمع لگاریتمها را می توان به صورت لگاریتم حاصل ضرب نیز نوشت، بنابراین:

$$\sum v_i \mu_i^0 = -RT \sum v_i \ln a_i = -RT \sum \ln a_i^{v_i} = -RT \ln \prod a_i^{v_i} \quad (29-5)$$

چون $\sum v_i \mu_i^0$ فقط به دما بستگی دارد و مستقل از فشار است بنابراین $\prod a_i^{v_i}$ که ثابت تعادل نامیده می شود، فقط به دما بستگی داشته و مستقل از فشار خواهد بود، در نتیجه

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 = -RT \ln K \quad (30-5)$$

که در آن K ، ثابت تعادل، برابر است با

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (31-5)$$

و $\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$ تغییر در انرژی کیس در حالت استاندارد است.

چون اندازه گیری تجربی فعالیت مشکل است، در بیشتر موارد از تقریبهایی ایده آل استفاده می شود. در این تقریبه فشارها یا غلظت‌های جزئی جانشین فعالیت می شوند در تقریب گاز ایده آل داریم

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (32-5)$$

که در آن

$$K_p = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \quad (33-5)$$

در بعضی موارد مناسبتر است که ثابت تعادل سیستم گازی برحسب کسر مولی یا غلظت جزئی نوشته شود. طبق قانون دالتن، فشار جزئی هر گاز را می توان توسط رابطه $P_i = x_i P$ به فشار کل مربوط ساخت. بنابراین:

$$\begin{aligned} K_p &= \prod_i x_i^{\nu_i} \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \\ &= K \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\sum \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} \end{aligned} \quad (34-5)$$

$$= \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\sum \nu_i} K_x$$

که در آن

$$K_x = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (35-5)$$

K_x هم به دما و هم به فشار بستگی دارد. درموردی که $\sum \nu_i = 0$ باشد، K_x مستقل از فشار خواهد بود.

به روش مشابهی، می توان ثابت تعادل را برحسب غلظت بیان کرد. برای مخلوطی از

گازها ایده آل

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT \quad (36-5)$$

از جایگزینی این معادله در معادله (۳۳-۵) داریم

$$K_p = \prod_i \left(\frac{C_i RT}{P_0} \right)^{\nu_i} \quad (37-5)$$

یا

$$K_p = (RT)^{\sum \nu_i} \prod_i \left(\frac{C_i}{C_0} \right)^{\nu_i} = (RT)^{\sum \nu_i} K_C \quad (38-5)$$

که در آن C_0 غلظت مولی در حالت استاندارد با رابطه $P_0 = C_0 RT$ به فشار در حالت استاندارد مربوط می شود، و معمولاً برحسب مول بر لیتر بیان می گردد. K_C ، ثابت تعادل غلظتی، که با رابطه

$$K_C = \prod_i \left(\frac{C_i}{C_0} \right)^{\nu_i} \quad (39-5)$$

داده می شود و فقط به دما بستگی دارد.

با محاسبه ΔG^0 از معادله (۱۹-۵) می توان ثابت تعادل را برای واکنش شیمیایی و حتی برای واکنشهایی که هرگز در آزمایشگاه مورد مطالعه قرار نگرفته اند به دست آورد و با استفاده از معادلاتی از نوع (۳۳-۵)، (۳۵-۵) و (۳۹-۵) فشارهای جزئی تعادلی، کسرهای مولی تعادلی و غلظت‌های مولی تعادلی را محاسبه نمود.

در بسیاری از موارد علاوه بر واکنش اصلی تعدادی واکنش جانبی نیز رخ می دهد. برای هر واکنش می توان با به کارگیری معادله (۳۳-۵) و استفاده از اصل بقاء جرم رابطه ای بکسر مولی هریک از گونه هایی در حالت تعادل به دست آورد. اگر معادلات حاصل غیر خطی باشند حل آنها مشکل خواهد بود و در این گونه موارد بهتر است از روش مضربهای نامعین لاگرانژ استفاده کرد.

اصل بقاء جرم لازم می سازد که برای هر عنصر رابطه زیر برقرار باشد

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k$$

یا

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, w \quad (40-5)$$

که در آن a_{ik} تعداد مولهای اتمهای k در هر مول از گونه شیمیایی i ام، n_i تعداد مولهای گونه i ام در مخلوط تعادلی، A_k تعداد کل مولهای اتمهای k در سیستم، و w تعداد گونه های اتمی موجود در سیستم است. A_k را می توان از ترکیب مواد اولیه به دست آورد.

از ضرب معادله (۴۰-۵) در یک ضریب نامعین λ_k (مضرب لاگرانژ) داریم

$$\lambda_k \left[\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k \right] = 0 \quad k = 1, 2, \dots, w \quad (41-5)$$

از جمع این w معادله داریم

$$\sum_{k=1} \lambda_k \left[\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k \right] = 0 \quad (42-5)$$

از اضافه کردن انرژی آزاد کل G_T به معادله (۴۲-۵) معادله

$$M = G_T + \sum_k \lambda_k \left[\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right] \quad (43-5)$$

به دست می آید که در آن M برابر G_T است زیرا جمله دوم در سمت راست معادله (۴۳-۵) برابر با صفر است. بنابراین مقدار مینیمم M با مقدار مینیمم G_T برابر است. از مینیمم کردن M نسبت به مولهای هریک از گونه های شیمیایی داریم

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq i}} &= \left(\frac{\partial G_T}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq i}} + \sum_k \lambda_k a_{ik} \\ &= \mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (44-5)$$

که در آن N تعداد گونه های شیمیایی است

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{n_i, S, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_i, T, P} = \bar{G}_i$$

پتانسیل شیمیایی با رابطه

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

به فعالیت مربوط می شود. بنابراین

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (45-5)$$

طبق قرارداد، انرژی آزاد برای تمام عناصر در حالت استاندارد برابر با صفر و انرژی آزاد تمام مواد در حالت استاندارد برابر $(\Delta \bar{G}_f)_i$ ، انرژی آزاد تشکیل در حالت استاندارد، است. بنابراین

$$(\Delta \bar{G}_f)_i + RT \ln a_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (46-5)$$

معادله تعادلی (۴۶-۵) و معادله بقاء جرم (۴۳-۵) امکان می دهد که (N + W) مجهول که عبارتند از $n_1, n_2, \dots, n_N, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_w$ حل شوند. این معادلات خطی هستند و با استفاده از

یک برنامه ساده کامپیوتری براحتی قابل حلند .

برای سیستمهای گازی داریم

$$(\Delta G_f)_i + RT \ln f_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (۴۷-۵)$$

که در آن f_i فوگاسیته گونه شیمیایی i است . برای گازهای ایده آل

$$(\Delta G_f)_i + RT \ln P_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (۴۸-۵)$$

P_i فشار جزئی توسط قانون دالتن به کسر مولی مربوط می گردد . لذا معادله (۴۸-۵) را می توان به صورت زیر نوشت .

$$(\Delta G_f)_i + RT \ln \left(P \frac{n_i}{\sum n_i} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (۴۹-۵)$$

۵-۶- اصل لوشاتلیه و براون

یک تغییر کوچک در یکی از پارامترهای تعیین کننده تعادل اختلالی در تعادل به وجود می آورد و باعث می شود که سیستم به حالت تعادلی جدیدی برسد . لوشاتلیه و براون این مسأله را از دیدگاه نظری مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که فرآیند در جهتی پیش خواهد رفت که با جهت تغییر مخالفت نماید .

با استفاده از معادله بنیادی (۳-۲۲) و معادله (۵-۲۳) داریم

$$dG = - SdT + v dP + \left(\sum_i v_i \mu_i \right) d\xi \quad (۵۰-۵)$$

در دما و فشار ثابت

$$- A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i v_i \mu_i$$

و تغییر آئینته برابر است با

$$- dA = d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (۵۱-۵)$$

چون $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ خود تابعی از T و P و ξ است بنابراین

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \right] dT + \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \right] dP + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \right] d\xi$$

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P} dP + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, P} d\xi \quad (۵۲-۵)$$

برای تمام حالت‌های تعادلی

$$-dA = d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0 \quad (53-5)$$

بنابراین از معادله (۴۷-۵) در دمای ثابت نتیجه می‌شود

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial P}\right)_T = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P}} \quad (54-5)$$

و در فشار ثابت خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P}} = \frac{T(dQ/d\xi)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P}} \quad (55-5)$$

که در آن ξ_e مقدار تعادلی درجه پیشرفت واکنش و dQ گرمای مبادله شده بطور برگشت پذیر است. معادله (۵۴-۵) نشان می‌دهد که افزایش فشار در دمای ثابت موجب می‌شود که واکنش در جهت کاهش حجم سیستم پیش رود همین طور معادله (۵۵-۵) نشان می‌دهد که افزایش فشار موجب پیشرفت واکنش در جهت جذب گرما می‌شود.

۵-۲- بستگی ثابت تعادل به دما و فشار

بستگی ثابت تعادل به دما را می‌توان از ترکیب معادلات کیس - هلم هلتر

$$\left[\frac{\partial \Delta G^0 / T}{\partial \frac{1}{T}}\right]_P = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \quad (56-5)$$

و

$$\left[\frac{\partial \Delta G^0 / T}{\partial \frac{1}{T}}\right]_P = \Delta H^0 \quad (57-5)$$

با معادله ثابت تعادل

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

به دست آورد. بنابراین

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (58-5)$$

و

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = -\Delta H^0 / R \quad (59-5)$$

معادلات بالا نشان می دهند که در واکنشهای گرماگیر، $\Delta H > 0$ ، ثابت تعادل با افزایش دما افزایش یافته و برای واکنشهای گرمازا، $\Delta H < 0$ ، ثابت تعادل با افزایش دما کاهش می یابد.

