

Physical Chemistry

PHYSICAL CHEMISTRY SCOPE

CHEMISTRY is the CENTRAL SCIENCE
PHYSICAL CHEMISTRY is the CENTRAL CHEMISTRY
Theoretical and Experimental

• Recommended Books

1. Physical Chemistry : P.W. Atkins
2. ,, ,, : G.M. Barrow

شیمی فیزیک بارو ترجمه : مرکز نشر دانشگاهیمفاهیم بنیادین شیمی فیزیک ترجمه : ناصر مدیرشها

تعریف شیمی فیزیک

شیمی فیزیک عبارتست از توجیه پدیده‌های شیمیایی با استفاده از اصول نظری فیزیک. در این مطالعه ابتدا دنیای پیرامون خود را که همان جهان ماکروسکوپی (جهان فعلی) مطالعه می‌کنیم و یافته‌های تجربی را بصورت قوانین در می‌آوریم، پس جهان میکروسکوپی یا بعبارت دیگر رفتار فردی مولکول‌ها را که متکی بر فرضیات می‌باشد مطالعه کرده و یک مدل مولکولی ایجاد می‌کنیم و در مرحله بعد جهان ماکروسکوپی را از دیدگاه مولکولی تفسیر می‌کنیم در حقیقت شیمی فیزیک مطالعه میکروسکوپی جهان ماکروسکوپی می‌باشد بطور خلاصه:

I : مطالعه تجربی از جهان فعلی یا جهان ماکروسکوپی که قوانین ایجاد می‌شوند.

II : مطالعه جهان میکروسکوپی و تدوین یک مدل مولکولی

III : تلفیق دو مطالعه یا مطالعه میکروسکوپی جهان ماکروسکوپی

شیمی فیزیک *Physical Chemistry* مطالعه اصول فیزیک است که به خواص و رفتار سیستم‌های شیمیایی نظارت می‌کند.

یک سیستم شیمیایی از دیدگاه ماکروسکوپی و میکروسکوپی می‌تواند مطالعه شود.

عبارت *chemical physics* به جنبه هائی از شیمی فیزیک دلالت می‌کند که پدیده هائی را در سطح مولکولی مطالعه می‌کند.

شیمی فیزیک را می‌توان به چهار بخش اصلی تقسیم کرد.

ترمودینامیک *Thermodynamics*

شیمی کوانتوم quantum Chemistry

مکانیک آماری Statistical mechanics

سینتیک Kinetics

ترمودینامیک علم ماکروسکوپی است که روابط بین خواص تعادلی سیستم و تغییرات خواص تعادلی در فرآیندها را مطالعه می کند. مولکولها و الکترونها و هسته های تشکیل دهنده آنها از مکانیک کلاسیک پیروی نمی کنند و حرکت آنها بوسیله مکانیک کوانتوم مورد مطالعه قرار می گیرد.

علم ماکروسکوپی ترمودینامیک نتیجه چیزی است که در سطح مولکولی اتفاق می افتد. سطوح ماکروسکوپی و مولکولی بوسیله شاخه ای از علم که مکانیک آماری نامیده می شود به همدیگر مربوط می شوند.

سینتیک، مطالعه سرعت (میزان) فرآیندها می باشد و از قسمتی از تئوریهای ترمودینامیک - شیمی کوانتوم و مکانیک آماری کمک می گیرد.

قانون بویل

قانون گیلوساک

قانون آمونتون

رابطه گازهای کامل

محاسبه ثابت گازها

برخی از خواص محلولهای گازی:

قانون فشارهای جزئی دالتون

قانون حجمهای جزئی آماگات

محاسبه جرم مولکولی از رابطه گازها

جزء مولی mole fraction

خواص غیر ایده آل گازها

ضریب تراکم پذیری Compressibility Factor

معادله ویریا Virial Equation

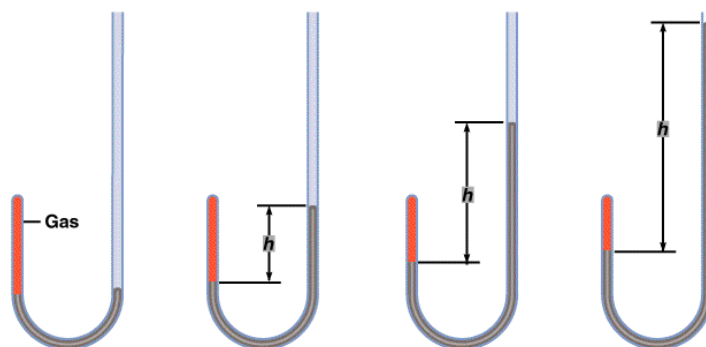
رابطه حجم با فشار یک گاز

قانون بویل

در حدود سال ۱۶۶۰ رابرت بویل آزمایشهایی را انجام داد که با استفاده از دستگاهی که در شکل نشان داده شده است تأثیر فشار را بر روی حجم مقدار معینی از هوا در دمای ثابت مورد بررسی قرار داد. بطوریکه اگر در داخل لوله خمیده مقداری جیوه ریخته و حجم هوای محبوس را یادداشت کنیم سپس با افزایش جیوه وقتی که فشار روی هوا افزایش می یابد بایستی حجم کاهش یابد، هر گاه این آزمایش را چندین بار تکرار کنیم و هر بار مقادیر فشار و حجم را

یادداشت نمائیم ملاحظه می‌کنیم که در دمای ثابت حاصلضرب فشار در حجم مقداری است ثابت که به قانون بویل (Boyle) معروف است و بصورت زیر بیان می‌شود.

Apparatus for Studying the Relationship between Pressure and Volume of a Gas



As $P(h)$ increases

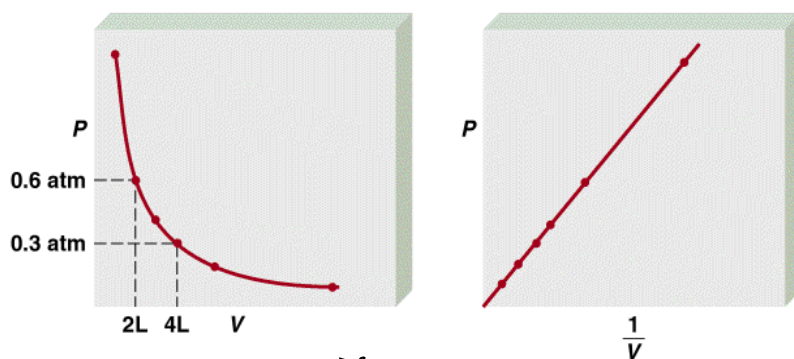
V decreases

حجم مقدار معینی از یک گاز در دمای ثابت متناسب با عکس فشار تغییر می‌کند .

تحولاتی را که در دمای ثابت انجام می‌یابند. ایزوترم یا همدمما Isotherm می‌نامند. طبق قانون بویل فشار حجم معینی از یک گاز در دمای ثابت طوری تغییر می‌کند که حاصلضرب PV همواره مقداریست ثابت. گاهی در یک تحول ایزوترم مقادیر اولیه V_1 و P_1 یک گاز به مقادیر جدید V_2 و P_2 تغییر می‌یابد و از آنجائیکه حاصلضرب فشار در حجم مقداریست ثابت قانون بویل را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

هر گاه تغییرات فشار برحسب حجم را به شکل منحنی نشان دهیم منحنی هذلولی (hyperbolic) بدست آمده نمونه‌ای از یک ایزوترم می‌باشد.



$$P \propto 1/V$$

$$P \times V = \text{constant}$$

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$



Constant temperature
Constant amount of gas

A sample of chlorine gas occupies a volume of 946 mL at a pressure of 726 mmHg. What is the pressure of the gas (in mmHg) if the volume is reduced at constant temperature to 154 mL?

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

$$P_1 = 726 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = ?$$

$$V_1 = 946 \text{ mL}$$

$$V_2 = 154 \text{ mL}$$

$$P_2 = \frac{P_1 \times V_1}{V_2} = \frac{726 \text{ mmHg} \times 946 \text{ mL}}{154 \text{ mL}} = 4460 \text{ mmHg}$$

گازهایی که از قانون بویل تبعیت می‌کنند به اسم گازهای ایده‌ال یا کامل (ideal gas) یا (perfect gas) معروف هستند. اندازه‌گیری‌های دقیق‌تر در خصوص برخی از گازها چنین نشان می‌دهد که در حقیقت گازها کاملاً بر طبق قانون بویل رفتار نمی‌کنند که این رفتار را رفتار غیر ایده‌ال گازها (imperfect gas)، (non-ideal gas) یا (real gas) می‌نامند. بایستی اضافه کرد که در گازهای کامل حاصلضرب فشار در حجم مستقل از مقدار فشار هست بدین معنی که تغییرات فشار تأثیری بر مقدار حاصلضرب PV نخواهد داشت.

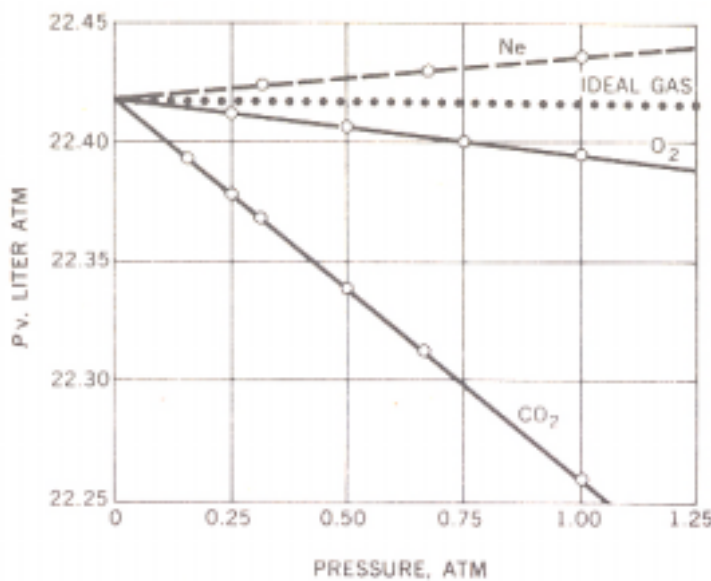


FIGURE 1-5

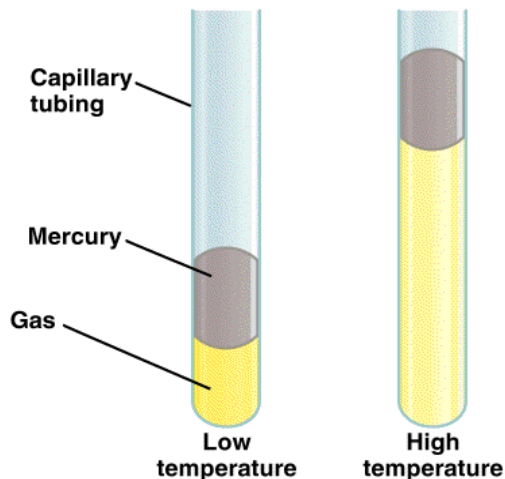
Accurate data for the product PV for 1 mol of the gas as a function of pressure at 0°C . (Adapted from L. P. Hammett, "Introduction to the Study of Physical Chemistry," Copyright 1952 by McGraw-Hill, Inc. Used by permission of McGraw-Hill Book Company.)

تغییر حجم یک گاز بر حسب دما

بیشتر از یک قرن طول کشید تا رابطه حجم و دمای یک گاز همانند قانون بویل مورد بررسی قرار گیرد و دلیل این امر عدم درک صحیح مفهوم دما و داشتن ابزاری برای اندازه‌گیری آن بود هر چند که تفاوت بین سردی و گرمی بطور کیفی قابل تشخیص بود تا اینکه از انبساط مایع در یک لوله شیشه‌ای یک دماسنج مدرن ساخته شد که در آن نقطه انجماد آب صفر درجه و نقطه جوش آب یکصد درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. تحقیقات شارل و گیلوساک نشان داد که در فشار ثابت حجم نمونه‌ای از گاز بطور خطی با دما تغییر می‌کند و همانطوریکه در شکل نشان داده شده است برونمایی (extrapolation) منحنی‌ها در دمای 0°C به حجم صفر می‌رسد. غالباً راحت‌تر است که دما را از

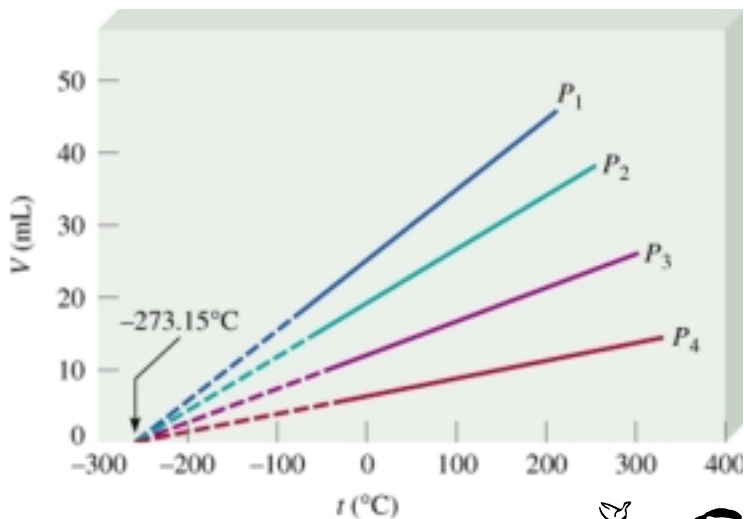
نقطه 0°C بعوض صفر درجه سانتیگراد یعنی صفر درجه بندی سلسیوس (Celsius scale) اندازه بگیریم و اگر اندازه درجه برای همان مقیاس درجه بندی سلسیوس نگاه داشته شود ولی محل صفر آن تغییر کند مقیاس جدیدی بنام درجه بندی کلونین (Kelvin scale) یا مقیاس مطلق (absolute temperature scale) بدست می آید

Gas Expanding and Contracting



As T increases V increases

Variation of gas volume with temperature at constant pressure.



Charles' & Gay-Lussac's Law

$$V \propto T$$

$$V = \text{constant} \times T$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$



Temperature **must** be in Kelvin

$$T = t + 273.15$$

دما در این مقیاس با علامت K (کلوین) به افتخار لرد کلوین نشان داده می‌شود. قانون گیلوساک یا قانون شارل به شکل زیر بیان می‌گردد:

اگر فشار ثابت نگهداشته شود حجم جرم معینی از یک گاز متناسب با دمای مطلق آن تغییر می‌کند. و می‌توان نوشت:

$$V \propto T$$

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

لذا پیروی یک گاز از قانون بالا معرف ایده‌ال بودن گاز می‌باشد و از آنجائیکه با حجم یک نمونه گاز در دو دمای متفاوت سروکار داریم می‌توانیم رابطه زیر را بنویسیم:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

رابطه PVT گازهای ایده‌ال

قوانین بویل و گیلوساک در مورد گازها بطور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت که بستگی حجم یک نمونه گاز را به فشار و دما توصیف می‌کنند. برای توصیف ریاضی بستگی حجم به دما و فشار را بصورت تابع زیر نشان می‌دهیم:

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

از آنجائیکه حجم یک گاز متناسب با دما و عکس فشار می‌باشد خواهیم داشت:

$$V \propto T$$

$$V \propto \frac{1}{P}$$

و در صورت ترکیب روابط بالا:

$$V \propto \frac{T}{P}$$

از آنجائیکه حجم یک گاز متناسب با تعداد مول‌های سازنده آن هست رابطه بالا را بشکل زیر خواهیم داشت:

$$V \propto n \frac{T}{P}$$

واحد مول در محاسبات حجم کاربرد دارد و براساس فرضیه آووگادرو که می‌گوید:

حجم‌های مساوی از گازها در شرایط یکسان فشار و دما شامل تعداد مولکول‌های مساوی هستند.

چنین استنباط می‌شود که یک مول از یک گاز در شرایط معینی از دما و فشار همان حجمی را اشغال می‌کند که یک مول از هر گاز دیگر. در صورتیکه R را بعنوان ضریب تناسب وارد نمائیم تساوی زیر را خواهیم داشت:

$$V = Rn \frac{T}{P}$$

$$PV = nRT$$

رابطه بدست آمده را رابطه گاز کامل یا گاز ایده‌آل می‌نامند و در مورد تمام گازهایی که بصورت ایده‌آل رفتار می‌کنند به کار برده می‌شود.

A sample of carbon monoxide gas occupies 3.20 L at 125 °C. At what temperature will the gas occupy a volume of 1.54 L if the pressure remains constant?

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

$$V_1 = 3.20 \text{ L} \quad V_2 = 1.54 \text{ L}$$

$$T_1 = 398.15 \text{ K} \quad T_2 = ?$$

$$T_1 = 125 (^{\circ}\text{C}) + 273.15 \text{ (K)} = 398.15 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{V_2 \times T_1}{V_1} = \frac{1.54 \cancel{\text{L}} \times 398.15 \text{ K}}{3.20 \cancel{\text{L}}} = 192 \text{ K}$$

محاسبه مقدار : R

مقدار R را از رابطه گازهای کامل در شرایط متعارفی Standard Temperature and Pressure (STP) می‌توان حساب کرد .

$$t = 0^{\circ}\text{C}$$

$$T = 0 + 273.15 = 273.15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

چون یک مول از گازها در شرایط متعارفی ۲۲/۴ لیتر حجم دارد:

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$V = 22.4 \text{ lit}$$

خواهیم داشت:

$$PV = nRT$$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ lit}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.082056 \text{ lit atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ثابت گاز یعنی R دارای بعد انرژی است چرا که:

فشار را برابر نیرو بر واحد سطح و حجم را به شکل سطح ضربدر طول می‌نویسیم و بعد R (دیمانسیون) مشخص می‌گردد.

$$\text{فشار} \times \text{حجم} = \frac{\text{نیرو}}{\text{سطح}} \times \text{طول} \times \text{طول} = \text{نیرو} \times \text{طول}$$

ابعاد نیرو ضربدر طول همان ابعاد انرژی است که بر مبنای نیرو ضربدر تغییر مکان متکی می‌باشد. لذا R دارای بعد انرژی بر درجه کلوین بر مول می‌باشد.

حال می‌توانیم مقدار R را بر حسب واحدهای دیگر بدست آوریم.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ lit} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$R = 0.082056 \text{ lit atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 0.082056 \times 10^{-3} \times \text{m}^3 \times 101325 \times \text{N m}^{-2} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$R = 1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

برخی از خواص مخلوط‌های گازی

قانون گازهای کامل را می‌توان به مخلوط‌های گازی چند جزئی و گازهای خالص تک جزئی به کار برد.

الف: قانون فشارهای جزئی دالتون Dalton's law of partial pressures

فشار اعمال شده در ظرفی با حجم ثابت توسط هر یک از اجزاء سازنده مخلوط بطور جداگانه یا باهم قابل مقایسه است. اگر فشار مخلوط گاز P معلوم باشد بطوریکه برابر حاصل جمع P_1 و P_2 و ... اعمال شده توسط هر یک از اجزاء باشد می‌گویند مخلوط از قانون فشارهای جزئی دالتون تبعیت می‌کند و به شکل عمومی زیر نوشته می‌شود:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

قانون دالتون موقعی صدق می‌کند که هر یک از اجزای مخلوط و خود مخلوط رفتار ایده‌آل داشته باشند فرض کنید n_1 و n_2 ... تعداد مول‌های اجزای مخلوط و n تعداد کل مول‌ها در مخلوط گازی باشد لذا

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

هر گاه فشار اعمال شده توسط تک تک گازهای شرکت کننده توسط روابط زیر داده شود:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad P_1 = \frac{n_1RT}{V} \quad P_2 = \frac{n_2RT}{V}$$

روابط بالا را بشکل زیر می‌توانیم بنویسیم:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad n_1 = \frac{P_1V}{RT} \quad n_2 = \frac{P_2V}{RT}$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1V}{RT} + \frac{P_2V}{RT} + \dots \quad P = P_1 + P_2 + \dots$$

ب: قانون حجم‌های جزئی آماتگات Amagat's law of partial volumes

هر گاه رابطه حجم با فشار را در مخلوط‌های گازی با وارد نمودن اجزاء مخلوط گازی بطور جداگانه یا باهم در یک ظرف با حجم متغیر (برای اینکه فشار ثابت بماند) مطالعه می‌کنیم و حجم هر یک از اجزاء آن را بطور جداگانه تعیین کنیم، اگر از رابطه $V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i$ تبعیت بکند. گفته می‌شود که مخلوط از قانون حجم‌های جزئی آماتگات تبعیت می‌کند.

جزء مولی mole fraction

وقتی که مخلوط‌های گازی مورد مطالعه قرار می‌گیرند غالباً از سهم نسبی هر یک سخن به میان می‌آید این سهم را برحسب جزء مولی X_i جزء i ام بصورت زیر بیان می‌کنیم:

$$X_i = \frac{n_i}{n}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$$

$$\frac{n}{n} = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_i}{n}$$

$$1 = X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i$$

یعنی حاصل جمع جزء مولی تمام اجزاء مخلوط برابر با یک است.

بدین ترتیب می‌توانیم جزء فشاری $\frac{P_i}{P}$ (pressure fraction) و جزء حجمی $\frac{V_i}{V}$ (volume fraction) را نیز تعریف کنیم:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i RT/V}{n RT/V} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i RT/P}{n RT/P} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

لذا هم جزء فشاری و هم جزء حجمی در این مخلوط‌های گازی ایده‌ال برابر جزء مولی است.

محاسبه جرم مولکولی از رابطه گازها

از معادله گازهای کامل و دانسیته (جرم حجمی) نمونه در فشار و دمای معینی می‌توان جرم مولکولی را محاسبه نمود.

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$PM = \frac{m}{V} RT$$

$$PM = dRT$$

$$M = d \frac{RT}{P}$$

خواص غیر ایده‌ال گازها

تا کنون تمام مطالبی که گفته شد مربوط به رفتار کامل گازها می‌باشد که از رابطه $PV = nRT$ تبعیت می‌کند در این گازها مولکول‌ها بطور متوسط از هم دور هستند و کاملاً بطور مستقل از همدیگر حرکت می‌کنند لذا چنین نتیجه می‌گیریم که گاز کامل گازی است که در آن انرژی از مشارکت انرژی جنبشی مولکول‌ها بدست می‌آید و انرژی پتانسیل که از تأثیر متقابل مولکول‌ها ایجاد می‌گردد دخالتی ندارد.

در صورت عدم تبعیت یک گاز از رابطه بالا می‌گوئیم که گاز رفتار غیرایده‌ال داشته یا گاز حقیقی می‌باشد همانطوریکه قبلاً گفته شد حاصلضرب PV در گازهای ایده‌ال بایستی مستقل از مقدار P باشد ولی داده‌های خیلی دقیق برای چندین گاز در فشارهای نسبتاً پایینی که در شکل نشان داده شده است حاکی از این است که گازها رفتار غیرایده‌ال داشته و لازمست که در رابطه $PV = nRT$ تغییراتی داده شود، (لازم به ذکر است که در فشارهای بالا و متوسط نیز انحراف از رفتار ایده‌ال وجود دارد) و بدین منظور رابطه تجربی زیر را برای توصیف رفتار غیرایده‌ال گاز در نظر می‌گیریم

$$PV = RT(1 + bP)$$

که در آن b از مشخصات گاز و تابع دما می‌باشد.

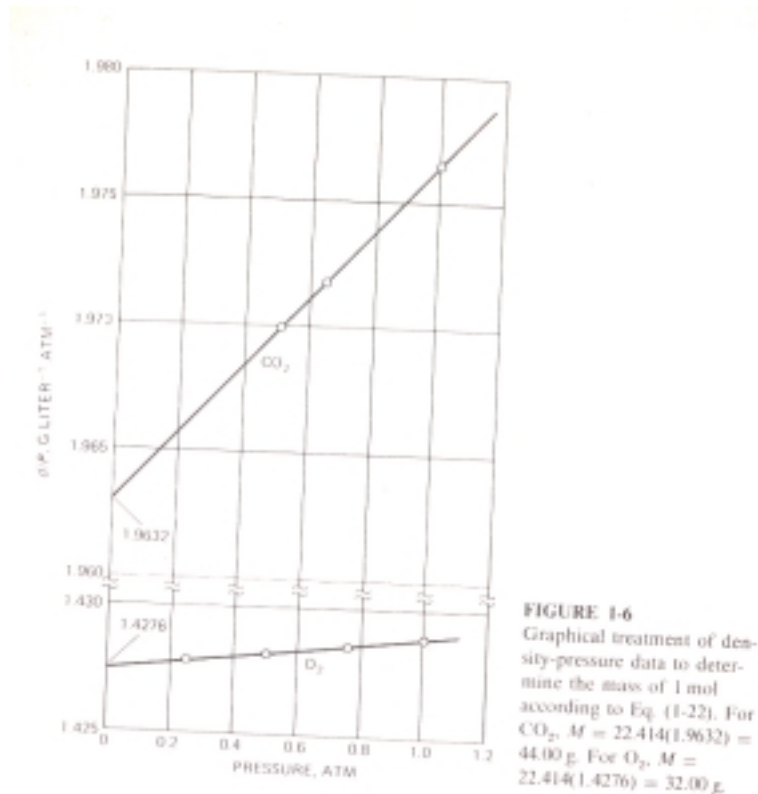
رفتار غیر ایده‌ال گاز بایستی در محاسبه جرم مولکولی در نظر گرفته شود برای یک گاز جرم مولکولی از رابطه

$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT}$$

بدست می‌آید. در رفتار ایده‌ال گاز جرم حجمی متناسب با فشار می‌باشد و برای هر فشاری یک مقدار مشخص $\frac{d}{P}$ بدست می‌آید ولی در گازهای حقیقی $\frac{d}{P}$ تابع P می‌باشد و رابطه تجربی زیر را می‌نویسیم:

$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT}(1 + b'P)$$

که b' مقدار ثابتی بوده و به طبیعت گاز و دما بستگی دارد.



همانطوریکه در شکل نشان داده شده است. جرم مولکولی از مقدار $\frac{d}{P}$ در حد فشار صفر قابل محاسبه است. معادلاتی که برای توصیف رفتار PVT گازها نوشته می‌شود معادله حالت (equation of state) نامیده می‌شود.

ضریب تراکم‌پذیری compressibility factor
ضریب تراکم compression factor

انحراف گازها از حالت ایده‌ال معمولاً با رسم منحنی $\frac{PV}{RT}$ بر حسب P مشخص می‌شود. این نسبت برای رفتار ایده‌ال در تمام دماها و فشارها برابر واحد است و برای رفتار غیرایده‌ال انحراف از واحد را نشان می‌دهد کمیت $\frac{PV}{RT}$ را با علامت Z نشان داده و آن را ضرایب تراکم‌پذیری یا ضریب تراکم می‌گویند. رفتار ایده‌ال مستلزم آن است که Z در تمام فشارها و دماها مقدارش برابر یک باشد و غیرکامل بودن گاز از روی مقدار Z مشخص می‌گردد.

ضریب تراکم‌پذیری Z در برخی اوقات مقدار بزرگتری از واحد و در برخی اوقات مقدار کمتری از واحد دارد. وقتی مولکول‌های گازهای حقیقی در محدوده هم‌دیگر قرار می‌گیرند برهم‌دیگر تأثیر متقابل دارند (intermolecular forces) و دو نوع تأثیر متقابل مابین مولکول‌ها وجود دارد:

۱- در فاصله نسبتاً زیاد (far molecular distance) دو مولکول هم‌دیگر را جذب می‌کنند. انرژی پتانسیل آنها کاهش می‌یابد. جاذبه بین مولکولی (Intermolecular Attraction) که نتیجه آن پائین آوردن انرژی پتانسیل است باعث می‌شود که مایع بوجود آید.

۲- وقتی مولکول‌ها بیش از اندازه بهم نزدیک شوند. هم‌دیگر را دفع می‌کنند (Intermolecular Repulsion) و دافعه بین مولکولی باعث می‌شود که مایعات و جامدات به یک نقطه بی‌نهایت کوچکی تبدیل نگردند.

بدین ترتیب اگر رابطه $\frac{PV_m}{RT} = Z$ را در نظر بگیریم که V_m در آن حجم مولی می‌باشد. هر گاه نیروی جاذبه بین مولکولی قوی بین مولکول‌ها حاکم باشد حجم مولی بدست آمده کوچکتر از حجم قابل انتظار خواهد بود و در نتیجه $Z < 1$ می‌باشد و اگر نیروی دافعه بین مولکولی قوی بین مولکول‌ها وجود داشته باشد حجم مولی بدست آمده بیشتر از حجم قابل انتظار خواهد بود و در نتیجه $Z > 1$ خواهد شد.

