Date: ........ Subject: شیمی فیزیک ۱

مخلوط گازها

فشار کل $P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$

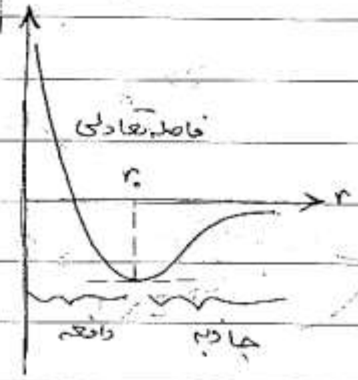
$P_i = X_i P$ ← فقط برای مخلوط گازها

گازها ← ایده‌آل ← حجم مولکول‌ها در برابر حجم ظرف قابل صرف‌نظر
ایده‌آل ← برهم‌کنش بین ذرات ضعیف
گازها ← واقعی

بررسی رفتارهای گاز واقعی

برهم‌کنش‌ها ← الکترواستاتیکی : بار دائمی < جاذبه / دافعه
برهم‌کنش‌ها ← واندروالس : بار لحظه‌ای < جاذبه / دافعه

مثال: $(A_2) \rightarrow \quad \leftarrow (A_2)$




* انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش بین ذرات است به فاصله ذرات وابسته است. به نوع ذرات نیز وابسته است

واندروالس $U = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)\right.$

Raz

Date: Subject:

## معادله‌های حالت گازهای واقعی

① معادله حالت ویریال

ضریب تراکم‌پذیری $Z = \frac{V_m \to \text{واقعی}}{V_m^{\circ} \to \text{ایده‌آل}}$

حجم مولی $V_m = \frac{V}{n}$

$Z = 1 \to$ گاز رفتار ایده‌آل دارد $\Rightarrow PV = nRT$

واقعی:

$Z > 1 \to$ دافعه‌ای قوی‌تر $\to V_m > V_m^{\circ}$

$Z < 1 \to$ جاذبه‌ای قوی‌تر $\to V_m < V_m^{\circ}$

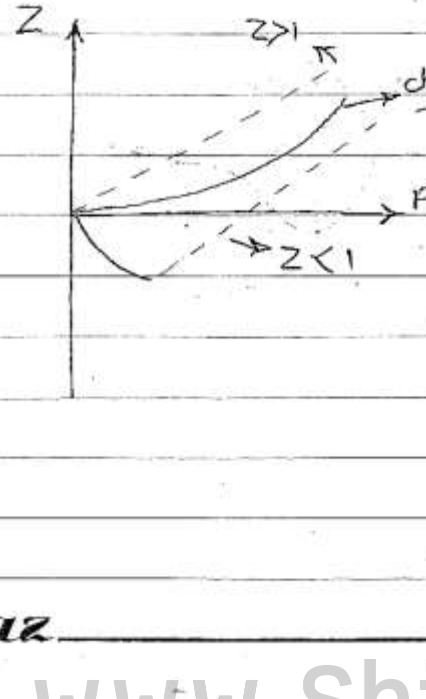
$Z = \frac{PV_m}{RT} \Rightarrow$ الف) برحسب فشار $Z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots$

'B و 'C و ... ضرایب ویریال که به نوع گاز و دما بستگی دارند.

معادله حالت ویریال

ب) برحسب حجم $Z = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$

B و C و ... ضرایب ویریال هستند.




حالت خاص: ضریب دوم ویریال صفر شود:

$\boxed{B'(T) = 0} \to T_B$

دمای بویل: دمایی که در آن ضریب دوم ویریال صفر می‌شود.

Date: Subject:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \Rightarrow \frac{dZ}{dP}$$

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dP} = B' + 2C'P + \dots \\ P = 0 \Rightarrow \frac{dZ}{dP} = B' \end{cases}$$

مثال: فرض کنید گازی از معادله حالت زیر تبعیت کند. این رابطه را به صورت یک سری ویریال بنویسید.

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

طرفین را در $\frac{V_m}{RT}$ ضرب کنید

$$\frac{PV_m}{RT} = \frac{V_m RT}{(V_m - b)RT} - \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{a}{V_m^2}$$

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RTV_m}$$

$$\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1}$$

$$V_m \gg b \Rightarrow \frac{b}{V_m} \ll 1$$

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$$

$$Z = 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots - \frac{a}{RTV_m}$$

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots$$

$$Z = 1 + B\frac{1}{V_m} + C\frac{1}{V_m^2} + D\frac{1}{V_m^3} + \dots$$

$$B = b - \frac{a}{RT} = 0 \Rightarrow T_B = \frac{a}{bR}$$

تمرین: دمای بویل را بدست آورید.

Raz

Date: Subject:

تمرین: معادله حالت دیتریچی برای گازهای واقعی به صورت زیر است. این معادله را بصورت معادله ویریال بدست آورید.

$$P = \frac{RTe^{-\frac{a}{RTV_m}}}{V_m - b}$$

مایع شدن گازها:

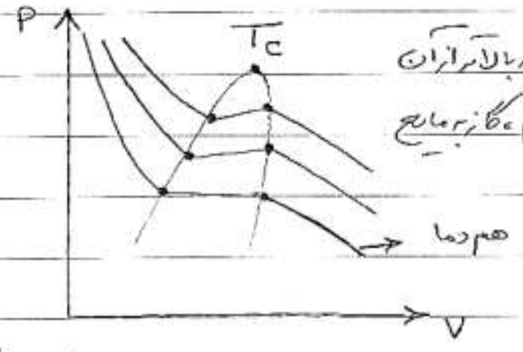
۱- اعمال فشار ۲- ژول تامسون ۳- لیزری ۴- مغناطیس زدایی

ثابت های بحرانی:

$T_c$ = دمای بحرانی

$P_c$ = فشار بحرانی

$V_c$ = حجم بحرانی




* دمای بحرانی دمایی است که بالاتر از آن دما هر چه فشار وارد کنیم گاز به مایع تبدیل نمی شود.

* دمای بحرانی از مشخصه های هر گاز است.

نوع برهم کنش ها

ثابت های کاهش یافته یا بدون بعد: ← مهم نیست نوع گاز مشخص باشد.

$$P_r = \frac{P}{P_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}$$

* میتوان معادلات حالت را برحسب ثابت های کاهش یافته بیان کرد که در این صورت به نوع گاز وابسته نیست.

نمونه $P_r = \frac{\frac{3}{8} T_r}{V_r}$

Raz

Date: Subject:

## ۲) معادله حالت واندروالس:

$$P = \frac{nRT}{V_m - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

حجم مشغول شده: حجمی که در آن مولکول وجود دارد و مولکول‌ها برای مولکول‌های دیگر قابل دسترس نمی‌باشد.

حالت ایده‌آل:

۱) از حجم مولکول‌ها صرف نظر می‌شود.

۲) از برهم کنش بین ذرات هم صرف نظر شود.

$\propto$ تعداد $\frac{n}{V}$

$\propto$ قدرت $\frac{n}{V}$

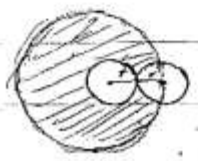
$\frac{n^2}{V^2}$

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

معادله حالت واندروالس ← $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

در حجم زیاد ← $PV_m = RT$

b: حجم مشغول شده



$b = \frac{4}{3}\pi r^3$

$r' = 2r$

$b' = \frac{4}{3}\pi (2r)^3$

$b = 4 \times \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$

ویژگی‌های معادله واندروالس:

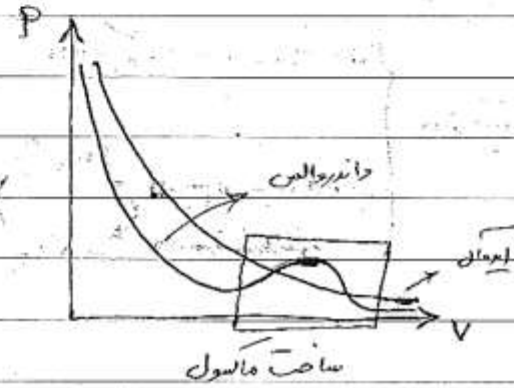
۱) $V \nearrow \Rightarrow$ واندروالس ← گاز ایده‌آل

۲) در فشارهای میانی هر دو کشش معادله وجود دارند. $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$

Date:  Subject:

پارامترهای واندروالس به ثابت‌های بحرانی گاز مرتبط کردن ۳

نمودارهای PV معادله واندروالس :




در نقطه بحرانی $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ و $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

بدست آوردن ثابت‌های بحرانی برحسب پارامترهای واندروالس :

(۱) $P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ $\qquad \frac{RT_c}{(V_m - b)^2}$

(۲) $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT_c}{(V_{m_c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m_c}^3} = 0$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{RT_c 2 (V_{m_c} - b)}{(V_{m_c} - b)^4} - \frac{2a\, 3 V_{m_c}^2}{V_{m_c}^4}$$

(۴) $\frac{2RT_c}{(V_{m_c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m_c}^4} = 0$

$$\frac{2RT_c}{(V_{m_c} - b)^2} \times \frac{1}{(V_{m_c} - b)} = \frac{6a}{V_{m_c}^4}$$

$$\frac{RT_c}{(V_{m_c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m_c}^3} \Rightarrow \boxed{V_{m_c} = 3b}$$

با قرار دادن $V_{m_c} = 3b$ در معادله (۲) : $\boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$

Date: Subject:

با قرار دادن $V_{m_c}=3b$ و $T_c=\frac{8a}{27Rb}$ در معادله ① :

$$P=\frac{R\left(\frac{8a}{27Rb}\right)}{3b-b}-\frac{a}{(3b)^2} \Rightarrow \boxed{P_c=\frac{a}{27b^2}}$$

ضریب تراکم پذیری در نقطه بحرانی $\rightarrow Z_c=\frac{P_cV_c}{RT_c}=\frac{3}{8}$

$$P_r=\frac{P}{P_c} \qquad V_r=\frac{V}{V_c} \qquad T_r=\frac{T}{T_c}$$

$$P_r=\frac{P}{\frac{a}{27b^2}} \qquad V_r=\frac{V}{3b} \qquad T_r=\frac{T}{\frac{8a}{27Rb}}$$

تمرین: $P_c$ و $V_c$ و $T_c$ را برحسب پارامترهای a و b بدست آورید.

① $P=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{TV_m^2}$ مشتق اول و دوم ② $P=\frac{RTe^{\frac{a}{RTV_m}}}{V_m-b}$

اصل حالات متناظر :

می‌توان با استفاده از این اصل معادله حالت را مستقل از نوع گاز بدست آورد. $T=T_rT_c$ و $V=V_rV_c$ و $P=P_rP_c$

$$P=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2} \Rightarrow P_rP_c=\frac{RT_rT_c}{V_rV_c-b}-\frac{a}{(V_rV_c)^2}$$

$$P_c=\frac{a}{27b^2},\ T_c=\frac{8a}{27Rb},\ V_c=3b \Rightarrow \frac{P_r}{3}=\frac{8T_r}{3(3V_r-1)}-\frac{1}{V_r^2}$$

اصل حالات متناظر

Raz

Date: Subject:

نظریه جنبشی گازها :

۱ - ذرات سازنده گاز گوی های سخت (کروی) هستند .

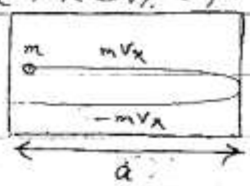
۲ - از فیزیک کلاسیک برای بررسی حرکت ذرات سازنده گاز استفاده میشود .

۳ - برخورد بین ذرات الاستیکی است

۴ - انرژی جنبشی ذرات فقط تابعی است از دما

الف) بدست آوردن فشار گاز با استفاده از نظریه جنبشی

سرعت در جهت x : $V_x \to x$




$$F_x = \frac{dP_x}{dt}$$

$$\Delta P_x = 2aV_x$$

$$2a = V_x\, dt \Rightarrow dt = \frac{2a}{V_x}$$

مسافت طی شده = ۲a

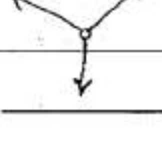
برای یک ذره $P_x = \frac{2mV_x^2}{2a}$

$$F_x = \sum_{i=1}^{N} P_{xi} = \frac{m\sum V_{xi}^2}{a}$$

$$\frac{\sum V_{xi}^2}{N} = \overline{V_x^2} \Rightarrow \sum V_{xi}^2 = N\overline{V_x^2}$$

$$F_x = \frac{mN\overline{V_x^2}}{a} =$$

حرکت احتمالی ذرات گاز به جهت ایزوتروپی است $x = y = z$



$$\overline{V^2} = \overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2} \longrightarrow \overline{V^2} = 3\overline{V_x^2} \Rightarrow \overline{V_x^2} = \frac{1}{3}\overline{V^2}$$

Raz

هر وقت صحبت از ذره باشد K ظاهر میشود ولی اگر صحبت از مول باشد R ظاهر میشود.

Date: Subject:

$$F = \frac{1}{3a} mN\overline{V^2}$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\frac{1}{3a} mN\overline{V^2}}{a^2} \Rightarrow P = \frac{mN\overline{V^2}}{3a^3} \xrightarrow{V=a^3} P = \frac{mN\overline{V^2}}{3V}$$

$$\Rightarrow PV = \frac{1}{3} mN\overline{V^2}$$

$$\begin{cases} m = \frac{M}{Na} & \text{جرم یک ذره} \\ N = & \text{تعداد ذره} \end{cases}$$

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m\overline{V^2} \Rightarrow P = \frac{1}{3} N^* m \overline{V^2}$$

* فرض کنید گاز ایده‌آل باشد:

$$PV = nRT$$

$$nRT = \frac{1}{3} m\cancel{N}\overline{V^2} \Rightarrow \frac{R}{Na} T = \frac{1}{3} m\overline{V^2}$$

$$\frac{\cancel{N}}{Na}$$

$$k = \frac{R}{Na} \Rightarrow kT = \frac{1}{3} m\overline{V^2} \Rightarrow \frac{3kT}{m} = \overline{V^2}$$ میانگین مجذور سرعت

$$\sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\overline{V^2}} = V_{rms}$$ Roat mean square

ریشه میانگین مجذور

$$\sqrt{\frac{3RT}{Nam}} = V_{rms} \Rightarrow \sqrt{\frac{3RT}{M}} = V_{rms} \Rightarrow PV = \frac{1}{3} N \left(mV^2 \times \frac{2}{2}\right)$$

انرژی جنبشی

$$\Rightarrow PV = \frac{2}{3} NK \Rightarrow nRT = \frac{2}{3} NK \Rightarrow \frac{N}{Na} RT = \frac{2}{3} NK$$

Date: Subject:

$k_B T = \frac{2}{3} K \Rightarrow K = \frac{2}{3} k_B T \Rightarrow K = f(T)$

اصل تقسیم یکسان انرژی:

درصورتی که بتوان انرژی سیستم را به صورت مجموعه ای از جملات توان دومی نوشت. گفته میشود سهم هر جمله توان دومی در انرژی کل $\frac{1}{2}kT$ است.

$$E = \underbrace{a_1 x_1^2}_{\frac{1}{2}kT} + \underbrace{a_2 x_2^2}_{\frac{1}{2}kT} + \underbrace{a_3 x_3^2}_{\frac{1}{2}kT} + \dots$$

انواع حرکات مولکولی: (فقط هسته ها مد نظر هستند).

انتقالی - ارتعاشی - چرخشی

* هر نوع حرکت در هر جهت یک درجه آزادی نامیده میشود.

* هر مولکول با تعداد n اتم، 3n درجه آزادی دارد.

* مولکول خطی (3N):
  - 3 انتقالی
  - 2 چرخشی
  - 3N-5 ارتعاشی (شیوه های نرمال ارتعاشی)

$CO_2$:
- 3 انتقالی
- 2 چرخشی
- 4 ارتعاشی

کشش متقارن: O ⟷ C ⟷ O

کشش نامتقارن: O ⟷ C >—< O

خمشی در صفحه: O — C — O

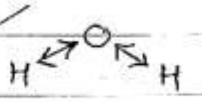
خمشی رو صفحه: O — C — O

* در هر درجه آزادی ارتعاشی، تمام اتم ها درگیرند.

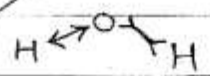
Tr ۳
Rot ۳ → $H_2O$
Vib ۳

* مولکول غیرخطی ($۳N$)
- ۳ انتقالی Tr
- ۳ چرخشی Rot
- $۳N-۶$ ارتعاشی Vib

کشش متقارن



کشش نامتقارن



خمش

* طیف IR ناشی از حرکات ارتعاشی مولکول هاست.

* طیف ریزموج ناشی از حرکات چرخشی مولکول هاست.

* با استفاده از اصل تقسیم یکسان انرژی میتوان گفت:

۱- سهم هر درجه آزادی انتقالی در انرژی کل $\frac{1}{2}kT$ است.

۲- " " " " چرخشی " " $\frac{1}{2}kT$ است.

۳- " " " " ارتعاشی " " $1kT$ است.

انتقالی


$$E_x = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} kT$$

vib → $1kT$

$$E = \underbrace{\frac{1}{2} m v^2}_{\frac{1}{2}kT} + \underbrace{\frac{1}{2} k x^2}_{\frac{1}{2}kT} = 1kT$$

Date: Subject:

$$E = \frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT + 3kT \qquad \begin{matrix} 3 \\ 3 \\ 3 \end{matrix} \Big> H_2O$$

تابع توزیع سرعت مولکول های گازی :

مولکول های گاز دارای پراکندگی سرعت خواهند بود .

هر حالت پراکندگی داده ها وجود داشته باشد باید تابعی وجود داشته باشد تا نحوه پراکندگی داده ها را مشخص کند .

یادآوری : $x_1 , x_2 , x_3 , \dots , x_n$

$$\bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{n} = \sum \frac{n_i}{n} x_i = \sum P_i x_i$$

$$\bar{x} = \int f(x)\, x\, dx = \langle x \rangle \qquad \overline{x^2} = \int f(x)\, x^2\, dx$$

تابع توزیع

$f(x)$ تابعی است که نحوه پراکندگی $x$ را مشخص میکند .

واریانس

$$R^2 = \left| \langle x - \langle x \rangle \rangle \right|^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

$\sigma = \sqrt{R^2}$ انحراف استاندارد $\qquad \bar{x} \pm \sigma$

* درصورتیکه دو احتمال مستقل به طور همزمان رخ دهند ، احتمال کلی حاصلضرب هر کدام از احتمالات است .