اگر $\ln K_p$ برحسب $\frac{1}{T}$ رسم شود، شیب منحنی در هر نقطه برابر $\frac{-\Delta H^0}{R}$ خواهد بود. چون ΔH^0 در گستره های گرمایی کم تقریباً ثابت است منحنی تغییرات $\ln K_p$ برحسب $\frac{1}{T}$ تقریباً خطی است. به این ترتیب با اندازه گیری ثابت تعادل در چند دمای مختلف، می توان ΔG^0 ، ΔH^0 و ΔS^0 را در هر دمایی تعیین کرد. همین طور می توان با اندازه گیری ثابت تعادل در یک دما و اندازه گیری ΔH^0 از طریق ترموشیمی ثابت تعادل را در هر دمای دیگر محاسبه کرد.

$$\ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT \quad (60-5)$$

اگر در گستره حرارتی $T_1 \leftrightarrow T_2$ ، ΔH^0 ثابت باشد. نتیجه خواهد شد

$$\ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (61-5)$$

برای مواردی که ΔH^0 ثابت نیست می توان از معادله (5-15) به شکل

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \left(\sum_i v_i a_i \right) T + 1/2 \left(\sum_i v_i b_i \right) T^2 + 1/3 \left(\sum_i v_i c_i \right) T^3$$

استفاده نموده، بنابراین

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = & \frac{-\Delta H^0}{RT} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] + \frac{\sum_i v_i a_i}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ & + \frac{1}{2R} \left(\sum_i v_i b_i \right) (T_2 - T_1) + \frac{1}{6R} \sum_i v_i c_i (T_2^2 - T_1^2) \end{aligned} \quad (62-5)$$

معادله (62-5) دارای شکل کلی

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + a \ln T + bT + cT^2 + I$$

است که در آن I ثابت انتگرال گیری را می توان با در دست داشتن ثابت تعادل در هر دمایی محاسبه نمود. به این ترتیب با در دست داشتن گرماهای ویژه مواد آوکیه و محصول، ΔH^0 و

ثابت تعادل در یک دمای T ، می توان ثابت تعادل را در هر دمای دیگر محاسبه کرد .
 بستگی ثابت تعادل به فشار : ثابتهای تعادل K_p و K_c به فشار بستگی ندارند . بستگی K_x به فشار را می توان از مشتق گیری معادله

$$\ln K_p = \ln K_x + \left(\sum_i \nu_i \right) \ln \frac{P}{P^0}$$

نسبت به فشار به دست آورد .

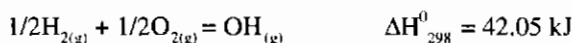
$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} = - \left(\sum_i \nu_i \right) \frac{1}{P} = \frac{-\Delta V}{RT} \quad (۶۴-۵)$$

برای واکنشهایی که در آنها $\sum_i \nu_i = 0$ است، K_x به فشار بستگی ندارد . وقتی تعداد مولها و بنابراین ΔV در یک واکنش گازی کاهش می یابد K_x با افزایش فشار، افزایش می یابد و اگر $\Delta V > 0$ باشد، K_x با افزایش فشار کاهش می یابد . اضافه کردن یک گازی اثر به واکنشهایی که در آنها $\sum_i \nu_i = 0$ باشد تأثیری بر K_x نخواهد داشت ولی اگر $\sum_i \nu_i \neq 0$ باشد بر آهنگ پیشرفت واکنش اثر خواهد گذاشت .

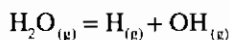
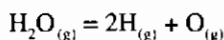
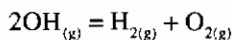
مسائل

(اطلاعات مورد نیاز برای حل این مسائل را از جدولهای ضمیمه استخراج کنید)

۱- از داده های زیر در 25°C



ΔH_{298}^0 و ΔU_{298}^0 با فرض ایده آل بودن گازها، برای واکنشهای زیر محاسبه نمایید



۲- گرمایهای تشکیل $\text{CH}_{4(g)}$ ، $\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$ ، $\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$ ، و $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ به ترتیب $-74.776 \text{ kJ mol}^{-1}$ ،

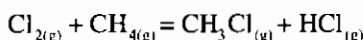
mol^{-1} 84.586 - ، mol^{-1} 52.233 و mol^{-1} 222.531 است . با استفاده از داده های زیر



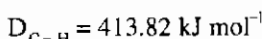
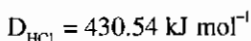
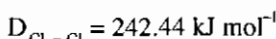
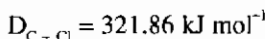
(الف) انرژی پیوندی C - C در C_2H_6 (ب) انرژی پیوندی C = C در C_2H_4 ، (ج) انرژی

پیوندی C \equiv C در C_2H_2 را محاسبه کنید ،

۳- ΔH_{298}^0 را برای واکنش

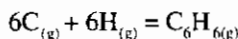


با استفاده از انرژیهای واسازی



محاسبه نماید .

۴- گرمای واکنش



را (الف) از انرژیهای پیوندی به فرض آن که بتزن ۳- پیوند C - C و ۳ پیوند C = C و ۶

پیوند C - H باشد را محاسبه کنید [جدول ضمیمه ۳] . (ب) گرمای واکنش را از گرمای

تشکیل $\text{C}_6\text{H}_{6(g)}$ (جدول ضمیمه ۱) و داده های زیر محاسبه کنید .



ج - تفاضل این دو کمیت را که انرژی تشدید نامیده می شود محاسبه نماید .

۵- اگر گرمای استاندارد تشکیل برای $\text{HCl}_{(g)}$ برابر mol^{-1} 92.223 در 25°C باشد مقدار

آن را در 55°C محاسبه کنید (از گرمای ویژه داده شده در جدول ضمیمه ۳ استفاده نمایید) .

۶- حرارت انحلال $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$ در آب برای تولید یک محلول 0.555 m در 25°C برابر

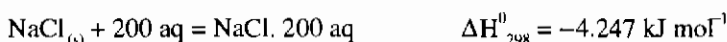
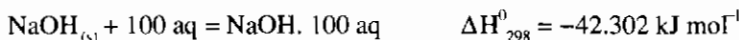
mol^{-1} 73.9 - است . (الف) گرمای آزاد شده وقتی که دو مول اسید سولفوریک به مقدار

کافی آب اضافه می شود تا یک محلول 0.555 m به دست آید را محاسبه نمایند .

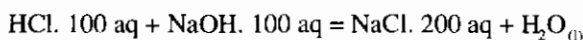
(ب) حرارت انحلال آب در یک محلول 0.555 m اسید سولفوریک را محاسبه نمایید .
 ۷- گرمای انحلال $C_2H_5OH(l)$ در آب برای تشکیل یک محلول $x_{C_2H_5OH} = 0.166$ برابر $-4.690 \text{ kJ mol}^{-1}$ و برای تشکیل یک محلول $x_{C_2H_5OH} = 0.1$ برابر $-7.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ است .

(الف) تعداد مولهای آب که باید به ازای یک مول الکل به محلول غلیظتر اضافه شود تا محلول رقیقتر به دست آید چقدر است . (ب) گرمای رقیق شدن را محاسبه نمایید .

۸- با استفاده از داده های زیر :

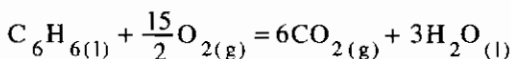


و گرماهای تشکیل $HCl_{(g)}$ ، $NaOH_{(s)}$ ، $NaCl_{(s)}$ ، $H_2O_{(l)}$ از جدول ضمیمه ۲، ΔH_{298}^0 را برای واکنش



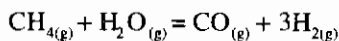
محاسبه نمایند .

۹- برای واکنش



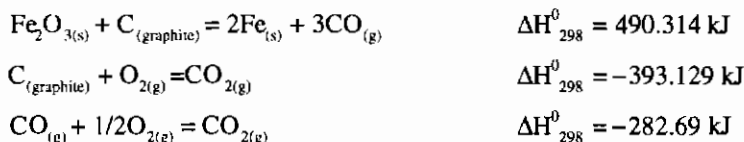
$\Delta H_{298}^0 = -3264 \text{ kJ mol}^{-1}$ است . به فرض آن که یک مول $C_6H_6(l)$ و 7.5 مول $O_{2(g)}$ در یک بمب کالریمتری کاملاً سوخته و تولید 6 مول $CO_{2(g)}$ و 3 مول $H_2O_{(l)}$ بنمایند، ΔF_{298}^0 را محاسبه نمایند . انتروپیهای مولی استاندارد در جدول ضمیمه ۱ داده شده اند .

۱۰- هیدروژن را می توان در 1000 K با استفاده از واکنش

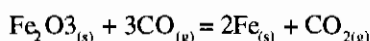


تهیه نمود . (الف) چه مقدار گرما در این واکنش جذب و یا از آزاد می شود . (ب) K_p و α درصد مولی تبدیل را در این دما محاسبه نمایند

۱۱- با استفاده از داده های زیر :



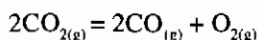
(الف) گرمای استاندارد تشکیل Fe_2O_3 ، $\text{FeO}_{(s)}$ و گرمای واکنش



(ب) K_p را برای این واکنش در 25°C محاسبه کنید

(ج) K_p را در دماهای 100°C ، 250°C ، 1000°C محاسبه نمایید (گرمای ویژه و گرمای واکنش را وابسته به دما در نظر بگیرید)

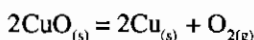
(د) در 1120°C ، K_p برای واکنش



برابر 1.6×10^{-12} است. فشاری O_2 در ظرف چقدر باشد تا در این دما از تبدیل Fe_2O_3 به Fe جلوگیری به عمل آید.

۱۲- گرمای ویژه برای $\text{CuO}_{(s)}$ ، $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ، $\text{Cu}_{(s)}$ و $\text{O}_{2(g)}$ به ترتیب برابر 69.806، 44.308، 24.244 و 29.26 ژول بر مول بر درجه است. با استفاده از جدولهای ضمیمه ۱ و ۲

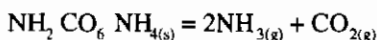
(الف) فشار بخار تعادلی اکسیژن بر روی Cu ، CuO یعنی ثابت تعادل برای واکنش



(ب) فشار بخار تعادلی اکسیژن بر روی Cu و Cu_2O در 900 K و 1200 K را محاسبه نمایند

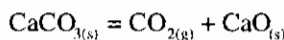
(ج) در چه فشار و دمایی $\text{CuO}_{(s)}$ ، $\text{Cu}_{(s)}$ و $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ در تعادل با یکدیگر قرار خواهند داشت؟

۱۳- وقتی که $\text{NH}_2\text{COO NH}_{4(s)}$ در 30°C در یک ظرف خلأ قرار داده می شود فشار کل تعادلی 125 mm Hg خواهد شد. (الف) K_p را برای واکنش



محاسبه نمایید. (ب) نشان دهید که $K_p = 4/27P^3$ ، که در آن P فشار کل است.

۱۴- (الف) اگر $\text{CaCO}_{3(s)}$ ، $\text{CaO}_{(s)}$ و $\text{CO}_{2(g)}$ در 800°C در تعادل باشند و فشار کل تعادلی برابر 167 mmHg باشد K_p و ΔG^0 را برای واکنش



در این دما محاسبه نمایید .

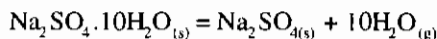
(ب) ثابت تعادل برای واکنش بالا در گستره 500°C تا 200°C به شرح زیر است

$t^{\circ}\text{C}$	500	600	700	800	897	1000	1100	1200
K_p	9.3×10^{-5}	2.42×10^{-3}	0.22	1.00	3.87	11.5	2.861	

ΔH^0 را در این گستره گرمایی، محاسبه کنید .

