

فصل ۳ قانون اول ترمودینامیک (معرفی U و H)

تعریف علم ترمودینامیک (گرما پویایی)

ترمودینامیک شاخه‌ای از علوم تجربی است که با مطالعه شکل‌های مختلف انرژی و تبدیل آن‌ها به یکدیگر مثلاً انرژی گرمایی به کار مکانیکی و برعکس و ... سر و کار دارد. در اینجا به ترمودینامیک کلاسیک می‌پردازیم. در ترمودینامیک کلاسیک برخلاف ترمودینامیک مولکولی (آماری) بدون سعی در مدل‌سازی یا توجه به نظریه مولکولی به دنبال بررسی خواص گوناگونی نظیر فشار (p)، حجم (V)، دما (T)، انرژی درونی (U)، آنتالپی (H) و... هستیم.

خلاصه چهار قانون ترمودینامیک

به طور کلی ترمودینامیک بر چهار قانون اساسی استوار است:

قانون صفرم (معرفی مفهوم دما و اندازه‌گیری آن)

همان‌طور که در فصل ۱ نیز اشاره شد، مطابق با این قانون اگر دو سیستم A و B هر یک به طور جداگانه با سیستم سوم C، گرما مبادله کند و به تعادل برسد، در این صورت خودشان (B,A) نیز چنین‌اند.

قانون اول ترمودینامیک

این قانون به زبان ساده و خلاصه، همان قانون بقای انرژی یا به طور دقیق‌تر قانون بقای مجموع ماده و انرژی در جهان (سیستم منزوی) است؛ زیرا طبق رابطه اینشتین ماده به انرژی تبدیل می‌شود ($E = mc^2$).

قانون دوم ترمودینامیک

همان‌گونه که در فصل ۵ ملاحظه خواهیم کرد، این قانون به معرفی آنتروپی می‌پردازد و مطابق با آن آنتروپی هر سیستم منزوی در جریان رویدادهای خودبه‌خودی افزایش می‌یابد.

قانون سوم ترمودینامیک

طبق این قانون، آنتروپی با دما ارتباط دارد و در یک جسم بلوری خالص و بدون نقص، اگر $T \rightarrow 0$ ، آن‌گاه $S \rightarrow 0$ (آنتروپی). به این ترتیب، این قانون پل ارتباطی بین قانون صفرم (T) و قانون دوم (S) است و علاوه بر آن، راهی برای انتساب مقدار دقیق به آنتروپی یک جسم، پیش روی ما می‌گذارد.

معرفی اصطلاحات مهم ترمودینامیکی

سیستم (System)

بخش معین و محدودی از فضا که مطالعات ترمودینامیکی روی آن متمرکز شده است، مثلاً مقداری آب درون یک بالن در بسته در حکم سیستم ترمودینامیکی است که هدف، بررسی دما، گرما، فشار بخار یا ... آن است.

نکته: سیستم‌های ترمودینامیکی کلاسیکی در ابعاد ماکروسکوپی (بزرگ) هستند؛ بنابراین از میلیاردها اتم، مولکول، یون و ... تشکیل شده و در ضمن هر سیستمی دارای یک مرز حقیقی یا فرضی است (نمی‌تواند تا بی‌نهایت ادامه داشته باشد).

محیط (Surroundings)

آنچه را خارج سیستم باشد، محیط گویند. در واقع به واسطه مرز مذکور در تعریف بالا، سیستم و محیط از هم جدا می‌شوند. توجه داشته باشید که محیط نیز حد و مرز دارد و گسترش آن تا جایی است که اثر ترمودینامیکی مورد مطالعه، ملموس باشد.

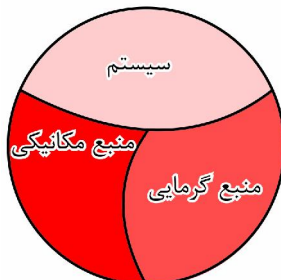
جهان واکنش (Universe)

در یک مطالعه ترمودینامیکی، مجموعه سیستم و محیط را جهان آن واکنش گویند. توجه کنید که جهان واکنش با جهان واقعی متفاوت است. مثلاً در گرم کردن آب درون یک بالن آزمایشگاهی، جهان عبارت است از فضای آزمایشگاه، زیرا سیستم، همان آب درون بالن بوده و محیط تا جایی ادامه دارد که اثرات گرمایی ملموس باشد (در واقع جهان این واکنش، فضای اطراف ظرف تا شعاع حدوداً نیم‌متری است)؛ بنابراین می‌توان گفت که وسعت محیط و جهان یک واکنش، نسبی است ولی در مورد سیستم، مطلق است.

انواع سیستم‌های ترمودینامیکی

سیستم‌ها را به سه دسته کلی زیر تقسیم می‌کنند:

- ۱- سیستم باز (Open): سیستمی است که با محیط خود تبادل ماده و انرژی داشته باشد. در این سیستم‌ها، مقدار ماده و انرژی متغیر است؛ مانند آب درون یک بالن در باز.
- ۲- سیستم بسته (Closed): سیستمی است که با محیط خود فقط تبادل انرژی دارد نه ماده. پس در این گونه سیستم‌ها، مقدار ماده ثابت در حالی که انرژی متغیر است؛ مانند آب درون یک بالن در بسته.
- ۳- سیستم منزوی (Isolated): سیستمی است که با محیط خود نه تبادل ماده داشته باشد و نه تبادل انرژی. در چنین سیستم‌هایی، مقدار ماده و انرژی هر دو ثابت است؛ مانند آب درون یک بالن در بسته که صد درصد عایق گرمایی شده باشد.



- نکته:** محیط از دو بخش تشکیل شده است: ۱- منبع گرمایی (Thermal Reservoir) که با سیستم، گرما مبادله می‌کند. ۲- منبع مکانیکی (Mechanical Reservoir) که با سیستم، کار مکانیکی مبادله می‌کند (شکل ۱-۳).

شکل ۱-۳ نمایش صوری جهان از نظر ترمودینامیکی.

محیط را شامل دو بخش منبع گرمایی و منبع مکانیکی در نظر گرفته‌ایم.

متغیرها یا توابع ترمودینامیکی

منظور از متغیرها یا توابع ترمودینامیکی، آن دسته از خواص ذاتاً قابل اندازه‌گیری در یک سیستم برای توصیف آن است، مثل $A, G, S, U, H, n, V, T, p$ و ... که با هر یک از آن‌ها کم آشنا می‌شویم.

تقسیم‌بندی متغیرها و توابع از دیدگاه‌های مختلف

الف) متغیر مستقل و وابسته: متغیرهای مستقل کمیت‌های متغیری‌اند که آزادانه و به دلخواه ما تغییر می‌کنند. سایر خواص و متغیرهایی را که بر اثر تغییر این متغیرهای مستقل تغییر می‌کنند، وابسته یا تابع گویند. مثلاً در یک گاز ایده‌آل با معادله حالت $pV = nRT$ ، سه متغیر مستقل و یک وابسته داریم. اینکه کدام یک مستقل یا وابسته است اختیاری است. مثلاً در یک سیستم بسته $V = V(T, p)$ و در یک سیستم باز $V = V(T, p, n)$ است؛ بنابراین در هر دو سیستم، V متغیر وابسته و T, p, n متغیر مستقل سیستم باز و T, p متغیر مستقل سیستم بسته است.

ب) تابع حالت (نقطه) و تابع مسیر: همان‌طور که در فصل ۱ نیز اشاره شد، هر تابعی را که تغییر آن صرفاً به مشخصات سیستم در آغاز و پایان رویداد بستگی دارد و مستقل از راه و روشی است که برای انجام آن در پیش گرفته می‌شود، تابع حالت (State Function) گویند؛ مثلاً:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = V_1(T_1, p_1) \\ V_2 = V_2(T_2, p_2) \end{array} \right. \rightarrow \Delta V = V_2 - V_1 \quad \& \quad \Delta V = \Delta V(T_1, T_2, p_1, p_2)$$

در یک تابع مسیر (Path Function)، تغییرات آن علاوه بر نقاط شروع و پایان به مسیری که توسط فرایند طی می‌شود نیز وابسته است (به فصل ۱ مراجعه شود).

نکته: خواهیم دید اکثر توابع شیمی فیزیکی جزء توابع حالت‌اند به استثنای چند مورد نادر نظیر کار و گرما و ظرفیت گرمایی و ... در مورد تغییر تابع حالت Y از وضعیت 1 به وضعیت 2 داریم:

$$\Delta Y = Y_2 - Y_1 \quad (Y \text{ تابع حالت})$$

درحالی‌که در مورد تغییر تابع مسیر X می‌توان نوشت:

$$X = \sum_i \delta X_i \quad (X \text{ تابع مسیر})$$

نکته: مقدار ویژگی یک سیستم با مقدار آن برای یک فرایند (واکنش) متفاوت است. مثلاً V (حجم) متغیری از سیستم است درحالی‌که ΔV (تغییر حجم) خاصیتی از فرایند مثلاً انبساط یا تراکم است. همواره تغییرات یک ویژگی مربوط به فرایند است. در برخی روابط واژه تغییرات در کلمه مستتر است مثلاً کار و گرما از این جمله‌اند (کار و گرما از ویژگی‌های فرایندهاست).

نکته: مجدداً خواص هفت‌گانه توابع حالت را در فصل ۱ مطالعه کنید.

ج) متغیر شدتی (Intensive) و مقداری (Extensive): متغیری را شدتی (جمع‌ناپذیر) گویند که مقدار آن مستقل از مقدار فاز مربوط باشد مثل دما، چگالی، فشار، غلظت، جرم مولی، حجم مولی، چگالی مولی (معکوس حجم مولی) و ...؛ متغیری را مقداری (جمع‌پذیر) گویند که مقدار آن به مقدار فاز مربوط وابسته باشد مثل جرم، حجم، انرژی و ...

نکته: تمام کمیت‌های مولی، شدتی‌اند (آنتالپی مولی، انرژی گیبس مولی (پتانسیل شیمیایی)، حجم مولی و ...). تمام کمیت‌های ویژه، شدتی‌اند (گرمایی ویژه، جرم ویژه (جرم واحد حجم)، حجم ویژه (حجم واحد جرم)، رسانایی ویژه و ...).

نسبت دو کمیت مقداری، شدتی است یعنی $\frac{\text{مقداری}}{\text{مقداری}} = \text{شدتی}$. نسبت دو کمیت شدتی، شدتی است؛ یعنی

$$\frac{\text{شدتی}}{\text{شدتی}} = \text{شدتی}. \quad \text{مثلاً } \rho = \frac{m}{V} \text{ شدتی و } \rho = \frac{M}{V} \text{ نیز شدتی است.}$$

انواع فرایندهای ترمودینامیکی

- ۱- فرایند هم‌دما (ایزوترم): فرایندی است که در آن دما، ثابت بماند. لازمه آن استفاده از ترموستات (دماپای) است.
 - ۲- فرایند هم‌حجم (ایزوگر): فرایندی است که در آن حجم، ثابت بماند. لازمه آن به‌کارگیری ظروف دربسته با جداره انعطاف‌ناپذیر (صلب) است. دقت کنید که حجم بادکنک دربسته بر اثر سرما کم می‌شود زیرا انعطاف‌پذیر است.
 - ۳- فرایند هم‌فشار (ایزوبار): فرایندی است که در آن فشار ثابت بماند. لازمه آن انجام واکنش در ظروف در باز است تا فشار، همان فشار ثابت محیط شود.
 - ۴- فرایند بی‌دررو (آدیاباتیک): فرایندی است که در آن هیچ‌گونه تبادل گرمایی میان سیستم و محیط انجام نشود. لازمه آن عایق‌کاری گرمایی سیستم است.
 - ۵- فرایند چرخه‌ای یا دوری (سیکلی): فرایندی است که در آن سیستم پس از شرکت در چند تغییر و تحول گوناگون، از نو به همان شرایط آغازین خود برگردد و دقیقاً به همان صفات و خواصی که در آغاز داشت برسد (نقاط شروع و پایان یکسانی داشته باشد).
 - ۶- فرایند برگشت‌پذیر (رورسیبل): فرایندی است که در آن همواره تعادل ترمودینامیکی برقرار است و با یک تغییر کوچک در شرایط بتوان سیستم و محیط اطرافش را در جهت معکوس پیش برد. به عبارت دیگر نیروی مقاوم و محرک اختلاف ناچیزی داشته باشند.
- نکته:** به تعادلی ترمودینامیکی گویند که مقدار توابع ترمودینامیکی حالت سیستم با زمان تغییر نکند. پارامتر زمان در دینامیک (ترمودینامیک غیر تعادلی یا ترمودینامیک فرایندهای برگشت‌ناپذیر) ظاهر می‌شود.
- برای مشاهده بحثی جدی از این موارد، منبع زیر را مطالعه کنید: ترمودینامیک مولکولی، جلد دوم، دونالد.ا. مک کواری، جان.دی. سیمون، ترجمه: دکتر سید علی‌اکبر سالاری، انتشارات اساتید برتر.

شرایط تعادل

یک سیستم در صورتی به تعادل ترمودینامیکی می‌رسد که سه شرط زیر هم‌زمان برقرار باشد:

$$1- \text{تعادل مکانیکی } (p_1 = p_2)$$

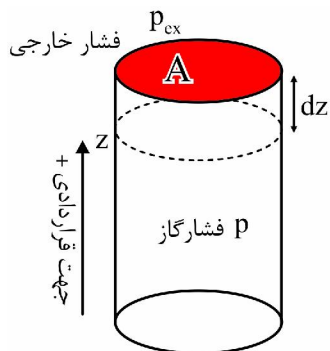
$$2- \text{تعادل گرمایی } (T_1 = T_2)$$

$$3- \text{تعادل شیمیایی } (\mu_1 = \mu_2)$$

μ را پتانسیل شیمیایی یا انرژی آزاد گیبس مولی گویند که در فصل ۶ به آن خواهیم پرداخت.

- ۷- فرایند هم‌آنتالپی (ایزوآنتالپیک): فرایندی است که ضمن انجام آن محتوای گرمایی (آنتالپی) سیستم، ثابت بماند.
 - ۸- فرایند هم‌آنتروپی (ایزوآنتروپیک): فرایندی است که به صورت آدیاباتیک و برگشت‌پذیر انجام شود. در فصل ۵ پیرامون آنتروپی صحبت خواهیم کرد.
- چون قانون اول ترمودینامیک با کار و گرما و انرژی درونی سیستم سر و کار دارد، به معرفی کار مکانیکی انبساط - تراکم ($p-V$) می‌پردازیم.

محاسبه کار انبساط - تراکم گازها



می‌خواهیم طبق شکل ۲-۳، کار ناشی از انبساط یا تراکم یک گاز تحت فشار p و فشار خارجی p_{ex} را محاسبه کنیم. اولین نکته‌ای که باید به آن توجه داشت این است که فشار مهم، p_{ex} است نه p . هرچه p_{ex} بیشتر باشد، کار بیشتری روی گاز انجام می‌شود و برعکس هرچه p_{ex} کمتر باشد، گاز کار بیشتری روی محیط انجام می‌دهد.

شکل ۲-۳ بررسی کار انبساط - تراکم یک گاز تحت فشار

p و فشار خارجی p_{ex}

نکته بعدی اینکه همواره در ترمودینامیک قرارداد بر این است که هرچه به سیستم منتقل شود سهمش مثبت و هرچه از سیستم خارج شود سهمش منفی محسوب می‌شود؛ بنابراین کار انبساط، منفی (گاز روی محیط کار انجام می‌دهد و $p > p_{ex}$)، و کار تراکم، مثبت (محیط روی گاز کار انجام می‌دهد و $p < p_{ex}$ و $dV < 0$) است. چون کار، یک تابع مسیر است، مقدار آن ضمن تغییر دیفرانسیلی پیستون به اندازه dz عبارت است از:

$$\delta\omega = -F_{ex} dz = -p_{ex} Adz = -p_{ex} dV \rightarrow \omega = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (\text{سیستم بسته، فقط کار } p-V) \quad (1-3)$$

اگر فرایند برگشت پذیر باشد در این صورت $p = p_{ex}$ و داریم:

$$\omega_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (\text{سیستم بسته، فقط کار } p-V, \text{ برگشت پذیر}) \quad (2-3)$$

$$\omega_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT dV}{V} \quad (\text{سیستم بسته، فقط کار } p-V, \text{ برگشت پذیر، ایده آل}) \quad (3-3)$$

$$\omega_{rev} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (\text{سیستم بسته، فقط کار } p-V, \text{ برگشت پذیر، ایده آل، هم‌دما}) \quad (4-3)$$

نکته: رابطه (۴-۳) مربوط به انبساط یا تراکم یک گاز ایده آل در فرایند برگشت پذیر و هم‌دماست که به صورت‌های زیر قابل بازنویسی است:

$$\omega_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) = -nRT \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right) = nRT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) \quad (5-3)$$

$n \rightarrow \text{mol}$; $T \rightarrow \text{K}$; $V_i, V_f \rightarrow$ یکسان ولی دلخواه

$$\left\{ \begin{array}{l} R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} \quad \omega_{rev} \rightarrow \text{J} \text{ آن گاه} \\ R = 0.082 \frac{\text{lit.atm}}{\text{K.mol}} \quad \omega_{rev} \rightarrow \text{lit.atm} \text{ آن گاه} \\ R = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}} \quad \omega_{rev} \rightarrow \text{cal} \text{ آن گاه} \end{array} \right. \text{اگر}$$

نکته:

در انبساط $(dz > 0) \omega_{rev} < 0 \leftarrow \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0 \leftarrow \frac{V_f}{V_i} > 1 \leftarrow (V_f > V_i)$

در تراکم $(dz < 0) \omega_{rev} > 0 \leftarrow \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) < 0 \leftarrow \frac{V_f}{V_i} < 1 \leftarrow (V_f < V_i)$

در حجم ثابت $(dz = 0) \omega_{rev} = 0 \leftarrow \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \leftarrow \frac{V_f}{V_i} = 1 \leftarrow (V_f = V_i)$

به همین ترتیب می‌توان درباره P_i, P_f بحث کرد.

نکته: با همین روش می‌توان فرمول‌هایی برای محاسبه کار p - V برای گازهای واندروالس یا برتلو وقتی به صورت هم‌دما و برگشت‌پذیر از V_i به V_f برسد، به صورت زیر به دست آورد:

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \rightarrow \omega_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV$$

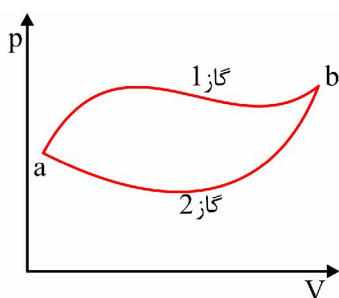
$$= -nRT \ln\left(\frac{V_f-nb}{V_i-nb}\right) - an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \quad (6-3)$$

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{TV^2} \rightarrow \omega_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{TV^2} \right) dV$$

$$= -nRT \ln\left(\frac{V_f-nb}{V_i-nb}\right) - \frac{an^2}{T} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \quad (7-3)$$

فرایندهای معادل (هم‌ارز)

دو فرایندی را معادل گویند که نقاط شروع و پایان در هر دوی آن‌ها یکسان باشد. به عنوان مثال در شکل ۳-۳ این مفهوم برای دو گاز 1 و 2 که از a شروع به انبساط کرده و به b ختم می‌شود نشان داده شده است.



شکل ۳-۳ دو فرایند معادل (هم‌ارز).

نکته: طبق روابط (۶-۳) و (۷-۳) مشاهده می‌شود که در دو فرایند معادل داریم:

$$(برتلو) \omega_{rev} > (واندروالس) \omega_{rev} \text{ : انبساط} \quad (8-3)$$

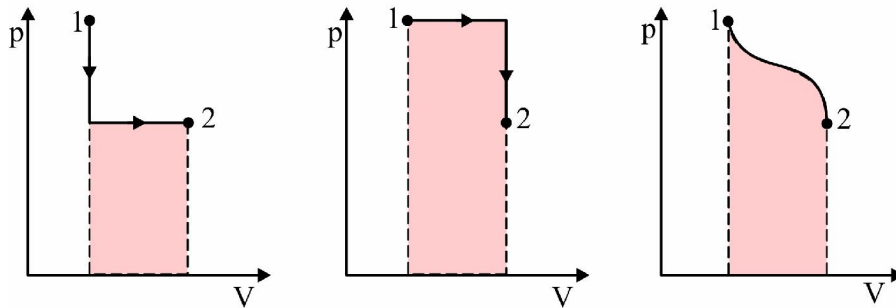
$$(برتلو) \omega_{rev} < (واندروالس) \omega_{rev} \text{ : تراکم} \quad (9-3)$$

توجه کنید که این مقایسه در صورتی درست است که a در هر دو معادله حالت برای یک گاز مشابه باشد.

درضمن نمی‌توان این دو گاز را با گاز ایده‌آل مقایسه کرد؛ زیرا برای این مقایسه به دانستن مقدار a نیاز است. باید توجه داشت که جهت نامساوی‌های بالا بدون در نظر گرفتن علامت جبری کار، در دو فرایند انبساط و تراکم برعکس می‌شود.

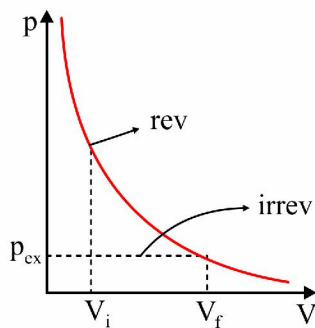
کار، تابع مسیر است

شکل ۳-۴، سه مسیر متفاوت از 1 به 2 را در نمودار p-V یک گاز نشان می‌دهد. طبق رابطه $\omega = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$ و مفهوم انتگرال (سطح زیر نمودار) ملاحظه می‌شود که با تغییر مسیر، مقدار کار تغییر می‌کند؛ بنابراین گوییم کار، یک تابع مسیر است.



شکل ۳-۴ کار تابع مسیر است.

مقایسه نموداری کار انبساط برگشت پذیر هم‌دما و برگشت ناپذیر در برابر فشار خارجی ثابت در دو فرایند معادل (کار ماکزیمم)



شکل ۳-۵ مفهوم کار ماکزیمم.

این مقایسه در شکل ۳-۵ انجام شده است. منحنی هموار مربوط به انبساط برگشت پذیر است؛ زیرا در اینجا با تغییر فشار، حجم آرام آرام تغییر می‌کند. خط p_{ex} مربوط به فرایند برگشت ناپذیر (در اینجا هم‌فشار) است. طبق شکل، سطح زیر نمودار منحنی p از V_i تا V_f بیش از سطح نظیر در مورد خط p_{ex} از V_i تا V_f است؛ بنابراین بیشترین کار انبساط در دو فرایند معادل، همواره مربوط به فرایند برگشت پذیر است.

نکته: توجه کنید که:

$$\omega_{rev} > \omega_{irr} \text{ و نه } |\omega_{rev}| > |\omega_{irr}| \quad (۱۰-۳)$$

در مورد تراکم، روابط بالا، به صورت $\omega_{rev} < \omega_{irr}$ درمی‌آید؛ زیرا $\Delta V < 0$ و $\omega > 0$.

کار انبساط - تراکم در برابر فشار ثابت p_{ex}

برای این منظور داریم:

$$\omega = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = -p_{ex} (V_f - V_i) \quad (۱۱-۳)$$

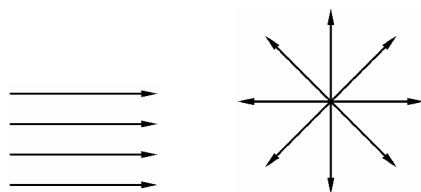
انبساط آزاد (در خلأ)

در این حالت گاز در خلأ ($p_{ex} = 0$) منبسط می‌شود. به طور حتم این انبساط برگشت‌ناپذیر است و چون عامل محرکی در خلأ نداریم، $\delta\omega = -p_{ex}dV = 0$.

گرما

صورتی از انرژی است که اگر بین دو جسم، تغییر دما به وجود آید، این کمیت از جسم با دمای بالاتر به جسم با دمای پایین‌تر منتقل می‌شود. تفاوت اصلی گرما با کار آن است که گرما شکلی از انرژی حرکات نامنظم (تصادفی) ذرات تشکیل‌دهنده ماده است؛ بنابراین برخلاف کار که شکل منظم حرکات مولکولی است و قابلیت انجام تغییرات را دارد، به خودی خود نمی‌تواند کار انجام دهد (شکل ۶-۳). پس چگونه یک ماشین بخار، به کمک گرما، کار انجام می‌دهد؟ پاسخ آن است که ماشین بخار، انرژی حرکات نامنظم را منظم می‌کند. گرما نیز مانند کار، تابع مسیر است. برای مطالعه بحثی جدی پیرامون گرما و کار از دیدگاه مولکولی به منبع زیر مراجعه کنید.

ترمودینامیک مولکولی، جلد اول، دونالد ا. مک‌کواری، جان. دی. سیمون، ترجمه: دکتر سید علی‌اکبر سالاری، انتشارات اساتید برتر.



شکل ۶-۳ مفهوم گرما (الف) برآیند صفر و کار (ب) برآیند مثبت.

برخی کارهای ترمودینامیکی برگشت پذیر

در جدول ۱-۳ چند مورد از مهم‌ترین نوع کارها گردآوری شده است. قرارداد می‌کنیم که کار انبساط - تراکم را با ω و سایر شکل‌های کار را با ω^* نشان دهیم.

جدول ۱-۳ معرفی انواع کارهای ترمودینامیکی .

فرمول	توضیح
$\omega = - \int pdV$	کار مکانیکی انبساط - تراکم گازی با فشار p و حجم V
$\omega = - \int Edq$	کار الکتریکی حاصل از عبور با q از یک پیل با ولتاژ E
$\omega = - \int \gamma dA$	کار کشش سطحی جهت تغییر مساحت سطح A با کشش سطحی γ
$\omega = \int mgdh$	کار بالا بردن وزنه‌ای به جرم m در میدان ثقل g تا ارتفاع h
$\omega = \int kd\ell$	کار کشیدن یا فشردن فنری با ثابت سختی k به اندازه ℓ
$\omega = \int HdM$	کار میدان مغناطیسی با شدت H بر روی جسمی با مغناطیس پذیری M
$\omega = \int \epsilon_0 \phi dP$	کار میدان الکتریکی با شدت ϕ بر روی جسمی با قطبش پذیری الکتریکی P (ϵ_0 = ثابت)

نکته: تمام فرمول‌های کار در جدول بالا به صورت $\omega = \int XdY$ است که X یک خاصیت شدتی و Y خاصیتی مقداری است.

قانون اول ترمودینامیک و شکل‌های مختلف آن

دو نوع نگرش بر یک سیستم وجود دارد:

(الف) نگرش ماکروسکوپی

(ب) نگرش میکروسکوپی

در نگرش ماکروسکوپی، سیستم مفروض می‌تواند انرژی جنبشی (K) را به واسطه حرکت و انرژی پتانسیل V را به واسطه تأثیر میدان‌های خارجی نظیر جاذبه داشته باشد. در مقیاس میکروسکوپی نیز مولکول‌ها انرژی جنبشی و پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی دارند که مجموع این دو سهم را در مقیاس میکروسکوپی، انرژی درونی (U) گویند. اگر کل انرژی سیستم، اعم از ماکروسکوپی و میکروسکوپی را E بگیریم، خواهیم داشت:

$$\underline{E} = \underline{K+V} + \underline{U} \quad (۱۲-۳)$$

کل ماکرو میکرو

اگر سیستم در مقیاس ماکروسکوپی حرکت نداشته ($K=0$) و از میدان‌های خارجی مصون باشد ($V=0$)، در این صورت $E=U$ ولی در غیر این صورت $E \neq U$. در شیمی فیزیک همواره فرض بر آن است که $K+V=0$ ، بنابراین $E=U$. باید توجه داشت که U یک تابع حالت است.

نکته: تعیین مقدار مطلق U ممکن نیست؛ بنابراین در مسایل به دنبال تغییرات این تابع حالت (ΔU یا dU) هستیم. در یک سیستم بسته، جمع جبری کار و گرما برابر است با تغییر انرژی درونی آن یعنی:

(الف - ۱۳-۳) شکل دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک در یک سیستم بسته

$$dU = \delta q + \delta \omega$$

(ب - ۱۳-۳) شکل انتگرالی قانون اول ترمودینامیک در یک سیستم بسته

$$\Delta U = q + \omega$$

چنانچه علاوه بر کار انبساط - تراکم سایر شکل‌های کار (w^* یا δw^*) نیز امکان پذیر باشد، داریم:

$$\Delta U = q + \omega + \omega^* \quad dU = \delta q + \delta \omega + \delta \omega^* \quad (۱۴-۳)$$

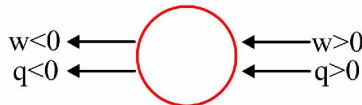
در یک سیستم منزوی، قانون اول به صورت زیر درمی آید:

$$\Delta U = 0 \text{ یا } U = \text{ثابت} \quad (۱۵-۳)$$

چون تنها سیستم منزوی، جهان است، قانون اول ترمودینامیک چیزی جز بیان قانون بقای انرژی نیست.

نکته: طبق رابطه اینشتین $E = mc^2$ ، ماده (m) و انرژی (E) می تواند به هم تبدیل شود (c، سرعت نور)؛ بنابراین بهتر است قانون اول را در حالت کلی به این صورت بیان کنیم که مجموع ماده (جرم) و انرژی در یک سیستم منزوی ثابت است.

نکته: هنگام استفاده از رابطه $\Delta U = q + w$ باید مراقب بود که طرح زیر مد نظر قرار گیرد.



شکل ۳-۷ قرارداد علامت کار و گرما در قانون اول برای یک سیستم بسته .

در ضمن ΔU یک تابع حالت نیست بلکه تغییرات یک تابع حالت است.

مثال: در هر یک از موارد زیر تغییر انرژی درونی چند کیلو ژول است؟

الف) یک موتور الکتریکی که در هر ثانیه 10kJ کار انجام دهد و 2kJ گرما به محیط پس دهد.

ب) یک سیستم بسته که 100kcal گرما دریافت کرده و 100kJ کار انجام دهد.

حل

الف) اگر موتور الکتریکی را یک سیستم بسته در نظر بگیریم، داریم:

$$\Delta U = q + w = -2 - 10 = -12\text{kJ}$$

ب) طبق قانون اول می نویسیم:

$$\Delta U = q + w = +100 \times 4.184 - 100 = 318.4\text{kJ}$$

نکته: چون کار برگشت پذیر، بیشترین کار است، مطابق با قانون اول ($\Delta U = q + w$) در هر سیستم ضمن انجام کار برگشت پذیر، بیشترین کار انجام شده معادل است با بیشترین گرمای جذب شده از محیط. باید توجه داشت که در فرایند آدیاباتیکی چنین نیست.

کار آدیاباتیکی

اگر به یک لیتر آب به طور آدیاباتیکی گرما دهیم به طوری که دمایش یک درجه تغییر کند، به 4184J انرژی نیاز است. مهم نیست که این انرژی به صورت الکتریکی یا مغناطیسی یا ... داده شود. در تمام این حالات برای افزایش یک درجه به دمای 1 لیتر آب (مثلاً از 14.5°C به 15.5°C) به 4184J انرژی نیاز است؛ بنابراین داریم:

$$\Delta U = q + w \xrightarrow[q=0]{\text{آدیاباتیکی}} \Delta U = w_{ad} \quad (۱۶-۳)$$

نکته: کار، یک تابع مسیر است ولی در چنین فرایند آدیاباتیکی، برابر تغییرات یک تابع حالت (ΔU) و نه خود یک تابع حالت شده است. به همین دلیل است که نحوه گرم کردن (مسیر)، تأثیری بر انرژی مورد نیاز ندارد؛ بنابراین می گوییم همواره مقدار کار لازم برای ایجاد یک تغییر معین در یک سیستم آدیاباتیکی ثابت است و به راه و چگونگی تأمین کار بستگی ندارد.

آنتالپی (H)

دیدیم که قانون اول برای یک سیستم بسته در کلی‌ترین حالت به صورت $dU = \delta q + \delta \omega + \delta \omega^*$ است. اگر فقط کار انبساط - تراکم داشته باشیم $(\delta \omega^* = 0)$ و حجم ثابت بماند $(\delta \omega = 0)$ ، در این صورت:

$$dU_v = \delta q_v \rightarrow \Delta U_v = q_v \quad (\text{سیستم بسته، فقط کار } p\text{-}V \text{، حجم ثابت}) \quad (۱۷\text{-}۳)$$

سؤالی که مطرح می‌شود این است که برای δq_p ، وضعیت چگونه است؟ در پاسخ می‌نویسیم:

$$\Delta U_p = q_p + \omega_p \rightarrow q_p = \Delta U_p - \omega_p \rightarrow q_p = \Delta U_p - (-p\Delta V) = \Delta U_p + p\Delta V \rightarrow$$

$$q_p = (U_f - U_i) + p(V_f - V_i) = (U + pV)_f - (U + pV)_i$$

اگر $U + pV$ را با H نمایش دهیم، خواهیم داشت:

$$q_p = \Delta H_p \quad \text{یا} \quad \delta q_p = dH_p$$

به این ترتیب تابع آنتالپی به صورت زیر معرفی می‌شود:

$$H = U + pV \quad (۱۸\text{-}۳)$$

چون U تابع حالت است، H نیز چنین است و به دلیل $pV > 0$ ، همواره $H > U$.

نکته: روابط زیر واضح است:

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \xrightarrow{\text{فشار ثابت}} dH_p = dU_p + pdV \xrightarrow{\delta \omega^* = 0} \frac{dU_p = \delta q_p - pdV}{dU_p = \delta q_p - pdV}$$

$$dH_p = \delta q_p \quad \text{یا} \quad \Delta H_p = q_p \quad (\text{سیستم بسته، فشار ثابت، فقط کار } p\text{-}V) \quad (۱۹\text{-}۳)$$

نکته: طبق رابطه $H = U + pV$ ، در فشار ثابت داریم $\Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V$ و چون $\Delta H_p = q_p$ ، بنابراین

$$q_p = \Delta U_p + p\Delta V \quad \text{در حجم ثابت} \quad \Delta H_v = \Delta U_v + V\Delta p \quad \text{از طرفی چون در حجم ثابت،} \quad \Delta U_v = q_v \quad \text{بنابراین:}$$

$$\Delta H_v = q_v + V\Delta p \quad (۲۰\text{-}۳)$$

نکته: روابط زیر واضح است:

$$H = U + pV \xrightarrow{\text{فشار ثابت}} \Delta H = \Delta U + p\Delta V \rightarrow \begin{cases} \Delta H > \Delta U & , \quad \Delta V > 0 \text{ اگر} \\ \Delta H = \Delta U & , \quad \Delta V = 0 \text{ اگر} \\ \Delta H < \Delta U & , \quad \Delta V < 0 \text{ اگر} \end{cases} \quad (۲۱\text{-}۳)$$

$$H = U + pV \xrightarrow{\text{حجم ثابت}} \Delta H = \Delta U + V\Delta p \rightarrow \begin{cases} \Delta H > \Delta U & , \quad \Delta p > 0 \text{ اگر} \\ \Delta H = \Delta U & , \quad \Delta p = 0 \text{ اگر} \\ \Delta H < \Delta U & , \quad \Delta p < 0 \text{ اگر} \end{cases} \quad (۲۲\text{-}۳)$$

از این‌رو همواره $H > U$ ، درحالی‌که ΔH می‌تواند بزرگ‌تر، مساوی یا کوچک‌تر از ΔU باشد.

نکته: در مورد فازهای متراکم (مایعات و جامدات) در فشار ثابت، چون ΔV نامحسوس است، بنابراین:

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (\text{فازهای متراکم}) \quad (۲۳\text{-}۳)$$

اما در فشارهای بسیار بالا اختلاف ΔH و ΔU محسوس خواهد شد.

مثال: ΔH و ΔU واکنش‌های زیر را در فشار ثابت مقایسه کنید.



حل

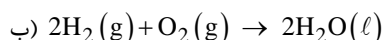
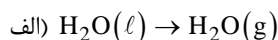
در هر دو مورد با فاز متراکم ماده سروکار داریم. در (الف) فشار خیلی زیاد است (تبدیل گرافیت به الماس در اعماق زمین در فشار چند هزار اتمسفر عملی است) و در دیگری فشار معمولی است. باید توجه داشت که الماس از گرافیت و آراگونیت نسبت به کلسیت چگال تر است؛ بنابراین در هر دو مورد $\Delta V < 0$ و $\Delta H < \Delta U$. البته در مورد واکنش (ب) $\Delta H \approx \Delta U$.

