

۱۱ - با استفاده از معادله فشار بخار نقره مذاب، مطلوب است اولاً محاسبه گرمای نهان تبخیر نقره در دمای جوش نرزال (2147°K) و ثانیاً محاسبه اختلاف ظرفیت حرارتی نقره مذاب و بخار نقره

$$\ln p_{(s \rightarrow g)} = - \frac{33200}{T} - 0.185 \ln T + 21.46 \quad (1)$$

$$\ln p_{(L \rightarrow g)} = - \frac{33200}{T} - 0.185 \ln T + 20.31 \quad (2)$$

حل : همانطور که گفته شد ابتدا داده های مساله را خلاصه نویسی می کنیم. در صورت سوال گفته شده معادله فشار بخار نقره مذاب پس چون حالت تعادل گاز - مایع مورد بررسی است از معادله دوم باید استفاده شود از طرفی گفته شده که در تعادل فاز گاز - کندانس غرم غرم معادله بصورت $\ln p = \frac{A}{T} + B \ln T + C$ می باشد که A، B و C ثوابت هستند با مشتق گیری از این رابطه نسبت به دما می توان گرمای نهان را محاسبه نمود. در صورت مساله گفته شده گرمای نهان تبخیر یعنی $\Delta H_{(L \rightarrow v)}$ یا $\Delta H_{(L \rightarrow g)}$ پس با مشتق گیری می توان

$$\ln p_{(L \rightarrow v)} = - \frac{33200}{T} - 0.185 \ln T + 20.31 \quad \text{به مقدار } \Delta H \text{ دست پیدا کرد داریم :}$$

$$\Delta H_{L \rightarrow v} = ? \quad T = 2147^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta C_p_{(L \rightarrow v)} = ?$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{eq} = \frac{33200}{T^2} - \frac{0.185}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{eq} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{از طرفی می دانیم که}$$

$$\frac{\Delta H_{(L \rightarrow v)}}{RT^2} = \frac{33200}{T^2} - \frac{0.185}{T}$$

طرفین مساوی را در RT^2 ضرب می کنیم

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = RT^2 \left(\frac{33200}{T^2} - \frac{0.185}{T} \right)$$

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = 33200 R - 0.185 RT$$

با جایگذاری دمای 2147°K و $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ مقدار ΔH به دست می آید.

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = (33200 \times 8.314) - (0.185 \times 8.314 \times 2147) = 260852.12 \text{ J}$$

$$\Delta H = 260.8 \text{ KJ}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p = C_{p(v)} - C_{p(L)} \quad \text{از طرفی می دانیم } dH = C_p dT \text{ پس داریم}$$

$$\Delta H = 33200 R - 0.185 RT \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = -0.185 R = -0.185 \times 8.314 = -1.54 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta C_p = -1.54 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

۱۲ - فشار، بخار، روی به دو صورت زیر داده شده است مشخص کنید که کدام معادله مربوط به روی جامد است؟

$$\ln p = - \frac{15780}{T} - 0.755 \ln T + 19.25 \quad \text{I}$$

$$\ln p = - \frac{15250}{T} - 1.255 \ln T + 21.79 \quad \text{II}$$

حل: می دانیم که تغییر انتالپی تبدیل فاز جامد به گاز بیشتر از تغییر انتالپی تبدیل فاز مایع به گاز می باشد پس چنانچه مقدار رابطه ΔH در معادله راست به دست بیاریم و یک دمای خاص را در دو معادله قرار می دهیم هر کدام که ΔH بیشتری داشت جواب مسئله ماست باشد.

$$\Delta H_{S \rightarrow L} + \Delta H_{L \rightarrow V} = \Delta H_{S \rightarrow V} \quad \text{به طور کلی داریم}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{S \rightarrow V} > \Delta H_{L \rightarrow V}$$

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{I} \quad \frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{15780}{T^2} - \frac{0.755}{T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\text{II} \quad \partial \ln p \Rightarrow \boxed{\Delta H_I = R \times 15780 - 0.755 RT}$$

$$\text{II} \quad \frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{15250}{T^2} - \frac{1.255}{T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{II} = R \times 15250 - 1.255 RT}$$

مقدار دمای 25°C را در دو معادله قرار می دهیم داریم

$$T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_I = 8.314 \times 15780 - 0.755 \times 8.314 \times 298 =$$

$$\Delta H_{II} = 8.314 \times 15250 - 1.255 \times 8.314 \times 298 =$$

$$\Rightarrow \Delta H_I > \Delta H_{II}$$

پس رابطه جواب مسئله ماست باشد.

تابع	مشتق	تابع	انگیز
$\frac{1}{T}$	$-\frac{1}{T^2}$	$\frac{1}{T^2}$	$-\frac{1}{T}$
$\ln T$	$\frac{1}{T}$	$\frac{1}{T}$	$\ln T$
T^a	aT^{a-1}	T^a	$\frac{T^{a+1}}{a+1}$

یا دایره انگیز مشتق مورد
انتظار در این فصل

۱۳- دانسته سرب جامد و مایع در دمای ذوب نرمال آن (۳۲۷ درجه سانتی گراد) به ترتیب ۱۰٫۹۴ و ۱۰٫۶۵ گرم بر سانتی متر مکعب است، مطلوبست محاسبه فشاری که باید بر سرب اعمال کرد تا دمای ذوب آن ۲ درجه سانتی گراد افزایش یابد. جرم اتنی سرب ۲۰۷ است. گرمای نهان ذوب آن نیز $4100 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ می باشد.

حل: خلاصه نویسی داده های مسئله $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ $[P_2 = ?]$ $T = 327^\circ\text{C} + 273 = 600^\circ\text{K}$ ذوب نرمال

$$\rho_s = 10.94 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \quad \rho_L = 10.65 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \quad M_{\text{pb}} = 207 \text{ gr} \quad \Delta H_m = 4100 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

چون تعادل در فاز گذارش را داریم پس داریم $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ فشار اولیه در این مسئله یک اتمسفر می باشد زیرا همانطور که می دانیم در دمای ذوب نرمال فشار یک اتمسفر می باشد. پس با توجه به فرمول فقط باید ΔV را حساب کنیم.

$$\Delta V = V_L - V_S = \frac{M}{\rho_L} - \frac{M}{\rho_S} = \frac{207}{10.65} - \frac{207}{10.94} = 19.44 - 18.92 = 0.52 \text{ cm}^3 \times 10^{-3} = \text{m}^3$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \frac{P_2 - 1}{20} = \frac{4100 \times \left(\frac{0.00052}{18.92}\right)}{600 \times 0.52 \times 10^{-3}} \quad \leftarrow \begin{matrix} \text{تبدیل} \\ \text{واحد} \end{matrix}$$

که دمای اولیه را از آن می شود

$$\Rightarrow \boxed{P_2 = 2922 \text{ atm}}$$

۱۴- فشار بخار دی اکسید کربن جامد در زیر نقطه سه گانه (۵۶٫۲ - درجه سانتی گراد) از رابطه زیر پیروی می کند. گرمای نهان ذوب آن نیز ۸۳۳۰ ژول می باشد مطلوبست محاسبه فشار بخار دی اکسید کربن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد؟

$$\ln P_{(S \rightarrow V)} = -\frac{3112}{T} + 17.01$$

حل: خلاصه نویسی داده های مسئله:

$$T = -56.2^\circ\text{C} + 273 = 216.8^\circ\text{K} \quad \text{دمای نقطه سه گانه}$$

$$\Delta H_{(S \rightarrow L)} = 8330 \text{ J}$$

$$P = ? \quad T = 25^\circ\text{C} + 273 = 298^\circ\text{K}$$

چون دمای داده شده پایین (۲۵) بیشتر از دمای نقطه سه گانه می باشد پس ما باید حاره تعادل فشار بخار مایع را به دست بیاوریم. برای این منظور همانطور که در درس هم گفته شد با استفاده از کیری از طرفین رابطه زیر می توانیم به معادله برسیم.

$$\left(\frac{\delta \ln P}{\delta T} = \frac{\Delta H_{(L \rightarrow V)}}{RT^2}\right)$$

همانطور که ملاحظه می شود نیازمند یافتن $\Delta H_{L \rightarrow V}$ هستیم. از طرفی می دانیم که

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

این رابطه همواره برقرار است برای یافتن $\Delta H_{(L \rightarrow V)}$ تنها لازم است $\Delta H_{(S \rightarrow V)}$ و $\Delta H_{(S \rightarrow L)}$ را داشته باشیم. $\Delta H_{(S \rightarrow L)}$ را که صورت مسئله داده است برای یافتن $\Delta H_{(S \rightarrow V)}$ تنها لازم است از طرفین رابطه داده شده در صورت مسئله مشتق بگیریم.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H_{(s \rightarrow v)}}{RT^2}$$

$$\ln p_{(s \rightarrow v)} = -\frac{3117}{T} + 14,01$$

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{3117}{T^2} = \frac{\Delta H_{(s \rightarrow v)}}{RT^2} \Rightarrow \Delta H_{(s \rightarrow v)} = RT^2 \left(\frac{3117}{T^2} \right)$$

$$\Delta H_{(s \rightarrow v)} = 3117 \times R = 25904 \text{ J}$$

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = \Delta H_{(s \rightarrow v)} - \Delta H_{(s \rightarrow L)} = 25904 - 14330 = 11574 \text{ J}$$

برای به دست آوردن معادله (جواب مسأله) از طرفین رابطه زیر انتگرال می‌گیریم

$$\int d \ln p = \left(\frac{\Delta H_{(L \rightarrow v)}}{RT^2} dT \right)$$

$$\ln p = \int \frac{11574}{RT^2} dT = -\frac{11574}{RT} + C$$

همین انتگرال نامعین می‌باشد

$$\ln p_{(L \rightarrow v)} = -\frac{11574}{RT} + C$$

برای به دست آوردن C، باید دما و فشار نقطه سه گانه را در رابطه بالا بگذاریم برای به دست آوردن فشار نقطه سه گانه از رابطه $\ln p_{(s \rightarrow v)}$ استفاده می‌کنیم می‌دانیم که نقطه سه گانه در تمامی معادلات ما

$$\ln p_{(s \rightarrow v)} = -\frac{3117}{212,8} + 14,01 \Rightarrow p = 5,14 \text{ atm}$$

دما و نقطه سه گانه فشار نقطه سه گانه

$$\ln p_{(L \rightarrow v)} = -\frac{11574}{RT} + C$$

حال باید دما و فشار نقطه سه گانه را در رابطه بالا جایگذاری کنیم.

$$\ln 5,14 = -\frac{11574}{R \times 212,8} + C \Rightarrow C = 11,4$$

پس معادله ما به صورت $\ln p_{(L \rightarrow v)} = -\frac{11574}{RT} + 11,4$ در می‌آید اما این جواب مسأله ما نیست.