(ج) فشار تعادلی CO_2 را در هر یک از دماهای داده شده محاسبه کنید .

۱۵- اگر برای واکنش

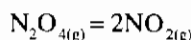


(الف) K_p و فشار جزئی تعادلی $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ را محاسبه نمایید . $\Delta G_{298}^0 = 91.124 \text{ kJ}$ باشد .

(ب) چه فشار جزئی از $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ اجازه می دهد که $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ ، $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ و $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ در 25°C در تعادل باشند .

(ج) اگر سعی شود که فشار تعادلی این سیستم با افزایش حجم کاهش داده شود فشار بخار $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ چگونه تغییر خواهد کرد .

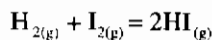
۱۶- برای واکنش



در 318 K ، $K_p = 0.64$ (الف) درجه واسازی را در فشار کل 2 بار محاسبه نمایند .

(ب) K_p و α را در فشار کل 10 بار محاسبه نمایند .

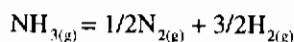
۱۷- برای واکنش



(الف) با استفاده از جدولهای ضمیمه ۱ و ۲، ΔS_{298}^0 ، ΔH_{298}^0 و ΔG_{298}^0 را محاسبه نمایید .

(ب) به فرض آن که مقادیر مولی تعادلی در 298 K برابر 0.102 مول $\text{H}_{2(g)}$ ، 0.332 مول $\text{I}_{2(g)}$ و 5.42 مول $\text{HI}_{(g)}$ باشد مقادیر تعادلی مولی را در 328 K محاسبه نمایید .

۱۸- برای واکنش



در 400°C ، $K_p = 78.1$ است . نشان دهید که کسر مولی α از NH_3 واسازی شده در فشار

کل P توسط معادله

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + CP}}$$

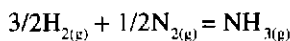
داده می شود . مقدار C در این معادله را پیدا کنید .

۱۹- اگر $\text{SbCl}_{5(g)}$ در 521 K ، 71.80 درصد واسازی شده و فشار کل تعادل یک باشد (الف) K_p را برای واکنش

محاسبه نمایند . (ب) K_p و درجه واسازی را در 521 بار و فشار 10 بار محاسبه نمایید .

۲۰- برای واکنش $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ در 95°C ، $K_c = 5.48(10^{-3})$ و در 45°C برابر $2.44(10^{-2})$ است . متوسط ΔH° را در این گستره محاسبه نمایید .

۲۱- یک مخلوط گازی شامل 76.2 درصد حجمی H_2 ، 3.5 درصد حجمی N_2 ، و 3 درصد حجمی Ar در 400°C فشار کل 5 اتمسفر به حالت تعادل می رسد . در این حالت تعادلی 15.11 درصد حجمی NH_3 وجود دارد، K_p را برای واکنش



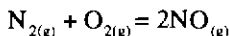
محاسبه نمایید . فرض کنید که گازها رفتاری ایده آل دارند .

۲۲- برای واکنش



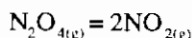
ΔH_{298}° و ΔG_{298}° به ترتیب برابر 179.289 و 118.72 کیلوژول بر مول است . ΔG° و ΔH° را در 1000 K محاسبه نمایند . گرماهای ویژه را از جدولهای ضمیمه ۲ استخراج نمایید .

۲۳- در واکنش



در 2126°C ، $K_p = 2.5 \times 10^{-3}$ است . (الف) در یک مخلوط تعادلی که در آن $P_{\text{N}_2} = P_{\text{O}_2} = 0.1$ است . فشار تعادلی NO چقدر است . (ب) در یک مخلوط تعادلی از NO ، O_2 و N_2 و گازهای بی اثر در 2126°C و فشار کل یک 80 درصد حجمی گاز NO_2 و 15% حجمی O_2 وجود دارد . درصد حجمی NO و درصد حجمی گازهای بی اثر چقدر است ؟

۲۴- برای واکنش



K_c در 25°C برابر با 5.48×10^{-3} و در 45°C برابر 2.44×10^{-2} است. ΔH° را

در این گستره گرمایی محاسبه نمایید.

۲۵- متوسط جرم مولی M برای یک مخلوط تعادلی از NO_2 ، N_2O_4 در فشار کل یک در جدول زیر داده شده است.

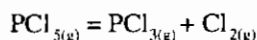
$t/^\circ\text{C}$	25	45	68
Mg mol^{-1}	77.64	66.80	56.51

(الف) درجه واسازی و ثابت تعادل را در هریک از دماهای داده شده محاسبه نمایید.

(ب) K_p را برحسب $\frac{1}{T}$ رسم کنید و $\Delta \bar{H}^\circ$ را در این گستره دمایی برای واسازی

N_2O_4 محاسبه نمایید. (ج) ثابت تعادل و درجه واسازی N_2O_4 را در 35°C و فشار

کل 0.5 اتمسفر محاسبه نمایید.

۲۶- در 250°C ، $\text{PCl}_{5(g)}$ طبق واکنش

در فشار کل یک اتمسفر به میزان 80 درصد واسازی می شود. بنابراین مخلوطی از

0.2 مول PCl_5 ، 0.8 مول PCl_3 و 0.8 مول Cl_2 در فشار یک اتمسفر و دمای 250°C

در حال تعادلند.

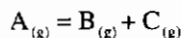
(الف) K_p حجم کل سیستم و غلظت هریک از گازها را محاسبه نمایند. (ب) اگر

به این مخلوط 0.5 مول Cl_2 اضافه شود ولی فشار کل ثابت بماند تعداد مولهای

هریک از گازها حجم کل و غلظت هریک از گازها در حالت تعادلی جدید را

محاسبه نمایید.

۲۷- یک سیستم تعادلی شامل مواد A و B و C است که طبق واکنش زیر با هم ترکیب می شوند



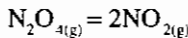
یک غلظت تعادلی از این سیستم در فشار کل 1.0 اتمسفر دمای ثابت شامل 0.2 مول A و

0.1 مول B و 0.3 مول C است اگر 0.6 مول از گاز بی اثر G به این سیستم اضافه شود

بطوری که فشار کل تغییر نکند، مقادیر A و B و C در حالت تعادلی جدید چه مقدار

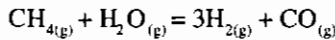
خواهد بود؟

۲۸- در 55°C ، K_p برای واکنش

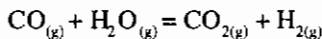


برابر 1.6 است. (الف) چند مول N_2O_4 باید در یک ظرف ده لیتری تخلیه شده از هوا اضافه شود تا فشار کل برابر 2 بار شود.

۲۹- اکسید کربن و هیدروژن توسط واکنش زیر تولید می شوند



اما در این فرایند واکنش ناخواسته



نیز رخ می دهد. جریانی شامل 2 مول CH_4 و 3 مول H_2O از راکتور در دمای 1000 K عبور داده می شود. کسری از متان را که به CO و کسری را که به CO_2 تبدیل شده است در فشار یک بار و 1000 K محاسبه نمایید. در این شرایط

$$(\Delta G_f^0)_{\text{CH}_4} = 19.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta G_f^0)_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}} = -192.405 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta G_f^0)_{\text{CO}} = -200.390 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\Delta G_f^0)_{\text{CO}_2} = -395.47 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(راهنمایی: از روش ضرایب نامعین لاگرانژ استفاده نمایید)

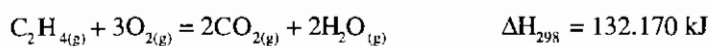
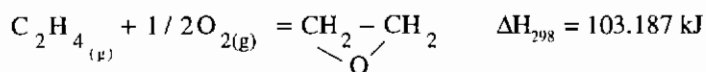
۳۰- اکسید اتیلن از اکسیداسیون مستقیم اتیلن با هوا در بستری از ذره های کاتالیزور نقره بر روی یک حامل به دست می آید. فرض کنید جریانی از اتیلن در 200°C وارد راکتور می شود که شامل 5 درصد ملی اتیلن و 95 درصد مولی هوا است. دمای خروجی از 260°C تجاوز نمی کند. امکان دارد که 50 درصد اتیلن به اکسید اتیلن تبدیل شود گرچه 40 درصد کاملاً به دی اکسید کربن تبدیل شود. حرارت آزاد شده به ازای یک مول از اتیلن چه مقدار است.

متوسط گرمای ویژه مول، در گستره دمایی 25°C - 260°C به شرح زیر است:

بخار آب اکسیژن نیتروژن هوا اکسید اتیلن اتیلین دی اکسید کربن

$C_p(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$	39.292	75.24	83.6	31.383	31.768	30.305	34.485
---------------------------------------	--------	-------	------	--------	--------	--------	--------

هوا شامل 21% حجمی اکسیژن و 79% حجمی نیتروژن است و



ضمیمه ها

ضمیمه ۱ : مشتقات جزئی

تابع حقیقی ψ که تابعی تک مقداری از r متغیر مستقل x_1, x_2, \dots, x_r است را در نظر بگیرید. اگر $r-1$ متغیر ثابت نگاه داشته شود، ψ فقط تابعی از یک متغیر مستقل مثلاً x_i خواهد بود. مشتق ψ نسبت به x_i را می توان به صورت متداول تعریف کرد. مشتق به دست آمده به مشتق جزئی ψ نسبت به x_i موسوم است و با $(\frac{\partial \psi}{\partial x_i})_{x_i \neq i}$ نمایش داده می شود. این مشتق تابع x_i و $x_{(r-1)}$ متغیر دیگر که در مشتق گیری ثابت نگاه داشته شده اند، یعنی تابعی از x_1, x_2, \dots, x_r می باشد. دیفرانسیل کلی توسط رابطه

$$d\psi = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right)_{x_i \neq i} dx_i \quad (1)$$

تعریف می گردد. اگر تابع $(\frac{\partial \psi}{\partial x_i})$ پیوسته باشد، می توان از آن نسبت به هریک از متغیرهای x_1, x_2, \dots, x_r مشتق گرفته و مشتق جزئی دوم را به دست آورد. مثلاً برای سه متغیر x, y و z ، یعنی

$$\psi = \psi(x, y, z) \quad (2)$$

مشتق جزئی $\frac{\partial \psi}{\partial x_i}$ نسبت به سه متغیر x, y و z عبارتند از :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x} \quad (3)$$

از مشتق گیری $\frac{\partial \psi}{\partial y}$ و $\frac{\partial \psi}{\partial z}$ بقیه مشتقات دوم به دست می آیند .