نکته: در مورد گازها (ایده آل) وضع به صورتی دیگر است:

$$\begin{cases} H = U + pV = U + n_g RT \\ \Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g \quad (\text{چند جسم یا یک واکنش در دمای ثابت}) \\ \Delta H = \Delta U + Rn_g \Delta T \quad (\text{یک جسم در دمای متغیر}) \end{cases} \quad (24-3)$$

منظور از Δn_g ، اختلاف تعداد مول‌های اجزای گازی محصولات و واکنش‌دهنده‌ها است.

مثال: ΔH و ΔU موارد زیر را با یکدیگر مقایسه کنید.



حل

در مورد (الف)، $\Delta n_g = 1 - 0 = 1$ ، پس $\Delta H = \Delta U + RT$ یا $\Delta H > \Delta U$.
در مورد (ب)، $\Delta n_g = 0 - 3 = -3$ ، پس $\Delta H = \Delta U - 3RT$ یا $\Delta H < \Delta U$.

روابط ظرفیت گرمایی

طبق تعریف می‌توان نوشت:

$$C = \frac{\delta q}{\partial T} \begin{cases} \nearrow \text{ثابت } V & C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT} \rightarrow dU = C_v dT \quad \text{یا} \quad d\bar{U} = \bar{C}_v dT \\ \searrow \text{ثابت } P & C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \rightarrow dH = C_p dT \quad \text{یا} \quad d\bar{H} = \bar{C}_p dT \end{cases} \quad (25-3)$$

نکته: چون برحسب اینکه V یا p ثابت باشد دو مقدار مختلف برای گرما حاصل می‌شود، بنابراین C نیز تابع مسیر است.

حال به کمک روابط (۲۵-۳) می‌توان ΔH یا ΔU یک فرایند را در حالات گوناگون محاسبه کرد.

الف) اگر \bar{C}_v یا \bar{C}_p ثابت (مستقل از دما) باشد (معمولاً در محدوده کوچک تغییرات دمایی وضع این‌گونه است)، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} \int dU = \int C_v dT \rightarrow \Delta U = C_v \Delta T = n\bar{C}_v \Delta T \\ \int dH = \int C_p dT \rightarrow \Delta H = C_p \Delta T = n\bar{C}_p \Delta T \end{cases} \quad (26-3)$$

ب) اگر $C_p = a + bT + cT^m$ یا $C_v = a + bT + cT^m$ باشد (معمولاً در محدوده وسیع تغییرات دمایی وضع این گونه است و $m = 0$ یا $m = +2$ یا $m = -2$ است)، خواهیم داشت:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int dU = \int_{T_i}^{T_f} (a + bT + cT^m) dT \rightarrow \Delta U = a(T_f - T_i) + \frac{b}{2}(T_f^2 - T_i^2) \\ \quad + \frac{c}{m+1}(T_f^{m+1} - T_i^{m+1}) \\ \int dH = \int_{T_i}^{T_f} (a + bT + cT^m) dT \rightarrow \Delta H = a(T_f - T_i) + \frac{b}{2}(T_f^2 - T_i^2) \\ \quad + \frac{c}{m+1}(T_f^{m+1} - T_i^{m+1}) \end{array} \right. \quad (27-3)$$

مثال: سیستمی بسته شامل 50 میلی لیتر آب $\left(\rho = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$ در دمای 25°C مفروض است. آن را در فشار ثابت تا 30°C گرم می کنیم. با فرض $C_p = 100 \text{cal.K}^{-1}$ ، تغییر آنتالپی آن را حساب کنید.

حل

در این حالت C_p مستقل از دماست؛ بنابراین:

$$\Delta H = C_p \Delta T = 100 \text{cal.K}^{-1} (30 - 25) \text{K} = 500 \text{cal}$$

توجه شود که ظرفیت گرمایی C_p ظرفیت گرمایی است نه گرمای ویژه.

مثال: یک مول گاز نیتروژن را در فشار ثابت 1 atm از 27°C به 127°C می رسانیم. ΔH و ΔU آن را حساب کنید. فرض کنید بدانیم:

$$C_p = (28.58 + 3.77 \times 10^{-3} T - 0.5 \times 10^{-5} T^2) \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

حل

طبق رابطه (27-3) با $m = -2$ ، $a = 28.58$ ، $b = 3.77 \times 10^{-3}$ و $c = -0.5 \times 10^{-5}$ داریم:

$$\Delta H = 28.58(400 - 300) + \frac{1}{2} \times 3.77 \times 10^{-3} [(400)^2 - (300)^2]$$

$$+ 0.5 \times 10^5 \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right) = 2948.3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - n_g R \Delta T = 2948.3 - 1 \times 8.314 \times 100 = 2116.9 \text{ J.mol}^{-1}$$

انرژی درونی و آنتالپی تابع چه متغیرهایی است؟

در یک سیستم بسته چون ترکیب ثابت است، سه متغیر T, V, p باقی خواهد ماند. از این سه متغیر فقط دو تا مستقل اند. مرسوم است که برای بررسی U ، این دو را T, V و برای H ، آن ها را T, p بگیرند. چون U و H تابع حالت هستند، دیفرانسیل کامل آن ها نتیجه می دهد:

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

فرم انتگرالی آن با فرض ثابت ماندن C_v و h_T می‌دهد:

$$\Delta U = C_v \Delta T + h_T \Delta V \quad (28-3)$$

h_T را ضریب ژول هم‌دما گویند. به همین ترتیب برای H داریم:

$$H = H(T, p) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \rightarrow dH = C_p dT + g_T dp$$

فرم انتگرالی آن با فرض ثابت ماندن C_p و g_T می‌دهد:

$$\Delta H = C_p \Delta T + g_T \Delta p \quad (29-3)$$

g_T را ضریب ژول - تامسون هم‌دما گویند.

نکته: یکای h_T و g_T به ترتیب در SI ، $J.m^{-3}$ و $J.Pa^{-1}$ است.

مثال: گاز آمونیاک از معادله واندروالس پیروی می‌کند. برای آن در $300K$ داریم $C_v = 27.32 \frac{J}{K.mol}$ و $h_T = 840 \frac{J}{m^3.mol}$. تغییر انرژی درونی مولی آن را زمانی که دمایش $2K$ زیاد شود و حجمش $100cm^3$ فشرده شود، به دست آورید.

حل

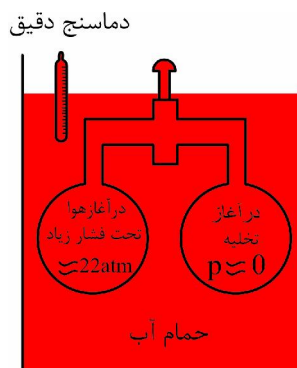
طبق رابطه (۲۸-۳) داریم:

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_v \Delta T + h_T \Delta V = (27.32 \times 2) + [840 \times (-0.0001)] \\ &= 54.64 - 0.084 = 54.556 J.mol^{-1} \end{aligned}$$

نکته: در این مورد، دما بیش از حجم روی انرژی درونی اثر می‌گذارد و معمولاً همین‌طور است.

آزمایش ژول (تغییر انرژی درونی و آنتالپی گازها با فشار و حجم در دمای ثابت)

ژول، دستگاه زیر را برای تعیین ارتباط انرژی درونی گازها بر اثر انبساط طراحی کرد. او دو مخزن فلزی را، یکی حاوی هوا تحت فشار و دیگری خالی با رابط‌هایی به یکدیگر متصل کرد و مجموعه را درون یک حمام آب مجهز به دماسنج قرار داد. پس از برقراری تعادل گرمایی، شیر میان آن‌ها را باز کرد و مشاهده کرد که بر اثر انبساط، تغییر دمایی حاصل نمی‌شود.



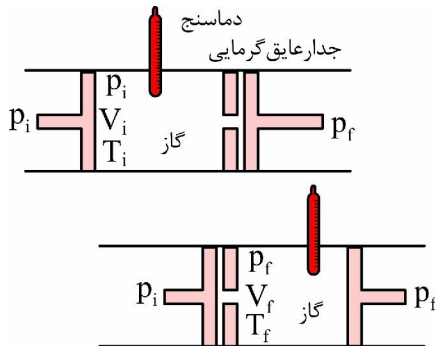
شکل ۸-۳ دستگاه آزمایش ژول.

نتیجه: انرژی درونی این گاز تحت شرایط مفروض فقط به دما بستگی دارد و مستقل از حجم است.

نکته: خاطرنشان می‌شود که این نتیجه فقط برای گازهای ایده‌آل اعتبار دارد، ولی چنانچه در این آزمایش از گازهای غیر ایده‌آل نیز استفاده شود، تغییر دمایی مشاهده نمی‌شود؛ زیرا گرمای ویژه آب بسیار بالاتر از آن است که دماسنج‌ها بتوانند تغییر دمای ناشی از انبساط را نشان دهند؛ بنابراین ژول و تامسون به فکر آزمایشی تکمیلی برای نشان دادن وابستگی انرژی درونی و آنتالپی گازهای حقیقی ضمن انبساط افتادند. قطعاً در آزمایش ژول - تامسون باید منبع آب حذف شود.

آزمایش ژول - تامسون

در این آزمایش، گاز به طور آدیاباتیکی از محفظه سمت چپ با فشار ثابت p_i از راه دریچه کوچکی به محفظه راست که فشار آن مقدار ثابت p_f است ($p_i > p_f$) رانده می‌شود و منبسط شده و دمای آن اندازه‌گیری می‌شود. دستگاه نسبت به محیط از نظر انتقال گرما عایق شده تا فرایند انبساط به صورت آدیاباتیکی انجام می‌شود.



شکل ۹-۳ آزمایش ژول - تامسون.

ژول و تامسون دریافتند که در این انبساط، دمای گاز حقیقی اندکی تغییر می‌کند درحالی‌که اگر گاز ایده‌آل باشد، دما تغییری نمی‌کند. در این آزمایش، پیستون سمت چپ، گاز درون محفظه سمت چپ را با فشار ثابت p_i به راست می‌راند و کار $p_i V_i$ را روی آن انجام می‌دهد. V_i حجم اولیه گاز در محفظه سمت چپ در شروع آزمایش است. گازی که وارد محفظه راست می‌شود، پیستون راست را که دارای فشار p_f است به عقب رانده و سرانجام حجم V_f را اشغال می‌کند. به این ترتیب گاز در این انبساط کار $p_f V_f$ را پس می‌دهد. تغییر انرژی درونی گاز در فرایند انتقال آن از محفظه چپ به راست عبارت است از:

$$\Delta U = \int_0^{\omega} \omega = \omega_{ad} = p_i V_i - p_f V_f$$

چون $\Delta U = U_f - U_i$ داریم:

$$U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f \rightarrow U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f \rightarrow H_i = H_f \rightarrow \text{آنتالپی ثابت می‌ماند} \quad (۳۰-۳)$$

نتیجه: در آزمایش ژول - تامسون، گاز چه ایده‌آل باشد و چه حقیقی، آنتالپی ثابت می‌ماند.

نتایج آزمایش ژول و ژول - تامسون به بیان ریاضی

می‌توان به نتایج زیر اشاره کرد:

$$\text{گاز ایده‌آل: } U = U(T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_v dT \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = h_T = 0 \text{ \& } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (۳۱-۳)$$

$$\text{گاز ایده‌آل: } H = H(T) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = g_T = 0 \text{ \& } \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (۳۲-۳)$$

درحالی‌که در یک گاز حقیقی هیچ‌یک از مقادیر روابط (۳۱-۳) و (۳۲-۳) صفر نیست.

ضریب ژول - تامسون (μ_{J-T})

به این ترتیب، نسبت تغییرات دما به تغییر فشار در انبساط ژول - تامسون را ضریب ژول - تامسون گویند که با μ_{J-T} نشان داده می‌شود.

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (۳۳-۳)$$

علامت و مقدار این ضریب به نوع گاز و شرایط به کاررفته در آزمایش (مثلاً مقدار فشار اولیه) بستگی دارد.

نکته: در گازهای حقیقی معمولاً ضریب ژول - تامسون صفر نیست، اما مقدار آن برای گازهای ایده آل صفر است؛ زیرا:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{g_T}{C_p} = -\frac{0}{C_p} = 0 \quad (34-3)$$

نکته: μ_{J-T} در گازهای حقیقی می تواند مثبت یا منفی باشد. علامت + به معنای سرد شدن بر اثر انبساط (یا گرم شدن بر اثر تراکم) و علامت - به معنای گرم شدن بر اثر انبساط (یا سرد شدن بر اثر تراکم) است.

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \begin{matrix} \nearrow \text{مثبت} \\ \searrow \text{منفی} \end{matrix} \rightarrow \begin{cases} \partial T > 0 & \& \partial p > 0 & \text{گرم شدن حین تراکم} \\ \partial T < 0 & \& \partial p < 0 & \text{سرد شدن حین انبساط} \\ \partial T > 0 & \& \partial p < 0 & \text{گرم شدن حین انبساط} \\ \partial T < 0 & \& \partial p > 0 & \text{سرد شدن حین تراکم} \end{cases} \quad (35-3)$$

نکته: چنانچه جدول عددی از مقادیر T و p داده شود، برای محاسبه ضریب ژول - تامسون می توان به صورت زیر عمل کرد:

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

با معلوم بودن μ_{J-T} و Δp ، می توان میزان سرمایش یا گرمایش (ΔT) و با معلوم بودن μ_{J-T} و ΔT

ΔT ، می توان میزان انبساط یا تراکم (Δp) را به دست آورد.

نکته: علامت ضریب ژول - تامسون معمولاً در دمایی معین تغییر می کند. به این دما، دمای وارونگی

(Inversion Temperature) گفته می شود و با T_{inv} نشان داده می شود.

نکته: برای آنکه گازی که در انبساط ژول - تامسون شرکت می کند سرد شود، باید دمای اولیه آن کمتر از دمای وارونگی آن

باشد؛ در غیر این صورت بر اثر انبساط گرم می شود.

نکته: دمای وارونگی گازی که از معادله واندروالس تبعیت می کند، برابر است با:

$$T_{inv} = 2T_B = \frac{2a}{bR} \quad (36-3)$$

بنابراین در چند گاز مختلف، گازی که $\frac{a}{b}$ بیشتری دارد، دمای وارونگی بیشتری دارد.

نکته: هرچه گازی غیر قطبی تر و سبک تر شود، جاذبه های بین مولکولی آن ها (واندروالس) ضعیف تر شده، دمای وارونگی آن نیز

کمتر می شود؛ بنابراین انتظار داریم دو گاز H_2 و He کمترین دماهای وارونگی را داشته باشد. از این رو ضمن کار با این

دو گاز در دمای اتاق، چون بالای دمای وارونگی این دو گاز هستیم، بر اثر انبساط گرم می شوند (گازهای استثنایی).

دماهای وارونگی گازهای Ar, CO_2 , He, N_2 در فشار اولیه 1 atm ، به ترتیب عبارت است از :

621K, 40K, 1500K, 723K

نکته: به همین ترتیب می‌توان ضریب ژول μ_J را تعریف کرد:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = - \frac{h_T}{C_V} \quad (۳۷-۳)$$

که مقدار آن برای یک گاز ایده‌آل صفر است.

نکته: در فصل ۶ ضمن معرفی معادلات ماکسول خواهیم دید که:

$$\left\{ \begin{array}{l} h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (\text{الف} - ۳ - ۳۸) \\ g_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{ب} - ۳ - ۳۸) \end{array} \right.$$

بنابراین طبق روابط (۳۴-۳) و (۳۷-۳) داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_J = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_V} \quad (\text{الف} - ۳ - ۳۹) \\ \mu_{J-T} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} \quad (\text{ب} - ۳ - ۳۹) \end{array} \right.$$

از روی معادلات (۳۹-۳) مشاهده می‌شود که شرط $\mu_J = 0$ یا $\mu_{J-T} = 0$ لزوماً به معنای ایده‌آل بودن گاز نیست. به عنوان مثال برای گاز واندروالس $p(V - nb) = nRT$ داریم:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{یا} \quad p = \frac{nRT}{V - nb}$$

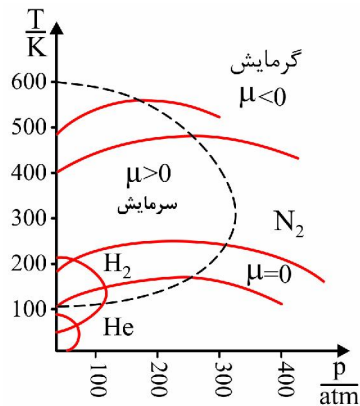
پس:

$$\mu_J = \frac{p - \frac{nRT}{V - nb}}{C_V} = \frac{p - p}{C_V} = 0$$

و یا در مورد گاز غیر ایده‌آل $pV = RT(b + p)$ داریم $V = \frac{RT(b + p)}{p}$ پس:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} (b + p) \rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RT(b + p)}{p} = V \rightarrow \mu_{J-T} = \frac{\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]}{C_p} = \frac{V - V}{C_p} = 0$$

منحنی وارونگی



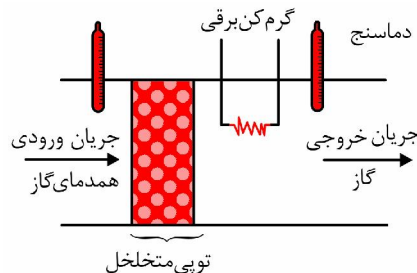
شکل ۳-۱۰ منحنی وارونگی چند گاز مختلف.

اگر برای گازی مطابق شکل ۳-۱۰، نمودار تغییرات T در مقابل p را رسم کنیم، در نقطه‌ای به بیشترین مقدار خود می‌رسد. اگر این منحنی‌ها ایزوآنتالپی باشد، شیب آن‌ها $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ همان ضریب ژول - تامسون را می‌رساند. این شیب در نقطه Max منحنی‌ها صفر می‌شود؛ بنابراین به ازای فشار اولیه معینی از هر گاز، یک دمای وارونگی به دست می‌آید. با وصل کردن این نقاط Max به یکدیگر، منحنی وارونگی یک گاز حاصل می‌شود. توجه داشته باشید تا حد معینی از فشار اولیه هر گاز، به ازای آن مقدار از فشار اولیه، دو دمای وارونگی داریم ولی از آن فشار به بعد چنین وضعیتی نداریم.

روش اندازه‌گیری ضریب ژول - تامسون هم‌دما و محاسبه ضریب ژول - تامسون

برای اندازه‌گیری تجربی $g_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ از دستگاهی مطابق شکل ۳-۱۱ استفاده می‌شود. برای این کار جریان هم‌دمایی از یک گاز را از درون جداری با منافذ ریز عبور می‌دهیم، پس از برخورد گاز با اسفنج (تویی)، افت فشاری در آن ایجاد می‌شود، در نتیجه بر اثر این انبساط، گاز سرد می‌شود که دماسنج سمت راست، میزان این سرمايش را نشان می‌دهد. بلافاصله پس از ایجاد اختلافی در دمای دو دماسنج چپ و راست، گرم‌کن الکتریکی به طور هوشمند شروع به کار کرده و آن‌قدر گاز را گرم می‌کند تا دمایش به مقدار اولیه برسد. با اندازه‌گیری مقدار گرمای داده‌شده (ΔH) و تعیین افت فشار گاز در طرفین تویی (Δp) می‌توان گفت:

$$g_T = \left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right)_T \rightarrow \mu_{J-T} = -\frac{g_T}{C_p}$$



شکل ۳-۱۱ طرح به کاررفته برای تعیین تجربی $g_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ و محاسبه μ_{J-T} .

معرفی ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار (α) و تراکم‌پذیری هم‌دما (β)

این دو ضریب به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (۴۰-۳)$$

برخی منابع β را با κ_T یا κ نمایش می‌دهند. یکی α و β در SI به ترتیب K^{-1} و Pa^{-1} است. α به معنای آهنگ (سرعت) نسبی تغییر حجم هم‌فشار یک گاز نسبت به دما و β به مفهوم آهنگ نسبی تغییر حجم هم‌دما یک گاز نسبت به فشار است. در مورد گاز ایده‌آل داریم:

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \beta = \frac{1}{p} \quad (۴۱-۳)$$

زیرا به‌وضوح $V = \frac{nRT}{p}$ ، پس $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ و $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$ ؛ بنابراین:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{nR}{p}\right) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{-nRT}{p^2}\right) = \frac{nRT}{pVp} = \frac{1}{p}$$

باید توجه داشت که α و β برای تمام گازها مثبت است؛ زیرا افزایش هم‌فشار دما سبب افزایش حجم گاز و افزایش هم‌دما فشار باعث کاهش حجم گاز می‌شود. α و β را به صورت زیر نیز می‌توان تعریف کرد:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{1}{V}\right)}{\partial p}\right]_T \quad (۴۲-۳)$$

اگر برحسب چگالی $\rho = \frac{m}{V}$ بیان شود، خواهیم داشت (m ، جرم بوده و ثابت است):

$$V = \frac{m}{\rho} \rightarrow \ln V = \ln m - \ln \rho \rightarrow \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T = \left(-\frac{\partial \ln \rho}{\partial p}\right)_T$$

بنابراین:

$$\alpha = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial T}\right]_p, \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p}\right)_T \quad (۴۳-۳)$$

کاربرد

با انتگرال‌گیری از معادلات (۴۰-۳) و با فرض ثابت بودن α و β (تغییر ناچیز حجم در اثر تغییر دما یا فشار)، روابط زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta V \approx \alpha V \Delta T, \quad \Delta V \approx -\beta V \Delta p \quad (۴۴-۳)$$

مثال: اگر 100cm^3 گاز Ar در فشار ثابت از دمای 300K تا 302K گرم شود، حجمش چقدر تغییر می‌کند؟

حل

با فرض ایده‌آل بودن Ar می‌نویسیم:

$$\alpha = \frac{1}{300} K^{-1} \rightarrow \Delta V = \alpha V \Delta T = \frac{1}{300} K^{-1} \times 100\text{cm}^3 \times (302 - 300) K = 0.67\text{cm}^3$$

نکته: به طور کلی در ترمودینامیک ثابت می‌شود که برای تمام اجسام، β مثبت و برای اغلب اجسام، α نیز مثبت است (یکی از استثنای α ، تراکم آب بین 0 تا 4 درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر است).

نکته: در حالت کلی، اگر تغییر حجم بر اثر تغییر دما یا فشار ناچیز نباشد، داریم:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \rightarrow \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha \Delta T \rightarrow V_2 = V_1 e^{\alpha \Delta T}$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{dV}{V} = -\beta dp \rightarrow \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\int \beta dp \rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = -\beta \Delta p \rightarrow V_2 = V_1 e^{-\beta \Delta p}$$

تغییر انرژی درونی یک سیستم بسته با دما در فشار ثابت

در یک سیستم بسته با $U = U(T, V)$ داریم:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + h_T dV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_v + h_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \xrightarrow{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_v + \alpha V h_T \quad (۴۵-۳)$$

$$\xrightarrow{\text{گاز ایده‌آل } h_T=0 \text{ (زمایش زول)}} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (۴۶-۳)$$

تغییر آنتالپی یک سیستم بسته با دما در حجم ثابت

در یک سیستم بسته با $H = H(T, p)$ داریم:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + g_T dp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p + g_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

از طرفی طبق قاعده زنجیره‌ای اولر:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (۴۷-۳)$$

پس:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p + g_T \frac{\alpha}{\beta} \quad (۴۸-۳)$$

$$\xrightarrow{\text{گاز ایده‌آل } g_T=0 \text{ (زمایش زول)}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (۴۹-۳)$$

نکته: اگر در رابطه $dH = C_p dT + g_T dp$ ، شرط آنتالپی ثابت ($dH=0$) را اعمال کنیم، خواهیم داشت:

$$0 = C_p dT + g_T dp \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{-g_T}{C_p} = \mu_{J-T} \quad [\text{رابطه (۳۴-۳) را به یاد آورید}]$$

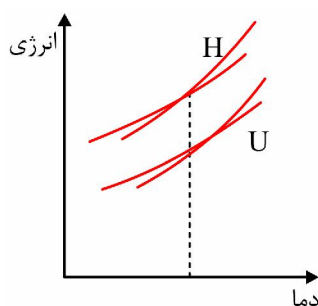
ازین‌رو رابطه (۴۸-۳) برای یک گاز حقیقی خواهد شد:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p \left(1 - \mu_{J-T} \frac{\alpha}{\beta} \right) \quad (۵۰-۳)$$

رابطه میان C_p و C_v

سیستمی بسته (با ترکیب ثابت) را در نظر بگیرید. آن را در حجم ثابت گرم می‌کنیم. در این حالت تمام گرمای داده شده صرف افزایش انرژی درونی و دمای آن می‌شود. در مقابل اگر آن را در فشار ثابت گرم کنیم، ممکن است حجم آن تغییر کند و فشار خارجی ثابت را به عقب براند و از این طریق، کار انجام دهد؛ بنابراین مقداری از گرما را که در فشار ثابت به سیستم می‌دهیم، صرف کار ناشی از تغییر حجم آن شده و همین امر سبب بزرگ‌تر بودن C_p نسبت به C_v و در نتیجه اختلاف C_p و C_v می‌شود.

نکته: چون $C_p > C_v$ و $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ و $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ ، بنابراین شکل زیر را خواهیم داشت:



شکل ۳-۱۲ مقایسه H با U ($H > U$) و شیب‌های دمایی آن‌ها ($C_p > C_v$).

$C_p - C_v$ چقدر است؟

با توجه به روابط C_p و C_v می‌توان نوشت:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

از طرفی از رابطه (۳-۴۵) به جای $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ ، مقدار قرار می‌دهیم:

$$C_p - C_v = C_v + \alpha V h_T + p \alpha V - C_v = \alpha V (p + h_T) = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (۳-۵۱)$$

نکته: در مورد یک گاز ایده‌آل، طبق آزمایش ژول $h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ؛ پس:

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

یعنی:

$$C_p - C_v = nR \quad \text{یا} \quad \bar{C}_p - \bar{C}_v = R \quad (۳-۵۲)$$

شکل های دیگر $C_p - C_v$ چگونه است؟

در فصل ۶ (مبحث روابط ماکسول) خواهیم دید که $-p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = h_T$ ؛ بنابراین با قرار دادن آن در معادله (۵۱-۳) داریم:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (۵۳-۳)$$

از طرفی طبق رابطه زنجیره‌ای اولر:

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

یا:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \quad (۵۴-۳)$$

با توجه به تعاریف $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ و $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ می‌توان نوشت:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V T}{\beta} = \frac{\alpha^2 m T}{\rho \beta} \quad (۵۵-۳)$$

و در مقیاس مولی:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = \frac{\alpha^2 \bar{V} T}{\beta} = \frac{\alpha^2 M T}{\beta \rho} \quad (۵۶-۳)$$

در این روابط، m جرم سیستم، M جرم مولی، V حجم، \bar{V} حجم مولی و ρ چگالی آن است.

نکته: در مورد تمام اجسام $T > 0$ ، $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V > 0$ ، $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$ ، بنابراین طبق رابطه (۵۳-۳)، $C_p > C_v$.

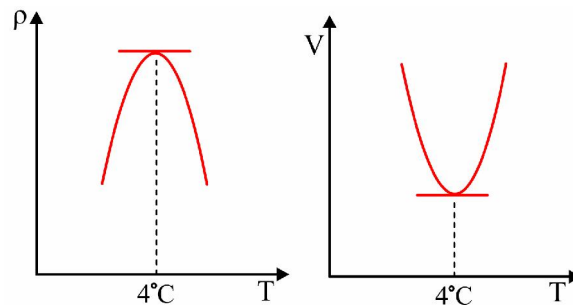
همچنین چون $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$ ، طبق رابطه (۵۴-۳) نیز، $C_p > C_v$ درستی $C_p > C_v$ از رابطه (۵۵-۳) نیز مشخص است.

نکته: در موارد زیر $C_p \approx C_v$ می‌شود:

الف) در $T \rightarrow 0$ [روابط (۵۳-۳) تا (۵۶-۳) را ببینید]. دقت کنید که قانون سوم ترمودینامیک مانع $T = 0$ می‌شود، بنابراین می‌نویسیم $C_p \approx C_v$ و نه $C_p = C_v$.

ب) می‌دانیم که آب در فشار معمولی در 4°C بیشترین سنگینی (چگالی) و در نتیجه کمترین حجم را دارد؛ بنابراین برای

آب در این دما (یا برای اجسام دیگر در شرایط دیگر) $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$ یعنی باز هم $C_p = C_v$.



شکل ۳-۱۳ نمودار تغییرات حجم و چگالی آب با دما.

(ج) به طور کلی در مورد فازهای متراکم برخلاف گازها $C_p \approx C_v$.

باید توجه داشت که در برخی فازهای متراکم نظیر CCl_4 یا C_6H_6 ، این اختلاف می‌تواند بزرگ باشد (تا 40% مقدار C_p). هرچه M, T, α بزرگ‌تر و ρ, β کوچک‌تر باشد، این اختلاف بیشتر می‌شود.

نکته: رابطه $C_p - C_v = nR$ مختص گازهای ایده‌آل نیست مثلاً در مورد گاز $p(V - nb) = nRT$ طبق رابطه

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

می‌توان نوشت:

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \text{ پس } V = \frac{nRT}{p} + nb \text{ و } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \text{ پس } p = \frac{nRT}{V - nb} \right]$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{nR}{V - nb} \right) \left(\frac{nR}{p} \right) = nR$$

نکته: در گاز واندروالس به کمیت $h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ علاوه بر ضریب ژول، فشار درونی (π_T) نیز می‌گویند، زیرا طبق محاسبات زیر

از جنس فشار است. برای گاز واندروالس داریم $(V - nb) = nRT \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right)$ ، بنابراین:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right\} - p = T \frac{nR}{V - nb} - p = \frac{an^2}{V^2} = \frac{a}{V^2} > 0 \quad (57-3)$$

ملاحظه می‌شود که $\pi_T = \frac{an^2}{V^2}$ همان عاملی است که در معادله واندروالس با p جمع شده تا نقش عامل کاهش فشار بر اثر

جاذبه‌ها را جبران کند. این کمیت همواره مثبت است به این معنی که طبق رابطه $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0$ ، برای انبساط همدمای یک گاز واندروالس باید بر نیروی جاذبه میان مولکول‌ها با صرف انرژی بر گاز و در نتیجه افزایش انرژی درونی آن، غلبه کرد.

نکته: در مورد مایعات و جامدات، مقادیر V, β, α با افزایش دما زیاد می‌شوند. به طور کلی $C_p - C_v$ اجسام با افزایش دما افزایش می‌یابد (اثر دما روی $C_p - C_v$ بیشتر از طریق خود T اعمال می‌شود تا از روی β, α).

نکته: در مورد گاز واندروالس داریم $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R \left(1 + \frac{2ap}{R^2 T^2} + \dots \right)$ ؛ ملاحظه می‌شود که با افزایش فشار، $\bar{C}_p - \bar{C}_v$ بیشتر

می‌شود. نمی‌توان از این رابطه در فشارهای بالا و دماهای پایین استفاده کرد. این رابطه به سهولت و به صورت زیر به دست می‌آید:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{\bar{V}} \xrightarrow{\bar{V} = \frac{RT}{p} \text{ (تقریب)}} \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{p}{RT} \rightarrow$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - b}$$

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p = \frac{RT}{\bar{V} - b} \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right) = \left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right)$$

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R + \frac{ap}{RT^2} + \frac{aR}{p\bar{V}\bar{V}} + \frac{a^2}{R\bar{V}^2 T^2} = R + \frac{ap}{RT^2} + \frac{aR}{RT \left(\frac{RT}{p} \right)} + \frac{a^2}{R \left(\frac{RT}{p} \right)^2 T^2} = R \left(1 + \frac{2ap}{R^2 T^2} + \dots \right)$$

فرمول‌های محاسبه کار در حالات و شرایط گوناگون

الف) کار انبساط آدیاباتیکی گاز ایده‌آل: همواره محاسبه کار از قانون اول ترمودینامیک آغاز می‌شود.

(کار آدیاباتیکی، سیستم بسته، \bar{C}_v مستقل از دما)

$$\Delta U = \int_0^{\omega} + \omega \rightarrow \Delta U = \omega_{ad} = n \int_{T_i}^{T_f} \bar{C}_v dT = n \bar{C}_v (T_f - T_i) \quad (58-3)$$

مثال: یک مول گاز هلیوم با شرکت در یک انبساط آدیاباتیکی از 300K به 290K سرد می‌شود. تغییر انرژی درونی و کار انجام‌شده توسط آن چقدر است؟

حل

گاز را ایده‌آل فرض می‌کنیم و با توجه به تک‌اتمی بودن آن $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ ؛ پس:

$$\Delta U = \omega_{ad} = n \bar{C}_v (T_f - T_i) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (290 - 300) = -124.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ب) کار انبساط آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر گاز ایده‌آل: چنانچه سیستمی به طور آدیاباتیکی در برابر فشار ثابت خارجی p_{ex} منبسط یا متراکم شود، کار وابسته به آن عبارت است از:

$$\Delta U = \int_0^{\omega} + \omega \rightarrow \Delta U = \omega_{ad} \rightarrow n \bar{C}_v (T_f - T_i) = -p_{ex} (V_f - V_i) \quad (59-3)$$

به کمک این روابط علاوه بر کار می‌توان ΔT (میزان سرمایش یا گرمایش) و ΔV (میزان انبساط یا تراکم) را نیز حساب کرد.

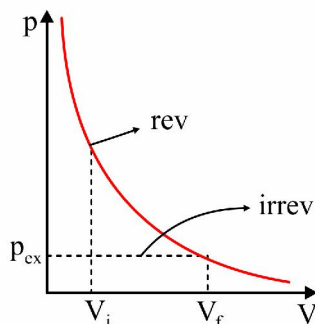
$$n \bar{C}_v \Delta T = -p_{ex} \Delta V \rightarrow \Delta V = \frac{n \bar{C}_v}{-p_{ex}} \Delta T \quad (60-3)$$

با توجه به منفی بودن $\frac{n \bar{C}_v}{-p_{ex}}$ ، همواره علامت ΔT با ΔV مخالف است؛ یعنی انبساط ($\Delta V > 0$) باعث سرمایش ($\Delta T < 0$) و تراکم ($\Delta V < 0$) باعث گرمایش ($\Delta T > 0$) گاز می‌شود.

نکته: طبق شکل ۱۴-۳، اگر گاز مورد نظر ایده‌آل باشد، در انبساط یا تراکم برگشت‌ناپذیر می‌توان نوشت:

$$n \bar{C}_v (T_f - T_i) = -p_{ex} \left(\frac{nRT_f}{P_f} - \frac{nRT_i}{P_i} \right) \quad (61-3)$$

در انبساط، $P_i = P_{ex}$ و در تراکم $P_f = P_{ex}$ است.



شکل ۱۴-۳ انبساط یا تراکم برگشت‌ناپذیر گاز ایده‌آل.

ج) روابط انبساط آدیاباتیکی برگشت پذیر گاز ایده آل: در این انبساط سه نوع رابطه به صورت $p-T$, $p-V$, $T-V$ به دست آورده و سپس فرمول‌هایی برای کار در چند حالت به دست می‌آوریم. چون فرایند، برگشت پذیر است، بنابراین $P_{ex} = P$. قانون اول ترمودینامیک می‌دهد:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W_{ad} \rightarrow n\bar{C}_v dT = -pdV = -\frac{nRTdV}{V} \rightarrow \bar{C}_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \rightarrow$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \bar{C}_v \frac{dT}{T} = \int_{V_i}^{V_f} -R \frac{dV}{V} \xrightarrow{\bar{C}_v \text{ مستقل از دما}} \bar{C}_v \ln \frac{T_f}{T_i} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{V_i}{V_f} \rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\bar{C}_v} = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^R \rightarrow \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\bar{C}_v} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^R \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}} \\ \frac{V_i}{V_f} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{\bar{C}_v}{R}} \end{cases} \quad (۶۲-۳)$$

نکته: می‌توان این روابط را بر حسب نسبت ظرفیت گرمایی $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$ (ضریب اتمیسیته) نیز بیان کرد.