معادله ویریال Virial equation

ویریال به معنی نیرو force می‌باشد و با افزودن جملاتی به معادله گازهای کامل این معادله بدست می‌آید:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B_p P + C_p P^2 + \dots \quad \text{معادله ویریال سری فشار}$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_v}{V} + \frac{C_v}{V^2} + \dots \quad \text{معادله ویریال سری حجم}$$

B_p و B_v و ... به ضرایب ویریال معروف بوده و آنها را می‌توان به هم ربط داد:

$$B_p \cdot P = \frac{B_v}{V}$$

$$B_p = \frac{B_v}{PV}$$

The Ideal Gas Law Deviations from Ideal Gas Behavior

$$PV = nRT \quad \text{or} \quad P\bar{V} = RT, \quad \bar{V} = V/n$$

Units of pressure

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm}$$

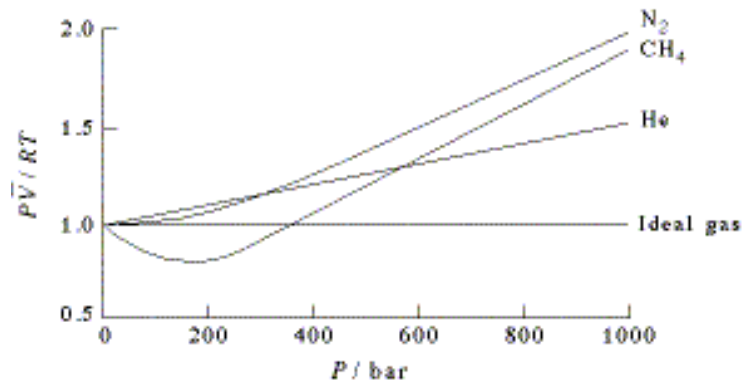
Units of temperature

Triple point of water occurs at 273.16 K (0.01°C)

Deviations from Ideal Gas Behavior

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

“compressibility factor”



Ideal gas: $z = 1$

$z < 1$: attractive intermolecular forces dominate

$z > 1$: repulsive intermolecular forces dominate

Virial Coefficients

$$Z \equiv \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}}{\bar{V}} + \frac{B_{3V}}{\bar{V}^2} + \dots \quad \text{Virial expansion}$$

B_{2V} : second virial coefficient,

B_{3V} : third virial coefficient, etc.

مایع کردن گازها (تراکم گازها)

قانون حالات متناظر

قانون گراهام

مایع کردن گازها

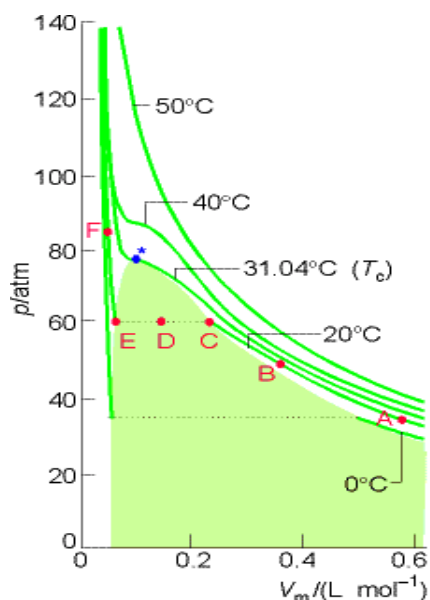
مجموعه‌ای از ایزوترم‌های CO_2 از ناحیه‌ای که در آن تراکم صورت می‌گیرد، در شکل زیر نشان داده شده است. ایزوترم‌های مربوط به دماهای بالا از منحنی‌های هذلولی مورد انتظار برای گازهای ایده‌ال با انحراف مختصری تبعیت می‌کند و همچنین ایزوترم‌های مربوط به دماهای پایین در انتهای مربوط به فشار کم و حجم بالا تا حدودی منطبق بر رفتار ایده‌ال می‌باشد. در دماهای پایین مشاهده می‌کنیم که با افزایش فشار حجم کاهش یافته تا اینکه به نقطه‌ای روی خط نقطه‌چین می‌رسیم، که در این نقطه گاز شروع به میعان و تراکم می‌کند و مرتباً حجم آن کاهش می‌یابد در حالیکه فشار بخار تعادلی در آن دما ثابت می‌ماند وقتی که به حد طرف چپ خط‌چین می‌رسیم تمام گاز مایع می‌شود بطوریکه حجم مایع با افزایش بیشتر فشار خیلی کم کاهش می‌یابد در ناحیه زیر منحنی نقطه‌چین مایع و بخار باهم وجود دارند و در خارج از این ناحیه فقط یک نوع سیال وجود دارد در ناحیه بخار-مایع بتدریج که از سمت راست به طرف چپ می‌رسیم مقدار مایع افزایش می‌یابد در مطالعه رفتار غیرایده‌ال سیستم‌های گازی ایزوترم منحصر به فردی که با بالای منحنی نقطه‌چین تماس پیدا می‌کند جلب توجه می‌نماید که این ایزوترم را ایزوترم بحرانی (Critical Isotherm) و دمای مربوط به آن را دمای بحرانی می‌نامند.

دمای بحرانی: بالاترین دمایی است که در آن دو فاز گاز و مایع می‌توانند توأم وجود داشته باشند. نقطه عطف افقی این ایزوترم به نقطه بحرانی و فشار و حجم مولی مربوط به فشار و حجم بحرانی معروف است و با علائم P_C ، T_C و V_C نشان داده می‌شوند.

انحرافی که گازهای حقیقی از رفتار ایده‌ال نشان می‌دهند به نظر می‌رسد که به اختلاف گاز با شرایط نقطه بحرانی بستگی داشته باشد و ممکن است ساده‌تر باشد که متغیرهای جدیدی که فشار، حجم و دما را به این متغیرها مربوط کند معرفی گردند بدین منظور متغیرهای کاسته (Reduced Variables) با علائم P_R ، T_R ، V_R را برحسب ثابت‌های بحرانی بصورت زیر معرفی می‌شوند که به متغیرهای کاسته معروف هستند.

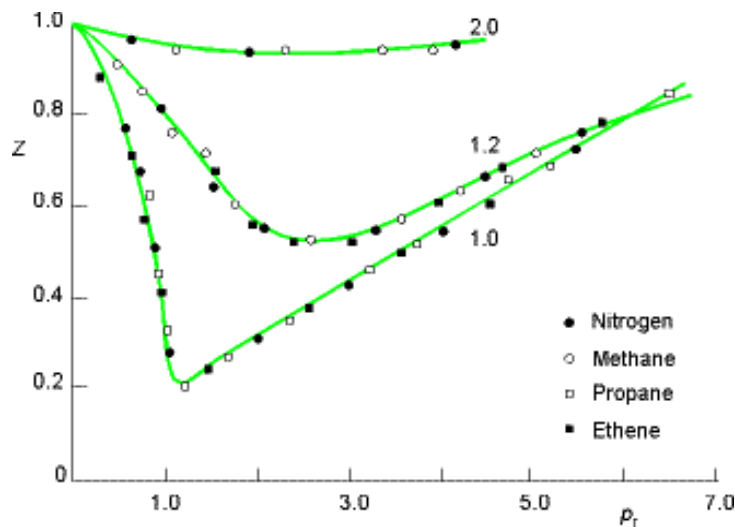
$$\frac{V}{V_C} = V_R, \quad \frac{T}{T_C} = T_R, \quad \frac{P}{P_C} = P_R$$

اگر ثابت‌های بحرانی معلوم باشند می‌توان رفتار گازها را برحسب متغیرهای کاسته نیز به سادگی مورد مطالعه قرار داد.



قانون حالات متناظر The law of corresponding states

مفید بودن متغیرهای کاسته را با رسم تغییرات ضریب تراکم‌پذیری یک گاز (Z) برحسب فشار کاسته می‌توان مطالعه نمود همانطوریکه در شکل نشان داده شده است، هر گاه این عمل را برای چندین گاز در دماهای کاسته متفاوت انجام دهیم نتیجه می‌شود که انحراف تمامی گازها از رفتار ایده‌ال فقط به فشار کاسته و دمای کاسته آنها بستگی دارد یا بعبارت دیگر تمامی گازها در دماهای کاسته یکسان به یک اندازه از ایده‌ال بودن انحراف نشان می‌دهند و گفته می‌شود که آنها در حالات متناظر هستند و این همان قانون حالات متناظر می‌باشد.



قانون گراهام

تحولی را که در آن گاز از فشار بالا با عبور از یک جدار متخلخل با یک لوله موئین به فشار پائین می‌رسد به دیفوزیون یا نفوذ موسوم است. اگر تحول به جای توده گاز بصورت عبور مولکولی گاز از یک منفذ باشد کلمه افوزیون یا نفوذ مولکولی را به کار می‌برند.

سرعت نفوذ یک گاز تحت شرایط معین از خواص مشخصه آن گاز است. از آنجائیکه مطالعه سرعت مطلق نفوذ مولکولی گازها نسبتاً مشکل است معمولاً سرعت‌های نسبی نفوذ مولکولی گازها بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. اندازه‌گیری نسبت سرعت‌های نفوذ مولکولی چندین گاز توسط گراهام انجام گرفت و نتیجه این بود که در دما و فشار ثابت سرعت نفوذ مولکولی گازهای گوناگون با جذر جرم حجمی آنها نسبت عکس دارد.

اگر سرعت نفوذ مولکولی را با V و جرم حجمی را با d نشان دهیم رابطه سرعت‌های نسبی دو گاز a با b بصورت زیر در می‌آید:

$$\frac{V_a}{V_b} = \sqrt{\frac{d_b}{d_a}}$$

و از آنجائیکه نسبت جرم‌های حجمی دو گاز در دما و فشار ثابت برابر نسبت جرم‌های مولی دو گاز است قانون گراهام بصورت زیر در می‌آید:

$$M_a = d_a \frac{RT}{p}$$

$$M_b = d_b \frac{RT}{p}$$

$$\frac{V_a}{V_b} = \sqrt{\frac{d_b}{d_a}} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}$$

مدل جنبشی مولکولی یا نظریه جنبشی مولکولی گازها

نتایج بدست آمده از فصل اول نتایج تجربی (آمپیریک) بودند و به سوالاتی از قبیل اینکه چرا یک گاز از قانون بویل یا گیلوساک پیروی می‌کند پاسخ داده نشد. بررسی ماهیت مولکولی گازها و درک آن از روی خواص کمی آنها امکان‌پذیر

نیست و داده‌های تجربی با شیوه غیرمستقیم مورد مطالعه قرار می‌گیرد یعنی اینکه در خصوص برخی از مشخصات بارز گازها حدس‌هایی زده می‌شود و بر این اساس خواص فیزیکی آنها را پیش‌بینی می‌نمایند. این پیش‌بینی و مقایسه آن با نتایج تجربی امکان می‌دهد که درباره مفید بودن حدسیات ارزیابی بعمل آید که مجموعه‌ای از این فرضیات را یک مدل می‌نامید. کارهای بولتزمن و ماکسول مقدمات بسط تئوری جنبشی گازها را فراهم ساخته است.

مدل جنبش مولکولی یا نظریه جنبشی مولکولی گازها

۱- یک گاز از تعداد زیادی ذرات یا مولکولها که در مقایسه با فاصله بین ذرات و ابعاد ظرف محتوی گاز بسیار کوچکند تشکیل شده است.

۲- مولکولها پیوسته در حرکت بوده و جهت حرکت آنها بطور اتفاقی و نامنظم است.

۳- مکانیک نیوتنی بخصوص $f=m.a$ را میتوان برای توصیف تأثیر متقابل رابطه مولکولها با جدار ظرف محتوی گاز بکار برد.

۴- مولکولها مستقل از یکدیگرند و تأثیر آنها بر یکدیگر فقط به هنگام برخورد آنهاست و برخوردها به طور متوسط کاملاً الاستیک هستند.

۵- انرژی جنبشی مربوط به حرکت انتقالی یک مول از مولکولهای گاز برابر $\frac{3}{2} RT$ می‌باشد

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

ویسکوزیته

هنگامی که سیالی در یک لوله غیر موئین یا قیفی شکل به جریان در می‌آید سیال مقاومتی در برابر جاری شدن از خود نشان می‌دهد مقدار مقاومت در برابر جاری شدن سیال فقط به مقدار ویسکوزیته سیال بستگی دارد. گاز یا مایعی که در یک لوله یا یک ظرف قیفی شکل جاری است، یک لایه خیلی نازک ساکن در تماس با دیواره ظرف تشکیل می‌دهد بدین ترتیب جریان سیال می‌تواند به نیروی لازم برای حرکت دادن یک قشر نسبت به قشر دیگر مربوط شود. این نیرو با سطح A این قشرها و اختلاف سرعت V بین قشرها نسبت مستقیم و با فاصله L بین دو قشر نسبت عکس دارد. η «تا» ضریب ویسکوزیته یا به عبارت ساده همان ویسکوزیته معرفی می‌شود.

$$\eta = \frac{AV}{L} = F \quad \text{نیرو}$$

ویسکوزیته را می‌توان به عنوان نیرویی تعریف کرد که لازم است بر یک قشر به سطح واحد وارد کرد تا سرعت آن را نسبت به قشر دیگر که به فاصله واحد از آن قرار دارد به اندازه یک واحد سرعت افزایش دهد.

در عمل اغلب ویسکوزیته یک سیال را با تعیین سرعت جریان در یک لوله استوانه‌ای اندازه می‌گیرند زمان اندازه‌گیری شده با سرعت جریان نسبت عکس دارد. یعنی زمان کوتاه متناظر با سرعت جریان زیاد است و برعکس و می‌توانیم رابطه زیر را بنویسیم:

$$\frac{t}{t_M} = \frac{\eta}{\eta_M} \quad (M): \text{ مرجع}$$

زمان مرجع t_M :

بدین ترتیب با اندازه‌گیری زمان و زمان مرجع و دانستن ویسکوزیته مرجع ویسکوزیته مجهول بدست می‌آید.

واحد ویسکوزیته پواز نام دارد. $1 P = 10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$1 \mu P = 10^{-7} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

فشار گازها

نیروی اعمال شده توسط N مولکول گاز هر یک به جرم m در ظرف مکعبی شکل به طول L را براساس مدل جنبشی مولکولی می‌توان حساب کرد.

نیروی اعمال شده توسط این مولکول‌ها به جدار ظرف نتیجه برخورد آنها با دیواره ظرف می‌باشد برای اینکه حجم ثابت بماند بایستی از طریق دیواره ظرف محتوی گاز فشار به داخل وارد آید. فرض می‌کنیم سرعت ذره u باشد و سرعت را می‌توان به مؤلفه‌های u_x و u_y و u_z تجزیه کرد و نیروی اعمال شده توسط یک مولکول وقتی با دیواره ظرف برخورد می‌کند از طریق قانون دوم نیوتن درباره حرکت محاسبه می‌شود. این قانون بیان می‌کند که سرعت تغییر مقدار حرکت یک ذره در جهتی معین برابر مقدار نیرویی است که در آن جهت بر آن ذره وارد می‌شود.

مقدار حرکت یک مولکول که به دیواره A می‌رود mu_x است این مولکول پس از برخورد از دیواره A دور می‌شود. مؤلفه‌های u_y و u_z تغییر نمی‌کند ولی جهت حرکت در امتداد محور x ها معکوس می‌شود. حال اندازه حرکت مولکول برابر (mu_x) است.

از اینرو در اثر برخورد دیواره، نیرویی به طرف داخل به گاز اعمال می‌کند که تغییر اندازه حرکت زیر را بوجود می‌آورد:

$$mu_x - (-mu_x) = 2mu_x = \text{تغییر اندازه حرکت}$$

تعداد تغییر اندازه حرکت در ثانیه در دیواره A برابر تعداد برخوردهایی است که مولکول مورد نظر با دیواره A بعمل می‌آورد. از آنجائیکه مولکول فاصله u_x را در یک ثانیه در امتداد محور x طی می‌کند و از آنجا که فاصله بین دو برخورد متوالی با دیواره A برابر 2ℓ است. تعداد برخوردها با دیواره A برابر $\frac{u_x}{2\ell}$ خواهد بود.

$$x = \frac{u_x}{2\ell} \quad \text{تعداد برخوردها در ثانیه}$$

نیروی اعمال شده توسط دیواره A بر این مولکول برابر سرعت تغییر اندازه حرکت است. یعنی مقدار تغییر اندازه حرکت در ثانیه.

$$\text{مقدار تغییر اندازه حرکت} = \frac{u_x}{2\ell} \times 2mu_x = \frac{mu_x^2}{\ell}$$

فشار عبارتست از نیروی وارده بر واحد سطح و فشار اعمال شده توسط دیواره A برابر خواهد بود با:

$$P = \frac{\text{نیروی}}{\text{سطح}} = \frac{\frac{mu_x^2}{\ell}}{\ell^2} = \frac{mu_x^2}{\ell^3} \quad \ell^3 = V \Rightarrow P = \frac{mu_x^2}{V}$$

λ^3 همان حجم ظرف محتوی گاز است. حال با توجه به اینکه فشار برای تمام دیواره‌ها یکسان است. از تکرار دیواره A خودداری می‌کنیم و به جای یک مولکول N مولکول را در نظر می‌گیریم که در ظرف مکعبی باشند. در مدل ما فرض بر این است که مولکول‌ها بطور مستقل از یکدیگر عمل می‌کنند و برای N مولکول خواهیم داشت:

$$P = \frac{Nmu_x^2}{V}$$

می‌توانیم تمام مولکول‌ها را با جرم یکسان در نظر بگیریم ولی در مدل ما فرض می‌شود که مولکول‌ها با سرعت‌های مختلف و در جهات گوناگون در حال حرکت هستند. بدین ترتیب u_x و u_x^2 برای هر مولکول متفاوت از مولکول دیگر خواهد بود. اگر مقدار متوسط u_x^2 برای N مولکول گاز با \bar{u}_x^2 نشان داده شود با توجه به تجزیه یک بردار و اینکه متوسط سرعت در جهات‌های گوناگون با یکدیگر برابر هستند داریم:

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2$$

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2 \Rightarrow P = \frac{Nm \frac{1}{3} \bar{u}^2}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm \bar{u}^2$$

انرژی جنبشی و دما

اغلب راحتتر است که به جای سرعت‌های مولکولی با انرژی‌های جنبشی مولکولی سروکار داشته باشیم انرژی جنبشی متوسط یک مولکول گاز بصورت \bar{ke} نوشته می‌شود:

$$\bar{ke} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

رابطه بدست آمده در مورد فشار را با رابطه جنبشی یک مولکول گاز مقایسه و جایگزین می‌کنیم .

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{ke} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2 \Rightarrow m \bar{u}^2 = 2 \bar{ke} \\ PV = \frac{1}{3} Nm \bar{u}^2 \end{array} \right.$$

$$PV = \frac{1}{3} N \times 2 \bar{ke}$$

$$PV = \frac{2}{3} N \bar{ke}$$

$$PV = \frac{2}{3} n \cdot N_A \bar{ke}$$

$$PV = \frac{2}{3} n KE$$

و مقایسه رابطه بدست آمده با فرضیه پنجم مدل جنبشی:

$$PV = \frac{2}{3} n KE$$

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

$$PV = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} RT$$

$$PV = nRT$$

نتیجه $PV = nRT$ تا حدی که از فرض‌های جنبشی مولکولی پیروی می‌کند برای هر گازی صادق است یعنی مستقل از جرم مولکولی است. این عبارت برای دو نوع گاز مختلف در دما و فشار یکسان فقط در صورتی صادق است که حجم‌های مساوی از آنها شامل تعداد مول‌های برابر باشد و بدین ترتیب فرضیه آووگادرو نیز بدست می‌آید. قانون دالتون و آماگات مستقیماً از فرض‌های اصلی نتیجه می‌شوند چرا که با این فرض که مولکول‌ها بر هم تأثیر ندارند و حجم قابل ملاحظه‌ای را اشغال نمی‌کنند لذا یک مجموعه از مولکول‌های گاز اثری بر روی مجموعه دیگر ندارد.

نتیجه $PV = nRT$ تا حدی که از فرض‌های جنبشی مولکولی پیروی می‌کند برای هر گازی صادق است یعنی مستقل از جرم مولکولی است. این عبارت برای دو نوع گاز مختلف در دما و فشار یکسان فقط در صورتی صادق است که حجم‌های مساوی از آنها شامل تعداد مول‌های برابر باشد و بدین ترتیب فرضیه آووگادرو نیز بدست می‌آید. قانون دالتون و آمگات مستقیماً از فرض‌های اصلی نتیجه می‌شوند چرا که با این فرض که مولکول‌ها بر هم تأثیر ندارند و حجم قابل ملاحظه‌ای را اشغال نمی‌کنند لذا یک مجموعه از مولکول‌های گاز اثری بر روی مجموعه دیگر ندارد.

مقادیر عددی انرژی و سرعت‌های مولکولی

با بکارگیری پنجمین فرضیه مدل جنبشی مولکولی گازها می‌توانیم مقدار عددی انرژی را برای یک مولکول و همچنین یک مول گاز حساب کنیم.

در این محاسبات عموماً مقادیر متوسط انرژی جنبشی را در نظر می‌گیرند. همچنین می‌توانیم سرعت متوسط مولکولی را نیز با استفاده از فرضیه پنجم محاسبه کنیم :

$$t = 25^{\circ}\text{C} \quad \text{یا} \quad T = 298 \text{ K} \quad (1)$$

$$KE = \frac{3}{2} RT \quad (2)$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 298 = 3720 \text{ J mol}^{-1} \quad (3)$$

$$KE = \frac{3}{2} RT \quad (4)$$

$$\frac{KE}{N_A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad (5)$$

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} kT \quad (6)$$

$$\frac{R}{N_A} = k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad (7)$$

$$\bar{ke} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J} \quad (8)$$

$$\bar{ke} = \frac{1}{2} m\bar{u}^2 \Rightarrow \bar{ke} \cdot N_A = \frac{1}{2} m\bar{u}^2 \cdot N_A \Rightarrow KE = \frac{1}{2} M\bar{u}^2, \quad \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} M\bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{M} \Rightarrow \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

مفهوم r.m.s

جمله $\sqrt{\bar{u}^2}$ بنام جذر متوسط مجذور سرعت موسوم است این جمله می‌رساند که قدر مطلق هر یک از سرعت‌های مولکولی مجذور می‌شود آنگاه مقدار متوسط جملات مجذور محاسبه می‌گردد و بالاخره جذر این مقدار متوسط تعیین می‌شود که این جمله را r.m.s می‌نامند.

همچنین بایستی توجه داشت که همانطور که مجذور سرعت طبق رابطه زیر از روی مقادیر مؤلفه‌های آن بر روی سه محور عمود برهم بدست می‌آید با ضرب کردن طرفین رابطه به $\frac{1}{2}m$ و جایگذاری مقادیر آنها روابط زیر را خواهیم داشت:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

$$\frac{1}{2}m\bar{u}^2 = \frac{1}{2}m\bar{u}_x^2 + \frac{1}{2}m\bar{u}_y^2 + \frac{1}{2}m\bar{u}_z^2$$

$$\bar{ke} = \bar{ke}_x + \bar{ke}_y + \bar{ke}_z$$

$$\bar{ke}_x = \bar{ke}_y = \bar{ke}_z$$

$$\frac{3}{2}kT = 3(\bar{ke})_x$$

$$(\bar{ke})_x = (\bar{ke})_y = (\bar{ke})_z = \frac{1}{2}kT$$

در رابطه بدست آمده می‌توان گفت که انرژی انتقالی متوسط یک مولکول به ازاء هر درجه آزادی برابر $\frac{1}{2}kT$ می‌باشد.

توزیع سرعت‌های مولکولی

الف: توزیع سرعت مولکولی در یک بعد

رابطه اساسی برای بررسی تعداد مولکول‌هایی که تندی یا انرژی‌های متفاوتی دارند توزیع بولتزمن است. طبق مدلی که بر پایه آن نظریه جنبشی مولکولی بنا شده است مولکول‌های یک گاز با سرعت‌های متفاوت و در جهات متفاوت در حال حرکت هستند. این سرعت‌ها می‌توانند روی نمودار رسم شوند در این شکل فاصله هر نقطه تا مبدا، معرف قدر مطلق سرعت و بیان کننده جهت حرکت ذره می‌باشد. از آنجا که گازها در تمام جهات بطور مشابه رفتار می‌کنند یعنی ایزوتروپ هستند نمودار برای بسیاری از مولکول‌ها بایستی در تمام جهات یکسان باشد.

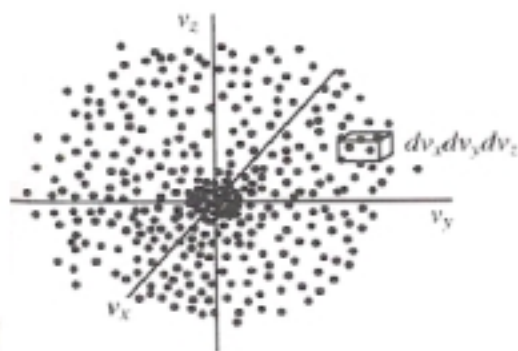


Figure 23.2. Points representing molecules in velocity space. See discussion in text. (From R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, New York: John Wiley, 1987.)

ماهیت تغییر دانسیته نقاط سرعت در این نمودار معرف چگونگی توزیع سرعت‌های مولکولی است. ابتدا توزیع در امتداد بخصوصی مثلاً محور x ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور کسری از مولکول‌ها $\left(\frac{dN}{N}\right)$ را که سرعت آنها بین دو مقدار u_x ، $u_x + du_x$ واقع است بایستی پیدا کنیم.

بر طبق توزیع بولتزمن کسری از مولکول‌ها که در چنین فاصله‌ای قرار دارند متناسب با یک جمله نمایی است که نمای آن برابر با نسبت انرژی جنبشی به kT می‌باشد و A ضریب تناسب می‌باشد.

$$\frac{dN}{N} = A \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_x^2/kT} \cdot du_x$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

$$\frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_x^2/kT} \cdot du_x$$

$$\frac{dN}{du_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_x^2/kT}$$

ب) توزیع در سه بعد

اکنون بدون اینکه وارد بحث در توزیع سرعت‌های مولکولی در مختصات دو بعدی شویم مستقیماً وارد بحث مهمتر یعنی توزیع در فضای سه بعدی می‌شویم. این توزیع سه بعدی را از ترکیب توزیع‌های یک بعدی می‌توان بدست آورد تا کسری از مولکول‌ها که مؤلفه‌های سرعت آنها بین مقادیر زیر:

$$u_x, u_x + du_x$$

$$u_y, u_y + du_y$$

$$u_z, u_z + du_z$$

قرار دارد بدست آید. نتیجه بدست آمده توزیع سرعت‌های مولکولی را نشان می‌دهد که در آن دانسیته نقاط در یک جزء حجمی مورد نظر می‌باشد.

$$\frac{dN}{N} = \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_x^2/kT} \cdot du_x \right] \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_y^2/kT} \cdot du_y \right] \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_z^2/kT} \cdot du_z \right]$$

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

پس از ساده کردن خواهیم داشت:

$$\frac{dN}{N \cdot du_x \cdot du_y \cdot du_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu^2/kT}$$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu^2/kT} \cdot du_x du_y du_z$$

برای پیدا کردن دانسیته نقاط در یک قشر حجمی بایستی معادله بدست آمده را در عبارت $\frac{4\pi u^2 du}{du_x \cdot du_y \cdot du_z}$ ضرب کنیم.

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot u^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}mu^2/kT} \cdot du$$

رابطه بالا دانسیته نقاط در یک قشر حجمی را نشان می‌دهد.

نتیجه گیری از رابطه توزیع ماکسول - بولتزمن

- ۱- اگر علامت تابع نمائی مثبت در نظر گرفته می‌شد وقتی سرعت به بی‌نهایت می‌رسید تعداد نقاط نیز بی‌نهایت می‌شد و در نتیجه انرژی سینتیکی بی‌نهایتی مورد نیاز بود که حالت غیر ممکن می‌باشد.
- ۲- اگر du را عریض‌تر در نظر بگیریم تعداد مولکول‌ها نیز افزایش خواهد یافت.
- ۳- تابع نمائی در مقدار u^2 ضرب می‌گردد و این مقدار وقتی صفر خواهد شد که u به سمت صفر میل می‌کند. بنابراین تعداد مولکول‌ها در سرعت بسیار پائین نیز کم خواهد بود.

