



مدرس‌ان شریف

فصل اول

«مفاهیم بنیادی ترمودینامیک»

مقدمه

ترمودینامیک در اصل علم انرژی و آنتروپی است. بنابر تعریفی دیگر، ترمودینامیک علم بررسی گرما (حرارت) و کار و خواصی از ماده در ارتباط با گرما و کار معرفی می‌شود. همانند تمامی علوم، پایه ترمودینامیک بر مشاهدات تجربی استوار است. ترمودینامیک به دو شاخه کلاسیک و آماری تقسیم می‌شود. ترمودینامیک کلاسیک بر پایه اندازه‌گیری‌های ماکروسکوپی استوار است و قادر به تعیین مکانیزم فرآیندها از دیدگاه میکروسکوپی نیست. ترمودینامیک کلاسیک فقط با سیستم‌های در حال تعادل سر و کار دارد و قادر به تعیین سرعت و شدت فرآیندها نیست. به عبارت دیگر آنچه از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک اهمیت دارد حالت اولیه و نهایی یک سیستم است نه مسیری که سیستم برای رسیدن از حالت اولیه به حالت نهایی طی نموده است. در ترمودینامیک آماری خواص یک سیستم از تحلیل نیروهای بین مولکولی و اثرات متقابل ذرات بر یکدیگر استخراج می‌شود. موضوع بحث این کتاب ترمودینامیک کلاسیک می‌باشد. در ترمودینامیک کلاسیک یافته‌های تجربی در قالب چند قانون پایه فرمول‌بندی شده‌اند که به قوانین اول، دوم و سوم ترمودینامیک موسوم هستند. علاوه بر این قوانین، قانون صفرم ترمودینامیک هم در این علم ارائه شده که در بسط ترتیبی پیش از قانون اول می‌آید. **قانون دوم** صفرم مفهوم دما را تعریف می‌کند. **قانون اول** نحوه تبدیل کار و گرما را به یکدیگر بیان می‌کند. این قانون در واقع قانون بقای انرژی می‌باشد. **قانون دوم** محدودیتی برای تعیین جهت انجام فرآیندها در دنیای واقعی تعیین می‌کند. نهایتاً **قانون سوم** مقدار عددی آنتروپی را مشخص می‌کند. آنتروپی خاصیتی است که برای تعیین جهت انجام فرآیندها توسط قانون دوم به کار می‌رود. این قوانین و خواص ترمودینامیکی مربوط به آنها در فصول آتی ارائه شده و مثال‌های متعددی هم برای کاربرد آنها بیان شده است. از بین این چهار قانون، قوانین اول و دوم ترمودینامیک برای تحلیل مسائل مطرح در آزمون‌ها کافی می‌باشند. این فصل به تعریف برخی از مفاهیمی می‌پردازد که پایه علم ترمودینامیک کلاسیک را تشکیل می‌دهند. از جمله این مفاهیم کلیدی «سیستم ترمودینامیکی»، «خاصیت ترمودینامیکی» و «حالت ترمودینامیکی» می‌باشند که در ادامه هر یک تعریف شده‌اند.

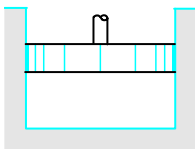
سیستم ترمودینامیکی

سیستم ترمودینامیکی وسیله یا ترکیبی از وسایل مختلف است که محتوای آن مقداری ماده باشد. به عبارت دیگر، سیستم ترمودینامیکی حاوی جرم یا ناحیه مشخصی از فضا است که باید مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد. برای تعریف دقیق‌تر سیستم ترمودینامیکی، حجم معیاری که ماده و وسیله مورد نظر در داخل سطح معیار آن باشد، در نظر گرفته می‌شود. هر چیزی که خارج از سطح معیار باشد، محیط خوانده می‌شود. مرز جدایی سیستم ترمودینامیکی و محیط، سطح معیار خواهد بود. سطح معیار ممکن است که باز بوده و جرم از آن عبور کند و یا اینکه بسته باشد. همچنین انرژی ممکن است به صورت انتقال حرارت و یا کار از سطح معیار عبور کند یا اینکه قادر به عبور نباشد. مرزهای سیستم ممکن است متحرک و یا ثابت باشند. ترمودینامیک کلاسیک دنیا را به سیستم‌هایی با مرزهای واقعی یا فرضی تقسیم می‌کند. در این تقسیم‌بندی سیستم‌هایی که مورد توجه نیستند به عنوان محیط اطراف سیستم مورد تحلیل، در نظر گرفته می‌شوند. سیستم‌های ترمودینامیکی را می‌توان به یک حالت ترمودینامیکی نسبت داد و با تعداد محدودی پارامتر (مانند دما و فشار) بیان نمود.