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R \rightarrow \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} - \frac{\bar{C}_v}{\bar{C}_v} = \frac{R}{\bar{C}_v} \rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{\bar{C}_v} \quad (۶۳-۳)$$

بنابراین:

$$\left(\frac{T_f}{T_i} \right) = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} \quad \text{یا} \quad \frac{V_i}{V_f} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \text{یا} \quad T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} \quad \text{یا} \quad TV^{\gamma-1} = \text{ثابت} \quad (۶۴-۳)$$

$$p-V \text{ رابطه: } pV = nRT \rightarrow T = \frac{pV}{nR} \xrightarrow{TV^{\gamma-1} = \text{ثابت}} \frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{ثابت} \rightarrow$$

$$pV^\gamma = \text{ثابت} \quad (۶۵-۳)$$

$$\frac{p_f}{p_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma \quad \text{یا} \quad \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right) \quad (۶۶-۳)$$

$$T-p \text{ رابطه: } pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p} \xrightarrow{pV^\gamma = \text{ثابت}} p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\gamma = \text{ثابت} \rightarrow T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{ثابت} \quad (۶۷-۳)$$

$$T_i^\gamma p_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma p_f^{1-\gamma} \quad \text{یا} \quad \left(\frac{T_i}{T_f} \right)^\gamma = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{1-\gamma} \quad \text{یا} \quad \begin{cases} \frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_p}} \\ \frac{p_f}{p_i} = \left(\frac{T_i}{T_f} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{\bar{C}_p}{R}} \end{cases} \quad (۶۸-۳)$$

توصیه: چون از روابط مذکور مکرراً (به صورت‌های گوناگون) سؤال طرح شده است، توصیه می‌شود به جای از بر کردن این روابط، با این روش آن‌ها را به دست آورید.

به دست آوردن فرمول‌های کار در این حالت

حالات زیر را می‌توان در نظر گرفت:

$$\omega_{ad(rev)} = \int_i^f n \bar{C}_v dT = n \bar{C}_v (T_f - T_i) \quad \text{اگر دو دما معلوم باشد} \quad (۶۹-۳)$$

$$\omega_{ad(rev)} = n \bar{C}_v T_i \left[\left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \quad \text{اگر } V_f, V_i, T_i \text{ معلوم باشد} \quad (۷۰-۳)$$

$$\omega_{ad(rev)} = n \bar{C}_v T_i \left[\left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad \text{اگر } p_f, p_i, T_i \text{ معلوم باشد} \quad (۷۱-۳)$$

به همین ترتیب خودتان می‌توانید فرمول‌هایی را به دست آورید؛ با این فرض که به جای T_i ، مقدار T_f معلوم باشد.

$$\omega_{ad(rev)} = n \bar{C}_v (T_f - T_i) \xrightarrow{\gamma-1 = \frac{R}{\bar{C}_v}} \omega_{ad(rev)} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_f - T_i) \quad (۷۲-۳)$$

$$\omega_{ad(rev)} = \frac{nRT_f - nRT_i}{\gamma-1} = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma-1} \quad (۷۳-۳)$$

مثال: اگر 1mol گاز آرگون در فشار 1atm و 25°C ، به طور آدیاباتیک و برگشت‌پذیر تا دو برابر حجم اولیه‌اش منبسط شود، دمای نهایی گاز، کار انجام‌شده و تغییر انرژی درونی آن چقدر است؟

حل

Ar تک‌اتمی است، بنابراین با فرض ایده‌آل بودن آن داریم $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ و $\bar{C}_p = \frac{5}{2}R$ ؛ پس $\gamma = \frac{5}{3}$

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = 298 \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{2}{3}} = 187.7 \text{ K}$$

$$\omega_{ad(rev)} = \Delta U = n \bar{C}_v (T_f - T_i) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 (187.7 - 298) = -1357 \text{ J}$$

نکته: به سهولت می‌توان مقدار γ مولکول‌های گوناگون را حساب کرد.

(۱) گازهای تک‌اتمی (فقط حرکت tr دارند):

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{5}{3} \quad \text{بنابراین } \bar{C}_p = \frac{5}{2}R, \bar{C}_p - \bar{C}_v = R, \bar{C}_v = \frac{3}{2}R$$

(۲) گازهای دو اتمی:

$$\gamma = \frac{7}{5} \leftarrow \text{ (rot, tr) دمای متوسط} \quad \bar{C}_p = \frac{7}{2}R, \bar{C}_v = \frac{5}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{9}{7} \leftarrow \text{ (vib, rot, tr) دمای زیاد} \quad \bar{C}_p = \frac{9}{2}R, \bar{C}_v = \frac{7}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R$$

۳) گازهای سه اتمی:

الف) خطی

دمای متوسط $\gamma = \frac{7}{5} \leftarrow \bar{C}_p = \frac{7}{2}R, \bar{C}_v = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \leftarrow (\text{rot, tr})$

دمای زیاد $\gamma = \frac{15}{13} \leftarrow \bar{C}_p = \frac{15}{2}R, \bar{C}_v = \frac{3}{2}R + R + 4R = \frac{13}{2}R \leftarrow (\text{vib, rot, tr})$

ب) غیر خطی

دمای متوسط $\gamma = \frac{4}{3} \leftarrow \bar{C}_p = 4R, \bar{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R \leftarrow (\text{rot, tr})$

دمای زیاد $\gamma = \frac{7}{6} \leftarrow \bar{C}_p = 7R, \bar{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + 3R = 6R \leftarrow (\text{vib, rot, tr})$

ملاحظه می‌شود که به دلیل $\bar{C}_p > \bar{C}_v$ ، همواره $\gamma > 1$ است.

برای ملاحظه فرمول‌ها و روابط مفصل‌تر محاسبه انواع کار ر.ک به: نظریه و مسایل شیمی فیزیک، کلاید. ر. متز، ترجمه: دکتر سید علی‌اکبر سالاری، انتشارات امیرکبیر.

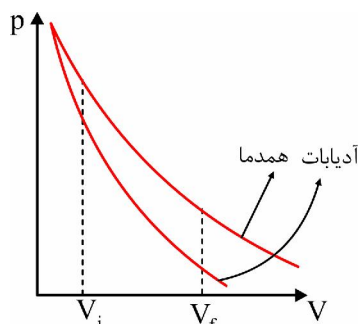
مقایسه کار انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر گاز ایده‌آل با کار انبساط همدمای گاز ایده‌آل

نمودار p-V برای این دو فرایند در شکل ۱۵-۳ رسم شده است. در انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر گاز ایده‌آل داریم:

ثابت $pV^\gamma = \text{ثابت} \rightarrow p \propto \frac{1}{V^\gamma}$ یعنی

درحالی‌که در انبساط همدمای یک گاز ایده‌آل طبق قانون بویل داریم:

ثابت $pV = \text{ثابت} \rightarrow p \propto \frac{1}{V}$ یعنی



شکل ۱۵-۳ مقایسه کار آدیاباتیکی با کار همدمای.

از این رو می‌توان برای بیشتر بودن کار انبساط همدمای نسبت به کار آدیاباتیکی برگشت‌پذیر یک گاز ایده‌آل در دو فرایند معادل انبساط از حجم V_i به V_f دلایل زیر را برشمرد:

۱- در یک آدیابات $p \propto \frac{1}{V^\gamma}$ ($\gamma > 1$) و در یک همدمای $p \propto \frac{1}{V}$ ، بنابراین از نظر ریاضی باید فشار آدیاباتیکی کمتر از فشار همدمای باشد.

۲- در یک انبساط همدمای، گرما از محیط به سیستم روانه می‌شود تا دمای آن تثبیت شود (انبساط باعث سرد شدن سیستم می‌شود). درحالی‌که در یک انبساط آدیاباتیکی، گرمایی وارد سیستم نمی‌شود یعنی سیستم به هزینه خود کار انجام می‌دهد؛

بنابراین انرژی درونی‌اش کم شده و به همین دلیل سرد می‌شود. پس چون از خود مایه می‌گذارد قابلیت انجام کار آن نسبت به انبساط هم‌دما که از محیط مایه می‌گذارد کمتر می‌شود.

۳- در انبساط هم‌دما، کاهش فشار فقط بر اثر افزایش حجم است، درحالی‌که در انبساط آدیباتیک، کاهش فشار بر اثر دو عامل انبساط و سرمایش است. از این‌رو فشار آدیباتیک کمتر از هم‌دماست.

نکته: اگر گازی ایده‌آل با جرم مولی M و دمای T و نسبت ظرفیت گرمایی γ مفروض باشد، ثابت می‌شود که سرعت صوت در آن به صورت زیر است:

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} \quad (۷۴-۳)$$

در این رابطه p فشار گاز و ρ چگالی آن است، بنابراین هرچه هوا گرم‌تر باشد حرکت صوت در آن سریع‌تر خواهد بود.

نکته: گرمای لازم برای بالا بردن دمای هوای اتاقی به حجم V و فشار p از T_i به T_f با فرض ایده‌آل بودن هوا و مستقل بودن \bar{C}_p آن از دما عبارت است از:

$$q = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} n \bar{C}_p dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{pV}{RT} \bar{C}_p dT = \frac{pV}{R} \bar{C}_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad (۷۵-۳)$$

فرایند پلی‌تروپیک

فرایندی را پلی‌تروپیک گویند که رابطه بین فشار و حجم آن به صورت $pV^m = c$ باشد (c مقداری ثابت و m عددی نامنفی است). اگر گاز ایده‌آل باشد در مقیاس مولی، روابط زیر را داریم:

$$\omega = \frac{RT_i}{m-1} \left\{ \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right\}, q = \frac{(m-\gamma)RT_i}{(m-1)(\gamma-1)} \left\{ \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right\}, \Delta U = \frac{RT_i}{\gamma-1} \left\{ \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right\} \quad (۷۶-۳)$$

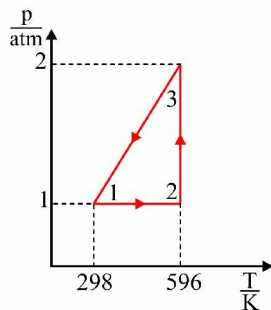
توجه شود که به ازای $m = \infty, m = \gamma, m = 1, m = 0$ به ترتیب با فرایند هم‌فشار، هم‌دما، آدیباتیک و هم‌حجم مواجه‌ایم. در جدول ۲-۳ پارامترهای $\Delta U, \omega, q$ در قانون اول ترمودینامیک خلاصه شده است.

جدول ۲-۳ فرمول‌های $\Delta U, \omega, q$ انواع فرایندهای ترمودینامیکی (گاز ایده‌آل در مقیاس مولی).

m	ΔU	ω	q	نوع فرایند
0	$\bar{C}_p \Delta T - p \Delta V$	$-p \Delta V$	$\bar{C}_p \Delta T$	هم‌فشار
1	0	$RT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$	$RT \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right)$	هم‌دما
γ	$\bar{C}_v \Delta T$	$\bar{C}_v \Delta T$	0	آدیباتیک
∞	$\bar{C}_v \Delta T$	0	$\bar{C}_v \Delta T$	هم‌حجم
m	$\frac{RT_i}{\gamma-1} \left\{ \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right\}$	$\frac{RT_i}{m-1} \left\{ \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right\}$	$\frac{(m-\gamma)RT_i}{(m-1)(\gamma-1)} \left\{ \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right\}$	پلی‌تروپیک

در پایان به چند مثال می‌پردازیم.

مثال: یک مول گاز ایده‌آل تک‌اتمی به صورت برگشت‌پذیر، چرخه زیر را طی می‌کند. با توجه به آن جاهای خالی جدول زیر را پر کنید.



موضع	$\frac{p}{\text{atm}}$	$\frac{V}{\text{lit}}$	$\frac{T}{\text{K}}$
1			
2			
3			

مرحله	نوع فرایند	q cal	w cal	ΔU cal	ΔH cal
1→2					
2→3					
3→2					
کل					

حل

مطابق شکل، فرایندهای 1→2 و 2→3 به ترتیب هم‌فشار و هم‌دماست. فرایند 3→1 هم‌حجم است، زیرا در یک گاز ایده‌آل تحت حجم ثابت، نمودار p در مقابل T خطی راست و گذرنده از مبدأ است (قانون آمونتون). چون گاز ایده‌آل است، بنابراین:

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 0.082 \times 298}{1} = 24.44 \text{ lit}$$

$$V_2 = \frac{1 \times 0.082 \times 596}{1} = 48.88 \text{ lit} \quad (\text{نسبت به وضع 1 در فشار ثابت، دمای مطلق دو برابر شده است})$$

$$V_3 = \frac{1 \times 0.082 \times 596}{2} = 24.44 \text{ lit} \quad (\text{نسبت به وضع 1، دو برابر شدن فشار، اثر دو برابر شدن دما را روی حجم خنثی کرده است})$$

حال به سراغ جدول بعدی می‌رویم. گاز، تک‌اتمی است، بنابراین $\bar{C}_p = \frac{5}{2}R$ و $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$

$$1 \rightarrow 2, \text{ فشار ثابت, } \begin{cases} q_p = \Delta H = n\bar{C}_p\Delta T = 1 \times \frac{5}{2} \times 1.987 (596 - 298) = 1480 \text{ cal} \\ w = -p\Delta V = -1 \times (48.88 - 24.44) \times 24.22 = -592 \text{ cal} \\ \Delta U = q + w \quad \text{یا} \quad \Delta U = n\bar{C}_v\Delta T \rightarrow \Delta U = 888 \text{ cal} \end{cases}$$

$$2 \rightarrow 3, \text{ دما ثابت, } \begin{cases} q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \times 1.987 \times 596 \times \ln \frac{48.88}{24.44} = -821 \text{ cal} \\ w = -q = 821 \text{ cal} \\ \Delta U = 0 \quad (\text{گاز ایده‌آل - دما ثابت}) \\ \Delta H = \Delta U + nR\Delta T = 0 + 1 \times 1.987 \times 0 = 0 \quad (\text{گاز ایده‌آل - دما ثابت}) \end{cases}$$

$$3 \rightarrow 1, \text{ حجم ثابت, } \begin{cases} q_v = \Delta U = n\bar{C}_v\Delta T = 1 \times \frac{3}{2} \times 1.987 (298 - 596) = -888 \text{ cal} \\ w_v = 0 \quad (\text{در حجم ثابت کاری انجام نمی‌شود}) \\ \Delta U = q + w \quad \text{یا} \quad \Delta U = n\bar{C}_v\Delta T \rightarrow \Delta U = -888 \text{ cal} \\ \Delta H = \Delta U + nR\Delta T \quad \text{یا} \quad \Delta H = n\bar{C}_p\Delta T \rightarrow \Delta H = -1480 \text{ cal} \end{cases}$$

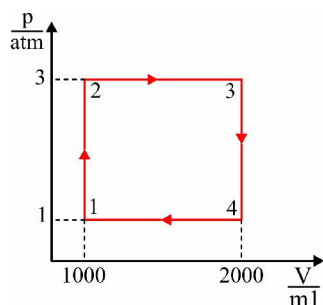
$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1 \text{ در کل چرخه } \left\{ \begin{array}{l} q = \sum_{i,j} q_{i \rightarrow j} = 1480 - 821 - 888 = -229 \\ \omega = \sum_{i,j} \omega_{i \rightarrow j} = -592 + 821 + 0 = 229 \\ \Delta U = 0 \text{ (یا تابع حالت، چرخه)} \quad \Delta U = q + \omega \\ \Delta H = 0 \text{ (یا تابع حالت، چرخه)} \quad \Delta H = \Delta U + nR\Delta T \end{array} \right.$$

به طور خلاصه جداول زیر حاصل می‌شود:

موضع	$\frac{p}{\text{atm}}$	$\frac{V}{\text{lit}}$	$\frac{T}{\text{K}}$
1	1	24.44	298
2	1	48.88	596
3	2	24.44	596

مرحله	نوع فرایند	$\frac{q}{\text{cal}}$	$\frac{\omega}{\text{cal}}$	$\frac{\Delta U}{\text{cal}}$	$\frac{\Delta H}{\text{cal}}$
1→2	فشار ثابت	1480	-592	888	1480
2→3	دمای ثابت	-821	821	0	0
3→2	حجم ثابت	-888	0	-888	-1480
کل	—	-229	229	0	0

نکته: در مرحله 2→3، فشار متغیر است ولی می‌توان از $\Delta H = q_p = n\bar{C}_p(T_3 - T_1)$ صحبت کرد؛ به همین ترتیب در مراحل دیگر.



مثال: فرض کنید 0.1 مول گازی کامل و تک‌اتمی در یک فرایند چرخه‌ای و برگشت‌پذیر $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ مطابق شکل زیر شرکت کند. مقادیر $\Delta H, \Delta U, \omega, q$ هر مرحله و کل فرایند را در سیستم SI محاسبه کنید.

حل

با توجه به نکات ذکر شده فرایندهای $4 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 4, 2 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 2$ به ترتیب هم‌حجم، هم‌فشار، هم‌حجم، هم‌فشار است. نخست دما را در نقاط 4, 3, 2, 1 به دست می‌آوریم:

$$T_1 = \frac{pV}{Rn} = \frac{1 \times 1}{0.082 \times 0.1} = 122\text{K}, \quad T_2 = 3 \times 122 = 366\text{K}$$

$$T_3 = 2 \times 366 = 732\text{K}, \quad T_4 = \frac{1}{3} \times 732 = 2 \times 122 = 244\text{K}$$

به سهولت جدول زیر کامل می‌شود:

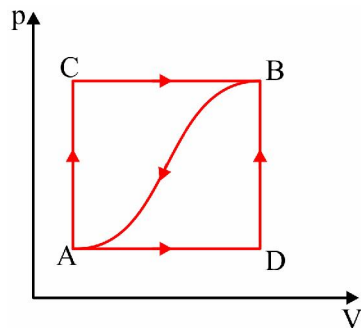
مرحله	نوع فرایند	$\frac{q}{J}$	$\frac{\omega}{J}$	$\frac{\Delta U}{J}$	$\frac{\Delta H}{J}$
1→2	هم‌حجم	$0.1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times 244 = 304$	0	304	507
2→3	هم‌فشار	$0.1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times 366 = 761$	$101.325 = -304 \times 1 \times -3$	457	761
3→4	هم‌حجم	$-0.1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times 488 = -608.5$	0	-608.5	-1014.5
4→1	هم‌فشار	$-0.1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times 122 = -253.5$	$101.325 = 101 \times (-1) \times -1$	-152.5	-253.5
کل	—	203	-203	0	0

نکته: در چرخه‌ها، کار برابر است با منفی سطح درون منحنی و در منحنی‌های باز، کار برابر است با منفی سطح زیر منحنی. پس می‌توان این مسئله را به صورت ساده‌تر نیز حل کرد:

$$\omega_{\text{کل}} = -1 \times 2 \times 101.325 = -203 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{کل}} = 0 = q_{\text{کل}} + \omega_{\text{کل}} \rightarrow q_{\text{کل}} = +203 \text{ J}$$

مثال: وقتی سیستمی از طریق مسیر ACB مطابق شکل از حالت A به حالت B می‌رسد، 80J گرما به داخل سیستم منتقل می‌شود و سیستم 30J کار انجام می‌دهد.



الف) اگر کار انجام‌شده در مسیر ADB، 10J باشد، چه مقدار گرما به داخل سیستم منتقل می‌شود؟

ب) وقتی سیستم از طریق مسیر منحنی از حالت B به حالت A برگردد، کار انجام‌شده روی سیستم 20J است. سیستم، گرما جذب می‌کند یا آزاد می‌کند؟ چه مقدار؟

ج) اگر $U_D - U_A = 40 \text{ J}$ باشد، گرمای جذب‌شده در فرایندهای AD و DB را حساب کنید.

حل

چون U مستقل از مسیر است، بنابراین:

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = q_{ACB} + \omega_{ACB} = 80 \text{ J} - 30 \text{ J} = 50 \text{ J}$$

$$\text{الف) } \Delta U_{A \rightarrow B} = 50 \text{ J} = q_{ADB} + \omega_{ADB} \rightarrow 50 \text{ J} = q_{ADB} - 10 \text{ J} \rightarrow q_{ADB} = 60 \text{ J}$$

$$\text{ب) } \Delta U_{B \rightarrow A} = q_{B \rightarrow A} + \omega_{B \rightarrow A} \rightarrow -50 \text{ J} = q_{B \rightarrow A} + 20 \text{ J} \rightarrow q_{B \rightarrow A} = -70 \text{ J} \quad (\text{سیستم گرما آزاد می‌کند})$$

$$\text{ج) } \Delta U_{ADB} = \Delta U_{A \rightarrow D} + \Delta U_{D \rightarrow B} \rightarrow 50 \text{ J} = 40 \text{ J} + \Delta U_{D \rightarrow B} \rightarrow \Delta U_{D \rightarrow B} = 10 \text{ J} = q_{D \rightarrow B} + \omega_{D \rightarrow B}$$

$$\text{از طرفی } \omega_{D \rightarrow B} = 0 \quad (\text{زیرا فرایند هم‌حجم است}) \text{ از این رو } q_{D \rightarrow B} = 10 \text{ J}$$

$$\text{الف) طبق } q_{ADB} = 60 \text{ J} = q_{A \rightarrow D} + q_{D \rightarrow B} \rightarrow 60 \text{ J} = q_{A \rightarrow D} + 10 \text{ J} \rightarrow q_{A \rightarrow D} = 50 \text{ J}$$

مثال: طبق شکل زیر و با فرض ایده‌آل بودن مطلوب است:

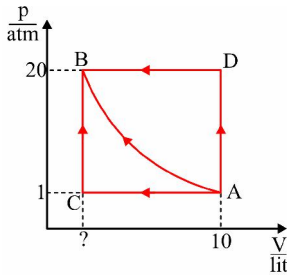
الف) مقدار گاز (برحسب مول) در این فرایند و حجم آن در حالات B و C.

ب) کار انجام‌شده روی گاز در مسیرهای ACB و ADB.

ج) کار انجام‌شده روی گاز در طول مسیر همدمای AB.

د) q و ΔU برای سه مسیر (SI).

فرض کنید $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ و در مرحله هم‌دمای T = 313K باشد.



حل

الف) چون گاز ایده‌آل است، داریم:

$$n = \frac{p_A V_A}{RT_A} = \frac{1 \times 10}{0.0821 \times 313} = 0.389 \text{ mol}$$

دقت کنید که مسیر AB هذلولوی بویل است، بنابراین به صورت هم‌دمای پیش می‌رود و می‌توان نوشت:

$$p_A V_A = p_B V_B \rightarrow V_B = \frac{1 \times 10}{20} = 0.5 \text{ lit} = V_C$$

ب) در طول مسیر ACB، کار فقط در بخش A → C انجام می‌شود، پس:

$$\omega_{ACB} = \omega_{AC} = -p_{ex} (V_C - V_A) = -1 \times 10^5 \times (0.5 - 10) \times 10^{-3} = 9.5 \times 10^2 \text{ J}$$

و در طول مسیر ADB، کار فقط در بخش D → B انجام می‌شود، پس:

$$\omega_{ADB} = \omega_{DB} = -p_{ex} (V_B - V_D) = -20 \times 10^5 (0.5 - 10) \times 10^{-3} = 1.9 \times 10^4 \text{ J}$$

ج) چون مسیر A → B هم‌دماست (دقت کنید که فشار با تغییر حجم به آرامی تغییر می‌کند پس می‌توان این منحنی هموار را برگشت‌پذیر نیز تلقی کرد)، بنابراین:

$$\omega_{AB} = -nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = -0.389 \times 8.314 \times 313 \times \ln \left(\frac{0.5}{10} \right) = 3 \times 10^3 \text{ J}$$

د) از آنجاکه نقاط شروع و پایان هر سه مسیر مشابه است، ΔU در هر سه حالت یکسان است. چون مسیر AB هم‌دمای و گاز

ایده‌آل است، بنابراین ΔU_{ADB} = ΔU_{ACB} = ΔU_{AB} = 0 (نیازی به مقدار $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ نیست)؛ پس:

$$q_{ACB} = -9.5 \times 10^2 \text{ J} \quad q_{ADB} = -1.9 \times 10^4 \text{ J} \quad q_{AB} = -3 \times 10^3 \text{ J} \quad \text{و} \quad q = -\omega$$

ملاحظه می‌شود که ω, q تابع مسیر است.

مثال: اگر فقط ضریب دوم ویریال در بسط حجمی را در نظر بگیریم، نشان دهید:

$$h_T = \frac{RT^2}{\bar{V}^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V$$

حل

معادله ویریال در این حالت به شکل $Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}}$ درمی‌آید، بنابراین:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{BRT}{\bar{V}^2}$$

پس طبق (الف - ۳ - ۳۸) و یادآوری این نکته که B تابع دماست، خواهیم داشت:

$$h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \left\{ \frac{R}{\bar{V}} + \frac{BR}{\bar{V}^2} + \frac{RT}{\bar{V}^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V \right\} - \frac{RT}{\bar{V}} - \frac{BRT}{\bar{V}^2}$$

$$h_T = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{BRT}{\bar{V}^2} + \frac{RT^2}{\bar{V}^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V - \frac{RT}{\bar{V}} - \frac{BRT}{\bar{V}^2}$$

$$h_T = \frac{RT^2}{\bar{V}^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V$$

فصل ۴ کاربرد قانون اول ترمودینامیک در گرمایشیمی

به اختصار با چند مفهوم کاربردی در ترمودینامیک آشنا می‌شویم.

گرمایشیمی

علم به‌کارگیری ترمودینامیک (قانون اول) در محاسبه گرمای واکنش‌های شیمیایی را گرمایشیمی می‌گویند.

واکنش استاندارد

واکنشی را واکنش استاندارد گویند که در آن واکنش‌دهنده‌ها به حالت استاندارد به محصولات به حالت استاندارد تبدیل می‌شوند. حالت‌های استاندارد مختلف به شرح زیر است (توجه کنید که واکنش استاندارد، مفهومی متفاوت از شرایط استاندارد STP یا SATP دارد):

(الف) حالت استاندارد گازهای ایده‌آل: این حالت با $p^\circ = 1\text{atm}$ یا $p^\oplus = 1\text{bar}$ نشان داده می‌شود.

(ب) حالت استاندارد گازهای حقیقی: در اینجا به‌جای فشار از کمیتی به نام فوگاسیته که در مبحث قانون دوم و سوم ترمودینامیک به آن خواهیم پرداخت، استفاده می‌کنیم و طبق آن $f^\circ = 1\text{atm}$ یا $f^\oplus = 1\text{bar}$ است. توجه کنید که فوگاسیته (فشار مؤثر) همان نقشی را در گازهای حقیقی ایفا می‌کند که فشار در گازهای ایده‌آل دارد.

(ج) حالت استاندارد محلول‌های ایده‌آل: غلظت یک مولار ($C^\circ = 1\text{M}$) را انتخاب می‌کنیم.

(د) حالت استاندارد محلول‌های حقیقی: به‌جای غلظت یک مولار از فعالیت (Activity) یک مولار به صورت ($a^\circ = 1\text{M}$) استفاده می‌کنیم. توجه داشته باشید که فعالیت (غلظت مؤثر) همان نقشی را که غلظت در محلول‌های ایده‌آل دارد، در محلول‌های حقیقی خواهد داشت. در مبحث محلول‌ها بیشتر در مورد فعالیت صحبت می‌کنیم.

(ه) حالت استاندارد مایعات و جامدات: طبق قرارداد، مایع یا جامد به حالت خالص آن را به عنوان حالت استاندارد انتخاب می‌کنیم.

چند یادآوری

در واکنش‌هایی که در حجم ثابت انجام می‌شود $q_v = \Delta U$ (اساس کار بمب گرماسنج‌ها).

در واکنش‌هایی که در فشار ثابت انجام می‌شود $q_p = \Delta H$ (اساس کار گرماسنج شعله‌ای آدیباتیک).

در واکنش‌هایی که فاز گازی نداشته باشیم (فقط فازهای متراکم مایع یا جامد) اگر فشار خیلی زیاد نباشد:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

در واکنش‌هایی تحت دمای ثابت با تغییر تعداد مول‌های اجزای گاز ایده‌آل (Δn_g) داریم:

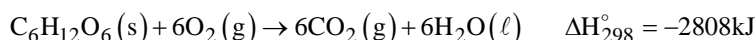
$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g$$

در مورد یک گاز ایده‌آل، با اعمال گرما و ایجاد اختلاف دمای ΔT روی آن، می‌توان نوشت:

$$\Delta H = \Delta U + Rn_g\Delta T$$

معادله گرمایشیمیایی

واکنشی را واکنش گرمایشیمیایی گویند که در آن حالت فیزیکی (g, aq, ℓ, s) ، مقدار ΔH یا ΔU ، دما، فشار و ضرایب استوکیومتری آن همگی معلوم باشند. به عنوان مثال به معادله واکنش گرما شیمیایی زیر توجه کنید:



توجه داشته باشید که علامت \circ مربوط به فشار استاندارد 1 atm و عدد 298 دما را برحسب کلونین (در اینجا) نشان می‌دهد.

معرفی چند تغییر آنتالپی در فرایندهای گرمایشیمیایی

۱- آنتالپی استاندارد تغییر حالت فیزیکی (ΔH_{tr}°)

تغییر آنتالپی در تبدیل حالت فیزیکی یک مول جسم در شرایط استاندارد را آنتالپی استاندارد تغییر حالت فیزیکی گویند. علامت tr مخفف Transition به معنای تبدیل (تغییر یا گذار) از یک حالت فازی به حالت فازی دیگر است. مثلاً:

$$\Delta H_{vap}^\circ = \text{آنتالپی استاندارد تصعید} , \Delta H_{sub}^\circ = \text{آنتالپی استاندارد ذوب} , \Delta H_{fus}^\circ = \text{آنتالپی استاندارد تبخیر}$$

همگی مثبت است (گرماگیر)

$$\Delta H_{چگالش}^\circ = \text{آنتالپی استاندارد چگالش} , \Delta H_{انجماد}^\circ = \text{آنتالپی استاندارد انجماد} , \Delta H_{میعان}^\circ = \text{آنتالپی استاندارد میعان}$$

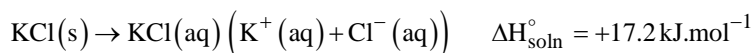
همگی منفی است (گرمازا)

$$\Delta H_{sub}^\circ = -\Delta H_{چگالش}^\circ > 0 , \Delta H_{fus}^\circ = -\Delta H_{انجماد}^\circ > 0 , \Delta H_{vap}^\circ = -\Delta H_{میعان}^\circ > 0 \quad (1-4)$$

sub \equiv Sublimation (تصعید) ، fus \equiv Fusion (ذوب) ، vap = Vaporization (تبخیر)

۲- آنتالپی استاندارد انحلال (ΔH_{soln}°)

تغییر آنتالپی انحلال یک مول جسم شیمیایی در مقدار معینی حلال در شرایط استاندارد را آنتالپی استاندارد انحلال گویند. اگر مقدار حلال بسیار زیاد باشد، به آن آنتالپی استاندارد انحلال حدی یا رقت بی‌نهایت (دیفرانسیلی) گویند. به عنوان مثال:



علامت آن می‌تواند مثبت یا منفی باشد (برحسب نوع جسم فرق می‌کند).

آنتالپی دیفرانسیلی انحلال یک حل‌شونده (ΔH_{diff}) برابر است با شیب منحنی ΔH در مقابل تعداد مول‌های آن جسم وقتی تعداد مول‌های حلال زیاد شود. اگر حلال را با 1 و حل‌شونده را با 2 نمایش دهیم در این صورت:

$$\Delta H_{diff} =_{n_1 \rightarrow \infty} \frac{d(\Delta H)}{dn_2} \quad (2-4) \quad (\text{آنتالپی دیفرانسیلی انحلال حل‌شونده})$$

آنتالپی انتگرالی انحلال یک حل‌شونده (ΔH_{int}) برابر است با تغییر ΔH واکنش در اثر یک واحد افزایش مول جسم حل‌شونده مورد نظر:

$$\Delta H_{\text{int}} = \frac{\Delta H}{n_2} \quad (\text{آنتالپی انتگرالی انحلال حل‌شونده}) \quad (3-4)$$

مثال: اگر 2 مول اتانول (جزء 2) و 10 مول آب (جزء 1) در دمای ثابت 298.15K و فشار ثابت 1 atm مخلوط شوند، تغییر آنتالپی آن -9.17 kJ خواهد شد. آنتالپی انتگرالی مولی انحلال اتانول در 5 مول آب و آنتالپی انتگرالی مولی انحلال آب در 2 مول اتانول را حساب کنید.

حل

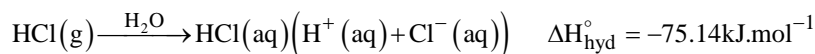
طبق تعریف آنتالپی انتگرالی انحلال برای اجزای 1 و 2 داریم:

$$\Delta H_{\text{int},2} = -\frac{9.17\text{kJ}}{2\text{mol}} = -4.58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{int},1} = -\frac{9.17\text{kJ}}{10\text{mol}} = -0.917\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

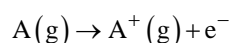
۳- آنتالپی استاندارد آب‌پوشی و حلال‌پوشی ($\Delta H_{\text{hyd}}^\circ$ یا $\Delta H_{\text{sol}}^\circ$)

تغییر آنتالپی مربوط به انحلال یک مول از یک گونه در آب یا حلال دیگر در شرایط استاندارد را به ترتیب آنتالپی استاندارد آب‌پوشی یا حلال‌پوشی گویند. چنانچه مقدار آب یا حلال مفروض زیاد باشد، به آن آنتالپی استاندارد آب‌پوشی یا حلال‌پوشی در رقت بی‌نهایت گویند و مقدار آن همواره منفی است. به عنوان مثال:



۴- آنتالپی استاندارد یونش ($\Delta H_{\text{I}}^\circ$)

تغییر آنتالپی مربوط به جدا کردن یک الکترون از یک گونه شیمیایی به حالت گازی در شرایط استاندارد (در مقیاس مولی) را آنتالپی استاندارد یونش گویند.



همواره $\Delta H_{\text{I}}^\circ > 0$ است زیرا برای کندن الکترون نیاز به صرف انرژی است. به همین ترتیب می‌توان از آنتالپی‌های یونش دوم و سوم و ... نیز سخن به میان آورد (تمام آن‌ها نیز مثبت‌اند و از آنتالپی یونش اول بیشتر هستند).

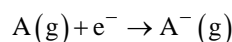
بین آنتالپی یونش استاندارد ($\Delta H_{\text{I}}^\circ$) و انرژی یونش استاندارد (E_{I}°) رابطه زیر برقرار است:

$$\Delta H_{\text{I}}^\circ = E_{\text{I}}^\circ + RT \quad (\Delta H_{\text{I}}^\circ > E_{\text{I}}^\circ) \quad (4-4)$$

ولی چون $E_{\text{I}}^\circ \gg RT$ ؛ از انرژی یونش به جای آنتالپی یونش و برعکس استفاده می‌شود. در صفر مطلق $\Delta H_{\text{I}}^\circ$ دقیقاً با E_{I}° مساوی است.

۵- آنتالپی استاندارد الکترون‌خواهی ($\Delta H_{\text{ea}}^\circ$)

تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن یک گونه گازی با دریافت یک الکترون به صورت آنیون درآید (در مقیاس مولی) را آنتالپی استاندارد الکترون‌خواهی گویند.



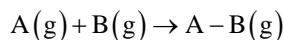
علامت آن معمولاً منفی است زیرا با آزاد شدن انرژی همراه است، درحالی که آنتالپی‌های الکترون خواهی دوم و سوم و... مثبت‌اند؛ زیرا دافعه میان الکترون و آنیون سبب صرف انرژی خواهد شد. لازم به ذکر است که در برخی موارد نظیر آرایش‌های پایدار ns^2np^6 (پُر) گازهای نجیب یا آرایش‌های نیمه‌پُر (مقتارن) عناصر گروه پنجم (ns^2np^3) و یا آرایش برخی عناصر گروه دوم (ns^2) این انرژی مثبت است.

نکته: به منفی آنتالپی استاندارد الکترون خواهی در $0K$ ، انرژی الکترون خواهی می‌گوییم و مقدار آن معمولاً مثبت خواهد بود. ضمناً داریم:

$$-\Delta H_{ea}^{\circ} = E_{ea}^{\circ} + RT \quad (5-4)$$

۶- آنتالپی استاندارد تشکیل (ΔH_f°) و تفکیک پیوند $(\Delta H_{diss}^{\circ})$

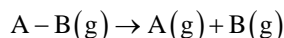
تغییر آنتالپی استاندارد را آنتالپی استاندارد تشکیل پیوند گویند که در جریان آن، پیوند $A-B(g)$ از گونه‌های $A(g), B(g)$ حاصل شود و مقدار آن همواره منفی است؛ زیرا پیوند تشکیل شده است.



مثلاً:



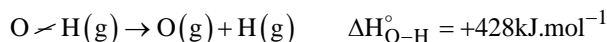
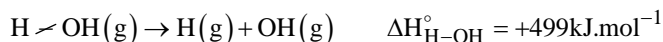
به منفی آنتالپی تشکیل پیوند، آنتالپی تفکیک پیوند گویند و علامت آن همواره مثبت است؛ زیرا شکستن پیوند مستلزم صرف انرژی است.