Apparatus for studying molecular speed distribution

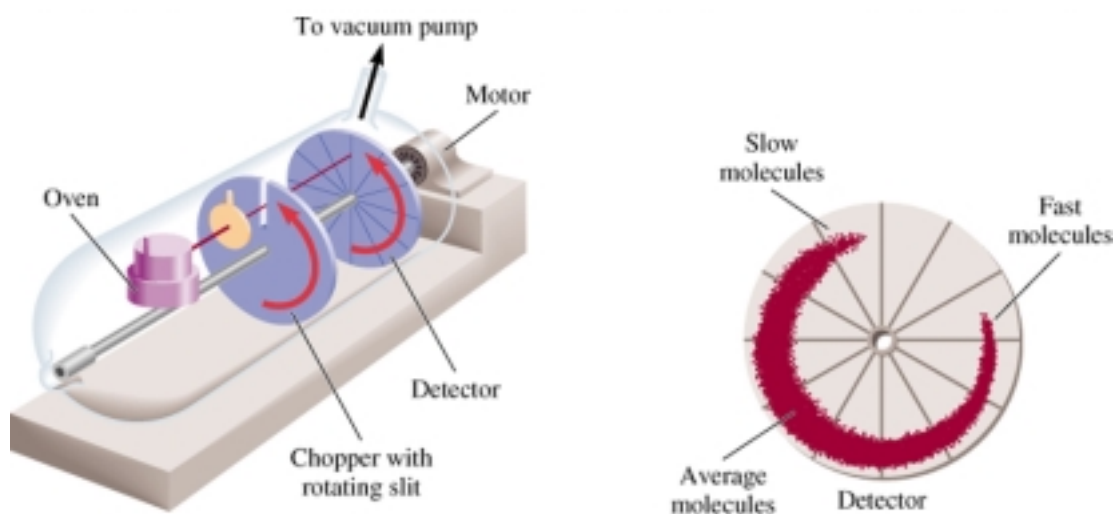


FIGURE 4-13

Molecular kinetic-energy distributions at three temperatures. Average kinetic energies are indicated by the broken lines. Notice how the distribution becomes "smeared out" as the temperature increases. (More molecules move faster as the temperature is raised.)

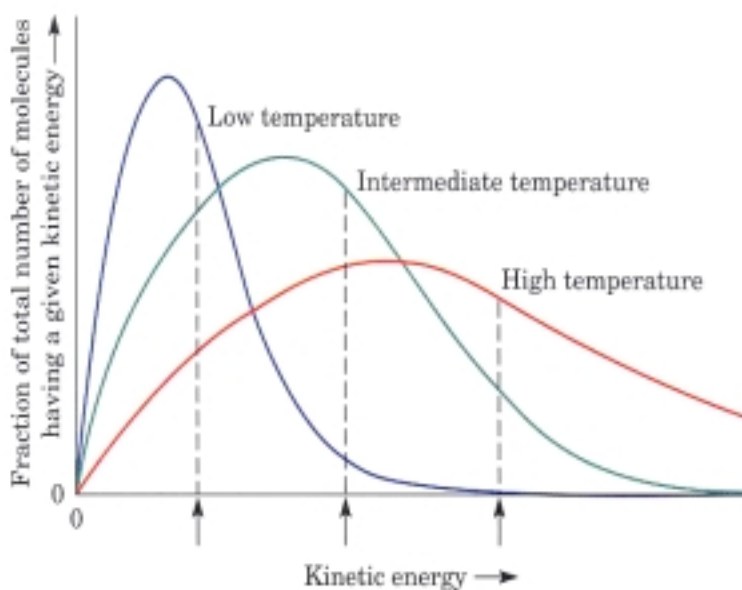


FIGURE 13-8
Effect of temperature on fraction of total number of molecules with energy equal to or greater than the activation energy.

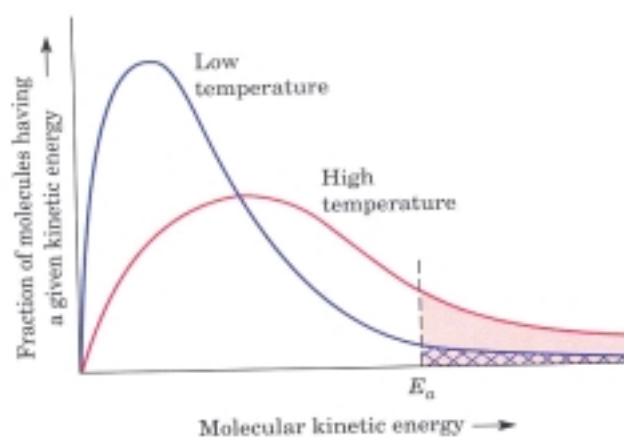


Figure 23.3. Maxwell's distribution function for argon at two different temperatures.

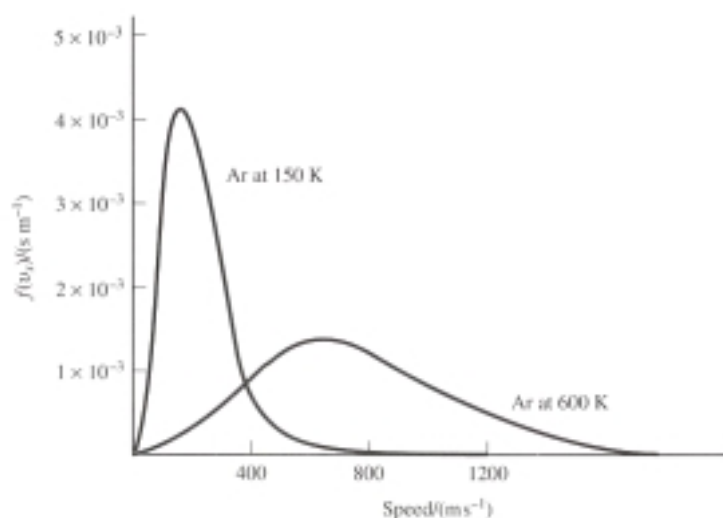


Figure 23.1. One-dimensional velocity distribution function for oxygen molecules. (From R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, New York: John Wiley, 1987.)

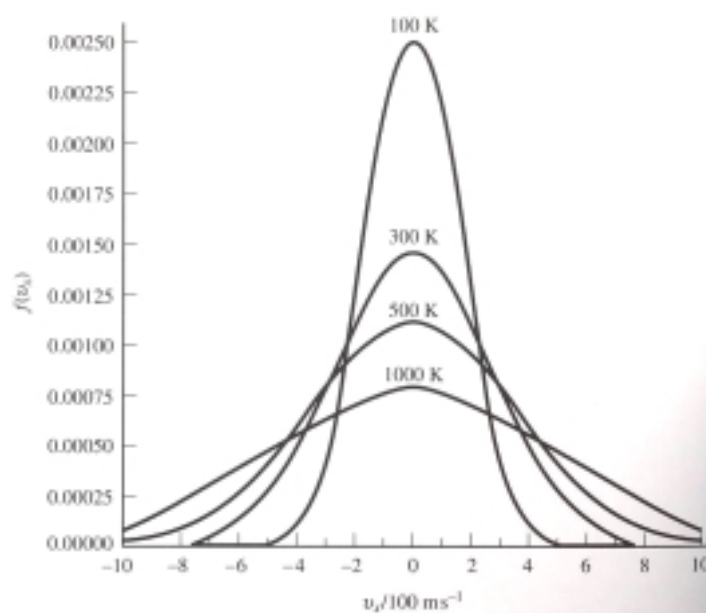
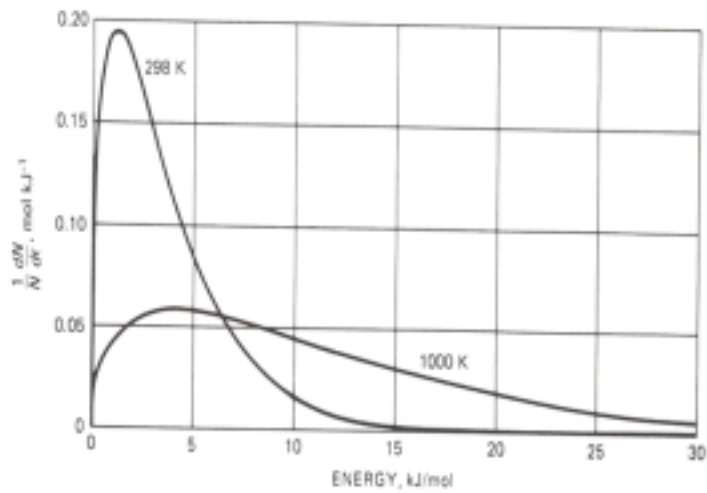
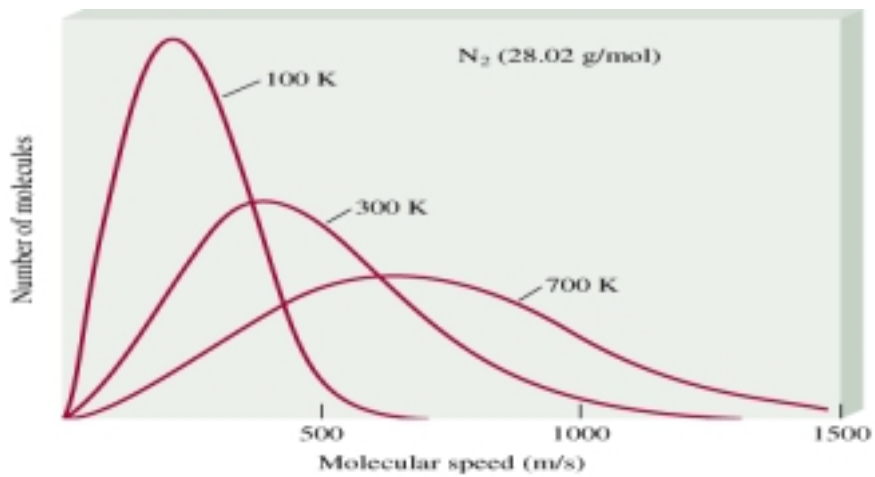


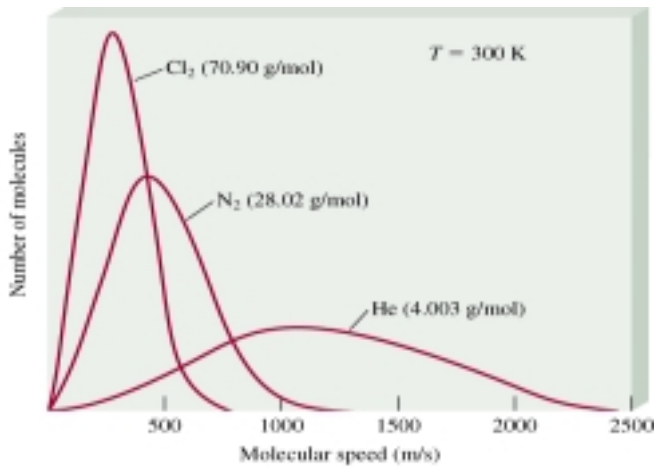
Figure 4-6. The distribution of the translational energies of gas molecules at 298 and 1000 K.



The distribution of speeds for nitrogen gas molecules at three different temperatures



The distribution of speeds of three different gases at the same temperature



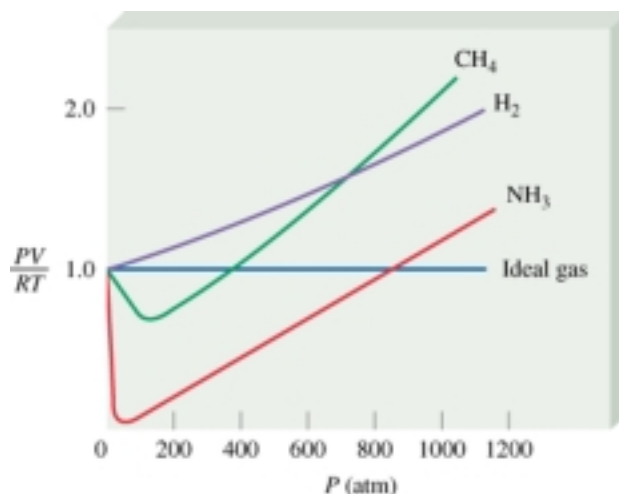
$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Deviations from Ideal Behavior

1 mole of ideal gas

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{P}{RT} = 1.0$$



•The Behavior of Real Gases

The molar volume is not constant as is expected for ideal gases.

These deviations due to an attraction between some molecules.

Finite molar molecular volume.

For compounds that deviate from ideality the van der Waals equation is used:

where a and b are constants that are characteristic of the gas.

Applicable at high pressures and low temperatures.

معادله واندروالس و تئوری رفتار غیرایدهال گازها :

مدل ساده نظریه جنبشی مولکولی گازها از نظر اینکه به قوانین گاز ایدهال منجر می‌شود رضایت بخش است. اما همانطور که دیدیم روابط (PVT) گازهای حقیقی انحرافی از گاز کامل نشان می‌دهد. امکان درک این انحراف برای یک گاز با استفاده از یک مدل دقیق‌تر از مدل قبلی به طور طبیعی به عنوان یک سوال مطرح و در جستجوی بدست آوردن اطلاعات مولکولی بیشتر جالب است که تحقیق شود چه تغییرات ظریفی لازم است در رابطه گازهای کامل داده شود. در سال ۱۸۷۳ واندروالس نشان داد که افزودن دو پارامتر به مدل مولکولی قسمت اعظم انحراف گازهای حقیقی را از رفتار ایدهال می‌تواند توجیه کند.

واندروالس عدم موفقیت رابطه $PV = nRT$ را در بیان رفتار حقیقی گازها به نادیده گرفتن دو عامل زیر نسبت داد :

۱- حجم اشغال شده توسط مولکول‌های گاز (حجم خود مولکول‌ها)

۲- نیروی جاذبه بین مولکول‌ها

وقتی n مولکول در ظرفی به حجم V گذاشته شود حجمی که مولکول‌ها در آن آزادانه حرکت می‌کنند فقط در صورتی برابر V است که از حجم اشغال شده توسط خود مولکول‌ها صرف‌نظر شود. منظور کردن حجم خود مولکول‌ها که بنام حجم کنار گذاشته شده موسوم است به این معنی است که این حجم معین در اختیار مولکول‌ها نخواهد بود که در آن حرکت کنند.

اگر حجم کنار گذاشته شده توسط هر مول b باشد در اینصورت به جای نوشتن رابطه $PV = nRT$ معادله مناسبتر زیر را خواهیم نوشت:

$$PV = nRT$$

$$P(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb}$$

حجم کنار گذاشته شده معمولاً به عنوان ثابتی در نظر گرفته می‌شود که از مشخصات هر گاز است و باید به طور تجربی تعیین کرد تا تصحیح خوبی در عبارت ساده قانون گازها بدست آید.

رابطه b را با اندازه مولکول‌ها در شکل می‌توان دید. فرض می‌شود که مولکول‌ها دارای قطر d و کروی هستند و حجمی را که مراکز دو مولکول بخاطر وجود یکدیگر نمی‌توانند در آن حرکت کنند و در شکل با دایره کم رنگ نشان داده شده به ازاء هر مول است خواهیم داشت:

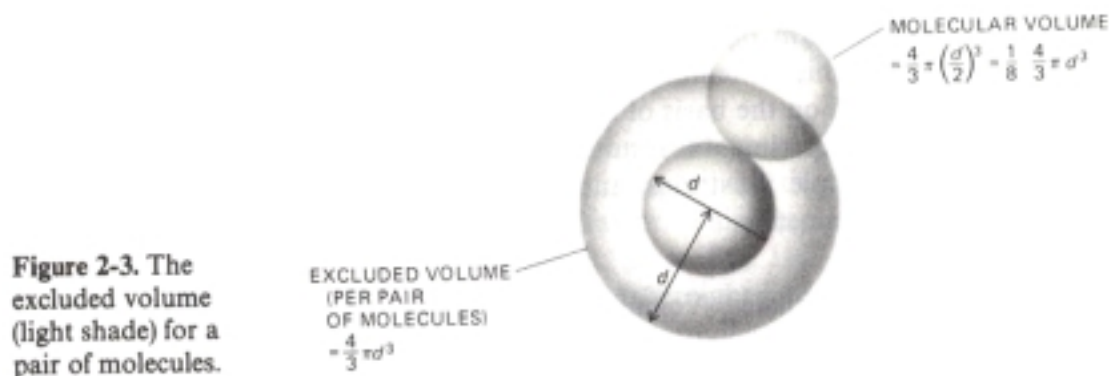
$$\text{حجم اشغال شده توسط یک مولکول} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$$

$$\text{حجم کنار گذاشته شده توسط دو مولکول} = \frac{4}{3}\pi d^3$$

$$\text{حجم کنار گذاشته شده توسط یک مولکول} = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\pi d^3\right) = \frac{2}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$$

$$b = 4N_A\left[\frac{2}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3\right]$$

که در این رابطه N_A عدد آووگادرو است. گر چه از مقادیری که قبلاً برای d تعیین شده ممکن است. جهت محاسبه b استفاده کرد ولی بهتر است مقدار b را چنان انتخاب کرد که معادله بدست آمده حتی‌المقدور با داده‌های تجربی مطابقت کند. این روش اصولاً بخاطر مشکلاتی که دومین جمله اصلاحی ایجاد می‌کند موجب می‌شود که معادله واندروالس یک معادله نیمه تجربی باشد.



دومین جمله اصلاحی در معادله واندروالس مربوط به نیروی جاذبه بین مولکولی است

وجود این نیروها با توجه به تمایل گازها به متراکم شدن در دماهای پایین تا آن اندازه که بتوانند انرژی جنبشی مولکول‌ها را خنثی کنند ثابت می‌شود.

روش نیمه تجربی فقط یک عامل مناسب که معرف این جاذبه‌ها باشد لازم دارد که در معادله واندروالس وارد کند. مقدار این عامل همانطور که در مورد b نیز دیدیم چنان انتخاب می‌شود که داده‌های تجربی را به بهترین وجه ممکن توجیه نماید. بوسیله جاذبه‌ای که یک مولکول روی مولکول مجاور اعمال می‌کند آنها را بطرف خود می‌کشاند یعنی اثر این جاذبه با فشار محبوس کننده یکی است. که مولکول‌ها را باهم نگاه می‌دارد. یا بعبارت دیگر تاثیر جاذبه این است که استقلال مولکول‌ها را کم می‌کند. از اینرو فشاری که گاز اعمال می‌کند درست مثل اینکه تعداد مولکول‌ها کاهش یافته باشد کم می‌شود.

اگر n مولکول گاز در حجم V وجود داشته باشد نیروی جاذبه بین مولکول‌ها با نسبت $\frac{n}{V}$ یعنی تعداد مول در واحد حجم متناسب است. چون هر یک از مولکول‌های مجاور به همین ترتیب مولکول‌های کنار خود را جذب می‌نماید مقدار کل نیروی جاذبه که مولکول‌ها بر یکدیگر وارد می‌کنند با $\frac{n^2}{V^2}$ متناسب می‌باشد. بدون این جمله جاذبه بین مولکولی انتظار می‌رود که فشار لازم برای محبوس کردن گاز در حجم V توسط رابطه زیر نشان داده شود.

$$P(V - nb) = nRT$$

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

اما نیروی جاذبه بین مولکول‌ها فشار لازم برای محبوس کردن گاز را کاهش داده و با منظور کردن a به عنوان ضریب تناسب خواهیم داشت :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

معادله واندروالس :

موفقیت این معادله در توجیه رفتار گاز حقیقی به انتخاب مقادیر a و b متفاوت برای هر گاز و هر دما و اینکه چگونه داده‌های تجربی (اندازه‌گیری شده) در آن صدق می‌کند بستگی دارد. اگر چه مطابقت کامل این حجم‌های اندازه‌گیری شده و محاسبه شده برای یک محدوده وسیعی از فشار وجود ندارد. ولی نسبت به معادله گاز ایده‌آل پیشرفت قابل ملاحظه‌ای را در بر دارد.

موفقیت معادله واندروالس در معرفی رفتار (PVT) بسیار بهتر از آنست که از هر عبارت کامل تجربی تنها با دو پارامتر قابل تنظیم انتظار داریم .

معادله واندروالس فقط تا حدی موفقیت‌آمیز است و فقط یکی از چند معادله حالت است که برای گازهای حقیقی پیشنهاد شده است.

دلیل اینکه این معادله بیشتر مورد توجه قرار گرفته است سادگی نسبی آن و تا حدودی هم موفقیت آن در توصیف رفتار گازهای غیرایده‌آل بوده است. بعلاوه شامل ضرایبی است که جاذبه و دافعه مولکول‌ها را توسط آنها می‌توان توجیه نمود.

Van der Waals equation nonideal gas

Van der Waals equation
nonideal gas

$$\underbrace{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\text{corrected pressure}} \underbrace{(V - nb)}_{\text{corrected volume}} = nRT$$

Van der Waals Constants of Some Common Gases		
Gas	a $\left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}\right)$	b $\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
CO ₂	3.59	0.0427
CH ₄	2.25	0.0428
CCl ₄	20.4	0.138
NH ₃	4.17	0.0371
H ₂ O	5.46	0.0305

TABLE 5.4

معادله واندروالس و نقطه بحرانی

همانطوریکه در شکل نشان داده شده است معادله واندروالس رفتار یک گاز را در نزدیکی ناحیه تعادل مایع- بخار بطور قابل قبولی توجیه می‌نماید. علاوه بر آن دمایی وجود دارد که در آن معادله واندروالس با مقادیر a و b معین نقطه عطف افقی خواهد داشت این دما همان دمای بحرانی است. این تشخیص یک راه‌آسان برای بدست آوردن مقادیر a و b را ارائه می‌دهد.

برای بدست آوردن رابطه این پارامترها با نقطه بحرانی معادله واندروالس را برای یک مول گاز در نظر می‌گیریم و ضمن تحقیق درباره نقطه عطف افقی بر روی منحنی P برحسب V مشتقات اول و دوم را حساب کرده و آنها را برابر صفر قرار می‌دهیم چرا که در نقطه بحرانی مشتق اول و دوم برابر صفر می‌باشد و فشار و حجم و دما را به ترتیب با T_c ، V_c ، P_c نشان می‌دهیم و سه معادله سه مجهولی بدست می‌آید که مقادیر a و b و R را برحسب T_c ، V_c ، P_c بدست می‌آوریم:

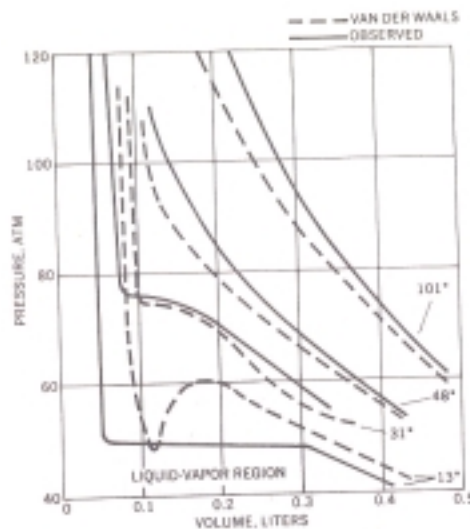


FIGURE 2-13 Comparison of van der Waals PV curves for CO_2 with the observed behavior near the critical point.

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$n = 1 \text{ mole}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \begin{cases} P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} \\ I: \frac{dP}{dV} = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \Rightarrow 0 = \frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} \\ II: \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \Rightarrow 0 = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} \end{cases}$$

$$a = 3P_c V_c^2$$

$$b = \frac{1}{3} V_c$$

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

مقدار V_c را از رابطه $R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$ پیدا کرده در مقادیر a و b گذاشته و آنها را بر حسب فشار و دمای بحرانی پیدا می‌کنیم:

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

$$a = 3P_c V_c^2 \Rightarrow a = 3P_c \left(\frac{3RT_c}{8P_c}\right)^2 \Rightarrow a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{1}{3} V_c \Rightarrow b = \frac{1}{3} \times \frac{3RT_c}{8P_c} \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

معادله واندروالس و قانون حالات متناظر

قانون حالات متناظر حاکی از این است که بسیاری از گازها وقتی بر حسب متغیرهای کاسته مورد مطالعه قرار گیرند رفتار مشابهی دارند جالب توجه است که معادله واندروالس با قانون حالات متناظر مطابقت دارد. به این معنی که وقتی بر حسب متغیرهای کاسته نوشته می‌شود برای یک گاز بخصوصی که معادله برای آن بکار می‌رود هیچ کمیتی باقی نمی‌ماند که بطور تجربی میزان گردد.

ثابت‌های a و b و R با توجه به روابط قبلی که ثابت‌های نقطه بحرانی مربوط می‌شوند از این روابط به جای a و b و R مقدار آنها را در معادله واندروالس گذاشته و معادله را طوری می‌نویسیم که در آن برای یک مول گاز روابط $T_R = \frac{T}{T_c}$ ،

$$V_R = \frac{V}{V_c}, P_R = \frac{P}{P_c} \text{ را دخالت می‌دهیم که خواهیم داشت:}$$

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

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2}\right)\left(V_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_R$$

معادله واندروالس و ضرایب ویریال

معادله واندروالس متکی به چند جمله اصلاحی ذهنی است که در معادله گاز ایده‌ال وارد می‌شود، برای شروع معادله واندروالس را به صورت زیر برای یک مول گاز در نظر می‌گیریم و با ضرب کردن طرفین به $\frac{V}{RT}$ ضریب تراکم‌پذیری Z بدست می‌آید:

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

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = \frac{1}{(1-\frac{b}{V})} - \frac{a}{RTV}$$

با توجه به بسط دو جمله‌ای $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$ به شرط آنکه x خیلی کوچکتر از یک باشد، خواهیم داشت:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = (1-\frac{b}{V})^{-1} - \frac{a}{RTV}$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots - \frac{a}{RTV}$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + [b - \frac{a}{RT}] \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2}$$

در این معادله $[b - \frac{a}{RT}]$ را دومین ضریب ویریال می‌نامیم که با دما تغییر می‌نماید که اگر آنرا برابر صفر قرار دهیم دمای حاصل را **دمای بویل** می‌نامند و اگر مقادیر a و b و R را در رابطه بدست آمده قرار دهیم رابطه بین دمای بویل و دمای بحرانی بدست می‌آید:

$$b - \frac{a}{RT_{Boyle}} = 0$$

$$T_{Boyle} = \frac{a}{bR} \quad , \quad \begin{cases} a = 3P_c V_c^2 \\ b = \frac{1}{3} V_c \\ R = \frac{8P_c V_c}{3T_c} \end{cases}$$

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

ترمودینامیک

علمی است که با توجه به معنای لغوی آن به روابط بین گرما و مکانیک می‌پردازد یا بعبارت دیگر علم بررسی انتقال گرما می‌باشد. همچنین بررسی هر پدیده‌ای که به نحوی با گرما ارتباط داشته باشد موضوع ترمودینامیک است. باید توجه داشت که یکی از ره‌آوردهای علم ترمودینامیک این است که به یاری آن اطلاعات حاصل از تجربیات یا اندازه‌گیریهای مختلف را می‌توان سامان و نظم داد. بعلاوه علم ترمودینامیک در پیش‌بینی سایر رفتار سیستم مورد

بررسی که در تجربه اندازه‌گیری نشده نیز ما را یاری می‌دهد. در بررسی‌های ترمودینامیک دو نظر مختلف می‌توان انتخاب نمود :

۱- بررسی میکروسکوپی.

۲- بررسی ماکروسکوپی.

به عنوان مثال بررسی گازی که در حال تعادل است مستلزم آشنایی با ترکیب شیمیایی آن، حجم و فشار و دمای آن است. بنابراین به چند پارامتر احتیاج داریم که به سادگی قابل اندازه‌گیری است.

موضوع این بررسی یک بررسی ماکروسکوپی است که ترمودینامیک ماکروسکوپی یا کلاسیک را تشکیل می‌دهد.

در بررسی میکروسکوپی که موضوع ترمودینامیک آماری است تعداد خیلی زیادی ذره را که تشکیل دهنده سیستم است مورد مطالعه قرار می‌دهند و در نظر می‌گیرند که سیستم ترمودینامیک (مثلاً گاز فوق) از تعداد زیادی ذره تشکیل یافته که بطور اتفاقی در قسمتی از فضا در حرکت هستند و مولفه‌های سرعت آنها نیز دارای مقادیر معینی هستند. از آنجاییکه بررسی تعداد خیلی زیاد ذره عملاً امکان‌پذیر نیست ناگزیر به بررسی‌های آماری می‌پردازند و نتایجی که بدست می‌آید با ترمودینامیک کلاسیک مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

"Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by then you are so used to it, it doesn't bother you any more."

Thermodynamics

- Deals with *equilibrium systems*.
- Thus, the variables x , y , z and t are irrelevant!
- Microscopic (statistical) theory concerned with the average behavior of an extremely large number of microscopic entities, i.e. atoms or molecules.
- However, classical theory ignores the microscopic details and deals instead with a few *macroscopic* variables which are easily measurable, e.g. pressure, volume, temperature, etc..

هدف ترمودینامیک

سیستم همگن

تعادل سیستم

انرژی گرمایی و مکانیکی

معادل مکانیکی گرما

تحول سیستم

هدف ترمودینامیک

عبارتست از جستجوی روابط بین متغیرهای ترمودینامیکی (کمیت‌های ماکروسکوپی) با استفاده از اصول ترمودینامیک.