تابع توزیع : $f(x)$ ← تابع احتمال $\qquad$ تابع توزیع سرعت در جهت $x$ : $f(v_x)$

احتمال در عنصر دیفرانسیلی $dx$ : $f(x)\, dx$ ← خود احتمال

$\int f(x)\, dx = 1$ ← نرمال احتمال $\qquad$ احتمال اینکه سرعت ذره بین $v_x$ و $v_x + dv_x$ باشد → $f(v_x)\, dv_x$

Raz

Date: Subject:

احتمال اینکه بطور همزمان مولفه های سرعت در محدوده زیر باشد؟ $f(v_x) f(v_y) f(v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$

$$\begin{cases} v_x, v_x + dv_x \\ v_y, v_y + dv_y \\ v_z, v_z + dv_z \end{cases}$$

Raz

Date: Subject:

Raz

Date: Subject:

تابع توزیع سرعت گازها:

الف - تک بعد:

$v_x : -\infty \text{ to } +\infty$

مثلاً $\rightarrow f(v_x) = k e^{-s v_x^2}$

K و S ثابت هستند

$v_x \rightarrow \pm\infty \Rightarrow f(x) \rightarrow 0$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)\, dx = 1$$

$$\int K e^{-s v_x^2} dv_x = 1 \qquad \int e^{-a x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$K \int e^{-s v_x^2} dv_x = 1$$

$$K = \frac{1}{\int e^{-s v_x^2} dv_x} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{s}}} = \sqrt{\frac{s}{\pi}}$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{s}{\pi}}\, e^{-s v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 f(v_x)\, dv_x = \sqrt{\frac{s}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-s v_x^2} dv_x$$

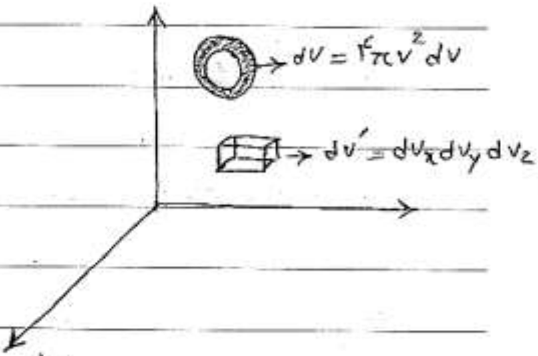
$$\int v_x^2 e^{-s v_x^2} dv_x = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{s}{\pi}} \cdot \frac{1}{2s}\sqrt{\frac{\pi}{s}} \qquad \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} \rightarrow \frac{3KT}{m} \qquad \frac{KT}{m} = \frac{1}{2s} \qquad s = \frac{m}{2KT} \qquad K = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}$$

Raz

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}\; e^{-\frac{\frac{1}{2} m v_x^2}{KT}}$$




$dV > dV'$

$f(v) > f(v_x, v_y, v_z)$

$$f(v)\,dv = f(v_x, v_y, v_z)\,dv_x dv_y dv_z * \frac{dV}{dV'}$$

$$= f(v_x, v_y, v_z)\,dv_x dv_y dv_z * \frac{4\pi v^2 dv}{dv_x dv_y dv_z}$$

$$= f(v_x, v_y, v_z)\; 4\pi v^2 dv$$

$$f(v)\,dv = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{\frac{1}{2} m v^2}{KT}}}_{f(v)} dv$$

$f(v) \rightarrow$ تابع توزیع بولتزمان

یعنی پراکندگی سرعت مولکول های گاز به صورت تابعی با دما تغییر می کند.

تمرین: کسری از سرعت مولکول $N_2$ که سرعت آن ها بین ۱۰۰ و ۱۰۰/۰۰۱ باشد.

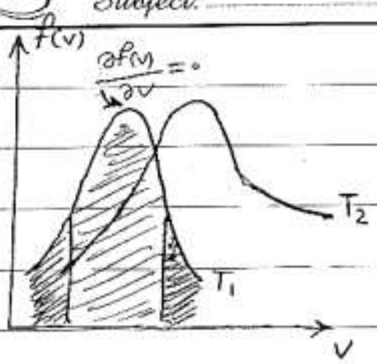
$$\begin{cases} m = 28 \\ T = 300\,K \\ 100 - 100/001 \end{cases}$$

$$\frac{dN}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\frac{1}{2} m v^2}{KT}} dv$$

$0/001 = dv = \Delta v$ $\quad$ کسری از مولکول ها گاز در سرعت آن ها بین $v, v+dv$

Date: Subject:

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{KT}}$$




تمرین: میانگین سرعت مولکول های یک گاز را بدست آورید.

$$\bar{v} = \int v f(v)\, dv$$

$$= \int v\, 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{KT}}\, dv$$

$$\bar{v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{KT}}\, dv$$

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{2a^2}$$

ثابت بولتزمن

یک مولکول $\quad \bar{v} = \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$ $\qquad \bar{v} \propto \sqrt{T}$

$\bar{v} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$

یک مول $\quad \bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$

تمرین: گروهی از مولکول ها سرعتی دارند که معادل با سرعت در قله ی نمودار $f(v)$ برحسب V است. به این سرعت محتمل ترین سرعت می گویند. با استفاده از تابع توزیع $f(v)$ رابطه ای برای محتمل ترین سرعت بدست آورید.

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v}=0 \Rightarrow 2ve^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{KT}}-\left(\frac{\frac{1}{2}m}{KT}\right)2vv^2e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{KT}}=0$$

$$\alpha=\left(\frac{2KT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

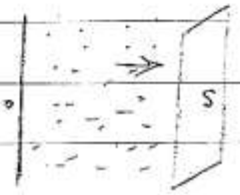
تمرین: میانگین سرعت مولکول‌های گاز در جهت x چقدر است؟

$$\bar{v}_x=\frac{\int_0^{+\infty}v_x f(v_x)\,dv_x}{\int_0^{+\infty}f(v_x)\,dv_x}=\frac{\int v_x\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{KT}}dv_x}{\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}}\int e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{KT}}dv_x}$$

$$\bar{v}_x=\frac{\int v_x e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{KT}}dv_x}{\int e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{KT}}dv_x}$$

$$\bar{v}_x=\left(\frac{2KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{2}{8}\times\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2}\left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2}\bar{v}$$

تمرین: میانگین سرعت حرکت مولکول یک گاز به سمت یک صفحه؟




$$\bar{v}_s=\int_0^{+\infty}v_s f(v_s)\,dv_s$$

صحیح نمی‌شود چون ذره‌ها
در یک جهت حرکت نمی‌کنند

$$\bar{v}_s=\left(\frac{KT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Date: Subject:

تابع توزیع انرژی:

$f(v)\,dv \longrightarrow v,\ v+dv$

$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$

$$f(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT}}\,dv$$

$v^2 = \frac{2\varepsilon}{m}$

$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = ?$

$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$

$\frac{d\varepsilon}{dv} = mv$

$$4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\varepsilon}{m} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

$dv = \frac{d\varepsilon}{mv}$

$$\underbrace{\boxed{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}}_{\text{تابع توزیع بولتزمان } f(\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{dN}{N}$$

کسری از مولکول ها که انرژی آن بین

$= \frac{d\varepsilon}{m\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}}$

$\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon$

$dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$

تابع توزیع انرژی در یک جهت خاص:

$f(\varepsilon_x)\,d\varepsilon_x = \frac{dN}{N} \qquad \varepsilon_x,\ \varepsilon_x+d\varepsilon_x$

$\varepsilon_x = \frac{1}{2} m v_x^2$

$$f(v_x)\,dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{kT}}\,dv_x$$

$v_x^2 = \frac{2\varepsilon_x}{m}$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}} \frac{d\varepsilon_x}{\sqrt{2m\varepsilon_x}} = \frac{dN}{N}$$

$dv_x = \frac{d\varepsilon_x}{\sqrt{2m\varepsilon_x}}$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \varepsilon_x^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}} \cdot d\varepsilon_x\right) \times 2$$

$$\frac{dN}{N} = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \varepsilon_x^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}}}_{f(\varepsilon_x)} d\varepsilon_x$$

تابع توزیع انرژی در جهت $x$

Raz

تمرین: مقدار میانگین انرژی مولکول های یک گاز را در جهت x بدست آورید.

$$\bar{\varepsilon}_x = \int_0^\infty \varepsilon_x f(\varepsilon_x)\, d\varepsilon_x$$

$$= \int_0^\infty \varepsilon_x \frac{1}{\sqrt{\pi k T}} \varepsilon_x^{-\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_x/kT}\, d\varepsilon_x$$

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{\sqrt{\pi k T}} \int_0^\infty \varepsilon_x^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_x/kT}\, d\varepsilon_x = \frac{1}{2} kT$$

تمرین: با استفاده از تابع توزیع انرژی بولتزمان ( $f(\varepsilon)$ ) مقدار میانگین انرژی مولکول های گاز را بدست آورید.

$$\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{3}{2} kT$$

تمرین: واریانس و انحراف استاندارد را برای سرعت مولکول های گاز و انرژی آن ها بدست آورید.

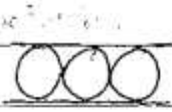
$$\overline{\varepsilon^2} = \int \varepsilon^2 f(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

نفوذ مولکولی و تریو مولکولی :

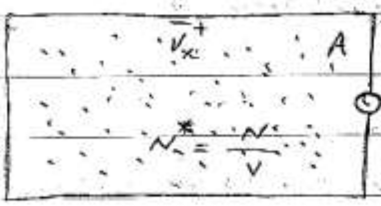
نفوذ مولکولی: عبور مولکول ها از روزنه هایی به قطر مولکول، نفوذ مولکولی گفته میشود که نفوذ مولکولی دارای آن به عنوان سرعت

نفوذ نیز یاد میشود برابر است با تعداد مولکول هایی که در واحد زمان از سطح روزنه عبور میکنند.

تریو مولکولی: عبور مولکول ها از شکاف هایی که اندازه آن ها با قطر مولکول برابر است.



Date: Subject:




$$x = \bar{v}_x^+ t$$

$$x = \bar{v}_x^+$$

$$\text{حجم نمونه} = Ax = A\bar{v}_x^+$$

$$\text{تعداد ذراتی که به سطح A می‌رسند} = A\bar{v}_x^+ N^*$$

تعداد ذراتی که در واحد زمان از واحد سطح روزنه عبور میکنند = نفوذ مولکولی

$$= (\bar{v}_x^+ N^*) \times \frac{1}{2}$$

$$= \frac{1}{2}\bar{v} N^* v_i$$

تمرین: در صورتیکه گاز ایده‌آل باشد، سرعت نفوذ آن را برحسب فشار گاز بدست آورید.

سرعت نفوذ:

$$\text{سرعت نفوذ} = \frac{1}{4} N^* \bar{v}$$

$$Z = \frac{1}{4}\left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{KT}$$

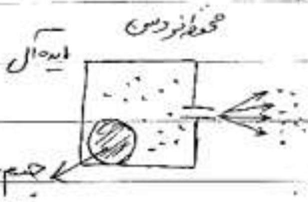
$$\text{سرعت نفوذ} \propto \sqrt{T} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

قانون نفوذ گراهام

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1}}$$

اندازه‌گیری فشار بخار یک جامد:

در روش نودسن از سرعت نفوذ برای اندازه‌گیری فشار بخار جسم جامد استفاده میشود.




$$\text{سرعت کاهش جرم} = m \times \text{تعداد}$$

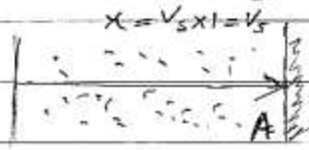
$$w = m \times Z = m\frac{1}{4}\left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{KT}$$

Raz

Date: ........ Subject: ........

$$P = \frac{4wkT}{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} m}$$ که به طور تجربی اندازه‌گیری می‌شود

تمرین: سرعت نفوذ ذرات به سمت یک صفحه را محاسبه کنید.




میانگین سرعت $\bar{V}_s = \left(\frac{KT}{2\pi m}\right)^{1/2}$

$Z_s$ = سرعت نفوذ = $(A\bar{V}_s) \times N^*$ ← تعداد ذرات در واحد حجم $N^* = \frac{N}{V}$

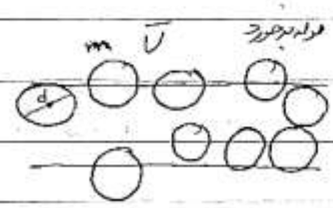
$Z_s = \bar{V}_s \times N^*$ به ازای واحد سطح

برخورد بین ذرات گاز:

۱- فرکانس برخورد: تعداد برخورد هایی است که یک ذره با ذرات دیگر انجام میدهد. در واحد زمان $Z_1$

۲- سرعت برخورد: 〃 〃 که تمام ذرات گاز با یکدیگر انجام میدهند. در واحد زمان و واحد حجم $Z_2$

۳- مسافت پویش آزاد: مسافتی است که یک ذره بین دو برخورد متوالی طی میکند. $\bar{l}$




۱- فرکانس برخورد: سطح مقطع برخورد $\sigma = \pi d^2$ که سطحی است که ذرات درون آن حتماً برخورد خواهند کرد

فرض کنید تمام ذرات ساکن هستند و فقط یکی از آن‌ها در حال حرکت است.

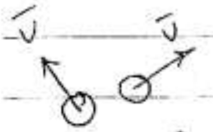
مسافت طی شده بوسیله مولکول در حال حرکت $x = \bar{V}t$

مسافت طی شده در واحد زمان $x = \bar{V}$

Date: Subject:

حجم جاروب شده $= \pi d^2 \bar{v}$

تعداد ذرات در حجم $\bar{v}\delta$ برهمان $z_1$ است. $z_1 = \delta \bar{v} N^*$




$$z_1 = \sqrt{2}\,\delta \bar{v} N^*$$

$$R^2 = \bar{v}^2 + \bar{v}^2 = 2\bar{v}^2$$

سرعت نسبی $R = \sqrt{2}\,\bar{v}$

$$z_1 = \sqrt{2}\,\pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{kT}$$

۲- سرعت برخورد

فرض کنید در ظرف $N$ ذره وجود داشته باشد: $Z_2 = \frac{1}{2}(N Z_1)$

$$N = \sqrt{2}\,\delta \bar{v} N^*$$

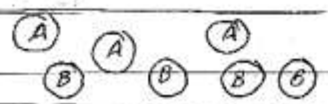
$$Z_1 = \sqrt{2}\,\delta \bar{v} N^* \qquad Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2$$

حجم $= \sqrt{2}\,\delta \bar{v}$

$$Z_2 = \frac{\frac{1}{2}(Z_1)^2}{\sqrt{2}\,\delta \bar{v}}$$

در مورد برخوردهایی است که ذرات برخورد کننده هم نوع هستند $Z_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\,\delta \bar{v} N^{*2}$

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$




یعنی اگر دو ذره A و B با سرعت ذره‌ای به جرم $\mu$ در حال حرکت هستند. $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ ← جرم کاهش یافته

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad d_A \longleftrightarrow d_B \qquad \delta_{AB} = \pi\left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)^2 \cong \frac{1}{4}(\delta_A + \delta_B)$$

Raz

$$Z_2 = \sigma_{AB}\,\bar{v}_{rel}\,N_A^{*}\,N_B^{*}\,\frac{N_A N_A}{N_A N_A}$$

$$= \sigma_{AB}\,\bar{v}_{rel}\underbrace{\left(\frac{N_A^{*}}{N_A}\right)}_{[A]}\underbrace{\left(\frac{N_B^{*}}{N_A}\right)}_{[B]} N_A^{2}$$

۳- مسافت پویش آزاد :

$$\bar{L} = \frac{Z_1}{\bar{v}} = \frac{\sqrt{2}\,\sigma\,\bar{v}\,N^{*}}{\bar{v}}$$

$$\bar{L} = \cancel{\sqrt{2}\,\sigma\,N^{*}} \qquad \frac{\bar{v}}{Z_1}$$

خواص انتقالی :

به طور کلی به خواصی که در نتیجه ی تغییر یک ویژگی از سیستم نسبت به فاصله به وجود می آیند، خواص انتقالی گفته می شود.

گرادیان: تغییر یک خاصیت نسبت به فاصله، گرادیان آن خاصیت نامیده می شود. $\nabla C$ = گرادیان غلظت $\frac{dC}{dz}$

شار: مقداری از یک خاصیت است که در واحد زمان از واحد سطح عبور می کند و با متناسب با گرادیان آن خاصیت است.

$$J_m \propto \frac{d_m}{dz} = \nabla m$$

عناصر

چون شار و گرادیان در خلاف یکدیگرند

$M = C \qquad J_c \propto \frac{d_c}{dz} = \nabla C \qquad J_c = -D\frac{d_c}{dz}$ قانون اول فیک

شار غلظت — ضریب فیک

$$J_q \propto \frac{dT}{dz} = \nabla T \qquad J_q = -k\frac{dT}{dc}$$

Date: ............ Subject: ............

$$J_p = -\eta \frac{dV_x}{dz} \qquad \nabla V_x = \frac{dV_x}{dz}$$

سرعت

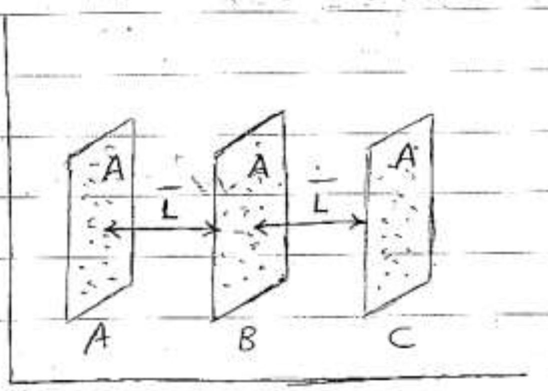
ضریب ویسکوزیته

اثر لغزندگی لایه های کند روی لایه های سریع

سیالات

نیوتونی ← لایه لایه حرکت می کنند

غیر نیوتونی


ویسکوزیته برای گازهای کامل:

فرض کنید گاز رفتار نیوتونی داشته باشد:

$$F \propto A\frac{dV_x}{dz} \Rightarrow F = \eta A \frac{dV_x}{dz}$$ نیروی ویسکوزیته

نیرویی که صفحه های مختلف برهم وارد میکنند

$(A \to B) \Rightarrow F_{AB}$

$(B \to A) \Rightarrow F_{BA}$

$F = F_{AB} + F_{BA}$

$F_{AB} =$ نیرویی که یک ذره از A به B وارد میکند $\times$ تعداد ذراتی که از A به B می رسند

نیروی یک ذره که از صفحه A به صفحه B منتقل میشود $\quad f = m\bar{L}\frac{dV_x}{dz}$

فرض کنید که در هر ذره نیرو(ی) برخورد با ذرات دیگر از یک صفحه به صفحه دیگر منتقل میشود.

تعداد ذراتی که از صفحه A به صفحه B منتقل میشود $= \underbrace{\overset{\text{مسافت طی شده}}{\bar{V}_s} \times \overset{\text{سطح مقطع}}{A}}_{\text{حجم}} \times N^* = \left(\frac{KT}{2\pi m}\right)^{1/2} A N^*$

Raz

$$F_{AB} = m\bar{L}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} A N^{*} \frac{d\bar{v}_x}{dz}$$

$$① \quad \bar{F} = 2m\bar{L}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} A N^{*} \frac{d\bar{v}_x}{dz}$$

$$② \quad F = \eta A \frac{d\bar{v}_x}{dz}$$

$$\boxed{\eta = 2m\bar{L}N^{*}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}} \Rightarrow \eta = \frac{2}{4} m\bar{L}N^{*}\underbrace{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\bar{v}}$$

$$\eta = \frac{1}{2} m\bar{L}N^{*}\bar{v} \times \frac{2}{3}$$

سهم هر دو بین ذره مورد نظر با ذرات دیگر در بین صفحات

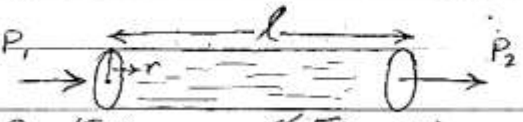
ویسکوزیته گاز کامل $\boxed{\eta = \frac{1}{3} m\bar{L}N^{*}\bar{v}} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{m\bar{v}}{3\sqrt{2}\,\delta}}$ $\frac{gr}{cm.s}$ (پوآز)

$\delta$: سطح مقطع

$$\eta \propto \sqrt{T}$$

اندازه‌گیری ویسکوزیته یک گاز به صورت تجربی:

① استفاده از روش فرمول پوآزی:




سرعت شارش حجم

$$\frac{dV}{dt} = V = \frac{(P_1^2 - P_2^2)\pi r^4}{16\, l P_0 \eta}$$

$$* \ \eta \propto t$$

$* \ V \propto \frac{1}{\eta}$ گاز مورد نظر

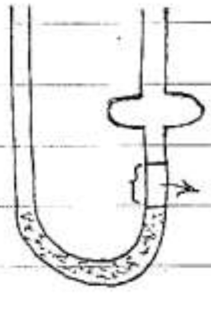
$V^{\circ} \propto \frac{1}{\eta^{\circ}}$ گاز استاندارد

$$\frac{V^{\circ}}{V} = \frac{\eta}{\eta^{\circ}} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{V^{\circ}\eta^{\circ}}{V}}$$

$$\frac{\eta}{\eta^{\circ}} = \frac{t}{t^{\circ}} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{t\eta^{\circ}}{t^{\circ}}}$$

۲) استفاده از ویسکومتر استوالد:

بر مبنای «زمان ریزش» استفاده می‌شود.