مثلاً:



نکته: هرگاه مولکولی دارای چندین پیوند یکسان باشد، مقادیر آنتالپی‌های تفکیک اول، دوم، سوم و ... آن‌ها با هم متفاوت است. چون با هر بار شکستن بخشی از مولکول، گونه مورد نظر ناپایدار می‌شود؛ از این رو انرژی مراحل بعدی کمتر و کمتر می‌شود. در چنین مواقعی، میانگین می‌گیریم. (به همین دلیل تعیین ΔH واکنش‌ها از روی مقادیر مندرج در جداول دقیق نیست). به عنوان مثال:

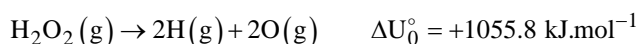


$$\Delta H_{O-H}^{\circ} = \frac{1}{2}(499 + 428) = 463.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

۷- انرژی استاندارد پیوند $(\Delta U_0^{\circ}(A-B))$

تغییر انرژی درونی واکنش $A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$ را زمانی گویند که هر یک از گونه‌های گازی A و B در پایین‌ترین سطح انرژی خود (حالت پایه) قرار داشته باشند. مقدار این کمیت همواره مثبت است. در اغلب اوقات این انرژی‌ها از روی داده‌های طیف‌سنجی به دست می‌آید نه از راه‌های گرماسنجی؛ زیرا دقت بیشتری دارد.

مثال: به کمک مفروضات زیر، انرژی تقریبی پیوند $O-O$ را به دست آورید.



می‌دانیم انرژی پیوند $O-H$ در مولکول آب 459 kJ.mol^{-1} است.

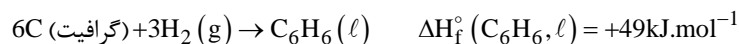
حل

با توجه به ساختار مولکول آب اکسیژنه، انرژی مورد نظر برابر است با :

$$\Delta U_{0(O-O)}^{\circ} = 1055.8 - 2 \times 459 = +137.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

۸- آنتالپی استاندارد تشکیل اجسام مرکب

منظور از آنتالپی تشکیل یک جسم مرکب، آنتالپی استاندارد است که در آن، جسم مرکب مورد نظر از عناصر سازنده‌اش در حالت استاندارد تشکیل شود. باید توجه داشت که حالت استاندارد یک عنصر، پایدارترین شکل آن عنصر در دمای معین و فشار استاندارد (1 atm یا 1 bar) است. به عنوان مثال در 298K و فشار استاندارد یک بار، حالت استاندارد نیتروژن به فرم N_2 گازی، حالت استاندارد جیوه به صورت مایع، حالت استاندارد کربن، گرافیت و حالت استاندارد قلع، شکل سفید آن است. به عنوان مثال، آنتالپی استاندارد تشکیل بنزن مایع در 298K، برابر با آنتالپی استاندارد واکنش زیر است:



نکته: آنتالپی استاندارد تشکیل هر عنصر در حالت استاندارد آن در تمام دماها طبق قرارداد صفر اختیار می‌شود. مثلاً:

$$\Delta H_f^{\circ}(Hg, l) = 0 \quad \Delta H_f^{\circ}(\text{جامد، گرافیت}) = 0 \quad \Delta H_f^{\circ}(O_2, g) = 0 \quad (۶-۴)$$

ولی $\Delta H_f^{\circ}(H_2O, l) \neq 0$ زیرا H_2O عنصر نیست بلکه یک جسم مرکب است.

۹- آنتالپی استاندارد اتمی شدن (ΔH°)

آنتالپی استاندارد واکنشی را آنتالپی استاندارد اتمی شدن گویند که در آن تمام اتم‌های موجود در یک گونه شیمیایی از هم جدا شوند (گونه شیمیایی می‌تواند یک عنصر یا جسم مرکب باشد). مثلاً آنتالپی اتمی شدن $C(s)$ و $Cu(s)$ در 298K به ترتیب 716.7 و 338.3 کیلو ژول بر مول است و همواره مقدار آن مثبت است.

۱۰- آنتالپی استاندارد تشکیل یون‌ها در محلول‌های آبی

طبق قرارداد، در هر دمایی در فشار یک اتمسفر قرار می‌دهیم:

$$\Delta H_f^{\circ}(H^+, aq) = 0 \quad (۷-۴)$$

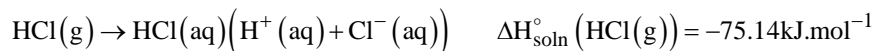
و به کمک آن به محاسبه ΔH_f° یون‌های دیگر در محیط آبی می‌پردازیم.

مثال: به کمک اطلاعات زیر، آنتالپی استاندارد تشکیل Cl^- را حساب کنید.

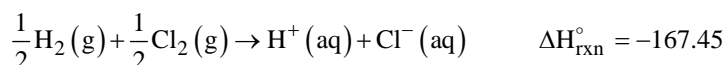
$$\Delta H_f^{\circ}(HCl(g), 298) = -92.31 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(HCl(g)) = -75.14 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

حل

نخست واکنش‌های گرمایشیمیایی مربوط را می‌نویسیم:



چون ΔH ، تغییرات یک تابع حالت است، به سادگی می‌توان با جمع این دو واکنش، آنتالپی‌های آن را نیز جمع کرد:



منظور از rxn، واکنش است.

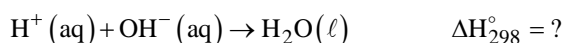
$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = -167.45 = \Delta H_f^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \frac{1}{2}\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2, \text{g})$$

طبق قرارداد و تعریف، $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2, \text{g})$ ، $\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2, \text{g})$ ، $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq})$ همگی صفر است؛ پس:

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

نکته: به کمک آنتالپی استاندارد تشکیل یون‌ها در محلول‌های آبی، می‌توان $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ بسیاری از واکنش‌های میان یون‌ها را حساب کرد.

مثال: به کمک مقادیر زیر، آنتالپی مورد نظر را حساب کنید.



$$\Delta H_f^{\circ}(\text{OH}^-, \text{aq}) = -229.99 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

حل

از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

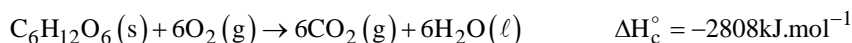
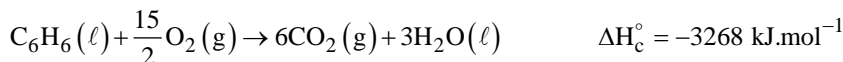
$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum_i \nu_i' \Delta H_f^{\circ}(\text{محصولات}) - \sum_i \nu_i \Delta H_f^{\circ}(\text{واکنش‌دهنده‌ها}) \quad (۸-۴)$$

که ν_i' ضرایب استوکیومتری محصولات و ν_i مربوط به واکنش‌دهنده است.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 1(-285.8) - \{0 + 1(-229.99)\} = -55.81 \text{ kJ}$$

۱- آنتالپی استاندارد احتراق یا سوختن (ΔH_c°)

آنتالپی استاندارد احتراق یا سوختن آنتالپی واکنشی است که در آن یک ترکیب آلی به CO_2 و H_2O و چنانچه N داشته باشد به N_2 و یا اگر عنصر دیگری داشته باشد، به اکسید آن عنصر تبدیل شود و علامت آن همواره منفی است. مثلاً:

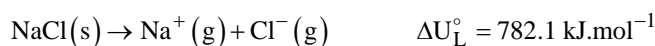


۱۲- آنتالپی و انرژی استاندارد شبکه بلوری (ΔU_L° , ΔH_L°) و چرخه بورن - هابر

به انرژی لازم برای آنکه در شرایط استاندارد، شبکه یونی یک جسم جامد را از هم پاشیده و آن را به یون‌های مثبت و منفی گازی به فاصله بی‌نهایت دور از هم تبدیل کنیم، انرژی شبکه گفته می‌شود. رابطه میان انرژی و آنتالپی استاندارد شبکه، به صورت زیر است:

$$\Delta H_L^{\circ} = \Delta U_L^{\circ} + RT\Delta n_g \quad (۹-۴)$$

توجه کنید که ΔH_L° و ΔU_L° هر دو مثبت است و به عنوان مثال برای بلور NaCl داریم:



برای NaCl(s) در 25°C می‌توان نوشت:

$$\Delta H_L^{\circ} = \Delta U_L^{\circ} + 2RT = 782.1 \text{ kJ.mol}^{-1} + 2 \times \frac{8.314 \times 298}{1000} = 787 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

بنابراین با تقریب خوبی می‌توان از $\Delta H_L^{\circ} = \Delta U_L^{\circ}$ استفاده کرد. در حالت دقیق، انرژی استاندارد شبکه عبارت است از آنتالپی استاندارد شبکه در 0K.

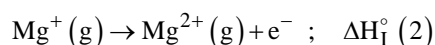
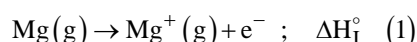
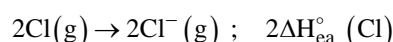
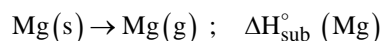
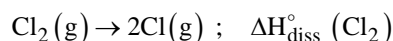
کاربرد آنتالپی شبکه

به کمک انرژی شبکه و با استفاده از چرخه بورن - هابر، می‌توان آنتالپی استاندارد تشکیل یک بلور و برعکس، با معلوم بودن آنتالپی استاندارد شبکه بلور و چرخه بورن - هابر، می‌توان انرژی شبکه بلور را حساب کرد.

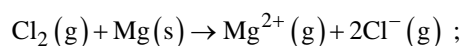
مثال: رابطه‌ای میان پارامترهای چرخه بورن - هابر، آنتالپی شبکه و آنتالپی تشکیل بلور $MgCl_2$ به دست آورید.

حل

روابط زیر مشخص است:

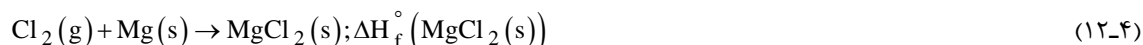
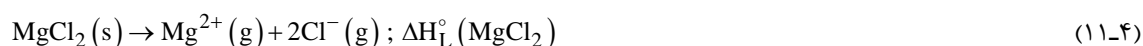


جمع می‌کنیم:

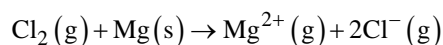


$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \Delta H_{diss}^{\circ}(Cl_2) + \Delta H_{sub}^{\circ}(Mg) + 2\Delta H_{ea}^{\circ}(Cl) + \Delta H_I^{\circ}(1) + \Delta H_I^{\circ}(2) \quad (10-4)$$

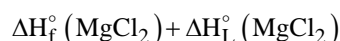
از طرفی:



از جمع معادلات (۱۱-۴) و (۱۲-۴) به دست می‌آوریم:



که همان معادله گرمایشیمیایی (۱۰-۴) است؛ از این رو مجموع آنتالپی‌های شبکه و تشکیل بلور برابر است با مجموع آنتالپی‌های رابطه (۱۰-۴).



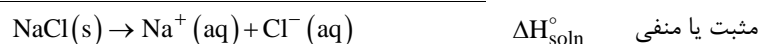
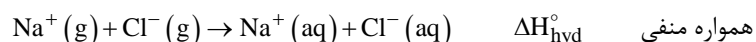
$$= \Delta H_{diss}^{\circ}(Cl_2) + \Delta H_{sub}^{\circ}(Mg) + 2\Delta H_{ea}^{\circ}(Cl) + \Delta H_I^{\circ}(1) + \Delta H_I^{\circ}(2)$$

به این ترتیب از روی ΔH_f° می‌توان ΔH_L° و برعکس به کمک ΔH_L° مقدار ΔH_f° بلور را حساب کرد.

نکته: در بلوری نظیر NaCl، باید از $\frac{1}{2}\Delta H_{diss}^{\circ}(Cl_2)$ و فقط یونش اول Na استفاده کرد.

کاربرد دیگر آنتالپی شبکه

به کمک آن و با معلوم بودن آنتالپی آب‌پوشی، می‌توان آنتالپی انحلال بلور را محاسبه کرد. مثلاً:



پس:

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} = \Delta H_{\text{L}}^{\circ} + \Delta H_{\text{hyd}}^{\circ} \quad (13-4)$$

اگر $|\Delta H_{\text{L}}^{\circ}| > |\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}|$ ، انحلال نمک، گرماگیر ($\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} > 0$) و اگر $|\Delta H_{\text{L}}^{\circ}| < |\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}|$ ، انحلال نمک، گرمازا است ($\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} < 0$).

روش‌های تعیین آنتالپی واکنش‌های شیمیایی

الف) روش‌های مستقیم: این روش‌ها به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند:

- ۱- در حجم ثابت (به کمک بمب گرماسنج)
 - ۲- در فشار ثابت (به کمک گرماسنج شعله‌ای آدیباتیک)
- در هر دو روش مقدار مشخصی از جسم مورد نظر را در گرماسنج قرار داده و پس از انجام احتراق، تغییر دمای مجموعه قرائت می‌شود. از روی $q = mc\Delta T$ ، با معلوم بودن تغییر دما (ΔT)، ظرفیت گرمایی ویژه کل (c) و جرم کل (m) می‌توان q را حساب کرد. در بمب گرماسنج، $q_v = \Delta U$ و در گرماسنج شعله‌ای آدیباتیک، $q_p = \Delta H$ است.

ب) روش‌های غیر مستقیم: در این روش‌ها از اطلاعات تجربی حاصل از روش الف) برای محاسبه ΔH استفاده می‌شود که

این کار به صورت‌های زیر امکان‌پذیر است:

- ۱- به‌کارگیری قانون هِس (جمع آنتالپی‌ها)
- ۲- از روی آنتالپی‌های تشکیل
- ۳- توسط انرژی‌های پیوند
- ۴- به کمک آنتالپی‌های احتراق (سوختن)

الف) روش‌های مستقیم

نکته: در روش بمب گرماسنجی، مستقیماً ΔH حاصل نمی‌شود، بلکه باید از روی $q_v = \Delta U$ و به کمک رابطه $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g$ مقدار ΔH را حساب کرد. شایان ذکر است که به دلیل آزاد شدن گرما، مقدار ΔU را باید منفی در نظر گرفت.

مثال: در یک بمب گرماسنج، گرمای سوختن $\text{CH}_4(\text{g})$ در 25°C ، برابر $885.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شده است. مقدار ΔH آن چقدر است؟

حل

$q_v = \Delta U = -885.4\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ است. نکته مهم در این مثال، منفی در نظر گرفتن گرماست. ΔH طبق واکنش گرمایشیایی $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ برابر است با:

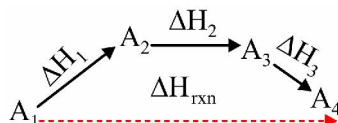
$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g = -885.4 + \frac{1}{1000} \times 8.314 \times 298(-2) = -890.4\text{ kJ}$$

توجه کنید که در 25°C ، آب به حالت مایع است نه بخار؛ در نتیجه $\Delta n_g = -2\text{mol}$.

ب) روش‌های غیر مستقیم

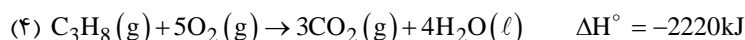
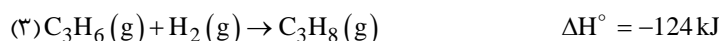
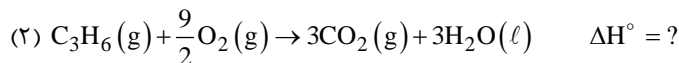
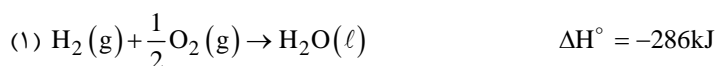
۱- به کارگیری قانون هس (جمع آنتالپی‌ها): هس به طور تجربی دریافت که انرژی گرمایی یک واکنش مستقل از راهی است که برای آن انتخاب می‌شود. امروزه به این خاصیت انرژی گرمایی که در حجم و فشار ثابت به ترتیب ΔU و ΔH سیستم را می‌رساند، تابع حالت بودن، گفته می‌شود. از این رو طبق شکل ۱-۴ می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$



شکل ۱-۴ طبق قانون هس $\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

مثال: به کمک قانون هس، ΔH° مرحله دوم را به دست آورید.



حل

کافی است روابط (۳) و (۴) را با قرینه (۱) جمع کنیم تا رابطه (۲) حاصل شود؛ از این رو:

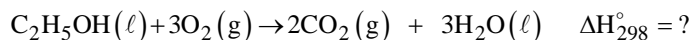
$$\Delta H^\circ = -124 - 2220 - (-286) = -2058\text{ kJ}$$

۲- از روی آنتالپی‌های تشکیل: در این گونه موارد از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum_i \nu_i' \Delta H_f^\circ (\text{محصولات}) - \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها}) \quad (۱۴-۴)$$

توجه داشته باشید که ν_i' و ν_i به ترتیب ضرایب استوکیومتری محصولات و واکنش‌دهنده‌ها هستند و ΔH_f° ها حتماً باید در مقیاس مولی باشند.

مثال: به کمک مفروضات ارائه شده، ΔH_{298}° معادله گرمایشیمیایی احتراق اتانول به صورت زیر چقدر است؟



$$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ.mol}^{-1}}: \quad -277.69 \quad 0 \quad -393.51 \quad -285.83$$

حل

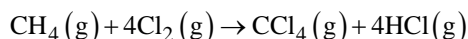
طبق رابطه (۱۴-۴) می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{298}^\circ = [2(-393.51) + 3(-285.83)] - [1(-277.69) + 3(0)] = -1366.82\text{ kJ}$$

۳- توسط انرژی‌های پیوند: انرژی پیوندهایی که در یک واکنش، شکسته (واکنش‌دهنده‌ها با علامت مثبت) و یا تشکیل (محصولات با علامت منفی) می‌شود را می‌توان تخمینی از تغییر انرژی مربوط به آن واکنش در نظر گرفت:

$$\Delta U_{\text{rxn}}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta U^\circ (\text{محصولات}) - \sum_i \nu_i' \Delta U^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها}) \quad (۱۵-۴)$$

مثال: ΔU° واکنش زیر را به کمک معلومات داده شده حساب کنید.



حل

$$U_{\text{C-H}}^\circ = 410 \text{kJ.mol}^{-1}, \quad U_{\text{Cl-Cl}}^\circ = 240 \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$U_{\text{C-Cl}}^\circ = 323 \text{kJ.mol}^{-1}, \quad U_{\text{H-Cl}}^\circ = 428 \text{kJ.mol}^{-1}$$

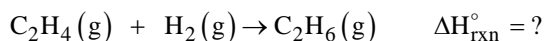
طبق رابطه (۴-۱۵) و از روی ساختار مولکول‌های مورد نظر می‌توان نوشت:

$$\Delta U_{\text{rxn}}^\circ = [4 \times (410) + 4 \times (240)] - [4 \times (323) + 4 \times (428)] = -404 \text{kJ}$$

۴- به کمک آنتالپی‌های احتراق (سوختن): در واکنش‌هایی که هم واکنش‌دهنده‌ها و هم محصولات قابل احتراق هستند، می‌توان تغییر آنتالپی واکنش را از روی رابطه زیر محاسبه کرد:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_c^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها}) - \sum_i \nu_i' \Delta H_c^\circ (\text{محصولات}) \quad (۱۶-۴)$$

مثال: به کمک اطلاعات داده شده:



$$\frac{\Delta H_c^\circ}{\text{kJ.mol}^{-1}}: \quad -1411 \quad -285.8 \quad -1560$$

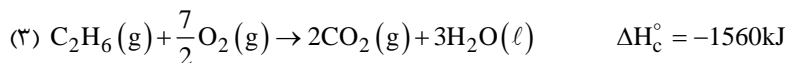
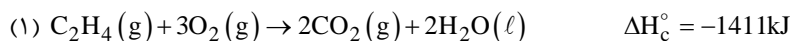
مقدار $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ چقدر است؟

حل

طبق رابطه (۴-۱۶) می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [1(-1411) + 1(-285.8)] - [1(-1560)] = -136.8 \text{kJ}$$

نکته: چرا به هنگام محاسبه $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ از روی ΔH_c° باید مثل هنگامی که $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ را از روی مقادیر ΔU° پیوندها حساب می‌کنیم، عمل کنیم؛ یعنی بنویسیم محصولات - واکنش‌دهنده‌ها و نه واکنش‌دهنده‌ها - محصولات؟ علت آن است که به عنوان نمونه در همان مثال قبلی، واکنش‌های مربوط به احتراق اتیلن و هیدروژن عبارت‌اند از:



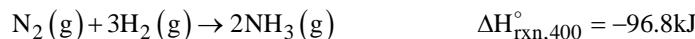
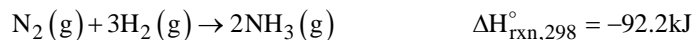
حاصل (۳) - (۲) + (۱)، معادله گرمایشیمیایی اصلی را می‌دهد؛ بنابراین:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_c^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

که همان رابطه (۴-۱۶) است.

رابطه آنتالپی واکنش‌ها با دما

آنتالپی هر واکنش تابع دمایی است که واکنش در آن انجام می‌شود. مثلاً:



در حالت کلی می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{\circ}}{\partial T} \right)_P = \Delta C_p^{\circ} \xrightarrow{\text{انتگرال‌گیری}} \Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} dT \quad (17-4)$$

که با (واکنش‌دهنده‌ها) $\sum_i \nu_i C_p^{\circ}$ - $\sum_i \nu_i C_p^{\circ}$ (محصولات) دو حالت زیر پیش می‌آید:

الف) محدوده دمایی کوچک (C_p° مستقل از دما): در این صورت طبق رابطه کیرشهف:

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta C_p^{\circ} (T_2 - T_1) \quad (18-4)$$

به کمک این رابطه با معلوم بودن $\Delta H_{T_1}^{\circ}, T_2, T_1, \Delta C_p^{\circ}$ ، کمیت $\Delta H_{T_2}^{\circ}$ به دست می‌آید. همچنین از روی رابطه (۱۸-۴) می‌توان به محاسبه دمایی پرداخت که در آن علامت ΔH تغییر می‌کند.

ب) محدوده دمایی بزرگ (C_p° وابسته به دما): در این حالت و با فرض $C_{p_i}^{\circ} = a_i + b_i T + c_i T^m$ (یا $m=0$ یا $m=2$ یا $m=-$) داریم:

$$\Delta C_p^{\circ} = \Delta a_i + \Delta b_i (T) + \Delta c_i (T^m)$$

از این‌رو:

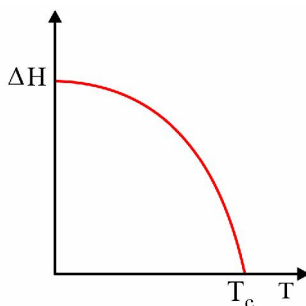
$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} [\Delta a_i + \Delta b_i (T) + \Delta c_i (T^m)] dT$$

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta a_i (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b_i}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c_i}{m+1} (T_2^{m+1} - T_1^{m+1}) \quad (19-4)$$

نکته: ΔH_{vap} (تبخیر) مایعات با افزایش دما کاهش یافته تا اینکه در دمای بحرانی، مقدار آن به صفر برسد. (شکل ۲-۴ را ملاحظه کنید).

در نتیجه ظرفیت گرمایی مولی بخار آب کمتر از آب به حالت مایع است؛ زیرا:

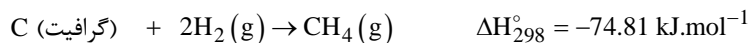
$$\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_p(\text{g}) - \bar{C}_p(\ell) = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{vap}}}{\partial T} \right) < 0 \rightarrow \bar{C}_p(\text{g}) < \bar{C}_p(\ell)$$



شکل ۲-۴ منحنی تغییرات آنتالپی تبخیر مایعات در مقابل دما.

نکته: نحوه محاسبه $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ در دمای T برحسب معلومات مسئله فرق می‌کند. به عنوان مثال در برخی جداول موسوم به JANAF، مقادیر $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$ در دماهای گوناگون درج شده است. چطور از روی این کمیت، مقدار $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ را حساب کنیم؟ کار را با مثالی توضیح می‌دهیم.

مثال: آنتالپی استاندارد تشکیل CH_4 را در 0K حساب کنید. معلومات زیر در اختیار است:



$$\frac{H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}}{\text{kJ.mol}^{-1}}: \quad 1.05 \quad 8.47 \quad 10.02$$

حل

در اینجا $T = 298\text{K}$ است.

$$\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = 10.02 - (1.05 + 2 \times 8.47) = -7.97 = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta H_0^{\circ}$$

$$-7.97 = -74.81 - \Delta H_0^{\circ} \rightarrow \Delta H_0^{\circ} = -66.84$$

برای ملاحظه مثال‌های بیشتر و کسب اطلاعات بیشتر در خصوص جداول JANAF، به خواننده علاقه‌مند این منبع پیشنهاد می‌شود:

ترمودینامیک مولکولی، جلد دوم، دونالد ا. مک کواری، جان. دی. سیمون، ترجمه: دکترسید علی اکبر سالاری، انتشارات اساتید برتر.

مجموعه تست‌های آزمون سراسری (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. اگر ظرفیت گرمایی گاز آمونیاک طبق رابطه زیر باشد، تغییرات آنتالپی گاز آمونیاک در تحولی که یک تن از این گاز تحت فشار ثابت از دمای 25°C به 250°C برسد، چقدر است؟

$$C_p = 29.75 + 2.5 \times 10^{-3} T \quad \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

(۲) 4×10^5 کیلو ژول

(۱) چهار میلیون کیلوکالری

(۴) 1.6×10^4 کیلو ژول

(۳) 10^5 کالری

۲. برای یک گاز واندروالس که از معادله حالت $(\bar{V} - b) \left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) = RT$ پیروی می‌کند، $C_p - C_v$ برابر است با:

(۱) R (۲) $R + \frac{2ap}{RT^2}$ (۳) $R - \frac{a}{RT}$ (۴) هیچ کدام

۳. با توجه به جدول زیر چنانچه گاز CO_2 در 300K از فشار 6atm به 1atm منبسط شود، نزول درجه حرارت چقدر است؟

(۴) 5 درجه

(۳) 4 درجه

(۲) 3 درجه

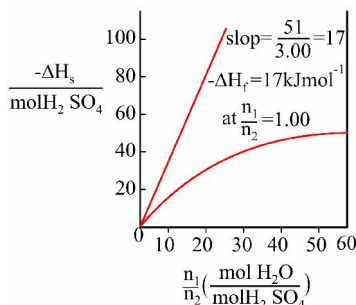
(۱) 2 درجه

Joule – Thomson Coefficient for Carbon Dioxide

$$\mu (\text{K.atm}^{-1})$$

Temperature (K)	Pressure (atm)						
	0	1	10	40	60	80	100
220	2.2855	2.3035					
250	1.6885	1.6954	1.7570				
275	1.3455	1.3455	1.3470				
300	1.1070	1.1045	1.0840	1.0175	1.9675		

۴. در شکل زیر مقدار ΔH_s (Differential Heat of Solution of H_2SO_4) در $\frac{n_1}{n_2} = 1$ برابر است با:



- (۱) $-18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (۲) $28.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (۳) $-11.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (۴) $-28.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

۵. برای گازی که از معادله واندروالس تبعیت می‌کند، کمیت $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ را حساب کنید.

- (۱) $V - b$
- (۲) $\frac{a}{V^2}$
- (۳) $p + \frac{a}{V^2}$
- (۴) RT

۶. اگر گرمای Q به یک مول گاز ایده‌آل CO_2 در حجم ثابت داده شود، دمای آن $10^\circ C$ بالا می‌رود. اگر همین مقدار گرما در حجم ثابت به دو مول گاز ایده‌آل H_2S داده شود، دمای آن چقدر زیاد می‌شود؟ (فرض کنید ارتعاشات مولکولی در جذب گرما هیچ نقشی نداشته باشد).

- (۱) $10^\circ C$
- (۲) $15^\circ C$
- (۳) $25^\circ C$
- (۴) $20^\circ C$

۷. می‌دانیم که آنتالپی خنثی شدن اسید قوی با قلیایی قوی $13.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ و گرمای سوختن هیدروژن در شرایط

استاندارد $-68.32 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ است. اگر گرمای تشکیل یون $H^+(aq)$ صفر فرض شود، آنتالپی تشکیل یون

$OH^-(aq)$ چقدر است؟

- (۱) 54.62kcal
- (۲) -54.62kcal
- (۳) 0
- (۴) هیچ کدام

۸. در آزمایش ژول - تامسون کدام یک از پارامترهای زیر ثابت است؟

- (۱) آنتالپی
- (۲) انرژی داخلی
- (۳) فشار
- (۴) حجم

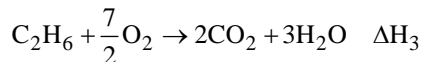
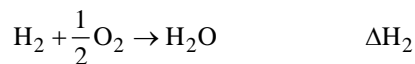
۹. کدام یک از عبارات زیر معرف فشار داخلی است؟

- (۱) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- (۲) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
- (۳) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$
- (۴) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H$

۱۰. کدام یک از روابط زیر برای انبساط گاز ایده‌آل درست نیست؟

- (۱) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$
- (۲) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$
- (۳) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$
- (۴) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

۱۱. با استفاده از گرمای احتراق فرایندهای زیر (تماماً در فاز گازی اند)



ΔH فرایند $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ برابر است با:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \quad (۲)$$

$$\Delta H = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \quad (۱)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (۴)$$

$$\Delta H = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (۳)$$

۱۲. برای تحول آدیاباتیکی گاز ایده‌آل:

(۲) تغییرات آنترپپی برابر صفر است.

(۱) تغییرات دما برابر صفر است.

(۳) تغییرات انرژی درونی همان گرمای مبادله‌شده با محیط است. (۴) تغییرات انرژی درونی برابر کار انجام‌شده است.

۱۳. یک مول گاز ایده‌آل از فشار 10bar در دمای ثابت 300K به طور برگشت به فشار 1bar منبسط می‌شود. ΔH آن

چند $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ است؟

(۴) صفر

(۳) -2.24

(۲) 2.24

(۱) -5.74

۱۴. یک مول گاز ایده‌آل از حالت اولیه V_1 و T_1 به دو طریق هم‌دمای برگشت پذیر و آدیاباتیکی برگشت پذیر به حجم

$2V_1$ منبسط می‌شود، کدام عبارت در مورد ΔU درست است؟

(۱) ΔU محاسبه‌شده از طریق هم‌دمای برگشت پذیر نصف ΔU محاسبه‌شده از طریق آدیاباتیکی برگشت پذیر است.

(۲) ΔU محاسبه‌شده از طریق هم‌دمای برگشت پذیر دو برابر ΔU محاسبه‌شده از طریق آدیاباتیکی برگشت پذیر است.

(۳) ΔU محاسبه‌شده از هر دو طریق با همدیگر متفاوت‌اند.

(۴) چون U تابع حالت است؛ پس ΔU محاسبه‌شده از هر دو طریق با هم مساوی هستند.

۱۵. برای گاز ایده‌آل کدام عبارت مخالف صفر است؟

$$\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial p \partial V} \right)_T \quad (۴) \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial T^2} \right)_p \quad (۱)$$

۱۶. رابطه $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$ برای کدام معادله زیر درست است؟

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad (۲)$$

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + B_p(T)p + C_p(T)p^2 + \dots \quad (۱)$$

$$p(\bar{V} - b) = RT \quad (۴)$$

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \bar{V} = RT \quad (۳)$$

۱۷. برای تبخیر یک مول آب در نقطه جوش نرمال، $\Delta \bar{H}_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ است. تغییر انرژی درونی آن حدوداً

چند kJ است؟

(۴) 43.8

(۳) 40.7

(۲) 37.6

(۱) 35.1

۱۸. آنتالپی تبخیر آب با افزایش دما کاهش می‌یابد، بنابراین ظرفیت گرمایی آب مایع
 (۱) از بخار آن بیشتر است. (۲) از بخار آن کمتر است.
 (۳) مقدار ثابتی است. (۴) و بخار آن مساوی است.

۱۹. دمای گازی در اثر انبساط بالا می‌رود. در این صورت ضریب ژول - تامسون (μ_{J-T}) چگونه است؟
 (۱) صفر (۲) برابر واحد (۳) مثبت (۴) منفی

۲۰. یک مول گاز ایده‌آل به طور برگشت‌پذیر و آدیاباتیکی از (273K, 10bar) به فشار نهایی یک بار می‌رسد. دمای نهایی گاز برحسب کلون چقدر است؟

- (۱) 108.7 (۲) 138.4 (۳) 150.2 (۴) 323.6

۲۱. برای فرایند هم‌دمای گاز ایده‌آل کدام عبارت صفر است؟

(۱) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ (۲) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ (۳) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ (۴) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

۲۲. ضریب ژول - تامسون (μ_{J-T}) گازی با معادله حالت $pV = RT(b+p)$ چه ارتباطی با صفر دارد؟
 (۱) بزرگ‌تر (۲) کوچک‌تر (۳) بزرگ‌تر و مساوی (۴) مساوی

۲۳. ضریب تراکم‌پذیری هم‌دمای گازهای ایده‌آل چقدر است؟

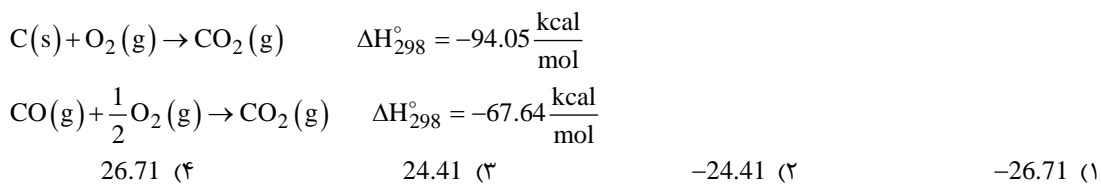
(۱) $\frac{1}{p}$ (۲) $\frac{R}{p}$ (۳) $\frac{R}{V}$ (۴) $\frac{p}{V}$

۲۴. مقدار کار مبادله‌شده برای تبدیل 100kg آلومینیم جامد به مایع تحت فشار ثابت 1atm چند lit.atm است؟

(چگالی‌های آلومینیم مایع و جامد برحسب $\frac{g}{cm^3}$ به ترتیب 2.38 و 2.70 است).

