

ترمودینامیک کاردانی

منبع : شیمی فیزیک 1

تالیف: دکتر خدادادی

انتشارات دانشگاه پیام نور

تهیه کننده : دکتر عبدالمحمد عطاران

فصل اول

گازها و تئوری جنبش مولکولی

هدف: آشنائی با قانون گازهای ایده آل؛ رفتار

گازهای حقیقی؛ معادله واندروالس و پدیده

بهرانی

اهداف رفتاری:

- بیان قانون ایده ال
- معادلات مخلوط گاز ایده ال
- معادلات گازهای حقیقی
- رابطه اثر فشار بر فشار گازها
- مفهوم انرژی پتانسیل بین مولکولی
- نظریه سینتیک گازها
- معادله توزیع ماکسول-بولتزمن
- پدیده نفوذ مولکولی
- توزیع انرژی مولکولی

قانون بویل :

در یک مقدار معین از یک گاز ، حاصلضرب فشار در حجم ،
مقداری است ثابت .

$$PV = \text{مقدار ثابت}$$

واحد های فشار (p):

الف: پاسکال (Pa): یک پاسکال عبارت است از فشار حاصل از نیروی یک نیوتون بر متر مربع.

$$Pa = N.m^{-2} = kgm^{-1}S^{-2}$$

ب: اتمسفر: واحد فشار در اندازه گیری های عملی که عبارت است از فشار ستونی از جیوه برابر ۷۶ سانتیمتر جیوه.

$$101.325kPa = یک$$

اتمسفر

پ: تور (torr) : واحد فشار در اندازه گیری های عملی و معادل یک میلی متر جیوه .

$$torr = \frac{101325}{760} = 133.32 Pa$$

ج: میلی تور (mtorr) : واحد فشار در سیستم های خلأ و فشار های پایین و برابر یک هزارم تور.

نقطه سه گانه آب :

یک ثابت ترمودینامیکی و دمایی که در آن سه فاز آب ، بخار آب و یخ می توانند با هم در تعادل باشند.

قانون شارل - گیلوساک

با تغییر حجم گازی V_1 و دمای T_1 به حجم گازی V_2 و دمای T_2 در فشار ثابت، روابط زیر را داریم:

$$pV_1 = nRT_1$$

$$pV_2 = nRT_2$$

به طور کلی در فشار ثابت:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{مقدار ثابت}$$

قانون شارل – گیلوساک در حجم ثابت:

$$p_1V = nRT_1$$

$$p_2V = nRT_2$$

و به طور کلی می توان نوشت:

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

شیب منحنی های حاصل در دمای صفر درجه سلسیوس :

$$tg \beta = \frac{P_0}{273.15}$$

در گاز ایده آل $tg \alpha = tg \beta$ و در نتیجه $\alpha = \beta$

$$PV = RT$$

گاز ایده آل : گازی که نیروهای بین مولکولی آن صفر ، یعنی نبودن هیچ گونه نیروی جاذبه یا دافعه بین مولکولهای آن .

گاز حقیقی در صورتی ایده آل است که :

الف: بسیار رقیق

ب: میل کردن فشار آن به سمت صفر

در این صورت به دلیل ناچیز بودن نیروهای بین مولکولی گاز حقیقی خصلت گاز ایده آل را دارد و داریم:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T = RT$$

$$P \rightarrow 0$$

مقدار R، به مقدار کمیت های P و V و T بستگی دارد. داریم:

$$R = \frac{P(\text{پاسکال}) \times V(\text{مترمکعب})}{T(k)}$$

کالری: افزایش دمای یک گرم آب به اندازه یک درجه در دمای داده شده.

$$\text{Cal} = 4.184 \text{ j1}$$

مخلوط گازها

قانون فشار جزئی دالتون: فشار کلی مخلوط چند گاز با مجموع فشارهای جزئی هر یک از گازها برابر، و فشار جزئی هر گاز عبارت است از فشاری که آن گاز دارا می شود وقتی به تنهایی تمام فضای ظرف را اشغال کند.

رفتار غیر ایده آل گازها - فاکتور تراکم پذیری

معادله گاز ایده آل: $PV=nRT$

$$\frac{PV}{nRT} = 1$$

از این رابطه داریم:

فاکتور تراکم پذیری (Z): خارج قسمت

$$\frac{PV}{nRT}$$

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

داریم:

با کاهش فشار به کمتر از یک اتمسفر منحنیها در سمت $Z=1$ به هم نزدیک شده و به یک خط مستقیم تبدیل می شوند و معادله خطی زیر تولید کی گردد:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + b'p$$

شکل (۱-۹) صفحه ۲۷

عوامل مؤثر در فاکتور تراکم پذیری:

(۱) فشار

(۲) دما

در فشارهای نزدیک به یک اتمسفر $b' = 0$ ، و گاز ایده آل فرض می گردد در نتیجه مقدار خطای حاصله ناچیز است

در شاخه نزولی :

کاهش دما ← کاهش بیشتر فاکتور تراکم پذیری

گاز های حقیقی و غیر کامل :

گاز های موجود در محیط و گاز هایی که فشار نزدیک به صفر دارند و ایده آل فرض می شوند .

ویژگی گاز کامل :

1) اشغال نکردن حجمی از فضا توسط مولکول های گاز یعنی داشتن حجمی برابر صفر.

۲) نبودن اثر جاذبه یا دافعه بین مولکولهای گاز یعنی صفر بودن نیروهای بین مولکولی .

نکته : گازهای حقیقی هیچ یک از دو خصلت را ندارند .

حجم مستثنی : فضای لازم برای قرار گرفتن دو مولکول در کنار یکدیگر که برابر $V = 8V'$ ، و به این مفهوم است که حجم گازها هرگز به سمت صفر میل نمی کند .

نکته: حداقل فضای لازم برای مولکولها به اندازه حجم مستثنی است.

$$V' = \frac{1}{6} \pi d^3$$

و یا

$$V' = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3$$

حجم یک مولکول گاز:

$$\frac{2}{3} \pi d^3$$

حجم مستثنی برای هر مولکول:

حجم مستثنی اشغال شده برای یک مول گاز می تواند به اندازه عدد آووگادرو بزرگ شود، بنابراین حجم مستثنی برای یک مول گاز با قطر مولکولی متوسط 3×10^{-8} سانتیمتر برابر است.

$$V' = \frac{2}{3} \pi (3 \times 10^{-8})^3 \times 6 \times 10^{23} = 34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

حجم یک مول گاز ایده آل در دمای معمولی
و فشار یک اتمسفر = ۲۲۴۰۰ سانتی متر مکعب

بنابراین

حجم مستثنی برای یک مول گاز = ۰.۱٪ حجم گاز

پارامترهای موجود در معادله واندروالس:

الف) حجم مستثنی

ب) نیروهای بین مولکولی در گازها

الف) حجم مستثنی در معادله واندروالس

$$b = \frac{2N}{3} \pi d^3$$

N: عدد آووگادرو

ب) نیروهای بین مولکولی : نیروی مسبب نزدیک شدن مولکولها به یکدیگر که گرچه ضعیف اما برای کل مولکولها قابل ملاحظه است.

معادله واندروالس :

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

در SI

a: ضریب فشار واندروالس قابل محاسبه بر حسب $(m^6 . Pa . mol^{-2})$

b: ضریب حجم واندروالس قابل محاسبه بر حسب $(m^3 . mol^{-1})$

نکته : معادله واندروالس به دلیل اینکه برای هر گاز مقدار مشخصی از **a** و **b** را در نظر می گیرد ، خواص گازها را بهتر بیان می کند .

پارامترهای تغییر دهنده حالات فیزیکی یک جسم:

الف) تغییرات فشار

ب) تغییرات دما

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}_2 - b)} - \frac{\bar{a}}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \frac{-RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT}{(V - b)^3} + \frac{6a}{V^4} = 0$$

b = حجم اشغال شده توسط یک مول گاز

$$V_c = 3b$$

$$a = \frac{9RT_c V_c}{8}$$

$$R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

محاسبه مقدار فاکتور تراکم پذیری در نقطه بحرانی
با قرار دادن ثابت های بحرانی :

$$Z = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{P_c V_c \times T_c \times 3}{T_c \times 8P_c V_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

کاربرد حالت‌های متناظر در معادله واندروالس

معادله واندروالس مقدار ثابت $Z=0.375$ را برای کلیه گازها ثابت در نظر می‌گیرد .

محاسبه فاکتور تراکم پذیری در نقطه بحرانی (Z_c) با استفاده از معادله واندروالس مقدار ثابت $Z=0.375$ را می‌دهد که برای کلیه گازها ثابت است .

در هر حالت خارج قسمت مقدار واقعی کمیت به مقدار اندازه گیری شده در سنجشهای مختلف مقداری است ثابت.

یعنی:

$$\frac{\text{مقدار واقعی کمیت در حالت ۱}}{\text{مقدار سنجش در حالت ۱}} = \frac{\text{مقدار واقعی کمیت در حالت ۲}}{\text{مقدار سنجش در حالت ۲}}$$

کمیت کاسته : خارج قسمت کمیت اندازه گیری شده تقسیم بر کمیت بحرانی و پیروی کننده از قانون حالت‌های متناظر

دمایی که در آن دما دومین ضریب

دمای بویل (T_{Boyle})

ویریا برابر صفر باشد.

$$T_{Boyle} = \frac{a}{Rb}$$

$$T_{Boyle} = \frac{27}{8} T_c$$

یا:

مدل جنبشی - مولکولی در گاز ایده آل (تئوری سینتیک گازها) نیروی حاصل از برخورد مولکولها با توان دوم سرعت متناسب است.

فرضیات تئوری سینتیک

۱. یک گاز از ذرات بسیار ریزی به نام مولکول تشکیل شده به طوری که قطر مولکولها در مقایسه با فاصله بین آنها بسیار کوچک و ناچیز است .

۲. مولکولها بدون نظم خاصی و به طور اتفاقی در تمامی جهات در حرکتند.

۳. مولکولها مستقل از یکدیگرند و و به جز در زمان برخورد هیچ نیرویی (دافعه یا جاذبه) بر یکدیگر وارد نمی کنند.

۴. انرژی جنبشی یک مولکول از رابطه زیر پیروی می کند که در آن K ثابت بولتسمان و T دمای گاز بر حسب کلوین می باشد.

$$E_c = \frac{3}{2} kT$$

۵. برخورد مولکولها با یکدیگر برخوردی است الاستیکی (کشسان) به طوری که در برخورد ها انرژی جنبشی کل مولکولهای برخورد کننده و اندازه حرکت کل آنها بدون تغییر باقی می ماند .

تئوری سینتیک بیان کننده برخورد مولکول ها بدون صرف انرژی است.

قانون گراهام در تدوین تئوری سینتیک

گراهام با انجام آزمایشی نشان داد وجود منفذ ریزی در محفظه مولکول های تحت فشار باعث خروج گاز و سرعت نفوذ گازها با جذر جرم مولکولی گاز نسبت عکس دارد و هرچه گاز سبکتر، سرعت نفوذ بیشتر است.

$$\text{سرعت نفوذ مولکولی} = U_{z(+)} \frac{N^{\circ}}{2}$$

$$\text{سرعت متوسط مولکولی} = U_{z(+)}$$

مثال :

ظرفی محتوی گاز هلیوم تحت فشار 0.1 پاسکال و دمای $T=300\text{k}$.
تعداد برخورد های گاز را در یک ثانیه بر متر مربع ظرف محاسبه کنید.

$$M=0.004\text{kg/mol}$$

حل:

الف) محاسبه تعداد مولکولهای گاز در یک متر مربع:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.1 \times 1}{8.314 \times 300} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.4136 \times 10^{19} \frac{\text{مولکول}}{\text{متر مکعب}}$$

ب) محاسبه سرعت متوسط مولکول

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{8 \times 8.314 \times 300}{3.14 \times 0.004} = 1260 \text{ m/s}$$

مسیر آزاد متوسط و فرکانس برخورد

با افزایش فشار گاز ، دانسیته مولکولی در واحد حجم بیشتر و احتمال برخورد مولکول ها با یکدیگر بیشتر می شود.

مسیر آزاد متوسط یا پویش آزاد $(L = \lambda)$ برابر است با :

فاصله بین دو برخورد متوالی مولکول در گاز

$$N^{\circ} \pi d^2 U$$

تعداد کل مولکول واقع در یک استوانه :

$$N^{\circ} \pi d^2 U$$

تعداد برخورد مولکول ها در هر ثانیه :

تعداد برخورد مولکول A با کلیه مولکول های داخل استوانه :

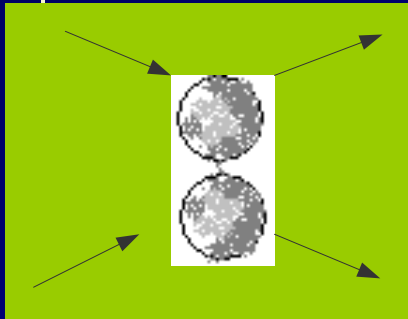
$$Z_1 = N^{\circ} \pi d^2 \bar{U}$$

از آنجا که؛

\bar{U} در اثر برخورد مولکولها بایکدیگر دائماً در حال تغییر است، لذا در محاسبات باید به جای سرعت متوسط ، سرعت نسبی مولکولها را در نظر گرفت.