## ترمودینامیک:

- ترمواستاتیک ← مطالعه خواص ترمودینامیکی تعادلی

- ترمودینامیک غیرتعادلی

تعادل ترمودینامیکی

۱- تعادل ترمالی: دما در سراسر سیستم یکسان باشد.

۲- تعادل مکانیکی: فشار " " " .

۳- تعادل شیمیایی: انتقال موثر ماده در سیستم وجود نداشته باشد. (پتانسیل شیمیایی در سراسر سیستم یکسان باشد)

Date: ........ Subject: ........

الفبای ترمودینامیکی :

۱- سیستم (باز - بسته - منزوی)

۲- مرز حقیقی

۳- محیط

محلی قابل تعریف اند

۴- متغیرهای ترمودینامیکی
- شدتی ← هر خاصیت به ازای واحد ρ، P، T - هر خاصیتی نسبت دو خاصیت مقداری باشد.
- مقداری

برخی از متغیرها به مسیر هم باشند

۵- فرآیند ← هر نوع تغییر و تحول روی سیستم

۶- همدما

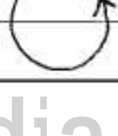
۷- هم حجم

۸- هم فشار

۹- برگشت پذیر ← فرآیندی است که همواره نزدیک نقطه تعادل انجام شود.

۱۰- شبه استاتیک ← فرآیندی است که هیچ عامل اختلال بر سیستم اعمال شود.

۱۱- برگشت ناپذیر

۱۲- چرخه‌ای 

Raz

Date: Subject:

۱۳- آدیاباتیک ← فرآیندی است که هیچ گرمایی به سیستم وارد نشود.

۱۴- walls
- دیاباتیک ← گرما عبور می‌کند
- دیاترمیک ← گرما عبور می‌کند

تعریف کار:

$dw = Fdx$ به صورت رابطه است

کار ناشی از چیست؟

$$F = -\frac{\partial u}{\partial x}$$

* کار به طور کلی ناشی از تغییر هر انرژی پتانسیل می‌باشد.

$$dw = -\frac{\partial u}{\partial x}dx$$

$$dw = -du \Rightarrow w = -(u_2 - u_1) = u_1 - u_2 \Rightarrow \boxed{w = -\Delta u}$$

$$dw = Fdx$$

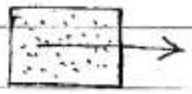
$$F = pA$$

$$dw = pA\underbrace{dx}_{dV} \Rightarrow \boxed{dw = -pdV}$$ کار P-V

$$dw = \underbrace{X}_{\text{نیرو شدتی}}\ \underbrace{dP}_{\text{مقداری}}$$

Raz

مفهوم مولکولی کار        حرکت منظم مولکول ها یا ذرات سازنده منجر به انجام کار می‌شود



حرکت بی نظم مولکول ها یا ذرات سازنده منجر به انتقال گرما می‌شود

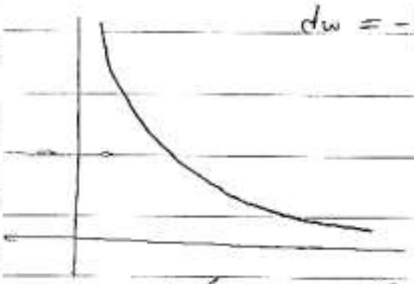
چند نمونه کار :

۱- کار در خلأ        $dw = -p\,dV = 0$

کار انبساطی - هم فشار

۲- کار در برابر فشار ثابت        $dw = -P_{ex}\,dV \Rightarrow w = -P_{ex}(V_2 - V_1)$

۳- کار انبساط برگشت پذیر        $dw = -p\,dV$



کار انبساط برگشت پذیر هم دمای گاز کامل

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

$$\int dw = -\int \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$w = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

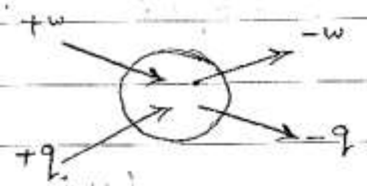
تمرین: کار انبساط برگشت پذیر هم دمای گاز واندروالس را بدست آورید

$$w = -nRT\ln\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right) - \left(\frac{aV_1^2}{V_1} - \frac{aV^2}{V_2}\right)$$

Date: Subject:

ظرفیت گرمایی: مقدار گرمایی که لازم داریم تا دمای مقدار مشخصی از یک ماده را یک درجه افزایش دهیم.
(C)

ظرفیت گرمایی ویژه: 〃 〃 〃 یک گرم 〃 〃 〃 〃 .
(c)



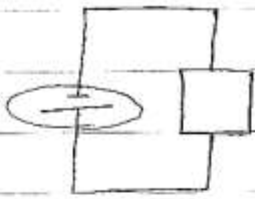

گرما چیست؟ حرکت نامنظم ذرات سازنده سیستم
(q)

گرماسنج → P ، V

$$q = C\underbrace{\Delta T}_{T_1 \to T_2}$$

که مبنای آزمایش سیستم است

ظرفیت گرمایی گرماسنج: استفاده از جریان برق



$T_1 \to T_2 = \Delta T$

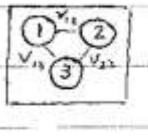
$q = IVt$

$C = \frac{q}{\Delta T}$

انرژی درونی: مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل ذرات سازنده سیستم

$E = K + V$

ذرات ذرات




$$K = \sum_{i=1}^{3} k_i = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}mv_3^2$$

انرژی پتانسیل: ناشی از برهم کنش های بین ذرات سازنده سیستم است و به فاصله بین ذرات وابسته است.

$\cancel{V = \sum_{i=1}^{3} V_i}$

$V = V_{12} + V_{23} + V_{13}$ (نوع ذرات)

Raz

Date: Subject:

## قانون اول ترمودینامیک :

با انجام کار و اعمال گرما ← انرژی درونی تغییر می کند .

$$\boxed{dE = dq - PdV} \leftarrow dE = dq + dw \quad (\text{بسته})$$

## مفهوم آنتالپی (H)

$$dE = dq - PdV$$

$$dq = dE + PdV$$

(فشار ثابت)

$$dq = d(\underbrace{E + PV}_{H})$$

$$\boxed{H = E + PV}$$

$$(dq)_p = dH$$

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

ایده آل $\rightarrow \Delta(PV) = \Delta n(RT)$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n(RT)$$

تابع هلم $L = -PV$

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p$$

$C_v$ ، $C_p$ ← وابسته به دما هستند

ظرفیت گرمایی → $C_v$ : حجم ثابت ، $C_p$ : فشار ثابت

V ثابت $\Rightarrow dE = dq - \cancel{PdV}$

$$(dq)_v = dE$$

P ثابت $\Rightarrow dq = dH$

انرژی درونی همان گرمای مبادله شده در حجم ثابت است

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

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

$$dH = C_p dT$$

$$dE = C_v dT \Rightarrow \Delta E = C_v \Delta T$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

به شرطی که $C_v$ مستقل از دما باشد

به شرطی که $C_p$ مستقل از دما باشد

Raz

$C_p$ شدیداً وابسته به دما است

Date: ثابت  Subject:

$$\begin{cases} C_p = \alpha T^3 & \text{دماهای خیلی پایین} \\ C_p = a + bT + \dfrac{c}{T^2} & \text{دماهای بالا} \end{cases}$$

$$\Delta H = \int \Delta C_p \, dT$$

$$C_p \neq C_v \Rightarrow C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = \frac{T V \alpha^2}{\beta}$$

برای تمام سیالات:

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

ضریب تراکم پذیری همدما $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

تمرین: $\alpha$ گاز ایده‌آل را بدست آورید.

$$V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{nR}{P}\right)$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = +\frac{1}{V}\left(\frac{nRT}{P^2}\right)$$

گاز ایده‌آل $C_P - C_V = nR$

Raz

Date: Subject:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$ برای گاز ایده‌آل = فشار درونی

برهم کنش‌های بین ذرات

* فرایندهای آدیاباتیک:

- انبساط آدیاباتیک یک گاز کامل:

$$dq = 0$$

$$dE = \cancel{dq} - PdV$$

$$dE = -PdV = dw$$ دما کاهش می‌یابد

* در یک فرایند آدیاباتیک دما تغییر می‌کند. به چه میزان؟ $T_i \xrightarrow{dq=0} T_f$

فرض کنید سیستم شامل گاز کامل است:

$$dE = -PdV$$

$$C_v dT = -PdV$$

فرض کنید فشار ثابت است

$T_f$ اندازه‌گیری می‌شود — انتگرال $\Rightarrow C_v(T_f - T_i) = -P_{ex}(V_f - V_i)$

فرض کنید که فشار ثابت نباشد:

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

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

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

انتگرال $\Rightarrow -\frac{C_v}{nR} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Raz

Date: Subject:

$$\ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right) = \frac{nR}{C_v}\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$= \frac{C_p - C_v}{C_v}\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$= \left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right) = (\gamma - 1)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right) = \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_f = T_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1}$$

$$\boxed{T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}}$$

$$w = C_v(T_f - T_i) \quad \text{I}$$

$$w = C_v\left(T_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} - T_i\right)$$

$$w = C_v T_i\left(\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} - 1\right)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\gamma - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_{v_m}}$$

$$\gamma - 1 = \frac{1}{C}$$

$$C = \frac{C_v}{R}$$

Raz

Date: Subject:

فرض کنید که گاز شرکت کننده در فرآیند آدیاباتیک ایده آل باشد:

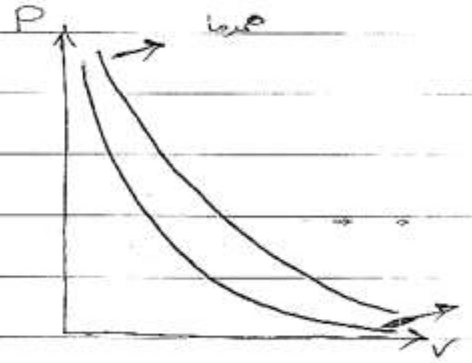
$PV = nRT$

$V_f^{\gamma-1} T_f = V_i^{\gamma-1} T_i$

$T = \frac{PV}{nR}$

$V_f^{\gamma-1} \frac{P_f V_f}{\cancel{nR}} = V_i^{\gamma-1} \frac{P_i V_i}{\cancel{nR}}$ $\boxed{P_f V_f^{\gamma} = P_i V_i^{\gamma}}$

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




$PV = \text{Constant}$ همدما

$PV^{\gamma} = \text{Constant}$ آدیاباتیک

تمرین: با استفاده از رابطه $PV^{\gamma} = \text{Constant}$ کار یک فرآیند آدیاباتیک را محاسبه کنید.

$PV^{\gamma} = C \Rightarrow P = \frac{C}{V^{\gamma}}$

$dw = -PdV$

$dw = -\frac{C}{V^{\gamma}} dV$

$w = -C\int V^{-\gamma} dV \Rightarrow w = -C \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}$

$$W = \frac{-C}{-\gamma+1}\left(V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}\right)$$

$$= \frac{C}{\gamma-1}\left(V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}\right)$$

$$P_f V_f^{\gamma} = P_i V_i^{\gamma} = C$$

$$W = \frac{P_f V_f^{\gamma}}{\gamma-1}\left(V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}\right) = \frac{P_f V_f - (P_f V_f^{\gamma}) V_i^{1-\gamma}}{\gamma-1}$$

$$= \frac{P_f V_f - P_i V_i^{\gamma} V_i^{-\gamma+1}}{\gamma-1}$$

کار فرایند آدیاباتیک $\quad W = \dfrac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1} \quad \text{II}$

تمرین: با استفاده از رابطه II رابطه I را بدست آورید.

$PV = nRT \qquad n = 1$

$$W = \frac{RT_f - RT_i}{\gamma-1} = \frac{R(T_f - T_i)}{\gamma-1}$$

$$W = \frac{R(T_f - T_i)}{\frac{\underbrace{C_p - C_v}_{R'}}{C_v}} = C_v(T_f - T_i)$$

Date: Subject:

دیفرانسیل کامل و غیر کامل

توابع حالت دیفرانسیل کاملند.

$f = f(x,y)$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} &= \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

f دیفرانسیل کامل است

- مشتقگیری جزئی

$f = f(x,y)$

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

مثال:

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = ? \qquad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \emptyset$$

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\left(\partial V/\partial P\right)_T}{\left(\partial V/\partial T\right)_P} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

Raz

Date: Subject:

تمرین: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ را برحسب $\alpha$ و $\beta$ بدست آورید.

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

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

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

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

تغییر انرژی درونی:

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

$$dE = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}_{\pi_T \text{ فشار درونی}} dV$$

$$dE = C_V\, dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

* برای گاز ایده‌آل: $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$

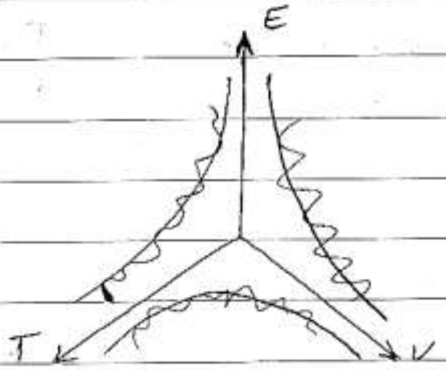
تغییر انرژی درونی با دما در فشار ثابت

$$dE = C_V\, dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\div dT \rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \underbrace{\left(\frac{dV}{\partial T}\right)_P}_{\alpha V} \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \alpha V$$

* گاز ایده‌آل $\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$

Date: Subject:




تغییر آنتالپی :

$H = E + PV$

$H = H(T,P)$ (ثابت)

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

گاز ایده‌آل
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \approx 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \approx 0 \end{cases}$$

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

تغییر آنتالپی نسبت به دما در حجم ثابت

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\beta/\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$V = V(T,P)$

$$dV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

Raz

Date:  Subject:

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P + \frac{\alpha}{\beta}\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}$$

فرض کنید :

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

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

Isenthalpic فرآیندهای با آنتالپی ثابت

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H}_{\to \frac{1}{\mu_{JT}}}$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$ ضریب ژول-تامسون

که بصورت تجربی قابل اندازه گیری است

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

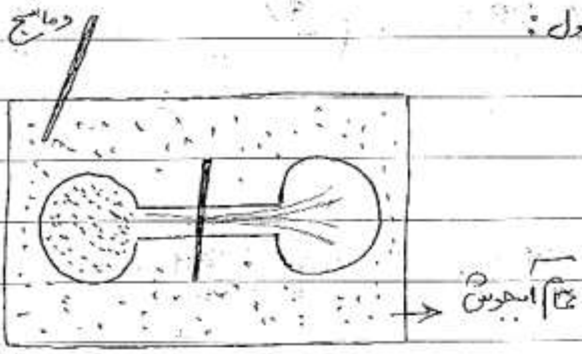
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P - \frac{\alpha}{\beta} \cdot C_P \mu_{JT}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P\left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\mu_{JT}\right)}$$

Raz

## آزمایش ژول :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \approx 0$$

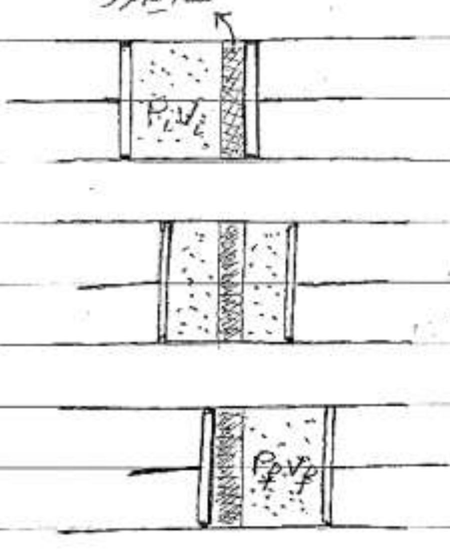



بر اثر انبساط، گرما تولید می‌شود اما صرف ظرفیت گرمایی می‌شود.

## آزمایش ژول - تامسون :

یکی از روش‌های کاهش دما است.

(کل فرایند آدیاباتیک است)




$P_iV_i \rightarrow 0,0$

$w_1 = -(P_2V_2 - P_1V_1) = P_iV_i$

$0,0 \rightarrow P_f, V_f$

$w_2 = -(P_2V_2 - P_1V_1) = -P_fV_f$

$w = w_1 + w_2 = P_iV_i - P_fV_f$

$dE = dq + dw$

$\Delta E = w$

$E_f - E_i = P_iV_i - P_fV_f$

$\underbrace{E_f + P_fV_f} = \underbrace{E_i + P_iV_i}$

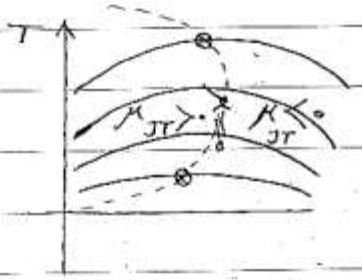
Isenthalpic Process

$H_f = H_i$

Date: Subject:

در آزمایش ژول-تامسون تغییرات دما براساس تغییرات فشار در آنتالپی ثابت

$\Delta T \rightarrow \Delta P$




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

$\mu_{JT} > 0$ , $\mu_{JT} < 0$ , $\mu_{JT} = 0$ $\Rightarrow$ شرکت در آزمایش ژول-تامسون $\Rightarrow$ $T < 0$ , $T > 0$ , دما تغییر نمی کند

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

دمای وارونگی دمایی است که ضریب ژول-تامسون صفر می شود. هر گاز معمولاً ۲ دمای وارونگی دارد ۱- دمای وارونگی بالایی ۲- دمای وارونگی پایینی. دمای وارونگی برای هر گاز از مشخصات هر گاز به شمار می رود.

در ضمن ضریب ژول-تامسون شدیداً وابسته است به نوع گاز یعنی نیروهای بین ذره ای.

روش اندازه‌گیری ضریب ژول تامسون :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \rightarrow$$ با جب دو متغیر را نوشتن

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

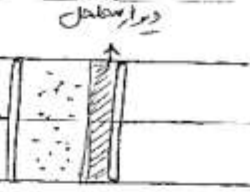
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

طرفین را بر dP تقسیم میکنیم

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

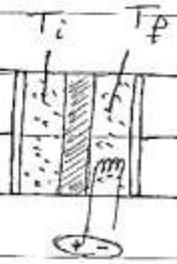
$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} \mu_{JT} = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$C_P \cdot \mu_{JT} = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$




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

← بطور تجربی قابل اندازه‌گیری است




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

$$q = IVt = \Delta H$$

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

Date: Subject:

$$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$ دمای وارونگی

$H = E + PV$

$dE = -PdV + dq$

$= -PdV + TdS$

$dH = dE + PdV + VdP$

$= -\cancel{PdV} + TdS + \cancel{PdV} + VdP$

$dH = TdS + VdP$

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

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

$V \alpha T$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = 0$$

$$\cancel{-}T_{inv}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \cancel{-}V$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow T_{inv}\,\alpha\cancel{V} = \cancel{V}$$

$$T_{inv} = \frac{1}{\alpha}$$

$$\begin{cases} PV = nRT \\ V = \dfrac{nRT}{P} \\ \alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{nR}{P}\right) = \dfrac{1}{T} \\ T_{inv} = T \end{cases}$$

Raz

Date: Subject:

در چه دمایی جذر میانگین مجذور سرعت $H_2$ برابر جذر میانگین مجذور سرعت $O_2$ در $20^\circ C$ می‌شود؟

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

$$\sqrt{\frac{3RT}{2}} = \sqrt{\frac{3R\times 293}{32}} \Rightarrow T = 18/3\,K$$

هر یک از درجات آزادی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی را از طریق ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای مولکول استیلن بدست آورید.