- (۱) 3.20 (۲) 4.98 (۳) 32.00 (۴) 49.80

۲۵. با توجه به داده‌های زیر، انرژی داخلی استاندارد تشکیل $CO(g)$ در دمای 298K چند $\frac{kcal}{mol}$ است؟



۲۶. تغییر انرژی داخلی گازی با معادله حالت $pV = aT^2$ ، طی فرایند ژول - تامسون از دمای T_1 به T_2 کدام است؟

(۱) صفر (۲) $a(T_2 - T_1)^2$ (۳) $a(T_2^2 - T_1^2)$ (۴) $a(T_1^2 - T_2^2)$

۲۷. کمیت $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ برای یک گاز واندروالس برابر کدام است؟

(۱) $-\frac{RT}{(\bar{V}-b)}$ (۲) $\frac{RT}{\bar{V}-b}$ (۳) $-\frac{a}{\bar{V}^2}$ (۴) $\frac{a}{\bar{V}^2}$

۲۸. هرگاه یک گاز ایده‌آل به طور آدیاباتیکی نسبت به فشار خارجی ثابت منبسط شود، کدام یک از خواص سیستم

زیاد می‌شود؟

- (۱) S (آنتروپی) (۲) E (انرژی درونی) (۳) T (دما) (۴) H (آنتالپی)

۲۹. با توجه به درجات آزادی مولکولی در گاز ایده‌آل D_2 ، ظرفیت حرارتی در فشار ثابت، C_p ، برابر کدام است؟ (R) ثابت عمومی گاز هاست)

- (۱) 3R (۲) 3.5R (۳) 4R (۴) 4.5R

۳۰. یک مول $H_2O(g)$ در دمای 373K و فشار یک اتمسفر به طور برگشت پذیر به $H_2O(l)$ در دمای 298K و فشار 1atm تبدیل می‌شود. برای این فرایند:

- (۱) $q = \Delta H$ (۲) $q = -w$ (۳) $q = 0$ (۴) $w = 0$

۳۱. دمای وارونگی دمایی است که در آن:

- (۱) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$ (۲) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$ (۳) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ (۴) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \geq 0$

۳۲. با توجه به اینکه $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ و $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ است، کمیت $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ برابر است با:

- (۱) $TV \frac{\alpha}{\beta}$ (۲) $TV \frac{\alpha^2}{\beta}$ (۳) $\frac{\beta}{\alpha}$ (۴) $\frac{\alpha}{\beta}$

۳۳. یک مول گاز Ar را به طور آدیاباتیکی و برگشت‌ناپذیر از فشار محیط تا فشار نهایی 12atm متراکم می‌کنیم. با دانستن اینکه دمای اولیه گاز $25^\circ C$ باشد، دمای نهایی آن چقدر است؟

- (۱) 298.15K (۲) 300.15K (۳) 393.2K (۴) 471.2K

۳۴. در یک تحول آدیاباتیکی برگشت‌پذیر گاز ایده‌آل از مرحله 1 تا 2 کدام رابطه زیر برابر با نسبت $\frac{T_2}{T_1}$ است. (R = ثابت گاز ایده‌آل)

- (۱) $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}}$ (۲) $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_v}{R}}$ (۳) $\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{R}{C_p}}$ (۴) $\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{C_p}{R}}$

۳۵. کار انجام‌شده توسط سیستم در کدام فرایند بیشتر است؟

- (۱) ایزوترم برگشت‌پذیر (۲) ایزوترم برگشت‌ناپذیر
(۳) آدیاباتیکی برگشت‌پذیر (۴) آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر

۳۶. در دما و فشار ثابت کدام گزینه برای تبدیل جیوه جامد به جیوه مایع درست است؟

$(dU = \delta q + \delta w)$

- (۱) $\Delta H < 0, \Delta U < 0, w < 0, q > 0$ (۲) $\Delta H > 0, \Delta U > 0, w > 0, q > 0$
(۳) $\Delta H > 0, \Delta U > 0, w > 0, q < 0$ (۴) $\Delta H > 0, \Delta U > 0, w < 0, q > 0$

۳۷. بر مبنای رابطه $p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ کدام گزینه درست است؟

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0 \quad (۴) \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (۱)$$

۳۸. کدام معادله ترمودینامیکی با $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ معادل است؟ (U، انرژی داخلی است و $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ و

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$p - \frac{\alpha}{\beta} T \quad (۴) \quad \beta \frac{T}{\alpha} - p \quad (۳) \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (۲) \quad p - T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (۱)$$

۳۹. ضمن انبساط همدمای برگشت پذیر گاز کامل کدام گزینه درست است؟ ($dU = \delta q + \delta w$)

$$\Delta H = 0, \Delta U = 0, w > 0, q < 0 \quad (۲) \quad \Delta H = 0, \Delta U = 0, q > 0, w < 0 \quad (۱)$$

$$\Delta H > 0, \Delta U < 0, w = 0, q > 0 \quad (۴) \quad \Delta H < 0, \Delta U < 0, w < 0, q < 0 \quad (۳)$$

۴۰. فرایند سوختن متان را در نظر بگیرید. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$. اگر این فرایند را در حجم ثابت و دمای 300K انجام دهیم و طی آن 2kcal گرما آزاد شود، قدر مطلق ΔH واکنش چند کیلوکالری

است؟ (گازها ایده آل فرض می شوند و $R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}}$)

$$3.2 \quad (۴) \quad 2.0 \quad (۳) \quad 1.2 \quad (۲) \quad 0.8 \quad (۱)$$

۴۱. برای واکنش $\text{S}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ کدام عبارت درست است؟

$$\Delta H = \Delta E - \frac{1}{2}RT \quad (۲) \quad \Delta H = \Delta E + RT \quad (۱)$$

$$\Delta H = \Delta E + \frac{3}{2}RT \quad (۴) \quad \Delta H = \Delta E - \frac{3}{2}RT \quad (۳)$$

۴۲. ضمن فرایند ژول - تامسون کدام گزینه درست است؟

$$S = \text{ثابت} \quad (۴) \quad T = \text{ثابت} \quad (۳) \quad p = \text{ثابت} \quad (۲) \quad H = \text{ثابت} \quad (۱)$$

۴۳. در فرایند آدیاباتیک، کار انجام شده توسط یک سیستم بسته:

(۱) به مسیر بستگی دارد.

(۲) مستقل از دمای اولیه است.

(۳) مستقل از فشار اولیه است.

(۴) مستقل از مسیر است.

۴۴. ضریب ژول - تامسون یک گاز در درجه حرارت های بالاتر از دمای وارونگی (Inversion Temperature) چگونه است؟

(۱) منفی است.

(۲) صفر است.

(۳) مثبت است.

(۴) بستگی به نوع گاز و فشار دارد.

۴۵. کدام کمیت در نقطه بحرانی، بی‌نهایت (نامحدود) است؟

- (۱) چگالی
 (۲) ضریب تراکم (κ_T)
 (۳) حجم (V)
 (۴) آنتالپی تبخیر (ΔH_{vap})

۴۶. آنتالپی مولی تبخیر یک مایع خالص با ازدیاد دما می‌یابد و در دمای بحرانی، برابر است با
 (۱) افزایش - مثبت بی‌نهایت (۲) کاهش - منفی بی‌نهایت (۳) افزایش - صفر (۴) کاهش - صفر

۴۷. برای اینکه گازی ضمن انبساط ژول - تامسون در گستره p, T سرد شود، باید ضریب ژول - تامسون آن در گستره p و T مورد نظر باشد.

- (۱) صفر
 (۲) منفی
 (۳) مثبت
 (۴) کوچک‌تر یا مساوی و صفر

۴۸. تغییرات کدام یک از توابع ترمودینامیکی زیر با حجم در دمای ثابت، برای یک گاز ایده‌آل برابر صفر است؟
 (۱) انرژی آزاد گیبس (۲) انرژی آزاد هلمهولتز (۳) آنتروپی (۴) انرژی داخلی

۴۹. گرمای نهان تبخیر برم مایع در 298K برابر $30.907 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ است. آنتالپی استاندارد تشکیل $\text{Br}_2(\text{g})$ چقدر است؟
 (۱) صفر (۲) 15.453 (۳) 30.907 (۴) 61.814

۵۰. اگر برای یک واکنش شیمیایی، Q_p گرمای واکنش در دما و فشار ثابت و ΔH تغییر آنتالپی واکنش باشد، تحت کدام یک از شرایط زیر $\Delta H = Q_p$ است؟

- (۱) اجزای واکنش همه گاز ایده‌آل باشند.
 (۲) کار انبساطی یا مکانیکی تنها نوع کار باشد.
 (۳) واکنش تعادلی باشد.
 (۴) واکنش در یک ظرف دربسته انجام گیرد.

۵۱. گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی در دما و حجم ثابت به شرط آنکه هیچ‌گونه کاری به‌جز کار انبساطی امکان انجام نداشته باشد، برابر است با:

- (۱) تغییرات آنتالپی ΔH
 (۲) حاصل ضرب تغییرات آنتروپی در دما ($T\Delta S$)
 (۳) تغییرات انرژی داخلی
 (۴) هیچ‌کدام از جواب‌ها

۵۲. در یک فرایند هم‌دمای یک گاز ایده‌آل حجم گاز دو برابر می‌شود. کار انجام‌یافته چقدر است؟

- (۱) $nRT \ln 2$ (۲) $2nRT$ (۳) $p(V_2 - V_1)$ (۴) $-p(V_2 - V_1)$

۵۳. یک سیستم در طی یک فرایند برگشت‌پذیر گرما را از محیط خود جذب کرده و کار را بر روی محیط انجام می‌دهد.

- (۱) کمترین - کمترین
 (۲) کمترین - بیشترین
 (۳) بیشترین - کمترین
 (۴) بیشترین - بیشترین

۵۴. برای یک فرایند ترمودینامیکی

- (۱) مقدار کار، مستقل از مسیر ولی مقدار گرما وابسته به مسیر است.
- (۲) مقدار کار، وابسته به مسیر است.
- (۳) مقدار کار و مقدار گرما در یک چرخه برابر صفر است.
- (۴) کار و گرما دو تابع ترمودینامیکی وابسته به مسیر است.

۵۵. اگر فقط حالت‌های اولیه و نهایی یک سیستم ترمودینامیکی مشخص باشد و در آن فقط امکان انجام کار

انبساطی باشد، تغییرات کدامیک از کمیت‌های زیر را می‌توان تعیین کرد؟

- (۱) انرژی درونی
- (۲) گرمای مبادله‌شده در فشار ثابت
- (۳) کار مکانیکی انجام‌شده بر روی سیستم در شرایط آدیباتیک
- (۴) هر سه کمیت

۵۶. $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ برابر است با:

- (۱) $\frac{\alpha TV}{C_p}$ (ضریب انبساط)
- (۲) $\frac{\beta TV}{C_p}$ (ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما)
- (۳) $\frac{\alpha TV}{C_v}$
- (۴) $\frac{\beta TV}{C_v}$

۵۷. کار انجام‌شده در یک فرایند برگشت‌پذیر هم‌دمای گاز کامل در مقایسه با کار انجام‌شده در یک فرایند

برگشت‌پذیر آدیباتیک گاز کامل چگونه است؟

- (۱) کمتر است.
- (۲) مساوی است.
- (۳) بیشتر است.
- (۴) قابل مقایسه نیست.

۱. گزینه ۲ درست است.

از رابطه $H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} n \bar{C}_p dT$ به دست می‌آوریم:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = n \int_{T_1}^{T_2} (29.75 + 2.5 \times 10^{-3} T) dT = n \left[29.75(T_2 - T_1) + 2.5 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right]$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p + g_T \frac{\alpha}{\beta} = 4 \times 10^8 \text{ J} = 4 \times 10^5 \text{ kJ}$$

۲. گزینه ۲ درست است.

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I})$$

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{\bar{V} - b} \rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{\bar{V} - b} = p + \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (\text{II})$$

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{\bar{V}} + \dots \quad (\text{با صرف نظر کردن از جملات بالاتر})$$

به جای \bar{V} تقریباً قرار می‌دهیم $\frac{RT}{p}$ تا حاصل شود:

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{p}{RT} \rightarrow \bar{V} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \quad (\text{III})$$

اینک (II) و (III) را در (I) قرار می‌دهیم:

$$C_p - C_v = \left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right) = R + \frac{ap}{RT^2} + \frac{aR}{p\bar{V}^2} + \underbrace{\frac{a^2}{RT^2\bar{V}^2}}_{\text{صرف نظر}}$$

مجدداً به جای $p\bar{V}$ قرار می‌دهیم RT تا حاصل شود.

$$C_p - C_v = R + \frac{ap}{RT^2} + \frac{aR}{RT \left(\frac{RT}{p} \right)} = R + \frac{ap}{RT^2} + \frac{ap}{RT^2} = R + \frac{2ap}{RT^2}$$

۳. گزینه ۴ درست است.

چون نزول درجه حرارت در محدوده فشار 1atm تا 6atm مورد نظر است؛ بنابراین از میانگین دو عدد 1.084 و 1.1045 به عنوان μ_{J-T} استفاده می‌کنیم:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{1.1045 + 1.084}{2} = 1.0925 = \frac{\Delta T}{1-6} \rightarrow \Delta T = -5$$

پس دما 5 درجه کاهش می‌یابد.

۴. گزینه ۱ درست است.

روی محور افقی جای نقطه $\frac{n_1}{n_2} = 1.00$ را یافته و از آنجا عمودی بر منحنی ترسیم می‌کنیم. محل برخورد این عمود و منحنی را پیدا می‌کنیم و سپس از آنجا عمودی بر محور قائم رسم کرده تا محور قائم را در نقطه‌ای قطع کند. عدد حاصل با تغییر علامت، مقدار ΔH_s را می‌دهد که تقریباً (از روی شیب داده‌شده) برابر $-18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ خواهد شد.

۵. گزینه ۲ درست است.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b} = p + \frac{a}{V^2} \rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{a}{V^2} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

نکته: کمیت $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ از جنس فشار است و به آن فشار درونی گاز نیز گفته می‌شود.

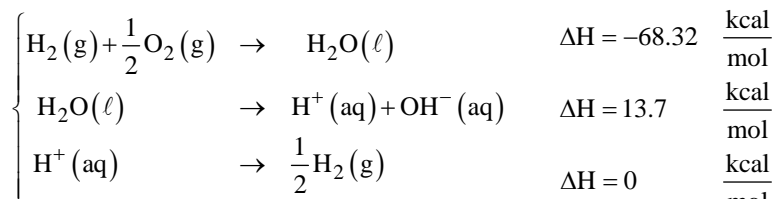
۶. گزینه ۳ درست است.

$$\bar{C}_v(\text{CO}_2) = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R = \frac{5}{2}R, \quad \bar{C}_v(\text{H}_2\text{S}) = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R$$

$$\begin{cases} \text{CO}_2 \rightarrow Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n \bar{C}_v dT = 1 \times \frac{5}{2} \times R \times 10 \\ \text{H}_2\text{S} \rightarrow Q_v = \Delta U = 2 \times 3R \times \Delta T \\ Q_v(\text{CO}_2) = Q_v(\text{H}_2\text{S}) \rightarrow \frac{50}{2}R = 6R\Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{25}{6} \text{ }^\circ\text{C} \end{cases}$$

۷. گزینه ۲ درست است.

معادلات گرمایشیایی مربوط را می‌نویسیم:



۸. گزینه ۱ درست است.

مطابق با آزمایش ژول - تامسون ، همواره آنتالپی ثابت می ماند.

۹. گزینه ۲ درست است.

ضریب ژول همدم $h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ نشان دهنده فشار داخلی بوده و برای گاز واندروالس برابر $\frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{an^2}{V^2}$ است.

۱۰. گزینه ۲ درست است.

در یک گاز ایده آل H و U فقط تابع دماست؛ پس:

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

۱۱. گزینه ۲ درست است.

زیرا معادله گرمایشیمیایی مورد نظر از حاصل واکنش ۳- واکنش ۲+ واکنش ۱ به دست می آید.

۱۲. گزینه ۴ درست است.

طبق قانون اول ترمودینامیک در فرایند آدیباتیک ($\delta q = 0$):

$$dU = \delta q + \delta w \rightarrow dU = \delta w_{ad}$$

۱۳. گزینه ۴ درست است.

در گازهای ایده آل H و U فقط به دما بستگی دارد و چون دما ثابت مانده است؛ پس: $\Delta H = 0$.

۱۴. گزینه ۳ درست است.

در انبساط همدمای برگشت پذیر گاز ایده آل، $\Delta U = 0$ است، درحالی که در انبساط آدیباتیک برگشت پذیر گاز ایده آل داریم:

$$\Delta U = w_{ad} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

و چون در اینجا $V_f = 2V_i$ ، در نتیجه $\Delta U = -2RT \ln 2 \neq 0$ ؛ بنابراین دو مقدار اخیر با وجود اینکه U تابع حالت است با هم متفاوت اند. نکته آن است که حالات ابتدایی و نهایی دو فرایند اخیر مشابه نیستند.

۱۵. گزینه ۱ درست است.

ظرفیت گرمایی گاز ایده آل فقط تابع دماست و با تغییر p و V در دمای ثابت تغییر نمی کند.

۱۶. گزینه ۴ درست است.

طبق رابطه:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p \quad (I)$$

داریم:

$$p(\bar{V} - b) = RT \rightarrow p = \frac{RT}{\bar{V} - b} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - b} \rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{RT}{\bar{V} - b} = p \quad (II)$$

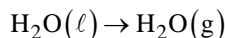
$$\bar{V} = b + \frac{RT}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad (III)$$

با قرار دادن (II) و (III) در (I) به دست می‌آوریم:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = p \times \frac{R}{p} = R$$

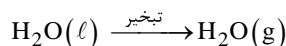
۱۷. گزینه ۲ درست است.

با فرض ایده‌آل بودن بخار:



$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n_g = 40.7 - 8.314 \times 10^{-3} (100 + 273.15) \times 1 = 37.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

۱۸. گزینه ۱ درست است.



$$\Delta C_p = C_p(g) - C_p(\ell) = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{vap}}}{\partial T} \right)_p < 0 \rightarrow C_p(g) < C_p(\ell)$$

۱۹. گزینه ۴ درست است.

زیرا طبق تعریف ژول - تامسون:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \xrightarrow[\text{گرمایش} (T_f > T_i)]{\text{انبساط} (p_f < p_i)} \mu_{J-T} < 0$$

۲۰. گزینه ۱ درست است.

با فرض تک‌اتمی بودن، می‌توان نوشت:

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{\bar{C}_v + R}{\bar{C}_v} = \frac{\frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

$$T_i^\gamma p_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma p_f^{1-\gamma} \rightarrow (273)^{\frac{5}{3}} (10)^{1-\frac{5}{3}} = (T_f)^{\frac{5}{3}} (1)^{1-\frac{5}{3}} \rightarrow T_f = 108.7K$$

۲۱. گزینه ۱ درست است.

طبق آزمایش ژول، آنتالپی و انرژی درونی گاز ایده‌آل فقط تابع دماست؛ پس در دمای ثابت تغییر نمی‌کند.

۲۲. گزینه ۴ درست است.

مطابق با تعریف ضریب ژول - تامسون:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} = \frac{T \frac{R}{p} (b+p) - V}{C_p} = \frac{V - V}{C_p} = 0$$

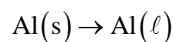
۲۳. گزینه ۱ درست است.

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right]_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{-nRT}{p^2} \right) = \frac{nRT}{pVp} = \frac{1}{p}$$

نکته: ضریب انبساط گرمایی هم فشار (α) گاز ایده‌آل برابر است با:

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

۲۴. گزینه ۲ درست است.



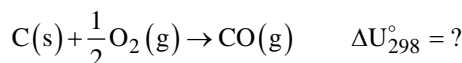
$$\omega = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{ex}} \left(\frac{m}{\rho_2} - \frac{m}{\rho_1} \right) = -p_{\text{ex}} m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right)$$

$$\omega = -1 \text{atm} \times 100 \times 10^3 \text{g} \times \left(\frac{1}{2.38 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} - \frac{1}{2.70 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) \times \frac{1 \text{lit}}{10^3 \text{cm}^3} = -4.98 \text{lit.atm}$$

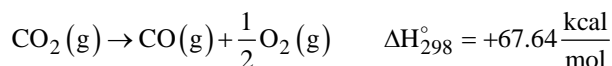
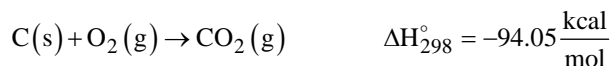
پس گزینه ۲ از نظر مقدار (قدر مطلق) درست خواهد بود.

۲۵. گزینه ۱ درست است.

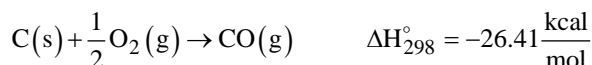
منظور از انرژی داخلی استاندارد تشکیل $\text{CO}(g)$ ، تغییر انرژی واکنش تشکیل یک مول $\text{CO}(g)$ از عناصر سازنده‌اش در حالت استاندارد ($\text{C}(s), \text{O}_2(g)$) است؛ یعنی:



بنابراین می‌توان نوشت:



جمع می‌کنیم:



$$\Delta U_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - RT \Delta n_g = -26.41 - 1.987 \times 10^{-3} \times 298 \times \frac{1}{2} = -26.71 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

۲۶. گزینه ۴ درست است.

گاز ایده‌آل نیست ($pV \neq nRT$) و چون همواره در فرایند ژول - تامسون H ثابت می‌ماند؛ پس $\Delta H = 0$ و:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \rightarrow \Delta U = -\Delta(pV) = -\Delta(aT^2) = -a \Delta T^2 = a(T_1^2 - T_2^2)$$

۲۷. گزینه ۴ درست است.

تکراری است (ر.ک تست ۵ از همین مجموعه).

۲۸. گزینه ۱ درست است.

چون گاز به صورت آدیباتیک (بدون گرفتن گرما از محیط) منبسط می‌شود؛ سرد می‌شود ($\Delta T < 0$) و از این رو طبق رابطه $\Delta U = C_v \Delta T < 0$ ، انرژی داخلی آن کم می‌شود. اینک با توجه به رابطه $\Delta H = \Delta U + nR \Delta T < 0$ ، H نیز کم می‌شود؛ بنابراین فقط S زیاد خواهد شد.

۲۹. گزینه ۴ درست است.

مولکول‌های دو اتمی همگی خطی‌اند. در اینجا $N = 2$ ، بنابراین:

$$\bar{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + R = \frac{7}{2}R \quad , \quad \bar{C}_p = \bar{C}_v + R = \frac{9}{2}R = 4.5R$$

۳۰. گزینه ۱ درست است.

در فرایند فشار ثابت داریم: $q_p = \Delta H$.

۳۱. گزینه ۳ درست است.

۳۲. گزینه ۴ درست است.

طبق قاعده زنجیره‌ای اوپلر:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha v}{\beta v} = \frac{\alpha}{\beta}$$

۳۳. گزینه ۴ درست است.

طبق قانون اول ترمودینامیک:

$$dU = \delta q + \delta w \rightarrow C_v (T_f - T_i) = -p_{ex} (V_f - V_i)$$

p_{ex} باید فشار خارجی که انبساط تحت آن صورت گرفته (فشار اولیه محیط) باشد. گاز Ar را ایده‌آل گرفته و می‌نویسیم:

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad , \quad \frac{3}{2}R (T_f - T_i) = -p_i \left(\frac{RT_f}{p_f} - \frac{RT_i}{p_i} \right)$$

$$\frac{3}{2}(T_f - 298) = -1 \left(\frac{T_f}{12} - \frac{298}{1} \right) \rightarrow T_f = 471.2K$$

۳۴. گزینه ۱ درست است.

در متن درس ملاحظه کردیم که برای یک انبساط آدیباتیک برگشت پذیر داریم:

$$\begin{cases} T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \\ \gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = 1 + \frac{R}{\bar{C}_v} \end{cases} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}}$$

۳۵. گزینه ۱ درست است.

همواره کار برگشت پذیر (کار ماکزیمم) از کار برگشت‌ناپذیر بیشتر است و کار فرایند ایزوترم از آدیباتیک بیشتر است. بنابراین کار ایزوترم برگشت‌پذیر بیشترین کار است. (ر.ک شکل‌های ۵-۳ و ۱۵-۳).

۳۶. گزینه ۴ درست است.

چون ذوب گرماگیر است؛ $q > 0$ و چون فشار ثابت است؛ $q_p = \Delta H > 0$. از طرفی چگالی جیوه جامد از جیوه مایع بیشتر است؛ پس ضمن ذوب آن، چگالی کم شده و از این رو حجم زیاد می‌شود. به این ترتیب طبق رابطه $w = -p_{ex} \Delta V$ داریم: $w < 0$.

۳۷. گزینه ۱ درست است.

با مشتق‌گیری از طرفین رابطه داده‌شده نسبت به T در V ثابت، به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} \rightarrow$$

$$T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$$

۳۸. گزینه ۲ درست است.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \frac{\alpha}{\beta} - p$$

۳۹. گزینه ۱ درست است.

در حین انبساط، سیستم کار انجام می‌دهد؛ پس $w < 0$ و چون فرایند هم‌دما و گاز کامل است؛ بنابراین $\Delta U = 0$ و طبق قانون اول، $\Delta U = q + w = 0$ یا $q = -w > 0$. از طرفی آنتالپی گاز کامل فقط تابع دماست و چون T ثابت است؛ پس: $\Delta H = 0$.

۴۰. گزینه ۴ درست است.

چون گازها ایده‌آل و حجم سیستم ثابت است، پس:

$$\Delta U = q + w = -2 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_g = -2 \text{ kcal} + 2 \times 10^{-3} \times 300(-2) = -3.2 \text{ kcal}$$

۴۱. گزینه ۲ درست است.

$$\Delta H = \Delta E + RT \Delta n_g = \Delta E + RT \left(1 - \frac{3}{2}\right) = \Delta E - \frac{1}{2} RT$$

۴۲. گزینه ۱ درست است.

طبق آزمایش ژول - تامسون، همواره آنتالپی (H) ثابت می‌ماند.

۴۳. گزینه ۴ درست است.

طبق $\Delta U = q + w = w_{ad}$ ، کار آدیباتیک همان تغییر انرژی درونی را نشان می‌دهد.

۴۴. گزینه ۱ درست است.

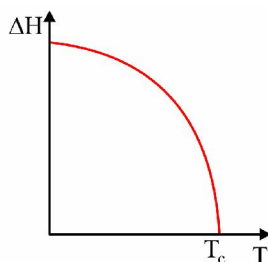
زیرا در دمای بالاتر از دمای وارونگی، انبساط گاز موجب گرم شدن آن می‌شود.

۴۵. گزینه ۲ درست است.

از آنجاکه $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ و در نقطه بحرانی شیب منحنی $p-V$ ؛ یعنی $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ صفر است، پس:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{1}{0}\right) = -\infty$$

۴۶. گزینه ۴ درست است.



نمودار تغییرات آنتالپی تبخیر مایعات خالص با دما سیر نزولی دارد؛ زیرا

$$\left[\frac{\partial \Delta H_{\text{vap}}}{\partial T} = C_p(g) - C_p(l) < 0 \right] \text{ بیشتر است } C_p(g) \text{ از } C_p(l)$$

ضمناً در دمای بحرانی T_c ، چون جاذبه بین مولکولی از بین می‌رود؛ بنابراین: $\Delta H_{\text{vap}} = 0$.

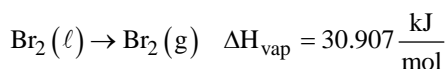
۴۷. گزینه ۳ درست است.

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \xrightarrow[\text{(انبساط)}]{\text{(سرمايش)}} \frac{\partial T < 0}{\partial p < 0} \rightarrow \mu_{J-T} > 0$$

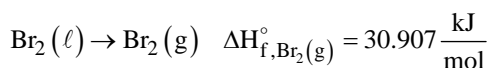
۴۸. گزینه ۴ درست است.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ طبق آزمایش ژول}$$

۴۹. گزینه ۳ درست است.



بنابراین:



۵۰. گزینه ۲ درست است.

طبق قانون اول، اگر کار فقط از نوع انبساطی یا مکانیکی باشد؛ داریم:

$$\Delta U = Q + \omega = Q - p\Delta V \rightarrow \Delta U = Q_v$$

اینک Q_p را حساب می‌کنیم:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

۵۱. گزینه ۳ درست است.

طبق قانون اول:

$$\Delta U = q + \omega = q - p \int_0^{\Delta V} V = q$$

۵۲. هیچ کدام از گزینه‌ها درست نیست.

هیچ کدام (پاسخنامه ارائه شده توسط سازمان سنجش، گزینه ۱ را به غلط انتخاب کرده بود) گزینه ۱ در صورتی می‌تواند پاسخ باشد که فرایند برگشت پذیر بوده و آن هم باید توأم با یک علامت منفی باشد؛ یعنی:

$$\omega_{\text{rev}} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -nRT \ln \left(\frac{2V_i}{V_i} \right) = -nRT \ln 2$$

به عبارت دیگر، $nRT \ln 2$ کار دریافت شده توسط محیط روی سیستم است نه کار انجام شده توسط سیستم، در ضمن چنانچه فشار خارجی (p_{ex}) ثابت باشد؛ در این صورت:

$$\omega = -p_{\text{ex}} (V_f - V_i)$$

۵۳. گزینه ۴ درست است.

همواره کار برگشت پذیر، حداکثر مقدار کاری است که سیستم می تواند انجام دهد (کار ماکزیمم)؛ یعنی $\omega_{\max} = \omega_{\text{rev}}$. چون فرایند آدیباتیک نیست؛ باید سیستم حداکثر مقدار گرما را از محیط دریافت کند تا بتواند حداکثر کار را روی محیط انجام دهد (قانون اول ترمودینامیک، $\Delta U = q + \omega$)

۵۴. گزینه ۴ درست است.

کار و گرما دو تابع ترمودینامیکی وابسته به مسیر است؛ از این رو مقدار آن ها در یک چرخه صفر نخواهد بود.

۵۵. گزینه ۴ درست است.

طبق روابط $q_p = \Delta H$ و $w_{\text{ad}} = \Delta U$ و توجه به اینکه H و U تابع حالت اند و مستقل از مسیر انجام واکنش است؛ گزینه ۴ بهترین پاسخ است. توجه شود که در گزینه ۱ بهتر بود به جای انرژی درونی، تغییرات انرژی درونی می آمد.

۵۶. گزینه ۱ درست است.

روابط زیر مشخص اند:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{\alpha V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{\alpha VT}{C_p}$$

$$\text{زیرا } \begin{cases} dH = TdS + Vdp \\ \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{cases} \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p$$

۵۷. گزینه ۳ درست است.

در انبساط آدیباتیک، گاز به هزینه تغییر انرژی درونی خود کار انجام می دهد، درحالی که در انبساط هم دما، گاز از محیط انرژی دریافت کرده و به خرج آن کار انجام می دهد.

حاتم طایی شدن آسان بود

(خرج که از کیسه مهمان بود)

مجموعه تست‌های آزمون آزاد (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. تحول برگشت‌پذیر تحولی است که:

- (۱) نیروی محرک و نیروی مقاوم اختلاف زیادی دارند.
 (۲) اختلاف دمای محیط و سیستم زیاد است.
 (۳) نیروی مقاوم و نیروی محرک اختلاف زیادی ندارند.
 (۴) گرمای مبادله‌شده بین سیستم و محیط کُند نیست.

۲. کدام یک از روابط زیر ضریب ژول – تامسون را نشان می‌دهد؟

$$(1) \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \quad (2) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_H \quad (3) \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (4) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

۳. در آزمایش ژول در مورد گازهای کامل $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ برابر است با:

$$(1) R \quad (2) \frac{R}{T} \quad (3) \text{صفر} \quad (4) \frac{T}{R}$$

۴. در انبساط یک گاز در دو حالت ایزوترم و آدیاباتیکی:

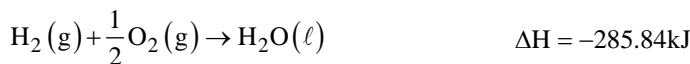
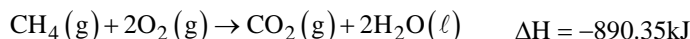
- (۱) افت فشار برای مقدار معینی از انبساط برای تحول آدیاباتیکی کمتر از تحول ایزوترم است.
 (۲) در تحول ایزوترم، کار از محیط خارج جذب می‌شود و دما ثابت می‌ماند.
 (۳) در تحول آدیاباتیکی کار به محیط خارج داده می‌شود تا دما ثابت بماند.
 (۴) افت فشار برای مقدار معینی از انبساط برای تحول آدیاباتیکی بیشتر از تحول ایزوترم است.

۵. گرمای حاصل از واکنش $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$ در 298 K در داخل یک بمب گرماسنج برابر 563500J

است. ΔH این واکنش برابر است با: $(R = 8.3\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

$$(1) -565973\text{J} \quad (2) +565973\text{J} \quad (3) +561026\text{J} \quad (4) -561026\text{J}$$

۶. در صورتی که واکنش‌های زیر را داشته باشیم:



تغییر آنتالپی واکنش $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ برابر است با:

-238.359kJ (۱) 756.039kJ (۲) 1542.341kJ (۳) -74.84kJ (۴)

۷. در یک واکنش شیمیایی در یک مخلوط گازی ایده‌آل در 500°C تعداد مول‌های گاز به اندازه 0.347mol کاهش می‌یابد. اگر تغییر انرژی درونی مخلوط گازی طی این واکنش برابر -23.8kJ باشد، مقدار آنتالپی مخلوط برابر است

با: $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

+21571kJ (۱) -21571kJ (۲) +26.028kJ (۳) -26.028kJ (۴)

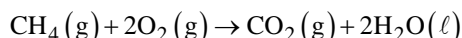
۸. ۱ مول گاز کامل یک‌اتمی طی انبساط آدیاباتی برگشت‌پذیر 124.71 ژول کار انجام می‌دهد. تغییر دمای گاز در این انبساط برحسب مقیاس سلسیوس کدام است؟ (ظرفیت گرمایی گاز داده‌شده با استفاده از اصل تقسیم یکسان انرژی و در نظر گرفتن درجات آزادی حرکتی مولکول قابل تخمین است و $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

5.0 (۱) 10.0 (۲) 15.0 (۳) 20.0 (۴)

۹. فشار روی 1.00 لیتر از یک مایع تراکم‌ناپذیر (تقریباً با حجم ثابت) بدون مبادله گرما از 1.00 بار به 101.000 بار افزایش می‌یابد. تغییر آنتالپی مایع داده‌شده در این تراکم برحسب ژول کدام است؟

10000.00 (۱) 15000.00 (۲) 20000.00 (۳) 25000.00 (۴)

۱۰. اختلاف $(\Delta H^\circ - \Delta U^\circ)$ برای واکنش استاندارد:



در دمای 300K برحسب ژول کدام است؟

-5852.32 (۱) +2543.00 (۲) +4742.15 (۳) -4988.40 (۴)

۱۱. موقعی که 3 مول اکسیژن در فشار ثابت 3.25atm حرارت داده شود، درجه حرارت آن از 260K به 285K افزایش می‌یابد. ظرفیت گرمایی مولی اکسیژن در فشار ثابت مذکور برابر $29.4 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ است. مقدار ΔE را حساب کنید.

$\Delta E = 1.58\text{kJ}$ (۱) $\Delta E = 15.8\text{kJ}$ (۲) $\Delta E = -1.58\text{kJ}$ (۳) $\Delta E = -13.5\text{kJ}$ (۴)

۱۲. به 5 مول گاز ایده‌آل امکان داده می‌شود که به صورت برگشت‌پذیر از فشار آغازی 12atm به فشار 0.1atm و در دمای ثابت 25°C منبسط شود. توجه داشته باشید که در طی انبساط برگشت‌پذیر، فشار خارجی به مقدار بی‌نهایت کوچکی از فشار گاز کمتر باشد. در این انبساط چه مقدار گرما توسط گاز جذب شده است؟

-59278J (۱) +59278J (۲) -59.278J (۳) +592.78J (۴)

۱۳. ضریب ژول، μ_J ، به صورت $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$ تعریف می‌شود. نشان دهید که $\mu_J C_V$ برابر:

$p - \frac{\alpha T}{\kappa_T}$ (۴) $\kappa_T - \frac{\alpha p}{T}$ (۳) $\alpha - pT$ (۲) $p - \frac{\kappa_T T}{\alpha}$ (۱)

۲۱. کدام گزینه قانون اول ترمودینامیک را کامل تر بیان می کند؟

- (۱) مجموع انرژی و جرم در یک سیستم منزوی (Isolated) ثابت است.
 (۲) مجموع انواع کارها و گرما در یک سیستم بسته ثابت است.
 (۳) در یک سیستم بسته، ΔH با گرمای مبادله شده در فشار ثابت برابر است.
 (۴) تغییرات انرژی در یک سیستم باز برابر با مجموع جبری کار و گرماست.

۲۲. کدام گزینه در مورد یک سیستم بسته یک جسمی که فقط کار تغییر حجم و گرما را با دنیای اطراف خود مبادله می کند، نادرست است؟ (q, w به ترتیب گرما و کار تغییر حجم مبادله شده را می رسانی).

- (۱) $dU = \delta q - pdV$
 (۲) $dH = \delta q + Vdp$
 (۳) $\Delta U = w - q$
 (۴) $\Delta H_v = q_v + V\Delta p$

۲۳. فشار روی 1 لیتر مایع را به طور آدیاباتیکی برگشت پذیر به میزان 100bar افزایش می دهیم. تغییر آنتالپی برای آن بر حسب ژول کدام است؟ (حجم را به طور تقریب ثابت بگیرید).

- (۱) +100 (۲) +10000 (۳) +100000 (۴) -10000

۲۴. در واکنش استاندارد $N_2H_4(l) \rightarrow N_2(g) + 2H_2(g)$ تفاوت میان « $\Delta H^\circ, \Delta U^\circ$ » بر حسب RT کدام است؟

- $\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = \dots$
 (۱) RT (۲) 2RT (۳) 6RT (۴) 3RT

۲۵. در حالت کلی، کدام تساوی در ارتباط با یک تغییر فشار ثابت در یک سیستم بسته، نادرست است؟ (U انرژی درونی و q گرما را می رسانی).

- (۱) $\Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V$ (۲) $w_p = \Delta U_p - q_p$ (۳) $q_p = \Delta U_p + p\Delta V$ (۴) $\Delta U_p = q_p$

۲۶. اگر بستگی ΔH° یک واکنش با دما در مقیاس کلوین به صورت $\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + 0.300T - 0.000500T^2$ فرض شود، آن گاه دمایی که ΔH_T° در آن ماکزیمم یا مینیمم است، بر حسب کلوین کدام است؟ (ΔH_0° یک مقدار ثابت است و T دما را در مقیاس کلوین می رسانی).