فشار بخار در دمای 25°C خواسته شده است پس دما 25°C را در معادله بالا جایگذاری می‌کنیم و خواهیم داشت.

$$\ln p = -\frac{11574}{R \times 298} + 11,4 \Rightarrow p = 72,4 \text{ atm}$$

۲۹۸ ۸,۳۱۴

۲۵- ظرفیت حرارتی مولی آهن مذاب به اندازه $۱۰,۵۵$ ژول بر درجه از ظرفیت حرارتی مولی آهن بجا ریخته است، گرمای نهان تبخیر مولی آهن مذاب در ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد برابر ۳۵۸ کیلوژول است و فشار بخار آهن مذاب در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد برابر با $۵,۱۳ \times ۱۰^{-۵}$ استفرمی باشد، مطلوبیت تعین معارله فشار بخار آهن مذاب بر حسب دما؟

حل: خلاصه نویسی داده های مسئله

$$C_{P(L)} - C_{P(V)} = ۱۰,۵۵ \frac{J}{K} \Rightarrow C_{P(V)} - C_{P(L)} = -۱۰,۵۵ \frac{J}{K}$$

$$\Delta H_{L \rightarrow V} = ۳۵۸ \text{ KJ} \quad T = ۱۶۰۰^{\circ}C + ۲۷۳ = ۱۸۷۳^{\circ}K$$

$$(P = ۵,۱۳ \times ۱۰^{-۵} \text{ و } T = ۱۸۷۳^{\circ}K)$$

می دانیم معارله فشار در حالت کلی به صورت $\ln p = \frac{A}{T} + B \ln T + C$ می باشد هدف سؤال پیدا کردن مقادیر A، B و C می باشد.

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

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

$$\boxed{\Delta H = -AR + BRT} \quad (I)$$

$$۳۵۸۰۰ = -AR + BR \times ۱۸۷۳^{\circ}K$$

$$R = ۸,۳۱۴ \frac{J}{K}$$

$$\boxed{۳۵۸۰۰ = -۸,۳۱۴ A + ۱۵۵۷۲,۱۲ B} \quad (II)$$

از طرفی می دانیم که $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \Delta C_p$ پس با مشتق گیری از رابطه (I) داریم:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \Delta C_p = BR = ۸,۳۱۴ B$$

$$\Delta C_p = C_{P(V)} - C_{P(L)} = -۱۰,۵۵ = ۸,۳۱۴ B \Rightarrow \boxed{B = -۱,۲۶۹}$$

با جایگذاری B در رابطه II مقدار A بدست می آید:

$$۳۵۸۰۰ = -۸,۳۱۴ A + ۱۵۵۷۲,۱۲ \times (-۱,۲۶۹) \Rightarrow \boxed{A = -۴۵۴۳۶,۷}$$

مقدار A، B را باقیمانده حال برابر باقی مانده مقدار C مقادیر فشار و دمای داده شده در صورت سائل را در رابطه فشار قرار می دهیم.

$$\ln(۵,۱۳ \times ۱۰^{-۵}) = \frac{-۴۵۴۳۶,۷}{۱۸۷۳} + (-۱,۲۶۹) \ln(۱۸۷۳) + C$$

$$\Rightarrow \boxed{C = ۲۳,۹۴}$$

$$\ln p = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

$$\boxed{\ln p = \frac{-۴۵۴۳۶,۷}{T} - ۱,۲۶۹ \ln T + ۲۳,۹۴}$$

۱۶ - معادله تغییرات فشار بخار روی جامد بر حسب دما به صورت رابطه زیر داده شده است.

$$\ln p_{(s \rightarrow v)} = -\frac{15775}{T} - 0.175 \ln T + 19.25$$

و تابعیت فشار بخار روی مذاب از دما طبق معادله زیر می باشد.

$$\ln p_{(l \rightarrow v)} = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79$$

مطلوبت محاسبه:

$$T_b = ?$$

الف) دمای جوش نرمال روی مذاب

$$T_{t.p} = ?$$

ب) دمای نقطه سه گانه

$$\Delta H_{l \rightarrow v} = ?$$

ج) گرمای تبخیر روی (در دمای جوش نرمال آن)

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = ?$$

د) گرمای ذوب روی در نقطه سه گانه

$$\Delta C_p(s \rightarrow l) = ?$$

ه) اختلاف ظرفیت حرارتی روی مذاب و جامد

حل: دمای جوش نرمال دمای است که به ازای آن فشار بخار روی مذاب یک استمراری شود بنابراین از معادله تعادلی بخار-مایع به ازای فشار یک استمراری جوش به دست می آید.

$$\ln p_{(l \rightarrow v)} = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79$$

الف)

در دمای جوش نرمال با جایگذاری فشار یک استمراری می داریم

$$\ln 1 = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79 \Rightarrow 1.255 \ln T = -\frac{15246}{T} + 21.79$$

معادله

راست ترین راه در این معادله با رسم هر دو طرف معادله می باشد نقطه تلاقی جواب سه گانه می باشد.

$$y_1 = 1.255 \ln T$$

$$y_1 = y_2 \Rightarrow \boxed{T = 1181^\circ K}$$

$$y_2 = -\frac{15246}{T} + 21.79$$

ب) معنی های فشار بخار جامد و مایع در نقطه سه گانه همدگر را قطع می کنند

$$-\frac{15775}{T} - 0.175 \ln T + 19.25 = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79$$

$$\left(-\frac{15775}{T} + \frac{15246}{T}\right) - 0.175 \ln T + 1.255 \ln T + 19.25 - 21.79 = 0$$

$$0.08 \ln T - \frac{529}{T} - 2.54 = 0$$

$$\boxed{0.08 \ln T = \frac{529}{T} + 2.54}$$

مشابه حالت قبل با رسم هر دو طرف رابطه به جواب سه گانه می رسیم

$$y_1 = 0.08 \ln T$$

$$y_1 = y_2 \Rightarrow \boxed{T = 708^\circ K}$$

د) در نقطه سه گانه

$$y_2 = \frac{529}{T} - 2.54$$

ج) برای محاسبه گرمای تبخیر روی در دمای جویش نرمال آن باید از معادله فشار بخار روی مذاب مستقیماً بگیریم.

$$\ln p_{(L \rightarrow v)} = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{15246}{T^2} - \frac{1.255}{T}$$

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = RT^2 \left(\frac{15246}{T^2} - \frac{1.255}{T} \right)$$

طرفین رابطه را در RT^2 ضرب می‌کنیم

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = 15246R - 1.255RT \quad \text{I}$$

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = 1.314 \times 15246 - 1.314 \times 1.255 \times (1181) = 11444.$$

گرمای تبخیر نرمال

$$\Delta H_{(L \rightarrow v)} = 11444.$$

> از طرفین منهای کنیم که $\Delta H_{s \rightarrow L} + \Delta H_{L \rightarrow v} = \Delta H_{s \rightarrow v}$ پس برابر محاسبه $\Delta H_{s \rightarrow L}$ نیازمند محاسبه $\Delta H_{s \rightarrow v}$ هستیم

$$\ln p_{(s \rightarrow v)} = -\frac{15775}{T} - 0.775 \ln T + 19.25$$

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{15775}{T^2} - \frac{0.775}{T}$$

$$\Delta H_{(s \rightarrow v)} = (R \times 15775) - (0.775 \times R \times T) \quad \text{II}$$

$$\Delta H_{(s \rightarrow L)} = \Delta H_{(s \rightarrow v)} - \Delta H_{(L \rightarrow v)}$$

$$= \text{II} - \text{I}$$

رابطه II را از رابطه I کم می‌کنیم.

$$\Delta H_{(s \rightarrow L)} = 13116 - 6.277T - 12672 + 10.43T = 4400 + 4.153T$$

$$\Delta H_{(s \rightarrow L)} = 4400 + 4.153T \quad \text{III}$$

گرمای ذوب و در نقطه نرمال و مطلوب حالت پس در معادله با $T_{t.p} = 7.0^\circ\text{C}$ می‌گذاریم

$$\Delta H_{(s \rightarrow L)} = 4400 + 4.153 \times 7.0 = 7340 \text{ J}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow L} = 7340 \text{ J}$$

$$\Delta H_{(s \rightarrow L)} = 4400 + 4.153T$$

هـ) از این رابطه مشتق می‌گیریم.

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \Delta C_{p(s \rightarrow L)} = 4.153 \text{ J/K}$$

$$\Delta C_p = 4.153$$

۱۷ - معادله گاز برتوان در دمای ۴۶ درجه کلوین به صورت زیر است

$$Z = 1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} \quad A = -265 \frac{\text{cm}^3}{\text{g.mol}} \quad B = 30250 \frac{\text{cm}^6}{(\text{g.mol})^2}$$

مطلوبست محاسبه انرژی آزاد گیس و وقتی حجم برتوان در دمای ۴۶ درجه کلوین از ۴۰۰ سانتی متر مکعب به ۲۰۰ سانتی متر مکعب کاهش یابد.

حل :

$$T = 46^\circ \text{K} \quad Z = 1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} \quad \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2}$$

$$v_1 = 400 \text{ cm}^3 \quad v_2 = 200 \text{ cm}^3$$

در این مساله تغییر انرژی آزاد مطلوب مای باشد می دانیم که $dG = v dp - S dT$ چون دما ثابت می باشد پس داریم $dG = v dp$ پس طبق این رابطه ابتدا باید یک معادله برای p به دست بیاوریم پس از آن از معادله p مشتق بگیریم در رابطه $dG = v dp$ قرار دهیم و در نهایت از طرفین رابطه انتگرال معین بگیریم تا تغییرات ΔG برای ما به دست بیاید.

تذکر: برای سهولت محاسبه A و B را در انتهای معادله می کنیم.