$C_2H_2$ $H-C\equiv C-H$

| | | |
|---|---|---|
| tr | 3 | $\frac{1}{2}KT = \frac{3}{2}KT$ |
| rot | 2 | $\frac{1}{2}KT = KT$ |
| vib | 7 | $KT = 7KT$ |

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

$$C_{v_{total}} = \frac{19}{2}K$$

یک بالن یک لیتری محتوی $1/02\times10^{24}$ مولکول گاز $H_2$ می‌باشد. اگر فشار اعمال شده توسط مولکول‌ها یک اتمسفر باشد: الف) مقدار متوسط مجذور سرعت مولکول‌ها چقدر است؟ ب) در این شرایط، دما برابر چه مقداری است؟

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$$

$$m = \frac{M}{N_a}$$

$$101325\times 0/001 = \frac{1}{3}\times 1/02\times 10^{23}\times \frac{2\times10^{-3}}{6/02\times10^{23}}\times \overline{v^2}$$

$$\overline{v^2} = 8/9\times10^{-5}\left(\frac{m}{s}\right)^2$$

دما $\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$

Raz

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

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

$$H = E + PV$$

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

$E = E(T, V)$ بسط

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv$$

ازاین رابطه نسبت به T در فشار ثابت مشتق می‌گیریم: $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

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

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

Ideal gas $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = \pi_T = \emptyset$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P * P = nR$$

$* \; dE = -PdV + dq$ بسته

$= -PdV + TdS$

Date: Subject:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

از این رابطه نسبت به V در دمای ثابت مشتق می‌گیریم:

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

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

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

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

$$= \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\alpha V} \left\{T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\frac{\alpha}{\beta}}\right\}$$

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta}} \qquad C_P \geq C_V$$

قانون دوم ترمودینامیک:

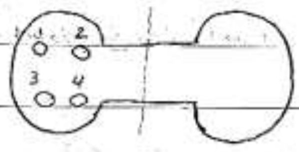
خودبخود →

گرم ⟶ سرد

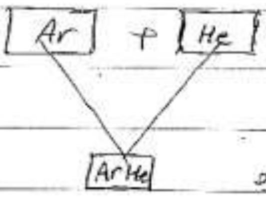
* بدون انجام کار انتقال گرما از منبع سرد به منبع گرم ممکن نیست.

آنتروپی ⟶
۱- بی نظمی
۲- افت کیفیت انرژی سیستم
۳- افزایش تعداد حالات قابل دسترس سیستم *

Raz




| L | R | Ω |
|---|---|---|
| 4 | 0 | 1 |
| 3 | 1 | 4 |
| 2 | 2 | 6 |
| 1 | 3 | 4 |
| 0 | 4 | 1 = 16 |




مخلوط شدن همیشه باعث افزایش آنتروپی می شود

* آنتروپی خاصیت است جمع پذیر.

* همیشه از بین بردن محدودیت های روی سیستم باعث افزایش آنتروپی میشود.

* آنتروپی، آنتالپی و انرژی درونی وابسته به سیستم و محیط است

مفهوم کمی آنتروپی:

هرچه دما پایینتر باشد، تغییرات آنتروپی بیشتر است.

$dS \propto \frac{1}{T}$ → دمای محیط یا سیستم

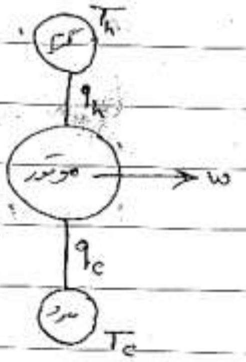
$dS = \frac{dq}{T}$
T ← دمای تعادلی

q دیفرانسیل کامل نیست اما S دیفرانسیل کامل است

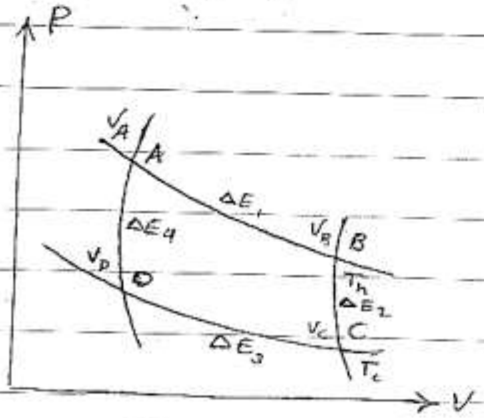
$$dS = \frac{1}{T} dq$$

* اثبات اینکه انتروپی تابع حالت است :

ماشین گرمایی : هر وسیله ای که بین دو منبع گرم و سرد کار کند.




$w = q_h - q_c$




(۱) $A \to B$ $(T_h)$ فرآیند انبساط هم دما

(۲) $B \to C$ $dq = 0$ فرآیند انبساط آدیاباتیک

(۳) $C \to D$ $(T_c)$ فرآیند تراکم هم دما

(۴) $D \to A$ فرآیند تراکم آدیاباتیک

$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 = 0$

(۱) $V_A \to V_B \Rightarrow dq = -dw \Rightarrow q = -w = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} = q_h$

(۲) $V_B \to V_C \Rightarrow q = 0$

(۳) $V_C \to V_D \Rightarrow q = -w = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = q_c$

(۴) $V_D \to V_A \Rightarrow q = 0$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$

$dS = dS_1 + dS_3 = \frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c}$

چرخه‌ای $dS = 0$ $\qquad \Delta S = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$

$\frac{q_h}{T_h} = -\frac{q_c}{T_c} \longrightarrow \frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$ *

Date: Subject:

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{T_h \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_c \ln \frac{V_D}{V_C}}$$

در فرایند آدیاباتیک $\quad VT^c = \text{Constant}$

① $V_B T_h^c = V_C T_c^c$

② $V_D T_c^c = V_A T_h^c$

$V_A T_h^c = V_B T_c^c$

$$\frac{V_B}{V_A} \cdot \frac{\cancel{T_h^c}}{\cancel{T_h^c}} = \frac{V_C}{V_D} \cdot \frac{T_c^c}{T_c^c} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

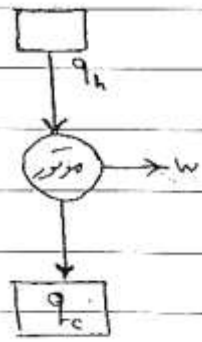
$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{T_h}{T_c} \cdot \frac{\ln \frac{V_B}{V_A}}{\ln \frac{V_C}{V_D}} \qquad \frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$$

$$\Delta S = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = \frac{q_h}{T_h} - \frac{q_h}{T_h} = 0$$

$\Delta S = 0$ تابع حالت است

Raz

## چرخه کارنو




$\Delta S = 0$

$$\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0$$

$$\frac{q_h}{T_h} = -\frac{q_c}{T_c}$$

$$|w| = q_h + q_c$$

$$\varepsilon = \frac{|w|}{q_h} = \frac{q_h + q_c}{q_h}$$

$$\boxed{\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h}} \Leftarrow \boxed{\varepsilon = 1 + \frac{q_c}{q_h}}$$

* نمی‌توان تمام گرمایی که از یک منبع گرم گرفته می‌شود را به کار تبدیل کرد. (بیان کلوین از قانون دوم ترمودینامیک)

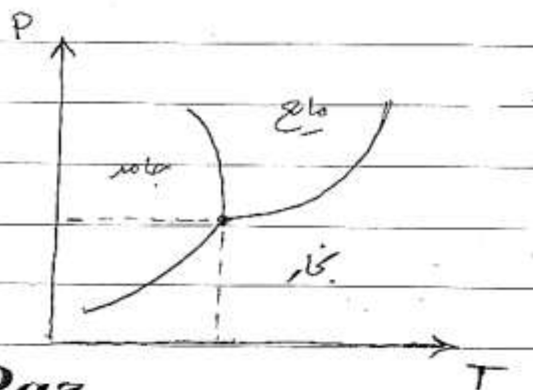
نکته: مقیاس ترمودینامیکی دما:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$1 - \varepsilon = \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow \boxed{T_c = (1-\varepsilon)T_h}$$

دمای پایین: از موتور گرمایی با کارایی $\varepsilon = 1$ استفاده می‌شود. $T = 0$

نمودار فاز: نموداری است که نشان می‌دهد هر ماده در هر شرایط در چه فازی پایدار است.

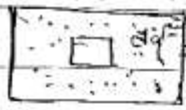


Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |

نامساوی کلازیوس :

$$dS^{\text{ج}} \geq 0$$

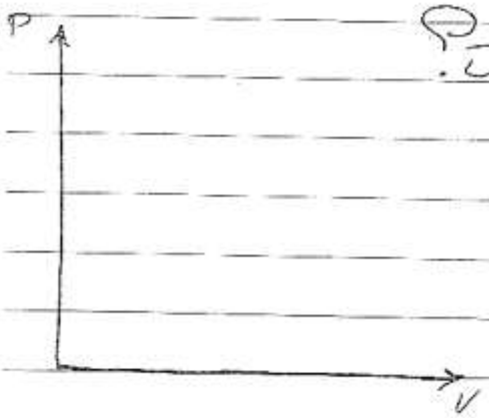
$$\left(dS^{\text{سم}} + dS^{\text{محیط}}\right) \geq 0$$



$$dq^{\text{سم}} = dq^{\text{محیط}}$$

$$\left(dS^{\text{سم}} + \frac{dq^{\text{محیط}}}{T^{\text{محیط}}}\right) \geq 0$$

$$\left(dS^{\text{سم}} + \frac{dq^{\text{سم}}}{T^{\text{سم}}}\right) \geq 0 \Rightarrow \left(dS - \frac{dq}{T}\right) \geq 0 \Rightarrow dS \geq \frac{dq}{T}$$

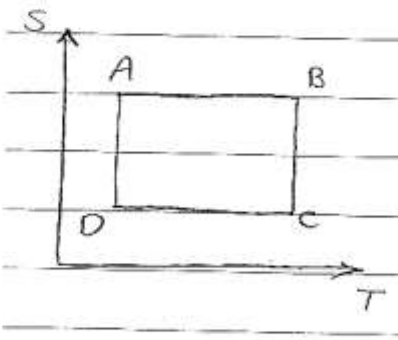



تمرین : آیا می‌توان هر فرایند چرخه‌ای به صورت یک چرخه کارنو در نظر گرفت ؟

هر فرایند چرخه‌ای از تعداد زیادی چرخه کارنو درست شده است .

$$\Delta S = \sum dS = \sum \left(\frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c}\right) = 0$$

تمرین : نمودار آنتروپی برحسب دما را برای یک چرخه کارنو رسم کنید .



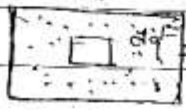

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. Sa Su Mo Tu We Th Fr

نامساوی کلازیوس :

$$dS^{\text{کل}} \geq 0$$

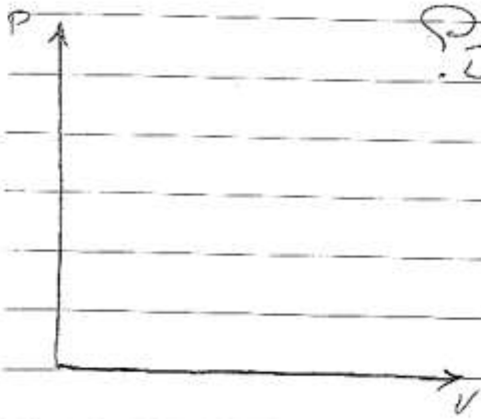
$$(dS^{\text{سیستم}} + dS^{\text{محیط}}) \geq 0$$



$$dq^{\text{سیستم}} = -dq^{\text{محیط}}$$

$$\left(dS^{\text{سیستم}} + \frac{dq^{\text{محیط}}}{T^{\text{محیط}}}\right) \geq 0$$

$$\left(dS^{\text{سیستم}} + \frac{dq^{\text{سیستم}}}{T^{\text{سیستم}}}\right) \geq 0 \Rightarrow \left(dS - \frac{dq}{T}\right) \geq 0 \Rightarrow dS \geq \frac{dq}{T}$$



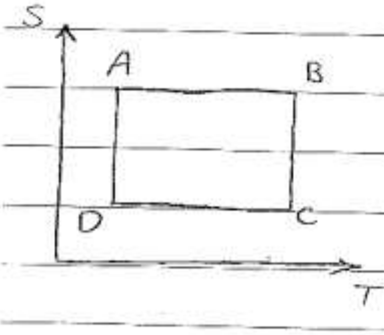


تمرین : آیا می‌توان هر فرایند چرخه‌ای به صورت یک چرخه کارنو در نظر گرفت ؟

هر فرایند چرخه‌ای از تعداد زیادی چرخه کارنو درست شده است .

$$\Delta S = \sum dS = \sum \left(\frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c}\right) = 0$$

تمرین : نمودار آنتروپی برحسب دما را برای یک چرخه کارنو رسم کنید .



اثبات رابطه بولتزمان :

رابطه بولتزمان ، رابطه‌ای است که ارتباط بین آنتروپی و حالات قابل دسترس سیستم را مشخص می‌کند.

$$V_f \to 2V_i$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad n \to \frac{N}{N_a}$$

$$\Delta S = \frac{N}{N_a} R \ln \frac{2V_i}{V_i}$$

$$\Delta S = KN \ln 2$$ تعداد حالات وابسته به سیستم

$$\Delta S = K \ln 2^N \rightarrow \Omega = 2^N$$

$$\Delta S = K \ln \Omega - K \ln 1$$

$$\boxed{S = K \ln \Omega}$$

ب) آنتروپی ناشی از تغییر دما

$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$dq = C_p dT \qquad \Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{C_p dT}{T}$$

فرض کنید که $C_p$ مستقل از دما باشد.
$$\Delta S = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

ب) تغییر آنتروپی ناشی از تغییر حالت فیزیکی :

$\alpha \xrightarrow{T_r} \beta \quad \Delta H_{Tr}$

$S \xrightarrow{\text{ذوب}} l \quad \Delta H_f$ گرمای تبدیل $= q$

$l \xrightarrow{\text{تبخیر}} v \quad \Delta H_{vap}$

$S \xrightarrow{\text{تصعید}} v \quad \Delta H_{sub}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{Tr}}{T_{Tr}}$$

قاعده تروتون :

مایعاتی ← نیروی بین مولکولی قوی نداشته باشد .

$$\Delta S_{vap} = 85 \frac{J}{K.mol}$$

تمرین :

$\boxed{\text{یخ } -10^\circ C} \longrightarrow \boxed{\text{بخار } 100^\circ C}$

$\boxed{\text{یخ } -10^\circ C} \rightarrow \boxed{\text{یخ } 0^\circ C} \rightarrow \boxed{\text{آب } 0^\circ C} \rightarrow \boxed{\text{آب } 100^\circ C} \rightarrow \boxed{\text{بخار } 100^\circ C}$

$$C_{p_{\text{یخ}}} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + C_{p_{\text{آب}}} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_f}{T_b} = \Delta S$$

انرژی آزاد گیبس و هلمهولتز

$$dS \geqslant \frac{dq}{T}$$

$$\left(dS - \frac{dq}{T}\right) \geqslant 0$$

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |

الف) وقتی حجم ثابت باشد

$ds = (dq)_v$

$\Delta E = q_v$

$\left(ds - \frac{dq}{T}\right)_v \geq 0$

$(Tds - dE) \geq 0$

$(dE - Tds) \leq 0$

درصورتیکه T ثابت باشد

$d\underbrace{(E-TS)}_{A} \leq 0 \qquad A = \underbrace{E-TS}$ انرژی آزاد هلمهولتز

بخشی از انرژی درونی است که برای انجام کار در اختیار است

$dA = dG - Tds - SdT$

$dA = Tds - pdV - Tds - SdT$

$dA = -pdV - SdT$

$A = A(T, V) \quad (\text{closed})$

ب) وقتی فشار ثابت باشد

$dA = dq_p \Rightarrow \Delta H = q_p$

$\left(dS - \frac{dq}{T}\right)_p \geq 0$

$(Tds - dq_p) \geq 0$

$(Tds - dH) \geq 0$

$(dH - TdS) \leq 0$ اگر T ثابت باشد $\rightarrow d\underbrace{(H - TS)}_{G} \leq 0$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

$G = H - TS$ انرژی آزاد گیبس

$dG = dH - TdS - SdT$

$= dG + PdV + VdP - TdS - SdT$

$\boxed{H = E + PV}$

$= -\cancel{PdV} + \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$

$\boxed{dG = VdP - SdT}$ (closed)

$G = G(T, P)$

چند نکته درباره A و G

**A**

الف) $dA \leq 0 \Rightarrow \Delta A \leq 0$

$\Delta A = 0$ تعادل

$< 0$ بصورت خودبخودی

ب) $\Delta A = W_{rev,max}$ $\xrightarrow{\text{اثبات}}$

$dS \geq \frac{dq}{T}$

$TdS \geq dq$

$dE = dq + dw$

$dq = dE - dw$

$TdS \geq dE - dw$

$TdS - dE \geq -dw$

$dE - TdS \leq dw$

$d(\underbrace{E - TS}_{A}) \leq dw$

$dA \leq dw$

$\Delta A \leq W_{max}$

$\boxed{\Delta A = W_{max}}$

پ) $\Delta A = \Delta E - TdS$

$\boxed{\Delta A \leq 0}$ → $\Delta E$, $\Delta S$

a) $\left.\begin{array}{l}\Delta E < 0 \\ \Delta S > 0\end{array}\right\} \Rightarrow W_{max} > \Delta E$

b) $\left.\begin{array}{l}\Delta E < 0 \\ \Delta S < 0\end{array}\right\} \Rightarrow W_{max} \approx \Delta E$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

G

الف) $\underbrace{d(H-TS)}_{G} \leqslant 0$

$dG \leqslant 0$

$\boxed{\Delta G \leqslant 0}$ معیاری است از خودبخودی بودن فرایند

ب) $\Delta G = W_{max,\, non\, PV}$

$G = H - TS$

$G = E + PV - TS$

$G = PV + \underbrace{E - TS}_{A} \Rightarrow G - A = PV$

$G = E + PV - TS$

$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$

$dE = dq + dw + dw' \rightarrow non\ PV$

$= TdS - PdV + dw'$

$dG = TdS - PdV + dw' + PdV + VdP - TdS - SdT$

$dG = dw' + VdP - SdT$

if $T, P$ : Constant

$dG = dw'$

$\boxed{\Delta G = w'}$

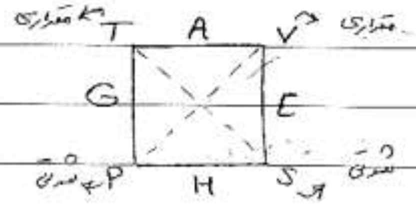
معادلات بنیادی ترمودینامیکی : $E, H, A, G$

① $dE = TdS - PdV$

② $dH = TdS + VdP$

③ $dA = -SdT - PdV$

④ $dG = VdP - SdT$




مربع ترمودینامیکی

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

قانون سوم ترمودینامیک : آنتروپی برای مواد بلوری کامل در صفر کلوین صفر است .

$T \to 0 \Rightarrow S \to 0$

ماده کردن:
۱- افزایش فشار
۲- ژول - تامسون
۳- سرد سازی لیزری
۴- مغناطیس زدایی آدیاباتیک: الکترونی / هسته ای

بیان قانون سوم ترمودینامیک : صفر کلوین قابل دسترسی نیست

تفسیر فرمالی نرنست :

برای مواد بلوری کامل وقتی دما به سمت صفر کلوین میل کند آنتروپی به سمت صفر میل میکند .