- (۱) 298K (۲) 250K (۳) 300K (۴) 500K

۲۷. افزایش آنتالپی، ΔH ، برای موقعی که فشار روی 1 مول مایع با حجم $0.0500L \cdot mol^{-1}$ در دمای 300K از 1 atm به 101 atm افزایش می یابد، بر حسب $J \cdot mol^{-1}$ کدام است؟ $1L \cdot atm = 101.325J$ و $\alpha_p = 6.50 \times 10^4 K^{-1}$. (حجم مولی مایع و α_p را به طور تقریب ثابت بگیرید).

- (۱) 506.6 (۲) 5.00 (۳) 555.0 (۴) 407.8

۲۸. علم ترمودینامیک بر قانون های استوار است.

- (۱) اول، دوم، سوم، چهارم (۲) صفرم، اول، دوم، سوم (۳) اول، دوم، سوم (۴) اول، دوم

۲۹. یک نمونه گاز با فشار اولیه 1.20 اتمسفر به عنوان یک سیستم بسته در برابر فشار ثابت خارجی 1 اتمسفر بدون مبادله گرما با محیط اطراف خود انبساط حاصل می کند. این انبساط به عنوان یک فرایند است.

- (۱) آدیاباتیکی برگشت ناپذیر (۲) آدیاباتیکی ایستامانند (۳) آدیاباتیکی برگشت پذیر (۴) برگشت ناپذیر دما ثابت

۳۰. کدام گزینه در مورد مقایسه تغییر آنتالپی، ΔH و تغییر انرژی درونی، ΔU ، واکنش $N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(g)$ در دمای ثابت درست است؟

- (۱) $\Delta H > \Delta U$ (۲) $\Delta H = \Delta U$ (۳) $\Delta H < \Delta U$ (۴) برای مقایسه به معلومات بیشتر نیاز است.

پاسخ مجموعه تست‌های آزمون آزاد (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. گزینه ۳ درست است.

۲. گزینه ۴ درست است.

۳. گزینه ۳ درست است.

۴. گزینه ۴ درست است.

در دو تحول هم‌ارز یکی ایزوترم و دیگری آدیباتیک، میزان کاهش فشار تحول آدیباتیک بیش از تحول ایزوترم است؛ زیرا در تحول آدیباتیک فشار در اثر دو عامل (انبساط - سرمایش) کاهش می‌یابد، درحالی‌که در تحول ایزوترم، فشار فقط در اثر انبساط کم می‌شود.

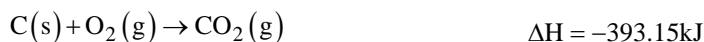
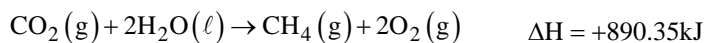
۵. گزینه ۱ درست است.

درون بمب گرماسنج حجم ثابت است؛ بنابراین گرمای آزادشده (با علامت منفی) همان ΔU است. با فرض ایده‌آل بودن گازها و $\Delta n_g = -1$ داریم:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g = \Delta U - RT = -563500 + 8.3 \times 298(-1) = -565973J$$

۶. گزینه ۴ درست است.

طبق قانون هس (واکنش مطلوب = معکوس واکنش اول + دو برابر واکنش دوم + واکنش سوم)



۷. گزینه ۴ درست است.

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g = -23.8 + 8.31 \times 10^{-3} \times 773(-0.347) = -26.02kJ$$

۸. گزینه ۲ درست است.

مولکول‌های تک‌اتمی فقط 3 درجه آزادی انتقالی دارند؛ بنابراین:

$$\Delta E = q + \omega = \omega_{ad,rev} = n\bar{C}_v \Delta T = 1 \times \frac{3}{2} R \Delta T \rightarrow 124.71 = \frac{3}{2} \times 8.314 \times \Delta T \rightarrow \Delta T = 10$$

۹. گزینه ۱ درست است.

$\Delta E = \omega_{ad} = 0$ از طرفی چون حجم ثابت است: پس:

$$\Delta H = \Delta E + V \Delta p = V \Delta p = 10^{-3} \text{ m}^3 \times (101 - 1) \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} = 10000.00 \text{ J}$$

۱۰. گزینه ۴ درست است.

$$(\Delta H^\circ - \Delta U^\circ) = RT \Delta n_g = 8.314 \times 300 \times (-2) = -4988.4 \text{ J}$$

۱۱. گزینه ۱ درست است.

$$\Delta H = q_p = n\bar{C}_p \Delta T = 3 \times 29.4 (285 - 260) = 2205 \text{ J} = 2.205 \text{ kJ}$$

$$\Delta E = \Delta H - Rn \Delta T = 2.205 - (8.314 \times 10^{-3}) (3) (285 - 260) = 1.58 \text{ kJ}$$

۱۲. گزینه ۲ درست است.

$$\Delta U = 0 \rightarrow q = -\omega = -nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -5 \times 8.314 \times 298 \times \ln \left(\frac{0.1}{12} \right) = 59278 \text{ J}$$

۱۳. گزینه ۴ درست است.

طبق قاعده زنجیره‌ای اولر:

$$\mu_J \cdot C_v = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = - \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p - \frac{\alpha T}{\kappa_T}$$

نکته: منظور از κ_T همان β (تراکم‌پذیری هم‌دما) است و قبلاً دیدیم که: $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$

۱۴. گزینه ۴ درست است.

$$\Delta H - \Delta U = Rn \Delta T = R \Delta T = 10R$$

۱۵. گزینه ۴ درست است.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \xrightarrow{\text{انتگرال‌گیری}} H^* - H_0 = \int_0^{T^*} C_p dT = \int_0^{T^*} (aT^3 + bT) dT = \frac{aT^{*4}}{4} + \frac{bT^{*4}}{2} \rightarrow$$

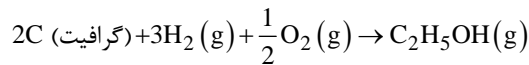
$$H^* = H_0 + \frac{aT^{*4}}{4} + \frac{bT^{*4}}{2}$$

۱۶. گزینه ۳ درست است.

$$h = U - pV = U - RT \rightarrow \Delta h = \Delta U - R \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T - R \Delta T = \frac{1}{2} R \Delta T = \frac{1}{2} R (10) = 5R$$

۱۷. گزینه ۱ درست است.

طبق تعریف آنتالپی استاندارد تشکیل:



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_3^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_2^\circ = -45.54 + 52.26 - \frac{1}{2}(483.64) = -235.1 \frac{kJ}{mol}$$

(منظور از ΔH_1° و ... مقدار ΔH° واکنش اول و ... داده شده است).

۱۸. گزینه ۲ درست است.

طبق قرارداد، هرچه وارد سیستم می‌شود با علامت مثبت و هرچه از آن خارج شود با علامت منفی نشان داده می‌شود؛ بنابراین:

$$-\omega = q_h + q_c \rightarrow -\omega = 10000 - 7000 = 3000 \rightarrow \omega = -3000J$$

۱۹. گزینه ۳ درست است.

$$H - U = pV = 100bar \times \frac{10^5 Pa}{1bar} \times 1lit \times \frac{1m^3}{1000lit} = 10000J$$

۲۰. گزینه ۱ درست است.

$$\Delta C_p = 50 = \frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} = \frac{\Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H_2^\circ - (-10000)}{T_2 - 300} \rightarrow \Delta H_2^\circ = 50T_2 - 25000 = 0 \rightarrow$$

$$T_2 = 500K$$

۲۱. گزینه ۱ درست است.

بهترین نحوه بیان قانون اول ترمودینامیک در یک سیستم منزوی (جهان)، به کارگیری اصل بقای ماده و انرژی است؛ زیرا طبق رابطه اینشتین $E = mc^2$ ، ماده و انرژی می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند؛ پس: مجموع ماده و انرژی در هر سیستم منزوی ثابت است.

۲۲. گزینه ۳ درست است.

$$dU = \delta q + \delta \omega = \delta q - pdV \quad (\text{گزینه ۱})$$

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = (\delta q - pdV) + pdV + Vdp$$

$$= \delta q + Vdp \quad (\text{گزینه ۲})$$

$$dH_v = \delta q_v + Vdp \xrightarrow{\text{انتهگرال گیری در حجم ثابت}} \Delta H_v = q_v + V\Delta p \quad (\text{گزینه ۴})$$

۲۳. گزینه ۲ درست است.

در متن درس و همین‌طور در تست ۲۲ از همین مجموعه ملاحظه شد که $\Delta H = q + V\Delta p$. چون فرایند آدیاباتیک است: $q=0$. پس:

$$\Delta H = V\Delta p = 1lit \times \frac{1m^3}{10^3 lit} \times 100bar \times \frac{10^5 Pa}{1bar} = 10000J$$

۲۴. گزینه ۴ درست است.

مطابق معمول با فرض ایده‌آل بودن گازها:

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = RT\Delta n_g = RT(1 + 2 - 0) = 3RT$$

۲۵. گزینه ۴ درست است.

درواقع باید به صورت $\Delta H_p = q_p$ مدنظر قرار گیرد تا درست شود. (ر.ک رابطه ۳-۱۹).

۲۶. گزینه ۳ درست است.

مشتق ΔH_T° نسبت به دما در نقاط Max یا Min صفر است؛ بنابراین:

$$\frac{\partial \Delta H_T^\circ}{\partial T} = 0 \rightarrow 0.300 - 2 \times 0.000500T = 0 \rightarrow T = 300K$$

۲۷. گزینه ۱ درست است.

$$\Delta H = V\Delta p = 0.05L.mol^{-1} \times (101-1)atm \times \frac{101.325J}{1L.atm} = 506.6 J.mol^{-1}$$

۲۸. گزینه ۲ درست است.

۲۹. گزینه ۱ درست است.

آدیاباتیک، زیرا تبادل گرمایی میان سیستم بسته با محیط وجود ندارد. برگشتناپذیر، زیرا فشار سیستم و محیط متفاوت از یکدیگر است.

۳۰. گزینه ۳ درست است.

با فرض ایده‌آل بودن مخلوط گازی، در دمای ثابت مطابق با $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$ ($\Delta n = -2$) به وضوح داریم $\Delta H < \Delta U$ یا $\Delta H = \Delta U - 2RT$.

مجموعه تست‌های تألیفی (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. چنانچه گازهای هیدروژن و هلیوم در دمای اتاق در یک تراکم ژول – تامسون شرکت کنند، در این صورت:

- (۱) گرم می‌شوند. (۲) سرد می‌شوند.
 (۳) میعان انجام می‌گیرد. (۴) اولی سرد و دومی گرم می‌شود.

۲. کدام یک از گزینه‌های زیر، عامل اصلی خودبه‌خود انجام شدن انبساط هم‌دمای سیستمی متشکل از یک گاز ایده‌آل در خلأ است؟

- (۱) کاهش انرژی درونی (۲) افزایش آنتروپی
 (۳) کاهش آنتالپی (۴) کاهش آنتالپی و افزایش آنتروپی

۳. برای یک مول گازی که از معادله حالت برنلو تبعیت می‌کند، کدام مورد، کار انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر را نشان می‌دهد؟

$$w = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - \frac{a}{T} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۲)$$

$$w = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۱)$$

$$w = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + \frac{a}{T} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۴)$$

$$w = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۳)$$

۴. نقطه‌ای که در آن ضریب ژول $\mu_J = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ برابر صفر است، به طور تخمینی در کجای منحنی پتانسیل

- مولکولی قرار دارد؟
 (۱) شاخه جاذبه (۲) شاخه دافعه
 (۳) مینیمم منحنی (قعر چاه پتانسیل) (۴) در هر جایی از منحنی پتانسیل

۵. تغییر آنتالپی برای یک مول گاز با معادله حالت $V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$ (a و b مقدار ثابت) ضمن انبساط ژول -

تامسون چقدر است؟

$$C_p(T_2 - T_1) \quad (۱) \quad C_p(T_2 - T_1) + b(p_2 - p_1)$$

$$\text{صفر} \quad (۲) \quad b(p_2 - p_1) \quad (۳)$$

۶. تغییر انرژی داخلی برای یک مول گازی با معادله $pV = RT + ap$ (a مقدار ثابت) تحت انبساط ژول - تامسون برابر

است با:

$$R(T_1 - T_2) + a(p_1 - p_2) \quad (۱) \quad \text{صفر}$$

$$R(T_2 - T_1) + a(p_2 - p_1) \quad (۲) \quad \Delta(pV) \quad (۳)$$

۷. تغییر انرژی داخلی یک مول گاز واندروالس ضمن فرایند انبساط همدمای برگشت پذیر از حجم 2lit به 5lit چند

کالری است؟ $(a = 2.1 \times 10^5 \text{ atm.cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$

$$-15.1 \quad (۱) \quad 11.5 \quad (۲) \quad 51.5 \quad (۳) \quad -15.1 \quad (۴)$$

۸. مقدار C_v یک گاز ایده آل و واندروالس، به ترتیب نسبت به حجم:

(۱) متناسب با $\frac{nR}{V}$ و $\frac{nR}{V - nb}$ تغییر می کند. (۲) تغییر نمی کند، متناسب با $\frac{nR}{V - nb}$ تغییر می کند.

(۳) تغییر نمی کند، تغییر نمی کند. (۴) متناسب با $\frac{nR}{V}$ تغییر می کند، تغییر نمی کند.

۹. تغییر انرژی داخلی ضمن تبدیل یک گرم یخ ($V = 1.091 \text{ cm}^3$) به آب در فشار 1atm چقدر است؟

$$\left(\Delta H_{\text{fus}} = 79.7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \right)$$

$$79.7 + 0.002 \text{ cal} \quad (۱) \quad 79.7 - 0.002 \text{ cal} \quad (۲)$$

$$97.7 + 0.002 \text{ cal} \quad (۳) \quad 97.7 - 0.002 \text{ cal} \quad (۴)$$

۱۰. در یک انبساط آدیاباتیک و همدمای برگشت ناپذیر یک مول گاز ایده آل

$$w < 0, q = 0 \quad (۱) \quad \Delta U = 0, w = 0, q = 0 \quad (۲)$$

$$-w = q = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (۱) \quad \Delta U = C_v \Delta T < 0 \quad (۲)$$

۱۱. در کدام یک از واکنش های زیر ΔH و ΔU در دمای ثابت با هم برابرند؟



۱۲. کدام یک از موارد زیر درست است؟

(۱) قانون اول ترمودینامیک می‌تواند جهت پیشرفت یک واکنش را پیش‌بینی کند.

(۲) فشار داخلی، $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ، گاز ایده‌آل صفر است.

(۳) کار یک تابع حالت است.

(۴) C_V گاز برتلو مستقل از حجم آن است.

۱۳. تغییر انرژی داخلی برای یک سیستم وقتی که 300cal گرما توسط سیستم جذب شود، حجمش دو برابر شود،

دمایش از 273K به 546K برسد و به اندازه 200cal کار روی محیط انجام دهد، برابر است با:

(۱) 27.3cal (۲) 500 cal (۳) 100 cal (۴) -500 cal

۱۴. حالت ترمودینامیکی یک سیستم با کدام یک از اطلاعات زیر توصیف می‌شود؟

(۱) هر یک از خواص شدتی سیستم (۲) هر یک از خواص مقداری سیستم

(۳) هر دو خاصیت شدتی مستقل سیستم (۴) هر دو خاصیت مقداری مستقل سیستم

۱۵. یک سیلندر مجهز به پیستون حاوی مقداری گاز با معادله حالت، $p(V-b) = p_0(V-b)$ ، تا سه برابر حجم اولیه‌اش به

طور برگشت پذیر منبسط می‌شود (b مقداری ثابت). کدام رابطه درست است؟

$$\omega = -p_1(V_1 - b) \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_1 - b}\right) \quad (۱)$$

$$\omega = -p_1(V_1 - b) \ln \left(1 + \frac{2V_1}{V_1 - b}\right) \quad (۲)$$

$$\omega = -\frac{p_1}{V_1 - b} \ln \left(\frac{V_1 + b}{V_1 - b}\right) \quad (۳)$$

۱۶. کدام یک از روابط زیر برای ضریب انبساط دمایی و تراکم پذیری هم‌دما برقرار است؟ (ρ چگالی را می‌رساند).

$$\alpha = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p}\right)_T \quad (۲)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln \frac{1}{\rho}}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p}\right)_T \quad (۱)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p}\right)_T \quad (۴)$$

$$\alpha = -\left(\frac{\partial \ln \frac{1}{\rho}}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_p \quad (۳)$$

۱۷. کدام عبارت نادرست است؟

(۱) انجماد آب در دمای 0°C و فشار 1 atm برگشت پذیر است.

(۲) آزمایش ژول می‌تواند به صورت برگشت پذیر پیش رود.

(۳) انبساط آدیاباتی یک گاز در خلأ به صورت برگشت پذیر انجام می‌شود.

(۴) موارد ۲ و ۳.

۱۸. برای یک واکنش در فاز گازی $\Delta H_{300}^\circ = -1000\text{J}$ و $\Delta C_p^\circ = 5\text{J.K}^{-1}$ است. با توجه به آن ΔH° در چه دمایی

تغییر علامت می‌دهد؟

(۱) 300K (۲) 50K (۳) 30K (۴) 500K

۱۹. ظرفی با N صفحه متحرک به N+1 قسمت تقسیم شده است. در هر قسمت یک مول گاز ایده آل در T و p یکسان قرار دارد. وقتی کلیه صفحات را برمی داریم ΔU و ΔH به ترتیب عبارت اند از:

- (۱) NRTlnN، صفر (۲) صفر، NRTlnN (۳) صفر، صفر (۴) هیچ کدام

۲۰. کمیت $C_p - C_v$:

- (۱) برای آب در 4°C برابر صفر است. (۲) در صفر مطلق صفر است.
(۳) هیچ گاه منفی نیست. (۴) تمام موارد.

۲۱. ضریب ژول هم دما (h_T) برای گازی که از معادله ویریا ل تبعبیت می کند؛ مطابق کدام گزینه است؟ (B ضریب دوم ویریا را نشان می دهد).

$$h_T = RT \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V}{V_m^2} + \dots \quad (۱)$$

$$h_T = RT^2 \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V}{V_m^2} + \dots \quad (۲)$$

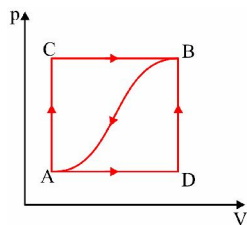
$$h_T = RT \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_V}{V_m^2} + \dots \quad (۳)$$

$$h_T = RT^2 \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_V}{V_m^2} + \dots \quad (۴)$$

۲۲. معادله حالت مایعی که ضریب انبساط دمایی هم فشار آن (α) و تراکم پذیری هم دمای آن (β) ثابت است، کدام یک است؟ (c مقداری ثابت).

$$V = ce^{\alpha T - \beta p} \quad (۱) \quad V = ce^{\frac{\alpha}{T} - \beta p} \quad (۲) \quad V = ce^{-\alpha T + \beta T} \quad (۳) \quad V = ce^{\frac{-\alpha + \beta}{T} - p} \quad (۴)$$

۲۳. وقتی سیستمی طبق شکل زیر از مسیر ACB از حالت A به B می رود، 80J گرما به داخل سیستم منتقل می شود و سیستم 30J کار انجام می دهد. چنانچه کار انجام شده در مسیر ADB، 10J باشد چه مقدار گرما به داخل سیستم منتقل می شود؟ اگر سیستم از مسیر منحنی از حالت B به A برگردد، کار انجام شده روی سیستم 20J است. سیستم گرما جذب می کند یا آزاد؟ چه مقدار؟



- (۱) 60J، جذب، 70J
(۲) -60J، جذب، 70J
(۳) 60J، آزاد، -70J
(۴) -60J، آزاد، -70J

۲۴. اگر ضریب ژول - تامسون یک گاز واندروالس از رابطه زیر پیروی کند، دمای وارونگی آن بر حسب فشار کدام است؟

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2 T^2} \right)$$

(۱) صفر (۲) $\frac{a - \sqrt{a^2 - 3ab^2 p}}{bR}$

(۳) $\frac{a + \sqrt{a^2 - 3ab^2 p}}{bR}$ (۴) $\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 3ab^2 p}}{bR}$

۲۵. کدام یک از دیفرانسیل‌های زیر مربوط به یک تابع مستقل از مسیر است؟

الف) $dU = xy^2 dx + x^2 y dy$ (ب) $dU = \sin y dx + x \cos y dy$

ج) $dU = e^x dx + \sin y dy$ (د) $dU = e^y \ln x dx + x e^y \ln x dy$

(۱) الف و ب و ج (۲) الف و ب و د (۳) فقط ب و ج (۴) فقط د

۲۶. کدام رابطه ترمودینامیکی درست است؟ ($\alpha =$ ضریب انبساط دمایی، $\beta =$ تراکم‌پذیری هم‌دما، $\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$).

(۱) $\gamma = \frac{\alpha}{\beta}; \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p = 0$ (۲) $\gamma = \frac{\alpha}{\beta}; \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T = 0$

(۳) $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}; \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p = 0$ (۴) $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}; \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T = 0$

۲۷. گرمای خنثی شدن یک اسید قوی با یک باز قوی $-57.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ است. اگر گرمای خنثی شدن اسید ضعیف

HA با بازی قوی $-42.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ باشد، گرمای یونش این اسید ضعیف برحسب $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ عبارت است از:

(۱) 99.38 (۲) 15.34 (۳) -99.38 (۴) -15.34

۲۸. چنانچه عبارت مربوط به کار انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر یک گاز از p_1 به p_2 به صورت $\omega_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

باشد، عبارت تقریبی مربوط به فرایند حدی $p_1 \rightarrow p_2$ کدام است؟

(۱) $nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$ (۲) $-nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$

(۳) $nRT \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right)$ (۴) $-nRT \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right)$

۲۹. 5 مول گاز هیدروژن در 25°C به صورت ایزوآنتروپیک (آدیاباتیک - برگشت‌پذیر) از فشار 100kPa به 500kPa

متراکم می‌شود. کار لازم برحسب ژول با صرف‌نظر کردن از حرکات ارتعاشی برابر است با:

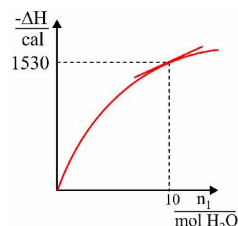
(۱) 20 (۲) 25 (۳) 18 (۴) 10

۳۰. اگر یک گاز ایده‌آل در یک انبساط آدیاباتیک - برگشت‌پذیر شرکت کند شیب نمودار فشار - حجم آن کدام است؟

(۱) $-\frac{\gamma P}{V}$ (۲) $\frac{\gamma P}{V}$ (۳) $-\frac{P}{\gamma V}$ (۴) $\frac{P}{\gamma V}$

۳۱. شکل زیر گرمای انحلال انتگرالی سولفوریک اسید را در آب در 18°C نشان می‌دهد. تغییرات گرمای انحلال

$\Delta \bar{H}_2$ را برای محلولی شامل 1 مول سولفوریک اسید در 10 مول آب به دست آورید. (برحسب $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$)



(۱) -17220

(۲) 17220

(۳) -13380

(۴) 13380

۳۲. کدام گزینه فشار درونی یک گاز واندروالس را نمایش می‌دهد؟ علامت آن چگونه است؟ نشان‌دهنده چیست؟

(۱) $\frac{an^2}{V^2}$ ، منفی ، برهم‌کنش

(۲) nb ، مثبت، افزایش انرژی درونی گاز در اثر انبساط هم‌دما

(۳) $\frac{an^2}{V^2}$ ، مثبت، برهم‌کنش

(۴) nb ، مثبت، کاهش انرژی درونی گاز در اثر انبساط

۳۳. کدام گزینه کار برگشت‌پذیر انبساط - تراکم هم‌دمای یک گاز برتلو را نمایش می‌دهد؟

(۱) $-nRT \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$ (۲) $nRT \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} - an^2 \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$

(۳) $nRT \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} - \frac{an^2}{T} \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$ (۴) $-nRT \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} + \frac{an^2}{T} \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$

۳۴. اگر بخار استیک اسید در دمای 90°C و فشار 1 atm به صورت سیکی با $q = -80\text{J}$ شرکت کند، w آن کدام است؟

(۱) -80J (۲) $+80\text{J}$ (۳) صفر (۴) هیچ‌کدام

۳۵. بهترین گزینه را مشخص کنید.

(۱) آنتالپی و انرژی درونی و فشار و دما همگی تابع حالت‌اند.

(۲) اساس کار دماسنج گازی اندازه‌گیری دما از روی ارتباط آن با حجم است.

(۳) $\omega_{\text{rev}} > \omega_{\text{irr}}$

(۴) در مورد گازهای حقیقی همواره $\mu_J \neq 0$.

۳۶. ضریب ژول - تامسون هوا در 300K و 25atm برابر $0.173\text{K}\cdot\text{atm}^{-1}$ است. اگر نمونه‌ای هوا در یک انبساط ژول - تامسون از فشار 50atm به 1atm منبسط شود، دمای نهایی آن را در صورتی که دمای اولیه‌اش 300K باشد، برآورد کنید؟

(۱) 300K (۲) 292K (۳) 280K (۴) 272 K

پاسخ مجموعه تست‌های تألیفی (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. گزینه ۲ درست است.

هیدروژن و هلیوم از سبک‌ترین مولکول‌ها؛ از این رو با دمای وارونگی بسیار پایین (کمتر از دمای اتاق 298K) هستند؛ پس در اثر انبساط ژول - تامسون گرم و در اثر تراکم سرد می‌شوند.

۲. گزینه ۲ درست است.

در دمای ثابت برای یک گاز ایده‌آل در یک انبساط یا تراکم، همواره H و U ثابت می‌ماند (آزمایش ژول و ژول - تامسون)، بنابراین فقط آنتروپی (عامل محرکه) افزایش می‌یابد.

۳. گزینه ۲ درست است.

برای معادله برتلو در مقیاس مولی، $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ ؛ بنابراین: $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$ و

$$\omega = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT dV}{V - b} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{TV^2} dV = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - \frac{a}{T} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

۴. گزینه ۳ درست است.

تغییر حجم (و تغییر فاصله بین مولکول‌ها)، انرژی برهم‌کنش میان آن‌ها را تغییر می‌دهد (ر.ک توضیحات پتانسیل لنارد - جونز در شکل ۵-۲) و منجر به تغییر انرژی داخلی سیستم مولکولی می‌شود. در مینیمم منحنی، مشتق انرژی نسبت به فاصله و در نتیجه نسبت به حجم $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ برابر صفر می‌شود؛ بنابراین: $\mu_J = 0$.

۵. گزینه ۴ درست است.

انبساط ژول - تامسون به صورت ایزوآنتالپیک (آنتالپی ثابت) انجام می‌شود؛ از این رو تغییر آنتالپی برابر صفر است.

۶. گزینه ۲ درست است.

در فرایند انبساط ژول - تامسون $\Delta H = 0$ ؛ پس:

$$\Delta(U + pV) = 0 \rightarrow \Delta U = -\Delta(pV) = -\Delta(RT + ap) = -R(T_2 - T_1) - a(p_2 - p_1)$$

۷. گزینه ۱ درست است.

طبق رابطه (۳-۵۷)، برای گاز واندروالس داریم: $h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{an^2}{V^2}$ ؛ پس:

$$\Delta U = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) d\bar{V} = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{a}{\bar{V}^2} d\bar{V} = a \left(\frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}_2}\right)$$

$$\Delta U = \left(2.1 \times 10^5 \text{ atm.cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}\right) \left(\frac{1}{2 \text{ lit.mol}^{-1}} - \frac{1}{5 \text{ lit.mol}^{-1}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ lit}}{1000 \text{ cm}^3}\right) \times \left(\frac{1.987 \text{ cal}}{82.06 \text{ atm.cm}^3}\right) = 1.52 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

۸. گزینه ۳ درست است.

طبق رابطه (الف ۳-۳۸):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \xrightarrow[\text{نسبت به دما در حجم ثابت}]{\text{مشتق گیری}} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned} \quad (I)$$

از طرفی چون U تابع حالت است؛ ترتیب مشتق گیری در آن بی اهمیت است؛ یعنی:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \quad (II)$$

از مقایسه (I) و (II) به دست می آید:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

اینک این رابطه را بر گاز ایده آل $\left(p = \frac{nRT}{V}\right)$ و واندروالس $\left(p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)$ به کار می بندیم:

$$\text{ایده آل: } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

درواقع این نتیجه از ابتدا نیز واضح بود، زیرا C_V گاز ایده آل فقط تابع دماست؛ یعنی در دمای ثابت ضمن انبساط تغییر نمی کند.

$$\text{واندروالس: } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} \rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

نکته: برای گازهای برتلو و دیتریچی $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \neq 0$.

۹. گزینه ۱ درست است.

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V \rightarrow \Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

$$\Delta U = (79.7 \text{ cal}) - 1 \text{ atm} (1 \text{ cm}^3 - 1.091 \text{ cm}^3) \times \frac{1.987 \text{ cal}}{82.06 \text{ atm.cm}^3} = 79.7 + 0.002 \text{ cal}$$

۱۰. گزینه ۱ درست است.

انبساطی که همزمان به طور آدیاباتیکی و همدمای برگشتناپذیر انجام شود، انبساط در خلأ ($p_{\text{ex}} = 0$) است؛ بنابراین $\omega = 0$ و همچنین $\Delta U = 0$ ؛ از این رو طبق قانون اول: $q = 0$.

۱۱. گزینه ۲ درست است.

با فرض ایده‌آل بودن مخلوط گازی، داریم:

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

فقط در گزینه ۲، $\Delta n_g = 0$ ؛ پس: $\Delta H = \Delta U$.

۱۲. گزینه ۲ درست است.

طبق آزمایش ژول، انرژی داخلی یک گاز ایده‌آل فقط تابع دماست؛ بنابراین فشار داخلی آن، $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ یا همان ضریب ژول هم‌دما، صفر است. قانون اول، ناظر بر بقای انرژی و نه جهت خودبه‌خودی پیشرفت واکنش است. گرما و کار تابع مسیر هستند و C_V گاز ایده‌آل و واندروالس مستقل از حجم است (سایر گازها این‌گونه نیستند).

۱۳. گزینه ۳ درست است.

طبق قانون اول $\Delta U = q + \omega$. هرچه وارد سیستم و یا از آن خارج شود، به ترتیب سهم آن را در ΔU ، مثبت و منفی در نظر می‌گیریم. باید توجه داشت که سهم انبساط و افزایش دما به صورت کار و گرما لحاظ شده است؛ پس نیاز به در نظرگیری مجدد آن نیست؛ بنابراین:

$$\Delta U = q + \omega = 300 - 200 = 100\text{cal}$$

۱۴. گزینه ۳ درست است.

با توجه به اینکه هر معادله حالت، رابطه‌ای به صورت $f(p, T, V, n) = 0$ است و $V_m = \frac{V}{n}$ حجم مولی (شدتی) را می‌رساند؛ در نتیجه این معادله به صورت $f(p, T, V_m) = 0$ با سه متغیر شدتی V_m, T, p قابل نمایش است. به این ترتیب با توجه به اینکه سه متغیر شدتی توسط معادله حالت f به هم مرتبط‌اند؛ پس دو تای آن‌ها مستقل و یکی وابسته است.

۱۵. گزینه ۴ درست است.

طبق تعریف کار:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{3V_1} \frac{\text{ثابت}}{V-b} dV = - \text{ثابت} \times \ln(V-b) \Big|_{V_1}^{3V_1} = - \text{ثابت} \times \ln\left(\frac{3V_1-b}{V_1-b}\right)$$

$$w = -p_1(V_1-b) \ln\left(\frac{3V_1-b}{V_1-b}\right) = -p_1(V_1-b) \ln\left(1 + \frac{2V_1}{V_1-b}\right)$$

۱۶. گزینه ۱ درست است.

طبق تعریف α و β و چگالی و با توجه به ثابت بودن جرم و اینکه $\ln \frac{1}{x} = -\ln x$ ، خواهیم داشت:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln \frac{m}{\rho}}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln \frac{1}{\rho}}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \frac{1}{V}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \frac{\rho}{m}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p}\right)_T$$

۱۷. گزینه ۴ درست است.

انبساط در خلأ (آزاد) و انبساط ژول در آزمایش ژول، یک طرفه (برگشت ناپذیر) است.

۱۸. گزینه ۴ درست است.

$$\Delta C_p^\circ = 5 = \left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H_2^\circ + 1000}{T_2 - 300} \rightarrow$$

$$5T_2 - 1500 = \Delta H_2^\circ + 1000 \rightarrow \Delta H_2^\circ = 5T_2 - 2500 = 0 \rightarrow T_2 = 500K$$

۱۹. گزینه ۳ درست است.

چون p, T, n هر محفظه یکسان است؛ قطعاً باید حجم‌های آن‌ها نیز مساوی باشد و به دلیل ایده‌آل بودن گازها، اختلاط آن‌ها هم‌دما پیش خواهد رفت؛ بنابراین $\Delta U = \Delta H = 0$ (ر.ک آزمایش‌های ژول و ژول - تامسون).

۲۰. گزینه ۴ درست است.

طبق رابطه $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ با افزایش دما در فشار یا حجم ثابت، حجم یا فشار همه اجسام زیاد می‌شود؛

از این رو $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$ ، $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V > 0$ ، از طرفی طبق قانون سوم $T > 0$ ؛ یعنی $C_p - C_v > 0$. ضمناً آب در $4^\circ C$ حداقل

حجم را دارد؛ پس $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$ یا $C_p = C_v$. همچنین در $T = 0$ نیز $C_p = C_v$.

۲۱. گزینه ۲ درست است.

در بسط حجمی ویریا داریم:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \dots$$

که در آن ضرایب ویریا تابع دما و نوع گازند؛ پس:

$$p = \frac{RT}{V_m} + \frac{BRT}{V_m^2} + \dots \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m} + \frac{BR}{V_m^2} + \frac{RT}{V_m^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V + \dots$$

$$h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V_m} + \frac{BRT}{V_m^2} + \frac{RT^2}{V_m^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V + \dots - \frac{RT}{V_m} - \frac{BRT}{V_m^2} - \dots$$

$$h_T = \frac{RT^2}{V_m^2} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V + \dots$$

۲۲. گزینه ۱ درست است.

از آنجا که حجم تابع حالت است؛ بنابراین دیفرانسیل کامل آن عبارت است از:

$$V = V(T, p) \rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha V dT - \beta V dp = V(\alpha dT - \beta dp) \rightarrow$$

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \beta dp \rightarrow \int \frac{dV}{V} = \alpha \int dT - \beta \int dp \rightarrow \ln V = \alpha T - \beta p + c' \rightarrow$$

$$V = ce^{\alpha T - \beta p}$$

۲۳. گزینه ۳ درست است.

چون ΔU مستقل از مسیر است؛ پس:

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = q_{ACB} + \omega_{ACB} = 80J - 30J = 50J$$

$$\Delta U = 50J = q_{ADB} + \omega_{ADB} = q_{ADB} - 10J \rightarrow q_{ADB} = 60J$$

$$q_{B \rightarrow A} = \Delta U_{B \rightarrow A} - \omega_{B \rightarrow A} = -50J - 20J = -70J \quad (\text{یعنی سیستم گرما آزاد می کند})$$

۲۴. گزینه ۴ درست است.

در دمای وارونگی $\mu_{J-J} = 0$ است؛ بنابراین:

$$\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2 T^2} = 0 \rightarrow bRT^2 - 2aT + \frac{3abp}{R} = 0 \rightarrow T_{inv} = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 3ab^2 p}}{bR}$$

علامت + و - به ترتیب دمای وارونگی بالایی و پایینی را نمایش می دهد.

۲۵. گزینه ۱ درست است.

توابع مستقل از مسیر تابع حالت هستند و دیفرانسیل کامل دارند (ر.ک خواص هفت گانه توابع حالت، فصل ۱). شرط آنکه

$$dU = PdX + Qdy \quad \text{یک دیفرانسیل کامل باشد، آن است که} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$$

دارند.

۲۶. گزینه ۱ درست است.

به کمک قاعده زنجیره ای اوپلر می نویسیم:

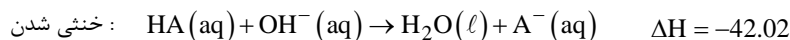
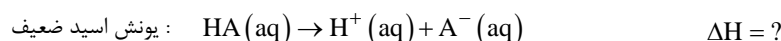
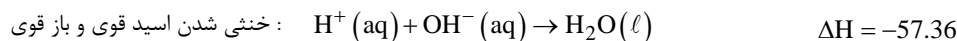
$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha V}{\beta V} = \frac{\alpha}{\beta}$$

همچنین چون حجم، تابع حالت است؛ ترتیب مشتق گیری در آن بی اهمیت است:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\}_T + \frac{\partial}{\partial T} \left\{ -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right\}_p \\ &= \frac{1}{V^2} \left\{ -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} + \frac{1}{V^2} \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right\} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}\right)_{p,T} = 0 \end{aligned}$$

۲۷. گزینه ۲ درست است.