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} \Rightarrow pv = RT \left[1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} \right]$$

$$\Rightarrow p = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{A}{v^2} + \frac{B}{v^3} \right]$$

از طرفین رابطه مشتق می گیریم.

$$\boxed{y = \frac{1}{x^a} = x^{-a} \quad dy = -a x^{-a-1} dx}$$

یا داری :

$$dp = RT \left[-\frac{1}{v^2} - \frac{2A}{v^3} - \frac{3B}{v^4} \right] dv$$

$$v dp = RT \left[-\frac{1}{v} - \frac{2A}{v^2} - \frac{3B}{v^3} \right] dv$$

$$\Delta G = \int_{v_1}^{v_2} v dp = \int_{v_1}^{v_2} RT \left[-\frac{1}{v} - \frac{2A}{v^2} - \frac{3B}{v^3} \right] dv$$

$$\Delta y = \int_{v_1}^{v_2} + \frac{1}{v} dv = + \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta y = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{v^2} dv = - \left[\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right]$$

$$y = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{v^a} dv = \frac{v^{(-a+1)}}{(-a+1)} \Big|_{v_1}^{v_2}$$

یا داری

$$\Delta G = RT \left[-\ln \frac{v_2}{v_1} - 2A \left[\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right] + \frac{3B}{2} \left[\frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_1^2} \right] \right]$$

با جایگذاری مقادیر T ، A ، B ، v_1 ، v_2 مقدار ΔG به دست می آید.

$$\Delta G = 8.314 \times 46. \left[-\ln \frac{200}{400} - 530 \left[\frac{1}{200} - \frac{1}{400} \right] + \frac{9.750}{2} \left[\frac{1}{200^2} - \frac{1}{400^2} \right] \right]$$

$$\Delta G = 128 \text{ J}$$

مثال ۱۸: قانون حالات متناظر را با نوشتن معادله واندرالس بر حسب پارامترهای گاسه نشان دهید. فاکتور تراکم پذیری را برای یک گاز واندرالس در نقطه بحرانی محاسبه کنید.

$$P_R = \frac{P}{P_c} \quad v_R = \frac{v}{v_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

$$P_c = \frac{a}{27v_b^2} \quad v_c = 3b \quad T_c = \frac{16a}{27Rb}$$

$$Z = \frac{pv}{RT}$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{معادله واندرالس}$$

حل: می خواهیم معادله واندرالس را بر حسب پارامترهای گاسه بازنویس کنیم. پس در معادله واندرالس به جای $P = P_R P_c$ ، $v = v_R v_c$ ، $T = T_R T_c$ می گذاریم.

$$\left(P_R P_c + \frac{a}{v_R^2 v_c^2} \right) (v_R v_c - b) = R T_R T_c$$

حال به جای متغیر بحرانی مقدارشان را بر حسب a و b می گذاریم.

$$\left(P_R \frac{a}{27v_b^2} + \frac{a}{v_R^2 \cdot 9b^2} \right) (v_R \cdot 3b - b) = R T_R \frac{16a}{27Rb}$$

با خلاصه کردن و حذف عوامل مشترک از هر طرف داریم

$$\left(P_R + \frac{3}{v_R^2} \right) \left(v_R - \frac{1}{3} \right) = \frac{16}{27} T_R$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = \frac{\frac{a}{27v_b^2} \cdot 3b}{R \cdot \frac{16a}{27Rb}} = \frac{3}{16} = 0.1875$$

مثال ۱۹: برای گاز دی اکسید گوگرد $T_{cr} = 430.7 K$ $P_{cr} = 77.1 \text{ atm}$ موارد زیر را محاسبه کنید.
 الف) ثابت واندر والس برای گاز
 ب) حجم بحرانی گاز دی اکسید گوگرد

ج) فشاری که یک مول گاز دی اکسید گوگرد در حجم ۵۰۰ سانتی متر مکعب و دمای ۵۰۰ درجه کلوین اعمال می کند این فشار را با فشار یک مول گاز ایده آل در شرایط مشابه مقایسه کنید.

حل: $T_{cr} = 430.7 K$ $P_{cr} = 77.1 \text{ atm}$ $a = ?$ $b = ?$ $V_c = ?$
 $V = 500 \text{ cm}^3$ $T = 500^\circ K$ $n = 1 \text{ mol}$ $p = ?$ $p = ?$ $p = ?$

از روی فرمول های T_{cr} و P_{cr} می توانیم مقادیر a و b را به دست بیاوریم
 الف) $\frac{T_{cr}}{P_{cr}} = \frac{\frac{1}{2} \frac{a}{V_c b}}{\frac{1}{2} \frac{a}{V_c b}} = \frac{1}{R} \Rightarrow b = \frac{R T_{cr}}{P_{cr}} = \frac{82.06 \times 430.7}{77.1} = 46.7185 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

حال a به دست آمده در هر کدام از روابط T_{cr} یا P_{cr} قرار دهیم مقدار a به دست می آید.

$T_{cr} = \frac{1}{2} \frac{a}{V_c b} \Rightarrow a = \frac{2 V_c b T_{cr}}{1} = \frac{2 \times 46.7185 \times 430.7}{1} = 40125.59 \text{ cm}^3/\text{atm mol}$

$b = 46.7185 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

$a = 40125.59 \text{ cm}^3/\text{atm mol}$

ب) $V_{cr} = 3b = 3 \times 46.7185 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

$V_{cr} = 140.155 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

ج) گاز ایده آل $pV = nRT$ و گاز غیر ایده آل $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

$(p + \frac{40125.59}{(500)^2})(500 - 46.7185) = 82.06 \times 500$

$\Rightarrow p = 42.48 \text{ atm}$

$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 82.06 \times 500}{500} = 82.06 \text{ atm}$

$p = 82.06 \text{ atm}$

مثال ۲۰: یک مدل گاز هیدروژن در دمای ثابت ۲۹۸ درجه کلوین فشرده شده و حجم آن از ۳۰ لیتر به ۱۰ لیتر کاهش یافته است. ثابت های واندروالس برای هیدروژن عبارتند از $a = 0.2441 \text{ L}^2 \text{atm/mol}^2$ و $b = 0.02668 \text{ mol}^{-1}$ در حدود فشار صفر تا ۵۰۰ اتمسفر معادله ویریال برای هیدروژن به صورت $PV = RT(1 + 6.4 \times 10^{-4} P)$ می باشد. مطلوبیت کار انجام شده در سیستم را تغییر حجم فوق (اگر گاز از معادله ویریال تبعیت کند) - مقدار کار انجام شده روی سیستم را برای وقتی که هیدروژن از معادله واندروالس تبعیت کند و با ایده آل داشته باشد نیز محاسبه کنید.

حل:

$$n = 100 \text{ mol} \quad T = 298 \text{ K} \quad V_1 = 30 \text{ L} \quad V_2 = 10 \text{ L}$$

$$a = 0.2441 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} \quad b = 0.02668 \text{ mol}^{-1} \quad (P_1 = 0 \text{ atm} \quad P_2 = 500 \text{ atm})$$

$$PV = RT(1 + 6.4 \times 10^{-4} P)$$

$$W = ? \text{ بار معادله ویریال}$$

$$W = ? \text{ معادله واندروالس}$$

$$W = ? \text{ ایده آل}$$

می دانیم که کار توسط رابطه $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ محاسبه می شود پس اگر بتوانیم معادله P را برای V بدست آوریم و در انتگرال قرار دهیم مقدار کار حساب می شود.

$$PV = nRT + 6.4 \times 10^{-4} nRT P \quad \text{معادله ویریال}$$

$$PV - 6.4 \times 10^{-4} nRT P = nRT$$

$$P(V - 6.4 \times 10^{-4} nRT) = nRT \quad P = \frac{nRT}{(V - 6.4 \times 10^{-4} nRT)}$$

$$\Rightarrow P = \frac{100 \times 0.082 \times 298}{(V - 6.4 \times 10^{-4} \times 100 \times 0.082 \times 298)} = \frac{2444.4}{V - 1.54}$$

$$\Rightarrow W = \int_{30}^{10} \frac{2444.4}{V - 1.54} dV = -2974 \text{ L atm} = -300.1 \text{ kJ}$$

$$\text{معادله واندروالس} \quad \left(P + \frac{0.2441 \times 10^{-4}}{V^2}\right) (V - 100 \times 0.02668) = 100 \times 0.082 \times 298$$

$$\Rightarrow P = \frac{2444.4}{V - 2.668} - \frac{2441}{V^2} \Rightarrow W = \int_{30}^{10} \left(\frac{2444.4}{V - 2.668} - \frac{2441}{V^2} \right) dV = -3.026 \text{ L atm} \approx -3.026 \text{ kJ}$$

$$\text{حالت ایده آل} \quad P = \frac{nRT}{V} = \frac{2444.4}{V} \Rightarrow W = \int_{30}^{10} \frac{2444.4}{V} dV = -2488 \text{ L atm} \approx -248.8 \text{ kJ}$$

مثال ۲۱: با استفاده از معادله ویرال برای هیدروژن موارد زیر را حساب کنید.
الف) ضریب هیدروژن در فشار ۵۰۰ اتمسفر و دمای ۲۹۸ کلوین - ب) فشاری که در آن فوگاسیته (دبرایشتر) شود. ج) تغییر انرژی آزاد در اثر تراکم یک مول هیدروژن در دمای ۲۹۸ درج کلوین از ۱ اتمسفر به ۵۰۰ اتمسفر.
ایده آل بودن هیدروژن را در بند ج حساب کنید.