$T \to 0K : \Rightarrow S \to 0$

$-273/15\,^{\circ}C$

اسپین : یک خاصیت ذاتی ماده است که مرا هر ذره نشان میدهد که چه جهت گیری ها فضایی برای آن اتصال پذیر است .

اسپین ناشی از چرخش فضا است .

اندازه حرکت زاویه ای: اوربیتال $\to l , 2l+1$ / اسپینی

$S \to 2S+1$

بوزون:
زوج - زوج
نوترون ها - پروتون ها
فرد - فرد

D بوزون ها ۰ ، ۱ ، 2 ، 3 ... اسپین صحیح
درهر تراز هیچ محدودیتی ندارد - تابع موج متقارن

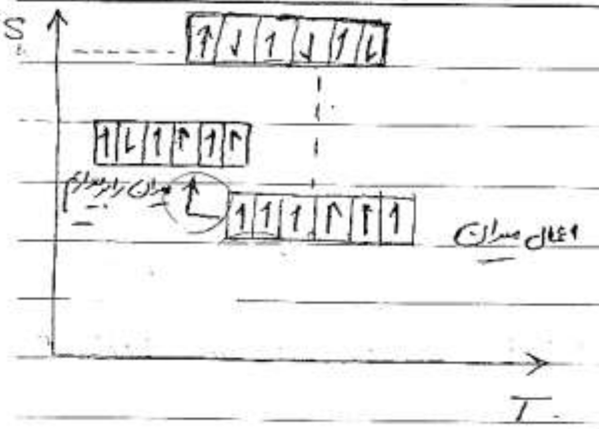
H ، e ، P ، n فرمیون ها ۱/۲ ، ۳/۲ ، ... اسپین غیر صحیح
درغیر اینصورت فرمیون می باشد . درهر تراز حداکثر ۲ تا - تابع موج نامتقارن

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

مغناطیس زدایی آدیاباتیک :




ترموشیمی : کاربرد ترمودینامیک برای مطالعه گرمای واکنش های شیمیایی

حالت استاندارد:
- Stp: $0\,°C$, $P = 1\,atm$, $H^{\circ}$
- AStp: $25\,°C$, $P = 1\,atm$, $H^{\circ}$

حالت استاندارد ماده : پایدارترین حالت ماده در دمای مشخص و فشار $1\,bar$

$H_2O_{(l)}$ $(1\,bar)$

گرمای واکنش:
- بصورت مستقیم ← گرماسنج: $\Delta H$: $P$ ثابت، $\Delta E$: $V$ ثابت
- بصورت غیرمستقیم ← قانون هس (محاسباتی)

← گرمای تشکیل - گرمای سوختن
استفاده از داده های ترموشیمی

که قانون اول ترمودینامیک برای واکنش های شیمیایی است. (قانون بقاء انرژی)
بر مبنای تابع حالت بودن خواص ترمودینامیکی استاندارد است.

قانون هس : گرمای واکنش و یا آنتالپی واکنش برابر است با مجموع گرمای واکنش تمام مراحل سازنده واکنش مورد نظر.

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

واکنش ترموشیمیایی :
$A + B \rightarrow C + \Delta H$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

گرمای تبدیل فاز :

$\alpha \rightarrow \beta$

$$\begin{cases} S \xrightarrow{\Delta H_f} l \\ l \xrightarrow{\Delta H_{vap}} V \\ S \xrightarrow[\Delta H_{sub}]{} V \end{cases}$$

گرمای تشکیل : مقدار گرمایی است که از تشکیل یک ماده از مواد سازنده اش در شرایط استاندارد آزاد میشود .

آنتالپی استاندارد تشکیل

$$\tfrac{1}{2} O_{2(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} H_2O_{(l)}$$

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta H = \{c\Delta H_f^\circ C + d\Delta H_f^\circ D\} - \{a\Delta H_f^\circ A + b\Delta H_f^\circ B\}$$

اثر دما روی گرمای واکنش های شیمیایی :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta H = \{c\Delta H_c + d\Delta H_D\} - \{a\Delta H_A + b\Delta H_B\}$$

$$P \rightarrow \text{Constant} \Rightarrow dH = C_p\, dT$$

$$dH = \{c\,dH_c + d\,dH_D\} - \{a\,dH_A + b\,dH_B\}$$

$$dH = \{c\,C_p^C\,dT + d\,C_p^D\,dT\} - \{a\,C_p^A\,dT + b\,C_p^B\,dT\}$$

$$dH = \underbrace{\{c\,C_p^C + d\,C_p^D\} - \{a\,C_p^A + b\,C_p^B\}}_{\Delta C_p}\, dT$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

$$dH = \Delta C_p dT$$

$$\boxed{\Delta H = \int \Delta C_p dT}$$

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$$

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

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT$$ قانون کیرشف

فصل 5

ترکیب قوانین اول و دوم

① $dE = dq - PdV$

$dq = TdS$

الف $\boxed{dE = TdS - PdV}$ (مهم)

انرژی درونی $E = E(S,V)$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$$

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

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

$f = f(x,y)$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$ $f$ دیفرانسیل کامل

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

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

ب) $H = E + PV$

$dH = dE + PdV + VdP$

$= TdS - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP$

$dH = TdS + VdP$

$H = H(S,P)$

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$

$dH = TdS + VdP$

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

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

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

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

روابط ماکسول :

$A = E - TS$

$dA = dE - TdS - SdT$

$\quad = TdS - PdV - TdS - SdT$

$dA = -PdV - SdT$ (ثبت)

$A = A(T, V)$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

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

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

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

$$\cancel{-}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \cancel{-}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ رابطه ۳

$G = H - TS$ انرژی آزاد گیبس

$dG = VdP - SdT$ (ثبت)

$\boxed{G = G(T, P)}$

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

$dG = -SdT + VdP$

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

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

بررسی انرژی آزاد گیبس و تغییرات آن:

$$G = G(T, P) \quad (ب)$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$T \to constant \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$dG = Vdp$$ فرض کنید V مستقل از P است

$$\Delta G = \int Vdp = V\int dp \Rightarrow \Delta G = V(P_2 - P_1)$$

فرض کنید که گاز ایده‌آل باشد:

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

$$dG = Vdp = \frac{nRT}{P}dp$$

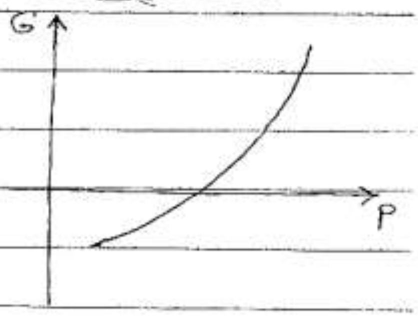
$$\int_{P_1}^{P_2} dG = nRT\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P}$$

$$\underbrace{G_{P_2} - G_{P_1}}_{} = nRT\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \Rightarrow G - G^\circ = nRT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$P^\circ$

انرژی آزاد گیبس استاندارد

$$\boxed{G = G^\circ + nRT\ln P}$$




MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

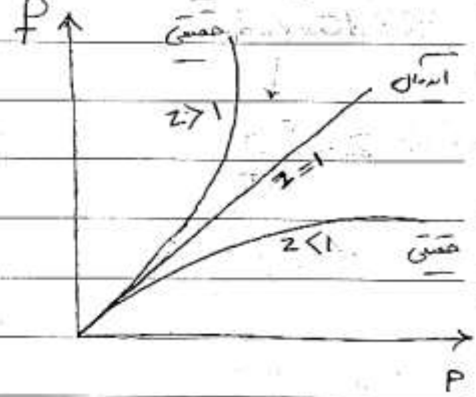
فوگاسیته (Fugacity): بیان کننده‌ی فشار گازهای حقیقی است که با فشار گاز ایده‌آل متفاوت خواهد بود.

(f) تمایل به فرار است

گاز حقیقی ← $f = \gamma P$ → گاز ایده‌آل

ضریب فوگاسیته

فشار گاز ایده‌آل از فشار گاز واقعی بیشتر است.




$$\frac{PV_m}{RT} = Z_{\text{حقیقی}} = 1 + BP + CP^2 + \cdots$$

$$V_m = \frac{RT}{P}\left\{1 + BP + CP^2 + \cdots\right\}$$

$$dG = V_m\,dP$$

$$dG = RT\left\{\frac{1}{P} + B + CP + \cdots\right\}dP$$

$$G = RT\left\{\int \frac{dP}{P} + \int B\,dP + \int CP\,dP + \cdots\right\}$$

$$= RT\underbrace{\left\{\ln P + BP + \frac{1}{2}CP^2 + \cdots\right\}}_{\ln f} + \text{Constant}$$

$$G = RT\ln f + \underbrace{\text{Constant}}_{\ln f^\circ}$$

$$\boxed{\Delta G = RT\ln\left(\frac{f}{f^\circ}\right)} \qquad G - G^\circ = RT\ln\left(\frac{f}{f^\circ}\right)$$

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

رابطه‌ای برای تعیین $\gamma$:

$$(1)\quad dG = RT\, d\ln f$$

در کتاب $dG = V_m\, dp$

ضریب تراکم‌پذیری $Z = \dfrac{PV_m}{RT}$

$$V_m = Z\frac{RT}{P}$$

$$(2)\quad dG = Z\frac{RT}{P}\, dp$$

$$(1) = (2)$$

$$\cancel{RT}\, d\ln f = Z\cancel{RT}\, d\ln p$$

از طرفین $\frac{dp}{p}$ را کم می‌کنیم

$$\underbrace{d\ln f}_{} - \underbrace{\frac{dp}{p}}_{d\ln p} = \underbrace{Z\, d\ln p}_{Z\frac{dp}{p}} - \underbrace{\frac{dp}{p}}_{\frac{dp}{p}}$$

$$d\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \left(\frac{Z-1}{p}\right)dp$$

$$d\ln\gamma = \left(\frac{Z-1}{p}\right)dp$$

$$\ln\gamma = \int\left(\frac{Z-1}{p}\right)dp$$

$$\boxed{\gamma = e^{\int\left(\frac{Z-1}{p}\right)dp}}$$

ضریب فوگاسیته

تمرین: در صورتی‌که معادله حالت گازی به صورت زیر باشد، ضریب فوگاسیته این گاز چه رابطه‌ای با فشار این گاز دارد.

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

$$\ln\gamma = \int_{P_0}^{P}\frac{b}{P}\,dp = b\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \Rightarrow \gamma = \left(\frac{P}{P_0}\right)^b$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

تمرین: ضریب فوگاسیته را برای گاز واندروالس بدست آورید.

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

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

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m-b} - \frac{a}{V_mRT} = \frac{V_m}{V_m(1-\frac{b}{V_m})} - \frac{a}{V_mRT}$$

$$Z = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots - \frac{a}{V_mRT}$$

$$Z = 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{V_mRT} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots$$

$$Z = 1 + \underbrace{\frac{1}{V_m}}_{\frac{P}{RT}}\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \underbrace{\left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots}_{\text{صرف نظر می‌شود}}$$

$$Z = 1 + \frac{P}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

$$\ln\gamma = \int_{P_0}^{P}\left(\frac{1 + \frac{P}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right) - 1}{P}\right) = \int \frac{b}{RT}dP - \int \frac{a}{R^2T^2}dP$$

$$\ln\gamma = \frac{bP}{RT}\Big|_{P_0}^{P} - \frac{aP}{R^2T^2}\Big|_{P_0}^{P} \Rightarrow \ln\gamma = \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{R^2T^2}\right)(P-P_0)$$

$$\gamma = e^{\frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)(P-P_0)}$$

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |

تمرین: ضریب فوگاسیته را برای گازی که از معادله ویریال پیروی می‌کند را بدست آورید.

وابستگی انرژی آزاد گیبس به دما

$$dG = V_m dp - SdT$$

$p \to constant$

$$dG = -SdT$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$G = H - TS$$

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T} - S\right)$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p . T - H}{T^2} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p \leftarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{T} - \frac{H}{T^2} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{C_p}{T} - \frac{H}{T^2} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$= \cancel{\frac{C_p}{T}} - \frac{H}{T^2} - \cancel{\frac{C_p}{T}}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \left\{\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right\}_p = \Delta H$$

رابطه گیبس - هلمهولتز

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |

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

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}\, dT$$

از طرفین این رابطه انتگرال گیری شده

$$\frac{\Delta G}{T}\Big|_{T_1}^{T_2} = +\frac{\Delta H}{T}\Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_2} - \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_1} = \frac{\Delta H}{T_2} - \frac{\Delta H}{T_1}$$ معین

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} + \text{constant} \qquad \left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{T} + \text{constant}$$

سیستم های باز:

هدف: ① با تغییر مقدار ماده چه تغییراتی در خواص ترمودینامیکی ایجاد میشود.

② بررسی مفهوم پتانسیل شیمیایی

$E = E(S, V)$ بسته

$E = E(S, V, N)$ باز

$$dE = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}}_{\mu} dN$$

$\mu \rightarrow$ پتانسیل شیمیایی

$dE = T\,dS - P\,dV + \mu\, dN$ تک جزئی

$E = E(V, S, N_1, N_2, \ldots)$ چند جزئی

$$dE = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial N_1}\right)}_{\mu_1} dN_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial N_2}\right)}_{\mu_2} dN_2 + \ldots$$

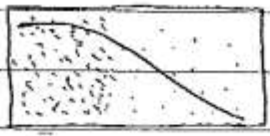
MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

$$dE = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

مفهوم پتانسیل شیمیایی: توانایی انجام کار بوسیله‌ی ماده



کار شیمیایی: نوعی کار غیر از فشار-حجم

$$\boxed{dw' = \mu dN}$$

شدتی

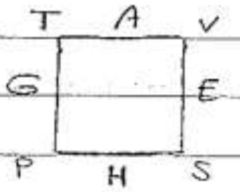
مقداری

موقعی که تعادل شیمیایی برقرار است، پتانسیل شیمیایی در سرتاسر سیستم یکسان است.

انرژی درونی

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j\neq i}}$$

تعریف پتانسیل شیمیایی با استفاده از آنتالپی:




بسته $H = H(S,P)$

باز $H = H(S,P,N)$

تک جزئی $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}}_{\mu} dN$

چند جزئی $H = H(S,P,N_1,N_2,\dots)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) dp + \left(\frac{\partial H}{\partial N_1}\right) dN_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial N_2}\right) dN_2 + \dots$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,P,N_{j\neq i}}$$ پتانسیل شیمیایی

MEHR

پتانسیل شیمیایی :

$A = E - TS$

$dA = dE - TdS - SdT$

$= \cancel{TdS} - pdV - \cancel{TdS} - SdT$

$dA = -pdV - SdT$ (بسته)

$A = A(T, V)$ (بسته)

$A = A(T, V, N)$ (باز)

$$dA = \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}}_{\mu} dN \ldots$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N_i} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N_i} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial N_1}\right)_{T,V,N_2}}_{\mu_1} dN_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial N_2}\right)_{T,V,N_i}}_{\mu_2} dN_2 + \ldots$$

$$\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j \neq i}}$$

(باز) $dA = -SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \ldots$

$G = H - TS$

$dG = VdP - SdT$

$G = G(T, P)$

$G = G(T, P, N_1, N_2 + \ldots)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N,\ldots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N,\ldots} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2\ldots}}_{\mu_1} dN_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{T,P,N_2\ldots}}_{\mu_2} dN_2 + \ldots$$

Subject:
Year.   Month.   Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j\neq i}}$$

$$dG = -SdT + vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$dw = -\mu dN$ کار شیمیایی

فرض کنید که T و P ثابت باشد:

$$(dG)_{T,P} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

یعنی اینکه تمام تغییرات انرژی آزاد گیبس ناشی از تغییر مقدار ماده خواهد بود.

$$\boxed{\Delta G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots}$$

مفهوم انرژی پتانسیل با استفاده از انرژی آزاد گیبس:

$\mu_i = \left(\frac{G_i}{n_i}\right)$ انرژی آزاد گیبس مولی

الف) پتانسیل شیمیایی برحسب فشار:

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

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

$\mu = \mu^\circ + RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$ به شرطی که گاز دارای رفتار ایده‌آل یا کامل باشد.

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

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

$P^{\circ} = 1\,bar$

$\mu_i^{\circ} =$ پتانسیل شیمیایی گونه iام در فشار استاندارد

$$d\mu_i = RT\,d\ln P_i$$

$P_i =$ فشار جزئی گاز iام

* اگر گاز واقعی باشد:

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

$$f_i = \gamma_i P_i$$

ب) بیان پتانسیل شیمیایی برحسب غلظت:

$PV = nRT$

$P_i = \frac{n_i}{V}RT$

$P_i = [i]RT$

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

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln\left(\frac{[i]}{[i]^{\circ}}\right)$$

غلظت استاندارد

1 molal ، 1 molar

$$d\mu_i = RT\,d\ln[i]$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

پ) پتانسیل شیمیایی برحسب کسر مولی :

$$P_i = x_i P$$

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

$$= \mu_i^{\circ} + RT\ln\left(\frac{x_i}{x_i^{\circ}}\right)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln x_i$$

$$d\mu_i = RT\,d\ln x_i$$

Activity (فعالیت) :

$a = \gamma \,*$ واحد غلظتی

ضریب فعالیت

$a = \gamma x$

ضریب فعالیت کسر مولی

$a_{cm} = \gamma_{cm} C_m$ مولاریته

ضریب فعالیت مولاری

$a = \gamma_m m$

ضریب فعالیت مولالی

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln\left(\frac{a_i}{a_i^{\circ}}\right)}$$

$$d\mu_i = RT\,d\ln a_i$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

## تعادل شیمیایی:

تعادل شیمیایی موقعی برقرار میشود که پتانسیل شیمیایی هر جزء در سرتاسر سیستم یکنواخت باشد.

هدف: بررسی تعادل شیمیایی از نظر ترمودینامیکی

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

مقداری است که از مواد اولیه کم و به فراورده‌ها اضافه میشود ← درجه پیشرفت واکنش

$(\xi)$ $(x)$ , $dx$

$$dn_i = \overset{\text{ضریب استوکیومتری}}{\nu_i}\, dx$$

$$dn_A = -a\,dx \quad , \quad dn_C = c\,dx$$

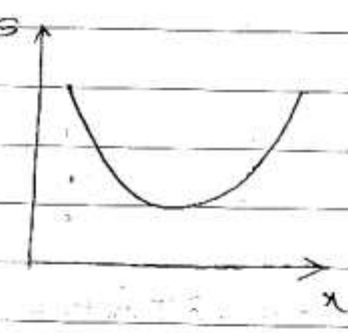
$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

$$dG = -\mu_A a\,dx - \mu_B b\,dx + \mu_C c\,dx + \mu_D d\,dx$$

$$dG = (c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B)\,dx$$

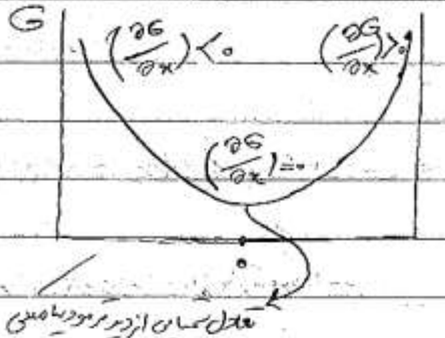
$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,P} = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$




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

تغییرات انرژی گیبس

MEHR



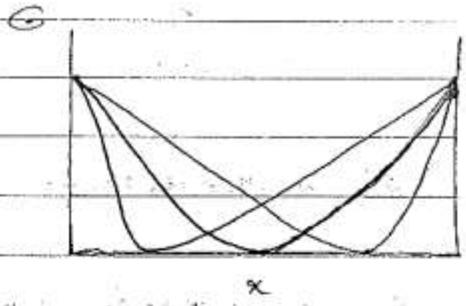

تعادل شیمیایی از دید ترمودینامیکی

در لحظه تعادل: $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,P}=0$

$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$

$\sum \nu_i \mu_i = 0$ در لحظه تعادل

$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$ در لحظه غیرتعادلی




بررسی تعادل شیمیایی در سیستم‌های گازی شکل:

$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

فرض کنید A، B و C، D گازند.