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y}, \quad (4)$$

چون ترتیب مشتق گیری اهمیتی ندارد، بنابراین :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y}$$

برای تابعی از سه متغیر مستقل ۶ مشتق جزئی دوم و برای دو متغیر مستقل ۳ مشتق جزئی دوم و برای ۲ متغیر مستقل $1/2r(r+1)$ مشتق جزئی دوم وجود خواهد داشت . برای سه متغیر مستقل x و y و z معادله ۲ به صورت :

$$d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x,y} dz \quad (5)$$

نوشته می شود . اگر متغیرها به گونه ای تغییر کنند که ψ ثابت بماند خواهیم داشت

$$d\psi = 0 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} (dx)_{\psi} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,z} (dy)_{\psi} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x,y} (dz)_{\psi} \quad (6)$$

حال اگر رابطه (۶) را بر $(dx)_{\psi}$ تقسیم کنیم خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{dy}{dx}\right)_{\psi} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{dz}{dx}\right)_{\psi} = 0 \quad (7)$$

در z ثابت معادله (۷) به صورت :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi,z} = - \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,z}} \quad (8)$$

در می آید . این معادله که به قاعده دوره ای مشهور است در محاسبات ترمودینامیکی اهمیت بسیار زیادی دارد . اگر در معادله ۵ به جای z ، y را ثابت نگاه داریم معادله مشابه زیر به دست می آید .

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi,y} = - \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x,y}} \quad (9)$$

اگر در معادله (۶)، y را ثابت نگاه داشته و رابطه را بر dx تقسیم کنیم خواهیم داشت :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi, y} = \frac{-\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y, z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x, y}}$$

و همین طور اگر در معادله (۶)، x را ثابت نگاه داشته و رابطه را بر dy تقسیم کنیم خواهیم داشت :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\psi, x} = \frac{-\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x, z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x, y}} \quad (10)$$

و در معادله (۶)، دوباره $dz = 0$ قرار داده و این بار رابطه را بر dy تقسیم می کنیم، در نتیجه

$$0 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y, z} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi, z} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x, z} \quad (11)$$

یا

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\psi, z} = \frac{-\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x, z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y, z}} \quad (12)$$

که از مقایسه این رابطه با رابطه ۸ به نتیجه منطقی زیر می رسیم

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\psi, z} = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi, z}} \quad (13)$$

از معادلات (۸)، (۹)، (۱۰) با توجه به ۱۳ داریم :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi, z} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{\psi, z} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi, y} = -1 \quad (14)$$

به منظور تشریح خواص مشتقات جزئی، مثال زیر را مورد توجه قرار می دهیم : توابع $u = u(x, y)$ ، $v = v(x, y)$ را در نظر بگیرید. می خواهیم $\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v$ را برحسب مشتقات u ، v برحسب x در y ثابت و نسبت به y در x ثابت محاسبه نماییم. مشتق کامل dz توسط رابطه زیر داده می شود.

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (۱۵)$$

از تقسیم معادله ۱۵ بر du و با ثابت نگاه داشتن v به نتیجه زیر می‌رسیم

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v \quad (۱۶)$$

از تقسیم مشتق کامل u بر dx در v ثابت داریم:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_v \quad (۱۷)$$

با استفاده از قاعده دوره‌ای داریم:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_v = \frac{-\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x}$$

بنابراین معادله (۱۷) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x} \quad (۱۸)$$

رابطه مشابهی را می‌توان برای $\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_v$ به دست آورد.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \quad (۱۹)$$

با استفاده از قاعده دوره‌ای داریم:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_v = \frac{-\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y} \quad (۲۰)$$

از جانشینی معادله (۲۰) داریم:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \frac{-\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y} \quad (۲۱)$$

از جانشینی معادلات (۱۸) و (۲۱) در معادله (۱۶) با توجه به معادله (۱۳) می‌توان

نتایج زیر را به دست آورد .

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y} \right] \\
 &\quad - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left[\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y} \right] \\
 &= \frac{\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \right]}{\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \right]} \quad (22) \\
 &= \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}} = \frac{\partial(z, x) / \partial(x, y)}{\partial(u, v) / \partial(x, y)}
 \end{aligned}$$

که در آن

$$\frac{\partial(z, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (23)$$

یک جاکوبی است . معادله ۲۲ را می توان به شکل زیر نیز نوشت :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v = \frac{\partial(z, v)}{\partial(u, v)} \quad (24)$$

ضمیمه ۲ يك روش ساده برای محاسبات پیچیده ترمودینامیکی

در بسیاری از مسائل ترمودینامیکی لازم است که یک مشتق جزئی بر حسب کمیت‌های قابل اندازه گیری نظیر α ، β و C_p بیان شوند . چهار مرحله عملیات زیر ، به ترتیب ،

انجام این گونه عملیات را ساده تر می سازد .

۱- اگر مشتق جزئی شامل هر یک از پتانسیلهای ترمودینامیکی باشد باید یکی یکی آنها را به صورت آورده و توسط معادلات بنیادی، آنها را حذف نمود .

مثال ۱: $(\frac{\partial P}{\partial U})_{G,n}$ را کاهش دهید .

با استفاده از معادله ۱۳ داریم

$$(\frac{\partial P}{\partial U})_{G,n} = \left[(\frac{\partial U}{\partial P})_{G,n} \right]^{-1}$$

با استفاده از معادله بنیادی $dU = TdS - PdV = \sum_i \mu_i dn_i$ نتیجه خواهیم گرفت :

$$(\frac{\partial U}{\partial P})_{G,n} = \left[T(\frac{\partial S}{\partial P})_{G,n} - P(\frac{\partial V}{\partial P})_{G,n} \right]$$

با استفاده از قاعده دوره ای خواهیم داشت :

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_{G,n} = \frac{- (\frac{\partial G}{\partial P})_{S,n}}{(\frac{\partial G}{\partial S})_{P,n}}$$

و

$$(\frac{\partial V}{\partial P})_{G,n} = \frac{- (\frac{\partial G}{\partial P})_{V,n}}{(\frac{\partial G}{\partial V})_{P,n}}$$

که با استفاده از معادله بنیادی $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ انرژی آزاد کیس را می توان از دو معادله اخیر حذف نمود . بنابراین :

$$(\frac{\partial P}{\partial U})_{G,n} = \left[\frac{T(V - S(\frac{\partial T}{\partial P})_{S,n})}{S(\frac{\partial T}{\partial S})_{P,n}} - \frac{P(V - S(\frac{\partial T}{\partial P})_{V,n})}{S(\frac{\partial T}{\partial V})_{S,n}} \right]$$

روابط باقی مانده شامل هیچ پتانسیل ترمودینامیکی نیست، اما شامل تعدادی مشتق جزئی است که باید تک تک با توجه به مراحل زیر محاسبه گردد .

۲- اگر مشتق جزئی شامل پتانسیل شیمیایی باشد آن را در صورت آورده و با استفاده از معادله گیس - دوهم $d\mu = -SdT + VdP$ ، حذف می نمایم .

مثال ۲: $(\frac{\partial \mu}{\partial V})_{S,n}$ را محاسبه نمایید.

$$(\frac{\partial \mu}{\partial V})_{S,n} = -S(\frac{\partial T}{\partial V})_{S,n} + v(\frac{\partial P}{\partial V})_{S,n}$$

۳- اگر در مشتق جزئی آنترپی ثابت باشد با استفاده از قاعده دوره ای مشتقات جزئی، آن را به صورت آورده و اگر مشتق جزئی جزو روابط ماکسول است از آن رابطه برای جایگزینی استفاده نمایید. در غیر این صورت صورت و مخرج مشتق جزئی را به dT تقسیم کنید.

مثال ۳: مشتق جزئی $(\frac{\partial T}{\partial P})_{S,n}$ را محاسبه نمایید.

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_{S,n} = \frac{- (\frac{\partial S}{\partial P})_{T,n}}{(\frac{\partial S}{\partial T})_{P,n}} = \frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_{P,n}}{C_p / T} = \frac{T \alpha V}{C_p}$$

مثال ۴: در مشتق جزئی $(\frac{\partial S}{\partial V})_{P,n}$ ، معادله ماکسول $(\frac{\partial P}{\partial T})_{S,n} = (\frac{\partial S}{\partial V})_{P,n}$ آنترپی را حذف نمی کند بنابراین صورت و مخرج این مشتق جزئی را در P و n ثابت به dT تقسیم می کنیم.

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_{P,n} = \frac{(\frac{\partial S}{\partial T})_{P,n}}{(\frac{\partial V}{\partial T})_{P,n}} = \frac{C_p}{T \alpha V}$$

دو مورد بالا می توان از رابطه ماکسول به صورت زیر استفاده کرد

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_{P,n} = (\frac{\partial P}{\partial T})_{S,n} = \frac{- (\frac{\partial S}{\partial T})_{P,n}}{(\frac{\partial S}{\partial P})_{T,n}} = \frac{C_p / T}{(\frac{\partial V}{\partial T})_{P,n}} \frac{C_p}{T \alpha V}$$

۴- حجم در مشتقات جزئی را با استفاده از قاعده دوره ای به صورت آورید. مشتق جزئی بر حسب α و β قابل محاسبه خواهد بود.

مثال ۵: $(\frac{\partial T}{\partial P})_{V,n}$ را محاسبه نمایید

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_{V,n} = \frac{- (\frac{\partial V}{\partial P})_{T,n}}{(\frac{\partial V}{\partial T})_{P,n}} = \frac{\beta}{\alpha}$$

ضمیمه ۳ تبدیل جاکوبی

یک روش جامعتر از روش تشریح شده در ضمیمه ۲ برای محاسبات ترمودینامیکی وجود دارد که بر خواص ریاضی جاکوبیها استوار شده است.

همان طور که در معادله (۲۳) نشان داده شد اگر u و v و w تابعی از x, y و z, \dots باشند جاکوبی به صورت دترمینان زیر تعریف می شود.

$$\frac{\partial(u, v, \dots, w)}{\partial(x, y, \dots, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \dots & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \dots & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \dots & \frac{\partial w}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (25)$$

یکی از خواص بسیار مفید جاکوبینها همان طور که در معادله ۲۴ نشان داده شده رابطه

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y, \dots, z} = \frac{\partial(u, y, \dots, z)}{\partial(x, y, \dots, z)} \quad (26)$$

است. رابطه دیگری که از تعریف جاکوبی به صورت دترمینان به دست می آید عبارت است از

$$\frac{\partial(u, v, \dots, w)}{\partial(x, y, \dots, z)} = - \frac{\partial(v, u, \dots, w)}{\partial(x, y, \dots, z)} \quad (27)$$

و بالاخره نظیر مشتقات جزئی معمولی

$$\frac{\partial(u, v, \dots, w)}{\partial(x, y, \dots, z)} = \frac{\partial(u, v, \dots, w)}{\partial(r, s, \dots, t)} \frac{\partial(r, s, \dots, t)}{\partial(x, y, \dots, z)} \quad (28)$$

و

$$\frac{\partial(u, v, \dots, w)}{\partial(x, y, \dots, z)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y, \dots, z)}{\partial(u, v, \dots, w)}} \quad (29)$$

در استفاده از جاکوبی در هریک از مشتقات جزئی بر حسب C_p, α, β توجه می کنیم که پارامترهای مستقل T و P و n (و یا حجم مولی) است. مسأله محاسبه یک مشتق جزئی بر حسب C_p, α, β معادله تبدیل متغیرها به متغیرهای T و P و n به عنوان متغیرهای مستقل است. برای آشنایی با چگونگی محاسبات مثالهای زیر را مورد توجه قرار دهید.