حل: $p = 500 \text{ atm}$ $T = 298 \text{ K}$ $f = ?$ $\frac{pV}{RT} = 1 + 6,4 \times 10^{-4} p$ $Z = 1 + 6,4 \times 10^{-4} p$
 $\Delta G = ?$ $n = 1$ $T = 298$ $p_1 = 1 \text{ atm}$ $p_2 = 500 \text{ atm}$
 $f = ?$ $p = ?$

الف) $Z = \frac{pV}{RT} = 1 + 6,4 \times 10^{-4} p$ $\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp =$
 $\Rightarrow Z = 1 + 6,4 \times 10^{-4} p$
 $\Rightarrow Z - 1 = 6,4 \times 10^{-4} p$
 $\Rightarrow \ln \frac{f}{500} = 0,122 \Rightarrow \frac{f}{500} = e^{0,122} \quad f = 500 \cdot e^{0,122} = 588,5 \text{ atm}$

ب) $f = 2p$ $\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp \Rightarrow \ln 2 = \int_0^p \frac{(6,4 \times 10^{-4} p)}{p} dp = 6,4 \times 10^{-4} (p - 0)$
 $\Rightarrow \ln 2 = 6,4 \times 10^{-4} p \Rightarrow \boxed{p = 1,083 \text{ atm}}$

ج) $dG = RT d \ln f \Rightarrow \Delta G = nRT \Delta \ln f = nRT (\ln f_2 - \ln f_1)$
 پس ما اگر $\ln f_1$ و $\ln f_2$ را حساب کنیم مقدار ΔG را می‌توانیم. رابطه درست داریم.
 $\ln \frac{f_1}{p_1} = \int_0^{p_1} \frac{(Z-1)}{p} dp = \int_0^1 \frac{6,4 \times 10^{-4} p}{p} dp \Rightarrow \ln \frac{f_1}{1} = 6,4 \times 10^{-4} (1 - 0) = 6,4 \times 10^{-4}$
 $\Rightarrow \boxed{\ln f_1 = 6,4 \times 10^{-4}}$

$\ln \frac{f_2}{p_2} = \int_0^{p_2} \frac{(6,4 \times 10^{-4} p)}{p} dp = \int_0^{500} (6,4 \times 10^{-4}) dp = 6,4 \times 10^{-4} (500 - 0) = 0,122$
 $\Rightarrow \ln \frac{f_2}{500} = 0,122 \Rightarrow \ln f_2 - \ln 500 = 0,122 \quad \boxed{\ln f_2 = 6,535}$

$\Delta G = nRT (\ln f_2 - \ln f_1) = \boxed{14188,37 \text{ J}}$ در حالت غیر ایده آل بودن گاز
 صورت سؤال از ما سهم غیر ایده آل بودن را می‌خواهد پس ما باید ΔG در حالت ایده آل را هم بدست بیاوریم
 و از مقدار ΔG در حالت غیر ایده آل کم کنیم.

$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp \Rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp$
 $\Delta G = \int_1^{500} \frac{1,214 \times 298}{p} dp = 2377,58 \ln \frac{500}{1} = \boxed{15395,14 \text{ J}}$

$\Delta G_{\text{nonideal}} - \Delta G_{\text{ideal}} = 14188,37 \text{ J} - 15395,14 \text{ J} = \boxed{791,23 \text{ J}}$

سهم غیر ایده آل بودن تغییر انرژی آزاد.

مثال ۲۳: یک مول Cr جامد در دمای 1600°C به مقدار زیادی آلیاژ مذاب Fe-Cr در دمای 1600°C را $X_{\text{Fe}} = 0.8$ اضافه شده است. اگر Cr و Fe محلول را اولی تشکیل دهند، تغییرات ترمودینامیکی در محلول را در اثر افزایش دما محاسبه کنید. فرض می شود اختلاف بین ظرفیت های Cr جامد و مذاب ناچیز باشد. $\Delta H_m = 12000 \text{ J/mol}$

حل: $n=1$ $T = 1600^\circ\text{C} + 273 = 1873 \text{ K}$ $X_{\text{Fe}} = 0.8$ $\Delta S = ?$ $\Delta H = ?$

همون گرم جامد است و به مقدار زیادی از محلول اضافه شده است پس در مذاب حل می شود و همچون مقدار زیادی آلیاژ مذاب داریم محلول از قانون را اولی پیروی می کند

$$\Delta H = \Delta H_{m, \text{Cr}} + \bar{\Delta H}_{\text{Cr}}^m$$

$\swarrow$ تغییرات ترمودینامیکی در اثر ذوب شدن Cr جامد
 $\searrow$ تغییرات ترمودینامیکی در اثر انحلال Cr به سیستم، چون محلول ایده آل را اولی است پس $\bar{\Delta H}_{\text{Cr}}^m$ برابر صفر می شود.

چون $\Delta H = 12000 + 0 = 12000 \text{ J}$ سیستم

به طور مشابه برای تغییرات ترمودینامیکی داریم

$$\Delta S = \Delta S_{m, \text{Cr}} + \bar{\Delta S}_{\text{Cr}}^m$$

$$\Delta S_{m, \text{Cr}} = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{12000}{1873} = 6.41 \text{ J/K}$$

$$X_{\text{Cr}} + X_{\text{Fe}} = 1 \Rightarrow X_{\text{Cr}} = 1 - X_{\text{Fe}} = 1 - 0.8 = 0.2$$

$$\bar{\Delta S}_{\text{Cr}}^m = -R \ln X_{\text{Cr}} = -8.314 \ln 0.2 = 13.38 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = 6.41 + 13.38 = 19.79 \text{ J/K}$$

مثال ۲۴: مزج اکتیویته به در آلیاژ Pb-Sn از رابطه زیر قابل تعیین است. اگر آلیاژ رفتار با اتمه داشته باشد اکتیویته Sn در آلیاژ دارای ۲۰ درصد اتمی قلع چقدر است؟ $\log \gamma_{\text{Pb}} = -0.32(1 - X_{\text{Pb}})^2$

حل: به طور کلی بهتر است در حل مسائل محلول ها از انتهای مسئله به سمت ابتدای مسئله پیش برویم.

به طور مثال در این مسئله a_{Sn} را می خواهیم بدست آوریم

$$a_{\text{Sn}} = \gamma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}}$$

پس با توجه به این که ضرورت سوال مقدار X_{Sn} را داده است گاهی است γ_{Sn} را به دست می آوریم.

با توجه به رابطه داده شده و دانستن این مسئله که $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ خواهیم داشت.

$$\alpha = \frac{\ln \gamma_{\text{Cd}}}{X_{\text{Sn}}^2} = \frac{\ln \gamma_{\text{Pb}}}{X_{\text{Sn}}^2}$$

می بینیم که این رابطه بر حسب $\ln$ می باشد پس ضرورت مسئله را به تبدیل می کنیم.

$$\log \gamma_{\text{Pb}} = \frac{\ln \gamma_{\text{Pb}}}{\ln 10} = -0.32(1 - X_{\text{Pb}})^2 = -0.32 X_{\text{Sn}}^2 \Rightarrow \ln \gamma_{\text{Pb}} = \ln 10 \times (-0.32) X_{\text{Sn}}^2$$

$$\alpha = \frac{\ln \gamma_{\text{Pb}}}{X_{\text{Sn}}^2} = \ln 10 \times (-0.32) = -0.736$$

$$\frac{\ln \gamma_{pb}}{X_{sn}^2} = \frac{\ln \gamma_{sn}}{X_{pb}^2} = -0.724$$

$$X_{pb} = 1 - X_{sn} = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$\ln \gamma_{sn} = -0.724 \times (0.8)^2 \Rightarrow \gamma_{sn} = 0.42$$

$$a_{sn} = \gamma_{sn} \cdot X_{sn} = 0.42 \times 0.2 = 0.084$$

مثال ۲۵ - ضریب اکتیویته جیوه در آب با ۷۰ درصد اسیقلی قلع در 23°C برابر ۱.۵ می باشد. با فرض اینکه محلول با قاعده باشد، انرژی آزاد مولی کل محلول ΔG^M مقدارش باشد.

$$\gamma = 1.5 \quad T = 23^\circ\text{C} + 273 = 296^\circ\text{K} \quad R = 1.987 \quad X_{sn} = 0.7$$

$$\Delta G^M = \Delta G^{M,id} + G^{XS}$$

می دانیم در محلول های با قاعده

$$\Delta G^M = \Delta G^{M,id} = RT(X_{Hg} \ln X_{Hg} + X_{sn} \ln X_{sn}) = 1.987 \times 296 \times (0.7 \ln 0.7 + 0.3 \ln 0.3) = -715.19 \text{ cal/mol}$$

$$G^{XS} = \alpha' X_{Hg} X_{sn} = RT \alpha X_{Hg} X_{sn} = 1.987 \times 296 \times 0.7 \times 0.3 \times 0.1827 = 175$$

$$\alpha = \frac{\ln \gamma_{Hg}}{X_{sn}^2} = \frac{\ln 1.5}{(0.3)^2} = 0.1827$$

$$\Delta G^M = \Delta G^{M,id} + G^{XS} = -715.19 + 175 = -540.19$$

مثال ۲۶ - در دمای 30°C و فشار یک استریم حجم محلول های A و B از رابطه زیر بدست می آید:

$$V = 1.94 - 12.8 X_A - 2.44 X_A^2$$

مطلوبت معادله $\bar{V}_A^M$ ؟

$$\bar{V}_A^M = V + X_B \frac{\partial V}{\partial X_A} \Rightarrow 1.94 - 12.8 X_A - 2.44 X_A^2 + (1 - X_A)(-12.8 - 4.88 X_A)$$

$$\bar{V}_A^M \Rightarrow 1.94 - 12.8 X_A + 2.44 X_A^2$$

$$\frac{\partial V}{\partial X_A} = -12.8 - 4.88 X_A$$

مثال ۲۷- قلع در محلول مذاب ریتین Sn در Cd از قانون هنری تبعیت می کند و ضریب اکتیویته هنری برای آن از معادله زیر پیروی می کند.

$$\ln \gamma_{Sn} = -\frac{140}{T} + 1.51$$

مطلوبت هرگاه یک مول Sn و ۹۹ مول Cd مذاب در یک ظرف آلیاژیک مخلوط شوند، تغییر دما مقدار ضداهد بود. ظرفیت هدایت موس آلیاژ تولیدی در فشار ثابت برابر با $\frac{J}{K} 29.5$ است. $C_p = 29.5 \frac{J}{K}$

حل: می دانیم $\frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2}$ پس با مشتق گرفتن از رابطه بالا داریم.

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{RT^2} + \frac{140}{T^2} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{RT^2} \Rightarrow \Delta \bar{H}_i^M = -140 \times R = -140 \times 8.314 = -1163.96 J$$

چون محلول آلیاژیکی است. گرمای تولید شده صرف افزایش دما در سیستم می شود پس داریم

$$\Delta H = n C_p \Delta T \Rightarrow 1163.96 = (1 + 99) \times 29.5 \times \Delta T$$

$\swarrow$ $\nwarrow$
 Sn مول $\quad$ Cd مول

$$\Rightarrow \Delta T = 3.94 K$$

مقدار ΔH را به نسبت در نظر می گیریم زیرا امتی برابر ΔH به کنار گرمای افزایش دما است و گرمای تولید شده صرف افزایش دما در سیستم می شود.