$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$

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

$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln P_C + \ldots$

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

$$\Delta G = c\{\mu_C^{\circ} + RT\ln P_C\} + d\{\mu_D^{\circ} + RT\ln P_D\} - a\{\mu_A^{\circ} + RT\ln P_A\} - b\{\mu_B^{\circ} + RT\ln P_B\}$$

$$= c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ} + RT\ln P_C^{c} + RT\ln P_D^{d} - RT\ln P_A^{a} - RT\ln P_B^{b}$$

$$= \{c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ}\} + RT\{\ln P_C^{c} P_D^{d}\} - RT\{\ln P_A^{a} P_B^{b}\}$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln\left(\frac{P_C^{c}\, P_D^{d}}{P_A^{a}\, P_B^{b}}\right)}$$

$$Q_P = \frac{P_C^{c}\, P_D^{d}}{P_A^{a}\, P_B^{b}}$$ در هر لحظه

خارج قسمت واکنش که در هر مرحله یا لحظه بدست می‌آید

$$\boxed{\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln Q_P}$$

$\Delta G = 0 \Rightarrow Q_P \longrightarrow K_P$ ثابت تعادل

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{\circ} + RT\ln K_P$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_P$$

تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد

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

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right)$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

گاز حقیقی $Q_f = \dfrac{f_C^c\, f_D^d}{f_A^a\, f_B^b}$

در حالت تعادل $Q_f \rightarrow K_f$

$$Q_f = \frac{\gamma_C^c P_C^c\ \gamma_D^d P_D^d}{\gamma_A^a P_A^a\ \gamma_B^b P_B^b}$$

$$K_f = \frac{\gamma_C^c\, \gamma_D^d}{\gamma_A^a\, \gamma_B^b}\ \frac{P_C^c\, P_D^d}{P_A^a\, P_B^b}$$

$$K_f = K_\gamma \cdot K_p$$

ایده‌ال

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\begin{cases} K_p = \dfrac{P_C^c\, P_D^d}{P_A^a\, P_B^b} \\ P_i = [i]RT \end{cases}$$

فعالیت

$$K_a = \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b}$$

$$K_a = \frac{\gamma_C^c [C]^c\ \gamma_D^d [D]^d}{\gamma_A^a [A]^a\ \gamma_B^b [B]^b}$$

$$K_a = \frac{\gamma_C^c\, \gamma_D^d}{\gamma_A^a\, \gamma_B^b} \cdot \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_a = K_\gamma \cdot K_i$$

$$K_{th} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$K_p$
$K_f$
$K_c$
$K_a$

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

ارتباط بین $K_c$ و $K_x$

$$K_p = \frac{P_C^c\, P_D^d}{P_A^a\, P_B^b}$$

$\therefore P_C = [C]RT\ ;\ P_D = [D]RT, \ldots$

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b}$$

$$K_p = \underbrace{\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}}_{K_c} \cdot \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Delta n = (c+d)-(a+b)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_c$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

$$K_p = \frac{P_C^c\, P_D^d}{P_A^a\, P_B^b}$$

$P_C = X_C P\ ;\ P_D = X_D P, \ldots$

$$K_p = \frac{X_C^c P^c\, X_D^d P^d}{X_A^a P^a\, X_B^b P^b}$$

$$= \frac{X_C^c\, X_D^d}{X_A^a\, X_B^b} \cdot P^{(c+d)-(a+b)} \Rightarrow K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_x$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

$$\Delta n = 0 \begin{cases} K_p = K_c \\ K_p = K_x \end{cases} K_c = K_x$$

$$K_p = K_x = K_c$$

اثر عوامل مختلف بر ثابت تعادل :

۱- عواملی که ثابت تعادل را تغییر نمی‌دهند اما تعادل را جابجا می‌کنند. $\left\{ \begin{array}{l} a)\ \text{کاتالیزور} \\ b)\ \text{فشار} \\ c)\ \text{غلظت} \end{array} \right.$ $\left(\frac{\partial K_p}{\partial P}\right)_T = 0$

۲- عواملی که ثابت تعادل را تغییر می‌دهند $\left\{ a)\ \text{دما} \right.$ $\left(\frac{\partial K_p}{\partial T}\right) \neq 0$

اصل لوشاتلیه: سیستم در تعادل با هر تغییری که روی آن انجام شود مقاومت می‌کند

وابستگی ثابت تعادل با دما :

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

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K_p$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T}\right) = -R\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P \longrightarrow -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} = -R\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \qquad d\ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{\cancel{\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P T} - (\Delta H)}{T^2} - \cancel{\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

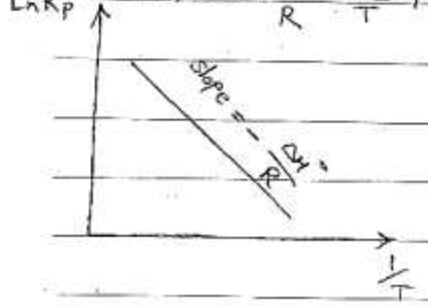
MEHR

الف) فرض کنید که $\Delta H^\circ$ مستقل از دما باشد.

$$\int d\ln K_P = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \cdot dT$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\frac{1}{T} + \text{constant}$$

وانت‌هوف




$$\ln\left(\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Intercept = constant

رابطه‌ای برای تغییرات $K_c$ با دما بدست آورید.

$$K_P = K_c \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

$$\ln K_P = \ln K_c + \Delta n \ln(RT)$$

از طریق این رابطه نسبت به دما مشتق‌گیری می‌شود

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P + \Delta n \times \frac{1}{T}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P + \frac{\Delta n}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ - \Delta n RT}{RT^2}$$

$\Delta H = \Delta E + \Delta n(RT)$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta E^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K_c = -\frac{\Delta E^\circ}{RT} + \text{constant}$$

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

بسم:
ماکروسکوپی ← ترمودینامیک
میکروسکوپی:
کوانتومی ← خاصیت موجی
کلاسیکی ← $F = m\dfrac{d^2r}{dt^2}$

ترمودینامیک آماری: بخشی از شیمی فیزیک است که می‌تواند خواص ماکروسکوپی را از خواص میکروسکوپی استخراج کند.

مکانیک کوانتومی: رفتار موجی ماده را بررسی می‌کند.

اصول موضوع مکانیک کوانتومی:

۱- هر ذره با یک تابع موج مشخص می‌شود خود این تابع موج یک تابع ریاضی است و هیچ مفهوم فیزیکی ندارد. $\Psi(r,t)$

آنچه که مفهوم فیزیکی دارد، توان دوم تابع موج است که بیان کننده تابع احتمال است.

تابع احتمال $= |\Psi(r,t)|^2$

$y = |y^2| \quad y^* y$

$z = x + iy$ (حقیقی، موهومی)

$z^* = x - iy$

$|\Psi^2| = \Psi^* \Psi$ که کره‌ای با شعاع r که نشان‌دهنده احتمال را مشخص می‌کند

$|\Psi^2| \, d\tau =$ احتمال

احتمال در یک جزء دیفرانسیلی $d\tau$:

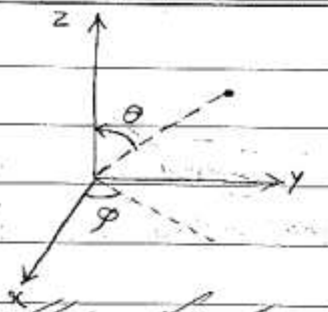
دکارتی
$$\begin{cases} d\tau = dx \\ \quad = dx\,dy \\ \quad = dx\,dy\,dz \end{cases}$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

قطبی کروی → $dz = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$




۲- مفهوم دستگاه اندازه‌گیری در مکانیک کوانتومی است.

عملگر (operate) ← ۱


در مکانیک کوانتومی برای هر مشاهده پذیر فیزیکی (خاصیت قابل اندازه‌گیری) یک عملگر وجود دارد.

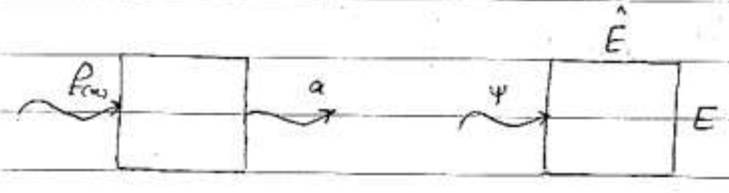
برای هر مشاهده پذیر فیزیکی یک عملگر مکانیک کوانتومی وجود دارد.

عملگر: قاعده‌ای است که یک تابع را به تابعی دیگر تبدیل میکند.

ویژه تابع: خاصیتی است که وقتی روی یک تابع عمل میکند، خود تابع در یک مقدار ثابت بدست می‌آید.

$$\hat{A} f_{(x)} = a f_{(x)}$$

ویژه تابع   ویژه مقدار




عملگر مولفه x اندازه حرکت خطی   $\hat{p}_x f_{(x)} = k f_{(x)}$

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

تعیین عملگرهای مشاهده‌پذیر:

عملگر موقعیت: $\hat{x} = x$

عملگر اندازه حرکت خطی: $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34}\ J.sec \qquad i = \sqrt{-1}$

$\hat{x} f(x) = a f(x)$

$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} f(x) = h f(x)$

عملگر انرژی جنبشی:

به طور کلی برای بدست آوردن عملگر مربوط به هر مشاهده‌پذیر ابتدا رابطه‌ی کلاسیکی آن مشاهده‌پذیر برحسب عملگرهای شناخته شده

(مانند موقعیت و اندازه حرکت) می‌نویسیم سپس عملگرهای متناظر آن کمیت‌های شناخته شده را در رابطه‌ی خاصیت مورد نظر قرار می‌دهیم.

$T_x = \frac{1}{2} m v_x^2 \times \frac{m}{m} = \frac{1}{2m}(m v_x)^2$

$T_x = \frac{P_x^2}{2m}$

$\hat{T}_x = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} = \frac{\frac{\hbar^2}{i.i}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{2m} \Rightarrow \hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$\hat{T}_x f(x) = m f(x)$

$\longrightarrow$ ویژه مقدار انرژی جنبشی

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

عملگر انرژی پتانسیل :

ابتدا باید نوع و مختصات ذرات و موقعیت آنها مشخص شود.

نوسانگر هماهنگ : $V_x = \frac{1}{2} K x^2$

$$\hat{V}_x = \frac{1}{2} K \hat{x}^2$$

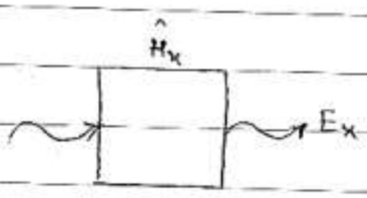
عملگر انرژی کل :

$$E_x = T_x + V_{(x)}$$

$\downarrow$

سیستم کوانتومی $\Rightarrow \hat{H}_x = \hat{T}_x + \hat{V}_x$

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \hat{V}_{(x)}$$




عملگر انرژی جنبشی در ۳ بعد :

$$\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad , \quad \hat{P}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad , \quad \hat{P}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$T = T_x + T_y + T_z = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{P_z^2}{2m}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

عملگر هامیلتونی در ۳ بعد :

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{(x,y,z)} \Rightarrow \boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{(x,y,z)}}$$

$$\hat{H}\,\Psi_{(r,t)} = E\,\Psi_{(r,t)} \qquad \Psi_{(r,t)} = \underbrace{\Psi_{(r)}}_{\text{بخش مکانی}}\;\underbrace{f_{(t)}}_{\text{بخش زمانی}}$$

$$\hat{H}\,\Psi_{(x,y,z)} = E\,\Psi_{(x,y,z)}$$

اصل موضوع ۳ : تابع موج توصیف کننده سیستم جواب معادله‌ای است به نام معادله‌ی شرودینگر

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi_{(x,t)} + V_{(x)}\Psi_{(x,t)} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

$$\Psi(x,t) = \underbrace{\Psi(x)}_{\text{مکانی}}\;\underbrace{\Psi(t)}_{\text{زمانی}}$$

(روی مکانی تاثیر ندارد) زمانی مکانی (روی زمانی تاثیر ندارد)

MEHR

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x-t)+V(x)\Psi$$

$$\Psi(x,t)=\Psi(x)f(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)\cdot f(t)+V(x)\Psi(x)f(t)$$

$$=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f(t)}{\partial t}\cdot\Psi(x)$$

طرفین معادله را بر $\Psi(x)f(t)$ تقسیم کنید.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dy^2}\times\frac{1}{\Psi(x)}+V(x)=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f(t)}{\partial t}\cdot\frac{1}{f(t)}=E\rightarrow$$ انرژی کل سیستم

$$f(x)=f(t)$$

$$① \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}\frac{1}{\Psi(x)}+\underset{\uparrow\ \text{انرژی پتانسیل}}{V(x)}=E$$ معادله مستقل از زمان شرودینگر

$$② \quad -\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial f(t)}{\partial t}\times\frac{1}{f(t)}=E$$ معادله وابسته به زمان شرودینگر

بخش مکانی تابع موج یک ذره از حل معادله شرودینگر مستقل از زمان و بخش زمانی از حل معادله شرودینگر وابسته به زمان بدست می‌آید.

حل معادله وابسته به زمان:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{df(t)}{dt}\times\frac{1}{f(t)}=E$$

$$\frac{df(t)}{f(t)}=-\frac{iE}{\hbar}\cdot dt$$

انتگرال‌گیری از طرفین این معادله

$$\int \frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar}\int dt$$

$$\ln f(t) = -\frac{iE}{\hbar}t + c$$

متغیر

$$f(t) = e^{c}e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \Rightarrow f(t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

حل معادله وابسته به مکان:

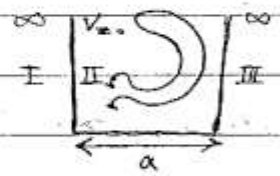
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\underbrace{\Big\{\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{T}_x} + \underbrace{V(x)}_{\hat{V}_x}\Big\}}_{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \Rightarrow \hat{H}_x\Psi(x) = E\Psi(x)$$

* در سیستم‌های مختلف تفاوت در انرژی پتانسیل است.

مثال: ذره در یک جعبه یک بعدی:

اولین گام در حل معادله شرودینگر تعیین انرژی‌ها پتانسیل است.




این ذره را از این دنیا جدا کردیم یعنی به جسم نشتی نداریم پس در داخل ظرف $V=0$ و در اطراف $V=\infty$ است پس در خارج جعبه ذره‌ای نیست.

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{I}(x=0) &= \Psi_{II}(x<0) = \infty \\ \Psi_{II}(x=a) &= \Psi_{III}(x>a) = \infty \end{aligned}\right\}$$ شرایط مرزی

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + 0\right\}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Subject:
Year: Month: Day:

$\sqrt{3}$ ۹,۱۱

در یک معادله دیفرانسیل مرتبه دوم که بتوان آن را با استفاده از روش معادله مشخصه حل کرد:

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi_{(x)}=0$$

معادله مشخصه / معادله شرودینگر

$$\boxed{S^2+\frac{2mE}{\hbar^2}=0}$$

معادله مشخصه $y''+c^2y=0$

$$\downarrow$$

$$S^2+c^2=0 \qquad S^2=-c^2 \qquad S=\pm\sqrt{-1}\,c$$

$$S=\pm ic \qquad y=Ae^{icx}+Be^{-icx}$$

$$S^2=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$S=\pm\sqrt{-1}\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$S=\pm i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\Psi_{(x)}=Ae^{i\overbrace{\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}^{\theta}}+Be^{-i\overbrace{\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}^{\theta}}$$

$$\Psi_{(x)}=Ae^{i\theta}+Be^{-i\theta}$$

$$\begin{cases} e^{i\theta}=\cos\theta+i\sin\theta \\ e^{-i\theta}=\cos\theta-i\sin\theta \end{cases}$$

$$\Psi_{(x)}=A(\cos\theta+i\sin\theta)+B(\cos\theta-i\sin\theta)$$

$$=\underbrace{(A+B)}_{C}\cos\theta+\underbrace{(iA-iB)}_{D}\sin\theta$$

$$\Psi_{(x)}=C\cos\theta+D\sin\theta$$

$$\Psi_{(x)}=C\cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\cdot x\right)+D\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\cdot x\right)$$

* C و D را از شرایط مرزی تعیین کردیم.

$$\begin{cases} x=0 \Rightarrow C\cos(0)+D\sin(0)\neq 0=C \\ \Rightarrow C=0 \end{cases}$$

$$\Psi_{(x)}=D\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right)$$

Subject:
Year: Month: Day:

$x = a \Rightarrow \psi(a) = 0$

$\psi(a) = D \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\, a\right) = 0$

$D \neq 0$ چون اگر صفر شود تابع موج برابر صفر میشود که چنین نیست

$\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\, a\right) = 0 = \sin(n\pi) \qquad n = 0, \pm1, \pm2, \ldots$

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\, a = n\pi$$

$$\frac{2mE}{\hbar^2} a^2 = n^2\pi^2 \qquad E = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$ انرژی ذره در جعبه کوانتیده است

یعنی اینکه برای ذره در جعبه ترازهای انرژی وجود دارد.

$$\psi_{(x)} = D \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\, x \quad E = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

$$\psi_{(n)} = D \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$\int_0^a \underbrace{|\psi_{(x)}|^2}_{\text{تابع احتمال}} dx = 1$$ در کل فضا ۱ میشود

$$D^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

$$D^2 \int_0^a \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\frac{2n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

$$D = \sqrt{\frac{2}{a}} \qquad \psi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$ معادله شرودینگر برای یک ذره در جعبه

Subject:
Year: Month: Day:

VT 9,11

$\Delta E = h\nu$

$n \rightarrow n+1$

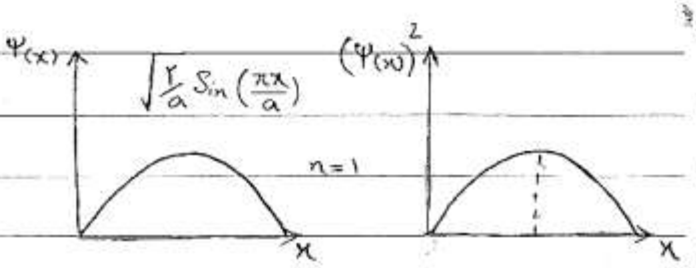
$\downarrow \qquad \downarrow$

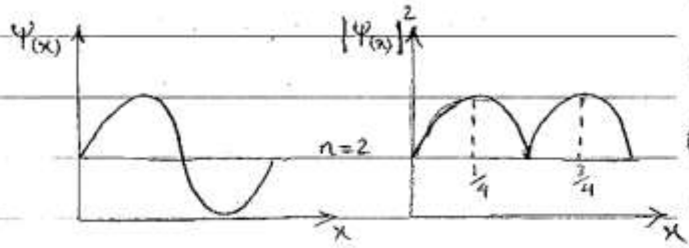
$$\frac{n^2 h^2}{8ma^2} \qquad \frac{(n+1)^2 h^2}{8ma^2}$$

$$\Delta E = \left((n+1)^2 - n^2\right)\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$= (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\Delta E = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2} = h\nu$$




$$\nu = (2n+1)\frac{h}{8ma^2}$$

$\boxed{\Delta n = \pm 1}$ قواعد انتخاب

اختلاف انرژی دو تراز به صورت نور دیده می‌شود از پایین به بالا جذب می‌شود و از بالا به پایین نشر می‌شود.