مثال ۶: $(\frac{\partial T}{\partial P})_S$ را به کمک تبدیل جاکوبی محاسبه کنید

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)}\right) = \frac{\partial(T, S) / \partial(P, S)}{\partial(P, S) / \partial(P, T)} \\ &= \frac{-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{T\alpha S}{C_P} \end{aligned}$$

که همان نتیجه حاصل در مثال ۳ است

مثال ۷: محاسبه C_V برحسب C_P ، α و β

$$\begin{aligned} C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial(S, V) / \partial(P, T)}{\partial(T, V) / \partial(P, T)} \\ &= \frac{-T}{\beta V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \end{aligned}$$

بسط جاکوبی $\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}$ به صورت دترمینان به نتیجه زیر منجر می شود.

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{vmatrix} = \frac{-C_P \beta}{T} \alpha^2 V$$

بنابراین

$$C_V = C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

ضمیمه ۲ مفهوم آماری ترمودینامیک

اصول ترمودینامیک ماکروسکپی با توسعه ترمودینامیک آماری (کاربرد مکانیک آماری در ترمودینامیک و همچنین مکانیک کوانتومی در قرن اخیر بسیار مستحکمتر شده است. جنبه کلاسیکی ترمودینامیک که رفتار توده ای ماده را مورد بررسی قرار می دهد مکمل جنبه آماری است که به خواص انفرادی مولکولها توجه می کند. به کمک محاسبات آماری می توان خواص ماکروسکپی ماده را از خواص انفرادی مولکولها، که بیشتر از تجربیات اسپکتروسکپی به دست

می آیند، محاسبه نمود. این که اندازه گیریهای اسپکتروسکوپی می توانند نتایجی منطبق بر اندازه گیریهای ترمودینامیکی بدهند بحث بسیار جالبی است، اما در این جا ما فقط ترمودینامیک آماری را از دیدگاه آنتروپی مورد توجه قرار خواهیم داد.

در یک سیستم متزوی، آنتروپی با رفع محدودیتها افزایش می یابد (پذیره آنتروپی ماکزیم). اگر حالت سیستم قبل از رفع محدودیت را با A و حالت پس از آن را با B نمایش دهیم، با قاطعیت می توانیم بپذیریم که بین دو حالت A و B ی سیستم، حالت B محتملتر از حالت A است. به عبارت دیگر رابطه ای میان آنتروپی و احتمال وجود دارد و افزایش و یا کاهش آنتروپی با افزایش و یا کاهش احتمال همراه است. برای به دست آوردن یک ارتباط کمی میان احتمال و آنتروپی لازم است که احتمال را بطور کمی تعریف کنیم.

برای یک حالت داده شده، احتمال W عبارت است از تعداد طرقی که می توان آن حالت را مشخص کرد. مثلاً در پرتاب یک جفت طاس، احتمال به دست آوردن مجموع ۴ برابر با ۳ است، زیرا ۴ را می توان به سه طریق به دست آورد: ۱+۳، ۲+۲، ۳+۱. همین طور احتمال به دست آوردن ۷ برابر شش است زیرا به شش طریق می توان آن را به دست آورد. تعداد طرق به دست آوردن اعداد ۱ تا ۱۲ برای یک جفت طاس در زیر داده شده است.

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
۰	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۵	۴	۳	۲	۱

این تعریف احتمال، با تعریف ریاضی آن تفاوت دارد، اما با آن متناسب است. در ریاضی احتمال به صورت نسبت تعداد متحمل واقعه به تعداد کل وقایع ممکن تعریف می شود. در مثال بالا تعداد کل وقایع برای یک جفت طاس $6 \times 6 = 36$ و احتمال به دست آوردن ۷، $\frac{6}{36}$ است. احتمال بقیه اعداد در جدول زیر داده شده اند.

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
$\frac{0}{36}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{2}{36}$	$\frac{3}{36}$	$\frac{4}{36}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{6}{36}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{4}{36}$	$\frac{3}{36}$	$\frac{2}{36}$	$\frac{1}{36}$

واضح است که تعریف اوّل و دوم با هم برابر نیستند ولی نسبت $\frac{W'_2}{W'_1}$ ، $\frac{W_2}{W_1}$ در هر دو تعریف با هم برابر است.

این جا لازم است بعضی از جنبه های مقدماتی نظریه تبدیل را بطور خلاصه مورد توجه

قرار دهیم . فرض کنید که می خواهیم N گوی قابل تمیز از هم را در N_C حفره قابل تمیز قرار دهیم بطوری که در هر حفره فقط یک گوی قرار گیرد سؤال این است که اگر $N_C \gg N$ باشد به چند طریق می توان این کار را انجام داد ؟ . اولین گوی را می توان در هر یک از N_C قرار داد . به این ترتیب برای گوی اوک N_C انتخاب و برای گوی دوم $N_C - 1$ انتخاب و $N_C(N_C - 1)$ انتخاب برای این دو گوی وجود دارد . برای گوی سوم $(N_C - 2)$ انتخاب و در نتیجه $N_C(N_C - 1)(N_C - 2)$ انتخاب برای سه گوی اوک وجود دارد . به این ترتیب می توان نتیجه گرفت که تعداد توزیعهای N گوی قابل تمیز در N_C حفره قابل تمیز برابر

$$N_C (N_C - 1) (N_C - 2) (N_C - 3) \dots (N_C - N + 1) \quad (30)$$

است . اگر گویها از هم غیر قابل تمیز باشند، تعداد توزیع برابر

$$\frac{N_C (N_C - 1) (N_C - 2) (N_C - 3) \dots (N_C - N + 1)}{N!} \quad (31)$$

خواهد بود . به عنوان مثال سه حرف قابل تمیز a و b و c در چهار جعبه را می توان به ۲۴ طریق انجام داد . یعنی :

a b c	a b c	a c b	a b c	a c b	a c b
b a c	b a c	c a b	a b c	c a b	a c b
b c a	b c a	c b a	b c a	c b a	c b a
b c a	b a c	c b a	b a c	c a b	c a b

اما اگر حروف قابل تمیز، یعنی $a = b = c$ باشند، فقط چهار توزیع وجود خواهد داشت

a a a	a a a	a a a	a a a
-------	-------	-------	-------

حال این ایده را در مورد N مولکول گاز ایده آل که حجم آن برابر V است به کار می بریم . حجم را می توان متناسب با N_C حفره در نظر گرفت که هر یک از حفره ها به قدر کافی برای

جای دادن یک مولکول گاز، بزرگ است و چون در گاز بیشتر فضا خالی است، بنابراین $N_c \gg N$ است و چون مولکولهای گاز از یکدیگر غیرقابل تمیزند، تعداد طرقی که می توان آنها را در N_c حفره قرار داد برابر است با :

$$W = \frac{N_c (N_c - 1) (N_c - 2) \dots (N_c - N + 1)}{N!} \quad (32)$$

چون $N_c \gg N$ است هر یک از مقادیر $N_c, (N_c - 1), \dots, (N_c - N + 1)$ عملاً مقدار یکسانی دارند و چون هر یک از N مولکول می تواند فقط در یک حفره جای گیرد، تعداد این ضرایب برابر با N است و کلاً معادله ۳۲ را می توان به صورت

$$W = \frac{N_c^N}{N!} \quad (33)$$

نوشت . البته باید توجه داشته باشیم که در این رابطه بسیار ساده شده از اختلاف انرژی انفرادی مولکولها صرف نظر کرده ایم .

اگر این گاز ایده آل از حجم V_1 تا حجم V_2 منبسط شود، به دلیل ایده آل بودن گاز دما تغییر نمی کند . اکنون اگر احتمال در حجم V_1 را توسط W_1 و در حجم V_2 را توسط W_2 نمایش دهیم با استفاده از رابطه ۳۳ داریم :

$$\frac{W_2}{W_1} = \left[\frac{(N_c)_2 / N!}{(N_c)_1 / N!} \right]^N = \left(\frac{N_{c_2}}{N_{c_1}} \right)^N \quad (34)$$

چون نسبت حجمها مساوی با نسبت N_c هاست بنابراین :

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \quad (35)$$

افزایش آنتروپی برای n مول گاز ایده آل در یک فرآیند هم دما توسط رابطه

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (36)$$

داده می شود، بنابراین :

$$\Delta S = \frac{N}{N_0} R \ln \frac{V_2}{V_1} = N k \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \quad (37)$$

که در آن $k = \frac{R}{N_0}$ ثابت بولتزمن است، بنابراین :

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (38)$$

که نشان دهنده یک رابطه کمی بین احتمال و آنتروپی است .

حال همین انبساط هم دما را از دیدگاه دیگری مورد توجه قرار می دهیم . فرض کنید که n مول و یا N مولکول گاز ایده آل از حجم اولیه V_1 تا حجم نهایی V_2 منبسط می شود . افزایش حجم برابر $V_2 - V_1$ است . در حالت نهایی ، احتمال این که هریک از N مولکول گاز بخش V_1 از حجم V_2 را اشغال نماید برابر با $\frac{V_1}{V_2}$ است . (مثلاً اگر $V_2 = 2V_1$ باشد احتمال برابر $1/2$ است) . بنابراین احتمال پیدا کردن N مولکول در حجم V_1 از حجم V_2 برابر $W'_1 = (\frac{V_1}{V_2})^N$ است (احتمالها در هم ضرب می شوند) . از طرفی دیگر احتمال پیدا کردن N مولکول در حجم V_2 برابر واحد است . بنابراین :

$$\frac{W'_2}{W'_1} = \frac{1}{(V_1 / V_2)^N} = (\frac{V_2}{V_1})^N \quad (39)$$

که همان نتیجه به دست آمد، در معادله (۳۵) است که با تعریف متفاوتی از احتمال به آن رسیده ایم . این دو نگرش به این منظور عنوان شده اند تا نشان دهند که احتمال می تواند معنی متفاوتی داشته باشد . در نگرش اول احتمال پیدا کردن مولکولها در حجم V_2 برابر $(N_{c_2} / N!)^N$ و در دومی برابر واحد است، اما نسبت احتمالها در هر دو نگرش یکسان و برابر $(\frac{V_1}{V_2})^N$ است .