طبق قانون هس:



$$\text{بنابراین} : \quad \Delta H_{\text{یونش}} = -42.02 + 57.36 = 15.34$$

۲۸. گزینه ۳ درست است.

بسط مک لورن $\ln(1-x)$ عبارت است از:

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots \approx -x \quad (x \rightarrow 0 \text{ حد})$$

بنابراین:

$$\omega = -nRT \ln \left[1 - \left(1 - \frac{p_1}{p_2} \right) \right] = nRT \left(1 - \frac{p_1}{p_2} \right)$$

۲۹. گزینه ۳ درست است.

مولکول هیدروژن دو اتمی و از این رو خطی است؛ پس:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{3}{2} + \frac{2}{2} + 1}{\frac{3}{2} + \frac{2}{2}} = \frac{7}{5} = 1.4$$

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = 5 \times 8.314 \times 298 \times \frac{10^3}{10^2 \times 10^3} = 123.9 \text{ lit}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \rightarrow 5 = \left(\frac{123.9}{V_2} \right)^{1.4} \rightarrow V_2 = 39.2 \text{ lit}$$

$$\omega = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{500 \times 39.2 - 100 \times 123.9}{(1.4 - 1) \times 1000} = 18 \text{ kJ}$$

۳۰. گزینه ۱ درست است.

در چنین فرایندی می نویسیم:

$$pV^\gamma = c \rightarrow p = cV^{-\gamma} \rightarrow \frac{dp}{dV} = -c\gamma V^{-\gamma-1} = -\frac{p\gamma}{V}$$

۳۱. گزینه ۳ درست است.

$$\Delta H = n_1 \Delta \bar{H}_1 + n_2 \Delta \bar{H}_2$$

$$-15300 = -10 \times 192 + 1 \times \Delta \bar{H}_2 \rightarrow \Delta \bar{H}_2 = -13380 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

۳۲. گزینه ۳ درست است.

مشاهده کردیم که $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = h_T = \frac{an^2}{V^2} > 0$ (فشار درونی)؛ زیرا a مقداری مثبت است. این کمیت نشان دهنده

برهم کنش های میان مولکول هاست (افزایش انرژی درونی گاز حین انبساط همدمای آن جهت غلبه بر جاذبه ها).

۳۳. گزینه ۴ درست است.

برای معادله حالت برتلو $\left(p + \frac{an^2}{TV^2} \right) (V - nb) = nRT$ ، مطابق با تعریف کار برگشت پذیر- همدمای داریم:

$$\omega_{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{TV^2} \right) dV = \frac{an^2}{T} \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right) - nRT \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb}$$

۳۴. گزینه ۲ درست است.

در هر فرایند سیکلی طبق قانون اول $\Delta U = q + \omega = 0$ ؛ بنابراین: $\omega = +80\text{J}$.

۳۵. گزینه ۱ درست است.

T, p, U, H همگی تابع حالتاند. اساس کار دماسنج گازی اندازه‌گیری دما در حجم ثابت از روی ارتباطش با فشار است (قانون آمونتون). $|\omega_{\text{rev}}| > |\omega_{\text{irr}}|$ نه $\omega_{\text{rev}} > \omega_{\text{irr}}$. برای گاز غیر ایده‌آلی نظیر $p(V - nb) = nRT$ می‌نویسیم:

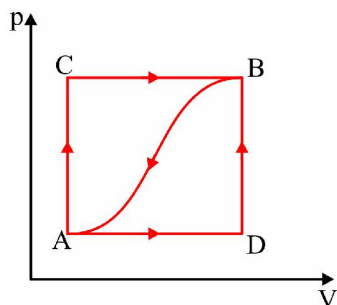
$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_V} = \frac{p - T \left(\frac{nR}{V - nb} \right)}{C_V} = \frac{p - p}{C_V} = 0$$

۳۶. گزینه ۲ درست است.

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0.173 \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} \rightarrow \Delta T = 0.173 \times (1 - 50) = -8\text{K} \rightarrow T = 292\text{K}$$

خودآزمایی (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. وقتی سیستمی مطابق شکل زیر از مسیر ACB خود را از A به B برساند، 20cal گرما آزاد و 120J کار انجام می‌دهد. اگر کار انجام‌شده در مسیر ADB ، 100J باشد، در این مسیر گرما آزاد می‌شود یا مصرف؟ چقدر؟



(۱) آزاد می‌شود، 103.68J

(۲) آزاد می‌شود، 4.68J

(۳) مصرف می‌شود، 3.68J

(۴) مصرف می‌شود، 4.68J

۲. در یک فرایند پلی‌تروپیک (ثابت $pV^n = \text{ثابت}$)، اگر n مساوی $0, 1, \gamma, \infty$ باشد، فرایند به ترتیب از چه نوعی خواهد بود؟

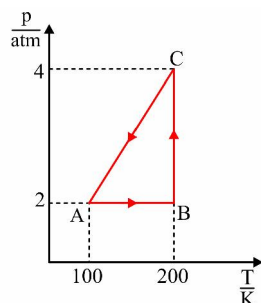
(۲) هم‌فشار - هم‌دما - هم‌حجم - آدیاباتیک

(۱) هم‌دما - هم‌فشار - آدیاباتیک - هم‌حجم

(۴) هم‌دما - هم‌فشار - آدیاباتیک - هم‌حجم

(۳) هم‌فشار - هم‌دما - آدیاباتیک - هم‌حجم

۳. ویژگی‌های هر مرحله از سیکل زیر را در مورد یک مول گاز ایده‌آل تک‌اتمی مشخص کنید.



$$\omega_{CA} = 0, q_{CA} = -1247\text{J}, V_A = V_C \quad (۱)$$

$$\Delta H_{CA} = -2078.5\text{J}, V_A = V_C \quad (۲)$$

$$\omega_{AB} = -831\text{J}, \Delta H_{ACB} = 0, \Delta U_{ACB} = 0 \quad (۳)$$

(۴) تمام موارد

۴. بر مبنای اصل تقسیم مساوی انرژی (اصل همبخشی) انرژی درونی و آنتالپی مولی بخار ایده آل فرضی متانول به

ترتیب از راست به چپ، بر حسب عبارت RT عبارت است از:

- (۱) 14, 13 (۲) 16, 15 (۳) 16.5, 15.5 (۴) 14.5, 13.5

۵. مقدار انتگرال سیکلی $\oint pdV$ برابر است با:

- (۱) $-\oint Vdp$ (۲) $-\oint \delta\omega_{rev}$ (۳) مخالف صفر (۴) هر سه مورد

۶. اگر در بسط حجمی ویریال فقط ضریب دوم ویریال گنجانده شود؛ در این صورت:

$$g_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - RT^2 \left(\frac{\partial B'}{\partial T}\right)_p \quad (۲) \quad g_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (۱)$$

$$h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{V}}\right)_T = 0 \quad (۴) \quad h_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{RT^2}{\bar{V}} \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\bar{V}} \quad (۳)$$

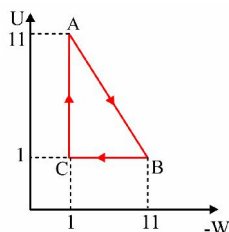
۷. هلیوم به صورت هم‌دما و برگشت پذیر در $100^\circ C$ از فشار 2bar به 10bar مترکم می‌شود. مقادیر $\Delta \bar{H}$ و ω آن به

ترتیب و بر حسب $J.mol^{-1}$ برابر است با:

- (۱) 4993, 0 (۲) 0, 4993 (۳) 2993,0 (۴) 0,2993

۸. شکل زیر تغییرات انرژی داخلی بر حسب کار انجام شده را در یک سیکل برای گازی ایده آل نشان می‌دهد. تحول

انجام شده در مسیر AB چگونه است؟



- (۱) آدیباتیک
(۲) هم‌دما
(۳) هم‌حجم
(۴) هم‌فشار

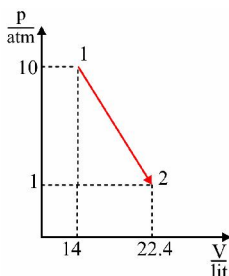
۹. اگر معادله حالت گازی به شکل $pV = aT^m$ باشد، تغییر انرژی داخلی آن ضمن شرکت در انبساط ژول - تامسون

از دمای T_1 به T_2 برابر است با:

- (۱) صفر (۲) $a(T_2^m - T_1^m)$ (۳) $a(T_1^m - T_2^m)$ (۴) $a(T_2 - T_1)^m$

۱۰. یک مول گاز ایده آل به صورت نشان داده شده در شکل، از حالت ۱ به ۲ می‌رسد. مقدار کار انجام شده توسط گاز

بر حسب مول ژول برابر است با:



- (۱) -8460
(۲) -8640
(۳) -6480
(۴) -4680

کلید سؤالات (فصل‌های ۳ و ۴)

۱. گزینه ۱ درست است.
۲. گزینه ۳ درست است.
۳. گزینه ۴ درست است.
۴. گزینه ۲ درست است.
۵. گزینه ۴ درست است.
۶. گزینه ۲ درست است.
۷. گزینه ۱ درست است.
۸. گزینه ۱ درست است.
۹. گزینه ۳ درست است.
۱۰. گزینه ۴ درست است.

فصل ۵ قانون دوم ترمودینامیک و کاربرد آن (معرفی S)

آنتروپی تابع حالت دیگری است که در قانون دوم ترمودینامیک مورد بررسی واقع می‌شود. برخلاف قانون اول ترمودینامیک که به معرفی بقای انرژی می‌پردازد، در قانون دوم به جهت خودبه‌خودی انجام رویدادها پرداخته می‌شود. قانون اول فاقد این توانایی است؛ یعنی حتی اگر گرما به طور خودبه‌خود از جسم سردتر به گرم‌تر منتقل شود، منافاتی با قانون اول ندارد؛ زیرا بقای انرژی به هم نمی‌خورد. آنچه مانع آن می‌شود قانون دوم ترمودینامیک است؛ از این رو:

نکته: قانون اول ترمودینامیک ناظر بر بقای انرژی است، در حالی که قانون دوم ناظر بر جهت خودبه‌خودی پیشرفت رویدادهاست.

آنتروپی (S)

آنتروپی، میزان پراکندگی یا بی‌نظمی در یک فرایند یا واکنش را نشان می‌دهد. تمایل خودبه‌خودی انجام رویدادها طوری است که با افزایش آنتروپی همراه باشد. به مثال‌های زیر توجه کنید. در همه آن‌ها میزان پراکندگی (عدم تمرکز) افزایش می‌یابد. گاز به طور خودبه‌خود از فشار بالا به پایین منبسط می‌شود (آزمایش ژول)، در حالی که در این فرایند خودبه‌خود، لزوماً هیچ تغییری در انرژی ایجاد نمی‌شود (گاز ایده‌آل) زیرا طبق آزمایش اول $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. یک قطعه زغال خودبه‌خود سوخته و CO_2 و H_2O و ... را در اطراف پراکنده می‌کند. در حالی که معکوس آن خودبه‌خود نیست. مجدداً پراکندگی افزایش یافته است. حتی در برخی فرایندها نظیر تبخیر خودبه‌خودی، به جای کاهش انرژی، (قانون اول)، افزایش انرژی داریم (تبخیر فرایندی گرماگیر است؛ بنابراین $\Delta H_{\text{vap}} > 0$).

آنتروپی یک جسم به چه عواملی بستگی دارد؟

به طور کلی آنتروپی یک جسم تابع عوامل زیر است:

- ۱- مقدار جسم (n): هرچه n بیشتر باشد، آنتروپی نیز بیشتر است (به شرط آنکه بقیه عوامل ثابت باشد).
- ۲- دما (T): با افزایش دما، آنتروپی نیز به دلیل افزایش جنبش‌های مولکولی، بیشتر می‌شود.
- ۳- حجم (V): ضمن ازدیاد حجم، فضای در دسترس سیستم بیشتر می‌شود؛ در نتیجه بی‌نظمی افزایش می‌یابد.
- ۴- فشار (p): فشار اثری معکوس حجم بر روی آنتروپی دارد.
- ۵- انرژی گرمایی (q): هرچه بیشتر باشد، باز هم آنتروپی بیشتر می‌شود.
- ۶- حالت فیزیکی: در حالت کلی، ترتیب بزرگی آنتروپی یک جسم در سه حالت گاز (g)، مایع (l) و جامد (s) عبارت است از: $S(g) > S(l) > S(s)$.

مثال: آنتروپی یک جسم را در هر یک از حالات زیر مقایسه کنید، در هر حالت بقیه شرایط ثابت است.

- الف) آنتروپی یک مول آب و دو مول آب.
- ب) آنتروپی اتانول مایع در 20°C و 40°C .
- ج) آنتروپی 30ml گاز کربن دی‌اکسید با 300ml از آن.
- د) آنتروپی اکسیژن در 0.5 atm و 2.1 atm.
- ه) آنتروپی آب در 100°C با بخار آب در 100°C .
- و) آنتروپی یک مول آب در سه حالت بخار، مایع و جامد.

حل

به ترتیب داریم:

الف) دو مول	ب) 40°C	ج) 300ml
د) 0.5atm	ه) بخار آب 100°C	و) بخار

بیان دقیق قانون دوم ترمودینامیک و اندازه‌گیری تغییرات آنتروپی

طبق قانون دوم ترمودینامیک، در یک سیستم منزوی تنها آن دسته از فرایندها به طور خودبه‌خود انجام می‌شوند که با افزایش آنتروپی ($\Delta S > 0$) توأم باشند. به طور خلاصه می‌توان نوشت:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S > 0 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{فرایند خودبه‌خود} \\ \text{فرایند برگشت‌پذیر} \\ \text{فرایند غیر خودبه‌خود} \end{array} \quad (1-5)$$

سیستم منزوی سیستم منزوی سیستم منزوی

منظور از یک فرایند غیر خودبه‌خود، فرایندی است که معکوس آن به طور خودبه‌خود پیش رود.

نکته: همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، تنها سیستم منزوی، جهان است؛ پس شرط انجام شدن یک رویداد عبارت است از:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} \geq 0 \quad (2-5)$$

توجه کنید که از این پس هر جا صحبت از سیستم شد، منظور سیستم غیر منزوی است مگر آنکه خلاف آن قید شود؛ از این رو

برای تعیین جهت خودبه‌خودی یک رویداد از روی ΔS ، باید دو سهم را در نظر گرفت، یکی $\Delta S_{\text{سیستم}}$ و دیگری $\Delta S_{\text{محیط}}$ پس

$\Delta S_{\text{کل}}$ خاصیت جهت‌نمایی دارد نه $\Delta S_{\text{سیستم}}$ یا $\Delta S_{\text{محیط}}$ ، مگر آنکه سیستم منزوی باشد.

مثال: چنانچه یک شیشه عطر با در باز (سیستم) درون یک حمام آب (محیط) قرار گیرد، در کدام یک از حالات زیر، عطر تبخیر می‌شود؟

- | | | | | | |
|-------|-----------------------------|---|------------------------------|---|--|
| (الف) | $\Delta S_{\text{عطر}} > 0$ | و | $\Delta S_{\text{حمام}} < 0$ | و | $ \Delta S_{\text{عطر}} > \Delta S_{\text{حمام}} $ |
| (ب) | $\Delta S_{\text{عطر}} > 0$ | و | $\Delta S_{\text{حمام}} < 0$ | و | $ \Delta S_{\text{عطر}} < \Delta S_{\text{حمام}} $ |
| (ج) | $\Delta S_{\text{عطر}} < 0$ | و | $\Delta S_{\text{حمام}} > 0$ | و | $ \Delta S_{\text{عطر}} > \Delta S_{\text{حمام}} $ |
| (د) | $\Delta S_{\text{عطر}} < 0$ | و | $\Delta S_{\text{حمام}} > 0$ | و | $ \Delta S_{\text{عطر}} < \Delta S_{\text{حمام}} $ |
| (هـ) | $\Delta S_{\text{عطر}} > 0$ | و | $\Delta S_{\text{حمام}} > 0$ | | |
| (و) | $\Delta S_{\text{عطر}} < 0$ | و | $\Delta S_{\text{حمام}} < 0$ | | |

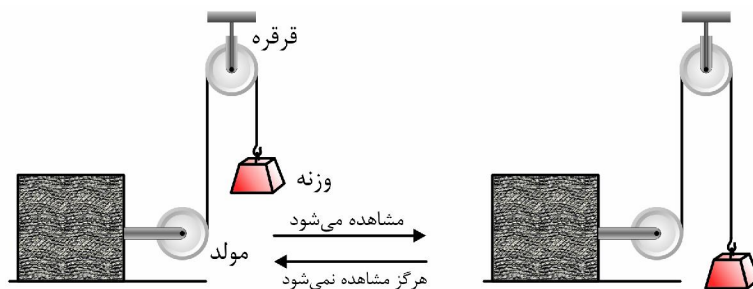
حل

با توجه به شرط‌های (۱-۵) و (۲-۵) داریم:

- | | | | |
|-------|----------------------------|---|---------------|
| (الف) | $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ | ، | خودبه‌خود |
| (ب) | $\Delta S_{\text{کل}} < 0$ | ، | غیر خودبه‌خود |
| (ج) | $\Delta S_{\text{کل}} < 0$ | ، | غیر خودبه‌خود |
| (د) | $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ | ، | خودبه‌خود |
| (هـ) | $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ | ، | خودبه‌خود |
| (و) | $\Delta S_{\text{کل}} < 0$ | ، | غیر خودبه‌خود |

نکته: هیچ فرایند چرخه‌ای را نمی‌توان در نظر گرفت که نتیجه نهایی آن صرفاً گرفتن گرما از یک منبع و تبدیل تمام آن به کار مفید باشد. به بیان دیگر فقط آن دسته از فرایندهای ترمودینامیکی مجازند که نتیجه آن تبدیل مقداری کار به گرما باشد (گرمای حاصل صرف تولید آنتروپی و ازاین‌رو $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ می‌شود؛ زیرا در غیر این صورت فرایند انجام‌شدنی نیست). در

شکل ۱-۵ این گفته‌ها خلاصه شده است. با سقوط وزنه، مولد الکتریکی تولید الکتریسیته می‌کند و تجربه نشان می‌دهد که می‌توان تمام انرژی الکتریکی را به یک منبع گرمایی داد و آن را به انرژی گرمایی تبدیل کرد؛ درحالی‌که اگر همین مقدار گرما را به وزنه بدهیم، سر جای اولش نمی‌رسد. به این ترتیب نتیجه یک‌بار سقوط وزنه و برگشتن به موقعیت اولیه آن، تبدیل کار به گرما است؛ ازاین‌رو به دلیل تولید آنتروپی، نمی‌توان تمام گرما را به کار تبدیل کرد.



شکل ۱-۵ تبدیل انرژی گرمایی به مکانیکی و برعکس.

روابط سیستم ΔS و محیط ΔS

طبق قرارداد محیط (منبع گرمایی) را جایی می‌گیریم که ظرفیت گرمایی بالایی دارد، به طوری که با مبادله گرما بین سیستم و محیط، دمای محیط تغییر نکند. اگر ویژگی‌های محیط را با علامت * و خواص سیستم را بدون * نشان دهیم، در یک فرایند کلی داریم:

$$\Delta S^* = \frac{q^*}{T^*} \quad \text{یا} \quad dS^* = \frac{\delta q^*}{T^*} \quad (3-5)$$

حال چنانچه فرایند مورد نظر را برگشت پذیر بگیریم:

$$dS = dS + dS^* = 0$$

$$dS = -dS^* = \frac{-\delta q^*}{T^*} = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (4-5)$$

زیرا گرمایی که محیط می‌گیرد ($\delta q^* > 0$)، سیستم از دست می‌دهد ($\delta q < 0$) و برعکس و چون فرایند برگشت پذیر است؛ بنابراین نباید دمای محیط (T^*) و سیستم (T) تفاوت محسوسی داشته باشند؛ یعنی $T = T^*$. شکل انتگرالی رابطه (۴-۵) عبارت است از:

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (5-5)$$

و اگر دمای T ثابت باشد، خواهیم داشت:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (6-5)$$

نکته: چون آنتروپی سیستم تابع حالت است؛ پس dS در یک تغییر دیفرانسیلی بی‌نهایت کوچک برگشت‌ناپذیر، باز هم از همان رابطه $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ پیروی می‌کند، مشروط بر آنکه دو فرایند برگشت پذیر (rev) و برگشت‌ناپذیر ($irev$) معادل باشند؛ یعنی از نقاط شروع مشابهی آغاز شده و به نقطه پایانی یکسانی ختم شوند.

نکته: در فصل ۳ ملاحظه شد که ضمن انبساط یا تراکم هم‌دمای n مول گاز ایده‌آل به طور برگشت پذیر از حجم V_i به V_f :

$$\Delta U = q + \omega = 0 \rightarrow q = -\omega = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

از این رو طبق رابطه (۶-۵)، تغییر آنتروپی فرایند مربوط عبارت است از:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (7-5)$$

نکته: رابطه (۷-۵) برای فرایندهای برگشت‌ناپذیر نیز قابل استفاده است، اما باید توجه داشت که همواره برای محاسبه ΔS باید به دنبال مسیری برگشت پذیر بود؛ زیرا محاسبه ΔS فقط در این صورت امکان پذیر است.

تغییر آنتروپی در فرایندهای طبیعی (نامساوی کلازیوس و پیامدهای آن)

منظور از یک رویداد طبیعی، تغییرات شیمی فیزیکی است که در طبیعت انجام می‌شوند و اغلب آن‌ها نیز برگشت‌ناپذیرند، البته معدودی از آن‌ها هم ممکن است برگشت پذیر باشند. در چنین رویدادهایی می‌توان نوشت:

$$dS_{کل} = dS + dS^* \geq 0 \rightarrow dS + \frac{\delta q^*}{T^*} \geq 0 \rightarrow dS \geq -\frac{\delta q^*}{T^*} \rightarrow dS \geq \frac{\delta q}{T} \rightarrow$$

اگر محیط و سیستم هم‌دما باشند ($T = T^*$) در این صورت:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (۸-۵)$$

نامساوی (۸-۵) را نامساوی کلازیوس گویند.

نتیجه اول نامساوی کلازیوس

چنانچه سیستم مورد نظر منزوی باشد، $\delta q = 0$ و از این رو:

$$dS_{\text{جهان}} \geq 0 \quad \text{یا} \quad \Delta S_{\text{سیستم منزوی}} \geq 0 \quad \text{یا} \quad \Delta S_{\text{سیستم منزوی}} \geq 0$$

که همان قانون دوم ترمودینامیک است؛ بنابراین یک جهان ترمودینامیکی زمانی به تعادل می‌رسد که هیچ تغییر برگشت‌ناپذیری در آن قابل انجام نباشد (برگشت‌ناپذیری همواره تولید آنتروپی می‌کند). برای ملاحظه بحثی دقیق و جدی از این مفهوم به کتاب ترمودینامیک مولکولی، جلد دوم، دونالد. ا. مک کواری، جان.دی.سیمون. ترجمه: دکترسید علی‌اکبر سالاری، انتشارات اساتید برتر، رجوع کنید. بنابراین اگر در یک جهان ترمودینامیکی، تمام فرایندها به صورت برگشت‌پذیر انجام شود، داریم:

$$\Delta S_{\text{جهان}} = 0$$

نتیجه دوم نامساوی کلازیوس

در یک چرخه داریم:

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \quad (۹-۵)$$

علت آن است که طبق رابطه (۸-۵):

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

و چون dS تغییر دیفرانسیلی یک تابع حالت است؛ طبق خاصیت هفتم توابع حالت $\oint dS = 0$ پس:

$$\oint dS \geq \oint \frac{\delta q}{T} \rightarrow 0 \geq \oint \frac{\delta q}{T} \rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} \leq 0$$

نکته: همان‌طور که در فصل ۳ نیز گفته شد δq_{rev} ، تغییر یک تابع مسیر است. از طرفی طبق رابطه $dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$ ،

تغییر یک تابع حالت است؛ بنابراین با ضرب δq_{rev} در $\frac{1}{T}$ ، دیفرانسیل ناکامل گرما به دیفرانسیل کامل آنتروپی تبدیل

می‌شود. $\frac{1}{T}$ را فاکتور انتگرال می‌گویند. به این ترتیب، دما مفهوم جدیدی پیدا می‌کند (مفهوم ریاضی دما).

نکته: تمام روابط دینامیکی در مکانیک نیوتنی نسبت به زمان متقارن است؛ یعنی با تبدیل t به $-t$ تغییری نمی‌کند. مثلاً به قانون دوم نیوتن دقت کنید:

$$f = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

درحالی‌که در ترمودینامیک وضع به کلی متفاوت است. روابط تولید آنتروپی با زمان از مرتبه اول است؛ بنابراین با

تبدیل t به $-t$ تقارن آن‌ها محفوظ نمی‌ماند. از آنجاکه $\dot{S} = \frac{dS}{dt} > 0$ ؛ به دلیل انجام فرایندهای برگشت‌ناپذیر و به تبع آن

گذشت زمان ($dt > 0$)، تولید آنتروپی سبب می‌شود که $dS > 0$ شود. به این ترتیب از دیدگاه فلسفی گفته می‌شود،

آنتروپی پیکان زمان است (به گفته سرآرتور ادینگتون انگلیسی). به داستان پیدایش هستی (انفجار بزرگ \equiv مه‌بانگ) از یک توده مادی بسیار چگال به اندازه یک توپ فوتبال و ایجاد کهکشان‌ها و ... در 14 میلیارد سال پیش مراجعه کنید؛ از این رو آنتروپی ارتباط تنگاتنگی با زمان دارد و تولید آن مانع از بازگشت زمان به عقب می‌شود. (اگر زمان به عقب برگردد،

$$dt < 0 \text{ و در نتیجه } \left(\frac{dS}{dt}\right) < 0.$$

روش‌های محاسبه تغییر آنتروپی در سیستم‌های بسته

الف) تغییر آنتروپی در اثر تغییر حجم: طبق رابطه (۷-۵) دیدیم که در مورد انبساط یا تراکم گازی ایده‌آل به طور هم‌دما

داریم $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$. در مورد گازهای غیر ایده‌آل وضع چگونه است؟ در فصل ۶، پس از معرفی روابط ماکسول خواهیم

دید که در حالت کلی در اثر انبساط یا تراکم هم‌دما یک سیستم، می‌توان نوشت:

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (۱۰-۵)$$

۱) گاز ایده‌آل: در این حالت $p = \frac{nRT}{V}$ ؛ پس $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ و $\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

۲) گاز واندروالس: در این مورد $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$ ؛ بنابراین $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$ و:

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR dV}{V-nb} = nR \ln\left(\frac{V_f-nb}{V_i-nb}\right) \quad (۱۱-۵)$$

۳) گاز بر تللو: در این وضعیت، $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{TV^2}$ ؛ از این رو $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} + \frac{an^2}{T^2V^2}$ و:

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nR}{V-nb} + \frac{an^2}{T^2V^2}\right) dV = nR \ln\left(\frac{V_f-nb}{V_i-nb}\right) - \frac{an^2}{T^2} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \quad (۱۲-۵)$$

ب) تغییر آنتروپی در اثر تغییر دما: دو حالت زیر را در نظر می‌گیریم:

۱) حجم ثابت: طبق رابطه $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ و اینکه $dU = n\bar{C}_V dT$ ، $\delta q_V = dU$ ، می‌توان نوشت:

$$dS = \frac{n\bar{C}_V dT}{T} \rightarrow \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{n\bar{C}_V dT}{T}$$

از این رو دو حالت زیر را می‌توان در نظر گرفت:

(a) \bar{C}_V ثابت (مستقل از دما) است پس:

$$S_f - S_i = \Delta S = n\bar{C}_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad (۱۳-۵)$$

(b) \bar{C}_V تابع دما و به صورت زیر باشد:

$$\bar{C}_V = a + bT + cT^m \quad (m = -2 \text{ یا } 0 \text{ یا } +2)$$

$$S_f - S_i = \Delta S = n \int_{T_i}^{T_f} \frac{a + bT + cT^m}{T} dT = n \left\{ a \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + b(T_f - T_i) + \frac{c}{m}(T_f^m - T_i^m) \right\} \quad (۱۴-۵)$$

(۲) فشار ثابت: طبق رابطه $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ و اینکه $\delta q_p = dH = n\bar{C}_p dT$ می‌توان نوشت:

$$dS = \frac{n\bar{C}_p dT}{T} \rightarrow \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{n\bar{C}_p dT}{T}$$

پس مجدداً دو حالت زیر را داریم:

(a) \bar{C}_p ثابت (مستقل از دما) باشد که در این صورت:

$$S_f - S_i = \Delta S = n\bar{C}_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad (۱۵-۵)$$

(b) \bar{C}_p تابع دما و به صورت $\bar{C}_p = a + bT + cT^m$ است؛ از این رو:

$$S_f - S_i = \Delta S = n \int_{T_i}^{T_f} \frac{a + bT + cT^m}{T} dT = n \left\{ a \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + b(T_f - T_i) + \frac{c}{m}(T_f^m - T_i^m) \right\} \quad (۱۶-۵)$$

(ج) ΔS یک سیستم بسته در حالت کلی در تغییرات شامل $T-V-p$: چنانچه هر سه کمیت T, V, p تغییر کند، در این صورت می‌توان نوشت $S = S(T, V)$ و $S = S(T, p)$ [توجه کنید که چون سیستم بسته است، n مقداری ثابت، در نتیجه فقط T, V, p متغیر است و به علت وجود معادله حالت به صورت $f(p, T, V) = 0$ میان این سه متغیر، فقط دو تای آن متغیر مستقل است].

حالت اول: اگر $S = S(T, V)$ ، در این صورت دیفرانسیل کامل آن (به علت اینکه S تابع حالت است؛ این دیفرانسیل کامل وجود دارد) عبارت است از:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (۱۷-۵)$$

طبق رابطه ماکسول به صورت $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ و $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T}$ ، که با آن‌ها در فصل ۶ آشنا می‌شویم، خواهیم داشت:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (۱۸-۵)$$

اگر دما ثابت باشد، معادله (۱۸-۵) به معادله (۱۰-۵) و در صورتی که رفتار آن نیز ایده‌آل باشد، به معادله (۷-۵) تبدیل خواهد شد. به این ترتیب حالات زیر را خواهیم داشت:

(۱) گاز ایده‌آل: با فرض ثابت بودن C_v (یا $n\bar{C}_v$):

$$\Delta S = n\bar{C}_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (۱۹-۵)$$

(۲) گاز واندروالس: با فرض ثابت بودن C_v (یا $n\bar{C}_v$):

$$\Delta S = n\bar{C}_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) \quad (۲۰-۵)$$

(۳) گاز برتولو: چنانچه C_v یا $n\bar{C}_v$ ثابت باشد:

$$\Delta S = n\bar{C}_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) - \frac{an^2}{T^2} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \quad (۲۱-۵)$$

(۱) گاز ایده‌آل: اگر $\bar{C}_v = a + bT + cT^m$:

$$\Delta S = n \left\{ a \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + b(T_f - T_i) + \frac{c}{m} (T_f^m - T_i^m) \right\} + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (۲۲-۵)$$

(۲) گاز واندروالس: اگر $\bar{C}_v = a + bT + cT^m$:

$$\Delta S = n \left\{ a \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + b(T_f - T_i) + \frac{c}{m} (T_f^m - T_i^m) \right\} + nR \ln \left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb} \right) \quad (۲۳-۵)$$

(۳) گاز برتلو: اگر $\bar{C}_v = a + bT + cT^m$:

$$\Delta S = n \left\{ a \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + b(T_f - T_i) + \frac{c}{m} (T_f^m - T_i^m) \right\} + nR \ln \left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb} \right) - \frac{an^2}{T^2} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \quad (۲۴-۵)$$

نکته: طبق روابط (۵-۱۹) و (۵-۲۰) و (۵-۲۱) ملاحظه می‌شود که در یک انبساط معادل (هم‌ارز):

$$\Delta S_{\text{ایده‌آل}} > \Delta S_{\text{واندروالس}} > \Delta S_{\text{برتلو}} \quad (۲۵-۵)$$

و در یک تراکم هم‌ارز:

$$\Delta S_{\text{برتلو}} > \Delta S_{\text{واندروالس}} > \Delta S_{\text{ایده‌آل}} \quad (۲۶-۵)$$

نکته: چنانچه با فازهای متراکم (مایعات و جامدات) سر و کار داشته باشیم، در این صورت رابطه (۵-۱۸) طبق معادله

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{خواهد شد:}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n \bar{C}_v \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) dV \quad (۲۷-۵)$$

که می‌توان حالات \bar{C}_v ثابت و وابسته به دما را مجدداً در نظر گرفت.

حالت دوم: اگر $S = S(T, p)$ ، در این صورت:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (۲۸-۵)$$

باز هم طبق رابطه ماکسول $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ می‌نویسیم:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} - \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (۲۹-۵)$$

چنانچه دما ثابت باشد، معادله (۵-۲۹) به معادله زیر تبدیل می‌شود:

$$\Delta S = - \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (۳۰-۵)$$

با فرض ایده‌آل بودن گاز، خواهیم داشت $V = \frac{nRT}{p}$ یا $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ ؛ پس:

$$\Delta S = -nR \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \quad (۳۱-۵)$$

به این ترتیب، مجدداً می‌توان حالات مختلفی را در نظر گرفت. دقت کنید که معادلات واندروالس و برتلو نسبت به حجم از درجه

سوم‌اند و نمی‌توان به سادگی آن‌ها را نسبت به V حل و $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ را محاسبه کرد؛ بنابراین کاربرد معادله (۵-۲۹) نسبت به (۵-۱۸)

(۱۸) محدودتر است.

نکته: یکای آنترپوی مولی در SI، $\frac{J}{K.mol}$ و در غیر SI، گیسیس (Gibbs) یا eu (Entropy Unit) است و داریم

$$1 \text{ Gibbs} = 1 \text{ eu} = R \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}}$$

برای محاسبه آنترپوی برحسب eu، کافی است مقدار آنترپوی را بر R (برحسب $\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) تقسیم کنیم.

توجه: برخی منابع از تعریف $1 \text{ Gibbs} = 1 \text{ eu} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{K.mol}}$ استفاده می‌کنند.

نکته: در مبحث فازها و محلول‌ها (فصل ۸) به بررسی ΔS تشکیل یا اختلاط محلول‌های ایده‌آل و حقیقی می‌پردازیم.

مثال: تغییر آنترپوی مولی در جریان انبساط یک گاز ایده‌آل و تک‌اتمی تا دو برابر حجم اولیه‌اش و همزمان با آن، سرد کردن گاز تا نصف دمای اولیه‌اش (برحسب کلوین) چقدر است؟ (برحسب SI)

حل

در این حالت $n=1$ ، $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$ ؛ پس:

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln\left(\frac{1}{2}\right) + R \ln 2 = -\frac{3}{2}R \ln 2 + R \ln 2 = -\frac{R}{2} \ln 2 = \frac{R}{2} \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -2.88 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

توجه کنید که در اینجا عامل دما مؤثرتر از عامل انبساط است (انبساط، باعث افزایش و سرما، باعث کاهش آنترپوی می‌شود).

مثال: رابطه‌ای برای تغییر آنترپوی اختلاط m مول آب با دمای T_1 کلوین و n مول آب با دمای T_2 کلوین به طور آدیباتیک و هم‌فشار به دست آورید. فرض کنید \bar{C}_p مستقل از دما بوده و در این دو دما، آب به حالت مایع است.

حل

طبق اصل تعادل گرمایی (فصل ۱) می‌توان دمای تعادل T_e را حساب کرد (چون فرایند آدیباتیک است، تمام گرمای یکی را دیگری می‌گیرد).

$$T_e = \frac{mT_1 + nT_2}{m+n}, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_e} m\bar{C}_p \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_e} n\bar{C}_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m\bar{C}_p \ln \frac{T_e}{T_1} + n\bar{C}_p \ln \frac{T_e}{T_2} = \bar{C}_p \ln \left(\frac{T_e^{m+n}}{T_1^m T_2^n} \right) = \bar{C}_p \ln \left[\frac{(mT_1 + nT_2)^{m+n}}{(m+n)^{m+n} T_1^m T_2^n} \right]$$

نکته: اگر $m=n=1$ ، در این صورت $T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$.