در ترمودینامیک آنچه که مورد مطالعه است یک سیستم بصورت مجموعه‌ای از مواد می‌باشد که تحول فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی می‌یابند و نتیجه‌گیری‌های ما در مورد وضعیت ترمودینامیکی آن سیستم براساس اندازه‌گیری گرمایی که از محیط خارج به سیستم یا از سیستم به محیط خارج جریان می‌یابد و همچنین اندازه‌گیری مقدار کاری که سیستم انجام می‌دهد یا بر روی سیستم انجام می‌گیرد قرار دارد.

سیستم ترمودینامیکی

منظور از سیستم ترمودینامیک جسم یا مجموعه‌ای از اجسام با جرم معین و سطح مرزی مشخص است آنچه که خارج از این سیستم قرار دارد بنام خارج از سیستم معروف است.

سیستم همگن

سیستمی که در آن تمام نقاط دارای ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی واحدی است. یا بعبارت دیگر از یک فاز تشکیل شده است.

سیستم همگن ممکن است از یک جسم تشکیل شده باشد مانند آب و یا ممکن است متشکل از چندین جسم باشد که فاز واحدی را تشکیل می‌دهند مانند مخلوط همگن گازها، آلیاژها. وقتی سیستم از چندین قسمت همگن با خواص مختلف تشکیل می‌شود هر یک از قسمت‌ها را یک فاز می‌نامند. مثلاً مخلوط آب و یخ از دو فاز مایع و جامد تشکیل شده است.

تعادل سیستم

یک سیستم هنگامی در حال تعادل است که هیچگونه تغییری در آن ایجاد نشود و در مورد جامدات تعادل مکانیکی بدان معنی است که مجموع نیروهای وارده بر سیستم صفر است. در مورد مایعات و گازها هنگام تعادل فشار در هر نقطه در داخل سیستم یکسان است. هنگام تعادل حرارتی دمای سیستم در تمام نقاط آن یکی است.

تحول سیستم

حالت هر سیستم توسط پارامترهایی مانند فشار، حجم، دما مشخص می‌شود. وقتی که یک یا چند پارامتر سیستم تغییر یابد می‌گوییم که سیستم تحول یافته است. مثلاً گازی را متراکم می‌کنند فشار درون افزایش می‌یابد و حجم آن کم می‌شود. در اینصورت گاز از حالت اول به حالت دوم رسیده است.

اگر تحول در حجم ثابت باشد آنرا **ایزوکور** و اگر در فشار ثابت باشد آنرا **ایزوبار** و اگر در دمای ثابت باشد آن را **ایزوترم** می‌نامند

انرژی گرمایی و مکانیکی

معادل مکانیکی گرما

اشکالی از انرژی که با آن سر و کار داریم انرژی گرمایی (حرارتی) و انرژی مکانیکی می‌باشد. انرژی گرمایی معمولاً بصورت عاملی تصور می‌شود که توسط مقدار تغییری که در دمای مقدار معینی از یک جسم ایجاد می‌نماید اندازه گرفته می‌شود.

واحد سنجش گرما کالری می‌باشد.

انرژی مکانیکی نیز بصورت انرژی پتانسیلی تصور می‌گردد که هنگام بالا آوردن یک وزنه در مقابل نیروی جاذبه زمین در آن وزنه ذخیره می‌شود. یک چنین سیستمی می‌تواند مولد انرژی مکانیکی باشد. هر گاه وزنه به روش مناسبی پایین آورده شود. در اینصورت مقدار کاهش انرژی پتانسیل وزنه به شکل انرژی مکانیکی یا بطور کلی کار ظاهر می‌گردد و واحد آن ژول می‌باشد.

گرما

ظرفی محتوی مقدار معینی از آب (m_1 گرم) به دمای T_1 را در نظر می‌گیریم و در آن قطعه‌ای از یک فلز به دمای T_2 و به جرم m_2 وارد می‌کنیم با این فرض که :

۱- سیستم از محیط خارج کاملاً مجزا است.

۲- تغییر دمای ظرف قابل اغماض است.

۳- هیچ کدام از اجسام مورد آزمایش ظرف تغییر حالت فیزیکی نمی‌دهند.

۴- فعل و انفعال شیمیایی بین فلز و آب صورت نمی‌گیرد.

ملاحظه می‌شود که دمای آب بالا رفته و بعد از مدتی ثابت می‌ماند و برعکس دمای فلز پایین آمده و بالاخره به یک دمای ثابت می‌رسد که در آن تعادل حرارتی برقرار می‌گردد. این دمای ثابت را T می‌گیریم رابطه بین T_1 و T_2 و T را بوسیله معادله زیر می‌توان نشان داد:

$$m_2 C_2 (T_2 - T) = m_1 C_1 (T - T_1)$$

که در آن C_1 تابع مقدار آب و C_2 تابع نوع فلز و مقدار آنست و آنها را ظرفیت گرمایی می‌نامند.

ظرفیت گرمایی یک گرم از هر جسم را **گرمای ویژه** می‌نامند و با C نشان می‌دهند.

هر یک از $C_2 (T_2 - T)$ و $C_1 (T - T_1)$ نماینده کمیتی است که آنها را گرما می‌نامند و با q نشان می‌دهند.

اگر جرم آب یک گرم و اختلاف T_1 و T یک درجه فرض شود خواهیم داشت:

$$q = C \times 1$$

یعنی **گرمای ویژه** یک جسم عبارت است از مقدار گرمایی که دمای یک گرم از آن جسم را یک درجه سانتیگراد بالا ببرد.

تجربه نشان می‌دهد که گرمای ویژه اجسام تا حدودی تابع دما است در نتیجه انتخاب دمای T_1 جهت نشان دادن افزایش یک درجه ضروری است. این دما برای آب $14/5^\circ\text{C}$ تعیین شده. اگر گرمای ویژه آب در این درجه یک فرض

$$q = 1$$

شود خواهیم داشت:

این مقدار گرما را **گرمای واحد** می‌نامند و آنرا **کالری** نیز می‌نامند.

کالری: یک کالری مقدار گرمایی است که دمای یک گرم آب را از $14/5^\circ\text{C}$ به $15/5^\circ\text{C}$ افزایش دهد.

گرمای ویژه را برای یک دمای مشخص وقتی می‌توان به دقت تعریف کرد که تغییر دما و گرمای مبادله شده هر دو بینهایت کوچک باشند. در اینصورت می‌توان نوشت :

$$C = \frac{dq}{dT}$$

$$dq = C \cdot dT$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT$$

واحد کار ژول و با l نمایش داده شده و به اندازه 10^7 ارگ است. هر ژول برابر با آن مقدار کالری است که از انتقال نیرویی برابر با یک نیوتن به اندازه یک متر در جهت تأثیر آن نیرو حاصل می‌گردد. بعلاوه چون نیروی یک نیوتنی برابر با کیلوگرم متر بر مجذور ثانیه معرفی می‌شود لذا دیمانسیون ژول برابر $\frac{kg \cdot m^2}{s^2}$ خواهد بود.

امروزه ژول به عنوان واحدی جهت اندازه‌گیری انرژی‌های گرمایی و مکانیکی به کار می‌رود. مطالعات ژول روی معادل مکانیکی حرارت به این ترتیب بود که دستگاهی شامل وزنه‌ای سقوط کننده متصل به یک ردیف پره می‌گردید. این پره‌ها در داخل ظرفی عایق پر از آب قرار داشته و با سقوط وزنه به چرخش در می‌آمدند. وزنه‌های مختلفی که هر یک در سقوط خود فواصل مختلفی را طی می‌کردند بکار برده می‌شد. و در هر آزمایش مقدار افزایش دمای آب موجود در ظرف اندازه‌گیری می‌شد.

تجربیات ژول نشان داد که رابطه مستقیمی بین مقدار انرژی مکانیکی از دست داده شده به توسط وزنه‌ای سقوط کننده و افزایش انرژی گرمایی آب وجود دارد. در واقع می‌توان گفت که کاهش انرژی مکانیکی معادل با حرارت جذب شده توسط آب می‌باشد و رابطه زیر بین آنها برقرار است:

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

رابطه مذکور به این معنی است که شکل انرژی از گرمایی به مکانیکی و برعکس قابل تبدیل است.

مقدار گرمایی که به سیستم انتقال می‌یابد می‌تواند توسط یک منبع گرمایی تأمین شود و نیز مقدار گرمای انتقال یافته از یک سیستم به خارج می‌تواند جذب یک منبع گرمایی شود.

یک منبع گرمایی ساده که نیازی به دماسنج ندارد یک گرماسنج یخی می‌باشد (کالریومتر) و اگر گرما از یک منبع خارجی به گرماسنج منتقل شود در اینصورت مقداری از یخ ذوب می‌شود و حجم کل آب و یخ موجود در داخل گرماسنج کاهش می‌یابد و عقربه مشخص کننده حجم کل کاهش را نشان می‌دهد.

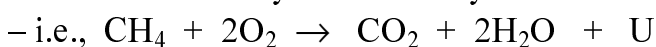
بدین ترتیب می‌توان این کاهش حجم را بعنوان معیاری برای تعیین مقدار گرمای جذب شده توسط گرماسنج به کار برد. چنین دستگاهی که می‌تواند از مواد دیگری غیر از آب و یخ نیز ساخته شود. در واقع وسیله اندازه‌گیری انرژی گرمایی را بدست می‌دهد. گرماسنجی که در عمل برای اندازه‌گیری انرژی گرمایی بکار می‌رود از نوع گرماسنج در دمای ثابت می‌باشد. بدین ترتیب که وقتی در طی تحول مورد مطالعه گرما به گرماسنج منتقل می‌شود و یا گرما از آن بیرون می‌رود. در این صورت مقداری گرما از گرماسنج گرفته می‌شود و یا به آن داده می‌شود تا دمای آن ثابت بماند. سپس مقدار گرمای گرفته شده یا داده شده به گرماسنج توسط ابزارهای الکتریکی اندازه‌گیری می‌شود.

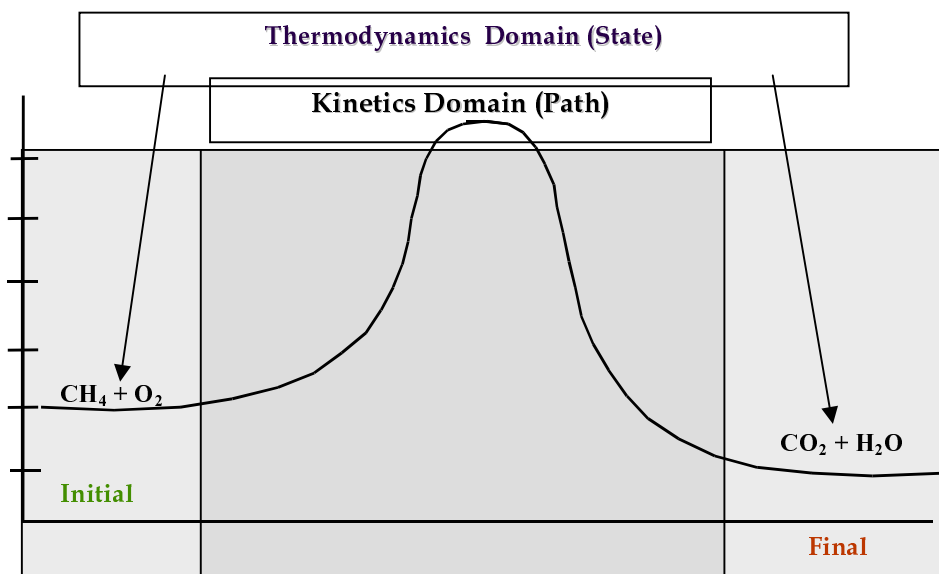
برای نشان دادن افزایش انرژی منبع گرمایی بکار می‌رود: $\Delta E_{\text{them.res}} \leftarrow$

برای نشان دادن افزایش انرژی منبع مکانیکی بکار می‌رود: $\Delta E_{\text{mech.res}} \leftarrow$

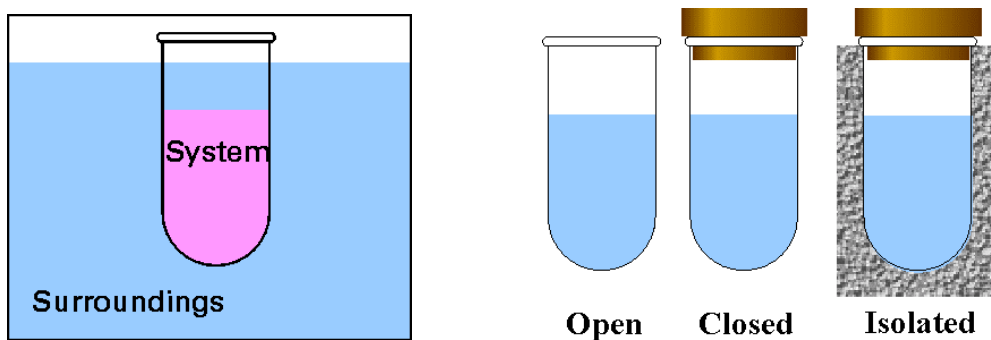
Thermodynamics Vs. Kinetics

•Chemical Thermodynamics - Study of Chemical reaction energetics





Understanding a chemical reaction and its energetic properties lead to the spontaneity prediction of the reaction.



System: the region of interest, of sufficient size that average properties like temperature are well-defined; to be distinguished from the *environment* (i.e., the rest of the universe)

- **Open system**: exchange of energy and matter
- **Closed system**: exchange of energy but not matter
- **Isolated system**: can exchange neither energy nor matter

Thermodynamic State Properties

• **Extensive**: These variables or properties depend on the amount of material present (e.g. mass or volume).

The ratio of any two extensive variables is always an intensive variable. V/n = molar volume,

• **Intensive**: These variables or properties DO NOT depend on the amount of material (e.g. density, pressure, and temperature).

• **Phase**: a physically homogeneous and mechanically separable part of the system, e.g. a vapor, liquid, or mineral

- A system may be
 - homogeneous (one phase)
 - or
 - heterogeneous (multiple phases).

قانون اول ترمودینامیک

در عمل آنچه که مهم است خود تغییرات انرژی‌های گرمایی و مکانیکی منابعها نیست بلکه تأثیر این تغییرات در تحولات فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی مواد می‌باشد که مورد توجه و علاقه است.

هنگامی که به یک سیستمی یکی از اقسام انرژی داده می‌شود و اگر تمامی آن بصورت کار به محیط خارج تحویل نگردد و به موجب اصل بقای انرژی مقداری از آن باید در خود سیستم ذخیره گردد. بنابراین هر سیستم دارای یک مقدار انرژی ذخیره است که آنرا انرژی درونی نامیده و با E نشان می‌دهند. چون انرژی درونی را نمی‌توان اندازه گرفت لذا تغییرات آنرا در ضمن پدیده‌های شیمیایی تعیین می‌کنند.

مثلاً اگر انرژی سیستم را در حالت‌های a و b به ترتیب E_a و E_b در نظر بگیریم تغییرات انرژی درونی ضمن گذشتن از حالت a به حالت b بصورت زیر نوشته می‌شود.

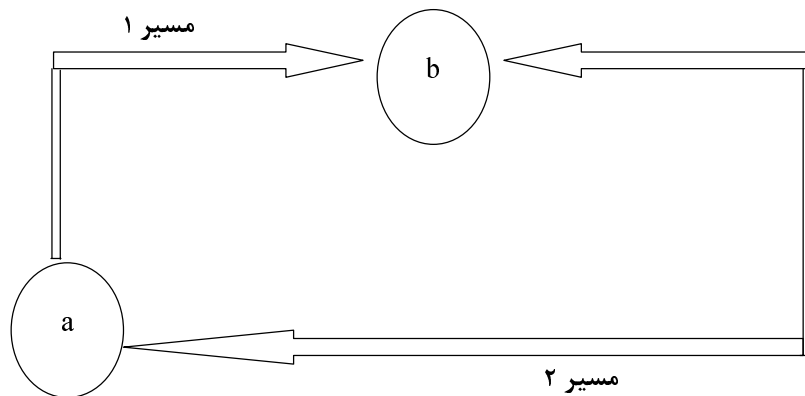
$$\Delta E = E_b - E_a$$

انرژی درونی یک سیستم هنگامی که کار یا گرما جذب می‌کند بالا می‌رود و هنگامی که کار یا گرما به محیط خارج پس می‌دهد پایین می‌آید. اگر سیستمی از حالت a به حالت b رفته و دوباره به حالت a بر گردد تغییرات انرژی درونی آن عبارتست از:

$$\Delta E = (E_b - E_a) + (E_a - E_b) = 0$$

این رابطه نشان می‌دهد که اگر در یک سیستم تحولات گوناگونی در هر مسیر دلخواه انجام یابد مجموع تغییرات انرژی درونی سیستم به شرطی که به حالت اول خود برگردد برابر صفر خواهد بود.

برای روشن شدن مطلب تغییر سیستم را از حالت a به حالت b از مسیر یک (I) و برگشت سیستم را از حالت b به حالت a از مسیر II در نظر می‌گیریم:



فرض بر این است که تغییر سیستم از حالت a به حالت b توسط مسیر I مقداری انرژی از منابع انرژی به سیستم منتقل می‌گردد. فرض کنید که موقع تحول سیستم از b به a مقدار انرژی که از سیستم به منابع انرژی منتقل می‌شود بیشتر از مقداری باشد که سیستم در تحول خود از a به b از منابع انرژی جذب کرده بود در اینصورت در این سیکل بسته مقداری بر منابع انرژی افزوده می‌شود لذا ما توانسته‌ایم که از هیچ ماشینی بسازیم که انرژی تولید کند (ماشین خودکار دائمی) و به ما شین خودکار دائمی نوع اول مشهور می‌باشد.

تجربیات بشر نشان می‌دهد که چنین کاری غیرممکن است. این بدان معنا است که اگر سیستم با جذب انرژی از a به b تحول یابد به هنگام بازگشت به حالت اول بایستی همان مقدار انرژی را به منابع انرژی پس دهد حتی اگر مسیر بازگشت سیستم از b به a متفاوت از مسیر تحول a به b باشد. و نتیجه می‌گیریم که تفاوت انرژی سیستم بین دو حالت a و b فقط بستگی به این دو حالت دارد و مستقل از مسیر تحول سیستم می‌باشد و به این دلیل است که می‌توانیم بنویسیم که :

$$\Delta E = E_b - E_a$$

سیستمی را در حالت مشخص A با انرژی درونی E_1 در نظر می‌گیریم. اگر به این سیستم q کالری گرما داده شود بطوریکه مقداری از آن صرف ایجاد کار W گردد وضع دستگاه تغییر کرده به حالت B خواهد رسید و انرژی درونی آن E_2 خواهد شد و خواهیم داشت :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - W$$

بدین ترتیب تغییرات انرژی درونی را از روی کار و گرمای مبادله شده می‌توان حساب نمود. رابطه بالا قانون اول ترمودینامیک را بصورت یک معادله ریاضی نشان می‌دهد که می‌توان در کلیه روابط سیستم‌های ترمودینامیکی به کار برد. و رابطه مذکور به ازا تغییرات بینهایت کوچک بصورت زیر نوشته می‌شود :

$$dE = dq - dW$$

هر گاه دو سیستم A و B را طوری در نظر بگیریم که با یکدیگر در تماس بوده و از بقیه جهان جدا شده باشند می‌توان A را به عنوان سیستم و B را محیط خارجی تصور کرد. در اینصورت سیستم A از محیط B گرما می‌گیرد و کار پس می‌دهد .

$$\Delta E_A = q - W$$

و اگر تغییرات انرژی درونی سیستم B را در نظر بگیریم :

$$\Delta E_B = -q + W$$

و از جمع دو رابطه $E_A + \Delta E_B$ نتیجه می‌شود:

$$\Delta E_A + \Delta E_B = 0$$

حال اگر سیستم B را چنان وسیع تصور کنیم که شامل تمام جهان به غیر از A باشد در اینصورت مجموع A و B تمام جهان را شامل می‌شود و بطوریکه دیدیم تغییرات انرژی آن صفر است بعبارت دیگر انرژی جهان مقدار نیست ثابت. کلویوس اصل اول ترمودینامیک را با همین عبارت تعریف کرد.

تحول برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر

تحولی را برگشت‌پذیر یا واگشتنی گویند وقتی که سیستم در هر لحظه حالتی نزدیک حالت تعادل داشته باشد. نتیجتاً یک تحول برگشت‌پذیر بایستی فوق‌العاده کند باشد. در یک تحول برگشت‌پذیر نیروی محرک و نیروی مقاوم تفاوت زیادی ندارد و انرژی جنبشی ذرات سیستم قابل اغماض است اختلاف دمای بین سیستم و محیط خارج که موجب تبادل گرما می‌شود ناچیز است و گرمای متبادل به کندی صورت می‌گیرد.

تحولات واقعی جهان به هیچ وجه تابع شرایط فوق نیست و در هیچ کدام از تحولات انرژی جنبشی قابل اغماض نیست و بین نیروی محرک و مقاومت تفاوت زیادی وجود دارد و همچنین اختلاف دمای بین اجسام ناچیز نیست و تبادل گرمایی با سرعت معینی انجام می‌گیرد و در نتیجه یک تحول واقعی هیچگاه بطور کامل برگشت‌پذیر نیست و این تحولات را برگشت‌ناپذیر یا ناواگشتنی می‌نامند.

تحول برگشت ناپذیر: به هر تحولی که در حالت غیرتعادلی سیستم اتفاق می افتد اطلاق می شود.

تحول برگشت پذیر: به تحولاتی گفته می شود که در آنها نیروی محرک (جلو برنده) با نیروی مقاوم (نگهدارنده) تفاوت بی نهایت کوچکی دارد. به این تحولات از اینرو برگشت پذیر گفته می شود که تغییر بی نهایت کوچک از حالت تعادل می تواند به معکوس شدن جهت پیشرفت بینجامد.

کار در سیستم ترمودینامیکی

طبق تعریف کار در مکانیک هر گاه جسمی تحت تأثیر نیرویی در جهت اثر آن نیرو به حرکت درآید کار انجام یافته و مقدار کار برابر است با حاصلضرب نیرو در تغییر مکان.

اگر نیرو F و تغییر مکان dr باشد مقدار کار انجام یافته برابر است با:

$$dW = F \cdot dr$$

$$W = \int_{r_1}^{r_2} F \cdot dr \Rightarrow W = F(r_2 - r_1)$$

$$W = F \cdot \Delta r$$

در ترمودینامیک غالباً با کار مربوط به انبساط و تراکم (کار مکانیکی) سروکار داریم. فرض می کنیم که یک مول گاز کامل در استوانه ای مجهز به یک پیستون متحرک که بدون اصطکاک حرکت می کند قرار دارد نیرویی که بر پیستون وارد می شود عبارت است از:

$$F = P_{ex} \cdot S$$

که S سطح پیستون و P_{ex} فشار وارده از طرف خارج بر گاز است. اگر پیستون در اثر تحولی به اندازه dr در جهت نیرو جابجا شود خواهیم داشت

$$dV = S \cdot dr$$

در اینصورت:

$$dW = P_{ex} \cdot S \cdot dr$$

$$dW = P_{ex} \cdot dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \cdot dV$$

$$W = P_{ex} (V_2 - V_1)$$

محاسبه انتیگرال مستلزم دانستن P_{ex} و تغییرات آن است. اگر P_{ex} در جریان تحول ثابت بماند می توانیم رابطه $W = P_{ex} (V_2 - V_1)$ را بکار ببریم.

اگر P_{ex} در جریان تحول تغییر کند و مقدار آن در هر لحظه معین باشد می توان تغییرات آنرا بر روی صفحه V ، P_{ex} نشان داد. در اینصورت مقدار کار انجام یافته برابر است با سطح واقع بین منحنی و محور V .

هنگامی که سیستم از حالت A به B می رسد مقدار کار انجام یافته به مسیر تحول بستگی دارد. و چون از طرق گوناگون می توان از A به B رسید در هر راهی بین محیط خارج و دستگاه یک مقدار مشخصی کار مبادله می شود.

اگر فرض کنیم گاز در مسیر ADB تغییر حالت دهد و از راه BCA به همان حالت اولی یعنی A برگردد بدین معنی که یک مسیر بسته را طی کند چون دو مسیر در خلاف جهت یکدیگر می باشند کاری که در طی این دو مسیر انجام یافته است دارای علامت های مخالف می باشد. بنابراین مقدار کار انجام یافته در این مدار عبارت است از:

$$W = \int_A^B P_{ex} \cdot dV + \int_B^A P_{ex} \cdot dV$$

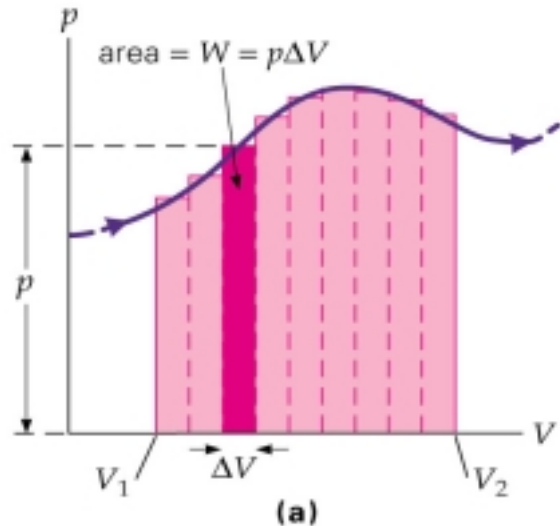
مقدار کار برابر است با سطح واقع بین منحنی‌های دو تحول یعنی تفاضل دو سطح محصور بین دو منحنی و محور V . لذا مقدار کار انجام یافته به حالت سیستم بستگی ندارد و به مسیر بستگی دارد. یعنی W تابع حالت نیست. اگر تغییر حجم طوری صورت گیرد که بسیار آرام باشد هر نقطه روی منحنی یک حالت تعادل را نشان می‌دهد یعنی در هر لحظه $P_{ex} = P$ باشد. بدین معنی که در تمام مسیر تحول فشار گاز در هر لحظه با فشار خارج متعادل خواهد شد. در اینصورت کار ناشی از تغییر حجم را بصورت زیر می‌توان بیان کرد:

Work of Expansion

• Work is a Form of Mechanical Energy

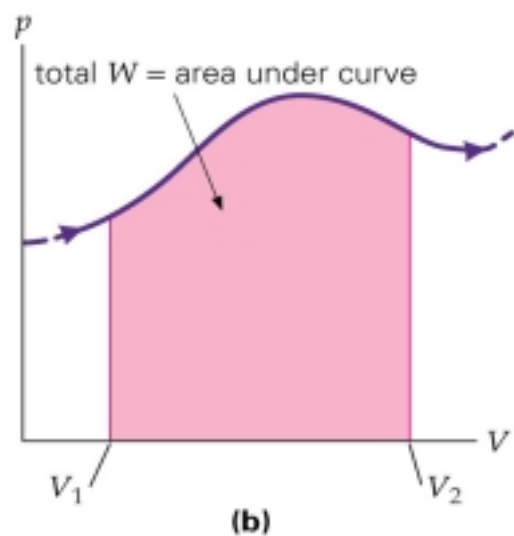
$$\text{Work} = \text{Force} \times \text{Distance}$$

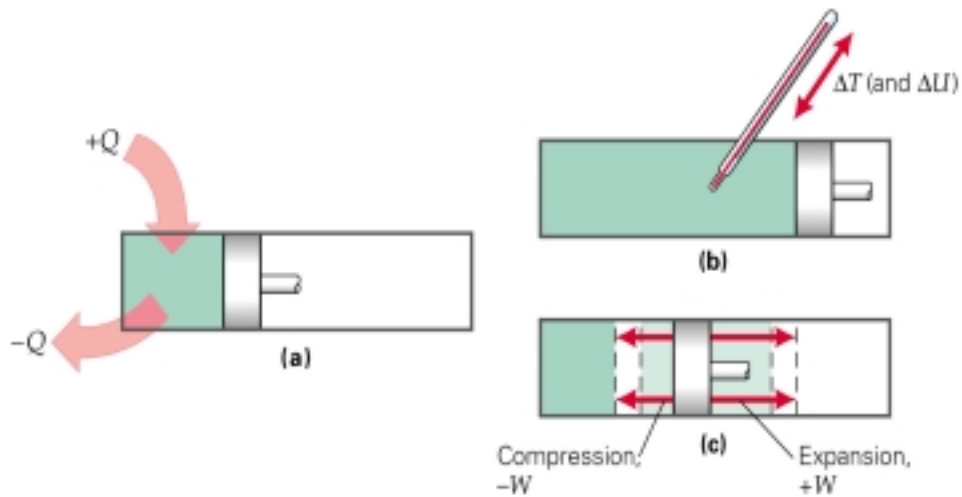
$$\delta W = F \Delta x$$



- so, considering an example of a p-V graph, see right
 -as we go from a point on the curve where $V = V_1$ to a point where $V = V_2$, it can be shown, by using incremental steps, that the Work done is the area under the curve, because

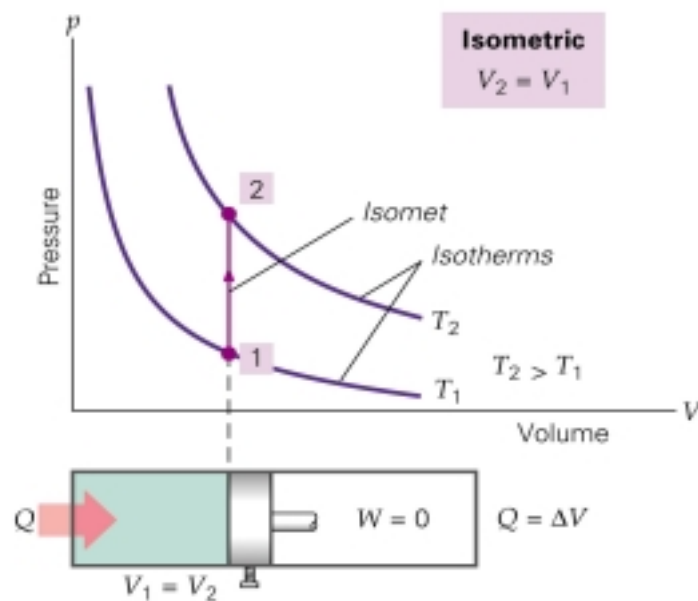
$$W = p \Delta V$$





(a) If heat flows into a system, it is positive (+Q). Heat flowing out is designated as negative (-Q). (b) The experimental way to tell if a gas's internal energy changes is to take its temperature. Since internal energy is determined by temperature, a rise or fall in one of these quantities implies a similar rise or fall in the other. (c) If a gas expands (pushes in the direction its piston moves), the work it does is positive (+W). If the gas is compressed, the work done by the gas is designated as negative (-W).