مثال ۲۸- محلول مذاب Pb-Sn رفتار یانه دارد. در دمای $473^\circ C$ ، اکتیویته هر یک در محلول مذابی با $X_{Pb} = 0.5$ برابر 0.5 می باشد. اگر مقدار α را برای این سیستم محاسب کنید ثانیاً اکتیویته Sn را در محلول مذابی $X_{Sn} = 0.5$ در دمای $500^\circ C$ محاسب کنید.

$$T = 473 + 273 = 746 K \quad a_{Pb} = 0.5 \quad X_{Pb} = 0.1$$

$$\ln \gamma_{Pb} = \alpha' X_{Sn} = \frac{\alpha'}{RT} X_{Sn}^2 \quad \alpha' = RT \alpha$$

$$\gamma_{Pb} = \frac{a_{Pb}}{X_{Pb}} = \frac{0.5}{0.1} = 5$$

$$X_{Pb} + X_{Sn} = 1 \Rightarrow X_{Sn} = 0.9$$

$$\ln 5 = \frac{\alpha'}{8.314 \times 746} \times (0.9)^2 \Rightarrow \alpha' = -4577.69 J$$

$$a_{Sn} = \gamma_{Sn} X_{Sn} \quad \ln \gamma_{Sn} = \frac{\alpha'}{RT} X_{Pb}^2 = \frac{-4577.69}{8.314 \times 746} \times (0.1)^2 = -0.171$$

$$\gamma_{Sn} = 0.8349 \quad a_{Sn} = 0.8349 \times 0.5 = 0.417$$

مثال ۲۹ - یک مول گاز آرگون به داخل مقدار زیادی حلال مذاب Fe-Mn با $X_{Fe} = 0.5$ و دمای $1863^{\circ}K$ دمیده می شود که در اثر آن تبخیر Mn به داخل آرگون باعث می شود حجم مذاب ۵ را گرم کاهش یابد هرگاه گاز با فشار یک اتمسفر از مذاب خارج شود، ضریب اکتیویته Mn را در این مذاب حساب کنید.
 $n = 1 \text{ mol}$ $X_{Fe} = 0.5$ $T = 1863^{\circ}K$ $m = 1.5 \text{ g}$ $P_t = 1 \text{ atm}$ $M_{Mn} = 55 \text{ g}$
 حل: در این رابطه ضریب اکتیویته با اکتیویته برابر $a_{Mn} = \gamma_{Mn} X_{Mn}$ پس اگر ما به طریقی اکتیویته را حساب کنیم در واقع ما به حل شده است.

اما در این رابطه اکتیویته با فشار برابر است! $a_{Mn} = \frac{P_{Mn}}{P_{Mn}^{\circ}}$ پس باید P_{Mn} و P_{Mn}° حساب شود

رابطه P_{Mn}° بر حسب دما طبق مراجع برابر است! $\ln P_{Mn}^{\circ}(\text{atm}) = -\frac{33440}{T} - 3.02 \ln T + 37.68$

اگر مقدار دمای $1863^{\circ}K$ را در معادله قرار دهیم خواهیم داشت

$$\ln P_{Mn}^{\circ} = \frac{-33440}{1863} - 3.02 \ln (1863) + 37.68$$

$$\Rightarrow P_{Mn}^{\circ} = 0.0493 \text{ atm}$$

در صورت سوال مقدار فشار کل یک اتمسفر داده شده است از طرفی می دانیم که رابطه $\frac{P_{Mn}}{P_t} = X_{Mn}$ برابر است! پس اگر مقدار گرمی Mn را حساب کنیم مقدار فشار Mn را می توانیم حساب کنیم. در صورت سوال گفته شده یک مول آرگون به درون حلقه دمیده می شود و مقدار ۵ را گرم Mn تبخیر می گردد پس مقدار مول کل برابر مجموع گاز آرگون و منگنز تبخیر شده.

$$n_{Mn} = \frac{m}{M} = \frac{1.5}{55} = 0.0273 \text{ mol} \quad \text{منگنز تبخیر شده}$$

$$n_t = n_{Mn} + n_{Ar} = 0.0273 + 1 = 1.0273 \text{ mol}$$

$$X_{Mn} = \frac{0.0273}{1.0273} = 0.0265 \text{ mol}$$

$$\frac{P_{Mn}}{P_t} = X_{Mn} \Rightarrow P_{Mn} = 1 \times 0.0265 = 0.0265 \text{ atm}$$

$$a_{Mn} = \frac{P_{Mn}}{P_{Mn}^{\circ}} = \frac{0.0265}{0.0493} = 0.54 \quad \gamma_{Mn} = \frac{0.54}{0.5} = 1.08$$

مثال ۳ - مزیت اکتیویته Zn در آلیاژ مذاب Cd-Zn در دما ۴۲۵°C از رابطه زیر بدست می آید

$$\log \gamma_{Zn} = 0.12 X_{Cd}^2 - 0.13 X_{Cd}^3$$

رابطه مشابه برای تغییرات $\log \gamma_{Cd}$ به دست آورید و اکتیویته Cd را در آلیاژ با $X_{Cd} = 0.5$ در دما ۴۲۵°C محاسبه کنید.

برای حل مسئله از رابطه گیبس - درهم استفاده می کنیم.

$$X_{Zn} d \log \gamma_{Zn} + X_{Cd} d \log \gamma_{Cd} = 0$$

$$X_{Zn} d \log \gamma_{Zn} = -X_{Cd} d \log \gamma_{Cd}$$

$$d \log \gamma_{Cd} = - \frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} d \log \gamma_{Zn}$$

$$\log \gamma_{Zn} = 0.12 X_{Cd}^2 - 0.13 X_{Cd}^3$$

$$d \log \gamma_{Zn} = (0.24 X_{Cd} - 0.39 X_{Cd}^2) d X_{Cd}$$

$$d \log \gamma_{Cd} = - \frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} (0.24 X_{Cd} - 0.39 X_{Cd}^2) d X_{Cd}$$

$$d \log \gamma_{Cd} = - (1 - X_{Cd}) (0.24 - 0.39 X_{Cd}) d X_{Cd}$$

$$d \log \gamma_{Cd} = (X_{Cd} - 1) (0.24 - 0.39 X_{Cd}) d X_{Cd}$$

$$d \log \gamma_{Cd} = (0.24 X_{Cd} - 0.39 X_{Cd}^2 - 0.24 + 0.39 X_{Cd}) d X_{Cd}$$

$$\int d \log \gamma_{Cd} = \int (0.12 X_{Cd} - 0.39 X_{Cd}^2 + (-0.24)) d X_{Cd}$$

$$\log \gamma_{Cd} = \frac{0.12 X_{Cd}^2}{2} - \frac{0.39 X_{Cd}^3}{3} - 0.24 X_{Cd}$$

$$\log \gamma_{Cd} = 0.06 X_{Cd}^2 - 0.13 X_{Cd}^3 - 0.24 X_{Cd}$$

$$X_{Cd} = 0.5 \quad \log \gamma_{Cd} = \frac{0.06(0.5)^2}{1} - \frac{0.13(0.5)^3}{1} - \frac{0.24(0.5)}{1}$$

$$= -0.1225 \Rightarrow \gamma_{Cd} = 0.55$$

$$a_{Cd} = \gamma_{Cd} X_{Cd} = 0.55 \times 0.5 = 0.275$$

مثال ۲۱ - تغییرات G^{XS} بر حسب ترکیب آلیاژ مذاب Au-Cd در دمای ۱۵۵۰ K طبق جدول زیر می باشد که در نهایت معادله G^{XS} بر حسب X_{Cu} برآید.

X_{Cu}	۰.۱	۰.۲	۰.۳	۰.۴	۰.۵	۰.۶	۰.۷	۰.۸	۰.۹
G^{XS}	-۲۱۷۰	-۲۸۵۰	-۵۰۵۰	-۵۷۷۰	-۶۰۱۰	-۵۷۷۰	-۵۰۵۰	-۲۸۵۰	-۲۱۷۰

مطلوبت حساب

الف) $\bar{G}_{Cu}^{XS}$ و $\bar{G}_{Au}^{XS}$ در $X_{Cu} = ۰.۳$ ب) ΔG^M در $X_{Cu} = ۰.۳$

ج) فشار بخار تقارنی Au - Cu در دمای ۱۵۵۰ K و $X_{Cu} = ۰.۳$

$$\ln p_{Cu}^{\circ}(atm) = -\frac{40320}{T} - 1.21 \ln T + 22.79$$

$$\ln p_{Au}^{\circ}(atm) = -\frac{44400}{T} - 1.01 \ln T + 21.88$$

$$\bar{G}_{Cu}^{XS} = G^{XS} + X_{Au} \frac{dG^{XS}}{dX_{Cu}}$$

حل :

طبق صورت $G^{XS} = 24.27 X_{Cu}^2 - 24.42 X_{Cu}$

$$\frac{dG^{XS}}{dX_{Cu}} = (48.54 X_{Cu} - 24.42)$$

$$\bar{G}_{Cu}^{XS} = (24.27 X_{Cu}^2 - 24.42 X_{Cu}) + X_{Au} (48.54 X_{Cu} - 24.42) \Rightarrow \bar{G}_{Cu}^{XS} = -11783.9 J$$

با جایگذاری $X_{Au} = ۰.۷$ ، $X_{Cu} = ۰.۳$ مقدار $\bar{G}_{Cu}^{XS}$ به دست می آید.

$$\bar{G}_{Cu}^{XS} = -11783.9 J$$

حال با توجه به رابطه $G^{XS} = X_{Cu} \bar{G}_{Cu}^{XS} + X_{Au} \bar{G}_{Au}^{XS}$ مقدار $\bar{G}_{Au}^{XS}$ به دست می آید.

$$G^{XS} = 24.27 X_{Cu}^2 - 24.42 X_{Cu} = 24.27 (۰.۳)^2 - 24.42 (۰.۳) = -۵۰۵۰ J$$

$$G^{XS} = X_{Cu} \bar{G}_{Cu}^{XS} + X_{Au} \bar{G}_{Au}^{XS}$$

$$-۵۰۵۰ = ۰.۳ \times (-11783.9) + ۰.۷ \bar{G}_{Au}^{XS} \Rightarrow \bar{G}_{Au}^{XS} = -2164.6$$

$$\Delta G^M = \Delta G^{M,id} + G^{XS}$$

ب)

$$\Delta G^{M,id} = RT(X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Au} \ln X_{Au}) = 8.314 \times 1550 (۰.۳ \ln ۰.۳ + ۰.۷ \ln ۰.۷)$$

$$\Delta G^{M,id} = -7872.3 J$$

$$\Delta G^M = -7872.3 - ۵۰۵۰ = -12922.3 J$$

$$\ln p_{Cu}^{\circ} (\text{atm}) = -\frac{40350}{1000} - 1.21 \ln 1000 + 23.79 \quad \text{ج}$$

$$\ln p_{Cu}^{\circ} = -11.1393 \quad p_{Cu}^{\circ} = 1.465 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$\ln p_{Au}^{\circ} (\text{atm}) = -\frac{44200}{1000} - 1.01 \ln (1000) + 21.88$$

$$\ln p_{Au}^{\circ} = -14.1844 \rightarrow p_{Au}^{\circ} = 4.9134 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