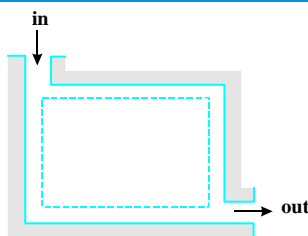
بر اساس نوع جریان جرم و انرژی از طریق مرزهای سیستم، می‌توان سیستم‌ها را به سه دسته تقسیم نمود:

سیستم بسته یا جرم کنترل (Control mass)

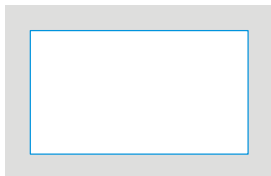
در این نوع سیستم هیچ جرمی بین سیستم و محیط مبادله نمی‌شود. لذا سیستم دارای جرم ثابتی است. توجه شود که در این گونه سیستم‌ها هیچ محدودیتی در مورد تبادل انرژی به صورت کار و حرارت بین سیستم و محیط وجود ندارد. همچنین ممکن است در اثر انجام یک واکنش ترکیب مواد درون سیستم تغییر کند، ولی همواره جرم آن ثابت باقی خواهد ماند. مقداری گاز درون یک تجهیز سیلندر - پیستون (شکل ۱) مثالی از یک سیستم بسته یا جرم کنترل می‌باشد.



شکل ۱- سیستم بسته



شکل ۲. سیستم باز



شکل ۳. سیستم ایزوله یا منزوی

سیستم باز یا حجم کنترل (Control volume)

در این نوع سیستم، جرم می‌تواند بین سیستم و محیط مبادله شود. لذا بسته به نوع ماده درون سیستم و شرایط ترمودینامیکی، جرم سیستم لزوماً ثابت نمی‌باشد. توجه شود که در این نوع سیستم‌ها محدودیتی در مورد تبادل انرژی بین سیستم و محیط وجود نخواهد داشت. یک محفظه صلب دارای یک جریان ورودی و یک جریان خروجی (شکل ۲) نمونه‌ای از یک سیستم باز است.

سیستم منزوی یا ایزوله (Isolated)

این سیستم حالت خاصی از یک سیستم بسته (جرم کنترل) است؛ به نحوی که هم تبادل جرم بین سیستم و محیط وجود نداشته و هم انتقال انرژی بین آنها وجود ندارد. یک مخزن صلب کاملاً عایق‌بندی شده (شکل ۳) مثالی از یک سیستم ایزوله یا منزوی است.

خاصیت یک سیستم

به هر یک از مشخصه‌های یک سیستم ترمودینامیکی یک خاصیت آن سیستم گفته می‌شود. هر یک از خواص سیستم در یک حالت معین همواره مقدار مشخصی دارد و این خواص برای یک حالت خاص صرف‌نظر از چگونگی رسیدن سیستم به آن حالت، همواره یکسان هستند. در حقیقت یک خاصیت سیستم را می‌توان به‌عنوان مقدار کمی تعریف کرد که به حالت سیستم بستگی داشته و به مسیر رسیدن سیستم به آن حالت خاص بستگی ندارد. خواص سیستم‌های ترمودینامیکی بر دو گونه می‌باشند:

خواص مقداری (Extensive Properties)

خواصی هستند که اندازه آنها بستگی به مقدار جرم سیستم دارد. به این خواص، خواص غیرمترکز، گسترده و بسیط هم می‌گویند مانند: جرم، حجم، انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، انرژی درونی، آنتالپی، آنتروپی و ...

خواص شدتی (Intensive Properties)

خواصی هستند که اندازه آنها به مقدار جرم سیستم بستگی ندارد. به این خواص، خواص مترکز نیز می‌گویند مانند: دما، فشار، چگالی، حجم ویژه، انرژی درونی مولی یا ویژه، آنتالپی مولی یا ویژه، آنتروپی مولی یا ویژه، جرم مولکولی و ...