فرکانس نور جذب شده یا نشر شده

انرژی حرکت انتقالی = مقدار انرژی ذره در جعبه است.

اساس طیف‌سنجی نشری و جذبی

اتم، پروتون ...

N اتم $\rightarrow$ 3N درجه آزادی
- خطی: 3، 2، 3N-5
- غیرخطی: 3، 3، 3N-6

حرکت انتقالی: حرکتی است که انرژی و دارای ترازهای انتقالی

سه بعد

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right)\Psi(x,y,z)$$

در دمای بالا اثر تراز انرژی قابل صرف‌نظر است اما در دمای پایین چنین نیست

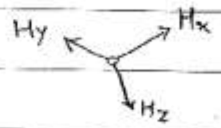
$$+ V(x,y,z)\,\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)}_{\hat{H}}\Psi(x,y,z) = E\Psi(xyz)$$

SHAHAB

Subject:
Year: Month: Day:

توضیح: در صورتیکه بتوان هامیلتونی کل یک سیستم را بصورت مجموع چند هامیلتونی نوشت در آن صورت انرژی کل مجموع انرژی های حاصل هر کدام از هامیلتونی ها و تابع موج حاصلضرب هر کدام از توابع موج خواهد بود.




$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$E_x \quad E_y \quad E_z$$

$$\psi_{(x)} \quad \psi_{(y)} \quad \psi_{(z)}$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$\psi = \psi_{(x)}\,\psi_{(y)}\,\psi_{(z)}$$

در جهت $x$ $\quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \; ; \; \psi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)$

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8ma^2} \; ; \; \psi_{(y)} = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right)$$

$$E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8ma^2} \; ; \; \psi_{(z)} = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

انرژی کل $\quad E = \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{a^2} + \frac{n_z^2}{a^2}\right)\frac{h^2}{8m}$

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_x \pi y}{b}\right) \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

$$\begin{cases} n_x = 1, 2, 3, \dots \\ n_y = 1, 2, 3, \dots \\ n_z = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

فرض کنید جعبه مکعبی باشد $\quad a = b = c \qquad E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\frac{h^2}{8ma^2}$

SHAHAB

$$\left.\begin{matrix} n_x=1 \\ n_y=1 \\ n_z=1 \end{matrix}\right\} E = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

$$\left.\begin{matrix} n_x=2 \\ n_y=1 \\ n_z=1 \end{matrix}\right\} E = \frac{6h^2}{8ma^2} , \quad \Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{\pi y}{b}\right) \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{\pi z}{c}\right)$$

$$\left.\begin{matrix} n_x=1 \\ n_y=2 \\ n_z=1 \end{matrix}\right\} E = \frac{6h^2}{8ma^2} , \quad \Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{2\pi y}{b}\right) \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{\pi z}{c}\right)$$

$$\left.\begin{matrix} n_x=1 \\ n_y=1 \\ n_z=2 \end{matrix}\right\} E = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

← زمانی اتفاق می افتد که شکل ما متقارن باشد.

Degeneracy : چندحالتی ← وقتی می‌خواهیم چندحالتی نداشته باشیم باید تقارن را به هر طریقی از بین ببریم.

← ناشی از تقارن است.

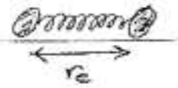
هرجا انرژی های برابر اما توابع موج متفاوت داشته باشیم چندحالتی وجود خواهد داشت. به حالاتی در انرژی های برابر اما توابع موج متفاوت باشند حالات با چندحالتی گفته می‌شود.

$a = b = c$ متقارن (در غیاب میدان)

$a \neq b \neq c$ نامتقارن

حرکت ارتعاشی مولکول ها :

$$E_{vib} = 1kT = \left(\underset{\text{جنبشی}}{\frac{1}{2}kT} + \underset{\text{پتانسیل}}{\frac{1}{2}kT}\right)$$ برای یک مولکول به ازای هر درجه آزادی



$F = -kx$

$x = r - r_e$

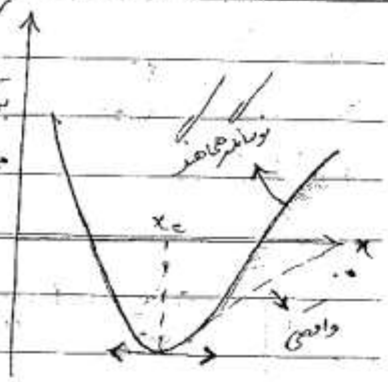
Subject:

Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

نیروی بین دو اتمی $F = -\dfrac{\partial V}{\partial x}$ → انرژی پتانسیل

به ازاء هر درجه آزادی ارتعاشی
همان تعداد نوسانگر خواهیم داشت




$$-Kx = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

$$\int dV = \int Kx\,dx$$

انرژی پتانسیل نوسانگر هماهنگ $V = \frac{1}{2}Kx^2$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2\right\}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\Psi(x) = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} * \begin{cases} c_0 + c_2x^2 + \dots \\ c_1x + c_3x^3 + \dots \end{cases}$$

$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ → فرکانس ارتعاشی

عدد کوانتومی ارتعاشی $n = 0, 1, 2, \dots$

$\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{K}{m}}$, $m \to \mu$

$$\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$$

$n = 0 \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ (ZPE)

——— $n=3$ * برای یک مولکول به ازای هر درجه آزادی ارتعاشی مجموعه ای از ترازهای ارتعاشی داریم

$\frac{3}{2}h\nu$ ——— $n=2$

$\frac{2}{2}h\nu$ ——— $n=1$

$\frac{1}{2}h\nu$ ——— $n=0$ ترازهای ارتعاشی دارای ترازهای انرژی هستند

MEHR

تابع پارش ارتعاشی

$N \rightarrow$ ۳N-۵ or ۳N-۶

درجات آزادی ارتعاشی

$\underbrace{\text{۳N-۵ یا ۳N-۶ فرکانس ارتعاشی}}$ خواهیم داشت.

شیوه های نرمال ارتعاشی

به ازای هر درجه آزادی ارتعاشی یک مجموعه ای از ترازهای ارتعاشی وجود دارد.

$$E_n = (n+\frac{1}{2})h\nu$$

$n = 0, 1, 2, 3$

بنابراین به ازای هر درجه آزادی ارتعاشی یک تابع پارش ارتعاشی وجود دارد.

(۳N-۵) or (۳N-۶)

تابع پارش ارتعاشی به ازای یک درجه آزادی ارتعاشی:

$$q_{vib} = \sum g_{vib}\, e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

$$\Delta E_{vib} = E_n - E_0 = nh\nu$$

$$g_{vib} = 1$$

$$q_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{KT}}$$

از آنجا که فاصله ترازهای ارتعاشی زیاد است نمی توان $\sum$ را به انتگرال تبدیل کرد.

(1) $$q_{vib} = 1 + e^{-\frac{h\nu}{KT}} + e^{-\frac{2h\nu}{KT}} + e^{-\frac{3h\nu}{KT}} + \dots$$

Subject:
Year. Month. Date.

فرض کنید این رابطه را در $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ ضرب کنید:

$$(2)\quad q_{vib}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots$$

$$(1) - (2) = ?$$

$$q_{vib} - q_{vib}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1$$

$$q_{vib}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) = 1$$

$$\boxed{q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}}$$

تابع پارش ارتعاشی به ازای یک درجه آزادی

$$q_{vib}^{\text{کل}} = \prod_{i=1}^{3N-5 \text{ or } 3N-6} (q_{vib})_i$$

ضرب

$$H_2O \to \nu_1\ q_1,\quad \nu_2\ q_2,\quad \nu_3\ q_3$$

$$q_{vib} = q_1 q_2 q_3$$

$$\begin{cases} q_1 = \dfrac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}} \\ q_2 = \dfrac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_2}{kT}}} \\ q_3 = \dfrac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_3}{kT}}} \end{cases}$$

$\frac{h\nu}{k}$ = دمای مشخصه ارتعاشی

$\frac{h\nu}{kT} = x$ تابع انیشتین

تمرین: سهم هر درجه آزادی ارتعاشی در انرژی درونی و ظرفیت گرمایی را بدست آورید.

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

MEHR

Date: Subject:

$$E = KT^2\left(\frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial T}\right)_v = KT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)\times\frac{1}{q}$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right) = -\left(-(-)(-)\ \frac{Kh\nu}{K^2T^2}\ e^{-h\nu/KT}\right)$$

$$= \frac{h\nu}{KT^2}\ e^{-h\nu/KT}$$

$$E = KT^2\left(\frac{h\nu}{KT^2}\right)e^{-h\nu/KT}\times\frac{1}{1-e^{-h\nu/KT}}$$

$$E = h\nu\,\frac{e^{-h\nu/KT}}{\frac{1}{(1-e^{-h\nu/KT})}}$$

$$E = h\nu e^{-h\nu/KT}\times(1-e^{-h\nu/KT})$$

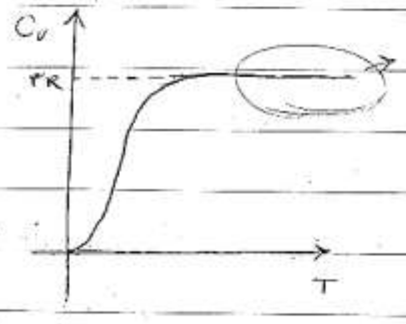
$$E = KT\,\frac{h\nu/KT}{(e^{h\nu/KT}-1)}$$

$$E = KT\left(\frac{x}{e^x-1}\right)\ :\ T\to\infty \Rightarrow E = \frac{KT\left(\frac{h\nu}{KT}\right)}{1+\frac{h\nu}{KT}\left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2-1} = KT$$

$$e^x = 1+x^2+x^3+\dots$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{K\left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2}{\left(e^{h\nu/KT}-1\right)^2}$$

$$C_v \approx 3R$$



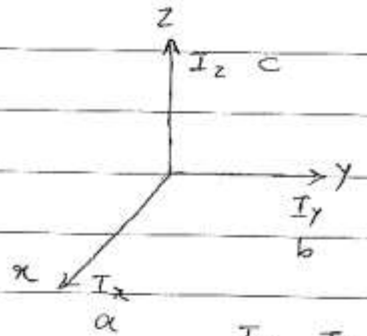

Raz

Date: ............ Subject: ............

تابع پارش چرخشی

$I = \sum_i m_i r_i^2$ ممان اینرسی

$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + m_3 r_3^2$




$I_a \quad I_b \quad I_c$

الف) $I_a = I_b = I_c$ فرفره کروی

ب) $I_a \neq I_b = I_c$ متقارن دوکی

ج) $I_a = I_b \neq I_c$ دیسکی "

د) $I_a \neq I_b \neq I_c$ نامتقارن

حرکت چرخشی : $E_{rot} = j(j+1)\dfrac{h^2}{8\pi^2 I} = j(j+1)\dfrac{\hbar^2}{2I}$

$j$

انرژی حرکت چرخشی کوانتیده است

$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$

$q_{rot} = \sum g_{rot}\, e^{-\frac{\Delta E_{rot}}{KT}}$

$g_{rot} = 2j+1$

$\Delta E_{rot} = E_j - E_0 = E_j = j(j+1)\dfrac{\hbar^2}{2I}$

$q_{rot} = \sum_j (2j+1)\, e^{-\frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \times \frac{1}{KT}}$

$\sum \to \int \qquad q_{rot} = \int (2j+1)\, e^{-\frac{\overset{x}{\boxed{j(j+1)}}h^2}{8\pi^2 IKT}}\, dj$

Raz

$$\frac{dx}{dj} = 2j+1 \Rightarrow dj = \frac{dx}{2j+1}$$

$$q_{rot} = \int \cancel{(2j+1)}\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IKT}x} \times \frac{dx}{\cancel{2j+1}}$$

$$q_{rot} = \int e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IKT}x}\, dx$$

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 IKT}{h^2} \longrightarrow q_{rot} = \frac{8\pi^2 IKT}{\delta h^2}$$

عدد تقارن

تعداد حالات غیرقابل تمیز در یک چرخش $360^\circ$

مثلاً برای $NH_3$ ← $\delta = 3$

تمرین: سهم حرکت چرخشی یک مولکول دواتمی را در انرژی درونی بدست بیاورید.

$$\rightarrow E = KT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T}\right)_v$$

$$E = 1KT < \begin{matrix} \frac{1}{2}KT \\ \frac{1}{2}KT \end{matrix}$$

تابع پارش الکترونی:

$$q_{ele} = \sum g_{ele}\, e^{-\frac{\Delta E_{ele}}{KT}}$$

به صورت کلی فرمولی وجود ندارد

تمرین: در ادامه برای اتم هیدروژن رابطه‌ی زیر برای انرژی ترازهای الکترونی بدست آمد، تابع پارش الکترونی را برای ۱۰۱۰ درجه بیاورید.

$$E_n = -13.6\,\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3$$

اسپین ← $2n^2 = g$

Date: Subject:

$$q_{ele} = g_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{KT}} + g_2 e^{-\frac{\Delta E_2}{KT}} + g_3 e^{-\frac{\Delta E_3}{KT}} + \dots \qquad \Delta E_n = (E_n - E_1)$$

$$q = q_{Tr}\, q_{rot}\, q_{vib}\, q_{ele}$$

$$\boxed{Q = q^{N}}$$

Raz

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

آمونیاک (گاز ایده‌آل) از دمای ۲۵ درجه در فشار ثابت 1bar تا ۳ برابر شدن حجم گرم میشود. مقادیر زیر را بدست آورید.

الف- q ب- w ج- $\bar{\Delta H}$ د- $\bar{\Delta E}$ و- $\bar{\Delta S}$

$C_p = a + bT - cT^{-2}$ $\quad T_1 = 298K$

$a = 25.9$ $\quad T_2 = 894K$

$b = 33\times10^{-3}$ $\quad dq_p = dH = C_p dT$

$c = 3.04\times10^{-7}$ $\quad q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} a\,dT + \int_{T_1}^{T_2} bT\,dT - c\int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT$

$\swarrow$

$26.4\ kJ/mol$

$w = -P\Delta V$ $\quad \Delta E = q + w = 21.44\ kJ/mol$

$w = -R\Delta T = -4.96\ kJ/mol$

$\Delta S = \frac{q}{T} = 47\ \frac{J}{K.mol}$

$\Delta S = \int \frac{a}{T} dT + \int b\,dT - c\int T\,dT$

| | |
|---|---|
| دمای ذوب Al | $660\ ^\circ C$ |
| گرمای ذوب Al | $393\ J.gr^{-1}$ |
| ظرفیت گرمایی جامد | $31.8\ JK^{-1}mol^{-1}$ |
| ظرفیت گرمایی مایع | $34.3\ JK^{-1}mol^{-1}$ |

تغییرات انتروپی مولی برای Al که از $600\ ^\circ C$ تا $700\ ^\circ C$ گرم میشود را محاسبه کنید.

$T_1 \quad T_f \quad T_f \quad T_2$

$\underset{600}{Al_{(s)}} \xrightarrow[1]{\text{گرم دما}} \underset{660}{Al_{(s)}} \xrightarrow[2]{\text{تغییر فاز}} \underset{660}{Al_{(l)}} \xrightarrow[3]{\text{تغییر دما}} \underset{700}{Al_{(l)}}$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_{p_s}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_2} \frac{C_{p_l}}{T} dT$$

$$\Delta S = \bar{C}_{p_s} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \bar{C}_{p_l} \ln\frac{T_2}{T_f}$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

۳) تراکم برگشت پذیر همدما از C به D

$\Delta T = 0 \quad \Delta E = 0 \quad \Delta H = 0$

$\Delta V < 0 \quad \Delta P > 0$

$\Delta E = q + w$

$q = -w$

$$\begin{cases} q = nRT \ln \dfrac{V_D}{V_C} \\ w = -nRT \ln \dfrac{V_D}{V_C} \end{cases} \qquad \Delta S = \frac{q}{T} = nR \ln \frac{V_D}{V_C}$$

۴) تراکم برگشت پذیر آدیاباتیک از D به A

$q = 0$

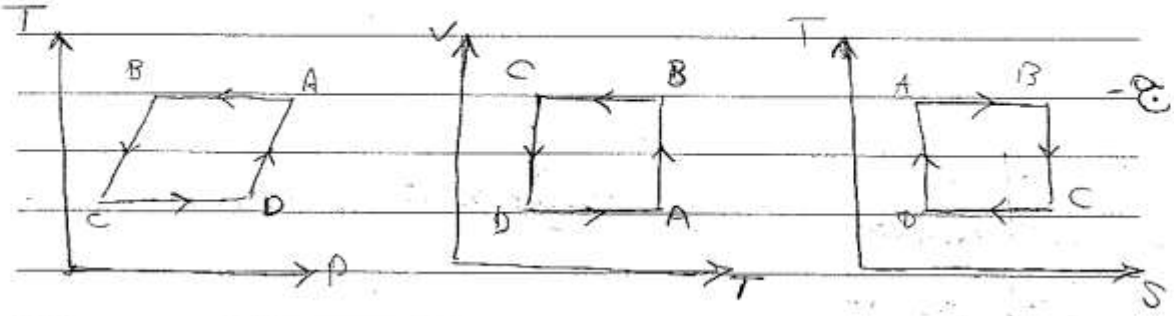
$\Delta E = q + w \Rightarrow \Delta E = w$

$\Delta E = C_V \Delta T$

$\Delta H = C_P \Delta T \qquad \Delta V < 0 \quad \Delta P > 0 \quad \Delta T > 0$

$\Delta S = 0$

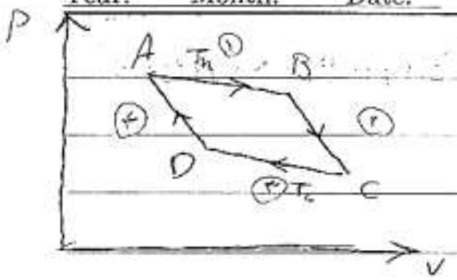
ج-




MEHR

پاسخ ③ و ④






برای یک چرخه از ۴ مرحله چرخه کارنو، موارد زیر را به دست آورید.

الف) تغییرات فشار، حجم، دما، انرژی داخلی، آنتالپی، آنتروپی

ب) کار و گرما

ج) رسم تقریبی نمودارهای $P-V$، $P-T$، $V-T$ و $T,S$

الف

ب

① انبساط برگشت پذیر همدما از A به B

$\Delta T = 0 \quad \Delta E = 0 \quad \Delta H = 0$

$\Delta V > 0 \quad \Delta P < 0$

$\Delta E = q + w$

$\Rightarrow q = -w \quad w = -PdV$

$\Rightarrow q = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$

$\Rightarrow w = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$

$\Delta S = \frac{q}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$

② انبساط برگشت پذیر آدیاباتیک از B به C

$q = 0$

$\Delta E = q + w \Rightarrow \Delta E = w$

$\Delta E = C_V \Delta T = w$

$\Delta H = C_P \Delta T$

$\Delta V > 0 \quad \Delta P < 0$

$\Delta S = 0 \quad \Delta T < 0 \quad \Delta T = T_C - T_h$

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |

برای آنیلین مایع در $20^{\circ}C$ پارامترهای زیر داده شده است. $\bar{C}_p - \bar{C}_v$ را بدست آورید.

ضریب انبساط گرمایی $= 1/12 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ $\qquad \bar{C}_p - \bar{C}_v = \dfrac{T V_m \alpha^2}{\beta}$

ضریب تراکم پذیری هم دما $= 1/1 \times 10^{-9}$ $\qquad d = \dfrac{m}{v} = \dfrac{M}{V_m} \Rightarrow V_m = \dfrac{M}{d}$ (جرم مولی، حجم مولی)

دانسیته $= 0/789\ \frac{gr}{mL}$

$V_m = \dfrac{46}{0/789} = 58/3\ mL$

$\bar{C}_p - \bar{C}_v = \dfrac{(1/12 \times 10^{-3})^2}{(1/1 \times 10^{-9})} \times 293 \times \boxed{58/3 \times 10^{-6}} = 19/48\ \frac{J}{mol.K}$

$58/4\ mL \times \dfrac{1\ lit}{10^3\ mL} \times \dfrac{10^{-3}\ m^3}{1\ lit} = 58/3 \times 10^{-6}\ m^3$

رابطه ای معادل برای ضریب ژول تامسون هم دما $\left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ بدست آورید.