داریم:

الف) برخورد تحت زاویه = سرعت نسبی صفر



ب) برخورد مطابق شکل زیر:



$$2\bar{U}$$

سرعت نسبی =

$$\sqrt{2\bar{U}}$$

متوسط سرعت نسبی =

$$L = \frac{1}{\sqrt{2N^\circ \pi d^2}}$$

پویش آزاد =

فرکانس برخورد (Z_2):

تعداد برخورد انجام شده در واحد حجم گاز (یک متر مکعب) در
یک ثانیه

$$Z_2 = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi d^2 \bar{U} N^\circ{}^2$$

محاسبه سرعت متوسط گازها:

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\bar{U}_{O_2} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 0.032}} = 444.1 \text{ m/s}$$

$$\bar{U}_{H_2} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 0.002}} = 1776.5 \text{ m/s}$$

سرعت متوسط مولکولهای هیدروژن = ۴ برابر سرعت
متوسط مولکولهای اکسیژن

نکته: سرعت متوسط مولکولها با جذر جرم گاز نسبت
عکس دارد.

توزیع انرژی در مولکول:

انرژی درونی گاز: مجموعه انرژی مولکولهای تشکیل دهنده آن گاز.

$$E_c = \frac{3}{2} RT$$

انرژی مولکولهای دو یا چند اتمی:

۱. انرژی انتقالی یا E_c و در ارتباط با انتقال مرکز ثقل مولکول.

۲. انرژی دوران

۳. انرژی ارتعاش

هر مولکول N اتمی دارای $3N$ درجه آزادی که با توجه به مختصات دکارتی تعیین می گردد.

انرژی های موجود در جسم :

۱. انرژی انتقال

۲. انرژی ارتعاش

۳. انرژی دوران

۴. انرژی پتانسیل درونی

متغیرهای انرژی دوران =

θ و φ

متغیر انرژی ارتعاش = ε

محاسبه مقدار کل انرژی:

الف) مولکول تک اتمی:

تنها دارای انرژی انتقال و انرژی انتقال دارای ۳ درجه آزادی است.

تعلق $\frac{1}{2}kT$ انرژی به هر درجه آزادی بر اساس تئوری سینتیک

گازها.

$$E = \frac{3}{2}kT$$

(برای هر مولکول)

$$E = \frac{3}{2}RT$$

(برای هر مول)

(ب) مولکول های دو اتمی با فاصله ε از یکدیگر :

دارای انرژی انتقال با ۳ درجه آزادی و با تعلق انرژی $\frac{1}{2}kT$ به هر درجه آزادی
جمعاً انرژی دوران وابسته به تغییر $\frac{3}{2}kT$ زاویه

θ و φ

$$E = \frac{3}{2}kT + kT + \frac{1}{2}kT = 3kT$$

(ارتعاش) (دوران) (انتقال)

$$E = 3RT$$

(برای یک مول گاز)

با افزایش ارتعاش در اثر افزایش دما و تغییر انرژی پتانسیل ناشی از ارتعاش برای یک مول گاز داریم:

$$E = 3RT + \frac{1}{2}RT = \frac{7}{2}RT$$

ج) مولکولهای سه اتمی :

۱. سه اتمی خطی

$$E = \frac{3}{2}kT + kT + 2kT = \frac{9}{2}kT$$

(ارتعاش) (دوران) (انتقال)

$$\text{انرژی به ازای هر مول} = \frac{9}{2}RT$$

۲. سه اتمی غیر خطی

$$E = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT = \frac{9}{2} kT$$

(ارتعاش) (دوران) (انتقال)

انرژی به ازای هر مول = $\frac{9}{2} RT$

فصل دوم

ترمودینامیک

هدف: معرفی اصول سه گانه ترمودینامیک؛
توابع حالت؛ نتایج نظری و عملی حاصل از
آنها

اهداف رفتاری:

- تعریف سیستم و محیط
- مفهوم دما و روشهای دما سنجی
- معادل مکانیکی کار و گرما
- مفهوم حالت و متغیرهای حالت
- فرایند برگشت پذیر و برگشت ناپذیر
- توابع حالت
- مفهوم کار و مبادله آن
- مفهوم انرژی درونی
- اصل اول ترمودینامیک
- تابع انتالپی
- ضریب ژول - تامسون
- ظرفیت گرمایی
- انبساط آدیاباتیکی
- محاسبه کار در طی تحولات مختلف
- ظرفیت حرارتی گازها؛ مایعات و جامدات

سیستم: بخشی از جهان هستی مورد بررسی

محیط خارج یا خارج از سیستم: باقیمانده جهان آفرینش که مورد بررسی نیست.

سیستم باز(مرز باز) = مرزی که از آن می تواند بین سیستم و محیط خارج تبادل ماده شود.

سیستم بسته = صورت مرزی که از آن مبادله ماده نمی گیرد.

سیستم حرارتی ایزوله(منزوی) = جدار سیستمی که مبادله انرژی حرارتی امکان پذیر نباشد.

قانون صفر ترمودینامیک :

اگر سه سیستم **A** و **B** و **C** با هم در تعادل گرمایی باشند از طرفی، سیستم های **A** و **C** نیز با هم در حال تعادل گرمایی باشند، سیستم **B** و **C** نیز با هم در حال تعادل گرمایی می باشند.

دما: نشان دهنده شدت جنبشها .

گرما: یکی از اشکال انتقال انرژی و تقریباً برابر انرژی جنبشی مولکولهای تشکیل دهنده آن جسم و قابل محاسبه بر حسب ژول یا کالری.

انرژی گرمایی یک جسم هم تابع دمای آن جسم و هم تابع مقدار آن است.

دما تنها تابع شدت جنبشهای گرمایی مولکول های آن جسم است .

دستگاه اندازه گیری دما = دماسنج

دماسنج = وسیله مشخص کننده تغییرات گرمایی

متداولترین روش اندازه گیری دماهای بالا = استفاده از ترموکوپل

انواع دماسنج:

- دماسنج گازی
- دماسنج جیوه ای
- دماسنج با مقاومت الکتریکی
- ترموکوپل

دماسنج گازی: استفاده از قانون چالرز گیلوساک یعنی استفاده از رابطه فشار و دما در حجم ثابت .

$$\text{رابطه چالرز گیلوساک} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

دماسنج با مقاومت الکتریکی: استفاده از مکانیزم تغییرمقاومت الکتریکی یک هادی در اثر تغییر دما.

$$\text{اندازه مقاومت در اثر گرما} = R = R_0(1 + a\theta + b\theta^2)$$

صورت های مختلف انرژی معادله شده بین سیستم و محیط خارج

1. انرژی مکانیکی

2. انرژی حرارتی

3. انرژی الکتریکی

4. انرژی تشعشع

انواع انرژی توانایی تبدیل مستقیم و غیر مستقیم به یکدیگر را دارند.

ژول: واحد مقدار کار در سیستم M.K.S.A یا S.I

۴.۱۸۴ را عدد ژول گویند و داریم:

ژول ۴.۱۸۴ = یک کالری

کالری: یک کالری مقدار انرژی حرارتی لازم و معادل با ۴.۱۸۴ ژول برای افزایش دمای یک گرم آب از ۱۴.۵ درجه سانتیگراد به ۱۵.۵ درجه سانتیگراد

Q مثبت بیان کننده دریافت انرژی حرارتی و Q منفی بیان کننده از دست دادن انرژی حرارتی است.

متغیر حالت: کمیت قابل اندازه گیری و یا قابل تشخیص در سیستم و بیان کننده حالت سیستم

متغیرهای حالت مورد استفاده در شیمی:

۱. فشار

۲. دما

۳. حجم

۴. جزء مولی یا نسبت ترکیب یک سیستم

انواع متغیر های حالت در یک سیستم :

- متغیر های مقداری

- متغیر های شدتی

متغیر های مقداری = متناسب با مقدار ماده در یک سیستم (بستگی مستقیم به تعداد مولهای سیستم) مانند حجم، جرم...

متغیر های شدتی = مستقل از مقدار ماده مانند دما، فشار، غلظت....

انواع خواص سیستم :

• خواص مقداری = خواص وابسته به مقدار ماده مانند جرم و حجم

• خواص شدتی = مشخصات یک ماده و مستقل از مقدار آن مانند فشار و دما ...

نکته : متغیرهای شدتی به دلیل مستقل بودن از مقدار ماده برای تعیین حالت سیستم مناسب می باشند .

خواص دو متغیر شدتی :

۱. مقدار حجم مولی یا حجم یک مول از یک جسم تابعی است از دو متغیر فشار و دما.

۲. مقدار فشار سیستم قابل محاسبه از رابطه $P = f(T, V)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dp$$

مثال:

مخزن و لوله دماسنجی کاملاً از جیوه پر شده ، با افزایش یک درجه ای دمای ترمومتر فشار داخلی آن چقدر خواهد بود ؟

$$\beta = 3.9 \times 10^{-6}$$

پاسخ : در جیوه $\alpha = 1.82 \times 10^{-4}$ اتمسفر

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 46 \frac{\text{اتمسفر}}{\text{درجه}}$$

یعنی اگر $\Delta T = 1$ درجه ، تغییر فشار برابر 46 اتمسفر است و دماسنج خواهد شکست.

حالت تعادل ترمودینامیکی = یکسان بودن مقدار متغیرهای حالت در تمام سیستم و مستقل از زمان.

تعادل حرارتی ، تعادل مکانیکی و تعادل شیمیایی موجود در یک سیستم باعث یکسان بودن به ترتیب دما ، فشار و یا جزء مولی در تمام نقاط سیستم و مستقل از زمان می باشد.

سیستم برگشت پذیر چیست ؟

اگر سیستمی به طور بینهایت آهسته از یک حالت تعادل به یک حالت تعادل دیگر برود و این تغییرها به صورت حالت‌های تعادلی متوالی انجام پذیرد، چنین تغییر حالتی را برگشت پذیر گویند.

نکته: فرآیند برگشت پذیر یک فرآیند ایده آل و در حقیقت فرضی و غیرحقیقی است و مدت چنین تغییری بسیار طولانی است.

انتقال برگشت پذیر: عملیاتی که به صورت متوالی است و حالت تعادل در هر لحظه آن موجود است.

کار = نیرویی که نقطه اثر آن تغییر مکان می دهد.

$$dw = f \cdot dl$$

قرارداد ترمودینامیکی :

دریافت کار توسط سیستم = علامت مثبت کار

انجام کار توسط سیستم = علامت کار منفی

برای این منظور :

$$W_A = - \int_A^B P_{\text{خارجی}} dV$$

برگشت نا پذیر = $W = -P_{atm} \int_A^B dV = -P_{atm} (V_2 - V_1)$

برگشت پذیر = $W = -\int_A^B PdV$

برگشت پذیر = $W = -\int_A^B nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

تمرین :

کار حاصل از انبساط یک مول گاز را که در T ثابت از V_A به V_B تبدیل شود و از معادله واندروالس پیروی کند، حساب کنید.

پاسخ - راه برگشت پذیر:

با توجه به معادله واندروالس

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

$$W_{rev} = -\int_A^B P.dV = -\int_A^B \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$W_{rev} = -RT \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} + a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_B} \right)$$

پاسخ - راه برگشت ناپذیر

$$W_{irrev} = -P_B (V_B - V_A) = - \left(\frac{RT}{V_B - b} - \frac{a}{V_B^2} \right) (V_B - V_A)$$

با توجه به پیروی از قانون گاز کامل و میل کردن **a** و **b** به سمت صفر داریم:

$$-RT \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right)$$

اصل اول ترمودینامیک (اصل بقای انرژی) :

مقدار انرژی مبادله شده به صورت گرما و کار ($W+Q$) ثابت و مستقل از نوع و نحوه تغییر حالت است و برابر با تغییر انرژی سیستم که آن را انرژی درونی یا (U) می نامند.

$$\Delta U = W + Q$$

صورت‌های انرژی جنبشی درونی مولکولهای یک گاز:

۱. انرژی مربوط به حرکت انتقالی مولکولها .

۲. انرژی مربوط به حرکت دورانی مولکولها .

۳. انرژی ناشی از حرکت ارتعاشی اتمهای درون مولکول .

نکته : گازها دارای انرژی جنبشی درونی و انرژی پتانسیل درونی ناشی از نیروی جاذبه بین مولکولها می باشند.

می توان تابع F را که تابعی از متغیرهای حالت (P, V, T) است یک تابع حالت نامید اگر مقدار این تابع برای یک حالت مشخص سیستم فقط بستگی به اندازه های متغیرهای حالت داشته باشد.

نکته: انرژی درونی گاز کامل نیز یک تابع حالت است.

در یک تغییر حالت بسیار کوچک ، تغییر dF در یک تابع حالت $F(x,y)$ برابر است با دیفرانسیل صحیح و کامل آن تابع حالت ، یعنی :

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

نکته: گرما و کار تابع حالت نیستند و مقادیر آنها بستگی به چگونگی تغییر حالت سیستم بین حالت‌های ابتدایی و انتهایی دارد. بنابراین

$$W_A = W_B$$

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B$$

$$Q_A = Q_B \text{ است.}$$

تغییرات انرژی درونی :

$$\Delta U = \int_{18}^2 dU = \int_{18}^2 \delta W + \int_{18}^2 \delta Q$$

حالت خاص :

۱. مسیر تغییر حالت سیستم یک مدار بسته است. یعنی سیستم بعد از تحول به حالت اول خود باز می گردد. در این تحول تغییرات انرژی درونی صفر است.

$$\Delta U = U_1 - U_1 = 0$$

$$W=0$$

۲. در عین تبدیل انرژی از یک فرم به فرم دیگر ، انرژی درونی یک سیستم منزوی ثابت می ماند.

$$W=0, Q=0$$

برای یک گاز کامل انرژی درونی یک سیستم تابع حجم آن نیست .
یعنی :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

بنابراین :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

تحول ترمودینامیکی در حجم ثابت

بر اساس اصل اول ترمودینامیک:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

مقدار کار مبادله شده برابر صفر است اگر تحول سیستم در حجم ثابت باشد.

$$\delta W = -PdV = 0$$

تحول ترمودینامیکی در فشار ثابت – تابع آنتالپی

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p$$

Q_p عبارت است از مقدار انرژی حرارتی مبادله شده در فشار ثابت .