- isometric process – constant volume



مقدار کار را در سه حالت زیر مورد بررسی قرار می‌دهیم:

الف : حجم و فشار سیستم در دمای ثابت تغییر میکند

ب : حجم و دمای سیستم در فشار ثابت تغییر میکند

ج : حجم سیستم در دما و فشار ثابت تغییر میکند

۱- فشار و حجم سیستم در دمای ثابت تغییر می‌کند:

در این حالت منحنی تغییرات فشار نسبت به حجم به صورت ایزوترم زیر خواهد بود و مقدار کار را با استفاده از معادله

گاز کامل به شکل زیر می‌توان حساب کرد:

$$dW = P \cdot dV$$

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

$$dW = \frac{nRT}{V} \cdot dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

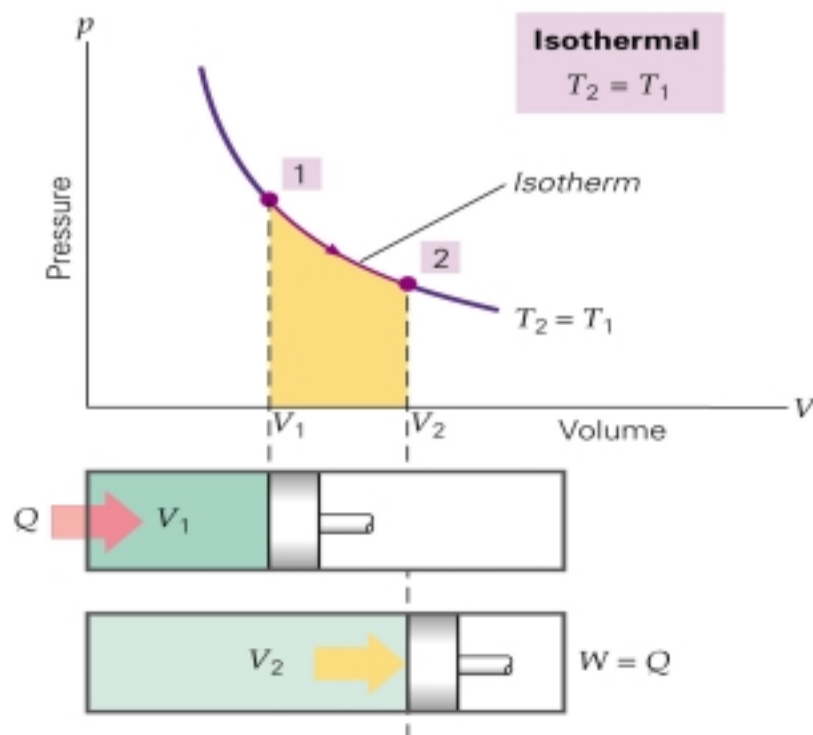
$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

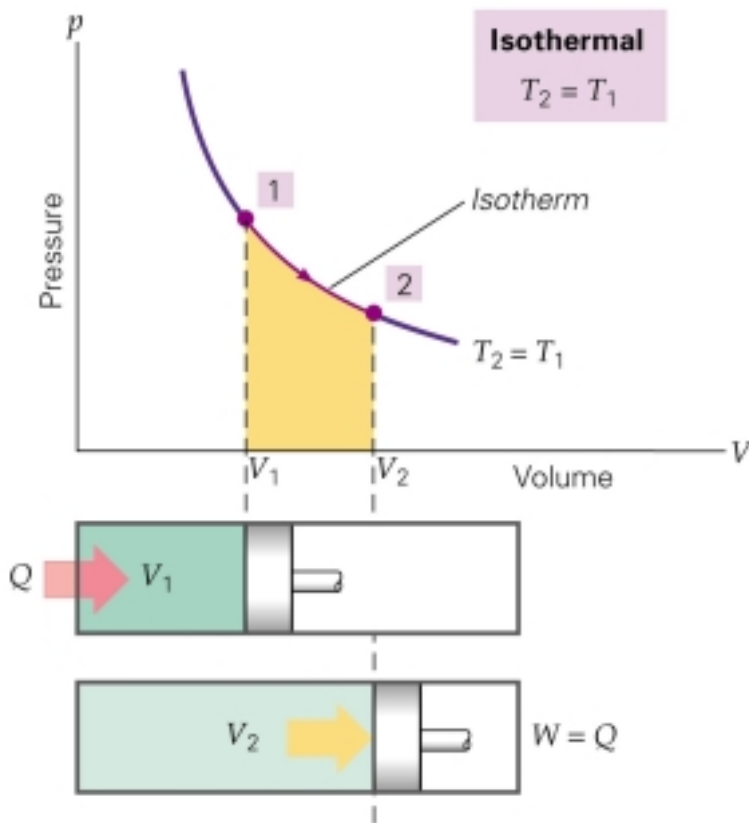
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

Thermodynamic Processes

- **isothermal** process – constant temperature





-here T is kept constant as the system goes from one p-V point (p_1, V_1) to another p-V point (p_2, V_2)

-the graph is a hyperbola because $p = nRT/V$ (nRT is a constant) so $p \propto 1/V$

-as work is done on the system, by adding heat (Q), the gas expands (piston moves to the right) and ΔU must be zero ($\Delta U=0$) because there is no change in T; thus,

$$Q = W$$

۲- حجم و دمای سیستم در فشار ثابت تغییر می کند:

در این حالت منحنی فشار برحسب حجم بصورت خط موازی با محور حجم در می آید و رابطه بدست آمده برای کار چنین خواهد شد:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

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

$$W = PV_2 - PV_1$$

$$PV_1 = nRT_1$$

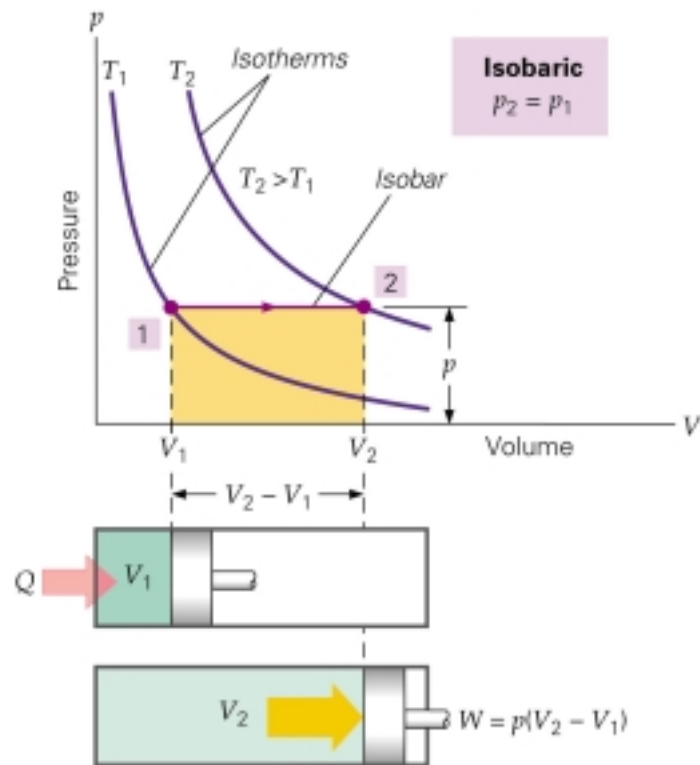
$$PV_2 = nRT_2$$

$$W = nRT_2 - nRT_1$$

$$W = nR (T_2 - T_1)$$

$$W = nR\Delta T$$

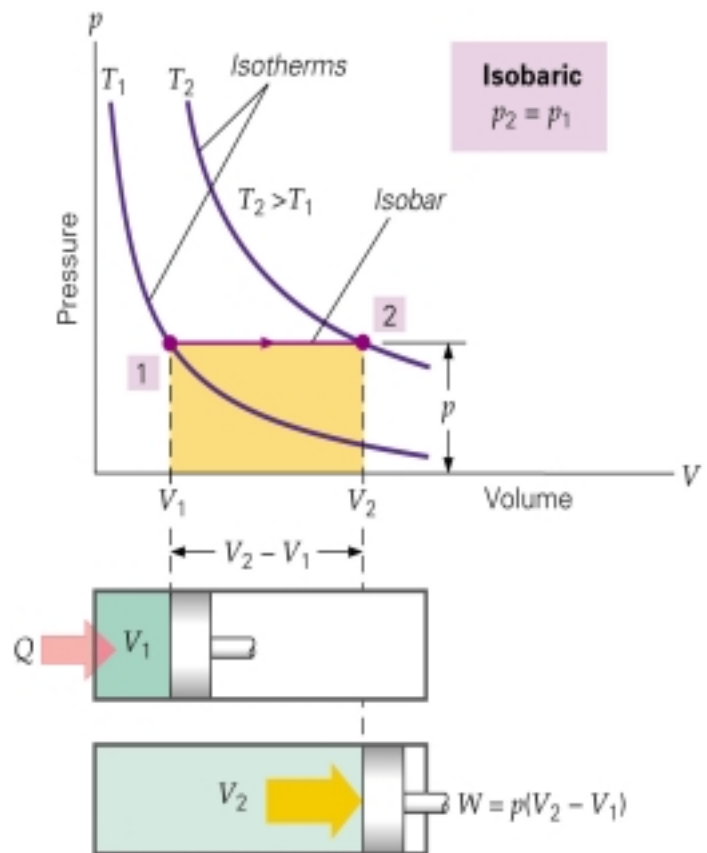
- **isobaric** process – constant pressure



-here p is kept constant so on the p - V graph we move horizontally across the graph from one isotherm to another isotherm at a higher temperature

-as heat is added (which is why $T_2 > T_1$) the system does work, the area under the curve is clearly $p\Delta V$ so we can write

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$



۳- حجم در دما و فشار ثابت تغییر می‌کند:

در نتیجه تغییر حالت فیزیکی اجسام که در دما و فشار ثابت انجام می‌یابد مواد تشکیل دهنده دستگاه از یک فاز دیگر منتقل می‌شوند و حجم دستگاه تغییر می‌یابد. اگر دستگاه از یک سازنده خالص مثل آب تشکیل یابد و حجم آن قبل از تغییر حالت فیزیکی V_1 و بعداً V_2 فرض شود کار انجام یافته برابر است با $W = P_{ex} (V_2 - V_1)$ و چون در هر لحظه فشار ما ثابت است در نتیجه $P_{ex} = P$. در این مورد هنگامی که جامد به مایع یا بالعکس تبدیل می‌شود کار مبادله شده تقریباً ناچیز است زیرا تغییر حجم بسیار کوچک است و قابل اغماض می‌باشد ولی هنگامی که مایع به بخار یا بالعکس تبدیل می‌شود چون تغییر حجم نسبتاً زیاد است مقدار کار مبادله شده قابل توجه می‌باشد. در مورد اخیر معمولاً برای تخمین مقدار کار از حجم جامد و مایع در مقابل بخار صرفنظر می‌شود و تغییر حجم فاز گاز را از معادله حالت گاز کامل بدست می‌آورند. اگر گازهای موجود در فاز بخار را گاز کامل فرض کنیم و تعداد مول‌های آن را در حالت اول n_1 و حالت دوم n_2 فرض کنیم چون فشار و دما ثابت است خواهیم داشت:

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

$$W = PV_2 - PV_1$$

$$PV_1 = n_1RT$$

$$PV_2 = n_2RT$$

$$W = n_2RT - n_1RT$$

$$W = RT (n_2 - n_1) = RT\Delta n_{(g)}$$

$$\Delta n_{(g)} = n_2 - n_1$$

Conventions

δw , the work is negative when the system does work on the surrounding, i.e. it expands into low-pressure surroundings;

δw , the work is positive when work is done on the system by surrounding, i.e., high-pressure surroundings compress the system.

Expansion work: mechanical $\Rightarrow \delta w = -p.dV$

First Law of Thermodynamics

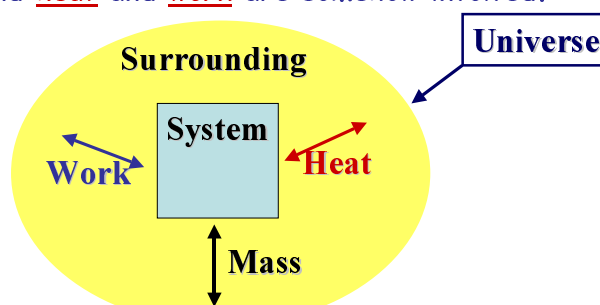
“Energy cannot be created or destroyed. It can only be changed from one form into another.”

Rudolf Clausius 1850

Thermodynamics

• Concerns the study of the Equilibrium properties (or quasi-static equilibrium) of a system and its surroundings.

• Temperature is a variable, and heat and work are somehow involved.

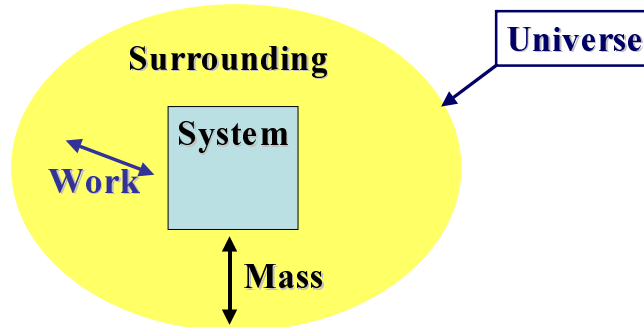


The above system is open.

Thermodynamics

·Concerns the study of the Equilibrium properties (or quasi-static equilibrium) of a system and its surroundings.

·Temperature is a variable, and heat and work are somehow involved.

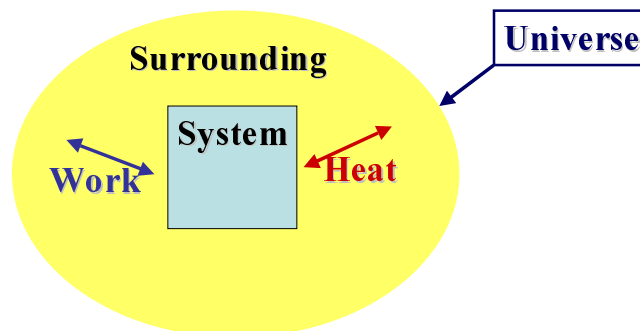


The above system is undergoing an adiabatic change.

Thermodynamics

·Concerns the study of the Equilibrium properties (or quasi-static equilibrium) of a system and its surroundings.

·Temperature is a variable, and heat and work are somehow involved.

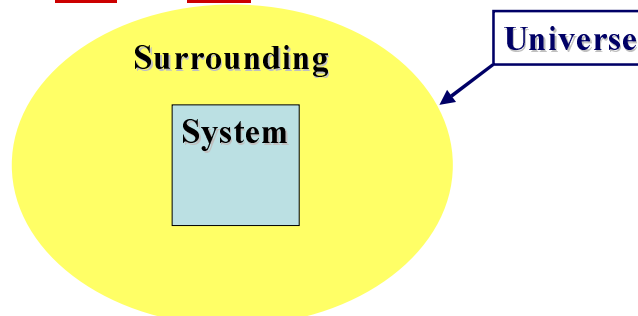


The above system is closed.

Thermodynamics

·Concerns the study of the Equilibrium properties (or quasi-static equilibrium) of a system and its surroundings.

·Temperature is a variable, and heat and work are somehow involved.

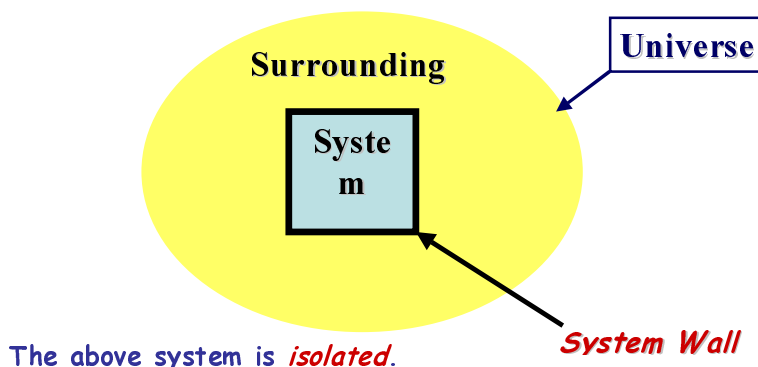


The above system is isolated.

Thermodynamics

•Concerns the study of the Equilibrium properties (or quasi-static equilibrium) of a system and its surroundings.

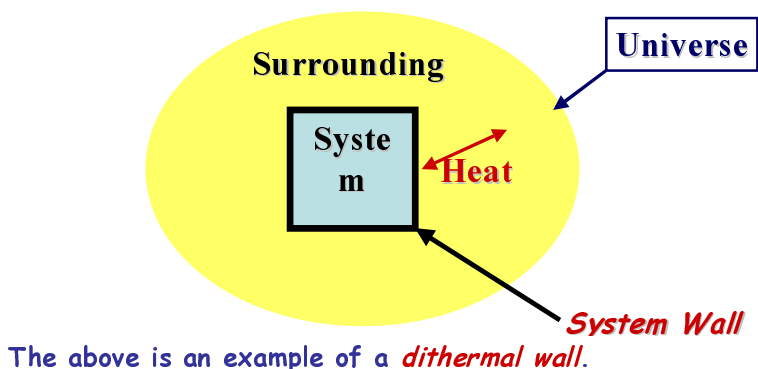
•Temperature is a variable, and heat and work are somehow involved.



Thermodynamics

•Concerns the study of the Equilibrium properties (or quasi-static equilibrium) of a system and its surroundings.

•Temperature is a variable, and heat and work are somehow involved.



تابع انتالپی Enthalpy function

در واکنش‌های شیمیایی که توام با تغییرات انرژی هستند. با انواع بسیار زیادی از تبدیلات سروکار داریم که به شیوه‌های مختلف انجام می‌گیرند ولی غالباً در یکی از دو حالت زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱- حجم سیستم ثابت نگهداشته می‌شود.

۲- فشار وارد بر سیستم ثابت نگهداشته می‌شود.

حالت دوم بیانگر حالتی است که واکنش در ظرفی صورت می‌گیرد که سرباز و در ارتباط با هوای مجاور باشند و در یک تحول با هم ثابت هیچ کاری از نوع PV صورت نمی‌پذیرد یعنی $w = 0$ می‌باشد و در نتیجه $\Delta E = q_v$ خواهد بود.

تفاوت تحولات با فشار ثابت با تحولات با حجم ثابت در آن است که در تحولات با فشار ثابت معمولاً حجم سیستم تغییر می‌کند و لذا بین سیستم و محیط اطرافش مقداری کار مکانیکی مبادله می‌شود. یعنی اینکه اگر سیستم به میزان

ΔV در برابر فشار خارجی P منبسط شود در اینصورت مقداری انرژی معادل با $P\Delta V$ به انرژی منبع مکانیکی افزوده می شود و بهمین مقدار نیز از انرژی سیستم کاسته می شود. غالباً در تمامی تحولاتی که تحت فشار ثابت انجام می گیرند هیچ نوع کار مکانیکی بجز از طریق انبساط انجام نمی گیرد یا بعبارت دیگر مبادله کار و گرما بین سیستم مورد نظر و محیط آن در فشار ثابت کار مبادله شده منحصراً از نوع انبساط و تراکم می باشد و روابط زیر را خواهیم داشت:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w$$

$$\Delta E = q - p_x \Delta V$$

$$\Delta E = q - P(V_2 - V_1)$$

$$E_2 - E_1 = q - P(V_2 - V_1)$$

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q_p$$

در این رابطه q_p گرمائی است که در فشار ثابت بوسیله سیستم جذب شده است و مقدار آن برابر است با اختلاف دو عبارت $(E + PV)$ که سیستم در دو حالت دارد بنا به تعریف $E + PV$ را محتوای گرمائی، گرمای درونی و یا تابع گرمائی گیبس می نامند و آن را با H نشان می دهند و به پیشنهاد کامرلینگ اونس آنرا انتالپی سیستم می نامند

$$H = E + PV$$

و رابطه بالا را بصورت زیر خواهیم داشت

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q_p$$

بطور کلی در محاسبات ترمودینامیکی برای تحولات در حجم ثابت از E و در فشار ثابت از H استفاده می شود و البته لازم به ذکر است که برای هر نوع مسیری هر یک از دو کمیت E و H و یا هر دوی آنها می توانند محاسبه شوند.

ΔE Example

- When Mg burns in air, the reaction is

$$\text{Mg(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgO(s)}$$
- The heat of reaction is $\Delta H = -601 \text{ kJ}$
- What is the energy of reaction ΔE at 500K?

$$\Delta V = \Delta n RT/P$$

$$\Delta E = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - RT \Delta n$$

$$\Delta n = -\frac{1}{2} \text{ mol}$$

$$\Delta E = \Delta H + \frac{1}{2} RT = -601 \text{ kJ} + 2 \text{ kJ} = -599 \text{ kJ}$$

- A change in internal energy can be identified with the heat supplied at constant volume

ENTHALPY (H)

(comes from Greek for "heat inside")

Internal Heat

گرمای درونی

Heat Content

محتوای گرمائی

Gibbs Heat Function

تابع گرمائی گیبس

The heat supplied is equal to the change in another thermodynamic property called enthalpy (H)

$$\text{i.e. } \Delta H = q$$

- this relation is only valid at constant pressure

As most reactions in chemistry take place at constant pressure we can say that:

A change in enthalpy = heat supplied

Functions of State

- A function of state is a property of a system whose change depends only on the initial and final state of the system and not on the path taken between them.
- A path function is a property whose change does depend on the path.

Enthalpy

- The enthalpy change is an energy change defined by

$$\Delta H = q_p$$

where q_p is the heat absorbed at constant pressure.

- The enthalpy is a function of state.

Enthalpy of Reaction

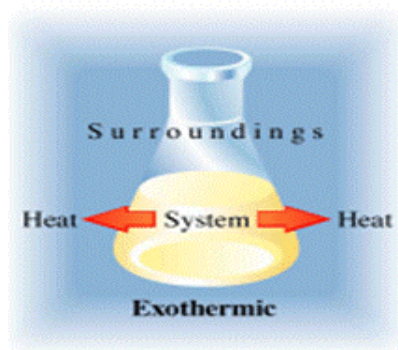
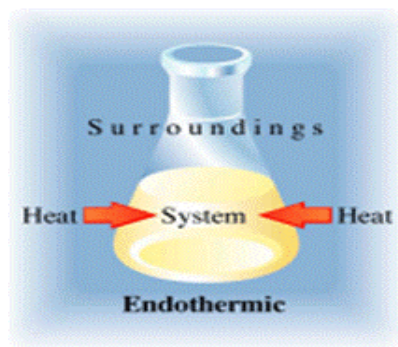
- The *enthalpy of reaction* is the change in enthalpy ΔH that occurs when the molar amounts of reactants in the balanced equation are converted to products under standard conditions.
- For $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ the enthalpy of reaction is the heat transfer when 1 mole of CH_4 reacts with 2 moles of O_2 .

Energy and Enthalpy

- From the first law: $q = \Delta E + P\Delta V$.
- With no change in volume the equation simplifies to $q_v = \Delta E$.
- At constant pressure: $q_p = \Delta E + P\Delta V$.
- There are times when both volume and pressure can change; the heat involved in the reaction is then a more complicated function of ΔE .
- **Enthalpy:** the heat output at constant pressure. $H = E + PV$.
- In general, $\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$.
- At constant pressure, a change in enthalpy is given by:
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q_p$$
- Normally, ΔH and ΔE are fairly close to each other in magnitude. In the combustion of propane $\Delta E = -2043 \text{ kJ}$, $\Delta H = -2041 \text{ kJ}$ and $w = -P\Delta V = -2 \text{ kJ}$.

Exothermic vs. Endothermic

- An *exothermic* reaction is one whose enthalpy of reaction is $\Delta H < 0$. An exothermic reaction liberates heat.
- An *endothermic* reaction is one whose enthalpy of reaction has $\Delta H > 0$. An exothermic reaction absorbs heat.



رابطه بین تغییرات انرژی درونی و تغییرات خواص سیستم

رابطه $\Delta E = E_2 - E_1$ نشان می‌دهد که انرژی درونی تابع حالت سیستم است و به مسیر تحول و چگونگی آن بستگی ندارد در صورتیکه q و w هر دو تابع مسیر تحول هستند و مقدار dE که یک دیفرانسیل کامل است بین دو حد معینی قابل محاسبه می‌باشد.

بطور کلی می‌توان گفت که انرژی بهر صورتیکه باشد تابع حالت سیستم است یعنی در یک سیستم هر حالت معین را با تابع E می‌توان نشان داد اگر x, y, z متغیرهای تعیین کننده حالت سیستم باشند می‌توان نوشت:

$$E = f(x, y, z)$$

چون dE یک دیفرانسیل کامل است از نظر ریاضی می‌توان آن را بصورت زیر نشان داد.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{y,z} \cdot dx + \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_{x,z} \cdot dy + \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{x,y} \cdot dz$$

که در رابطه بالا dy, dx و dz تغییرات جزئی متغیرهای مشخص کننده حالت سیستم هستند و ... مشتق‌های جزئی تابع E نسبت به هر یک از این متغیرها می‌باشند و دیفرانسیل هر تابع حالت را می‌توان بصورت رابطه بالا نشان داد و این متغیرها بایستی به دقت انتخاب شوند. در هر تغییری که در حالت سیستم داده می‌شود خواص سیستم نظیر T, V, P تغییر می‌کند و این خواص را در حالت‌های اول و آخر سیستم می‌توان تعیین نمود. طبق قرارداد انرژی درونی را به عنوان تابعی از T, V نشان می‌دهند از آنجا می‌توان روابط بین حجم، دما و انرژی درونی را بدست آورد.

$$E = f(T, V)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \cdot dV$$

بنابراین افزایش انرژی درونی برابر است با مجموع دو جمله که یکی مربوط به افزایش انرژی در اثر بالا رفتن دما و دیگری افزایش انرژی مربوط به انبساط سیستم است. از رابطه بالا هنگامی می‌توان استفاده کرد که معنای فیزیکی و ریاضی مشتق‌های جزئی

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

بخوبی روشن شده و طرز تعیین آنها مشخص باشد. مشتق جزئی اول تغییرات انرژی را نسبت به تغییرات دما در حجم ثابت و مشتق جزئی دوم تغییرات انرژی را نسبت به تغییرات حجم در دمای ثابت نشان می‌دهد. بنابراین این امر را به دو حالت تفکیک می‌کنیم:

۱- پدیده در حجم ثابت انجام می‌یابد.