مثال ۳۲ - محلول A-B، متغیر ساده دارد اگر در آب، جاری شده و جدایش فازها در ۶۰۰۰ K
اکتیویتی فاز B برابر ۰.۳۵ باشد، مقدار اکتیویتی فاز B در این آب، در ۱۰۰۰ K، چقدر خواهد بود؟

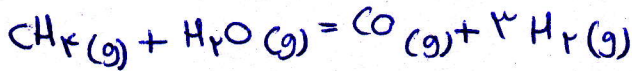
$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.35}{0.5} = 0.7 \quad \ln \gamma_B = -0.36$$

$$\frac{(\ln \gamma_B)_{T_1}}{(\ln \gamma_B)_{T_2}} = \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{-0.36}{(\ln \gamma_B)_{T_2}} = \frac{1000}{2000} = 0.5$$

$$(\ln \gamma_B)_{T_2} = \frac{-0.36}{0.5} = -0.72 \quad \gamma_B = 0.48$$

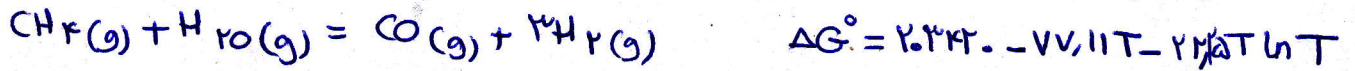
$$a_B = 0.48 \times 0.5 = 0.24$$

مثال ۳۳ - تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش زیر را در دمای ۱۰۰۰ درجه کلوین حساب کنید.



درجه دمای $K_p = 1$

تعیین کنید به ازای هر یک از تغییرات زیر تعادل واکنش فوق در چه جهتی به هم خواهد خورد؟ (الف) دمای مخلوط گازی افزایش یابد. (ب) فشار کل مخلوط گازی کاهش یابد.



$$T = 1000^\circ\text{K} \Rightarrow \Delta G^\circ = 20342.0 - 77.11(1000) - 22.25(1000) \ln(1000) = -27387 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad K_p = 1 \Rightarrow \Delta G^\circ = 20342.0 - 77.11T - 22.25T \ln T = 0$$

$$\Rightarrow T_{K_p=1} = 891 \text{ K}$$

(الف) ابتدا ΔH° را از ΔG° با استفاده از رابطه گیبس هلمهولتز می‌توان به صورت زیر حساب کرد.

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow - \frac{20342.0}{T^2} - \frac{22.25}{T} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = 20342.0 + 22.25T \text{ J}$$

یعنی ΔH° در هر دمای مقداری مثبت است در نتیجه واکنش فوق گرماگیر می‌باشد. پس با افزایش دما مقدار K_p افزایش می‌یابد.

(ب) ابتدا رابطه K_p را با K_x و فشار کل مخلوط گازی P به صورت زیر بدست می‌آوریم.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(X_{\text{H}_2} \cdot P)^3 (X_{\text{CO}} \cdot P)}{(X_{\text{CH}_4} \cdot P) (X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P)} = \frac{X_{\text{H}_2}^3 \cdot X_{\text{CO}}}{X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}} P^2$$

$$\Rightarrow K_p = K_x P^2$$

K_p مستقل از فشار کل مخلوط گازهاست در نتیجه K_x با مربع فشار کل رابطه عکس دارد، در نتیجه با کاهش فشار K_x افزایش می‌یابد و تعادل واکنش در جهت تولید محصول پیش می‌رود.

مثال ۳۲ - یک مخلوط گازی شامل ۵۰٪ گاز CO، ۲۵٪ CO_۲ و ۲۵٪ H_۲ را در کوره ای با دای ۹۰۰°C در کینیم. مطلوبیت محاسبه ترکیب گاز تقارن در کوره هرگاه فشار کل داخل کوره یک اتمسفر باشد. حال با ورود مخلوط گازی ۵۰٪ CO، ۲۵٪ CO_۲ و ۲۵٪ H_۲ در داخل کوره، واکنش تقارن زیر انجام می شود:

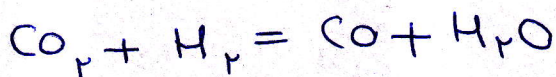
حال با ورود مخلوط گازی ۵۰٪ CO، ۲۵٪ CO_۲ و ۲۵٪ H_۲ در داخل کوره، واکنش تقارن زیر انجام می شود.



$$T = 900^\circ\text{C} \Rightarrow 1173^\circ\text{K} \Rightarrow \Delta G^\circ = -1147,73 \text{ J}$$

چون فشار کل داخل مخزن برابر ۱ atm می باشد، در نتیجه فشار جزئی مخلوط گازی برابر است با:

$P_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ atm}$ ، $P_{\text{H}_2} = 0,25 \text{ atm}$ ، $P_{\text{CO}} = 0,5 \text{ atm}$



	۰,۲۵	۰,۲۵	۰,۵	
حالت اولیه:				
حالت تعادل:	۰,۲۵ - x	۰,۲۵ - x	۰,۵ + x	x

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{x(0,5+x)}{(0,25-x)^2}$$

$$P_t = 1$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow -1147,73 = -8,314 \times 1173 \times \ln K_p$$

$$\Rightarrow K_p = 1,125 \quad K_p = \frac{x(0,5+x)}{(0,25-x)^2} = 1,125 \quad x = 0,0667$$

در نتیجه ترکیب تقارن داخل کوره برابر است با:

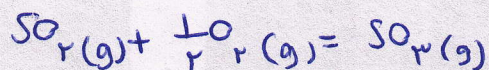
$$P_{\text{CO}_2} = 0,25 - x = 0,1833 \text{ atm} \Rightarrow \% \text{CO}_2 = 18,33$$

$$P_{\text{H}_2} = 0,25 - x = 0,1833 \text{ atm} \Rightarrow \% \text{H}_2 = 18,33$$

$$P_{\text{CO}} = 0,5 - x = 0,4333 \text{ atm} \Rightarrow \% \text{CO} = 43,33$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = x = 0,0667 \text{ atm} \Rightarrow \% \text{H}_2\text{O} = 6,67$$

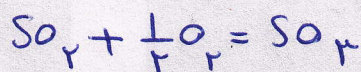
مثال ۱۵ - تعیین کنید هرگاه یک مول SO_2 و نیم مول O_2 ، هر یک با فشار یک اتمسفر، در دما 1000 K واکنش کنند و مخلوط تعادلی از SO_2 ، SO_3 و O_2 به دست آید چه مقدار گرمای آزاد می شود.



$$\Delta G^\circ = -94600 + 19,37T$$

$$T = 1000\text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = -52300\text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow -52300 = -8,314 \times 1000 \times \ln K_p \quad K_p = 1,174$$



حالت اولیه	۱	۰,۵	۰
	$1-x$	$0,5 - \frac{x}{2}$	x

$$n_t = x + (0,5 - \frac{x}{2}) + (1-x) = 1,5 - \frac{x}{2}$$

$$P_{SO_2} = x_{SO_2} \cdot P_t = \frac{n_{SO_2}}{n_t} = \frac{1-x}{1,5 - \frac{x}{2}}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_t = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{0,5 - \frac{x}{2}}{1,5 - \frac{x}{2}}$$

$$P_{SO_3} = x_{SO_3} \cdot P_t = \frac{n_{SO_3}}{n_t} = \frac{x}{1,5 - \frac{x}{2}}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{x}{1,5 - \frac{x}{2}}}{\left(\frac{1-x}{1,5 - \frac{x}{2}}\right) \left(\frac{0,5 - \frac{x}{2}}{1,5 - \frac{x}{2}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$K_p = 1,174 \Rightarrow x = 0,463$$

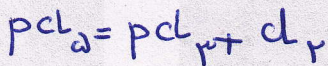
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -94600 + 19,37T$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = -94600\text{ J} \quad \Delta S^\circ = -19,37\text{ J/K}$$

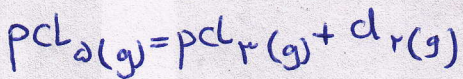
چون x مول SO_3 از واکنش ایجاد شده باشد، پس واکنش به اندازه x پیشرفت داشته، لذا گرمای آزاد می شود:

$$H = x\Delta H^\circ = 0,463 \times (-94600) = -43710\text{ J}$$

مثان ۳۶ - مخلوط pCl_3 و pCl_5 طبق دانستن زیر، تعادل می رسند.



تعیین کنید در دما ۵۰۰ ک، فشار کل یک استروفا ریزش pCl_3 در حالت تعادل استر شود؟

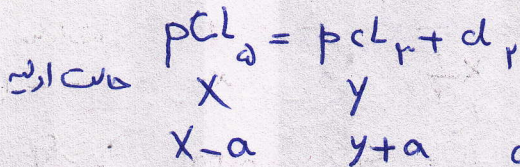


$$\Delta G^\circ = 95\% \cdot -225,1T + 7,94T \ln T$$

$$T = 500K \Rightarrow \Delta G^\circ = 2472J$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow 2472 = -8,314 \times 500 \ln K_p \quad K_p = 0,524$$

از طرفی رابطه K_p را با بار دانستن فوق می توان به صورت زیر نوشت.



$$x-a \quad y+a \quad a$$

$$n_t = x+y+a$$

$$P_{pCl_5} = \frac{x-a}{x+y+a}$$

$$P_{pCl_3} = \frac{y+a}{x+y+a}$$

$$P_{pCl_5} = \frac{a}{x+y+a} = 0,1 \Rightarrow a = 0,1x + 0,1y + 0,1a$$

$$\Rightarrow a = \frac{1}{9}x + \frac{1}{9}y$$

$$K_p = \frac{P_{pCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{pCl_5}} = \frac{\frac{y+a}{x+y+a} \times 0,1}{\frac{x-a}{x+y+a}} = \frac{y+a}{10(x-a)} = 0,524$$

$$\Rightarrow \frac{y+a}{x-a} = 5,24 \quad a = \frac{1}{9}x + \frac{1}{9}y$$

$$\Rightarrow \frac{y + \frac{1}{9}x + \frac{1}{9}y}{x - \frac{1}{9}x - \frac{1}{9}y} = \frac{\frac{1}{9}x + \frac{1}{9}y}{\frac{8}{9}x - \frac{1}{9}y} = \frac{x + 1,0y}{8x - y} = 5,24$$

$$\Rightarrow x + 1,0y = 42,8x - 5,24y \Rightarrow 41,8x = 15,24y$$

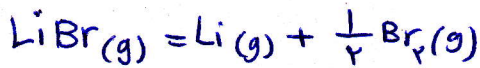
$$\Rightarrow \frac{x}{y} = 0,3712 = \frac{pCl_5}{pCl_3}$$

یعنی باید pCl_5 و pCl_3 را با نسبت ۰,۳۷۱۵ مخلوط کرد، تا فشار جزئی Cl_2 در حالت تعادل برابر ۰,۱ استر شود.