رابطه $\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$ اجازه می دهد که آنتروپی را به صورت :

$$S = k \ln W + \text{ثابت} \quad (40)$$

تعریف نماییم . پلانک تشخیص داد که با انتخاب مقدار صفر برای ثابت، W معنی درست خود را پیدا می کند . ما این معنی دقیق از احتمال را که به احتمال ترمودینامیکی موسوم است را با Ω نمایش می دهیم .

$$S = k \ln \Omega \quad (41)$$

رابطه (۴۱) یکی از روابط بنیادی در ترمودینامیک آماری است و بخوبی با پذیره‌های عنوان شده در فصل اول این کتاب مطابقت دارد. آنتروپی یک سیستم مرکب از دو سیستم جزء با آنتروپیهای S_1 و S_2 برابر است با:

$$S = S_1 + S_2 = k \ln - \Omega_1 \Omega_2 \quad (42)$$

که در آن حاصل ضرب $\Omega_1 \Omega_2$ احتمال ترمودینامیکی برای سیستم مرکب است.

ما در این جا قصد نداریم بطور دقیق مفهوم احتمال ترمودینامیکی Ω را مورد بررسی قرار دهیم و تنها برای آشنایی با مفهوم آن به مثال ساده زیر اکتفا می کنیم.

فرض کنید که چهار سلول کاملاً یکسان وجود دارد که انرژیهای E_1 ، E_2 ، E_3 با احتمال یکسان می توانند بین آنها توزیع شوند. اگر تعداد سلولهایی که انرژی آنها برابر با E_1 هستند را a_1 و تعداد سلولهایی که دارای انرژی E_2 و E_3 هستند را به ترتیب با a_2 و a_3 نمایش دهیم خواهیم داشت:

$$a_1 + a_2 + a_3 = 4$$

یا

$$\sum_i a_i = A \quad (43)$$

که در آن A تعداد کل مولهاست. همین طور

$$a_1 E_1 + a_2 E_2 + a_3 E_3 = E_t$$

یا

$$\sum_i a_i E_i = E_t \quad (44)$$

که در آن E_t انرژی کل سیستم است.

اگر فرض کنیم که ۲ سلول دارای انرژی E_1 و ۲ سلول باقی مانده یکی دارای انرژی E_1 و دیگری دارای انرژی E_3 باشد، داریم:

$$2 + 1 + 1 = 4$$

و

$$2E_1 + E_2 + E_3 = E_t$$

به سهولت می‌توان نشان داد که به ۱۲ طرق مختلف می‌توان این توزیع از انرژی را بین ۴ سلول تقسیم کرد. با استفاده از فرمول آماری

$$w = \frac{A!}{\prod_i a_i!} \quad (۴۵)$$

می‌توان مقدار این طریقها را برای این توزیع از انرژی به دست آورد.

$$w = \frac{1 \times 2 \times 3 \times 4}{(2!)(1!)(1!)} = 12$$

باز فرض کنید که توزیع دیگری از انرژی وجود دارد که در آن انرژی کل E_1 برابر با انرژی کل در حالت قبل است. مثلاً $a_1 = 2$ و $a_2 = 0$ ، $a_3 = 2$. در این صورت

$$w = \frac{1 \times 2 \times 3 \times 4}{(2!)(0!)(2!)} = 6$$

یعنی برای این توزیع، ۶ طرق مختلف وجود دارد. در توزیع اول احتمال این که یکی از سلولها دارای انرژی E_1 باشد، $\frac{1}{4}$ و احتمال این که دارای انرژی E_2 و یا E_3 باشد، $\frac{1}{4}$ و جمع کل احتمالها برابر واحد است. در توزیع دوم احتمال برای E_1 و E_3 هر یک $\frac{1}{4}$ ، برای E_2 صفر و جمع کل احتمالها برابر واحد است. اگر فقط همین دو توزیع وجود داشته باشد Ω ، احتمال ترمودینامیکی برابر مجموع این دو توزیع یعنی $12 + 6 = 18$ است. از میان این دو توزیع، توزیع اول محتملتر است. وقتی که A تعداد سلول به سمت بی‌نهایت میل کند Ω نیز به سمت محتملترین توزیع میل خواهد کرد.

جدول ضمیمه ۱ پارامترهای ترمودینامیکی گرمای تشکیل،
آنتروپی و انرژی آزاد تشکیل برای برخی از مواد در 298.15 K

Substance	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°	\bar{C}_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
O(g)	249.170	231.731	161.055	21.912
O ₂ (g)	0	0	205.138	29.355
O ₃ (g)	142.7	163.2	238.93	39.20
H(g)	217.965	203.247	114.713	20.784
H ⁺ (g)	1536.202			
H ⁺ (ao)	0	0	0	0
H ₂ (g)	0	0	130.684	28.824
OH(g)	38.95	34.23	183.745	29.886
OH ⁻ (ao)	-229.994	-157.244	-10.75	-148.5
H ₂ O(l)	-285.830	-237.129	69.91	75.291
H ₂ O(g)	-241.818	-228.572	188.825	33.577
H ₂ O ₂ (l)	-187.78	-120.35	109.6	89.1
He(g)	0	0	126.150	20.786
Ne(g)	0	0	146.328	20.786
Ar(g)	0	0	154.843	20.786
Kr(g)	0	0	164.082	20.786
Xe(g)	0	0	169.683	20.786
F(g)	78.99	61.91	158.754	22.744
F ⁻ (ao)	-332.63	-278.79	-13.8	-106.7
F ₂ (g)	0	0	202.78	31.30
HF(g)	-271.1	-273.2	173.779	29.133
Cl(g)	121.679	105.680	165.198	21.840
Cl ⁻ (ao)	-167.159	-131.228	56.5	-136.4
Cl ₂ (g)	0	0	223.066	33.907
ClO ₄ ⁻ (ao)	-129.33	-8.52	182.0	
HCl(g)	-92.307	-95.299	186.908	29.12
HCl(ai)	-167.159	-131.228	56.5	-136.4
HCl in 100 H ₂ O	-165.925			
HCl in 200 H ₂ O	-166.272			
Br(g)	111.884	82.396	175.022	20.786
Br ⁻ (ao)	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
Br ₂ (l)	0	0	152.231	75.689
Br ₂ (g)	30.907	3.110	245.463	36.02
HBr(g)	-36.40	-53.45	198.695	29.142
I(g)	106.838	70.250	180.791	20.786
I ⁻ (ao)	-55.19	-51.57	111.3	-142.3
I ₂ (sr)	0	0	116.135	54.438
I ₂ (g)	62.438	19.317	260.69	36.90

ادامه جدول ضمیمه ١

Substance	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	\bar{S}°	\bar{C}_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
HI(g)	26.48	1.70	206.594	29.158
S(rhombic)	0	0	31.80	22.64
S(monoclinic)	0.33			
S(g)	278.805	238.250	167.821	23.673
S ₂ (g)	128.37	79.30	228.18	32.47
S ²⁻ (ao)	33.1	85.8	-14.6	
SO ₂ (g)	-296.830	-300.194	248.22	39.87
SO ₃ (g)	-395.72	-371.06	256.76	50.67
SO ₄ ²⁻ (ao)	-909.27	-744.53	2.01	-293
HS ⁻ (ao)	-17.6	12.08	62.8	
H ₂ S(g)	-20.63	-33.56	205.79	34.23
H ₂ SO ₄ (l)	-813.989	-690.003	156.904	138.91
H ₂ SO ₄ (ao)	-909.27	-744.53	20.1	-293
N(g)	472.704	455.563	153.298	20.786
N ₂ (g)	0	0	191.61	29.125
NO(g)	90.25	86.57	210.761	29.844
NO ₂ (g)	33.18	51.31	240.06	37.20
NO ₃ ⁻ (ao)	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
N ₂ O(g)	82.05	104.20	219.85	38.45
N ₂ O ₄ (l)	-19.50	97.54	209.2	142.7
N ₂ O ₄ (g)	9.16	97.89	304.29	77.28
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NH ₃ (ao)	-80.29	-26.50	111.3	
NH ₄ ⁺ (ao)	-132.51	-79.31	113.4	79.9
HNO ₃ (l)	-174.10	-80.71	155.60	109.87
HNO ₃ (ai)	-207.36	-111.25	146.4	-85.6
NH ₄ OH(ao)	-366.121	-263.65	181.2	
P(s, white)	0	0	41.09	23.840
P(g)	314.64	278.25	163.193	20.786
P ₂ (g)	144.3	103.7	218.129	32.05
P ₄ (g)	58.91	24.44	279.98	67.15
PCl ₃ (g)	-287.0	-267.8	311.78	71.84
PCl ₅ (g)	-374.9	-305.0	364.58	112.8
C(graphite)	0	0	5.74	8.527
C(diamond)	1.895	2.900	2.377	6.113
C(g)	716.682	671.257	158.096	20.838
C ₂ (g)	0	-0.0330	144.960	29.196
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.116
CO ₂ (g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
CO ₂ (ao)	-413.80	-385.98	117.6	

ادامه جدول ضمیمه ۱

Substance	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	\bar{S}° J K ⁻¹ mol ⁻¹	\bar{C}_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
CO ₃ ²⁻ (ao)	-677.14	-527.81	-56.9	
CH(g)	595.8			
CH ₂ (g)	392.0			
CH ₃ (g)	138.9			
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.264	35.309
C ₂ H ₂ (g)	226.73	209.20	200.94	43.93
C ₂ H ₄ (g)	52.26	68.15	219.56	43.56
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
HCO ₃ ⁻ (ao)	-691.99	-586.77	91.2	
HCHO(g)	-117	-113	218.77	35.40
HCO ₂ H(l)	-424.72	-361.35	128.95	99.04
H ₂ CO ₃ (ao)	-699.65	-623.08	187.4	
CH ₃ OH(l)	-238.66	-166.27	126.8	81.6
CH ₃ OH(g)	-200.66	-161.96	239.81	43.89
CH ₃ CO ₂ ⁻ (ao)	486.01	-369.31	86.6	-6.3
C ₂ H ₄ O(ethylene oxide)(l)	-77.82	-11.76	153.85	87.95
CH ₃ CHO(l)	-192.30	-128.12	160.2	
CH ₃ CO ₂ H(l)	-484.5	-389.9	159.8	124.3
CH ₃ CO ₂ H(ao)	-485.76	-396.46	178.7	
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C ₂ H ₅ OH(g)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
(CH ₃) ₂ O(g)	-184.05	-112.59	266.38	64.39
C ₃ H ₆ (propene)(g)	20.42	62.78	267.05	63.89
C ₃ H ₆ (cyclopropane)(g)	53.30	104.45	237.55	55.94
C ₃ H ₈ (propane)(g)	-103.89	-23.38	270.02	73.51
C ₄ H ₈ (1-butene)(g)	-0.13	71.39	305.71	85.65
C ₄ H ₈ (2-butene cis)(g)	-6.99	65.95	300.94	78.91
C ₄ H ₈ (2-butene trans)(g)	-11.17	63.06	296.59	87.82
C ₄ H ₁₀ (butane)(g)	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C ₄ H ₁₀ (isobutane)(g)	-134.52	-20.76	294.75	96.82
C ₆ H ₆ (g)	82.93	129.72	269.31	81.67
C ₆ H ₁₂ (cyclohexane)(g)	-123.14	31.91	298.35	106.27
C ₆ H ₁₄ (hexane)(g)	-167.19	-0.07	388.51	143.09
C ₇ H ₈ (toluene)(g)	50.00	122.10	320.77	103.64
C ₈ H ₈ (styrene)(g)	147.22	213.89	345.21	122.09
C ₈ H ₁₀ (ethylbenzene)(g)	29.79	130.70	360.56	128.41
C ₈ H ₁₈ (octane)(g)	-208.45	16.64	466.84	188.87
Si(s)	0	0	18.83	20.00
SiO ₂ (s, alpha)	-910.94	-856.64	41.84	44.43
Sn(s, white)	0	0	51.55	26.99