با توجه به ثابت بودن فشار کار برابر است با:

$$W = -P(V_2 - V_1)$$

داریم:

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

تابع آنتالپی :

تابع $(U+PV)$ را با علامت H نمایش داده و به آن تابع آنتالپی گویند و یک تابع حالت است و بعد انرژی دارد.

$$Q_P = H_2 - H_1$$

Q_p عبارت است از انرژی گرمایی مبادله شده در فشار ثابت و برابر با تغییرات آنتالپی سیستم ، و حاصل از تغییر حالت سیستم (تنها وابسته به حالت ابتدایی و انتهایی سیستم)

$$\mu_{J.T.} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

ضریب ژول تامسون

$\mu_{J.T.}$

مثبت بودن ضریب ژول تامسون بیانگر آن است که گاز در اثر عمل واکنش و کاهش فشار سرد و دمای گاز کاهش می یابد و بالعکس.

منفی بودن ضریب ژول تامسون به معنای گرم شدن گاز در اثر عمل انبساط و کاهش فشار و در نتیجه تراکم گاز موجب سرد شدن آن می شود.

گاز کامل دارای ضریب ژول تامسون صفر و گاز های حقیقی دارای ضریب عددی مثبت یا منفی است که بر حسب نوع گاز تابع دما و فشار اعمالی بر گاز است.

دمای وارونگی :

دمایی که در مرز منحنی قرار گرفته و در آن دما ضریب ژول تامسون از منفی به مثبت تبدیل می شود.

کمیت های H, P و T ، متغیر های سیستم در محاسبه ضریب ژول تامسون لذا داریم :

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

ظرفیت گرمایی سیستم در حجم ثابت :

مقدار $\frac{\partial Q}{dT}$ که از طریق تجربی قابل محاسبه و با علامت C_V نمایش داده می شود.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

با توجه به معادله واندروالس در گاز های حقیقی:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

تغییرات انرژی درونی یک مول گاز و متغیر از T_1 به T_2 :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_V dT$$

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

اگر تنها کار سیستم کار حاصل از تغییرات (فشار - حجم) باشد گرمای جذب شده در فشار ثابت برابر است با تغییرات آنتالپی سیستم.

نکته: آنتالپی سیستم تابعی است از متغیرهای حالت سیستم.

با در نظر گرفتن دما و فشار به عنوان دو متغیر مستقل حالت داریم:

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

با توجه به اینکه گاز کامل داریم: $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$

$$dH = C_P dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

از آنجا که در مورد گازهای غیر ایده آل $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ برابر صفر نیست داریم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_P \mu_{J.T.}$$

رابطه بین (C_p) و (C_v)

همواره :

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) ظرفیت گرمایی در حجم ثابت (C_v)

انبساط آدیاباتیکیک یک گاز

باواکنشی با تغییر حالتی به صورت آدیاباتیکیک یعنی سیستم انتقال گرمایی ندارد ، یعنی سیستم نسبت به محیط خارج ایزوله یا بسته است.

در نتیجه $Q = 0$ و داریم :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = 0$$

نکته : کار حاصل از یک انبساط آدیاباتیکی ، عبارتست از تغییر انرژی درونی سیستم یعنی:

$$dU = dW$$

از آنجا که در انبساط آدیاباتیکی گرما با محیط خارج مبادله نمی شود انبساط ایزوترم و آدیاباتیکی با هم یکسان نیستند.

$$dU = -PdV$$

رابطه دما با حجم در سیستم آدیاباتیك

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

كار حاصل از انبساط آدیاباتیك < كار مبادله شده در انبساط ایزوترم

کار در تحول آدیاباتیک برگشت پذیر

$$\begin{cases} \delta Q = 0 \\ dU = \delta W \end{cases} \Rightarrow \delta W = nC_V dT$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

$$W_{rev} = \bar{C}_V \Delta T$$

$$W_{rev} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$W_{rev} = \left(\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \right)$$

بنابراین مقدار کار بستگی به حالت‌های $P_1 V_1$ و $P_2 V_2$ گاز دارد.

کار در تحول آدیاباتیک برگشت پذیر

$$W_{irrev} = -P_B (V_C - V_A)$$

$$W_{irrev} = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{irrev} = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$nC_V (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$nC_V \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = -P_2 (V_2 - V_1)$$

ظرفیت گرمایی متوسط در دما :

مجموع ظرفیت گرمایی انتقالی ، ظرفیت گرمایی چرخشی ،
ظرفیت گرمایی ارتعاشی و غیره .

نکته : ۵ کالری ظرفیت گرمایی برای گاز های یک اتمی در
فشار ثابت که تنها ناشی از انرژی جنبشی انتقالی است .

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT$$

فصل سوم

ترمودینامی

هدف: کاربردهای اصل اول ترمودینامیک در
شیمی

اهداف رفتاری:

- تعریف گرمای واکنش
- گرما در حجم و گرما در فشار ثابت
- تغییرات آنتالپی
- حالت استاندارد
- رابطه بین گرما در حجم ثابت و گرما در فشار ثابت
- گرمای نهان
- انتالپی تشکیل استاندارد
- انرژی پایداری
- انرژی شبکه بلوری

کاربرد اصل اول ترمودینامیک در شیمی (ترموشیمی)

از آنجا که واکنش های شیمیایی با اثرات گرمایی همراه است ، میزان گرمای مبادله شده در یک واکنش ممکن است کوچک باشد ولی صفر نخواهد بود .

کاربرد مهم اصل اول ترمودینامیک :

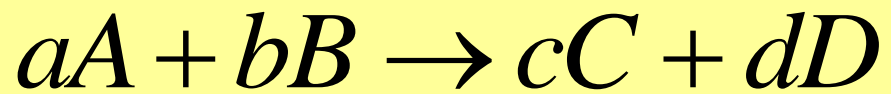
اندازه گیری گرمای مبادله شده در یک واکنش شیمیایی

انواع واکنش بر حسب مقدار ΔU یا ΔH :

1. گرمازا = در اثر واکنش مقداری گرما حاصل و ΔU یا ΔH منفی است.

2. گرماگیر = مقدار ΔU یا ΔH مثبت .

قانون لاوزیه یا لاپلاس بر اساس اصل اول ترمودینامیک



گرمای مبادله شده در واکنش شیمیایی که از اثر aA بر bB حاصل می شود برابر است با گرمای مبادله شده از اثر cC بر dD ولی با علامت مخالف.

یعنی با آزاد شدن انرژی در واکنش یک همان مقدار انرژی در واکنش دو دریافت می شود .

کالریمتر یا گرماسنج = دستگاه اندازه گیری گرمای واکنش

انواع کالریمتر یا گرما سنج:

۱. گرماسنج آدیاباتیک که شامل ظرفی است محتوی مقداری آب

۲. گرماسنج ایزو ترم

به دلیل آنکه اجسام آلی به خوبی در مقدار کافی اکسیژن می سوزد اندازه گیری گرمای واکنش برای اجسام آلی بیشتر به صورت اندازه گیری گرمای احتراق انجام می شود.

گرمای واکنش در حجم ثابت (Q_v)

(Q_v) عبارت است از تغییرات انرژی درونی بین حالت ابتدایی و حالت نهایی ، بنابراین یک تابع حالت است.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

اگر Q_v مثبت باشد واکنش گرماگیر و سیستم انرژی حرارتی دریافت می کند و انرژی درونی اجسام مؤثر از انرژی درونی فرآورده ها کمتر است.

اگر Q_v منفی باشد واکنش گرمازا است و سیستم انرژی حرارتی از دست می دهد . بنابراین انرژی درونی اجسام مؤثر برهم از انرژی درونی اجسام حاصل از عمل بیشتر است .

انجام واکنش در شرایط زیر در حجم ثابت

A- انجام واکنش در یک ظرف بسته (بمب کالریمتری)

B- انجام واکنش بین جامدات و مایعات بدون ایجاد جسم گازی شکل

C- انجام واکنش بین اجسام گازی شکل در صورت برابری تعداد مولکولهای دو طرف معادله.

بمب کالریمتری: ظرف بسته ای که واکنش در آن انجام می شود.

گرمای واکنش در فشار ثابت (Q_p)

گرمای واکنش در فشار ثابت یا Q_p در دمای T است با انرژی گرمایی مبادله شده.

مقدار گرمای واکنش برابر است با تغییرات آنتالپی یا ΔH

با انجام شدن واکنش در فشار ثابت ، اجسام مؤثر و اجسام حاصل از واکنش در شرایط استیکیومتری و در دمای T ابتدایی قرار می گیرند.

Q_p مثبت واکنش گرماگیر و آنتالپی اجسام حاصل از واکنش بیشتر از آنتالپی اجسام مؤثر بر هم است.

Q_p منفی واکنش گرمازا یعنی آنتالپی اجسام مؤثر بر هم بیشتر از آنتالپی اجسام حاصل از واکنش است.

حالات استاندارد :

حالت استاندارد گاز کامل: عبارتست از فشار یک اتمسفر در دمای داده شده.

حالت استاندارد جسم جامد: عبارتست از حالت متبلور جسم در فشار یک اتمسفر و در دمای مربوط.

حالت استاندارد اجسام خالص: عبارتست از یک حالت فیزیکی که در آن حالت جسم پایدارتر باشد.

قانون ژول : بستگی مستقیم انرژی درونی یک گاز کامل فقط به دمای آن .

با توجه به اصل اول ترمودینامیک، انرژی درونی تابع حالت است و بستگی به مسیر طی شده ندارد و فقط بستگی به حالت ابتدایی و انتهایی سیستم دارد . بنابراین:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

توجه : انرژی درونی یک گاز کامل مستقل از تغییرات حجم و فشار می باشد لذا در گاز کامل

$$\Delta U_2 = 0$$

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

Q_P یا ΔH گرمای حاصل از واکنش در فشار ثابت

Q_V یا ΔU : گرمای حاصل از واکنش در حجم ثابت

Δn : اختلاف بین تعداد مولها فرآورده ها حاصل از واکنش و تعداد مولهای گاز های مؤثر بر هم

R : ثابت همگانی گاز های کامل

T : دمایی که واکنش در آن انجام شده .

نکته: در واکنش‌هایی که بدون تغییر مولاریته انجام می‌شود

$$Q_P = Q_V \quad \Delta n = 0$$

جبه:

ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت (C_V) : انرژی گرمایی لازم برای افزایش یک مولکول گرم جسم به اندازه یک کلوین در حجم ثابت.

در حد فاصل بین دماهای T_1 و T_2 انرژی گرمایی عبارتست از: Q_V

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت برای یک جسم خالص :
مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک مولکول گرم جسم به
اندازه یک کلوین و در فشار ثابت .

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

توجه 1 : اگر در فاصله بین درجات حرارت
گرمایی را ثابت فرض کنیم خواهیم داشت :

$$Q_P = C_P (T_2 - T_1)$$

آلوتروپی :

اگر مبادله انرژی به منظور تبدیل حالت جسم از یک فاز به فاز دیگر نباشد صرف تغییر حالتی می شود که به آن آلوتروپی گویند و در دمای ثابت انجام می شود.

قانون هس :

چون ΔH و ΔU تابع حالت هستند و به مسیر طی شده بستگی ندارند ، بنابراین گرمای واکنش مستقل از تعداد و نوع حالت های واسطه می باشد و فقط به شرایط ابتدایی و نهایی واکنش وابسته است .

آنتالپی تشکیل :

آنتالپی تشکیل یک جسم مرکب عبارتست از تغییرات آنتالپی در جریان واکنش تشکیل در صورتی که عناصر اولیه به حالت پایدار فیزیکی در فشار ثابت با هم ترکیب شوند و آن جسم را ایجاد کنند .

$$\Delta H^{\circ}_f$$

آنتالپی استاندارد تشکیل

با انجام واکنش در شرایط استاندارد یعنی جسم مرکب از عناصر به حالت پایدار فیزیکی در فشار یک اتمسفر و دمای **298K** تشکیل شود گرمای مبادله شده در چنین شرایطی را آنتالپی استاندارد تشکیل گویند .

نکته ۱: برای محاسبه آنتالپی استاندارد تشکیل، عناصر باید در پایدارترین حالت فیزیکی در نظر گرفته شود.

نکته ۲: بنا به قرار داد، آنتالپی تشکیل یک جسم ساده (عنصر) در حالت استاندارد برابر صفر است.

مثال:

$$\Delta H^{\circ}_f(O_2(g)) = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_f(C)_{\text{grafit}} = 0$$

آنتالپی تشکیل یک جسم:

منفی باشد، جسم حاصل از عناصر اولیه تشکیل دهنده خود پایدارتر می باشد.

مثبت باشد، جسم مرکب ناپایدارتر از عناصر تشکیل دهنده خود می باشد.

نکته: اجسام مرکبی که آنتالپی تشکیل کوچکتری دارند پایدارترند.

انرژی پیوند کووالانسی :

مقدار انرژی آزاد شده از ترکیب دو اتم در حالت گازی و ایجاد یک جسم مرکب گازی شکل

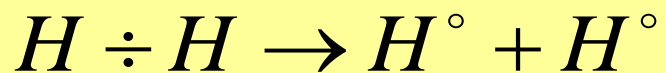


بنابراین اگر n مول از جسم AB تشکیل شود چون آنالپی کمیتی است مقداری بنابراین ΔH برابر می شود.

این انرژی پیوند یا $\Delta H_{(A-B)}$ شبه منفی است چون گرمازا است و مقداری انرژی از دست می رود.

چون انرژی پیوند مربوط به تشکیل جسم **AB** است بنابراین اگر پیوند شکسته شود انرژی تفکیک، عکس انرژی تشکیل و مقدار آن مثبت خواهد بود. پس باید مقداری انرژی دریافت شود تا پیوندها شکسته شود.