$H = E + PV \qquad dE = dq + pdw$

$dH = dE + p\,dv + v\,dp \qquad dE = Tds - pdv$

$dH = Tds - pdv + pdv + vdp$

$dH = Tds + vdp$

$\left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \Rightarrow \left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$

$G = H - TS$

$dG = dH - Tds - SdT$

$dG = Tds + Vdp - Tds - SdT \Rightarrow dG = vdp - SdT \Rightarrow -\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

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

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2T_1}{P_1T_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V/R} = \frac{P_2}{P_1} \times \frac{T_1}{T_2}$$

) ln

$$\frac{C_V}{R} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$\left(\frac{C_V}{R} + 1\right) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_P/R} = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_P/R} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_P}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{C_P - C_V}{C_P}}$$

$$\boxed{\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}}$$

Subject:
Year. Month. Date.

Sa Su Mo Tu We Th Fr

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \qquad R = C_P - C_v$$

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

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

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \qquad \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\left(\frac{P_2V_2}{P_1V_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \qquad \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$$

$$\frac{C_v}{R}\left[\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right] = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_v}{R}}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1+\frac{C_v}{R}}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_P}{R}}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{C_v} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{C_P}$$

$$\boxed{\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}}$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

ثابت کنید فشار گازی که از رابطه واندروالس تبعیت می‌کند، دیفرانسیل کامل دارد یعنی معادله حالت است.

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

$$P=f(V,T) \qquad dP=\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{M}dT+\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}_{N}dV \qquad \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V$$

$$dP=\underbrace{\left(\frac{R}{V-b}\right)}_{M}dT+\underbrace{\left(\frac{-RT}{(V-b)^2}\right)dV+\left(\frac{2a}{V^3}\right)dV}_{N}$$

$$\frac{-R}{(V-b)^2}=\frac{-R}{(V-b)^2}$$

دیفرانسیل کامل دارد

رابطه ترمودینامیکی مناسب میان $P, V$ در یک فرایند ادیاباتیک بدست آورید. (گاز ایده‌آل)

$P, T$

$V, T$

$q=0$

$$dE=dq+dw \Rightarrow dw=dE=C_V\,dT \qquad PV=nRT$$

$$-P\,dV=nC_{V_m}\,dT$$

$$-\frac{nRT}{V}\,dV=nC_{V_m}\,dT$$

$$-\frac{R\,dV}{V}=C_V\frac{dT}{T}$$

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

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

$$\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)=\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{R}}$$



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

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

رابطه ای برای $C_p - C_v$ بدست آورید. مقدار معادل برای گاز ایده آل و واندروالس را بدست آورید

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

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

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

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

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

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

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

$$dE = dq + dw$$

$$dE = T\,dS - P\,dV$$

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

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

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

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

$$C_p - C_v = T\overbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}^{\alpha V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

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

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha V}{-\beta V}$$

MEHR

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2 V}{\beta}$$

Date: Subject:

با استفاده از توزیع انرژی های مولکولی عادی بدست آورید نسبت تعداد مولکول هایی را که انرژی آن ها n برابر انرژی

متوسط است به تعداد مولکول هایی که انرژی آن ها برابر انرژی متوسط است نشان دهید.

$$\bar{\varepsilon} = \int f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{3}{2}KT$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{\frac{3}{2}}}\, e^{\frac{1}{2}}\, e^{-\varepsilon/KT}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{2}nKT\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\frac{3}{2}nKT}{KT}}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{2}KT\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\frac{3}{2}KT}{KT}}$$

$$= \frac{n^{\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{3}{2}n}}{e^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{n}\cdot e^{\frac{3}{2}(1-n)}$$

Raz

Date: Subject:

با استفاده از توزیع انرژی های مولکولی ثابت کنید کسر مولکول هایی که انرژی آن ها در فاصله صفر تا ∞ واقع است ،

برابر با واحد است .

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{\frac{3}{2}}}\int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\, d\varepsilon$$

$\varepsilon^{\frac{1}{2}} = x$

$\varepsilon = x^2$

$d\varepsilon = 2x\,dx$

$$= \quad \times 2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{KT}}\, dx$$

$$** \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} = 2\int_0^{\infty}$$

$\boxed{a = \frac{1}{KT}}$

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{\frac{3}{2}}}\boxed{\frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}} \rightarrow \frac{\frac{1}{1}}{\frac{4}{KT}}\sqrt{\frac{\frac{\pi}{1}}{\frac{1}{KT}}}$$

$$\frac{KT}{4}\sqrt{KT\pi}$$

$$\frac{\cancel{4}}{\sqrt{\pi}\,(KT)^{\frac{3}{2}}}\,\frac{KT}{\cancel{4}}\sqrt{KT\pi}$$

Raz

Date: Subject:

۸-
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{۳۵۶\times10^{-3}\times ۰/۹۸۴}{۰/۰۸۲\times ۲۹۳} = ۰/۰۱۴۶\ mol$$

$$n = n_{He} + n_{Ne}$$

$$۰/۰۱۴۶ = \frac{m_{He}}{۴} + \frac{m_{Ne}}{۲۰} \qquad m_{He}+m_{Ne} = ۰/۱۴۸$$

$$m_{He} = ۰/۰۳۶\ gr \qquad m_{Ne} = ۰/۱۱۲\ gr$$

۱۰-
$$B'P + C'P^2 = \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

$$PV = RT\left[1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right]$$

$$\times V \quad B'\boxed{PV} + C'P^2 V = B + \frac{C}{V}$$

$$B'RT\left[1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right] + \left(\frac{C'}{V}\right)(RT)^2\left[1 + \frac{B}{V} + \dots\right]^2 = B + \frac{C}{V}$$

$$B'RT + \frac{B'BRT}{V} + \frac{C'}{V}(RT)^2 + \frac{C'}{V}(RT)^2\left(\frac{B}{V}\right)^2 = B + \frac{C}{V}$$

$$\frac{B^2 + C'(RT)^2}{V} = \frac{C}{V} \Rightarrow C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

۱۲-

| هیدروژن | | متان | |
|---|---|---|---|
| بعد | قبل | بعد | قبل |
| $P_2' = ?$ | $P_1' = ۲۰\ kPa$ | $P_2 = ?$ | $P_1 = ۱۰\ kPa$ |
| $V_2' = ۴\ Lit$ | $V_1' = ۳\ Lit$ | $V_2 = ۴\ Lit$ | $V_1 = ۱\ Lit$ |
| $\Rightarrow P_2' = ۱۵\ kPa$ | | $\Rightarrow P_2 = ۲/۵\ kPa$ | |

$$P_t = ۱۷/۵\ kPa$$

$$P_2 = x_2 P_t \qquad ۲/۵ = x_2\, ۱۷/۵$$

$$P_2' = x_2' P_t \qquad ۱۵ = x_2'\, ۱۷/۵$$

Raz

Date: Subject:

$$Z=\left[1+\frac{b}{V}+\left(\frac{b}{V}\right)^2+\dots\right]\left[1-\frac{a}{RTV}+\frac{1}{۲}\left(\frac{a}{RTV}\right)^2+\dots\right]$$

$$Z=1-\frac{a}{RTV}+\frac{1}{۲}\left(\frac{a}{RTV}\right)^2+\frac{b}{V}-\frac{ba}{RTV^2}+\left(\frac{b}{V}\right)^2+\dots$$

$$\left(b-\frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V}+\left[b^2+\frac{1}{۲}\left(\frac{a}{RT}\right)^2-\frac{ba}{RT}\right]\frac{1}{V^2}$$

$V_1=۹۱۲\,ml$ $\quad V_2=۱۵۰\,ml$ —۲

$m_1=۱/۵۳۱\,gr$ $\quad m_2=۰/۲۱۸\,gr$

$T_1=۲۸۳\,K$ $\quad T_2=۲۹۸\,K$

$P_1=۲\,atm$ $\quad P_2=?$ $\quad 1atm=۷۶\,cmHg$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2}=\frac{m_1T_1}{m_2T_2}\qquad \frac{۲\times۹۱۲}{P_2\times۱۵۰}=\frac{۱/۵۳۱\times۲۸۳}{۰/۲۱۸\times۲۹۸}\Rightarrow P_2=۱/۲۲\,atm$$

$$P_2=۹۳\,cmHg$$

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{۱/۵\times۵۰۰\times۱۰^{-۳}}{۰/۰۸۲۱\times۲۹۸}=۰/۰۳\,mol$$ —۷

$$1mol\times\frac{۰/۵۳}{۰/۰۳}=۱۷/۶\,g/mol=\bar{M}$$

$X_{CH_4}+X_{C_2H_6}=1$ $\qquad \bar{M}=X_1M_1+X_2M_2$

$۱۶X_{CH_4}+۳۰X_{C_2H_6}=۱۷/۶$

Raz

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

$$5\,atm \begin{cases} 313K \\ 548K \end{cases} \Rightarrow \varepsilon = \frac{548-313}{548} = 0/418$$

ب)

$$\varepsilon = \frac{\omega}{q_h} \Rightarrow \begin{cases} 1\,atm \Rightarrow q = \frac{100}{0/14} = 7142\,j \\ 50\,atm \Rightarrow q = \frac{1000}{0/418} = 2392\,j \end{cases}$$

روابط زیر را اثبات کنید.

$$(1)\quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \beta}{\alpha T} \qquad (2)\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{\alpha V T}$$

$$(1)\quad \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{\frac{C_V}{T}}{\frac{\alpha}{\beta}} = \frac{C_V \beta}{\alpha T} \qquad dS = \frac{dq_V}{T} = \frac{dE}{T} = \frac{C_V\,dT}{T}$$

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

$$(2)\quad \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{\frac{C_P}{T}}{\alpha V} = \frac{C_P}{\alpha V T} \qquad dS = \frac{dq_P}{T} = \frac{C_P\,dT}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

برای اثبات از رابطه a شروع کرده و به رابطه b برسید.

$$a:\quad \mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad dH = TdS + VdP$$

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

$$b:\quad \mu_{JT} = \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1) \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left[V - T\overbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}^{\alpha V}\right]$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left[V - \alpha V T\right] \Rightarrow \mu_{JT} = \frac{V}{C_P}\left[\alpha T - 1\right]$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr

یک مول بخار کادمیم در فشار 1atm از دمای $767^\circ C$ به $1027^\circ C$ گرم شده و سپس در دمای ثابت تا فشار نهایی 9atm متراکم می‌شود، تغییر انتروپی را بدست آورید.

$$\begin{cases} T_1 = 767^\circ C \\ T_2 = 1027^\circ C \end{cases} \quad P = 1atm$$

گاز کادمیم را بصورت گاز ایده‌آل تک اتمی در نظر بگیرید.

$$\begin{cases} C_v = \frac{3}{2}R \\ C_p = \frac{5}{2}R \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_1 = 1atm \\ P_2 = 9atm \end{cases} \quad T = 1027^\circ C$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = -10{,}26 \; J.mol^{-1}K^{-1}$$

الف) نقطه جوش آب در 50atm، $265^\circ C$ و در 1atm برابر $100^\circ C$ است بازده نظری این دو ماشین را که یکی در فشار 1atm و دیگری که در فشار 50atm کار می‌کند را با هم مقایسه کنید.

با این شرط که در هنگام کار، دما چرخه‌ی سرد در دو ماشین حرارتی تا $40^\circ C$ پایین برده شود.

ب) اگر بخواهیم از دو ماشین حرارتی فوق 1000 کالری کار دریافت کنیم با 1000J کار انجام موفق شده مشخص کنید که مقدار گرمای دریافتی

توسط این دو ماشین چه مقدار باید باشد؟

الف)

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$1atm \begin{cases} 313K \\ 373K \end{cases} \Rightarrow \varepsilon = \frac{373 - 313}{373} = 0{,}16$$

MEHR

Date: Subject:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{(V-b)^2\left[e^{-\frac{a}{RTV}}\left(\frac{aV^2-2aV(V-b)}{V^4}\right)+\left(\frac{a(V-b)}{V^2}-RT\right)\frac{a}{RTV^2}e^{-\frac{a}{RTV}}\right]-2(V-b)\underbrace{\left[\left(\frac{a(V-b)}{V^2}-RT\right)e^{-\frac{a}{RTV}}\right]}_{0}}{(V-b)^2}=0$$

$$\frac{\cancel{(V-b)^2}\left[e^{-\frac{a}{RTV}}\left(\frac{aV^2-2aV(V-b)}{V^4}\right)\right]}{\cancel{(V-b)^4}}=0$$

$$\left[e^{-\frac{a}{RTV}}\left(\frac{-aV^2+2aVb}{V^4(V-b)^2}\right)\right]=0 \Rightarrow \frac{-aV^2+2aVb}{V^4(V-b)^2}=0$$

$$2aVb = aV^2$$

$$\boxed{V_c = 2b}$$

$$\boxed{T_c = \frac{a}{4bR}} \qquad \boxed{P_c = \frac{a}{4e^2b^2}}$$

رابطه میان ثابت های a و b در حالت دیتریچی و ضرایب ویریال B و C برحسب حجم بدست آورید.

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

$$\begin{cases}\frac{1}{1-x} = 1+x+x^2+\cdots \\ e^y = \sum_{n=0} \frac{y^n}{n!}\end{cases}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b}e^{-\frac{a}{RTV}}$$

$$Z = \frac{1}{1-\frac{b}{V}}\left(e^{-\frac{a}{RTV}}\right)$$

Date: Subject:

معادله حالت گازی از رابطه زیر پیروی می کند. ضریب دوم ویریال را بدست آورید.

$$PV = RT + \frac{bRT}{V} - \frac{a}{RTV} + \frac{bRT}{V^2}$$

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

$$\underbrace{\left(b - \frac{a}{(RT)^2}\right)}_{B} \frac{1}{V}$$

دمای بویل را برای گازی که از معادله زیر پیروی می کند بیابید.

$$PV = RT + \left(bRT - \frac{a}{(RT)^{1/2}}\right) P$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{(RT)^{3/2}}\right) P \qquad B = b - \frac{a}{(RT)^{3/2}}$$

$$T_B = \left(\frac{a}{b}\right)^{2/3} \frac{1}{R}$$

ثوابت بحرانی را برای گازی که از معادله حالت دیتریچی پیروی می کند تعیین کنید. سپس فاکتور تراکم پذیری بحرانی را بدست آورید.

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

شرایط نقطه بحرانی $\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial V} = 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 \end{cases}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\left[RT\left(\frac{a}{RTV^2}\right) e^{-\frac{a}{RTV}} (V-b) - RT e^{-\frac{a}{RTV}}\right]}{(V-b)^2} = 0$$

$$\frac{\left(\frac{a(V-b)}{V^2} - RT\right) e^{-\frac{a}{RTV}}}{(V-b)^2} = 0 \Rightarrow \frac{a(V-b)}{V^2} = RT$$

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

a) $\mu_J = -\frac{1}{C_v}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  b) $\mu_J = -\frac{1}{C_v}\left[\frac{T\alpha}{\beta} - P\right]$

$E = TdS - PdV$

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

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$  $\mu_J = -\frac{1}{C_v}\left(\frac{T\alpha}{\beta} - P\right)$

روابط زیر را اثبات کنید.

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{-C_v}{C_P}\beta V$

طبق [illegible]

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = -1$

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P} = -\frac{\frac{C_v\beta}{\alpha T}}{\frac{C_P}{\alpha V T}} = -\frac{C_v\beta V}{C_P}$

$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_v}{T}$

$dA = -P\,dV - SdT$

$\left[\frac{\partial}{\partial T}\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V}\right]_V$

$\to -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = -\frac{C_v}{T}$

$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$

$dG = VdP - SdT$

$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date. | Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |

$$PV = nRT \quad \begin{cases} V_1 = \dfrac{nRT_1}{P} = ۰/۰۵\ m^3 \\ V_2 = \dfrac{nRT_2}{P} = ۰/۰۶\ m^3 \end{cases}$$

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

$$dw = -PdV$$

$$w = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1) = -1\,(۰/۰۶ - ۰/۰۵) =$$

یک مول از یک گاز ایده‌آل تک اتمی به صورت برگشت پذیر در دمای $۲۵^{\circ}C$ از ۱۰ لیتر به ۲۰ لیتر منبسط میشود. مقادیر

q و w و ΔE و ΔH را در ۲ حالت الف) فرایند هم دما ب) فرایند آدیاباتیک باشد بدست آورید.

الف)
$$w = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -1 \times ۸/۳۱۴ \times ۲۹۸ \ln\left(\frac{۲۰}{۱۰}\right) = ۱۷۱۷\ j$$

در فرایند هم دما $\Delta E = \Delta H = ۰$ $\qquad \Delta E = q + w = ۰ \Rightarrow q = -w$

ب)
$V_1 = ۱۰\ Lit \qquad T_1 = ۲۵^{\circ}C$

$V_2 = ۲۰\ Lit \qquad T_2 = ?$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_v/R} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow \left(\frac{T_2}{۲۹۸}\right)^{C_v/R} = \left(\frac{۱۰}{۲۰}\right)$$

$T_2 = ۱۸۸\ K$

$N = 1 \rightarrow ۳N \rightarrow tr = ۳$

$E = \frac{۳}{۲}RT$

$$C_P - C_v = R \begin{cases} C_v = \frac{۳}{۲}R \\ C_P = \frac{۵}{۲}R \end{cases}$$

$\Delta E = \cancel{q} + w \Rightarrow \Delta E = w = C_v \Delta T$

$$\Delta E = w = \frac{۳}{۲} \times ۸/۳۱۴ \times (۱۸۹ - ۲۹۸) = -۱۳۶۰\ j$$

$$\Delta H = C_P \Delta T = \frac{۵}{۲} \times ۸/۳۱۴ \times (۱۸۹ - ۲۹۸) = -۲۲۶۵\ j$$

MEHR

Subject:
Year. Month. Date.

برای گاز ایده آل

| Sa | Su | Mo | Tu | We | Th | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|

ثابت کنید کار (w) تابع مسیر می باشد.

$$dw = -P\,dv \qquad PV = nRT \Rightarrow v = \frac{RT}{P}$$

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

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

$$dw = -P\left[\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT\right]$$

$$dw = -P\left[\left(\frac{-RT}{P^2}\right) dP + \left(\frac{R}{P}\right) dT\right]$$

$$dw = \underbrace{\left(\frac{RT}{P}\right)}_{M} dP - \underbrace{R}_{N}\,dT$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial(-R)}{\partial P}\right)_T = 0$$

ظرفیت گرمایی مولی اکسیژن در فشار ثابت به طور تقریبی برابر $C_{p_m} = a + bT$ است. اگر ۲mol از $O_2$ در فشار 1atm به طور برگشت پذیر از ۲۷ تا ۱۲۷°C گرم شود، مقادیر q ، w ، $\Delta E$ و $\Delta H$ را حساب کنید.

$a = ۲۹\ \frac{J}{molK}$ $\qquad b = ۰/۰۱۳\ JmolK$

$$\begin{cases} P = 1atm \\ n = 2mol \\ T_1 = 27^\circ C \\ T_2 = 127^\circ C \end{cases}$$

$$dq_p = C_p\,dT \Rightarrow q_p = \int C_p\,dT \Rightarrow q_p = \int a\,dT + \int bT\,dT$$

$$q_p = a\Delta T + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) = \Delta H$$

$$\Delta E = q + w$$