نکته ۱: اگر یک خاصیت گسترده سیستم ترمودینامیکی بر جرم تقسیم شود، به یک خاصیت شدتی تبدیل می‌شود. مثلاً اگر حجم که یک خاصیت گسترده است را بر جرم سیستم تقسیم کنیم، حجم مخصوص سیستم به دست می‌آید که یک خاصیت شدتی می‌باشد.

برای تشخیص گسترده یا شدتی بودن یک خاصیت سیستم، کافی است سیستم به دو قسمت مساوی تقسیم شود. در صورتی که مقدار خاصیت نسبت به حالت اولیه تغییری نکند خاصیت شدتی و اگر مقدار خاصیت تغییر کند گسترده می‌باشد. مثلاً برای چگالی 1 kg آب، اگر این مقدار آب به دو قسمت مساوی تقسیم شود، مشاهده خواهد شد که چگالی هر قسمت با سیستم اولیه برابر بوده و در نتیجه چگالی آب یک خاصیت شدتی می‌باشد.

نکته ۱: مثال: کدام یک از موارد زیر جزء خواص شدتی نمی‌باشد:

- (۱) چگالی (۲) انرژی درونی (۳) ظرفیت حرارتی ویژه (۴) جرم مولکولی

پاسخ: گزینه «۲» همان‌طور که در بالا توضیح داده شد، انرژی درونی جزء خواص مقداری می‌باشد و مقدار آن بستگی به مقدار ماده سیستم دارد.

حالت یک سیستم

حالت یک سیستم، به وضعیتی از سیستم اطلاق می‌شود که آن سیستم را منحصر به فرد کرده و سیستم به واسطه آن حالت دارای خواصی می‌شود. وقتی که یک سیستم تحت شرایطی مشخص در تعادل باشد، می‌توان حالت آن را تعریف نمود. حالت یک سیستم با خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده‌ی معینی مشخص می‌شود که برخی از موارد آشنای آن دما، فشار و چگالی هستند. بسیاری از خواص چنین سیستمی فقط تابع حالت آن بوده و مستقل از مسیری هستند که سیستم برای رسیدن به حالت فعلی پیموده است. تعداد خواصی که برای تعیین حالت یک سیستم موردنیاز می‌باشد درجات آزادی سیستم نامیده می‌شود که توسط قانون فاز گیبس تعیین می‌شوند. خواصی که برای تعریف حالت سیستم به کار می‌روند متغیرهای حالت نامیده می‌شوند. به محض تعریف متغیرهای حالت، سایر خواص سیستم قابل تعیین خواهند بود. به عنوان مثال حالت بیشتر سیستم‌های ترمودینامیکی با دما و فشار آنها تعیین می‌شود و سایر خواص مانند انرژی درونی و آنتالپی به‌صورت تابعی از این متغیرهای حالت تعیین می‌شوند.

نکته ۲: حالت یک سیستم بسته ساده تراکم‌پذیر به‌وسیله دو خاصیت شدتی و مستقل از هم مشخص می‌شود که این خواص شدتی شامل دما، فشار، حجم مولی و ... می‌باشند.

تبادل یک سیستم

یک سیستم زمانی به تبادل خاصی می‌رسد که نیرو محرکه مربوط به آن تعادل، در کل سیستم وجود نداشته باشد. تعادل یک سیستم شامل انواع تعادل گرمایی، مکانیکی، فازی و شیمیایی می‌باشد. توجه شود که تعادل ترمودینامیکی یک سیستم وقتی حاصل می‌شود که سیستم از نظر تمام تغییر حالت‌های ممکن در تعادل باشد. به عبارت دیگر تعادل ترمودینامیکی یک سیستم شامل همه‌ی تعادل‌های چهارگانه گرمایی، مکانیکی، فازی و شیمیایی آن سیستم به‌طور همزمان می‌باشد.

تعادل گرمایی: این تعادل وقتی ایجاد می‌شود که کلیه نقاط سیستم هم دما شوند ($\Delta T = 0$). به عبارت دیگر نیرو محرکه انتقال حرارت در سیستم صفر شود.