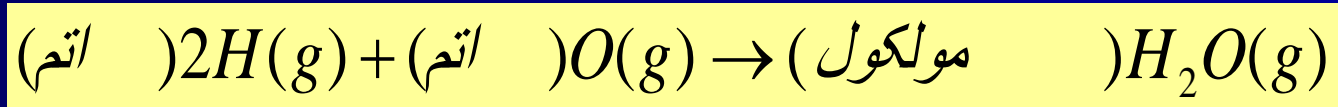
مثال :



$$\Delta H = 104 \text{ kcal} > 0$$

واکنش زیر:

ΔH

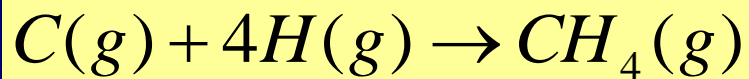


برابراست با دو برابر انرژی پیوند **O-H** زیرا مولکول آب حاصل دارای دو پیوند **O-H** می باشد.

همچنین اگر در واکنش زیر مولکول متان از کربن گازی شکل و هیدروژن اتمی گازی شکل تشکیل شود

$(\Delta H^{\circ}_{298k})$

عبارتست از تشکیل چهار پیوند C-H

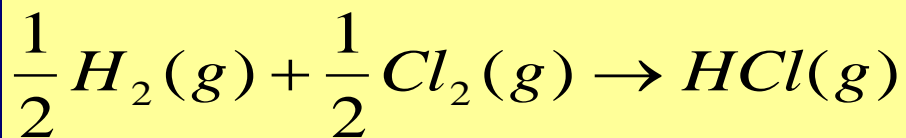


نکته: مقدار آنتالپی تشکیل و انرژی پیوند در یک مولکول برابر نیست و بین آنها اختلاف وجود دارد

به عنوان مثال دو واکنش زیر که در یکی **HCl** از اتمها و در واکنش دوم مولکول **HCl** از مولکولها تشکیل می شود. ملاحظه می شود که مقدار ΔH این دو واکنش با یکدیگر متفاوت است



$$\Delta H_1 = -103kcal$$



$$\Delta H_2 = -22kcal$$

واکنش اول

تشکیل مولکول HCl از اتمهای هیدروژن و کلر.

بنابراین (ΔH_1) ن کننده انرژی آزاد شده برای تشکیل پیوند کووالانس HCl

واکنش دوم

تشکیل مولکول HCl از مولکولهای

پس تغییرات آنتالپی (ΔH_2) واکنش اخیر مربوط است به اختلاف بین انرژی پیوند کووالانسی در HCl و انرژی پیوند کووالانسی موجود در

و در H_2 Cl_2

HCl لکولهای

با توجه به مطالب فوق، لازمه تشکیل دو مولکول

عبارتست از: Cl_2H_2

a - شکستن پیوند های $H-H$ $Cl-Cl$ لکولهای دو جسم
مؤثر بر هم که مستلزم صرف انرژی است.

b - تشکیل دو مولکول HCl اتمهای حاصل - مقدار انرژی

$H-Cl$

آزاد شده برابر است با دو برابر انرژی پیوند

انرژی شبکه بلور های یونی

(E_r) پیل یک مولکول

منفرد Cl^- و aN^+

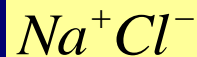
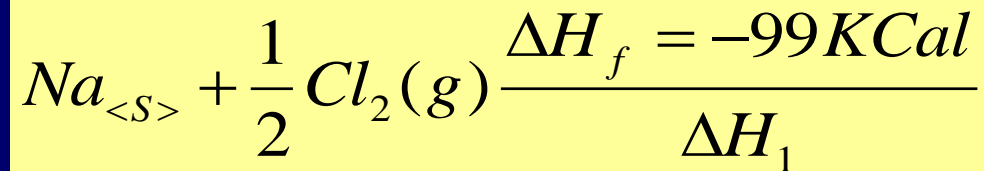
انرژی بلور نمک طعام یا انرژی شبکه
گرم از بلور حاصل از یونهای

سیکل بورن هابر :

محاسبه انرژی بین شبکه بلوری از داده های ترمودینامیکی طی مراحل
تشکیل سیکلی .

سیکل بورن هابر در مورد بلور های یونی ساده شامل یک مرحله مستقیم و یک مرحله غیر مستقیم.

مرحله مستقیم: تشکیل بلور نمک طعام از اتم های سدیم جامد و مولکولهای کلر گازی به حالت پایدار.



(کریستال یونی)

مراحل غیر مستقیم سیکل بورن هابر:

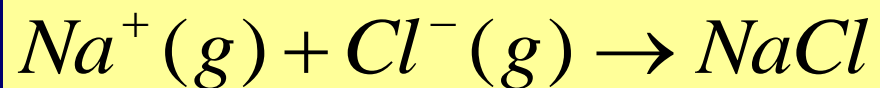
۱. تصعید سدیم جامد و تبدیل آن به بخار سدیم Na(g)
۲. تبدیل مولکول کلر به اتم کلر که مستلزم شکستن پیوند Cl-Cl است.
۳. آخرین مرحله، ترکیب دو یون و تشکیل NaCl(s) . انرژی مبادله شده در این مرحله E_r نامیده می شود.

$$\frac{1}{2} \Delta H_{(Cl-Cl)} = 29 \text{ KCal}$$

$$\Delta H_2 \Delta H_4 \frac{\Delta H_{(Cl^-)}}{\Delta H_5} = -88 \text{ KCal}$$

$$\Delta H_{Sub}(Na) = 26 \text{ KCal} \cdot Na(g) \frac{\Delta H_{(Na^+)}}{\Delta H_3} = 117 \text{ KCal} \cdot Na^+(g)$$

مرحله آخر سیکل بورن هابر



با توجه به تابع حالت بودن آنتالپی واکنش:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + E_r$$

سلواته شدن یا آبپوشی چیست؟

آبپوشی طبق نظریه هوکل و اونسانگر عبارتست از تشکیل یک فضای متقارن بین حلال قطبی ، آب ، و یونهای آزاد شده به صورتیکه یونهای $Na^+ IC^-$ به وسیله مولکولهای آب احاطه می شوند و تشکیل یک فضای متقارن می دهند که خنثی می باشد.

پیروی کردن نیروی مسبب ایجاد چنین فضای متقارنی از قانون کولن و قابل محاسبه از رابطه

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r_2}$$

فصل چهارم

اصل دوم و سوم ترمودینامیک

هدف: معرفی اصول دوم و سوم و
کاربردهای آن

اهداف رفتاری:

- تبدیل گرما به کار و بازده تبدیل
- ماشین گرمائی غیر ممکن
- تبادلات خودی و غیر خودی
- سیکل کارنو
- آنتروپی و تغییرات آن
- کاربرد اصل دوم در سیستم مجزا
- مفهوم ذره ای آنتروپی
- تغییرات آنتروپی در برخی از فرآیندها
- اصل سوم ترمودینامیک

اصل اول ترمودینامیک = اصل بقای انرژی

اگر انرژی از حالی به حالت دیگر تبدیل شود، کل انرژی
مقداری است ثابت و پایدار بنابراین:

$$\Delta u = Q + W$$

اصل اول ترمودینامیک بیان کننده رابطه بین کار و گرما و تبدیل
آن دو به یکدیگر

جیمز وات اولین کسی که به طور عملی گرما را به کار تبدیل
کرد.

اصل دوم ترمودینامیک در مورد تبدیل گرما به کار

بازده یک ماشین عبارت است از نسبت کاری که ماشین ایجاد می کند به گرمایی که از منبع گرم دریافت می دارد.

Q_2 : گرمای گرفته شده از منبع گرم

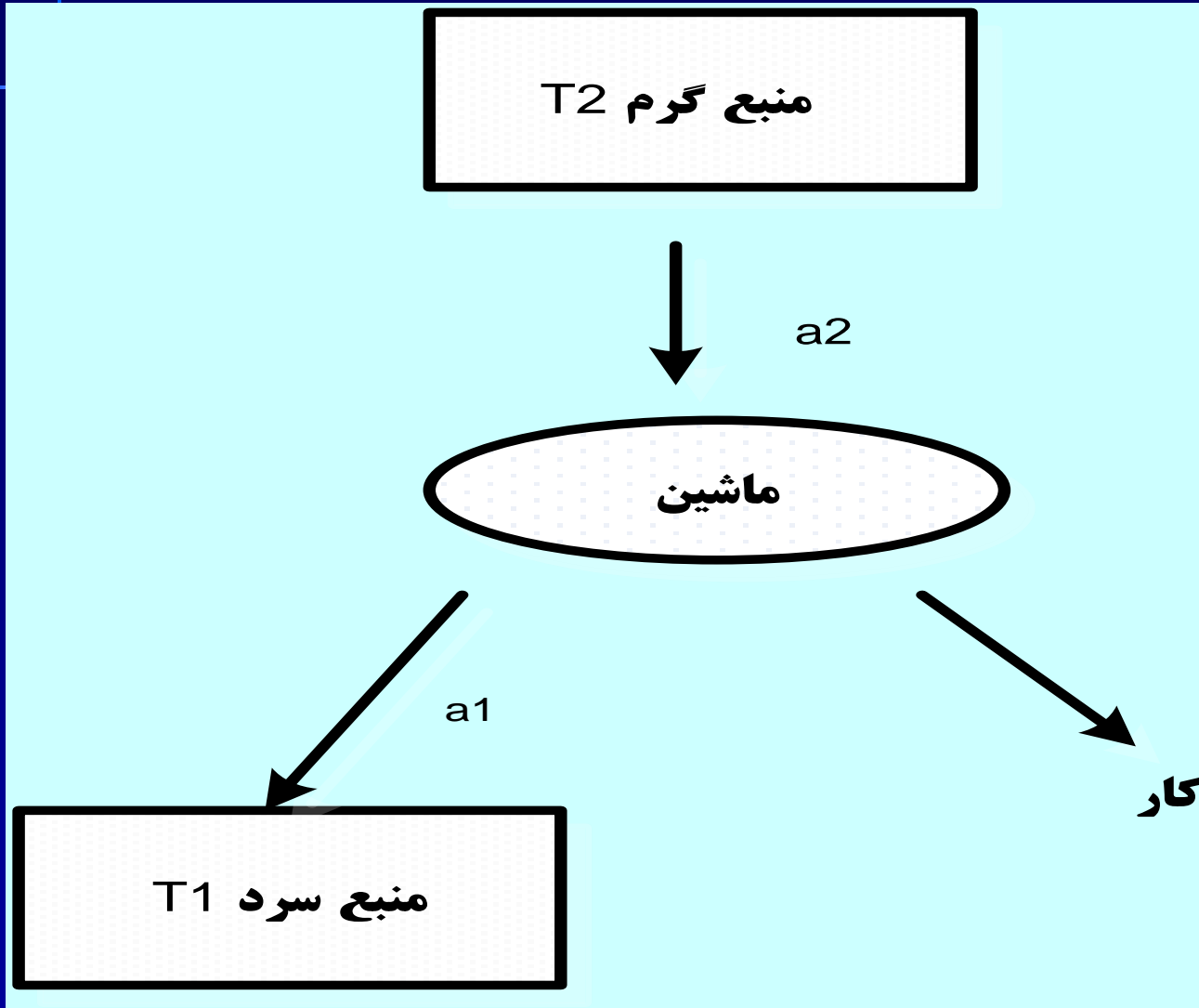
T_2 : منبع گرم

Q_1 : مقدار گرمای تحویل داده شده به منبع سرد

T_1 : منبع سرد

W : مقدار کار انجام شده توسط ماشین

توضیح ماشین گرمایی



$$-W = Q_2 - Q_1$$

وبازده ماشین برابر است با :

$$R = \frac{-W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

طبق اصل بقای انرژی داریم : $R \leq 1$

بازده واقعی ماشین همواره کمتر از یک است زیرا حداکثر بازده برابر ۱ است آن هم در صورتی که $Q_1 = 0$ و $Q_2 = \infty$ باشد و این دو شرط عملی نیست .

ماشین : دستگاه مبدل انرژی از یک شکل به شکل دیگر

مثال:

ماشین گرمایی: مبدل گرما به کار

موتور الکتریکی : مبدل انرژی برق به کار مکانیکی

بدن انسان : مبدل کار شیمیایی به کار مکانیکی

باتری : مبدل کار شیمیایی به کار الکتریکی

ژنراتور برق : مبدل کار مکانیکی به کار الکتریکی

بر اساس اصل تامسن و نظریه کلوزیوس :

هرگز سیکلی ایجاد نمی شود که در آن ماشین فقط از یک منبع انرژی گرمایی دریافت و آن را به کاری معادل همان مقدار انرژی تبدیل کند .

به بیان دیگر:

مقدار کار حاصل همیشه کمتر از مقدار انرژی مصرف شده است.

نکته : طبق اصل بقای انرژی مجموع جبری انرژی های تغییر حالت
مقداری است ثابت .

واکنش های خود به خودی می توانند به طریق برگشت پذیر و یا
برگشت ناپذیر انجام شوند.

نکته : البته برگشت پذیری در واکنش های خود به خودی به مفهوم ایجاد تعادل در سیستم نیست.

ماکزیمم کار انجام شده حاصل یک تحول برگشت پذیر است.

از نتایج مهم اصل دوم ترمودینامیک ، شناخت تابع ترمودینامیکی آنتروپی که بیانگر مراحل خودبخودی در پدیده ها است.

اهمیت اصل دوم ترمودینامیک :

تکمیل اصل اول و رفع کمبودهای اصل اول برای تشریح پدیده های انجام شده در طبیعت.