در اینصورت $V = \text{cte}$ بوده و $dV = 0$ خواهد بود و رابطه حالت بشکل زیر در می‌آید.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdot dT$$

اگر کار سیستم بکار ناشی از انبساط و تراکم محدود گردد با توجه به رابطه $dE = dq_v$ خواهیم داشت

$$dq_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdot dT$$

$$\frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

نسبت $\frac{dq_v}{dT}$ برابر است با گرمای ویژه و چون گرما در حجم ثابت مبادله می‌شود گرمای ویژه‌ای که در این شرایط بدست می‌آید گرمای ویژه در حجم ثابت است و آنرا با C_v نشان می‌دهند و در نتیجه:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_v$$

$$dE = C_v \cdot dT$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot dT$$

بنابراین در این شرایط تغییرات انرژی درونی را از روی تغییرات دما به آسانی می‌توان حساب کرد.

۲- پدیده در دمای ثابت انجام می‌یابد.

در اینصورت $dT = 0$ بوده و خواهیم داشت:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

عبارتست از مشتق انرژی نسبت به حجم و می‌توان آن را بصورت زیر نوشت:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{s \cdot \partial r}\right)_T$$

عبارتست از مشتق انرژی نسبت به تغییر مکان یعنی نیرو و خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T$$

$\frac{\partial F}{\partial S}$ عبارتست از مشتق نیرو بر واحد سطح یعنی فشار که آن را فشار درونی می‌نامند.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

$$\Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

$$\Delta E = \int_{V_1}^{V_2} P_{in} \cdot dV = P_{in} \cdot \Delta V$$

آزمایش ژول

محاسبه مقدار $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ برای گازهای کامل

در سال ۱۸۴۳ آزمایش مهمی در ارتباط با مطالعه انرژی درونی یک گاز ایده‌آل توسط ژول انجام گرفت این آزمایش ابتدائی و با حساسیت کم منجر به یک نتیجه‌گیری گردید که امروزه به عنوان یک معیار برای مشخص کردن رفتار ایده‌آل گاز به شمار می‌آید. این آزمایش دستگاهی است شامل دو بالن که یکی از آنها با هوا و فشار تقریباً ۲۰ اتمسفر پر شده و دیگری تخلیه گردیده که این دو بالن توسط یک شیر از هم جدا شده‌اند آنگاه در یک حمام آب که مجهز به یک بهمزن و ترمومتر است و نسبت به محیط اطراف عایق‌بندی شده قرار داده می‌شوند. در این آزمایش گرما و کار بین بالن‌ها و آب موجود در حمام از یک طرف و محیط اطراف از طرف دیگر مبادله نمی‌شود لذا برای آب و گاز که اجزایی از سیستم مورد مطالعه هستند می‌توان نوشت

$$E_{\text{آب}} + E_{\text{سیستم}} = \text{مقدار ثابت}$$

$$dE_{\text{آب}} + dE_{\text{سیستم}} = 0$$

تغییرات انرژی درونی مربوط به گاز و آب حمام با رابطه دیفرانسیلی زیر نشان داده می‌شود:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdot dT \right]_{\text{آب}} + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdot dT \right]_{\text{سیستم}} = 0$$

وقتی شیر ما بین دو بالن باز می‌شود و گاز منبسط می‌گردد هیچگونه تغییری در آب حمام ایجاد نمی‌شود لذا $dT = 0$ می‌باشد و از طرف دیگر آب حمام تغییر حجم نمی‌دهد که می‌توان dV مربوط به آب را نیز صفر در نظر گرفت.

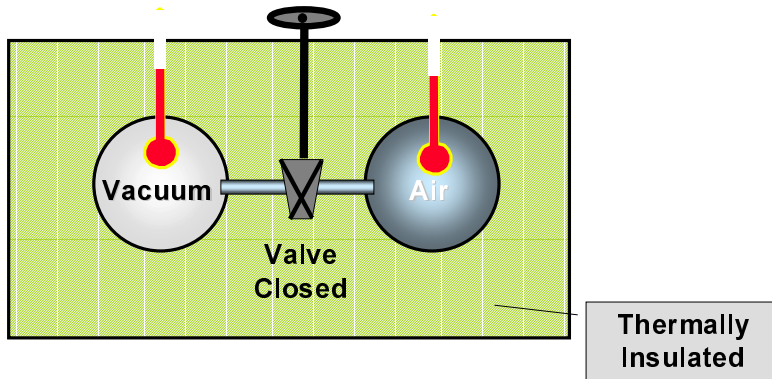
$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV \right]_{\text{سیستم}} = 0$$

چون $dV \neq 0$ است لذا $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ می‌باشد و این برای گازهای کامل صادق است.

نتیجه حاصل بیانگر این است که در دمای ثابت انرژی درونی یک گاز کامل مستقل از حجم آن می‌باشد و امروزه به عنوان یک معیار علاوه بر معیارهای دیگر برای سنجش رفتار ایده‌آل یک گاز در نظر گرفته می‌شود.

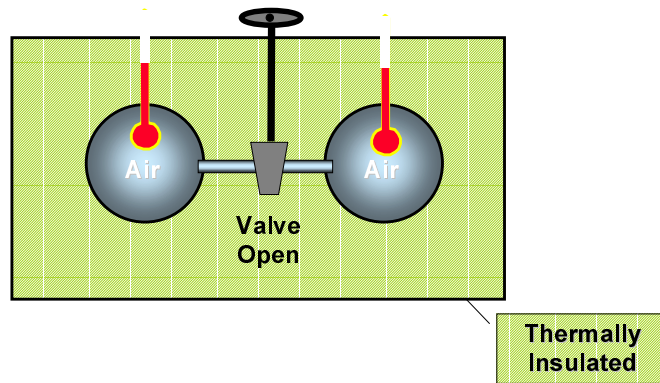
Internal Energy

- Joule's Law



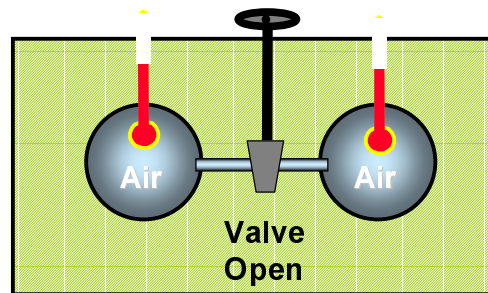
Internal Energy

- Joule's Law



Internal Energy

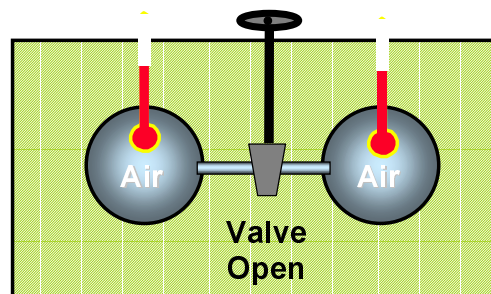
- Joule's Law
- Air expands to fill container
- Change in volume
- No heat added ($dq=0$)
- Thermally isolated container

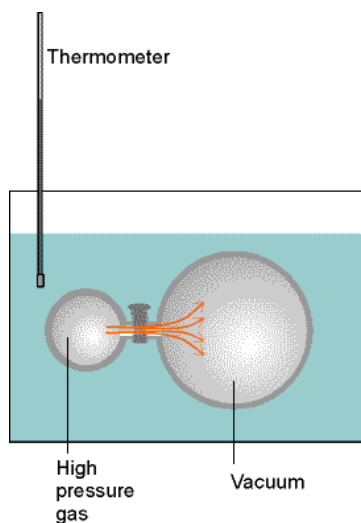


Internal Energy

- Joule's Law

-The experiment showed NO CHANGE IN TEMPERATURE!!!!!!!





Newton's Legacy

"I seem to have been only like a boy playing on the seashore, and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me."

رابطه بین انتالپی و تغییرات خواص سیستم

از آنجاییکه H یک تابع حالت است لذا dH یک دیفرانسیل کامل می باشد اگر T , P را بعنوان متغیرهای مناسب برای نشان دادن تغییرات H انتخاب کنیم رابطه زیر را خواهیم داشت:

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

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

هر گاه تحول در فشار ثابت انجام یابد $dP = 0$ خواهد بود و خواهیم داشت:

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

$$dH = dq_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \cdot dT$$

این رابطه همبستگی دما و گرمائی را که دستگاه از محیط خارج جذب می کند نشان می دهد چون نسبت $\frac{dq_p}{dT}$ عبارتست از گرمای ویژه و چون q_p گرمای مبادله شده در فشار ثابت است پس این نسبت گرمای ویژه در فشار ثابت است و آن را با C_p نشان می دهند .

$$\frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p$$

$$dH = C_p \cdot dT$$

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

این رابطه را در فشار ثابت در هر نوع سیستمی می توان بکار برد. اگر مقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ را در رابطه اصلی ببریم خواهیم داشت:

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

مقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ را می‌توان از معادله انتالپی « $H = E + PV$ » بدست آورد.

$$dH = dE + P \cdot dV + V \cdot dP$$

اگر مقادیر dH و dE را از روابط ذکر شده قبلی جاگذاری کنیم خواهیم داشت:

$$C_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dp = C_v \cdot dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dp$$

هر گاه در دمای ثابت طرفین رابطه اخیر را بر $(\partial P)_T$ تقسیم کنیم رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V$$

برای مایعات و جامدات جمله اول است راست معادله بالا نسبت به جمله دوم بسیار کوچک است و از آن می‌توان صرف نظر کرده و با تقریب ناچیزی نوشت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V$$

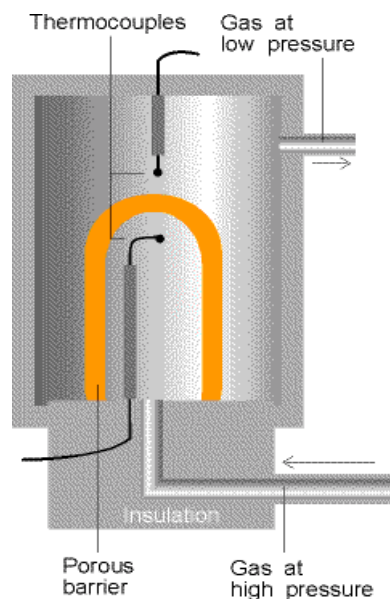
برای گازهای کامل $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ برابر صفر می‌باشد چرا که اگر در معادله $H = E + PV$ به جای PV برای یک مول گاز کامل معادل آن RT را قرار دهیم خواهیم داشت.

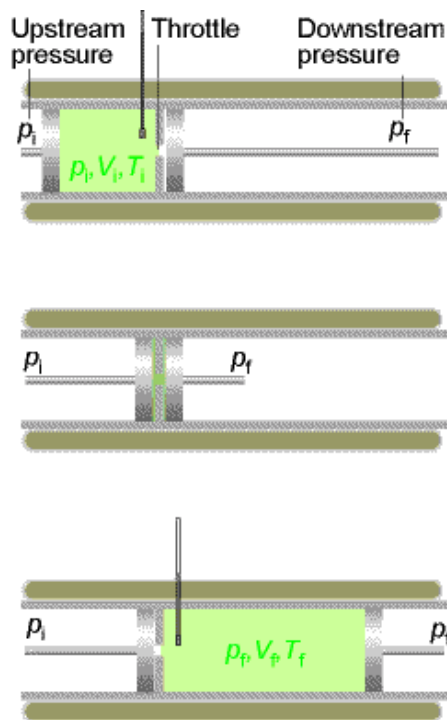
$$H = E + RT$$

چون E تابع دما است در نتیجه انتالپی هم تابع دما می‌باشد. در گازهای حقیقی مقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ خیلی کوچک است.

آزمایش ژول - تامسون

در این آزمایش جریان گاز را از جدار متخلخل A می‌گذارند در سمت چپ گاز تحت فشار بالا قرار دارد و در سمت راست A فشار گاز پایین می‌آید بدین ترتیب زمانیکه گاز از جدار می‌گذرد به تعادل حرارتی رسیده است و می‌توان دمای آن را اندازه گرفت و دستگاه از محیط خارج جدا و عایق‌بندی شده است بنابراین $dq = 0$ است. فرض می‌کنیم





فشار و حجم گاز در سمت چپ P_1 و V_1 و در سمت راست P_2 و V_2 باشد کاری که به یک مول گاز داده می‌شود تا از جدار عبور کند $P_1 \cdot V_1$ و کاریکه یک مول گاز ضمن انبساط تولید می‌کند $P_2 \cdot V_2$ است کار خالص دستگاه بازاء یک مول عبارتست از:

$$W = P_2V_2 - P_1V_1$$

و طبق روابط قبلی:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w = -w$$

$$E_2 - E_1 = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$H_2 = H_1$$

بنابراین انتالپی گاز در آزمایش ژول-تامسون ثابت مانده است و بنا به تعریف ضریب ژول-تامسون عبارتست از نسبت تغییر دما بر تغییر فشار در انتالپی ثابت و آن را با $\mu_{J,T}$ نشان می‌دهند یعنی:

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

همانطوریکه دیدیم در آزمایش ژول-تامسون انتالپی گاز ثابت می‌ماند یعنی $dH = 0$ است در چنین شرایطی:

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

$$0 = C_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP$$

از تقسیم رابطه بالا dP به خواهیم داشت:

$$C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_p \cdot \mu_{J,T}$$

$\mu_{J,T}$ و C_p از راه اندازه‌گیری بدست می‌آیند و می‌توان از رابطه بالا $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ را بدست آورد.

رابطه C_p و C_v

هر سیستم در هر شرایطی دارای گرمای ویژه مخصوص آن شرایط است چون در آزمایشگاه تحولات بیشتر در حجم یا فشار ثابت انجام می‌یابند از اینجهت در محاسبات C_p ، C_v اهمیت زیادی دارند و پیدا کردن رابطه‌ای بین آنها ضروری است. برای پیدا کردن اینها از تفاضل دو رابطه زیر استفاده می‌کنیم.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_v$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

اگر در فشار ثابت از رابطه $H = E + PV$ نسبت به T مشتق بگیریم رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

در نتیجه رابطه $C_p - C_v$ بصورت زیر در خواهد آمد .

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$E = f(V, T)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdot dT$$

اگر طرفین رابطه فوق را بر $(\partial T)_P$ تقسیم کنیم

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

از قراردادن این مقدار $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ در رابطه $C_p - C_v$ خواهیم داشت.

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right]$$

در این رابطه $P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ نماینده قسمتی از گرمای ویژه C_p است

که جهت انجام کار انبساط دستگاه در مقابل فشار خارجی P مصرف می‌شود جمله دیگر $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ یعنی نماینده کاری است که در ضمن انبساط در مقابل قوای چسبندگی جسم و بطور کلی جهت فائق آمدن به فشار درونی انجام می‌یابد. در مایعات و جامدات که قوای چسبندگی قابل توجه است این جمله از نظر مقدار مهم است ولی در گازها جمله مزبور معمولاً نسبت به P ناچیز است. تجربه نشان می‌دهد که مقدار برای گازها در فشارهای پائین بسمت صفر میل می‌کند بطوریکه برای گاز کامل این مقدار $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ صفر است. بنابراین رابطه اخیر بشکل زیر ساده‌تر می‌شود.

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

از طرف دیگر برای گاز کامل داریم:

$$PV = RT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = R$$

$$R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

انبساط آدیباتیک در گازهای ایده‌آل

اگر تحول طوری بوقوع بپیوندد که سیستم با محیط خارج مبادله حرارتی نداشته باشد این تحول را یک تغییر حالت آدیباتیک می‌نامند و خواهیم داشت $dq = 0$

$$dE = dq - dw$$

$$dE = 0 - dw$$

رابطه بالا نشان می‌دهد که اگر سیستم به محیط خارج کار بدهد انرژی درونی آن پائین می‌آید و دمای آن پائین خواهد آمد برعکس اگر سیستم از محیط خارج کار بگیرد انرژی درونی سیستم افزایش یافته و دمای آن بالا خواهد رفت.

عموماً در ترمودینامیک کار مربوط به انبساط و تراکم مورد بررسی قرار می‌گیرد:

$$dw = P \cdot dV$$

$$dE = -P \cdot dV$$

در پدیده آدیباتیک

بازاء یک مول گاز کامل در یک تحول برگشت‌پذیر $dE = C_v \cdot dT$ می‌باشد و همچنین $P = P_{ex}$ است.

$$dE = C_v \cdot dT$$

$$dE = -P \cdot dV$$

$$C_v \cdot dT = -P \cdot dV$$

$$C_v \cdot dT = -\frac{RT}{V} \cdot dV$$

$$C_v \cdot \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot \frac{dT}{T} = -\int_{V_1}^{V_2} R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

و اگر بجای R مقدار مساوی آن یعنی $C_P - C_V$ را قرار دهیم

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_P - C_V) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

اگر طرفین رابطه بالا را به C_V تقسیم کنیم.

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

مقدار $\frac{C_P}{C_V}$ را با γ نشان می‌دهند و برای هر گازی مقدار مشخصی دارد.

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

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

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

چون برای گازهای کامل $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$ است لذا:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

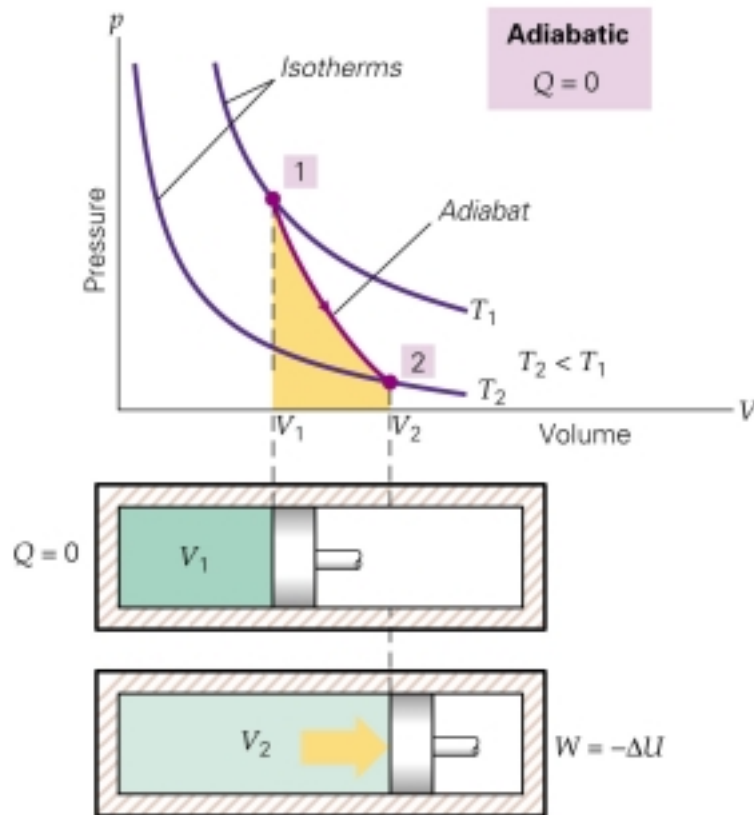
بطور کلی در یک تحول آدیباتیک برگشت پذیر معادله حالت گاز کامل بشکل زیر نوشته می‌شود:

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

این معادله را معادله لاپلاس - پواسن می‌نامند.

در منحنی فشار بر حسب حجم با زاء افت فشار افزایش حجم در تحول آدیباتیک کمتر از افزایش حجم در تحول ایزوترم است هنگام انبساط گاز در تحول ایزوترم حرارت از محیط خارج جذب گاز می‌گردد تا کار انجام شده توسط گاز جبران شود در صورتیکه در تحول آدیباتیک چون سیستم عایق بندی شده است کار ناشی از انبساط از انرژی گرمایی گاز کمک می‌گیرد و در نتیجه دما پائین می‌آید. لذا افت فشار برای مقدار معینی از انبساط برای تحول آدیباتیک بیشتر از تحول ایزوترم است.

Lastly we get to the adiabatic process – no heat is transferred into or out of the system



ترموشیمی Thermochemistry

ترموشیمی بحثی است پیرامون آثار حرارتی واکنش‌های شیمیایی و پدیده‌های توأم با این واکنشها مانند تشکیل محلولها و تغییر حالت‌های فیزیکی و اصول و قوانینی که در این بحث مورد استفاده قرار می‌گیرند عموماً آنهائی هستند که از اصل اول ترمودینامیک نتیجه‌گیری شده‌اند. یکی از مهمترین موارد استفاده ترموشیمی اندازه‌گیری گرمای فعل و انفعال در شرایط مشخص و استفاده از آن در محاسبه تغییرات انرژی در شرایط دیگر می‌باشد و همچنین در ترموشیمی از روی نتایج بدست آمده در بررسی ترمودینامیکی تعادل‌های شیمیایی استفاده می‌کنیم.

هر تحولی را که به موجب آن گرما آزاد شده و به محیط خارج انتقال یابد گرمازا نامیده و در این حالت علامت q یعنی گرمای داده شده منفی است و هر تحولی را که به موجب آن سیستم از محیط خارج گرما جذب کند گرماگیر خوانده و در آن علامت q یعنی گرمای جذب شده مثبت است.

در ترموشیمی پس از نوشتن معادله واکنش حالات فیزیکی تمام اجسام واکنش را با علامت‌های «g» برای گاز و «l» برای مایع و «s» برای جامد مشخص می‌نمایند و مقدار انتالپی یا انرژی درونی را برحسب شرایط عمل و دمای مورد آزمایش تعیین می‌کنند.

Law of Conservation of Energy - Energy can be converted from one form to another, but the total quantity of energy is assumed to remain constant in ordinary processes. (In nuclear reactions matter is converted into energy, so then we have to say that the amount of matter and energy in the universe is a constant.)

Thermochemistry

The study of the quantity of heat absorbed or given off by chemical reactions. All chemical reactions either give off or absorb energy.

THERMOCHEMISTRY

The study of heat released or required by chemical reactions

Fuel is burnt to produce energy - combustion (e.g. when fossil fuels are burnt)



Law of Conservation of Energy: the total energy of the universe is constant and can neither be created nor destroyed; it can only be transformed.

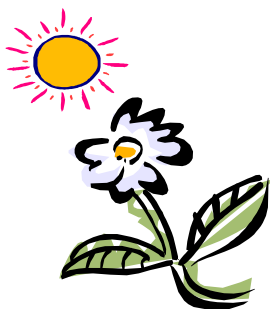
The **internal energy, U**, of a sample is the sum of all the kinetic and potential energies of all the atoms and molecules in a sample
i.e. it is the total energy of all the atoms and molecules in a sample

Endothermic process: a change (e.g. a chemical reaction) that requires (or absorbs) heat.

An input of heat corresponds to an increase in enthalpy

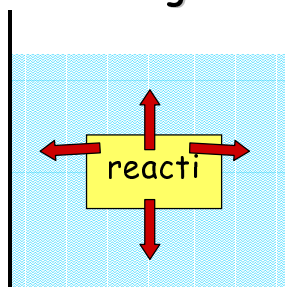
Endothermic process: $\Delta H > 0$ (at constant pressure)

Photosynthesis is an endothermic reaction (requires energy input from

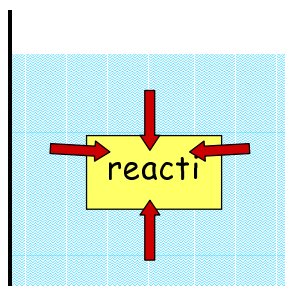


Forming Na^+ and Cl^- ions from NaCl is an endothermic process

Measuring Heat



Exothermic
reaction, heat given
off & temperature
of water rises



Endothermic
reaction, heat taken
in & temperature of
water drops

UNITS OF ENERGY

S.I. unit of energy is the joule (J)

Heat and work (energy in transit) also measured in joules

$$1 \text{ kJ (kilojoule)} = 10^3 \text{ J}$$

Calorie (cal): 1 cal is the energy needed to raise the temperature of 1g of water
by 1°C

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

First Law of Thermodynamics:
the internal energy of an isolated system is

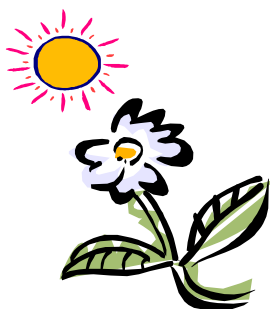
Signs (+/-) will tell you if energy is entering or leaving a system
+ indicates energy enters a system
- indicates energy leaves a system

Endothermic process: a change (e.g. a chemical reaction) that requires (or absorbs) heat.

An input of heat corresponds to an increase in enthalpy

Endothermic process: $\Delta H > 0$ (at constant pressure)

Photosynthesis is an endothermic reaction (requires energy input from



Forming Na^+ and Cl^- ions from NaCl is an endothermic process

Vaporisation

Energy has to be supplied to a liquid to enable it to overcome forces that hold molecules together

- endothermic process (ΔH positive)

Melting

Energy is supplied to a solid to enable it to vibrate more vigorously until molecules can move past each other and flow as a liquid

- endothermic process (ΔH positive)

Freezing

Liquid releases energy and allows molecules to settle into a lower energy state and form a solid

- exothermic process (ΔH negative)

(we remove heat from water when making ice in freezer)

Reaction Enthalpies

All chemical reactions either release or absorb heat

Exothermic reactions:

Reactants → products + energy as heat (ΔH -ve)
e.g. burning fossil fuels

Endothermic reactions:

Reactants + energy as heat → products (ΔH +ve)
e.g. photosynthesis

اندازه‌گیری گرمای واکنش

تنها معدودی از واکنش‌های شیمیایی وجود دارند که گرمای واکنش را می‌توان بطور دقیق اندازه گرفت و برای اینکه یک واکنش برای مطالعات گرماسنجی دقیق مناسب باشد بایستی دارای شرایط زیر باشد.

۱- گرماسنج باید نسبت به انتقال گرما کاملاً عایق باشد برای این منظور از گرماسنج‌هایی استفاده می‌کنند که دارای پوشش‌های محافظ می‌باشند و آنها را گرماسنج‌های آدیاباتیک می‌نامند.

۲- واکنش باید سریع انجام گیرد تا اندازه‌گیری در زمان کمتری خاتمه یابد و از اتلاف گرما در مدت اندازه‌گیری جلوگیری شود.

۳- مواردیکه برای اجرای واکنش انتخاب می‌شوند باید کاملاً خاص باشند.

۴- واکنش‌های ثانوی که ممکن است ضمن اجرای واکنش اصلی صورت گیرند باید بخوبی شناخته شوند و گرمای آنها مشخص باشند و در غیر اینصورت محاسبه مقذور نخواهد بود.

۵- دامنه تغییر دمای آب گرماسنج باید محدود باشد بطوریکه اندازه‌گیری تقریباً در دمای آزمایشگاه صورت پذیرد و برای این منظور مقدار مولد واکنشگر (مواد مؤثر) حتی‌المقدور بایستی کمک انتخاب شوند (کمتر از یک گرم)

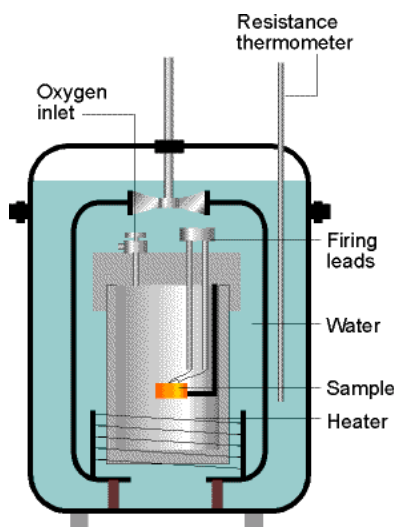
با در دست داشتن ظرفیت گرمائی گرماسنج و اختلاف دمای اولیه و نهایی که از روی دماسنج تعیین می‌گردد گرمای مبادله شده را می‌توان محاسبه نمود. بطوریکه اگر دمای تعادل قبل از اجرای واکنش T_1 و پس از اجرای آن T_2 باشد و ظرفیت گرمائی گرماسنج را C_1 و مجموع ظرفیت گرمائی اجسام حاصل را C_2 فرض نمائیم می‌توانیم رابطه زیر را بنویسیم:

$$q = C_1(T_2 - T_1) + C_2(T_2 - T_1)$$

در رابطه بالا q مقدار گرمای آزاد شده‌ای است که درجه حرارت آب دماسنج و اجسام تولید شده از واکنش را از T_1 به T_2 می‌رساند نظر باینکه فاصله بین T_1 و T_2 محدود است از تغییرات گرمای ویژه می‌توان چشم‌پوشی کرد. باید روشن ساخت که این روش صرفاً برای واکنش‌های گرمازا بکار می‌رود.

گرماسنج

گرمای حاصل از واکنش سوخت یک ترکیب که اصطلاحاً گرمای سوختن آن ترکیب نامیده می‌شود معمولاً در یک بمب کالریمتر یا بمب گرماسنج اندازه‌گیری می‌شود که در شکل نشان داده شده است.