ادامه جدول ضمیمه ١

Substance	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	\bar{S}°	\bar{C}_p°
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	J K ⁻¹ mol ⁻¹	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Sn ²⁺ (ao)	-8.8	-27.2	-17	
SnO(s)	-285.8	-256.9	56.5	44.31
SnO ₂ (s)	-580.7	-519.6	52.3	52.59
Pb(s)	0	0	64.81	26.44
Pb ²⁺ (ao)	-1.7	-24.43	10.5	
PbO(s, yellow)	-217.32	-187.89	68.70	45.77
PbO ₂ (s)	-277.4	-217.33	68.6	64.64
Al(s)	0	0	28.33	24.35
Al(g)	326.4	285.7	164.54	21.38
Al ₂ O ₃ (s, alpha)	-1675.7	-1582.3	50.92	79.04
AlCl ₃ (s)	-704.2	-628.8	110.67	91.84
Zn(s)	0	0	41.63	25.40
Zn ²⁺ (ao)	-153.89	-147.06	-112.1	46
ZnO(s)	-348.28	-318.30	43.64	40.25
Cd(s, gamma)	0	0	51.76	25.98
Cd ²⁺ (ao)	-75.90	-77.612	-73.2	
CdO(s)	-258.2	-228.4	54.8	43.43
CdSO ₄ · ⁸ / ₃ H ₂ O(s)	-1729.4	-1465.141	229.630	213.26
Hg(l)	0	0	76.02	27.983
Hg(g)	61.317	31.820	174.96	20.786
Hg ²⁺ (ao)	171.1	164.40	-32.2	
HgO(s, red)	-90.83	-58.539	70.29	44.06
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265.22	-210.745	192.5	
Cu(s)	0	0	33.150	244.35
Cu ⁺ (ao)	71.67	49.98	40.6	
Cu ²⁺ (ao)	64.77	65.49	-99.6	
Ag(s)	0	0	42.55	25.351
Ag ⁺ (ao)	105.579	77.107	72.68	21.8
Ag ₂ O(s)	-31.05	-11.20	121.3	65.86
AgCl(s)	-127.068	-109.789	96.2	50.79
Fe(s)	0	0	27.28	25.10
Fe ²⁺ (ao)	-89.1	-78.90	-137.7	
Fe ³⁺ (ao)	48.5	-4.7	-315.9	
Fe ₂ O ₃ (s, hematite)	-824.2	-742.2	87.40	103.85
Fe ₃ O ₄ (s, magnetite)	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43
Ti(s)	0	0	30.63	25.02
TiO ₂ (s)	-939.7	-884.5	49.92	55.48
U(s)	0	0	50.21	27.665
UO ₂ (s)	-1084.9	-1031.7	77.03	63.60
UO ₂ ²⁺ (ao)	-1019.6	-953.5	-97.5	
UO ₃ (s, gamma)	-1223.8	-1145.9	96.11	81.67

ادامه جدول ضمیمه ۱

Substance	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	\bar{S}° J K ⁻¹ mol ⁻¹	\bar{C}_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
Mg(s)	0	0	32.68	24.89
Mg(g)	147.70	113.10	148.650	20.786
Mg ²⁺ (ao)	-466.85	-454.8	-138.1	
MgO(s)	-601.70	-569.43	26.94	37.15
MgCl ₂ (ao)	-801.15	-717.1	-25.1	
Ca(s)	0	0	41.42	25.31
Ca(g)	178.2	144.3	154.884	20.786
Ca ²⁺ (ao)	-542.83	-553.58	-53.1	
CaO(s)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
CaCl ₂ (ai)	-877.13	-816.01	59.8	
CaCO ₃ (calcite)	-1206.92	-1128.79	92.9	81.88
CaCO ₃ (aragonite)	-1207.13	-1127.75	88.7	81.25
Li(s)	0	0	29.12	24.77
Li ⁺ (ao)	-278.49	-293.31	13.4	68.6
Na(s)	0	0	51.21	28.24
Na ⁺ (ao)	-240.12	-261.905	59.0	46.4
NaOH(s)	-425.609	-379.494	64.455	59.54
NaOH(ai)	-470.114	-419.150	48.1	-102.1
NaOH in 100 H ₂ O	-469.646			
NaOH in 200 H ₂ O	-469.608			
NaCl(s)	-411.153	-384.138	72.13	50.50
NaCl(ai)	-407.27	-393.133	115.5	-90.0
NaCl in 100 H ₂ O	-407.066			
NaCl in 200 H ₂ O	-406.923			
K(s)	0	0	64.18	29.58
K ⁺ (ao)	-252.38	-283.27	102.5	21.8
KOH(s)	-424.764	-379.08	78.9	64.9
KOH(ai)	-482.37	-440.50	91.6	-126.8
KOH in 100 H ₂ O	-481.637			
KOH in 200 H ₂ O	-481.742			
KCl(s)	-436.747	-409.14	82.59	51.30
KCl(ai)	-419.53	-414.49	159.0	-114.6
KCl in 100 H ₂ O	-419.320			
KCl in 200 H ₂ O	-419.191			
Rb(s)	0	0	76.78	10.148
Rb ⁺ (ao)	-251.17	-283.98	121.50	
Cs(s)	0	0	85.23	32.17
Cs ⁺ (ao)	-258.28	-292.02	133.05	-10.5

جدول ضمیمه ۲ گرماهای ویژه گازها بر حسب تابعی از دما

$$C_p(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

گاز	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$	$d \times 10^9$
H ₂	29.0381	-0.8356	20.0975	
O ₂	25.4788	13.5988	-44.7678	
Cl ₂	31.6656	10.1334	-40.337	
Br ₂	35.2070	4.0709	-14.8599	
N ₂	26.9576	5.9043	-3.3733	
CO	26.5112	7.6757	-11.7082	
HCL	28.1393	1.8078	15.4535	
HBr	27.4944	3.9915	6.6086	
NO	29.3436	-15.466	106.4228	-4.5437
CO ₂	26.6225	42.218	134.329	
H ₂ O	30.1754	9.9233	11.1606	
NH ₃	25.87	32.9677	-30.434	
H ₂ S	26.6893	57.8680	-380.50	8.5983
SO ₂	25.6945			
CH ₄	14.1326	75.4239	-179.74	
C ₂ H ₆	9.3925	159.680	-461.85	
C ₂ H ₄	11.8294	119.55	-364.75	
C ₂ H ₂	30.6436	52.76	-162.56	
C ₃ H ₈	10.0738	239.075	-732.88	
C ₃ H ₆	13.5975	188.585	-574.332	
C ₃ H ₄	26.4761	129.5382	-395.3026	
C ₆ H ₆	-1.7096	324.4558	-1104.73	
C ₆ H ₅ CH ₃	2.4077	396.8	-1305.29	
C _(graphite)	-5.2877	58.5534	-431.835	10.7468

جدول ضمیمه ۳ انرژی پیوند KJ mol^{-1}

مولکولهای ۲ اتمی

پیوند	انرژی پیوند	پیوند	انرژی پیوند
H-H	434.72	Br-Br	188.1
H-F	564.3	I-I	150.48
H-CL	426.46	Li-Li	168.68
H-Br	363.66	Na-Ne	75.24
H-I	296.78	Na-CL	409.64
F-F	171.38	O-O	489.06
C-CL	238.26	N-N	940.5

مولکولهای چند اتمی

پیوند	انرژی پیوند	پیوند	انرژی پیوند
C-C	334.4	C-O	330.22
C=C	606.1	C=O	723.14
C C	827.64	C-H	469.64
N-N	154.60	N-H	384.56
O-O	142.12	O-H	455.62

فهرست الفبایی

- ۱
- احتمال، مفهوم ساده ۱۳۵
- احتمال ترمودینامیکی ۱۳۷
- احتمال ترمودینامیکی برای سیستم مرکب ۱۳۲
- اصل انرژی مینیمم ۱۶، ۴۰، ۴۲
- اصل آنتروپی ماکزیمم ۱۳، ۱۸
- اصل بقای انرژی ۳، ۱۸، ۱۹
- اصل بقای جرم ۱۱۱
- اصل لوشاتلیه و بروان ۱۱۳
- انبساط ژول تامسون ۷۷
- انرژی، اصل بقا ۳
- انرژی، اصل مینیمم ۳۹
- انرژی پیوند ۱۰۵
- انرژی پیوند و گرمای واکنش ۱۰۶
- انرژی، تغییر در واکنشهای شیمیایی ۱۰۲، ۱۰۳
- انرژی، قابل اندازه گیری بودن ۷
- انرژی کیس (آنتالپی آزاد) ۴۶
- انرژی کیس، استاندارد ۱۰۸
- انرژی کیس در گازها ۸۴
- انرژی کیس در گازها، تغییرات بادما ۸۷
- انرژی کیس و پتانسیل شیمیایی ۴۷
- انرژی کیس و فوکاسیته ۸۴
- انرژی کیس و اختلاط گازها ۸۹
- انرژی، واحد ۱۱، ۱۲
- انرژی هلم هلتر ۴۴، ۴۵
- انرژی هلم هلتر، اصل انرژی مینیمم ۴۵
- انرژی هلم هلتر، انتقال قسمتی لوژاندر ۴۴
- انرژی هلم هلتر، کار در دمای ثابت ۴۵
- ۲
- آفنیته، در واکنشهای شیمیایی ۱۰۹
- آنتالپی، اصل انرژی مینیمم ۴۶
- آنتالپی، انتقال قسمتی لوژاندر انرژی ۴۵
- آنتالپی آزاد، انرژی کیس را ببینید.
- آنتالپی تشکیل ۱۰۴
- آنتالپی، تعریف ۴۵
- آنتالپی، تغییر در واکنشهای شیمیایی ۱۰۲
- آنتالپی، حالت استاندارد ۱۰۳
- آنتالپی، وابستگی به دما ۵۴
- آنتالپی، مخلوط در گازهای ایده آل ۹۲
- آنتالپی، وابستگی به فشار ۵۴
- آنتروپی در حوالی صفر مطلق ۶۰