مثال ۳۷ - گاز برومید لیتم طبق معادله زیر تجزیه می شود:



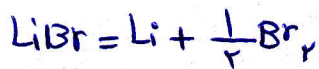
هرگاه گاز فوق را در مائیک استفرمات در دمای ۱۰۰۰ کلوین تجزیه می کنند.



$$\Delta G^\circ = 333900 - 42.9 T$$

حل:

پاسخ به این که قرار است فشار جزئی لیتم به ۱۰۰۰ استفر برسد، در نتیجه فشار جزئی برومید به نصف آن می رسد یعنی داریم:



حالت اولیه	۱	-	-
حالت تعادل	۱-x	x	$\frac{1}{4}x$

$$P_{Li} = 1.0^{-5} \text{ atm} \quad P_{Br_2} = \frac{1}{4} P_{Li} = 0.25 \times 1.0^{-5} = 2.5 \times 1.0^{-6} \text{ atm}$$

$$P_{Li} + P_{LiBr} + P_{Br_2} = 1 \text{ atm} \Rightarrow P_{LiBr} = 99998.5 \times 1.0^{-5} \text{ atm}$$

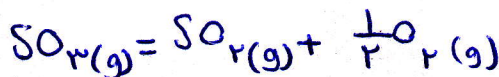
$$K_p = \frac{P_{Li} \times P_{Br_2}^{\frac{1}{4}}}{P_{LiBr}} = \frac{1.0^{-5} \times (2.5 \times 1.0^{-6})^{\frac{1}{4}}}{99998.5 \times 1.0^{-5}} = 2.24 \times 1.0^{-8}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow 333900 - 42.9 T = -8.314 \times T \times \ln(2.24 \times 1.0^{-8})$$

$$333900 - 42.9 T = 146.46 T \Rightarrow T = 1771 \text{ K}$$

یعنی در دمای ۱۷۷۱°K فشار جزئی لیتم به ۱۰۰۰ استفر می رسد.

مثال ۳۸ - هرگاه SO_3 در فشار ثابت P و دمای ۱۰۰۰K تجزیه شود، فشار جزئی اکسیژن در خلط تعادل گازها ۰.۵ استفر خواهد شد. فشار P چقدر است؟ اگر فشار کل خلط تعادل تا یک استفر افزایش یابد، دما را با چقدر تغییر می دهد؟



$$\Delta G^\circ = 94560 - 89.37 T$$

پاسخ به اینکه قرار است فشار جزئی اکسیژن به ۰.۵ استفر برسد، در نتیجه فشار جزئی SO_2 به دو برابر آن یعنی ۱.۰ استفر می رسد.

$$P_{O_2} = 0.5 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = 2 P_{O_2} = 1.0 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{SO_3}} = \frac{1.0 \times (0.5)^{\frac{1}{2}}}{P_{SO_3}}$$

$$T = 1000 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = 94560 - 89.37 \times 1000 = 5190 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow 5190 = -8.314 \times 1000 \times \ln \frac{1.0 \times (0.5)^{\frac{1}{2}}}{P_{SO_3}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1.0 \times (0.5)^{\frac{1}{2}}}{P_{SO_3}} = -0.624 \Rightarrow P_{SO_3} = 0.42 \text{ atm}$$

$$P_t = P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2}$$

$$P_t = 0.42 + 1.0 + 0.5 = 1.92 \text{ atm}$$

$$P_t = 1.92 \text{ atm}$$

$$P_t = P_{SO_2} + P_{SO_2} + P_{O_2} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0.15 \text{ atm}, P_{SO_2} = 2P_{O_2} = 0.1 \text{ atm} \Rightarrow P_{SO_2} + 0.1 + 0.15 = 1 \Rightarrow P_{SO_2} = 0.75 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{SO_2}} = \frac{0.1 \times (0.75)^{\frac{1}{2}}}{0.75} = 0.1155$$

$$\Delta G^\circ = 94560 - 19,37T = -RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow 94560 - 19,37T = -8,314 \times T \times \ln(0.1155)$$

$$\Rightarrow 94560 - 19,37T = 20,24T \Rightarrow T = 791 \text{ K}$$

یعنی در دمای ۷۹۱ درجه کلوین فشار کل مخلوط تعادل برابر یک اتمسفر می‌شود.

مثال ۳۹ - برای تجزیه نیتروژن طبق رابطه زیر $\Delta G^\circ = 94500 - 114,9T$ $N_2 = 2N$

a) فشار فیزیکی تعادل N در دمای ۳۰۰۰ K و فشار کل یک اتمسفر چه قدر است؟

b) در دمای ۳۰۰۰ K به ازای چه فشار کل، فشار فیزیکی N_2 برابر با ۰.۹ فشار کل خواهد شد.

$$N_2 = 2N \quad \Delta G^\circ = 94500 - 114,9T \text{ J}$$

$$T = 3000 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = 60300 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow 60300 = -8,314 \times 3000 \times \ln K_p \Rightarrow K_p = 3,52 \times 10^{-11}$$

a) فشار کل مخلوط گازی برابر یک اتمسفر باشد. یعنی

$$P_{N_2} + P_N = 1 \text{ atm} \Rightarrow P_{N_2} = 1 - P_N$$

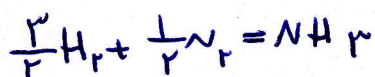
$$K_p = \frac{P_N^2}{P_{N_2}} = \frac{P_N^2}{0.9 P_N} = 3,52 \times 10^{-11} \Rightarrow P_N = 5,94 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

با فشار فیزیکی N_2 برابر ۰.۹ فشار کل می‌باشد یعنی

$$P_{N_2} = 0.9 P_t, P_{N_2} + P_N = P_t \Rightarrow P_N = P_t - 0.9 P_t = 0.1 P_t$$

$$K_p = \frac{P_N^2}{P_{N_2}} = \frac{(0.1 P_t)^2}{0.9 P_t} = 3,52 \times 10^{-11} \Rightarrow P_t = 3,18 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

مثال ۴۰ - گاز آمونیاک را با دمای ۳۰۰°C حرارت می‌دهیم. فشار کل چه قدر باشد تا کسر مولی N_2 در مخلوط تعادل گازها ۰.۲ شود. تغییر انتروپی و انتالپی استاندارد را در دمای ۳۰۰°C محاسبه کنید.

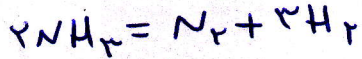


$$2NH_3 = 3H_2 + N_2 \quad \Delta G^\circ = 17030 - 15,8T \ln T - 31,7T$$

$$T = 300^\circ \text{C} = 573 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = -25021,78 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow -25.021,78 = -8,314 \times 573 \times \ln K_p$$

$$\Rightarrow K_p = 191,01$$



حالت اولیه X — —

حالت تعادل: $X-2a$ a $3a$

$$n_t = X - 2a + a + 3a = X + 2a$$

$$X_{N_2} = \frac{a}{X+2a} = 0,2 \Rightarrow X = 3a$$

$$X_{NH_3} = \frac{X-2a}{X+2a} = \frac{a}{5a} = 0,2$$

$$X_{H_2} = \frac{3a}{X+2a} = \frac{3a}{5a} = 0,6$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot P_t = 0,2 P_t$$

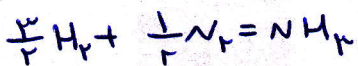
$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_t = 0,2 P_t$$

$$P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_t = 0,6 P_t$$

$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} = \frac{0,2 P_t \times (0,6 P_t)^3}{(0,2 P_t)^2} = 1,8 P_t$$

$$K_p = 191,01 \Rightarrow P_t = 106,1 \text{ atm}$$

در نتیجه مقدار باید برابر ۱۰۶,۱ اتمسفر باشد تا که مولی N_2 برابر ۱۰۶,۱ گردد. همچنین براساس استوکیومتری و انتالی استاندارد وانش ذکر شده در صورت می توان نوشت



$$\Delta G^\circ = -42515 + 12,9 T \ln T + 15,15 T$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow \frac{42515}{T^2} + \frac{12,9}{T} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

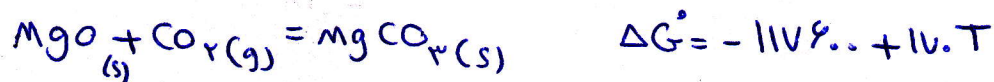
$$\Rightarrow \Delta H^\circ = -42515 - 12,9 T$$

$$T = 300^\circ C = 573 K \Rightarrow \Delta H^\circ = -50971,7 J$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \Delta G^\circ = 12510,9 J \Rightarrow 12510,9 = -50971,7 - 573 \Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ = -11,0 J/K$$

مثال ۴۱ - تعیین کنید در استفری با فشار جزئی CO_2 برابر با 10^{-3} استفر، $MgCO_3$ را تا چه دمای حرارت دهیم تا تجزیه شود.



حل:



واکنش تجزیه وقتی اتفاق می افتد که ΔG منفی باشد.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \Delta G = 0$$

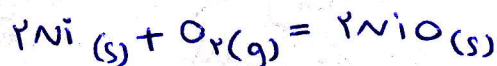
$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = P_{CO_2} = 10^{-3} \text{ atm}$$

$$117600 - 170T = -1714T \ln 10^{-3} \Rightarrow 117600 - 170T = 38129T$$

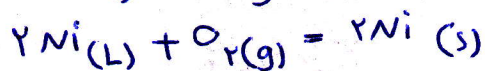
$$\Rightarrow T = 565K$$

هون ΔH واکنش مثبت می باشد به ازای دماهای بالاتر از ۵۶۵ درجه کلوین ΔG واکنش منفی می شود در واکنش تجزیه $MgCO_3$ رخ می دهد.