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) = 2\bar{C}_p \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right)$$

همواره $\Delta S > 0$ ، زیرا $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1$ ، در واقع:

$$(T_1 - T_2)^2 > 0 \rightarrow T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 > 0 \rightarrow T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2 > 4T_1 T_2 \rightarrow$$

$$(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2 \rightarrow \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1 \rightarrow \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0 \rightarrow \Delta S > 0$$

نحوه محاسبه تغییر آنتروپی محیط

برای این منظور فرض کنید تعادل درونی محیط حفظ شود. به عبارت دیگر مکان‌های گرمی در محیط ایجاد نشود که به طور برگشت‌ناپذیر سرد شود. با توجه به اینکه ظرفیت محیط بالاست؛ پس چه در یک تغییر برگشت‌پذیر و چه تغییر برگشت‌ناپذیر، می‌توان نوشت:

$$\Delta S^* = \frac{q}{T^*}$$

نکته: اگر فرایندی آدیباتیک باشد $\Delta S^* = 0$ ، نه اینکه $\Delta S = 0$. در واقع علت آن است که در چنین فرایندی، گرما میان سیستم و محیط مبادله نمی‌شود تا آنتروپی محیط را تغییر دهد.

نکته: اگر فرایند در فشار ثابت انجام شود، در این صورت $q^* = -q = -\Delta H$ ؛ پس $\Delta S^* = -\frac{\Delta H}{T^*}$ و چنانچه علاوه بر فشار، دما نیز ثابت باشد:

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta H}{T} \quad (32-5)$$

نکته: در یک فرایند گرمازا، $\Delta H < 0$ ؛ از این رو $\Delta S^* > 0$.

در یک فرایند گرماگیر، $\Delta H > 0$ ؛ بنابراین $\Delta S^* < 0$.

مثال: اگر از انحلال یک مول منیزیم در HCl در 25°C و فشار 1 atm، 466.85 kJ گرما روانه محیط شود، تغییر آنتروپی محیط چقدر است؟

حل

با فرض محفوظ ماندن تعادل درونی سیستم، طبق رابطه (32-5) داریم:

$$\Delta S^* = \frac{-(-466.85 \times 10^3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(25 + 273.15) \text{ K}} = 1565.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

نحوه محاسبه تغییر آنتروپی ضمن تغییر حالت‌های فیزیکی

ضمن یک تغییر حالت فیزیکی (tr) نظیر ذوب یا تبخیر یا ... مسلماً نظم مولکولی دستخوش تغییر می‌شود. به عنوان مثال واضح است که:

$$\begin{cases} \Delta S_{\text{vap}} > 0 & , & \Delta S_{\text{fus}} > 0 & , & \Delta S_{\text{sub}} > 0 \\ \Delta S < 0 & , & \Delta S < 0 & , & \Delta S < 0 \end{cases} \quad (33-5)$$

میعان انجماد چگالش

در اثر یک تغییر حالت فیزیکی، تعادل سیستم با محیط برقرار است؛ از این رو انتقال گرما به صورت برگشت‌پذیر انجام می‌شود؛ پس دمای سیستم و محیط یکی بوده و با فرض ثابت ماندن فشار، خواهیم داشت:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} \quad , \quad \Delta S^* = \frac{-\Delta H_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} \quad , \quad \Delta S = \Delta S + \Delta S^* = 0 \quad (34-5)$$

که در آن، ΔH_{tr} ، تغییر آنتالپی ضمن تبدیل حالت فیزیکی و T_{tr} ، دمای تبدیل حالت مذکور است.

مثال: اگر گرمای ذوب مولی یخ در دمای 273.15 K و فشار یک اتمسفر، 6009 J باشد، مقادیر ΔS ، ΔS^* و ΔS واکنش را حساب کنید.

حل

طبق روابط (۳۳-۵) و (۳۴-۵) برای ذوب (fus) داریم:

$$\Delta S = \frac{6009 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta S^* = -22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta S = 0$$

قاعده تروتون

آنتروپی مولی اغلب مایعات غیر قطبی، در نقطه جوش نرمال (عادی) خود، حدود $86 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ (یا $21 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ یا $10.5R$) است که به آن قاعده تروتون گویند:

$$\Delta \bar{S}_{\text{vap, bp}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap, bp}}}{T_{\text{bp}}} \quad (35-5)$$

در این رابطه T_{bp} ، نقطه جوش نرمال (دمای جوش مایع در فشار یک اتمسفر را گویند) و $\Delta \bar{H}_{\text{vap, bp}}$ ، آنتالپی مولی تبخیر مایع است.

موارد استثنایی قاعده تروتون

- ۱- مایعات بسیار قطبی
- ۲- ترکیبات مجتمع (مایعات با پیوند هیدروژنی)
- ۳- ترکیبات با نقطه جوش بسیار پایین (زیر 150K) و با نقطه جوش بسیار بالا (بالتر از 1000K). جدول ۱-۵ را ببینید.

جدول ۱-۵ آنتالپی و آنتروپی‌های ذوب و تبخیر*.

جسم	T_{mp} K	$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{fus}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{S}_{\text{fus}}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	T_{bp} K	$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{S}_{\text{vap}}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{S}_{\text{vap}}^{\text{THE}}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ne	24.5	0.335	13.6	27.1	1.76	65.0	64.8
N ₂	63.3	0.72	11.4	77.4	5.58	72.1	73.6
Ar	83.8	1.21	14.4	87.3	6.53	74.8	74.6
C ₂ H ₆	89.9	2.86	31.8	184.5	14.71	79.7	80.8
(C ₂ H ₅) ₂ O	156.9	7.27	46.4	307.7	26.7	86.8	85.1
NH ₃	195.4	5.65	28.9	229.7	23.3	97.4	83.0
CCl ₄	250.0	2.47	9.9	349.7	30.0	85.8	86.1
H ₂ O	273.2	6.01	22.0	373.1	40.66	109.0	86.7
I ₂	386.8	15.5	40.1	457.5	41.8	91.4	88.3
Zn	693.0	7.38	10.7	1184.0	115.6	97.6	96.3
NaCl	1074.0	28.2	26.2	1738.0	171.0	98.4	99.4

$\Delta \bar{H}_{\text{fus}}^*$ و $\Delta \bar{S}_{\text{fus}}$ مربوط به نقطه ذوب عادی (mp) هستند. $\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$ و $\Delta \bar{S}_{\text{vap}}$ مربوط به نقطه جوش نرمال یا عادی (bp) هستند. $\Delta \bar{S}_{\text{vap}}^{\text{THE}}$ عبارت است از مقدار $\Delta \bar{S}_{\text{vap}}$ در نقطه جوش عادی که توسط قاعده تروتون - هیلدبراند - اورت پیشگویی شده است.

نکته: دقت قاعده تروتون را می‌توان توسط قاعده تروتون - هیلدبراند - اورت (THE) بهبود بخشید. مطابق با آن:

$$\Delta \bar{S}_{\text{vap, bp}} = 4.5R + R \ln \left(\frac{T_{\text{bp}}}{K} \right) \quad (۳۶-۵)$$

به ازای $T = 400K$ ، رابطه (۳۶-۵) به قاعده (۳۵-۵) تبدیل می‌شود؛ یعنی $\Delta \bar{S}_{\text{vap, bp}} = 10.5R$. قاعده THE نیز برای مایعات حاوی پیوند هیدروژنی قابل استفاده نیست.

نکته: به کمک قاعده تروتون و از روی $\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$ می‌توان T_{bp} و با از روی T_{bp} می‌توان $\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$ مایعات را تعیین کرد.

مثال: چنانچه آنتالپی تبخیر مولی سیکلو هگزان $30.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ باشد، نقطه جوش نرمال آن چقدر است؟

حل

سیکلو هگزان یک ترکیب غیر قطبی و غیر مجتمع است؛ بنابراین طبق قاعده تروتون می‌توان نوشت:

$$\Delta \bar{S}_{\text{vap}} = 86 = \frac{30.1 \times 1000}{T_{\text{bp}}} \rightarrow T_{\text{bp}} = 350K = 77^\circ C$$

آنتروپی کل برخلاف آنتروپی سیستم، تابع حالت نیست

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، تغییر آنتروپی انبساط هم‌دمای یک گاز ایده‌آل (چه به صورت برگشت‌پذیر و چه برگشت‌ناپذیر) مشروط بر آنکه دما و حجم اولیه با دما و حجم نهایی در این دو مسیر نظیر به نظیر یکی باشند، برابر $nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ است، درحالی‌که تغییر آنتروپی کل به برگشت‌پذیر بودن یا نبودن فرایند بستگی دارد. برای نشان دادن این موضوع، می‌دانیم در اثر انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر، گرمایی برابر با $q = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$ از محیط به گاز (سیستم) داده می‌شود و از این رو ΔS^* برابر است با:

$$\Delta S^* = \frac{q}{T} = -\frac{q}{T} = -nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

پس تغییر آنتروپی کل برابر است با:

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S + \Delta S^* = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) - nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 0 \quad (۳۷-۵)$$

پس آنتروپی کل در فرایند برگشت‌پذیر تغییر نمی‌کند. حال اگر همین انبساط به صورت آزاد (مثلاً انبساط در خلأ) صورت بگیرد، هیچ کاری انجام نمی‌شود؛ بنابراین هیچ گرمایی از محیط خود دریافت نمی‌کند؛ پس $q^* = 0$ و $\Delta S^* = 0$ ؛ از این رو:

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S + \Delta S^* = \Delta S + 0 = \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0 \quad (۳۸-۵)$$

به این ترتیب $\Delta S_{\text{کل}}$ در دو فرایند برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر متفاوت بوده؛ از این رو تابع مسیر است.

نکته: تغییر آنتروپی ضمن تماس دو جسم گرم و سرد با ظرفیت‌های گرمایی بالا و دماهای T_h و T_c ضمن انتقال گرمای q از جسم گرم به سرد، طوری که دماهای آن‌ها تغییر نکنند، برابر است با:

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{q}{T_h} + \frac{q}{T_c} = q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad (39-5)$$

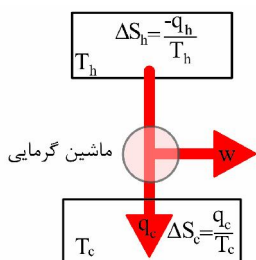
نتایج:

(۱) چون $T_c < T_h$ ؛ پس $\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} > 0$ و $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ ، از این رو انتقال گرما به طور خودبه‌خود از جسم گرم‌تر به سردتر است.

(۲) اگر $T_h = T_c$ ، در این صورت $\Delta S_{\text{کل}} = 0$ و فرایند انتقال گرما به تعادل می‌رسد (برگشت‌پذیری).

(۳) هیچ‌گاه انتقال گرما به طور خودبه‌خود از جسم سرد به گرم نیست، زیرا در این حالت $\Delta S_{\text{کل}} < 0$.

چرخه کارنو و راندمان آن از دیدگاه ماشینی



ماشینی را ماشین دو دمایی (گرمایی) گویند که بین دو دمای منبع گرم (T_h) و منبع سرد (T_c) کار می‌کند؛ به این ترتیب که مقداری گرما (q_h) از منبع گرم می‌گیرد، بخشی از آن را به کار (w) تبدیل کرده و مابقی (q_c) را به منبع سرد می‌دهد. مهندس فرانسوی، کارنو، ضمن مطالعه روی این سیستم‌ها زمینه را برای پیدایش آنتروپی توسط کلازیوس فراهم ساخت.

شکل ۲-۵ مکانیسم عملکرد ماشین گرمایی کارنو. نحوه کارکرد چنین ماشینی در شکل ۲-۵ نمایش داده شده است.

تذکر: چون q_h وارد ماشین می‌شود؛ علامت آن را مثبت و از آنجا که w ، q_c از ماشین خارج می‌شود علامت آن منفی لحاظ می‌شود. برای پرهیز از اشتباه می‌توان از علامت قدر مطلق استفاده کرد.

با فرض کار کردن ماشین، باید $\Delta S_{\text{کل}}$ بزرگ‌تر یا مساوی صفر باشد (علامت تساوی مربوط به کار کردن برگشت‌پذیر ماشین است).

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_c + \Delta S_h = \frac{|q_c|}{T_c} - \frac{|q_h|}{T_h} \geq 0 \rightarrow |q_c| \geq |q_h| \frac{T_c}{T_h} \rightarrow |q_c|_{\min} = |q_h| \frac{T_c}{T_h} \quad (40-5)$$

اگر حداکثر کاری که ماشین گرمایی کارنو انجام می‌دهد را با $|\omega_{\max}^*|$ نشان دهیم، در این صورت طبق رابطه (۴۰-۵):

$$|\omega_{\max}^*| = |q_h| - |q_c|_{\min} = |q_h| - |q_h| \frac{T_c}{T_h} = |q_h| \left(1 - \frac{T_c}{T_h} \right)$$

با تعریف حداکثر بازده (راندمان یا کارایی) ماشین کارنو به صورت $\varepsilon = \frac{|\omega_{\max}^*|}{|q_h|}$ می‌توان نوشت:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (41-5) \quad (\text{دما برحسب کلوین است})$$

نتایج رابطه (۴۱-۵)

(۱) طبق رابطه (۴۱-۵)، همواره $\varepsilon < 1$ است؛ یعنی هیچ‌گاه راندمان 100% نیست. در ضمن علامت تساوی در معادله (۴۱-۵)

زمانی برقرار است که ماشین به صورت برگشت‌پذیر کار کند تا $\Delta S_{\text{کل}} = 0$ شود و رابطه (۴۰-۵) و بقیه روابط به رابطه (۴۱-۵)

منجر شود. چون مراعات چنین شرطی در عمل مشکل است؛ پس بیشترین راندمان مربوط به ماشین فرضی (ایده‌آل) کارنو است.

۲) برای افزایش راندمان ماشین کارنو، باید اختلاف دمای دو منبع گرم و سرد بیشتر شود.

۳) تنها زمانی راندمان ماشین کارنو 100% می‌شود که طبق رابطه $\epsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h}$ ، داشته باشیم $T_c = 0$. در فصل ۶ ملاحظه خواهیم کرد که قانون سوم ترمودینامیک مانع از این امر می‌شود (رسیدن به صفر مطلق محال است) در نتیجه هیچ ماشینی با راندمان 100% نخواهیم داشت.

مثال: بیشترین بازدهی یک ماشین گرمایی برگشت‌پذیر که با بخار یک جسم بین دو دمای 400°C و 50°C کار می‌کند، چقدر است؟

حل

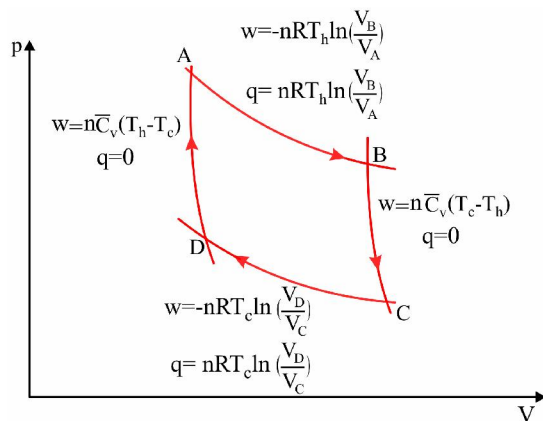
طبق رابطه $\epsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h}$ و $T_h = 400 + 273 = 673\text{K}$ ، $T_c = 50 + 273 = 323\text{K}$ داریم:

$$\epsilon = \frac{673 - 323}{673} = 0.52 \quad \text{یا} \quad \epsilon = 52\%$$

نکته: اختلاف دما بر حسب کلوین و سانتی‌گراد یکسان است؛ بنابراین در این رابطه فقط باید مخرج را به کلوین تبدیل کرد؛ یعنی:

$$\epsilon = \frac{400 - 50}{673} = 0.52$$

چرخه کارنو و راندمان آن از دیدگاه عامل کار (Agent Work)



در این بخش نحوه کارکرد ماشین گرمایی کارنو را از دیدگاه عامل کار (مثلاً n مول از یک گاز ایده‌آل) بررسی می‌کنیم. این موضوع در شکل ۳-۵ نمایش داده شده است. این گاز ایده‌آل، طی چهار مرحله انبساط - تراکم به نقطه شروع خود می‌رسد (چرخه). این مراحل عبارت‌اند از:

شکل ۳-۵ سیکل چهار مرحله‌ای کارنو (نمودار p-V).

- ۱- مرحله $A \rightarrow B$: انبساط هم‌دمای برگشت‌پذیر (گاز در اثر انبساط سرد می‌شود ولی آن را در تماس با منبع گرم با دمای T_h قرار داده تا انبساط به صورت هم‌دما انجام شود).
- ۲- مرحله $B \rightarrow C$: انبساط آدیباتیک برگشت‌پذیر (تماس گاز از منبع گرم قطع شده و ضمن شرکت آن در یک انبساط آدیباتیک، آن را تا دمای T_c ، دمای منبع سرد، خنک می‌کنیم).
- ۳- مرحله $C \rightarrow D$: تراکم هم‌دمای برگشت‌پذیر، (گاز در اثر تراکم گرم می‌شود ولی آن را در تماس با منبع سرد با دمای T_c قرار داده تا تراکم آن به صورت هم‌دما پیش رود).
- ۴- مرحله $D \rightarrow A$: تراکم آدیباتیک برگشت‌پذیر (تماس گاز از منبع سرد قطع شده و در اثر شرکت آن در یک تراکم آدیباتیک، آن را تا دمای T_h ، دمای منبع گرم، گرم می‌کنیم).

نکته: چون گاز ایده‌آل است و انرژی درونی آن فقط تابع دماست؛ در مراحل اول و سوم که دما ثابت است، $\Delta U = 0$ ؛ بنابراین

طبق قانون اول $\Delta U = q + \omega = 0$ یا $q = -\omega$ و چون $\omega = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ ؛ پس $q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ چون مراحل

دوم و چهارم آدیباتیک است؛ $q = 0$ و طبق قانون اول $\Delta U = q + \omega$ یا $\Delta U = \omega$ ؛ از این رو $\omega = n\bar{C}_v(T_f - T_i)$

نکته: در یک چرخه $\Delta U = 0$ ؛ از این رو:

$$\Delta U_{A \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow D} + \Delta U_{D \rightarrow A} = 0$$

$$\omega_{A \rightarrow B} + q_{A \rightarrow B} + \omega_{B \rightarrow C} + q_{B \rightarrow C} + \omega_{C \rightarrow D} + q_{C \rightarrow D} + \omega_{D \rightarrow A} + q_{D \rightarrow A} = 0$$

$$\xrightarrow[\text{آدیباتیک}]{q_{B \rightarrow C} = q_{D \rightarrow A} = 0} \xrightarrow[\text{قرینه}]{\omega_{B \rightarrow C} + \omega_{D \rightarrow A} = 0} \omega_{A \rightarrow B} + q_{A \rightarrow B} + \omega_{C \rightarrow D} + q_{C \rightarrow D} = 0$$

پس فقط مراحل اول و سوم در کار و گرما دخیل‌اند. برای سادگی قرار می‌دهیم $\omega_{A \rightarrow B} + \omega_{C \rightarrow D} = \omega_{\max}^*$ و $q_{A \rightarrow B} = q_h, q_{C \rightarrow D} = q_c$ به این ترتیب:

$$\omega_{\max}^* + q_h + q_c = 0 \quad \text{یا} \quad q_h + q_c = -\omega_{\max}^* \quad (۴۲-۵)$$

نکته: همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، چون $q_h > 0, q_c < 0, \omega_{\max}^* < 0$ ، بنابراین رابطه (۴۲-۵) همان رابطه

$$|q_h| = q_h \quad \text{و} \quad |q_c|_{\min} = (-q_c)_{\min} = -q_c \quad \text{و} \quad |\omega_{\max}^*| = -\omega_{\max}^* \quad \text{است؛ زیرا} \quad |\omega_{\max}^*| = |q_h| - |q_c|_{\min}$$

اینک طبق تعریف، راندمان برابر خواهد بود با:

$$\varepsilon = \frac{-\omega_{\max}^*}{q_h} = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} \quad (۴۳-۵)$$

نکته: اگر به‌جای T_c, T_h ، مقادیر q_c, q_h در اختیار باشد، باید از رابطه (۴۳-۵) برای محاسبه ε استفاده کرد (با شرط $q_c < 0$).

نکته: روابط (۴۳-۵) و (۴۱-۵) هم‌ارزند؛ زیرا طبق روابط T-V برای انبساط آدیباتیک - برگشت‌پذیر (مراحل دوم و چهارم) داریم:

$$\begin{cases} T_c V_C^{\gamma-1} = T_h V_B^{\gamma-1} \\ T_c V_D^{\gamma-1} = T_h V_A^{\gamma-1} \end{cases} \longrightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \quad (۴۴-۵)$$

از روی سه حجم می‌توان چهارمین حجم را محاسبه کرد. (حاصل ضرب حجم‌های مقابل در شکل ۳-۵ مساوی‌اند)

$$\varepsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 + \frac{nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_c \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (۴۵-۵)$$

نکته: کار خالص انجام‌شده در چرخه کارنو (مراحل ۱ و ۳) به کمک (۴۴-۵) عبارت است از:

$$\omega = -nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = nR(T_c - T_h) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad (۴۶-۵)$$

بنابراین نوع گاز (تک‌اتمی، دو اتمی و ...) تأثیری بر کار ماشین ندارد.

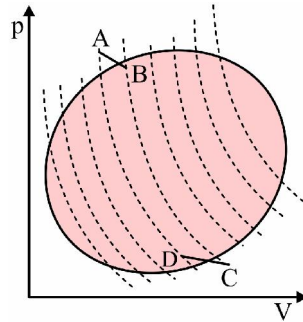
نتیجه اساسی چرخه کارنو

چون معادلات (۴۳-۵) و (۴۵-۵) هم‌ارزند، پس:

$$1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \rightarrow \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_h}{T_h} = 0 \quad (۴۷-۵)$$

به این ترتیب چنانچه شکل ۴-۵ را با رسم خطوط نقطه‌چین، به تعداد زیادی (n) چرخه کارنوی دیفرانسیلی تبدیل کرده و روی مرز چرخه مفروض، هم‌دماها را جدا کنیم، در این صورت با استفاده از نتیجه (۴۷-۵) به صورت دیفرانسیلی بر روی هر یک از این چرخه‌های کوچک داریم:

$$\begin{cases} \left(\frac{\delta q_c}{T_c} + \frac{\delta q_h}{T_h} \right) = 0 & \text{چرخه ۱} \\ \left(\frac{\delta q_c}{T_c} + \frac{\delta q_h}{T_h} \right) = 0 & \text{چرخه ۲} \\ \vdots \\ \left(\frac{\delta q_c}{T_c} + \frac{\delta q_h}{T_h} \right) = 0 & \text{چرخه n} \end{cases} \rightarrow \sum \left(\frac{\delta q_{rev}}{T} \right) = 0 \quad (۴۸-۵)$$



شکل ۴-۵ تبدیل چرخه p-V به تعداد بی‌شماری چرخه کارنوی دیفرانسیلی. خطوط AB و CD هم‌دما و خطوط BC و DA آدیابات هستند.

حال هرچه تعداد آدیابات‌ها بیشتر شود (پهنای بین آن‌ها کمتر شود)، مجموع در رابطه (۴۸-۵) به مجموع ریمان (انتگرال) نزدیک‌تر می‌شود؛ بنابراین با حد گرفتن می‌توان نوشت:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum \left(\frac{\delta q}{T} \right) = 0 \quad \text{یا} \quad \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \quad (۴۹-۵)$$

به این ترتیب رابطه (۴۹-۵) نتیجه نهایی مطلوب است؛ از این‌رو باید دیفرانسیل تابع حالتی به صورت $\frac{\delta q_{rev}}{T}$ موجود باشد که انتگرال چرخه‌ای آن صفر باشد. این رابطه را با $dS = \frac{\delta q_{rev}}{dT}$ نشان داده و به S، آنتروپی سیستم گویند.

قضیه کلازیوس

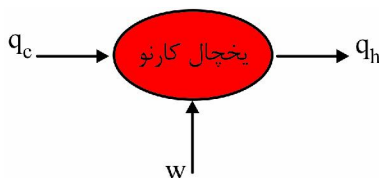
اگر ماشین به‌جای برگشت‌پذیر به صورت برگشت‌ناپذیر کار کند، در این صورت رابطه (۴۹-۵) به صورت $\oint \frac{\delta q}{T} < 0$ درمی‌آید؛

بنابراین در حالت کلی می‌توان نوشت $\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0$ که علامت تساوی مربوط به برگشت‌پذیری و علامت کوچک‌تر مربوط به برگشت‌ناپذیری است.

یخچال کارنو

طرح یک یخچال کارنو به صورت زیر است. عملکرد خالص یخچال‌ها گرفتن گرما از منبع سرد و دادن آن به منبع گرم است. البته طبق قانون دوم باید این فرایند با انجام کار همراه باشد؛ از این رو طبق قرارداد علامت‌ها می‌توان نوشت:

$$-q_h = \omega + q_c \quad \text{یا} \quad \omega = q_h - q_c \quad (50-5)$$



شکل ۵-۵ طرح شماتیک یک یخچال کارنو.

اگر راندمان یخچال را به صورت نسبت کار انجام‌شده توسط یخچال به گرمایی که از منبع سرد دریافت می‌کند، تعریف کنیم؛ داریم:

$$\varepsilon = \frac{\omega}{q_c} = \frac{-q_h - q_c}{q_c} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \quad (51-5)$$

نکته: به شباهت این رابطه با معادله (۴۱-۵) توجه کنید، با این تفاوت که در مخرج (۵۱-۵) به جای T_c ، T_h آمده است. نتیجه: طبق رابطه (۵۱-۵)، می‌توان حالات زیر را در نظر گرفت:

۱) اگر $T_h - T_c > T_c$ یا $T_h > 2T_c$ یا $T_c < \frac{1}{2}T_h \rightarrow \varepsilon > 1$

۲) اگر $T_h - T_c = T_c$ یا $T_h = 2T_c$ یا $T_c = \frac{1}{2}T_h \rightarrow \varepsilon = 1$

۳) اگر $T_h - T_c < T_c$ یا $T_h < 2T_c$ یا $T_c > \frac{1}{2}T_h \rightarrow \varepsilon < 1$

با تعریف (۵۱-۵) به عنوان بازده یخچال، می‌توان یخچال‌هایی با راندمان بیش از ۱۰۰٪ نیز داشت.

ضریب عملکرد یخچال را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\varepsilon' = \frac{q_c}{\omega} \quad (52-5)$$

در این مورد تمام روابط قبل، معکوس می‌شود؛ یعنی:

$$\varepsilon' = \frac{q_c}{q_h - q_c} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (53-5)$$

پس حالات زیر را خواهیم داشت:

۱) اگر $T_c > T_h - T_c$ یا $2T_c > T_h$ یا $T_c > \frac{1}{2}T_h \rightarrow \varepsilon' > 1$

۲) اگر $T_c = T_h - T_c$ یا $2T_c = T_h$ یا $T_c = \frac{1}{2}T_h \rightarrow \varepsilon' = 1$

۳) اگر $T_c < T_h - T_c$ یا $2T_c < T_h$ یا $T_c < \frac{1}{2}T_h \rightarrow \varepsilon' < 1$

مثال: شکل ۵-۶ یک ماشین گرمایی کارنو را نشان می‌دهد که یک یخچال کارنو را به کار می‌اندازد. مقدار q'_h چقدر است؟

حل

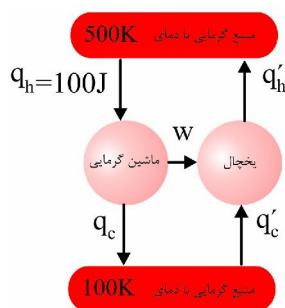
می‌توان در این ماشین ترکیبی (هیبریدی) نوشت:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{500 - 100}{500} = 0.8 = -\frac{\omega}{q_h} = -\frac{\omega}{100} \rightarrow \omega = -80J$$

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_c} = \frac{500 - 100}{100} = 4 = +\frac{\omega}{q'_c} = \frac{+80}{q'_c} \rightarrow q'_c = 20J$$

توجه کنید، طبق شکل، ω برای ماشین گرمایی منفی است، درحالی‌که همین ω برای یخچال مثبت است. به این ترتیب خواهیم داشت:

$$q'_h = \omega + q'_c \rightarrow q'_h = 80 + 20 = 100J$$



شکل ۵-۶ ترکیب ماشین گرمایی کارنو و یخچال کارنو.

برای مشاهده مسایل بیشتری از این نوع می‌توانید به این منبع مراجعه کنید:
نظریه و مسایل شیمی فیزیک، کلاید.ر. متز، ترجمه: دکتر سید علی‌اکبر سالاری، انتشارات امیرکبیر.

بیان قانون دوم ترمودینامیک از دیدگاه کلونین

نمی‌توان ماشینی ساخت که عملکرد خالص آن در یک تحول چرخه‌ای، گرفتن گرما از منبعی گرم و تبدیل تمام آن به کار باشد. به بیان معادل، تولید کار در محیط با استفاده از فرایندی چرخه‌ای که فقط با یک منبع گرمایی در تماس باشد، غیر ممکن است.

بیان کلازیوس از قانون دوم ترمودینامیک

انتقال گرما از منبعی سرد به یک منبع گرم بدون تبدیل مقداری کار که از جایی دیگر تأمین خواهد شد، محال است. به بیان هم‌ارز، با استفاده از ماشینی در تماس با دو منبع گرمایی، انجام فرایندی چرخه‌ای که در آن فقط با انتقال مقداری گرما از منبع سردتر به گرم‌تر سر و کار داشته باشیم، غیر ممکن است.

نکته: هر دو بیان مذکور معادل‌اند؛ یعنی می‌توان از یکی دیگری را نتیجه گرفت.

قضیه کارنو

کارایی هیچ ماشین در حال کار، بین دو منبع گرمایی نمی‌تواند بیشتر از یک ماشین کارنو در حال کار بین آن دو منبع باشد.

نتیجه

تمام ماشین‌های برگشت‌پذیر در حال کار بین دو منبع گرمایی، کارایی یکسان دارند.
مثال: نمودارهای الف) T در مقابل S (ب) T در مقابل V را برای چرخه کارنو رسم کنید.

حل

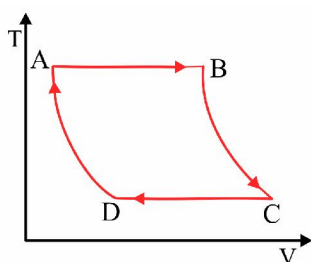
با توجه به ترتیب مراحل چرخه کارنو می‌توان به شکل ۷-۵ رسید.

A → B (انبساط، هم‌دما، برگشت‌پذیر)

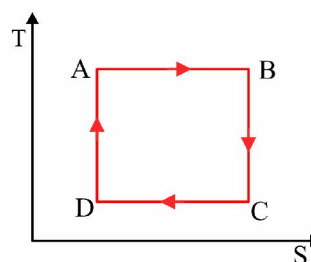
B → C (انبساط، آدیاباتیکی، برگشت‌پذیر)

C → D (تراکم، هم‌دما، برگشت‌پذیر)

D → A (تراکم، آدیاباتیکی، برگشت‌پذیر)



(ب)



(الف)

شکل ۷-۵ الف) نمودار T-S و ب) نمودار T-V.

توجه شود در انبساط $dV > 0$ ، در تراکم $dV < 0$ و در آدیاباتیکی $\delta q = 0$ ، پس $dS = \frac{\delta q}{T} = 0$ ؛ یعنی S ثابت است.

تمرین: نمودارهای S در مقابل T و V در مقابل T را در چرخه کارنو رسم کنید.

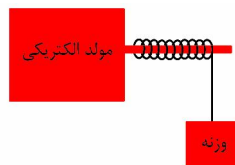
اصل حداقل بودن انرژی در مقابل حداکثر بودن آنتروپی

در شکل ۸-۵ با سقوط وزنه، می‌توان کار ناشی از آن را برای راه انداختن یک مولد الکتریکی به کار گرفت. تجربه نشان می‌دهد که می‌توان کار ناشی از سقوط وزنه را به طور کامل به انرژی الکتریکی تبدیل کرد (بدون تولید گرما)؛ بنابراین آنتروپی کل ثابت مانده

و علت سقوط وزنه (انجام خودبه‌خودی فرایند)، گرایش سیستم در رسیدن به حداقل انرژی است. به چنین

سیستم‌هایی، مکانیکی گویند؛ از این‌رو در سیستم‌های مکانیکی با آنتروپی ثابت، دلیل خودبه‌خودی انجام یک فرایند، تمایل سیستم در رسیدن به کمترین انرژی است. برعکس در سیستم‌های بسته ترمودینامیکی با انرژی ثابت (نظیر انبساط ژول)، تمایل سیستم برای رسیدن به حداکثر آنتروپی است که جهت خودبه‌خودی چنین رویدادهایی را نشان می‌دهد.

در فصل ۶ به سیستم‌هایی می‌پردازیم که در آن‌ها هر دوی کمیت‌های انرژی و آنتروپی تغییر می‌کند و به دنبال توابعی (A و G) هستیم که از این خاصیت جهت نمایی بهره‌مند باشند.



شکل ۸-۵ تمام کار سقوط وزنه به الکتریسیته تبدیل می‌شود.

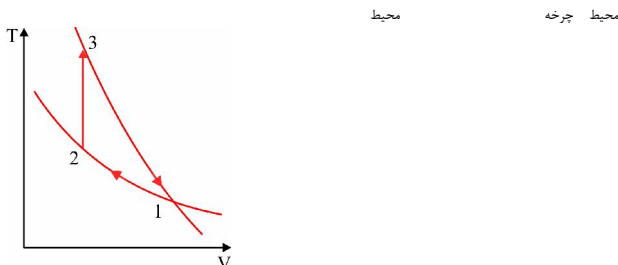
نکته: هیچ‌گاه دو آدیابات برگشت‌پذیر نمی‌توانند یکدیگر را قطع کنند؛ زیرا در غیر این صورت قانون دوم نقض می‌شود (با این بیان که نمی‌توان تمام گرما را به کار تبدیل کرد، در تضاد است). برای مشاهده این امر شکل ۹-۵ را ببینید. فرض کنید این امر اتفاق بیفتد. نشان می‌دهیم که به تناقض می‌انجامد. سیستم بسته ساده‌ای را در نظر بگیرید. محورهای فرایند انجام‌یافته در سیستم را T و V بگیرید. البته هر محور دیگری را نیز می‌توان اختیار کرد. محل تلاقی دو آدیابات را نقطه 1 بگیرید. روی هر آدیابات یک حالت دیگر را با علایم 2 و 3 در نظر بگیرید. فرض کنید ضمن انجام فرایند برگشت‌پذیر از حالت 2 به 3 گرما توسط سیستم جذب شود؛ یعنی $q > 0$ (چنانچه $q < 0$ باشد با شماره‌گذاری مجدد می‌توان کاری کرد که $q > 0$ شود). اینک فرایند چرخه‌ای برگشت‌پذیر $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ حاصل می‌شود؛ چون مراحل 1 و 3 آدیاباتیک است:

$$q_{\text{چرخه}} = q_2 > 0$$

چون در هر فرایند چرخه‌ای $\Delta U = 0$ ؛ بنابراین:

$$\Delta U_{\text{چرخه}} = \omega_{\text{چرخه}} + q_{\text{چرخه}} \rightarrow -\omega_{\text{چرخه}} = -\Delta U_{\text{چرخه}} + q_{\text{چرخه}} = q_2$$

از طرفی $-\omega = \omega$ ؛ بنابراین $\omega = q_2$ ؛ یعنی تمام گرمای منتقل‌شده به سیستم تبدیل به کار می‌شود.



شکل ۹-۵ هیچ‌گاه دو آدیابات برگشت‌پذیر یکدیگر را قطع نمی‌کنند.

نکته: ماشینی که کار کردن آن مستلزم نقض قوانین اول و دوم ترمودینامیک می‌شود را به ترتیب ماشین‌های خودکار دائمی نوع اول و دوم گویند.

شکل‌های مختلف بیان قانون دوم به طور خلاصه

- ۱- چنانچه در یک فرایند چرخه‌ای گرما به کار تبدیل شود، حتماً بخشی از گرما باید به منبع سرد منتقل شود.
- ۲- برای انتقال گرما از یک منبع سرد به گرم باید کار انجام شود.
- ۳- هیچ ماشینی که کارایی آن بیش از ماشین کارنو باشد، وجود ندارد.
- ۴- ماشین خودکار دائمی نوع دوم وجود ندارد.
- ۵- آنتروپی یا بی‌نظمی جهان رو به ازدیاد است.