سیکل کارنو شامل دو منبع است که محتوی یک گاز یا یک سیال هستند:

۱- منبع سرد بادمای T_1

۲- منبع گرم بادمای T_2

U و V تابع حالت هستند و مقدار آنها بستگی به حالت ابتدایی و انتهای سیستم دارد.

سیکل حاصل مجدداً به حالت اول خود برمیگردد و ابتدا و انتهای سیستم یکی است و تشکیل یک سیکل بسته را می‌دهد.

$$\Delta U = 0 \text{ و } \Delta H = 0$$

بنابراین

مراحل سیکل برگشت پذیر کارنو در یک سیلندر :

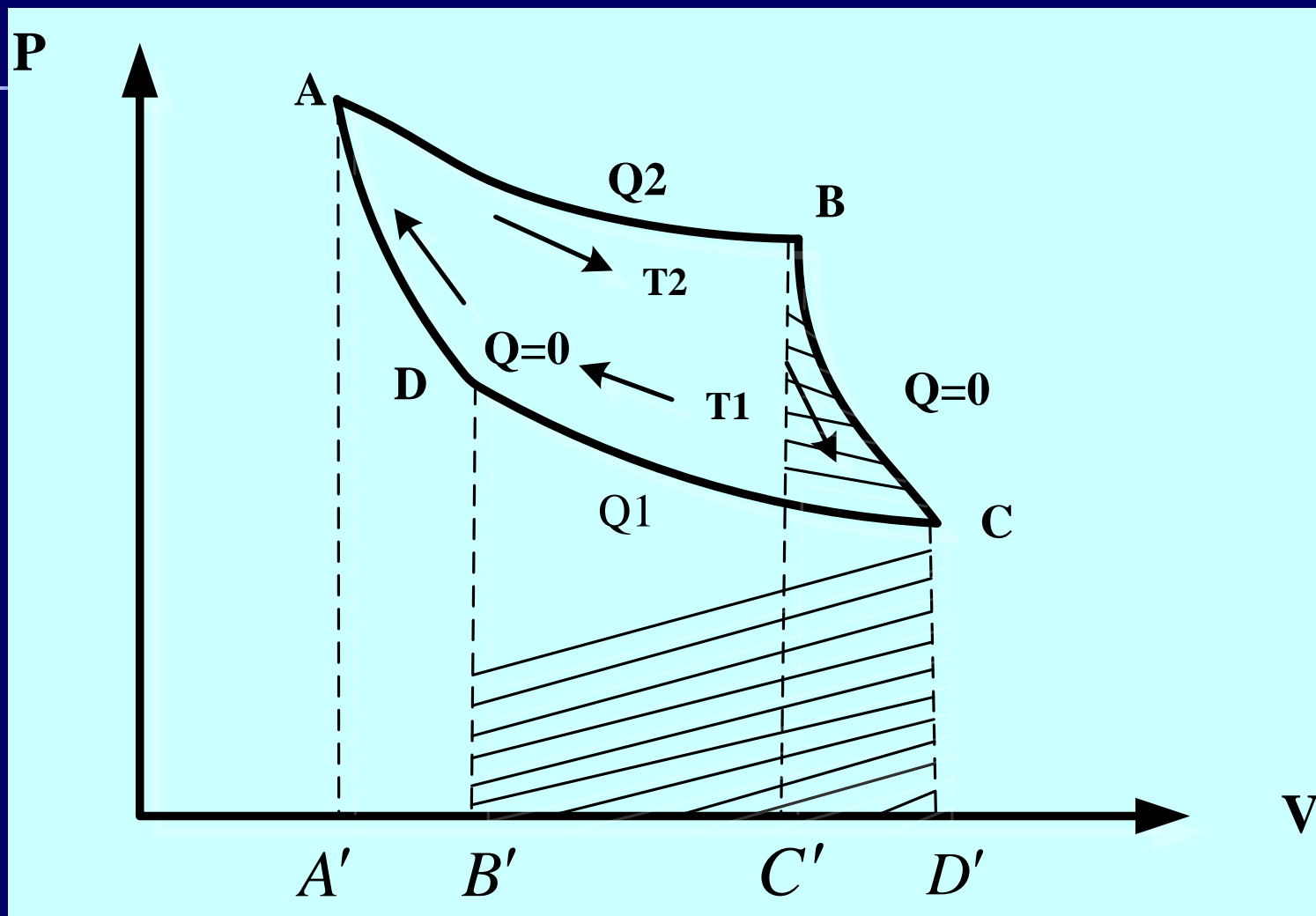
۱- انبساط ایزو ترم، در دمای T_2 $dT = 0$

۲- انبساط آدیاباتیکی تا رسیدن به دمای T_1

۳- تراکم ایزو ترم در دمای T_1 $dT = 0$

۴- تراکم آدیاباتیکی تا رسیدن به دمای T_2

مرحله ایزو ترم انبساط:



$$du = dq + dw$$

$$dq - dw = 0$$

$$dq - p.dv = 0$$

$$dq = p.dv$$

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

$$dq = -nRT \frac{V_B}{p'}$$

$$dq = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Q_2 : گرمای جذب شده توسط سیستم از چشمه گرمایی T_2 در جریان انبساط در دمای ثابت .

Q_1 : گرمای داده شده به چشمه گرمایی T_1 در اثر تراکم ایزوترم .

بازده ماشین : قسمتی از Q_2 جذب شده در دمای بالاتر T_2 که به کار تبدیل شده

$$\text{بازده} = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2}$$

محاسبه :

با در نظر گرفتن برگشت پذیر بودن سیکل مراحل انجام شده ، کار مبادله شده کار ماکزیمم است .

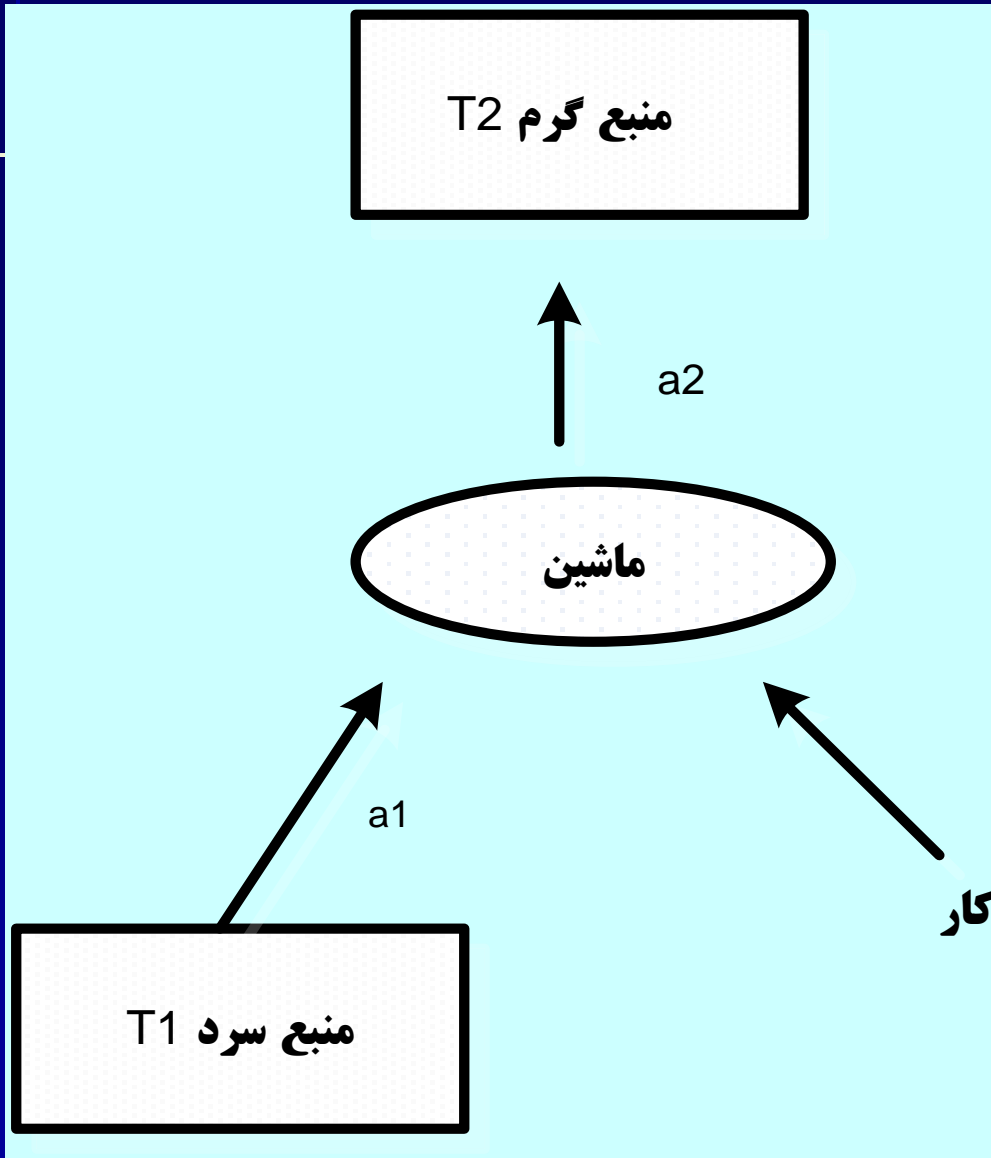
$$\text{بازده} = \frac{-(\max W)}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$-W = Q_2 = RT_2 \ln \frac{\bar{V}_B}{V_A}$$

$$-W_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{\bar{V}_D}{V_C}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln \frac{\bar{V}_D}{V_C}}{T_2 \ln \frac{\bar{V}_B}{V_A}}$$

توضیح کار یخچال



دستگاه سرد کننده (یخچال) = سیکل معکوس سیکل ماشین کارنو و
دارای راندمانی بزرگتر از واحد . یعنی

$$Q_1 > Q_2$$

بازده یخچال :

$$R = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

آنتروپی - یک تابع حالت جدید

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

یا

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

به عبارت دیگر در سیکل برگشت پذیر ماشین کارنو:

$$\sum \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

رابطه فوق معیاری است جهت تعیین تابع حالت.

$$\text{تابع حالت در سیکل برگشت پذیر ماشین کارنو} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

بر اساس اصل برگشت پذیری ، هر مرحله سیکل می تواند به سیکل های کارنو بی نهایت کوچک تقسیم شود که در هر یک از این سیکل ها رابطه زیر معتبر است .

$$\sum \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

تشکیل یک سیستم بسته رابطه زیر را می دهد که به ابتدا و انتها منتهی شده و به مسیر بستگی ندارد و در نتیجه $ds=0$

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

از آنجا که می توان هر تحول برگشت پذیر را به تعداد بسیار زیاد سیکل کارنو تبدیل کرد در نتیجه مفهوم فوق در باره هر عمل برگشت پذیری قابل قبول است و و معادله فوق از مشخصات تابع حالت می باشد .

چنین تابع حالتی را با علامت S نشان و به آن تابع آنتروپی گویند. داریم:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

یک دیفرانسیل کامل است .

$$\frac{dQ_{rev}}{T}$$

اگر $dS = dQ_{rev}/T$ باشد باید در کنار dQ علامت برگشت پذیر نوشته شود زیرا اگر dQ برگشت پذیر نباشد عبارت dQ/T آنتروپی نیست.

با توجه به اینکه مراحل برگشت پذیر تحول از همان نقطه ای که آغاز می شود به همان نقطه ختم می شود ، عبارت است از مقدار کامل انرژی حرارتی مبادله شده.

Q_{rev}

محاسبه عدم تساوی یا نامساوی کلوزیوس

با توجه به اینکه راندمان یا بازده هر سیکل برگشت ناپذیر کوچکتر از بازده سیکل برگشت پذیر کارنو می باشد که بین همان دو دما انجام می پذیرد لذا:

$$R_{rev} > R_{irrev}$$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

و یا

$$\left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right) < \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

بنابراین :

(سیکل برگشت ناپذیر کارنو)

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

با تقسیم یک سیکل کلی به مراحل کوچک برگشت ناپذیر ، برای مجموعه این سیکل های کوچک می توان نامساوی کلوزیوس را نوشت :

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

(برگشت ناپذیر)

با نزدیکی به مرحله برگشت پذیری :

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

چون آنترופی تابع حالت است ، تغییرات آن یا ΔS ط به تحول یک سیستم فقط به حالت ابتدایی و انتهایی سیستم وابسته بوده و مستقل از راه طی شده است ، این موضوع در واکنش های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر صادق است .

کاربرد اصل دوم در مورد سیستم ایزوله (منفرد)

سیستم منفرد سیستم فاقد هرگونه مبادله گرمایی با محیط خارج .