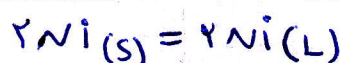
مثال ۴۲ - با استفاده از معادله انرژی آزاد استاندارد برای اکسیداسیون نیکل مذاب و نیکل جامد، دمای ذوب نیکل را تعیین کنید.



$$\Delta G_1^\circ = -489100 + 197T$$



$$\Delta G_2^\circ = -524300 + 217.4T$$



$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = 35200 - 20.4T \text{ J}$$

این ΔG° برای ۲ مول می باشد.

$$Ni(s) = Ni(L) \quad \Delta G_m^\circ = \frac{1}{2} \Delta G^\circ = 17600 - 10.2T$$

در نقطه ذوب تغییر انرژی آزاد ذوب شدن برابر صفر است، در نتیجه داریم

$$T = T_m \Rightarrow \Delta G_m^\circ = 17600 - 10.2T_m = 0 \Rightarrow T_m = 1725.5K$$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T \Delta S_m = 17600 - 10.2T \Rightarrow \Delta H_m^\circ = 17600 \text{ J} \quad \Delta S_m^\circ = 10.2 \frac{\text{J}}{K}$$

مثال ۴۳ - می خواهیم یک قطعه مس نورد شده را آئیل کنیم. برای جلوگیری از اکسیداسیون مس، عملیات حرارتی را منبسط تحت خلأ انجام داد. چنانچه لازم باشد عملیات حرارتی در دما ۹۵۰°C انجام شود، حداکثر فشار ممکن در کوره را محاسبه کنید. آیا می توان با خلأ هم استفر نیز عملیات حرارتی را انجام داد (درجه دمای؟)

$$2\text{Cu}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{Cu}_2\text{O}(s) \quad \Delta G^\circ = -169000 - 7.12T \ln T + 123T \text{ J}$$

$$T = 450^\circ\text{C} = 923 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = -100240.54 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\Rightarrow -100240.54 = -8.314 \times 923 \times \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\Rightarrow p_{\text{O}_2} = 4.39 \times 10^{-12} \text{ atm}$$

در نتیجه حداکثر فشار جزئی اکسیژن برای اینکه واکنش اکسیداسیون مس در دمای ۹۲۳ درجه کلوین رخ ندهد، برابر 4.39×10^{-12} استفرات، بنابراین حداقل خلا مورد نیاز برابر است با

$$p_{\text{O}_2} = 0.21 p_{\text{air}}$$

$$\Rightarrow p_{\text{air}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{0.21} = \frac{4.39 \times 10^{-12}}{0.21} = 2.09 \times 10^{-11} \text{ atm}$$

حال اگر برای این عملیات حرارتی بخواند فلاد برابر 10^{-5} باشد، آنگاه دمای مورد نیاز برابر خواهد شد با

$$p_{\text{air}} = 10^{-5} \quad p_{\text{O}_2} = 0.21 p_{\text{air}} = 2.1 \times 10^{-6} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\Rightarrow -169000 - 7.12T \ln T + 123T = -8.314 \times T \times \ln \frac{1}{\sqrt{2.1 \times 10^{-6}}}$$

$$\Rightarrow -169000 - 7.12T \ln T + 123T = -5425 T$$

$$\Rightarrow T = 1340 \text{ K} = 1067^\circ\text{C}$$

این دمای نزدیک به دمای ذوب مس می‌باشد در نتیجه عملاً نمی‌توان مس جامد را با این خلا ذوب‌پذیر کرد.

۴۴ - مطلوب محاسبه حداقل درجه حرارتی که در هر یک از حالات زیر Ag_2O خالص در اثر گرم شدن تجزیه می‌شود (a) در اکسیژن خالص یا فشار یک استفرات (b) در هوا. فرض می‌شود تغییر ظرفیت گرمایی مولی برابر واکنش اکسیداسیون مس می‌باشد.

$$\text{Ag}_2\text{O}(s) = 2\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \quad \Delta G^\circ = 30540 - 66.11T$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad 30540 - 66.11T = -8.314T \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

(a) اگر فرض کنیم اکسیژن خالص با فشار یک استفرات، آنگاه داریم:

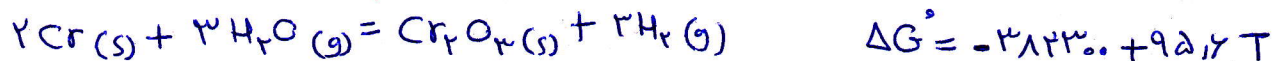
$$30540 - 66.11T = 0 \Rightarrow T = 462 \text{ K}$$

(ب) اگر فرض کنیم هوا با فشار یک اتمسفر موجود است آنکه داریم

$$P_{O_2} = 0.21 \Rightarrow 3.54 - 66.11T = -8.314 \times T \times \ln \sqrt{0.21}$$

$$\Rightarrow 3.54 - 66.11T = 6.49T \Rightarrow T = 421 \text{ K}$$

۴۵- مطلوبیت محاسبه حداکثر فشار بخار آب در هیدروژن مرطوب با فشار یک اتمسفر که بتوان در آن فلز کرم را تا دمای ۱۵۰۰ K حرارت داد بدون آنکه اکسید شود. آیا اکسیداسیون کرم بر سید بخار آب گوار است یا اگر مایل



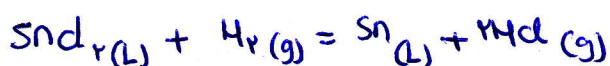
$$T = 1500 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = -238900 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^3 \Rightarrow -238900 = -8.314 \times 1500 \times \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^3$$

$$\Rightarrow \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 0.93 \Rightarrow \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 1.09 \times 10^{-3}$$

بنابراین در فشار یک اتمسفر حداکثر فشار بخار آب می تواند برابر 1.09×10^{-3} اتمسفر باشد.

۴۶- مخلوطی از گازهای آرگون، هیدروژن با فشار کل یک اتمسفر را از یک محفظه واکنش با دما ۹۰۰ K شامل مخلوط Sn و $SnCl_2$ عبوری دهیم. ترکیب گاز فیزی از محفظه واکنش عبارتست از ۵۰٪ هیدروژن، ۴۳٪ HCl و ۱٪ آرگون. آیا بین فاز گازی و فاز مذاب در محفظه واکنش تعادل حاصل شده است یا خیر؟



$$\Delta G^\circ = 150800 + 3.7T \ln T - 141.68T \quad T = 900^\circ K \Rightarrow \Delta G^\circ = 27327.8 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} \Rightarrow 27327.8 = -8.314 \times 900 \times \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} = 0.024$$

$$P_{HCl} + P_{H_2} + P_{Ar} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{Ar} = 1/43 = 0.023 \text{ atm}$$

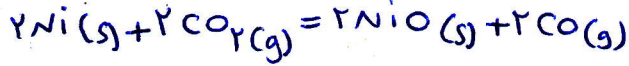
$$P_{HCl} + P_{H_2} = 0.977 \Rightarrow P_{H_2} = 0.977 - P_{HCl}$$

$$\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} = 0.024$$

$$\Rightarrow \frac{P_{HCl}^2}{0.977 - P_{HCl}} = 0.024 \Rightarrow P_{HCl} = 0.11 \text{ atm} = 1/11 \quad P_{H_2} = 0.86 \text{ atm} = 1/46$$

اگر واکنش به تعادل برسد ترکیب گاز فیزی باید شامل ۴۶٪ H_2 ، ۱۱٪ HCl و ۴۳٪ Ar باشد. چون گاز فیزی شامل ۵۰٪ H_2 ، ۴۳٪ HCl و ۱٪ Ar باشد یعنی هنوز واکنش به تعادل نرسیده است.

۴۷ - حداکثر فشار جزئی CO_2 در مخلوط گازی $\text{CO} - \text{CO}_2$ با فشار کل یک اتمسفر چه مقدار باشد تا در این مخلوط گازی فلز Ni در دما 1500 K اکسید نشود.



$$\Delta G^\circ = 75700 + 22,38T \quad T = 1500 \text{ K} \quad \Delta G^\circ = 110,770 \text{ J}$$

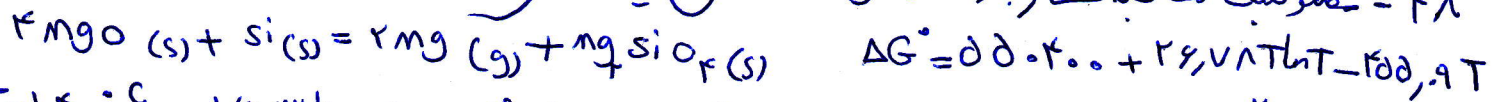
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right)^2$$

$$110,770 = -8,314 \times 1500 \times \ln \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right)^2 \Rightarrow \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = 0,012$$

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = 1 - P_{\text{CO}}$$

$$\frac{P_{\text{CO}}}{1 - P_{\text{CO}}} = 0,012 \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} P_{\text{CO}} = 0,012 \text{ atm} \\ P_{\text{CO}_2} = 0,988 \text{ atm} \end{matrix}}$$

۴۸ - مطلوب است محاسبه فشار بخار متانول CH_3OH در دما 140°C



$$T = 140^\circ \text{C} = 417 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = 121580 \text{ J} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = P_{\text{Mg}}^2$$

$$\Rightarrow 121580 = -8,314 \times 417 \ln P_{\text{Mg}}^2 \Rightarrow P_{\text{Mg}} = 0,0126 \text{ atm}$$

۴۹ - مقادیر اکسید صوره (HgO) را در یک محفظه قرار داده، ابتدا محفظه را خلا می‌کنیم و سپس بریلید گازیتزر در آن قرار می‌دهیم و دما 900 K گرم می‌کنیم. در این دما ملاحظه می‌شود که فشار کل محفظه ۱۲ اتمسفر است. فشار O_2 و بخار Hg را در فاز گازی محاسبه کنید.



$$\Delta G^\circ_{900 \text{ K}} = -271180 = -RT \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = 1,39 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_t} = \frac{1,39 \times 10^{-5}}{12} = 1,16 \times 10^{-6} \quad \ln P_{\text{Hg}} = \frac{-7411}{T} - 0,792 \ln T + 17,128$$

$$P_{\text{Hg}} = 0,0005 \text{ atm} \quad X_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{Hg}}}{P_t} = \frac{0,0005}{12} = 4,17 \times 10^{-5}$$