آنتروپی، در فرآیند برگشت پذیر و برگشت ناپذیر
۳۰، ۲۸

آنتروپی در گاز ایده آل ۹۱

آنتروپی، معادله بولتزمن برای ۱۳۷

آنتروپی، ناپیوستگی در ۶۱

آنتروپی و احتمال ۵۹، ۱۳۴، ۱۳۷

آنتروپی، وابستگی به دما ۱۴، ۱۶، ۱۷، ۵۴

آنتروپی، وابستگی به حجم ۵۳

آنتروپی وابستگی به فشار ۵۴

ب

بازدهی در پمپ گرمایی ۳۳

بازدهی در سردکننده ها ۳۳

بازدهی در ماشین ترمودینامیکی ۳۲

بسط ویریا معادله حالت ۶۸

پ

پارامترهای، جمعی ۳

پارامترهای شدتی ۱۶

پتانسیل الکترو شیمیایی (شیمیایی) ۱۶

پتانسیل شیمیایی در مخلوط گازهای ایده آل ۸۸

پتانسیل شیمیایی در مخلوط گازهای حقیقی ۸۸

پتانسیل های ترمودینامیکی ۴۳

پذیره، اول ترمودینامیک ۵

پذیره آنتروپی ماکزیمم ۱۳، ۱۳۴

پذیره دوم ترمودینامیک ۱۳

پذیره سوم ترمودینامیک ۱۴

پذیره نرنست، پذیره چهارم ترمودینامیک ۱۵، ۵۸

پذیره نرنست به شکل پلانک ۵۸

پلانک ۵۸، ۱۳۷

ت

تبدیل بین فازی ۶۱

تبدیل جاکوبی ۱۳۲، ۱۳۳

تبدیل جزیی لوژاندر به انرژی آزاد هلم هلتر ۴۴

تبدیل جزیی لوژاندر به آنتالپی ۴۵

تبدیل لوژاندر ۴۳

تبدیل لوژاندر به انرژی آزاد کیس ۴۶

تعادل، پذیره ۵

تعادل، ثابت ۱۰۹

تعادل در واکنش های شیمیایی ۱۰۸

تعادل شبه پایدار ۶

تعادل گرمایی ۱۸

تعادل مکانیکی ۲۱

تعادل نسبت به جریان ماده ۲۲

تلمبه گرمایی ۳۳

ث

ثابت بولتزمن ۱۳۷

ثابت تعادل در واکنش های شیمیایی ۱۱۰

ثابت تعادل بر حسب کسر مولی ۱۱۰

ثابت تعادل بر حسب غلظت ۱۱۱

ثابت تعادل، وابستگی به دما ۱۱۴

ثابت تعادل، وابستگی به فشار ۱۱۶

ثابت های بیاتی بریجمن ۶۹

ثابت های واندر والز بر حسب کمیتهای بحرانی ۶۶

چ

- چرخه کارنو، سیستم کمکی در ۳۵
چرخه کارنو، مراحل در ۳۵
چرخه کارنو، نقش تاریخی ۳۴

س

- سردکننده‌ها ۳۲
سردکننده‌ها، بازدهی در ۳۳
سرعت صورت در گازها ۷۶
سیستم ساده ۲
سیستم مرکب ۱۸، ۱۳۸

ض

- ضرب، انبساط گرمایی ۴۸
ضرب انبساط گرمایی در حوالی صفر مطلق
ضرب بازدهی در سردکننده‌ها ۳۳
ضرب بازدهی، در ماشین ترمودینامیکی ۳۲
ضرب تراکم آدیاباتیک ۷۵
ضرب تراکم هم‌دما ۴۸
ضرب ژول تامسون ۷۸
ضرب ژول تامسون برای گاز ایده‌آل ۷۹
ضرب ژول تامسون برای گازهای حقیقی ۷۹
ضرب نامعین لاگرانژ ۱۱۲
ضرایب استیوکیومتری ۱۰۱
ضرایب ویریال ۶۸

ف

- فرآیند آدیاباتیک، تغییرات دما برحسب
حجم ۵۶

د

- درجه پیشرفت واکنش ۱۰۹
دما، برابری در تعادل گرمایی
دما، تعریف
دما، قابل اندازه‌گیری بودن ۳۶
دما، مقیاس ۲۰، ۲۱
دما، واحد ۲۰
دمای بحرانی، تعریف ۶۶
دمای بویل ۷۰، ۷۹
دمای وارونگی، تعریف ۷۹
دیفرانسیل غیرکامل ۱۰
دیواره آدیاباتیک ۸
دیواره تروا و ناتروا ۸
دیواره دوار ۸
دیواره‌ها و محدودیتها ۶

ر

- رابط اولر ۲۴، ۴۷
رابطه بنیادی ۱۴
رابطه کیس - دوهم ۲۵
رابطه میان آنتروپی و احتمال ۱۳۷
رابطه میان گرماهای ویژه ۵۸
رابطه میان گرماهای ویژه در گازهای حقیقی ۷۴

فرآیند آدیاباتیک، تغییرات دما بر حسب

فشار ۵۶

فرآیند آدیاباتیک در گاز ایده آل ۷۵

فرآیند برگشت پذیر ۲۸، ۳۰

فرآیند برگشت ناپذیر ۲۸، ۳۰

فرآیند ژول تامسون ۷۷

فرآیند ساکن وار ۱۰، ۲۸

فرآیند کار ماکزیمم ۲۹، ۳۰

فشار بحرانی ۶۶

فشار، تعریف کمی ۱۶

فشار جزیی ۸۸

فوکاسیته، بستگی به فشار ۸۶

فوکاسیته، بستگی به دما ۸۸

فوکاسیته، تعریف ۸۴، ۸۵

فوکاسیته در حد فشار کم ۸۶

گ

گاز ایده آل ۸۵

گاز بیاتی بریجمن ۶۷

گاز واندروالز ۶۵

گازها، اصل حالت‌های متناظر ۶۶

گازها، بسط ویرال ۶۸

گرمای تبخیر ایده آل ۸۷

گرمای ژول تامسون ۸۸

گرمای واکنش ۱۰۲

گرمای واکنش، بستگی به دما ۱۰۶

گرمای واکنش و انرژی پیوند ۱۰۶

گرمای ویژه در فشار ثابت ۴۸

گرمای ویژه در حجم ثابت ۴۸

گرمای ویژه در نزدیکی صف مطلق ۵۹، ۶۰

گرمای ویژه و نظریه دویای ۶۱

ل

لوشاتیلو و براون (اصل) ۱۱۳

م

ماشین ترمودینامیکی ۳۰

محاسبات تعادلی در واکنش‌های شیمیایی ۱۰۸

محاسبه تغییرات انرژی داخلی ۵۳

محاسبه تغییرات انرژی داخلی در گاز ایده آل ۷۲

محاسبه تغییرات انرژی داخلی در فرآیند

هم‌دما ۵۵

محاسبه تغییرات انرژی داخلی در فرآیند

هم‌دما، گاز ایده آل ۷۲

ق

قاعده دوره‌ای ۵۳، ۵۶، ۷۸، ۱۲۶، ۱۲۸

قانون دالتن ۸۹، ۱۱۰، ۱۱۳

قانون سوم ترمودینامیک ۱۵، ۸۵

ک

کار، تعریف ۱۱

کار در دمای ثابت ۴۵

کار شیمیایی ۱۷، ۴۷

کار، ماکزیمم ۳۰

کار، مکانیکی، تغییر حجم ۱۰

کار، واحد ۱۱

محاسبه تغییرات انرژی داخلی در فرآیند
هم‌دما، گاز حقیقی ۷۳

محاسبه تغییرات انرژی داخلی در فرآیند
آدیاباتیک ۵۷

محاسبه تغییرات آنتالپی ۵۴

محاسبه تغییرات آنتالپی در گازها، حقیقی ۷۴

محاسبه تغییرات آنتروپی بر حسب دما و حجم ۵۴

محاسبه تغییرات آنتروپی بر حسب دما و فشار ۵۵

محاسبه تغییرات آنتروپی بر حسب در گازهای
ایده‌آل و حقیقی ۸۳

محاسبات پیچیده ترمودینامیکی، یک‌روش
ساده برای ۱۲۹

مخزن برگشت‌پذیر کار و گرما ۲۹

مربع ترمودینامیکی ۴۹

مشتقات جزئی ۱۲۵

مشتقات دوم معادله بنیادی ۴۷، ۴۸، ۵۳

معادله اولر ۲۴

معادله حالت ۶۳

معادله حالت برای گاز ایده‌آل ۶۵

معادله حالت برای گاز و اندرو والز ۶۵

معادله حالت برای گاز بیاتی بریجن ۶۷

معادله حالت بسط ویرال ۶۸

مفهوم کاهش یافته و اندرو والز ۶۷

مفهوم آماری آنتروپی ۱۳۳

مقیاس دمای سلوژیس ۲۰

مقیاس دمای فارنهایت ۲۰

مقیاس دمای مطلق کلونین ۲۰

ن

نسبت ضریب تراکم آدیاباتیک به ضریب تراکم
هم‌دما ۷۵

نسبت میان‌گرماهای ویژه ۵۸، ۷۵

نسبت میان‌گرماهای ویژه و سرعت صوت
در گازها ۷۴

نسبت میان‌گرماهای ویژه و رابطه کلمنت آروس
۹۵

نظریه تبدیل ۱۳۵

نظریه دوبای در مورد گرمای ویژه ۶۱

نقطه بحرانی ۶۶

نگرش میکروسکپی و ماکروسکپی ۱

و

واکنشهای شیمیایی ۱۰۱

واکنشهای شیمیایی درجه پیشرفت واکنش ۱۰۹

واکنشهای شیمیایی، محاسبات تعادلی

واکنشهای شیمیایی، محاسبات تعادلی، روش
مضریبهای نامعین لاگرانژ ۱۱۱

واکنش گرمازا ۱۰۴، ۱۱۵

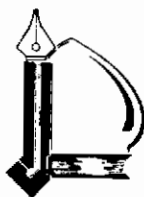
واکنش گرماگیر ۱۰۴، ۱۱۵

ه

هم‌آنتالپها در گازها ۷۹

هم‌دماها در گازها ۶۴

هیدرژن ارتو و پارا ۶



FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Publication No. 199

THERMODYNAMICS

***Theoretical Principals of Equilibrium
Thermodynamics and It's Application
in Chemistry***

by

FEREYDOON MILANI-NEGAD

Associate Professor

Ferdowsi University of Mashhad

FERDOWSI UNIVERSITY PRESS

1996