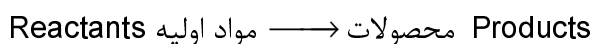


مقداری از نمونه مورد آزمایش را وزن می‌کنند و در داخل محفظه واکنش یا باصطلاح بمب قرار می‌دهند سپس گاز اکسیژن را باز می‌کنند تا فشار تقریباً به ۳۰ اتمسفر برسد. با انتقال جریان الکتریکی از طریق سیم نازک پلاتینی گرما به نمونه انتقال یافته پس احتراق شروع می‌شود به محض شروع واکنش مقدار زیادی گرما تولید می‌شود و مقدار گرمای حاصل از طریق اندازه‌گیری افزایش دمای آب موجود در اطراف دماسنج تعیین می‌گردد.

روش کار بدینگونه است که ترکیباتی که گرمای سوخت معینی دارند در داخل بمب می‌سوزانند و مقدار ازدیاد دمای آب اطراف بمب کالریمتر را برحسب مقدار گرمای حاصل مشخص می‌نمایند و بدین ترتیب گرماسنج مدرج می‌گردد. بدیهی است که بایستی محفظه واکنش و ظرف حاوی آب اطراف محفظه واکنش بایستی بدقت عایق‌بندی گردد. این نوع گرماسنجه‌ها را که در آنها مبادله حرارتی بین گرماسنج و محیط اطراف صورت نمی‌پذیرد گرماسنج آدیباتیک نامیده می‌شود.

تغییرات انرژی درونی و انتالپی در واکنش‌های شیمیایی

در ترموشیمی واکنش را بشکل زیر نشان می‌دهیم.

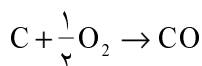


و تغییرات انرژی درونی و انتالپی برای تحول بالا را می‌توان با استفاده از روابط زیر به انرژی درونی و انتالپی مواد اولیه و محمولات ارتباط داد.

$$\Delta E = E_p - E_R$$

$$\Delta H = H_p - H_R$$

برای مثال واکنش زیر را در نظر می‌گیریم و تغییرات انتالپی آن بشکل زیر نوشته می‌شود:



$$\Delta H = H_{CO} - H_C - \frac{1}{4}H_{O_2}$$

ارتباط بین ΔE و ΔH

تغییر انرژی درونی یا تغییرات انتالپی را می‌توان مستقیماً از اندازه‌گیری گرمای واکنش بدست آورد و هر یک از پارامترهای ذکر شده می‌تواند در محاسبه دیگری بکار برده شود. اگر واکنش در سیستمی با حجم ثابت مثلاً در یک بمب گرماسنج انجام گیرد در اینصورت همانطوریکه قبلاً گفته شد کار مکانیکی انجام نشده و گرمای واکنش برابر با تغییر انرژی درونی است ولی اگر واکنش در سیستمی با فشار ثابت انجام شود گرمای واکنش برابر با تغییر انتالپی است.

برطبق اصل اول ترمودینامیک رابطه زیر را داریم

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

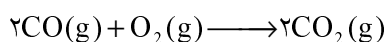
برای واکنش‌هایی که محمولات و مواد اولیه جامد و یا مایع هستند. عبارت $\Delta(PV)$ کوچک بوده و می‌توان از آن صرف‌نظر نمود. ولی اگر گازها نیز در واکنش شرکت کرده باشند مقدار $P\Delta V$ می‌تواند بزرگ باشد که در اینصورت اختلاف بین ΔE و ΔH می‌تواند محسوس باشد هر گاه تعداد مول‌های گازهای شرکت کننده در واکنش تغییر کند و مقدار این تغییر برابر Δn_g باشد مقدار کار انجام یافته $P\Delta V$ برابر $RT\Delta n_g$ خواهد بود و رابطه بین ΔE و ΔH به شکل زیر در می‌آید:

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n_g$$

یعنی اینکه تغییر آنتالپی برای واکنش به اندازه $RT\Delta n_g$ نسبت به تغییر انرژی درونی در همان واکنش اختلاف خواهد داشت.

$$T = 298 \text{ K}$$

واکنش زیر را در نظر می‌گیریم که در یک بمب گرماسنج انجام می‌گیرد.



گرمای حاصل از این واکنش برابر با 563500 J می‌باشد لذا خواهیم داشت

$$\Delta E = -563500 \text{ J}$$

برای محاسبه ΔH ابتدا بایستی Δn_g را محاسبه کنیم

$$\Delta n_g = 2 - 3 = -1 \text{ mole}$$

$$\Delta H = 563500 + (8/31)(298) \times (-1) = -565980 \text{ J}$$

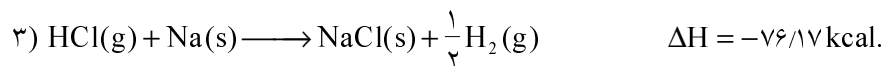
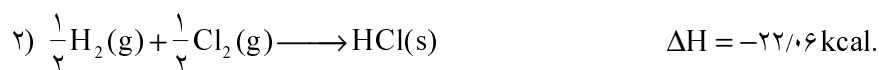
قانون هس Hess's Law

قانون هس چنین بیان می‌کند که اگر اجسام واکنشگر باهم ترکیب یابند و مواد مرکبی ایجاد نمایند آثار حرارتی نمایان شده به مسیر تحول بستگی ندارد و فقط به نوع و حالت اجسام اولیه و تولید شده بستگی دارد.

هس این قانون را وقتی بیان کرد که هنوز اصل اول ترمودینامیک تحقق نیافته بود و صرفاً یک تجربه بود. واکنش زیر را در نظر بگیرید.



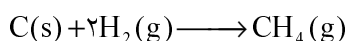
و یا اجرای دیگر واکنش،



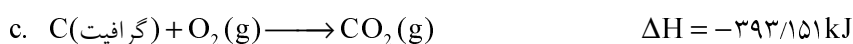
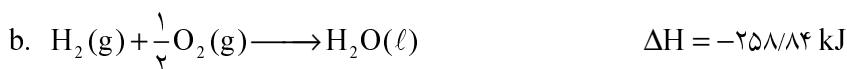
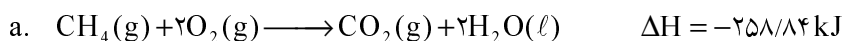
از جمع کردن روابط ۲ و ۳ رابطه ۱ بدست می‌آید.

قانون هس غالباً موقعی مورد استفاده قرار می‌گیرد که مستقیماً نمی‌توان گرمای واکنش را تعیین نمود.

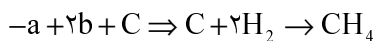
مثال: تغییر انتالپی واکنش زیر را محاسبه کنید.



برای محاسبه تغییر انتالپی می‌توان واکنش‌های احتراق هر یک از اجسام بالا را مورد مطالعه قرار داد یعنی:



برای رسیدن به واکنش مورد بحث مثال بایستی اعمال ریاضی زیر را انجام دهیم.



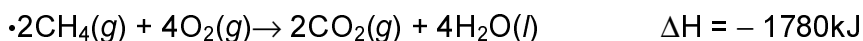
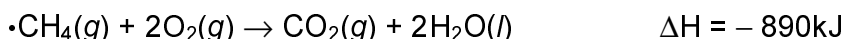
$$\Delta H = -(-890/35) + 2(258/84) + (-393/151) = -74/84 \text{ kJ}$$

Enthalpies of Chemical Change

• ΔH is an extensive property – its value depends upon the amount of reactants.

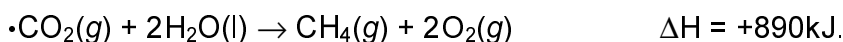
• ΔH is attached to the chemical equation to indicate the amount of heat involved in the reaction.

E.g. the combustion of methane:



E.g.2 determine the amount of heat that would be evolved when 150 g of methane is burnt.

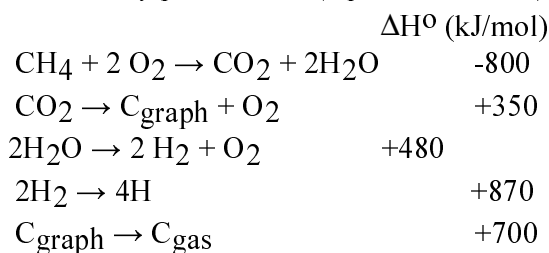
•Reversing reaction changes the sign of the heat.



What is the C-H bond enthalpy in methane?

We want ΔH° for the reaction: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{gas}} + 4\text{H}$

Any path will do (equation of state.)



The bond energy for C-H in methane is $+1600/4 = +400 \text{ kJ/mol}$.

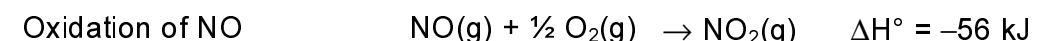
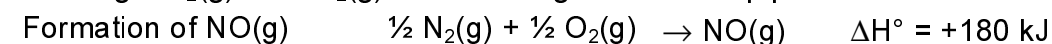
Hess's Law

•**Hess's law** when a reaction at constant temperature and pressure can be written as the summation of a series of reactions, the enthalpy change, ΔH , of the reaction is equal to the summation of the ΔH 's of the individual reactions.

E.g. determine the heat of formation of $\text{NO}_2(\text{g})$:

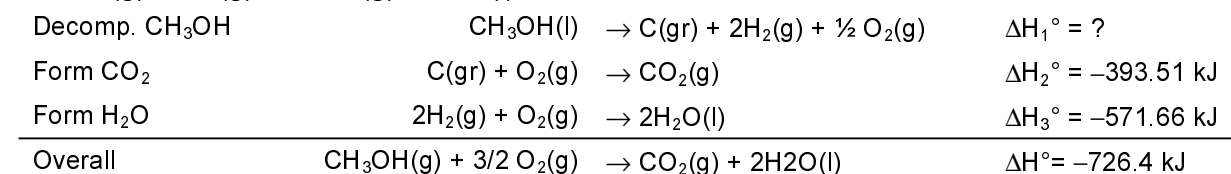
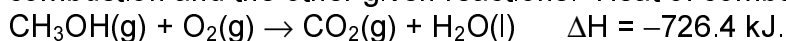


•Forming $\text{NO}_2(\text{g})$ from $\text{N}_2(\text{g})$ can be thought of as 2 step process:



•Missing steps in a sequence can be determined using Hess's law.

E.g. determine the heat for methanol decomposition to its elements from the heat of combustion and the other given reactions. Heat of combustion is



$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ \text{ or } \Delta H_1^\circ = -726.4 + 393.51 + 571.66 = +238.77 \text{ kJ}$$

Standard Heats of Formation

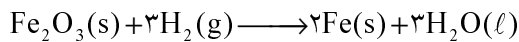
- **Standard state** the pure form of a substance at 1 atm usually at 25°C.
- **Standard reaction enthalpies**, ΔH° , difference in enthalpy between products and reactants of a reaction each in their standard states.
- **Standard heat (enthalpy) of formation** the standard reaction enthalpy per mol for the synthesis of a compound from its elements.
- Since reaction enthalpy depends upon conditions of experiment, it is usually reported at some reference condition, ΔH°
- Most tables present enthalpy data in its **standard state** and as the **heat of formation**.
- E.g. (HCl) is -92.3 kJ and the reaction is:
 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) \quad = -92.3 \text{ kJ}$
- ΔH of pure elements in their most stable form under standard conditions is defined as zero.
 E.g. $\text{Na}(\text{g})$, $\text{Na}(\text{s})$; $\text{C}(\text{g})$, $\text{C}(\text{gr})$, $\text{C}(\text{d})$.
- of elements in another form often given.
- $\text{Na}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}(\text{g}) \Delta H^\circ = 107.8 \text{ kJ/mol}$. Also called the **enthalpy of sublimation**.

گرمای استاندارد تشکیل یا گرمای تشکیل اجسام

هر یک از اجسامی که در واکنش‌های شیمیایی دخالت دارند چه اجسام واکنشگر و چه اجسام تولید شده، در فشار و دمای معین انتالپی مولی معینی دارند و رابطه عمومی زیر را می‌توان برای هر نوع واکنشی ذکر کرد .

$$\Delta H = H_P - H_R$$

واکنش زیر را در نظر بگیرید.



$$\Delta H = [2H_{\text{Fe}} + 3H_{\text{H}_2\text{O}}] - [H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3H_{\text{H}_2}]$$

معادله بالا چهار مجهول دارد و انتالپی هر یک از اجسام را نمی‌توان پیدا نمود نتیجتاً مانند انرژی درونی، انتالپی مطلق اجسام قابل اندازه‌گیری و محاسبه نیست و فقط تغییرات آنها را می‌توان حساب نمود بدین ترتیب می‌توان یک مقدار دلخواه به انتالپی مطلق نسبت داد. انتالپی تابع دو متغیر T و P می‌باشد یعنی:

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

برطبق قرارداد انتالپی هر عنصری را برای شکلی که در فشار یک اتمسفر و دمای 25°C (298.15 K) پایدارتر است صفر می‌گیرند. مثلاً اکسیژن در شکل O_2 ، روی بصورت جامد و برم بصورت مایع همه دارای انتالپی صفر هستند و بشکل $H_{298.15}^\circ = 0$ نشان داده می‌شوند. باین ترتیب انتالپی عناصر را در هر دمای دیگر می‌توان از رابطه زیر بدست آورد.

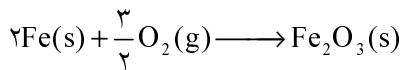
$$dH^\circ = C_p^\circ \cdot dT$$

$$\int_{298.15}^T dH = \int_{298.15}^T C_p^\circ \cdot dT$$

$$H_T^\circ - H_{298.15}^\circ = \int_{298.15}^T C_p^\circ \cdot dT$$

$$H_T^\circ = H_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^T C_p^\circ dT$$

واکنش زیر را در نظر می‌گیریم.



در صورتیکه واکنش در شرایط فشار یک اتمسفر و دمای $298/15 \text{ K}$ انجام یابد تغییر انتالپی واکنش برابر است با:

$$\Delta H^\circ = H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - \left[2H_{\text{Fe}}^\circ + \frac{3}{2}H_{\text{O}_2}^\circ \right]$$

بنابراین تغییر انتالپی واکنش در شرایط بالا منجر به تشکیل جسم مرکب می‌شود که برابر است با انتالپی نرمال آن جسم مرکب و آن را گرمای تشکیل جسم و یا گرمای تشکیل استاندارد می‌نامند و با $\Delta H_{298.15}^\circ$ نشان می‌دهند. گرمای تشکیل بعضی از اجسام را مستقیماً می‌توان بدست آورد ولی برای عده زیادی از این اجسام این عمل امکان‌پذیر نیست.

رابطه بین گرمای واکنش و دما

همچنانکه گفته شد برای هر واکنش تغییرات انتالپی نرمال را بصورت زیر نشان می‌دهند.

$$\Delta H^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ$$

که H_2° مجموع انتالپی‌های نرمال محصولات و H_1° مجموع انتالپی‌های نرمال مواد واکنشگر می‌باشند اگر از رابطه بالا نسبت به دما در فشار ثابت مشتق گرفته شود.

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H_2^\circ}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_1^\circ}{\partial T} \right)_P$$

از آنجائیکه $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ همان گرمای ویژه در فشار ثابت است پس:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right)_P = \sum_{\text{محصولات}} C_p - \sum_{\text{مواد واکنشگر}} C_p$$

$$d\Delta H^\circ = dT \cdot \Delta C_p$$

و انتیگرال‌گیری از رابطه بالا در دمای بین T_1 و T_2 تحت فشار یک اتمسفر رابطه زیر را بدست می‌دهد.

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT \quad \text{(I)}$$

و رابطه مشابه را برای گرمای واکنش در حجم ثابت نیز می‌توان نوشت:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \cdot dT \quad \text{(II)}$$

بدین ترتیب معادلات I و II بشکل زیر در می‌آیند:

$$\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

$$\Delta E_{T_2} - \Delta E_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \cdot dT$$

معادلات بالا بنام معادلات کریشف معروف هستند و برای حل معادلات بالا بایستی مقادیر گرمای ویژه اجسام شرکت کننده معلوم باشند و اگر فاصله بین T_1 و T_2 کوچک باشد از تغییرات گرمای ویژه نسبت به دما می‌توان صرفنظر نمود

$$\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \left(\sum C_p - \sum C_p \right) (T_2 - T_1)$$

مواد واکنشگر محصولات

$$\Delta E_{T_2} = \Delta E_{T_1} + \left(\sum C_V - \sum C_V \right) (T_2 - T_1)$$

مواد واکنشگر محصولات

با در دست داشتن فرمولهای بالا هر گاه گرمای واکنش در یک دمای مشخص در دست باشد با دانستن گرمای ویژه اجسام شرکت کننده در واکنش، گرمای واکنش را در هر دمای دیگری می‌توان مشخص ساخت.

هر گاه فاصله T_2 و T_1 زیاد باشد دیگر نمی‌توان گرمای ویژه را ثابت تصور نمود و با استفاده از یک فرمول تجربی گرمای ویژه گازها را در دماهای متفاوت می‌توان محاسبه نمود:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

که در آن a , b , c برای هر جسمی مقادیر خاصی دارند و برای چندین گاز محاسبه شده‌اند و در فاصله زیاد بین T_2 , T_1 معادله کریشف بصورت زیر در می‌آید.

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} - \Delta H_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) \cdot dT$$

و انتیگرال‌گیری از آن رابطه زیر بدست می‌دهد.

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \left[aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3 \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

قانون دوم ترمودینامیک

بخش وسیعی از شیمی به حالت تعادل و تمایل سیستم‌ها در جهت حرکت بسوی تعادل مربوط می‌گردد. پدیده‌ها و تجارب روزانه نشان می‌دهد که دگرگونی‌های طبیعی فیزیکی و شیمیایی تمایل به حرکت در یک جهت معینی دارند و آن جهت حرکت بسوی تعادل است و ترمودینامیک در مطالعه بحث تعادل نقش بسیار اساسی را دارد. اصل دوم ترمودینامیک بحثی است پیرامون تغییرات انرژی، اما بدست آوردن تغییرات انرژی‌ها بیانگر این واقعیت که تعادل در کجا است نمی‌باشد. در این قسمت بحث بر این مبنی است که آیا حالت تعادل یک سیستم شیمیایی را می‌توان با یک تابع ترمودینامیکی تعیین کرد و بالاخره می‌توان این تابع و در نتیجه حالت تعادل را برحسب خواص مولکولی توضیح داد.

برخی از تحول‌ها در طبیعت بطور خودبخودی اجرا می‌شوند مثلاً هر گازی با یک حجم معینی در داخل ظرفی با یک ظرف دیگر مرتبط گردد بطور خودبخودی تمام حجمی را که در اختیار دارد اشغال می‌کند و فشارش کاهش می‌یابد یا موقعیکه دو جسم با دو درجه حرارت مختلف باهم در تماس باشند انرژی حرارتی از جسم داغ به جسم سرد تا حصول تعادل حرارتی انتقال می‌یابد تمامی این تحول‌ها را که خودبه‌خود صورت می‌پذیرند تحول‌های طبیعی یا دگرگونی‌های طبیعی می‌نامند برعکس هرگاه جهت ایجاد برخی از تحولات مجبور به صرف تعدادی کار شویم این تحول‌ها را تحول‌های غیرطبیعی می‌نامیم.

موقعیکه یک تیغه روی را در داخل کلریدریک اسید غوطه‌ور سازیم روی کلرید و هیدروژن تولید می‌شود که یک تحول طبیعی است اما عکس این که روی کلرید در مجاورت هیدروژن به کلریدریک اسید و روی تبدیل گردد یک تحول غیرطبیعی است. نتیجتاً شناختن دلایلی که بتوانیم پیش‌بینی کنیم که آیا یک واکنش بطور طبیعی انجام می‌شود یا نه و در صورت انجام یافتن بتوانیم نسبت محصولات تشکیل یافته را تعیین کنیم امری بسیار مهم است لذا جهت تحقق این هدف اصول و توابع جدیدی بایستی بکار گرفته شود که اصل دوم ترمودینامیک را همواره می‌سازد.

بیان‌های عمومی قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم ترمودینامیک به صورت مختلف بیان شده است اما همه این بیان‌ها یک مسئله را تعمیم می‌دهند و آن اینکه تحول‌های طبیعی تمایلی به سوی یک حالت تعادل دارند قانون اول تجربیات ما را درباره انرژی جمع‌بندی می‌کند و قانون دوم تجربیات ما را درباره تعادل نظم و سامان می‌دهد.

همانطوریکه می‌دانیم انتقال خودبخودی گرما از دمای بالا به دمای پایین امکان‌پذیر است و عکس آن موقعی عملی است که مقداری کار صرف شود. کلوزیوس «Clausius» این مطلب را بعنوان یک اصل چنین بیان می‌کند:

انتقال گرما از یک منبع سرد به منبع گرم امکان ندارد مگر اینکه همزمان با آن مقداری کار به گرما تبدیل شود. لرد کلونین Lord Kelvin می‌گوید:

غیر ممکن است با یک تحول دوری گرما از منبعی گرفت و آن را به کار تبدیل کرد بدون آنکه همزمان با آن مقداری گرما از منبع گرم به منبع سرد انتقال نیابد.

این بیان قانون دوم وقتی در ارتباط با تعادل‌ها مطرح می‌گردد به این واقعیت پی برده می‌شود که موقعی از یک سیستم می‌توان کار بدست آورد که سیستم به حالت تعادل نرسیده باشد اگر سیستمی در حالت تعادل باشد هیچ تحولی تمایل ندارد به طور خودبخود بوقوع بپیوندد مثلاً تولید نیروی برق از آب را در نظر بگیرید که به علت تمایل جریان خودبخود آب از یک سطح بالا به یک سطح پایین ایجاد می‌گردد بیان لرد کلونین نشان می‌دهد که مسیر انتقال خودبخود گرما از دمای بالا به دمای پایین است و فقط در چنین تحول خودبخود است که می‌توان کار بدست آورد.

در حقیقت قانون دوم ترمودینامیک تعمیمی درباره گرما و کار است که با آنچه قانون اول میسر می‌کند متفاوت است.

انترپی و بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک

در بررسی‌های ترمودینامیکی تغییرات در حالت کلی نیاز به بررسی دقیق حالت آغازی و حالت پایانی داریم در اصطلاح شیمیایی تحول‌های خودبخود آنهايي هستند که در آنها نیروی محرکه‌ای تمایل دارد واکنش یا تحول را وادار به انجام کند لذا در شیمی مطالعه هر خاصیتی که با تمایل تحولات به پیشروی در رابطه بوده و مقدار این نیروی محرکه را بدست بدهد مورد توجه می‌باشد. تحولی که در آن تمایل به پیشروی در هیچ جهتی نیست متعادل یا برگشت‌پذیر توصیف شده است بالعکس یک تحول خودبخود نامتعادل یا برگشت‌ناپذیر است و هیچ تغییر کوچکی در وضعیت نمی‌تواند بر نیروی محرکه طبیعی غلبه کند.

در جستجوی چنین خاصیتی مشاهده می‌شود که انتخاب $\frac{\Delta E_{\text{therm.res.}}}{T}$ مفیدتر از q یا $\Delta E_{\text{therm.res.}}$ می‌باشد. این کمیت

آنقدر اهمیت دارد که علامت $\Delta S_{\text{therm.res.}}$ و نام تغییر در انترپی منبع گرمایی را برایش قائل می‌شویم.

در حالت کلی منبع گرمایی در هر دمای دلخواهی وجود خواهد داشت و تغییر انترپی منبع گرمایی بوسیله انتیگرال‌گیری از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$dS_{\text{therm.res.}} = \frac{dE_{\text{therm.res.}}}{T}$$

و برای تمامی تحول‌ها رابطه زیر را نسبت می‌دهیم

$$dS_{\text{mech.res.}} = 0$$

مرحله بعدی اینست که این اطلاعات را بکار برده و ببینیم چطور می‌توانیم تغییر انتروپی سیستم را بکار گیریم. در این قسمت دو حکم را مطرح می‌کنیم که باهم قانونی از طبیعت هستند و آن را قانون دوم ترمودینامیک می‌نامیم:

۱- وقتی تحولی بصورت برگشت‌پذیر انجام شود تغییر انتروپی در جهان آن تحول صفر است از آنجائیکه مقدار $\Delta S_{\text{mech.res.}}$ صفر می‌باشد و می‌توانیم $\Delta S_{\text{therm.res.}}$ را حساب کنیم لذا این حکم وسیله را برای استنتاج تغییر انتروپی سیستم ΔS فراهم می‌کند.

۲- در مورد تحول‌هایی که بصورت برگشت‌ناپذیر یعنی خارج از تعادل و بنابراین بصورت خودبخود پیش می‌روند انتروپی جهان آن تحول افزایش می‌یابد بنابراین اگر بوسیله‌ای تغییر انتروپی سیستم ΔS ، $\Delta S_{\text{therm.res.}}$ را بدانیم امکان وقوع پیوستن آن را از روی علامت جبری $\Delta S + \Delta S_{\text{therm.res.}}$ می‌توان نتیجه گرفت.

مثالی درباره حکم اول

- وقتی یک مول آب مایع در یک اتمسفر و یکصد درجه سانتیگراد تبدیل به بخار در همان فشار و دما می‌شود انتروپی آن چه مقدار تغییر می‌کند.

$$\Delta S_{\text{therm.res.}} = \frac{-40670}{373} = -109 \text{ J K}^{-1}$$

طبق تعریف چون $\Delta S_{\text{mech.res.}}$ برابر صفر است و از آنجائیکه عمل تبخیر را با توجه به تفاوت بی‌نهایت کوچک بین دمای منبع و دمای سیستم می‌توان برگشت‌پذیر تصور کرد لذا طبق حکم اول $\Delta S_{\text{univ.}} = 0$ می‌باشد با فرض اینکه ΔS مقدار تغییر انتروپی سیستم را نشان بدهد می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{\text{therm.res.}} + \Delta S = 0$$

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{therm.res.}} = +109 \text{ J K}^{-1}$$

انتروپی یک مول بخار آب به اندازه 109 J K^{-1} بیشتر از آب مایع می‌باشد در صورتیکه هر دو در فشار یک اتمسفر و 100°C باشند.

مثالی درباره حکم دوم

ظرفی حاوی آب مایع و بخار آن در 100°C و فشار یک اتمسفر با ظرفی دیگر حاوی آب و یخ در 0°C و فشار یک اتمسفر در ارتباط می‌باشد. تغییر انتروپی برای انتقال مقداری گرما q از ظرف گرم به ظرف سرد چقدر است؟ (در انتقال گرما دماها ثابت می‌مانند).

حل: ابتدا بایستی یک راه برگشت‌پذیر انتخاب نمود تا بتوان ثابت بودن انتروپی مجموعه اجزاء تشکیل دهنده در یک تحول برگشت‌پذیر را جهت محاسبه تغییر انتروپی بکار برد. وارد ساختن منابع گرمایی سیستم را برگشت‌پذیر می‌سازد.

$$\Delta S_{\text{therm.res.}} = \frac{+q}{373} \quad \text{منبع گرم}$$

$$\Delta S_{\text{therm.res.}} = \frac{-q}{273} \quad \text{منبع سرد}$$

$$\Delta S_{\text{therm.res.}} = -0.00098 q$$

$$\Delta S_{\text{univ.}} = 0$$

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{therm.res.}} = +0.00098 q$$

برای یک تحول برگشت‌پذیر

انتقال گرما از یک منبع گرم به سرد ثابت می‌شود که انتروپی آن به میزان بالا افزایش می‌یابد.

مثال: مطلوبست تغییر انتروپی برای انبساط n مول گاز در یک تحول ایزوترم

حل: عمل انبساط بصورت برگشتناپذیر صورت می‌گیرد لذا بایستی طریقی برگشت‌پذیر را پیشنهاد نمائیم.
برای انبساط برگشت‌پذیر مقدار کار انجام یافته

$$\Delta E_{\text{mech.res.}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

چون تحول ایزوترم است افزایش انرژی منبع مکانیکی را منبع گرمائی تأمین می‌کند یعنی:

$$\Delta E_{\text{therm.res.}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{therm.res.}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

بنابراین:

$$\Delta S_{\text{mech.res.}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{univ.}} = 0$$

برای تحول برگشت‌پذیر

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{therm.res.}} = +nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

می‌توانیم چنین نتیجه بگیریم که در انبساط آزاد برگشتناپذیر همان انبساط انجام می‌یابد بدون اینکه منبع گرمائی دخالت بکند. یعنی

$$\Delta S_{\text{univ.}} = \Delta S = +nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

چون $V_2 > V_1$ است بنابراین $\Delta S_{\text{univ.}} > 0$ می‌باشد و نشان می‌دهد که تحول مورد بحث خودبخود می‌باشد کلوژیوس چنین مطرح می‌کند که انرژی جهان مقداريست ثابت و انتروپی جهان همواره به سوی یک ماکزیمم میل می‌کند.
حال نتایج بدست آمده را خلاصه می‌کنیم فرض کنید می‌خواهیم امکان وقوع یک واکنش را از حالت a به b بررسی کنیم در صورتیکه:

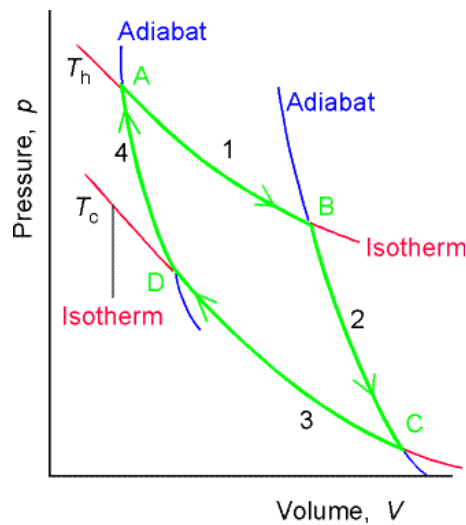
$\Delta S_{\text{univ}} > 0$ باشد واکنش بصورت خودبخودی صورت می‌گیرد.