در سیستم برگشت پذیر منفرد یا ایزوله تغییرات آنروپی ناچیز خواهد

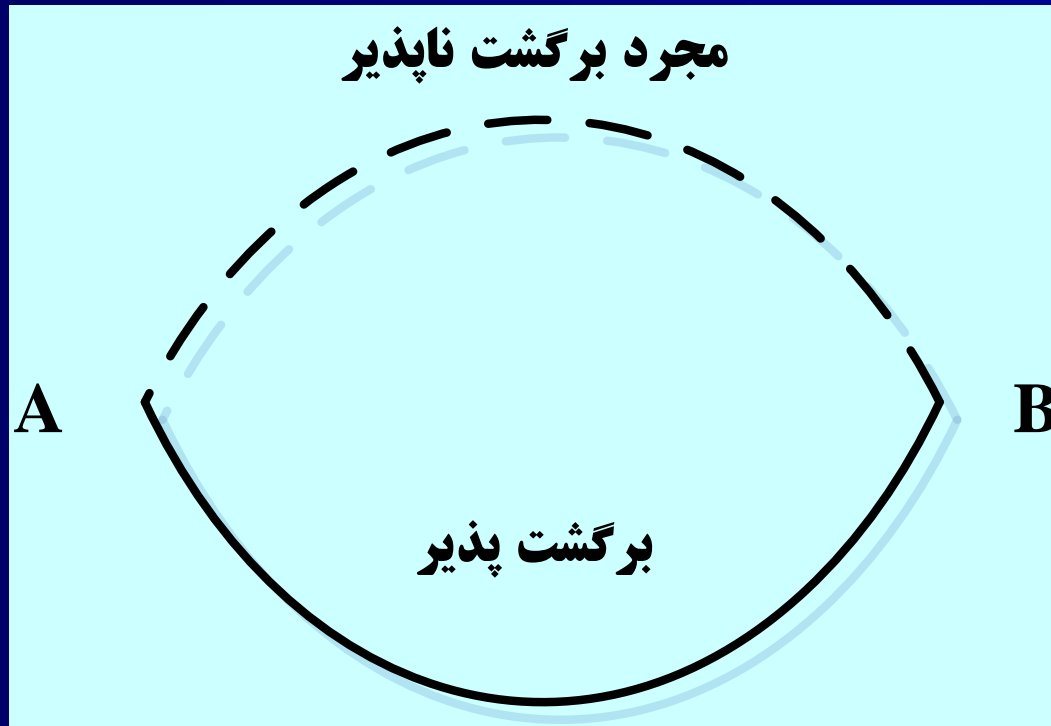
$$\Delta S = 0 \quad \text{جه} \quad Q_{rev} = 0$$

بود زیرا

در سیستم برگشت ناپذیر منفرد یا ایزوله مقدار گرما صفر ولی آنروپی افزایش می یابد .

اثبات این اصل با نامساوی کلوزیوس امکان پذیر است.

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$



با توجه به شکل:

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

در یک سیستم مجرد تنها مرحله انجام ناپذیر آنست که آنتروپی منفی باشد.

آنتروپی جهان رو به افزایش است .

طبق اصل دوم ترمودینامیک :

$$dS_{\text{جهان}} = \frac{\partial Q_{rev}}{T}$$

در مورد تابع فوق می توان گفت :

در یک مرحله برگشت پذیر ، آنتروپی جهان آفرینش ثابت است.

در یک مرحله برگشت ناپذیر ، آنتروپی جهان افزایش می یابد.

آنتروپی جهان هرگز کم نمی شود.

$$\Delta S < \frac{Q_{rev}}{T}$$

انجام نشدن خودبخودی مرحله ای که در آن دما ثابت و باشد .

تغییرات آنترופی کل یعنی ΔS_{sum} ابر است با مجموع جبری آنترופی سیستم، یعنی ΔS_{system} و محیط یا $\Delta S_{inviroment}$

$$\Delta S_{sum} = \Delta S_{system} + \Delta S_{inviroment} \geq 0$$

مقدار کاهش آنترופی یک سیستم باز که با یک افزایش جبران شده است حداقل برابر است با تغییر آنترופی محیط.

آنتروپی سیکل کارنو:

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0$$

تابع آنتروپی را می توان به عنوان معیاری جهت سنجش احتمال انواع توزیع آنها در یک سیستم به کار برد. یعنی هر چه احتمال (ρ) بیشتر باشد آنگاه آنتروپی نیز بیشتر است.

$$S = k \ln \rho$$

$$k = 1.3804 \times 10^{-16}$$

$$k = \frac{R}{N_0}$$

K = ضریب ثابت بولتزمن

ρ = احتمال توزیع

S = آنترپی سیستم

رابطه بولتزمن ، مقدار افزایش آنترپی یا جامد $A - B$ می کند.
 ΔS_m برای تشکیل محلول

نوع واکنش $nA + (N - n)B \rightarrow [n_A, (N - n)B]$ محلول

یعنی اگر n اتم از جسم A و $(N-n)$ اتم از جسم B تشکیل یک محلول جامد بدهند، محلول حاصل دارای n اتم و $(N-n)$ اتم از B خواهد بود.

آنتروپی ماکزیمم برای دو اتم در حال ترکیب :

$$\Delta S_m = S_{A-B} - S_A - S_B$$

در صورتی که محلول خالص باشد:

$$\Delta S_m = k \ln P_{A-B}$$

در بعد میکروسکپیک (در حالتی که حرف از مولکول در میان باشد)

$$\Delta S_m = k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)]$$

آنتروپی محلول های جامد

$$\Delta S_m = -R [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)]$$

در گازهای کامل تغییرات انرژی درونی در یک تحول ایزو ترم
صفر است. (قانون ژول)

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0$$

در نتیجه:

$$Q_{rev} = -W_{rev} = -Pdv$$

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

روش محاسبه کار برگشت پذیر انجام شده در اثر انبساط ایزو ترم
یک مول گاز کامل :

$$W_{rev} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

روش محاسبه تغییرات آنتروپی مربوط به انبساط ایزو ترم یک مول
گاز کامل :

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

واحد آنتروپی:

$$U.e = 1 \text{ Cal/mol} \cdot \text{K}^\circ$$

یا

$$j/\text{mol} \cdot \text{K}$$

اگر انبساط ایزو ترم مربوط به n مول از گاز کامل باشد کار انجام شده و همچنین گرمای مبادله شده n برابر است با :

$$Q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

بنابر این تغییرات آنتروپی نیز n برابر خواهد شد. یعنی :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

آنتروپی به عنوان تابعی از دو متغیر دما و حجم

اگر آنتروپی را تابعی از دو متغیر دما و حجم بدانیم دیفرانسیل کامل آن بر حسب این دو متغیر به صورت زیر نوشته می شود:

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

با توجه به اصل اول ترمودینامیک:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = TdS - PdV$$

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

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

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dS = \frac{dT}{T} C_V + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

اگر فرایند در حجم ثابت انجام گیرد آنگاه رابطه فوق برابر صفر می شود .

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \overline{\frac{C_V}{T}} dT$$

$$\frac{x}{x} = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]$$

مقدار آنتروپی :

گاز غیر ایده آل (گاز حقیقی)

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{a}{x} dV$$

گاز ایده آل :

$$\Delta S = \bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

تغییر آنتروپی در یک مرحله برگشت ناپذیر

چون آنتروپی تابع حالت است ، لذا مقدار ΔS بین دو حالت ابتدایی و انتهایی در یک مرحله برگشت پذیر و برگشت ناپذیر یکی است .

برای محاسبه تغییرات آنترופی در مرحله برگشت ناپذیر باید مرحله برگشت پذیر را محاسبه کرد. یعنی

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

انجام واکنش خودبخودی در یک سیستم منزوی باعث افزایش آنترופی می شود .

تغییرات آنتروپی مربوط به تغییر حالت جسم خالص

انواع تغییر حالت جسم خالص:

۱. تغییر آلتروپی : تبدیل یک جسم جامد در دمای مشخصی از یک حالت متبلور با ساختمان بلوری مشخص به یک حالت متبلور دیگر مثلاً؛ تبدیل گوگرد اورتورمبیک به گوگرد منوکلینیک.

۲. تصعید یک جسم : این تغییر حالت ها مستلزم تبادل گرما است و چون گرما در دمای ثابت مبادله می شود داریم :

$$\Delta S_{\text{نوب}} = \frac{\Delta H_{\text{نوب}}}{T_{\text{نوب}}}$$

تغییرات آنتالپی جسم خالص در اثر تغییر دما - اندازه گیری گرما سنجی

گرم کردن جسم خالصی که دارای حالت کریستالی و در دمای صفر مطلق است باعث افزایش دمای جسم و نهایتاً با افزایش آنتروپی همراه است. و تا نقطه ذوب ادامه دارد.

تغییر حالت در نقطه ذوب مربوط به تغییر حالت جامد به مایع است.

با گرم شدن جسم در حالت مایع آنتروپی آن تا رسیدن به نقطه جوش افزایش می یابد.

در نقطه جوش آنتروپی مربوط به تغییر حالت مایع به بخار است تا رسیدن به دمای T و تغییر آنتروپی مربوط به حالت بخار.

$$\Delta S = S^{\circ}_T - S^{\circ}_0 = \int_0^{T_{\text{نوب}}} \frac{C_P^{\circ}(\text{جامد})}{T} dT + \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{نوب ذوب}}}{T_{\text{ذوب}}} +$$

$$\int_{T_{\text{نوب}}}^{T_{\text{جوش}}} \frac{C_P^{\circ}(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{تبخیر}}}{T_{\text{تبخیر}}} + \int_{T_{\text{جوش}}}^T \frac{C_P^{\circ}(\text{بخار})}{T} dT$$

به خاطر داشته باشید که:

$$dH = TdS + VdP$$

توجه : انبساط آدیاباتیك گازها باعث کاهش دما می شود.

نظریه ژيوك در رابطه با کاهش دما: غیر مغناطیس کردن آدیاباتیك اجسام جهت کاهش دما

نکته ۱ : طبق اصل سوم ترمودینامیک و به علت عدم دسترسی به صفر مطلق اندازه گیری در این دما امکان پذیر نیست.

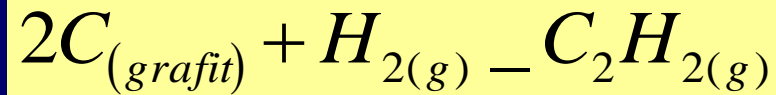
نکته ۲ : در صفر مطلق آنروپی به سمت صفر میل می کند .

اصل سوم ترمودینامیک

آنتروپی هر جسم خالص ساده یا مرکب به شکل بلور کامل در صفر مطلق صفر است.

نتیجه : از آنجا که تمام مولکولها در شبکه های بلوری و محل برخورد خط الراس ها در یک کریستال در تعادل کامل هستند و هیچ گونه تغییر و جابه جایی ندارند ، می توان گفت در صفر مطلق نظم کامل برقرار است .

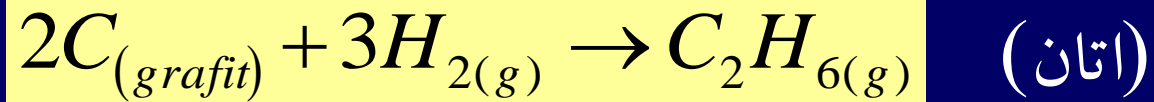
مثال : محاسبه تغییر آنتروپی در تشکیل استیلن و اتان در شرایط استاندارد .



استیلن

$$\Delta S^{\circ}_{f(298K)}(C_2H_2) = S^{\circ}_{298K}(C_2H_2) - 2S^{\circ}_{298K}(C) - S^{\circ}_{298K}(H_2)$$

$$\Delta S^{\circ}_f = 49.99 - (1.2 + 31.21) = 17.43 \text{ Cal/mol.k.}$$



$$\Delta S^{\circ}_{f298K}(C_2H_6) = S^{\circ}_{298K}(C_2H_6) - 2S^{\circ}_{298K}(C) - 3S^{\circ}_{298K}(H_2)$$

$$\Delta S^{\circ}_f = 54.8 - (1.2 + 93.63) = -40.03 \text{ Cal/mol.K}$$

معادلات اساسی در ترمودینامیک و کار- انرژی گیبس، انرژی هلمولتز و تعادل

هدف: معرفی کار برگشت پذیر و ماکزیمم
کار مفید؛ معادلات ماکسول؛ اثر متغیرهای
ترمودینامیک روی کمیت های ترمودینامیکی؛
فوغاسیته و ضریب فوغاسیته

اهداف رفتاری:

- محاسبه ماکزیمم کار مفید
- معادلات اساسی و معادلات ماکسول
- اثر دما روی آنتالپی فرایند
- اثر فشار روی آنتالپی فرایند
- تغییر انرژی آزاد
- تعریف پتانسیل شیمیایی
- مفهوم فیزیکی تغییرات انرژی آزاد
- فوگاسیته و کاربرد آن در گازهای حقیقی
- ضریب فوگاسیته و محاسبه آن

کار- انرژی گیبس، انرژی هلمولتز و تعادل

کار برگشت پذیر کار ماکزیمم است

کار حاصل از یک عمل برگشت پذیر همیشه بزرگتر از کار بدست آمده از یک عمل برگشت ناپذیر است.

ماکزیمم کار مفید

$$W = W + W_{\text{انبساط}}$$

در تبدیل انرژی مقداری کار مفید علاوه بر کار انبساط حاصل می شود.

ظاهر شدن کار مفید به صورت های مختلف از جمله کار الکتریکی یا هر نوع کار دیگری حتی عمل انبساط یا تراکم در سیستم دیگری

$$W_{\text{انبساط}} = 0$$

واکنشی که در حجم ثابت انجام شود:

ماکزیمم کار مفید در S و V ثابت ، انرژی

اگر شرایط مرزی سیستم شامل S و V ثابت باشد:

$$dW = du$$

در حجم و آنترופی ثابت ماکزیمم کار مفید در یک سیستم برابر
تغیرات انرژی درونی سیستم

بر حسب قرارداد کار داده به سیستم با علامت منفی است و مفهوم آن این است که اگر سیستمی در حجم ثابت کار انجام دهد انرژی درونی سیستم کاهش می یابد.

$$dW = -dU \quad (\text{داده شده توسط سیستم})$$

ماکزیمم کار مفید در S و p ثابت ، آنتالپی

ماکزیمم کار مفید در تحولی که در فشار و آنتروپی ثابت انجام شود برابر است با کاهش آنتالپی سیستم.

ماکزیمم کار مفید در T و V ثابت ، انرژی هلمولتز

ماکزیمم کار مفید در سیستمی که حجم و دمایش ثابت باشد برابر است با کاهش انرژی هلمولتز در آن سیستم.