$\Delta S_{\text{univ}} = 0$ باشد سیستم در حالت تعادل است.

$\Delta S_{\text{univ}} < 0$ باشد واکنش تمایل دارد که در جهت عکس بصورت خودبخود انجام گیرد.

دور کارنو یا سیکل کارنو Carnot cycle

هر سیستمی در حالتی معین دارای مقدار معینی انتروپی است، یعنی انتروپی مانند انرژی درونی یا انتالپی یک تابع حالت می‌باشد در اینجا ماشینی را بررسی می‌کنیم که کار آن گرفتن گرما از یک منبع گرما، تولید مقداری انرژی مکانیکی و دادن مقداری گرما به یک منبع سرد می‌باشد کار این موتور تکرار پیوسته این دور می‌باشد. فرض بر این است که یک مول گاز ایده‌ال در داخل سیلندری قرار دارد و سیکل کارنو که از چهار مرحله تشکیل یافته است و هر مرحله بصورت برگشت‌پذیر انجام می‌گیرد یعنی اختلاف فشار گاز با فشار پیستون بی‌نهایت کوچک است و گرما بین دو دما با اختلاف جزئی جریان می‌یابد و نخست انرژی مبادله شده در هر ضربه بین سیستم و منبع گرمائی و مکانیکی را می‌خواهیم بدست آوریم.



مرحله اول: گاز در یک دمای بالا T_h بصورت ایزوترم از حجم V_1 به حجم V_2 انبساط می‌یابد کار توسط گاز انجام می‌گیرد و گرما از منبع گرم به گاز انتقال می‌یابد.

$$w_1 = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

آنجائیکه گاز ایده‌ال می‌باشد و دما ثابت است: $\Delta E_1 = 0$ می‌باشد.

$$\Delta E = q + w$$

$$q = -w$$

$$q_1 = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

مرحله دوم: گاز بصورت آدیباتیک از حجم V_2 تا حجم V_3 منبسط می‌شود دما پایین آمده و به T_l می‌رسد چون این مرحله آدیباتیک است هیچ گرمائی انتقال نمی‌یابد بنابراین:

$$q_2 = 0$$

$$\Delta E_2 = w_2 = C_V (T_l - T_h)$$

مرحله سوم: گاز بصورت ایزوترم در دمای T_l از حجم V_3 تا حجم V_4 متراکم می‌شود و توسط پیستون کار بر روی گاز انجام می‌گیرد و گرما از گاز به منبع سرد انتقال می‌یابد.

$$w_3 = -RT_l \ln \frac{V_4}{V_3}$$

چون دما ثابت است $\Delta E = 0$ می‌باشد.

$$\Delta E = q + w$$

$$q_3 = -w_3$$

$$q_3 = RT_l \ln \frac{V_4}{V_3}$$

مرحله چهارم: گاز بصورت آدیباتیک از حجم V_4 تا حجم اولیه V_3 متراکم می‌شود دما بالا رفته به دمای شروع سیکل T_h می‌رسد دوباره در این عمل تراکم کار بر روی گاز انجام می‌گیرد ولی گرمائی جذب نمی‌گردد.

$$\Delta E_4 = C_V (T_h - T_l)$$

$$w_4 = C_V (T_h - T_l)$$

مقدار کل کار انجام یافته

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$w = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_l \ln \frac{V_4}{V_3}$$

اما قبلاً داریم:

$$dE = dq + dw$$

$$dE = dw \Rightarrow C_v \cdot dT = -P \cdot dV$$

$$C_v \cdot dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v/R} = \frac{V_1}{V_2} \quad V_2 T_2^{C_v/R} = V_1 T_1^{C_v/R}$$

$$T_h^{C_v/R} \cdot V_2 = T_l^{C_v/R} \cdot V_3$$

$$T_h^{C_v/R} \cdot V_1 = T_l^{C_v/R} \cdot V_4$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$w = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_l \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$w = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_l \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = -R(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

عبارت بالا کار انجام یافته توسط گاز را نشان می‌دهد.

گرمای جذب شده توسط گاز

$$q = +RT_l \ln \frac{V_4}{V_3} + RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \left(\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \right)$$

$$q = -RT_l \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q = R(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

برای دوری که ماده مورد استفاده به حالت آغازی بر می‌گردد کار خالص انجام شده با گرمای جذب شده برابر است یعنی از قانون اول تبعیت می‌کند.

بازده تبدیل گرما به کار

عملکرد یک موتور براساس کار خالص انجام شده بازاء مقدار معینی انرژی مصرفی که از منبع گرم مصرف می‌کند محاسبه می‌شود.

$$\text{بازده} = \frac{-w}{q_h}$$

$$\text{بازده} = \frac{R(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

بیان کلوین که نمی‌توان انرژی گرمائی را به طور کامل به انرژی مکانیکی تبدیل نمود ما را برآن می‌دارد که امکان وجود یک ماشین با بازده ترمودینامیکی صددرصد را تحقیق کنیم. این امر وقتی پیش می‌آید که T_h بی‌نهایت و یا T_l صفر باشد واضح است که اولی غیر عملی است (با اینکه ماشین‌ها را در دماهای حتی المقدور بالاتری به کار می‌اندازند تا بازده آنها افزایش یابد. دومی نیز همان طوری که در قانون سوم خواهیم دید امر غیرممکن دیگری است.

مثال: یک ماشین بخار بین دمای بالایی حدود ۱۲۰ درجه سانتیگراد و دمای سرد کن حدود ۲۰ درجه سانتیگراد کار می‌کند را در نظر می‌گیریم بازده چنین ماشینی را می‌توان تخمین زد.

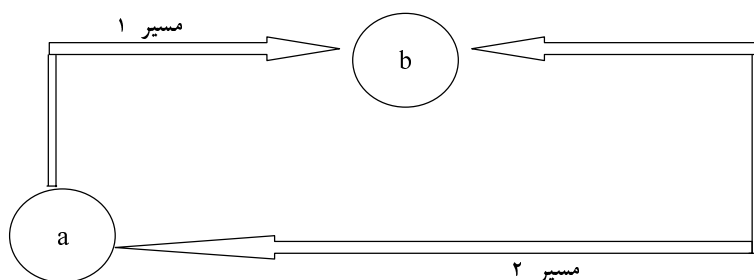
$$\text{بازده} = \frac{393 - 293}{393} \times 100 = 25\%$$

بنابراین بازه هر چهار واحد گرما که به بخار داده می‌شود معادل یک واحد کار می‌توان گرفت و ۳ واحد گرما بیرون داده می‌شود. این حداکثر بازده می‌باشد بشرطی که نارسایی دیگری در نحوه عمل وجود نداشته باشد. محاسبه فوق این تمایل را بوجود می‌آورد که ماشینی بسازیم که با مقدار T_h حتی الامکان بالا و T_l حتی الامکان پایینی کار می‌کند.

انتروپی یک تابع حالت است

انتروپی یک سیستم تابعی از حالت سیستم است بنابراین تفاوت انتروپی بین دو حالت سیستم مقداری است مستقل از مسیر تحولی که این دو حالت را بهم مرتبط می‌سازد.

دو مسیر برگشت پذیر مختلف ۱ و ۲ که حالت‌های a و b را بهم متصل می‌کنند در شکل زیر نشان داده شده‌اند.



تغییر انتروپی سیستم از a به b در مسیر ۱ $\Delta S_{a \rightarrow b}^{(1)}$

تغییر انتروپی سیستم از a به b در مسیر ۲ $\Delta S_{a \rightarrow b}^{(2)}$

بنابراین تغییر انتروپی سیستم وقتی که توسط مسیر (۱) از a به b برده شود برابر $-\Delta S_{a \rightarrow b}^{(1)}$ است.

و تغییر انتروپی سیستم وقتی که توسط مسیر (۲) از a به b برده شود برابر $-\Delta S_{a \rightarrow b}^{(2)}$ است.

می‌توان تصور کرد که تحولی از a شروع شده و توسط مسیر (۱) به حالت b می‌رود و از مسیر (۲) به حالت a بر

می‌گردد تغییر انتروپی سیستم در نتیجه این تحول دوری (سیکل) برابر است با

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{a \rightarrow b}^{(1)} - \Delta S_{a \rightarrow b}^{(2)}$$

$$\Delta S_{a \rightarrow b}^{(1)} = \Delta S_{a \rightarrow b}^{(2)} + \Delta S_{\text{cycle}}$$

حال می‌توانیم تصور کنیم هر دور برگشت‌پذیری را که یک گاز ایده‌آل انجام می‌دهد از تعداد زیادی دور کارنو تشکیل یافته است و از رابطه بازده یک ماشین کارنو خواهیم داشت

$$\frac{-w}{q_h} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

چون $-w = q_h + q_l$ خواهیم داشت

$$\frac{q_h + q_l}{q_h} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

پس از دوباره مرتب کردن:

$$\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_l}{T_l} = 0$$

بنابراین در هر دور کارنو تغییر انتروپی گرمائی صفر است و می‌توان نوشت:

$$\oint_{\text{rev.}} \frac{dq}{T} = 0$$

بنابراین در هر تحول دوری برگشت‌پذیر نه تنها تغییر در انتروپی جهان بلکه تغییر در انتروپی محیط گرمائی نیز صفر است و نتیجه می‌شود که در دور کامل تغییر انتروپی سیستم نیز باید صفر باشد. لذا:

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

$$\Delta S_{a \rightarrow b}^{(1)} = \Delta S_{a \rightarrow b}^{(2)}$$

یعنی اینکه اختلاف انتروپی بین دو حالت مستقل از مسیر تحول است بنابراین انتروپی یک تابع حالت است وقتی سیستم از حالت a به b می‌رود چون S_b تابع حالت b و S_a تابع حالت a می‌باشد نتیجه می‌شود تحول هر طوری صورت پذیرد خواه برگشت‌پذیر باشد خواه برگشت‌ناپذیر ΔS ؛ یعنی تغییرات انتروپی در طول تحول مقدار معینی دارد و تغییرات آن از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$S_b - S_a = \Delta S = \int_a^b \frac{dq_{\text{rev.}}}{T}$$

وقتی محاسبه این تغییرات عملی است که q مقدار گرمای مبادله شده در یک مسیر برگشت‌پذیر معلوم باشد.

رابطه بین تغییرات انتروپی و تغییرات دیگر سیستم

$dS = \frac{dq_{\text{rev.}}}{T}$ تغییرات انتروپی را نشان می‌دهد لذا می‌توان این تغییرات را برحسب سایر خواص سیستم به نمایش گذاشت مثلاً هر گاه کار و سیستم به کار ناشی از انبساط و تراکم محدود گردد اصل اول ترمودینامیک بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$dH = dE + P \cdot dV$$

در یک تحول برگشت‌پذیر $P_{\text{سیستم}} = P_{\text{ex}}$ می‌باشد لذا می‌توان روابط زیر را نوشت:

$$dq_{\text{rev}} = dE + P \cdot dV$$

طرفین رابطه را بر T تقسیم می‌کنیم.

$$\frac{dq_{rev}}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$$

رابطه بدست آمده ترکیب اصل اول و دوم ترمودینامیک می باشد.

هر گاه مقداری انرژی درونی سیستم در حجم ثابت $dV = 0$ و یا حجم دستگاه در انرژی درونی ثابت زیاد شود انتروپی سیستم افزایش می یابد.

انتروپی سیستم را نمی توان مستقیماً اندازه گرفت اما کنترل دقیق «دما و حجم» یا «دما و فشار» امکان پذیر است انتروپی تابع حالت می باشد و عموماً آنرا بصورت تابعی از «T» و «V یا T» و «P نشان می دهند.

حالت اول: انتروپی تابعی از حجم و دما می باشد.

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

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

$$dE = C_V \cdot dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \cdot dV$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$$

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

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

از تشابه ریاضی بین دو رابطه I و II خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right]$$

رابطه (II) در حجم ثابت:

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

رابطه II در دمای ثابت

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

برای گازهای کامل برابر صفر می باشد $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$

$$dS = \frac{1}{T} P \cdot dV$$

و چون $P = \frac{RT}{V}$ است پس:

$$dS = R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

در حالت کلی خواهیم داشت:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حالت دوم: انتروپی تابعی از دما و فشار می‌باشد:

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

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

$$H = E + PV \quad \text{یا} \quad E = H - PV$$

$$dE = dH - P \cdot dV - V \cdot dP$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$$

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dH - \frac{1}{T} P \cdot dV - \frac{1}{T} V \cdot dP + \frac{1}{T} P \cdot dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{1}{T} V \cdot dP$$

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

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP - \frac{1}{T} V \cdot dP$$

$$(IV) \quad dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \cdot dP$$

با توجه به تشابه ریاضی بین دو رابطه (III) و (IV):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right]$$

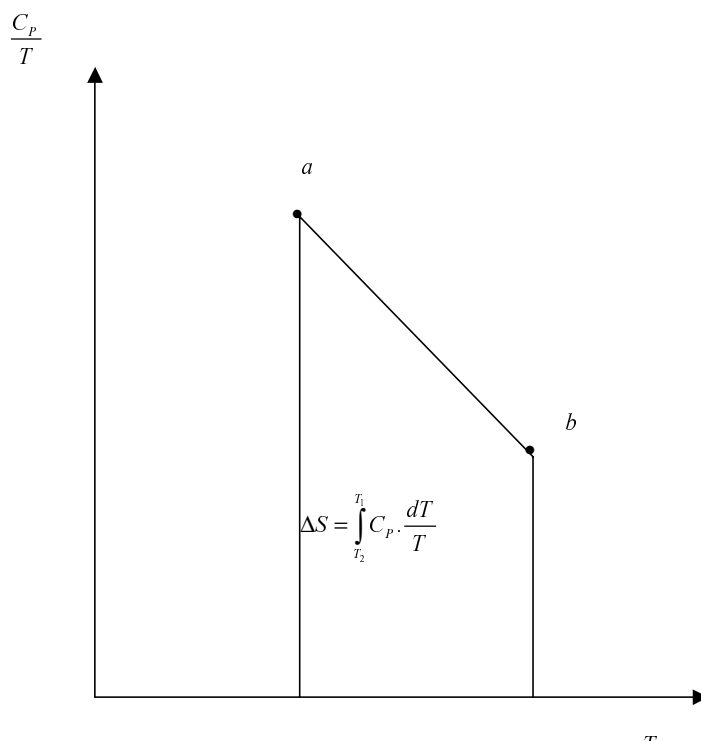
حل معادله (IV) را در دو حالت بررسی می‌کنیم.

الف: فشار ثابت $dP = 0$

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

هر گاه مقادیر $\frac{C_p}{T}$ بر حسب T رسم شود سطح محصور بین منحنی بدست آمده و محور طولها مقدار ΔS را تعیین خواهد نمود.



ب: در دمای ثابت $dT = 0$

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP$$

برای جامدات و مایعات تغییر انتروپی نسبت به فشار ناچیز در نظر گرفته می‌شود مگر در فشارهای خیلی بالاتر. برای گازهای کامل مقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ برابر صفر است و نتیجتاً برای یک مول گاز در دمای ثابت بشکل زیر در می‌آید.

$$dS = -\frac{1}{T} V \cdot dP$$

$$dS = -\frac{R}{P} \cdot dP = -R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

و در حالت کلی

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال - یک موتور کارنو بین دو دمای 25°C و 0°C کار می‌کند این موتور شامل یک مول گاز ایده‌آل می‌باشد حجم اولیه $24/8 \text{ lit}$ است که در مرحله انبساط ایزوترم به 50 lit تغییر می‌یابد. w ، q و ΔE را برای هر مرحله دور (سیکل) و کل فرآیند حساب کرده و شمای کلی را رسم کنید. مقدار $C_v = \frac{3}{2}R$ می‌باشد.

$$\Delta E_1 = 0$$

$$q_1 + w_1 = 0$$

$$q_1 = -w_1$$

حل: مرحله اول: انبساط ایزوترم

$$w_1 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 8.3 \times 298 \ln \frac{50}{24.8} = -1740 \text{ J}$$

$$w_1 = -1740 \text{ J} \quad q_1 = 1470 \text{ J}$$

مرحله دوم: انبساط آدیباتیک

$$V_3 T_l^{C_v/R} = V_2 T_h^{C_v/R}$$

$$V_3 = V_2 \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{C_v/R} = 50 \times \left(\frac{298}{273} \right)^{3/2} = 57 \text{ lit}$$

$$q_2 = 0 \quad \Delta E_2 = w_2 = \int_{298}^{273} n \cdot C_v dT$$

$$\Delta E_2 = w_2 = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.3 \times (273 - 298) = -310 \text{ J}$$

$$\Delta E_2 = -310 \text{ J} \quad w_2 = -310 \text{ J}$$

$$\Delta E_3 = 0$$

مرحله سوم: تراکم ایزوثرم

$$q_3 = -w_3$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow V_4 = V_3 \cdot \frac{V_1}{V_2} = 57 \times \frac{24.8}{50} = 28.3 \text{ lit}$$

$$w_3 = -nRT_l \ln \frac{V_4}{V_3} = -1 \times 8.3 \times 273 \ln \frac{28.3}{57} = 1590 \text{ J}$$

$$w_3 = 1590 \text{ J} \quad q_3 = -1590 \text{ J}$$

مرحله چهارم: تراکم آدیباتیک :

$$q_4 = 0$$

$$\Delta E_4 = W_4 = \int_{273}^{298} n C_v \cdot dT = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.3 \times (298 - 273)$$

$$\Delta E_4 = 310 \text{ J} \quad w_4 = 310 \text{ J}$$

$$q_{\text{total}} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4$$

$$q = 1740 + 0 + (-1590) + 0 = 150 \text{ J}$$

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = -1740 + (-310) + 1590 + 310 = -150 \text{ J}$$

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 = 0 + (-310) + 0 + 310 = 0$$

Heat Reservoir at T_h

$$\downarrow q_h = 1740 \text{ J}$$

(carnot engine) $\rightarrow w = 150 \text{ J}$

$$\downarrow q_l = 1590 \text{ J}$$

Heat Reservoir at T_l

مثال - موتور کارنو که در مثال قبل توضیح داده شد دوباره طوری طراحی گردید که گاز بطور ایزوثرم به 50 lit منبسط

شده و سپس بطور آدیباتیک دمای آن به 25°C برسد. کار انجام شده توسط موتور را محاسبه کنید. مقادیر q_l و q_h

را برای این موتور حساب کنید و مقدار راندمان (بازده) موتور را در هر دو حالت حساب کنید.

$$w = -nR(T_h - T_l) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حل:

$$w = -1 \times 8.3(298 - 248) \ln \frac{50}{24.8}$$

$$w = -290 \text{ J}$$

$$q_h = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q_h = 1 \times 8.3 \times 298 \ln \frac{50}{24.8}$$

$$q_h = 1740 \text{ J}$$

$$-w = q_h - q_l$$

$$(+290) = 1740 - q_l$$

$$q_l = 1450 \text{ J}$$

$$E = 100 \left(\frac{-w}{q_h} \right)$$

$$E = 100 \left(\frac{-(-150)}{1740} \right) = 8.6\%$$

$$E = 100 \left(-\frac{-290}{1740} \right) = 16\%$$

یک موتور کارنو بین دو دمای 100°C و 0°C کار می‌کند. چه مقداری کار برای هر 1000 ژول گرمای جذب شده از منبع گرم تولید می‌گردد.

$$E = -\frac{w}{q_h} \times 100$$

$$w = -q_h \times E \times 10^{-2} \quad E = \frac{T_h - T_l}{T_h} \times 100$$

$$w = -q_h \cdot \frac{T_h - T_l}{T_h} \times 10^{-2} \times 100$$

$$w = -1000 \times \frac{373 - 273}{373} \times 10^{-2} \times 100$$

$$w = -268 \text{ J}$$

$$\frac{-w}{q_h} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

$$+w = -q_h \times \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

$$w = -1000 \times \frac{373 - 273}{373}$$

$$w = -268 \text{ J}$$

مثال: گرمای ذوب هیدروژن در نقطه ذوب معمولی آن (14 K) برابر 120 J mol^{-1} می‌باشد انتروپی ذوب آن چقدر است؟
گرمای تبخیر آن در نقطه جوش معمولی ($20/4 \text{ K}$) برابر 840 J mol^{-1} است انتروپی تبخیر آن چه مقدار می‌باشد؟

$$\Delta S_f = \frac{120}{14} = 8.75 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_v = \frac{840}{20.4} = 41.17 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

مثال: یک سیکل کارنو یک مول گاز ایده‌ال را مورد استفاده قرار می‌دهد و از متراکم‌ترین حالت یعنی ۱۰ اتمسفر و ۶۰۰ K شروع کرده و بطور ایزوترم در تا فشار یک اتمسفر منبسط می‌گردد سپس بصورت آدیاباتیکی به منبسط‌ترین حالت در دمای ۳۰۰ K می‌رسد $C_V = 25 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

الف: مقادیر عددی $\Delta E_{\text{therm.res}}$ و $\Delta E_{\text{mech.res}}$ در هر مرحله را بدست آورید.

ب: با استفاده از نتایج بدست آمده بازده تبدیل گرما از منبع گرم به کار را محاسبه کنید.

ج: محاسبه قسمت الف را وقتی حداکثر تراکم ۱۰۰ اتمسفر در ۶۰۰ K و انبساط تا یک اتمسفر و سپس تا ۳۰۰ K باشد تکرار کنید.

د: با استفاده از نتایج قسمت ج بازده ماشین را حساب کنید.

ه: نتایج قسمت‌های ب و د را باهم مقایسه کنید.

حل:

$$C_V = 25 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$P_1 = 10 \text{ atm} \quad P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$T_h = 600 \text{ K}$$

$$T_l = 300 \text{ K}$$

الف:

$$w_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$w_1 = -1 \times 8.3 \times 600 \ln \frac{10}{1} \quad w_1 = -11467 \text{ J}$$

$$\Delta E_1 = 0$$

چون ایزوترم است

$$\Delta E_{1 \text{ mech.res.}} = +11467 \text{ J}$$

$$\Delta E = q + w$$

$$q = 0 \Rightarrow \Delta E = w = nC_V \Delta T$$

$$\Delta E = w = 1 \times 25 (300 - 600) = -7500 \text{ J}$$

$$\Delta E_{\text{mech.res.}} = +7500$$

کار جذب منبع مکانیکی می‌گردد

ب: محاسبه بازده

$$E = \frac{T_h - T_l}{T_h} \times 100 = \frac{600 - 300}{600} \times 100 = 50\%$$

ج: تکرار قسمت الف است

$$E = \frac{600 - 300}{600} \times 100 = 50\%$$

د: راندمان فقط بستگی به دما دارد و به فشار بستگی ندارد.

دسترس‌ناپذیری صفر مطلق، اصل سوم ترمودینامیک

در این قسمت سومین و آخرین جمع بندی مهم از تجربیات بشر درباره طبیعت را توضیح می‌دهیم، قانون دوم انتروپی را وارد مبحث ترمودینامیک کرده است که در تعیین جهت تغییرات خودبخود مورد استفاده قرار می‌گیرد و همچنین

می‌توان تفاوت بین انتروپی دو حالت یک سیستم را تعیین کرد. قانون سوم روشی جهت اختصاص دادن مقداری به انتروپی یک سیستم در اختیار می‌گذارد و همانند دو قانون دیگر بیان تجربیات ما درباره طبیعت است. این قانون از کوشش‌هایی که در راه رسیدن به دماهای بسیار پایین بعمل آمده است ناشی می‌شود. البته حصول این تجربه به آسانی آزمایش‌های قانون اول و دوم نیست و بدین دلیل است که قانون سوم عمومیت کمتری دارد. همانطوریکه قبلاً ملاحظه شد تعیین قدر مطلق انتالپی و انرژی درونی امکان‌پذیر نیست و آن چیزی که اهمیت دارد تعیین تغییرات آنها در سیستم‌های شیمیایی است و برای این منظور یک حالت استاندارد تعریف گردید با این مضمون که گرمای تشکیل عناصر در حالت استاندارد در پایدارترین حالت خود بر طبق قرارداد صفر می‌باشد و در مورد انتروپی نیز بدین ترتیب اعمال می‌شود.

The entropies of substances at 0 K can be assigned the value of zero is the third law of thermodynamics .

با این وجود تمام کوشش‌هایی که برای کسب دماهای پایین و پایین‌تر انجام شده است منجر به این حکم عمومی می‌شوند که دمای صفر مطلق دسترس‌ناپذیر است «Absolute zero is unattainable». صرفاً میل رسیدن به دماهای پایین نیست که سعی و کوشش جهت نیل به آنها را بر می‌انگیزد بلکه هر قدر به صفر مطلق نزدیک می‌شویم کاهش انرژی گرمائی موجب پیدایش تعدادی پدیده بسیار جالب می‌شود که در دماهای بالا ناپیدا هستند یا اصلاً روی نمی‌دهند لذا علاقه به مطالعه چنین پدیده‌هایی است که منجر به تولید دماهای پایین و پایین‌تر شده است.

این تعمیم که صفر مطلق قابل دسترس نیست ایجاب می‌کند که انتروپی‌های تمام مواد در صفر مطلق یکی باشد و این نتیجه‌گیری باید محدود به موادی باشد که در این حدود از دما از لحاظ ترمودینامیکی در پایدارترین حالت خود هستند بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انتروپی تمام مواد بلوری کامل در صفر مطلق باید برابر باشند و انتروپی در صفر مطلق را صفر می‌گیریم و به بیانی از قانون سوم ترمودینامیک می‌رسیم .

«اگر انتروپی هر عنصر در یک حالت بلوری در صفر مطلق صفر گرفته شود هر ماده یک انتروپی مثبت و متناهی خواهد داشت و این در مورد اجسام بلوری کامل صادق است.»

«بلور کامل یعنی بلوری که هیچ نقص بلوری نداشته و از لحاظ ساختمانی کاملاً منظم باشد.»

If entropy of each element in some crystalline state be taken as zero at the absolute zero of temperature, every substance has a finite positive entropy; but at the absolute zero of temperature the entropy may become zero, and does so become in the case of perfect crystalline substances.

تفاوت در انتروپی بین دمای صفر مطلق و دمای T برای هر سیستمی می‌تواند از معادله انتروپی و با گرم کردن تقریباً برگشت‌پذیر توسط یک منبع گرمائی بدست آید. بنابراین برای نمونه تحت مطالعه خواهیم داشت

$$S_T - S_0 = \int_0^T -\frac{dE_{th.res.}}{T} = \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T}$$

S_0 برای موادی که تشکیل بلورهای کامل می‌دهند صفر در نظر گرفته می‌شود.

اگر یک مول از ماده‌ای در فازی معین تحت فشار ثابت از دمای T_1 تا دمای T_2 گرم شود انتروپی آن طبق رابطه زیر افزایش می‌یابد.

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

در گرم کردن یک ترکیب از نزدیکی صفر مطلق تا دمائی مانند 25°C معمولاً با تعدادی تبدیل فاز مواجه می‌شویم در هر یک از این تبدیل فازها ظرفیت گرمائی عموماً بطور ناگهانی تغییر می‌کند و گرما جذب می‌گردد. تغییر انتروپی مربوط به تبدیل فازها را می‌توان با استفاده از تغییر انتالپی اندازه‌گیری شده برای تبدیل فاز به وسیله رابطه زیر محاسبه کرد.

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

اگر ماده‌ای از صفر تا دمای T مثلاً 298 K گرم شود و تبدیل فازهای ذوب و تبخیر رخ دهند انتروپی آن ماده به وسیله رابطه زیر بدست می‌آید.

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_{p_{\text{جامد}}} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_{p_{\text{مایع}}} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^T C_{p_{\text{گاز}}} \cdot \frac{dT}{T}$$