ماکزیمم کار مفید در T و P ثابت

$$dW = (dU - TdS + pdV) = d(U + PV - TS) = dG$$

تابع (U+PV-TS) به نام های تابع گیبس یا پتانسیل گیبس ، یا انرژی آزاد گیبس ، یا انرژی گیبس و بالاخره به نام آنتالپی آزاد نامیده می شود علامت آن G است.

$$G=U+PV-TS$$

$$G=H-TS=A+PV$$

آنتالپی آزاد در یک تحول انجام شده در دما و فشار ثابت برابر با ماکزیمم کار مفید حاصل از آن سیستم.

آنتالپی آزاد (G) و انرژی آزاد هلمولتز (A) هر دو تابع حالت هستند .

تفاضل آنها یعنی PV نیز تابع حالت است.

نامساوی کلوزیوس

$$TdS \geq dQ$$

و یا

$$dQ - TdS \leq 0$$

معادلات اساسی

انرژی درونی	U
آنتالپی	H
انرژی آزاد	A
آنتالپی آزاد	G
آنترپی	S

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

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

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

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

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

کاهش دادن مشتقات

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow C_P = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_P \Rightarrow C_P \cdot dT = T \cdot dS \Rightarrow dS = C_P \cdot \frac{dT}{T}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_V \cdot dT = T \cdot dS \Rightarrow dS = C_V \cdot \frac{dT}{T}$$

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

ضریب انبساط هم فشار

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

ضریب تراکم پذیری هم دما

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \frac{\alpha}{x}$$

عبارت فوق در گاز های ایده آل برابر صفر زیرا انرژی درونی گاز در دمای ثابت تابع تغییرات حجم و فشار نیست.

ولی برای گاز های حقیقی و همچنین مایعات و جامدات مقدار آن صفر نیست.

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$C_P - C_V = 0$$

اگر دما به سمت صفر میل کند

$$C_P = C_V$$

بنابراین در صفر مطلق

در گازهای کامل که انرژی درونی را مستقل از تغییرات حجم و فشار فرض می‌کنیم

$$C_P - C_V = R$$

بستگی آنتالپی آزاد با نسبت ترکیب شیمیایی - پتانسیل شیمیایی

در جسم خالص آنتالپی آزاد به دو متغیر P و T بستگی دارد

در یک سیستم چند جزئی آنتالپی آزاد علاوه بر فشار و دما به نسبت ترکیب شیمیایی اجسام شرکت کننده در واکنش نیز بستگی دارد

گیس؛ $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}$ را به نام پتانسیل شیمیایی نامیده و آن را با

علامت μ نشان داده است

پتانسیل شیمیایی در حقیقت آنتالپی آزاد مولی جزئی نامیده می شود

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Set یا TdS برابر انرژی گرمائی

VdP یا PdV بیانگر کار یا انرژی مکانیکی

از نوع انرژی شیمیایی μdn یا $nd\mu$

انرژی شیمیایی: کار حاصل از یک واکنش شیمیایی، شبیه کار الکتریکی که از یک واکنش شیمیایی انجام شده در یک باطری حاصل می شود.

آنتالپی آزاد: یک کمیت مقداری که با افزایش تعداد مول های سیستم مقدار آن به همان نسبت افزایش می یابد.

برای جسم خالص نیز پتانسیل شیمیایی به کار می رود. زیرا در دما و فشار ثابت تغییرات آنتالپی آزاد سیستمی که شامل جسم خالص باشد به تعداد مول های سیستم بستگی دارد.

پتانسیل شیمیایی یک کمیت مولی جزئی که بستگی به جز مولی هر یک از اجزا در مخلوط یکنواخت مورد نظر دارد.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j}$$

تبادل میان فازها

شرط تبادل بین دو فاز

$$\mu_i^a = \mu_i^b$$

تبادل در واکنش گرافیت – الماس

گرافیت پایدار تر است

اثر دما در آنتالپی آزاد

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

اثر فشار بر آنتالپی آزاد

$$\Delta G = \int dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

اگر فشار اولیه برابر یک اتمسفر باشد مقدار تغییرات آنتالپی آزاد

$$\Delta G = G_T^P - G_T^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

ΔG°_T آنتالپی آزاد استاندارد در دمای T می باشد لذا :

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \ln P$$

اگر n مولکول گاز ایده آل را در نظر بگیریم

$$\Delta G = nG_T^P - G_T^\circ = nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

آنتالپی آزاد و بررسی واکنش های شیمیایی

در واکنشهای برگشت پذیر پتانسیل شیمیایی دو طرف واکنش با هم برابراند در نتیجه واکنش پذیر می باشد. ΔG

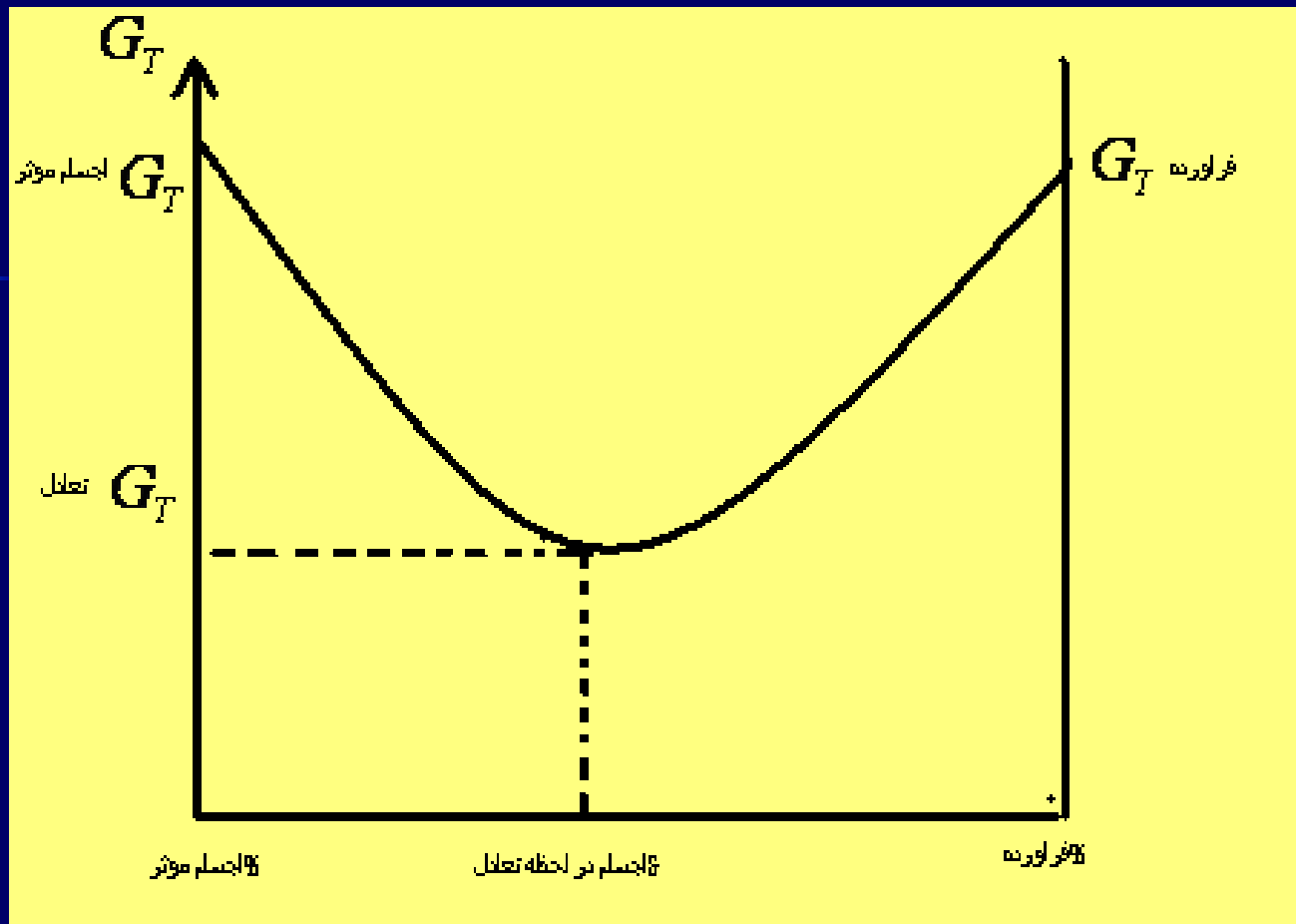
اگر تحولی خود به خود انجام شود تغییرات آنتالپی آزاد تحولی منفی است

$$\Delta G < 0$$

اگر تحولی به طور خود به خودی انجام نشود مفهوم آن این است

$$\Delta G > 0$$

که



منحنی تغییرات آنتالپی آزاد یک واکنش شیمیایی

حالت اول

در این حالت واکنش هایی مورد نظر است که با افزایش آنتروپی همراهند. و ضمناً واکنش گرمازا می باشد و خود به خودی انجام میشود مثل آب اکسیژنه که به طور خود به خودی تفکیک حاصل می کند

نمونه دیگری از ای واکنشها احتراق هیدرو کربن ها که ایجاد CO_2 ب می کند.

حالت دوم

واکنش هایی که گرماگیر هستند و با کاهش آنتروپی همراهند

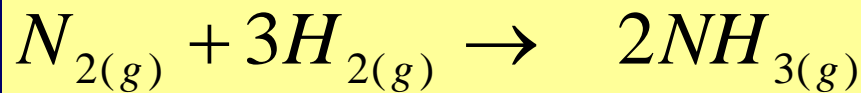
در این واکنش ها $\Delta G > 0$ و واکنش غیر خود به خودی است

حالت سوم

واکنش هایی که گرمازا هستند ولی با کاهش آنتروپی همراه می باشد.

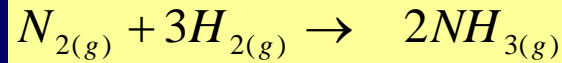
در این نوع واکنش ها دما نقش اساسی را در جهت دادن واکنش به سمت راست یا چپ ایفا می کند.

ΔG مثبت و واکنش اگر دما از دمای تعادل فراتر رود مقدار
 غیر خود به خودی می شود و بر عکس اگر دما از دمای تعادل
 کوچکتر باشد جز $-T\Delta S$ مثبت از منفی کوچکتر می
 شود و ΔG منفی و واکنش خود به خودی انجام می شود.



$$\Delta S = -47/4 \text{ cal/k} \quad \Delta H = -22/1 \text{ kcal}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H - T\Delta S = -8 \text{ Kcal}$$



$$\Delta S = -47/4 \text{ cal/k} \quad \Delta H = -22/1 \text{ kcal}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H - T\Delta S = -8 \text{ Kcal}$$

محاسبه نشان می دهد که این واکنش در ۲۹۸ K خود به خودی است ولی در دمای تعادل که $\Delta H = T\Delta S$ واکنش تعادلی و $\Delta G = 0$ از اینجا دمای تعادل :

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-22100}{-47/4} = 466/2 \text{ K} = 193^{\circ} \text{ C}$$

این واکنش در 193°C عادلی می شود و اگر دما از این درجه افزایش یابد واکنش در فشار ثابت اتمسفر غیر خود به خودی می شود ولی در دمای کمتر از 193k خود به خودی است

حالت چهارم

در این حالت در واکنش هایی بحث می شود که گرماگیر هستند ولی با افزایش آنتروپی همراه می باشند.

محاسبه تغییر آنتالپی آزاد در یک واکنش شیمیایی - آنتالپی آزاد استاندارد

آنتالپی آزاد تابع حالت است لذا تغییرات آنتالپی آزاد در یک واکنش برابر است با اختلاف آنتالپی آزاد اجسام حاصل از واکنش و اجسام موثر بر هم.

آنتالپی آزاد مربوط به یک واکنش شیمیایی بستگی به حالت فیزیکی اجسام دما و فشار دارد.

آنتالپی آزاد استاندارد تشکیل

1. با استفاده از فرمول $\Delta G^\circ = -RT \ln k$ اندازه گیری ثابت تعادل

2- روش محاسبه به کمک فرمول $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

در این فرمول ΔH° کمک اندازه گیری کالریمتری بدست می آید.

ΔS° از اصل سوم ترمودینامیک و کاربرد آن حاصل می شود

لذا محاسبه ΔG° در هر دمایی امکان پذیر است .

۳- اندازه گیری ΔG° واکنش های گازی است که از طریق مکانیک آماری انجام می شود.

تغیرات آنتالپی استاندارد در یک واکنش

$$\Delta G^\circ = \sum_{i=1}^N \gamma_i \Delta G_f^\circ$$

$$\Delta G_F^\circ = \Delta G_f^* - \left[RT \ln\left(\frac{P^1}{P^0}\right) \right] \partial$$

① عبارت است از افزایش دقیق مولکول های گاز در واکنش
تشکیل اجسام مرکب از عناصر اولیه

مفهوم فیزیکی تغییرات آنتالپی آزاد

انرژی مبادله شده بین سیستم و محیط خارج در بعضی از واکنش
های در حال انجام ممکن است علاوه بر انرژی مکانیکی از نوع
دیگر نیز باشد

در یک پیل الکتریکی سیستم با محیط خارج انرژی الکتریکی مبادله می کند اگر چنین واکنشی در دما و فشار ثابت انجام پذیرد کار مبادله شده ی علاوه بر انرژی مکانیکی یا $W = -P\Delta V$ که در اثر تغییر حجم سیستم حاصل می شود مقداری کار الکتریکی نیز در بر دارد

$$W_{rev} = -P\Delta V + W'_{rev}$$

کار الکتریکی:

$$W_{elec} = nF \cdot \Delta E$$

اختلاف پتانسیلی است که بین دو قطب پیل برقرار می شود طبق قواعد ترمودینامیکی چون یک پیل جریان الکتریکی ایجاد می کند و به محیط خارج کار می دهد پس باید W'_{rec} شد

$$W_{elec} = -nF \cdot \Delta E$$

فوگاسیته

$$\bar{G} - \bar{G}^{\circ} = RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

$$\mu - \mu^{\circ} = RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

تابع فوگاسیته که توسط لوئیس پیشنهاد شد :

$$G = G^{\circ} + RT \ln\left(\frac{f}{P^{\circ}}\right)$$

f فوگاسیته گاز نام دارد

فوغاسیته دارای واحد فشار می باشد و باید آن را فشار تصحیح شده نامید

اگر فشار کاهش یابد و به سمت صفر میل کند گاز حقیقی به سمت گاز ایده آل میل می کند و در این حالت فوغاسیته به فشار گاز نزدیک می شود

کاربرد فوغاسیته اندازه گیری آنتالپی آزاد را در گازهای حقیقی آسان میکند

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^\circ}\right)$$

فوغاسیته یک ضریب ایده آل فشار است.

محاسبه فوگاسیته در گازهای حقیقی

$$r = \left(\frac{RT}{P} - \bar{V} \right)$$

۲ معیاری است که حالت غیر ایده آلی گاز را نشان می دهد و عبارت است از اختلاف بین حجم مولی از ایده آل و حجم مولی یک گاز حقیقی

فوغاسیته گاز ایده آل

$$\ln f - \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P r dP$$

چون در گاز واندوالس

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

فوغاسیته گاز واندوالس

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

ضریب فوگاسیته

با توجه به این که فوگاسیته فشار ایده آل نامیده می شود.
ضریب فوگاسیته:

$$f = \gamma P$$

فصل ششم

تعادلات شیمیائی و قانون جابجاشدن تعادل

هدف: معرفی مفهوم تعادل شیمیائی؛ ثابت
تعادل و کاربردهای آن

اهداف رفتاری:

- مفهوم تعادل و ثابت تعادل
- محاسبه ثابت تعادل یک فرایند شیمیائی
- تعادلات در فرایندهای گازی
- قانون اثر جرم
- اثر دما روی تعادلات
- اثر فشار روی تعادلات
- اثر تغییر غلظت روی تعادلات
- تعادل در واکنشهای غیر همگن

محاسبه ثابت تعادل در یک واکنش تعادلی

$$\Delta G = 0$$

بنابراین

در حالت تعادل آنتالپی آزاد سیستم در مینیمم و هیچ گونه پیشرفتی در واکنش حاصل نمی شود.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{P,T} = 0$$

برای بدست آوردن شرط تعادل

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

نسبت فوگاسیته جسم را به حالت استاندارد فوگاسیته به نام فعالیت شیمیایی می نامند یعنی

$$\frac{f_i}{f_i^\circ} = a_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

μ° عبارت است از پتانسیل شیمیایی جسم در فعالیت واحد و تابع دما و فشار

k ثابت تعادل ترمودینامیکی نام دارد

$$k = \frac{a^c C^{\circ a^b} D}{a^a A^{\circ a^b} B}$$

رابطه فوق نشان میدهد در دما و فشار مشخص ثابت تعادل مقداری است ثابت و فقط به خصوصیات ترمودینامیکی اجسام بستگی دارد و مستقل از شرایط سینتیکی و مکانیسم عمل است.

چون در شرایط استاندارد ، پتانسیل شیمیایی اجسام موثر بر هم و فراورده ها با انتالپی آزاد مولی آنها برابر است لذا

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

بررسی تعادل در سیستم گاز های کامل

در چنین مخلوطی مانند گاز های ایده ال نیروهای بین مولکولی را صفر فرض می کنیم و هر یک گاز ها را مستقل از دیگری فرض می کنیم.

$$\mu^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ}$$

قانون اثر جرم

$$K_{p(T)} = e^{\frac{-\Delta G^\circ_T}{RT}}$$

مقدار K_p بستگی به تغییرات آنتالپی آزاد استاندارد سیستم دارد.

$[i]$ غلظت جسم i عبارت است از تعداد مول های جسم i در واحد حجم سیستم یا به عبارت دیگر غلظت یک جسم برابر است با خارج قسمت تعداد مول های آن جسم بر حجم کل سیستم و واحد آن بر حسب مول بر لیتر می شود

$$[i] = \frac{n_i}{V}$$

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

$$K_{X(p,T)} = K_{P^\circ} P^{-\Delta n}$$

$$K_{X(P,T)} = K_{C^\circ} V^{\Delta n}$$

اثر دما بر ثابت تعادل

معادله وانت هوف

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}$$

معادله گیبس هلمولتز

$$\left[\frac{\Delta G/T}{\partial(1/T)} \right]_P = \Delta H$$

اگر دو دمای T_1 و T_2 به هم نزدیک باشند به طریقی که در این

ΔH°

مستقل فرض کردو یا ΔH°_T

محدوده دما بتوان

مستقل از دما فرض شود داریم:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

با توجه به این معادله اگر تغییرات $\ln k$ را بر حسب $1/T$ رسم کنیم یک منحنی خط حاصل می شود که در آن

$$\Delta H^\circ \text{ و } \Delta S^\circ$$

واکنش ثابت هستند و به کمک منحنی ثابت می توان آنها را اندازه گیری کرد.

اگر ΔH° مستقل از دما نباشد و یا به عبارت دیگر $\Delta C_p^\circ \neq 0$ در این صورت معادله گیبس هلمولتز به صورت زیر انتگرال گیری و مقدار محاسبه می شود

G_T

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

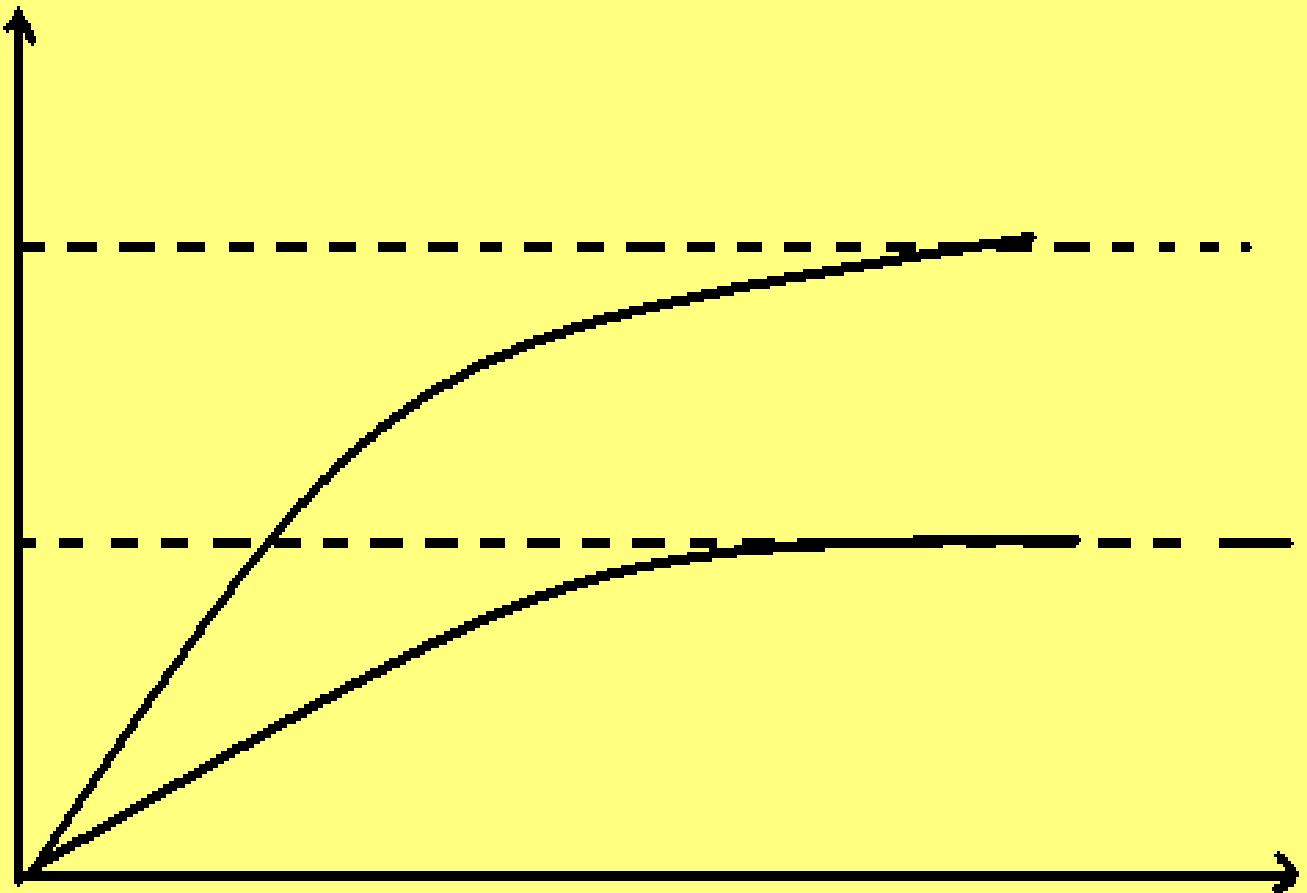
بنابراین:

$$\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = -\Delta H^\circ \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \frac{\Delta G}{T} = -\int_{T_1}^T \frac{\Delta H}{T^2}$$

اجسام حاصل

حد تعادل در دمای T_2

حد تعادل در دمای T_1



معادله تعادله شدن یک واکنش گرماگیر در دو دمای T_1 و T_2 ($T_2 > T_1$)

زمان

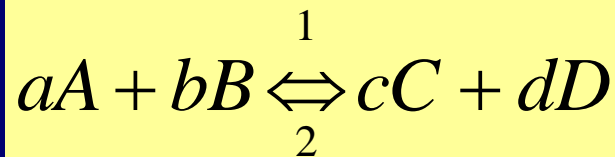
اثر فشار بر ثابت تعادل

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta n}{P}$$

اگر $\Delta n > 0$ باشد لذا افزایش فشار در سیستم واکنش را در جهتی هدایت می کند که حاصلش کاهش تعداد مول های سیستم است و باعث تعدیل افزایش فشار اعمال شده می شود.

اگر $\Delta n < 0$ باشد پس $\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}$ دی است مثبت و تابعی K_x با افزایش فشار افزایش می یابد.

اثر تغییر نسبت ترکیب در جابجایی تعادل



$$K_x = \frac{\left(\frac{n_C}{N}\right)^c \left(\frac{n_D}{N}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{N}\right)^a \left(\frac{n_B}{N}\right)^b} = \frac{X^{\circ C^c} X^{\circ D^d}}{X^{\circ A^a} X^{\circ B^b}} \times N^{-\Delta n}$$

$$\Delta n > 0$$

اگر باشد و مقدار یکی از اجسام طرف اول واکنش یعنی n_B یا n_A را در سیستم افزایش دهد مقدار n_A یا n_B افزایش می یابد و کسر کوچک شود و چون افزایش جسم

$$\frac{n^c_C \cdot n^d_D}{n^a_A \cdot n^b_B}$$

اضافی سبب افزایش کل مولاریته سیستم می شود بنابراین N بزرگ می شود و کوچک می شود و سبب کوچک شدن N می شود

$$K_X$$

$$N^{-\Delta n}$$

اگر $\Delta n > 0$ باشد و مقدار یکی از اجسام C یا D اضافه شود در این حالت دو تغییر متضاد در رابطه حاصل می شود زیرا افزایش C یا D کسر $\frac{n^c \cdot n^d}{n^a \cdot n^b}$ بزرگ می کند و سبب افزایش K_x شود ولی

در مقابل افزایش این مواد سبب افزایش کل مولاریته سیستم می شود و در نتیجه $N^{-\Delta n}$ کوچک می شود و سبب کاهش K_x می شود.

اگر $\Delta n < 0$ و به یکی از اجسام A یا B در سیستم اضافه شود $N^{-\Delta n}$ بزرگ می شود و کسر K_x

$$\frac{n^c_C \cdot n^d_D}{n^a_A \cdot n^b_B}$$

کوچک می شود در این حالت نیز اصل لوشاتولیه قادر به توجیه جابه جایی نیست.

$$\Delta n < 0$$

اگر $N^{-\Delta n}$ و به یک از اجسام C یا D در سیستم اضافه شود در این حالت K_x بزرگ می شود لذا برای ثابت ماندن باید را کاهش داد یعنی واکنش طبق اصل لوشاتلیه در جهت ۲ عمل می کند که حاصلش از بین رفتن جسم اضافه شده به سیستم است.

تغییر جز مولی در دما و حجم ثابت

$$K_C = \frac{n^c C^\circ n^d D}{n^a A^\circ n^b B} V^{-\Delta n} = K_{n^\circ} V^{-\Delta n}$$

اگر به یکی از اجسام در واکنش اضافه شود سیستم به طریقی عمل می کند که ثابت K_n بماند. یعنی در جهت از بین رفتن جسم اضافه شده. بالاخره اگر در شرایطی که حجم ثابت است به سیستم یک جسم بی اثر اضافه شود چون هیچ یک از اجزای کسر K_C نمی کند بنابراین افزایش آن جسم تاثیری در تعادل نمی کند.

تعادل در واکنش های شیمیایی ناهمگن

تعادل شیمیایی در چنین واکنش هایی موقعی حاصل می شود که تمام اجسام شرکت کننده واکنش در فاز مورد نظر وجود داشته باشند.

در چنین واکنش هایی به مقدار ماده فاز مایع و یا جامد بستگی ندارد

اما در چنین تعادل هایی برعکس سیستم های تک فاز ممکن است یا از بین رفتن با مصرف شدن فاز جامد تعادل به یک واکنش کامل تبدیل شود.

پایان

موفق باشید