تعادل مکانیکی: این نوع از تعادل زمانی برقرار می‌شود که کلیه نقاط سیستم هم فشار شوند ($\Delta P = 0$). به تعریفی دیگر نیرو محرکه انتقال مومنوم در سیستم صفر شود.

تعادل فازی: این گونه از تعادل وقتی ایجاد می‌شود که هیچگونه انتقال خالص ماده شیمیایی بین دو فاز صورت نگیرد ($\Delta \mu_i = 0$). به بیان دیگر نیرو محرکه انتقال جرم از فازی به فاز دیگر صفر شود.

تعادل شیمیایی: وقتی که ترکیب شیمیایی مواد درون سیستم ثابت باشد و با گذشت زمان تغییر نکند، تعادل شیمیایی به وجود آمده است.

فرآیند و انواع آن

هنگامی که یک سیستم ترمودینامیکی تحت تأثیر تغییراتی در انرژی یا جرم قرار گیرد، گفته می‌شود سیستم یک فرآیند طی کرده است. فرآیندها را می‌توان به دو نوع عمده بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر تقسیم نمود.

فرآیند برگشت‌ناپذیر: به فرآیندی گفته می‌شود که پس از انجام آن، سیستم و محیط اطراف آن نتوانند به حالت اولیه خود برگردند. به عنوان مثال هنگامی که اتومبیلی یک سر بالایی را می‌پیماید مقدار زیادی سوخت مصرف می‌کند که در صورت برگشت اتومبیل به پایین این سوخت قابل برگشت نیست. پارامترهای زیادی در برگشت‌ناپذیر کردن یک فرآیند تأثیر دارند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: اصطکاک، اتلاف گرما و اختلاط دو گونه مختلف.

فرآیند برگشت‌پذیر: فرآیندی است که پس از انجام آن، سیستم و محیط اطراف قابل برگشت به حالت اولیه خود هستند. فرآیند برگشت‌پذیر یک فرآیند ایده‌آل است که برای تعیین بازده ماکزیمم یک فرآیند به‌کار می‌رود.

علاوه بر تقسیم‌بندی کلی فوق، برخی فرآیندهای خاص نیز به دلیل کاربرد زیادی که دارند به‌صورت زیر نامگذاری شده‌اند:

- فرآیند آدیاباتیک (بی‌در رو): فرآیندی که طی آن بین سیستم و محیط اطراف تبادل گرما صورت نگیرد.

- فرآیند ایزوبار: فرآیندی که در فشار ثابت انجام گیرد.

- فرآیند ایزوترم: فرآیندی که در دمای ثابت انجام گیرد.

- فرآیند ایزنتروپیک: فرآیندی که طی آن آنترופی سیستم تغییر نکند.

توابع ترمودینامیکی

توابع ترمودینامیکی به دو دسته توابع حالت یا نقطه‌ای و توابع مسیر یا فرآیندی تقسیم می‌شوند:

توابع حالت یا نقطه‌ای: این توابع تنها به حالت‌ها و یا نقاط ابتدایی و انتهایی مسیر فرآیند بستگی دارند و به چگونگی مسیر فرآیند بستگی ندارند. ویژگی‌های این توابع عبارتند از:

- این توابع جزء خواص سیستم می‌باشند.

- تغییر توابع حالت در طی یک فرآیند چرخه‌ای برابر صفر است ($\oint \delta M = 0$)

- این توابع دارای دیفرانسیل کامل هستند ($\int_1^2 \delta M = M_2 - M_1$)

از جمله توابع حالت می‌توان به انرژی داخلی، انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی، آنتالپی، آنترופی، انرژی آزاد گیبس، انرژی آزاد هلمولتز، دما، فشار، C_p و C_v اشاره کرد.

توابع مسیر یا فرآیندی: این توابع علاوه بر حالت‌ها یا نقاط ابتدایی و انتهایی مسیر، به خود مسیر یعنی چگونگی رسیدن از حالت ابتدایی به حالت انتهایی نیز بستگی دارند.

از جمله این توابع می‌توان به کار، گرما و ظرفیت گرمایی ویژه (C) اشاره کرد. به عنوان مثال اگر فرآیند یا مسیر در حالت فشار ثابت باشد، مقدار C برابر با

C_p و اگر فرآیند یا مسیر در حالت حجم ثابت باشد، مقدار C برابر با C_v می‌باشد. این توابع دیفرانسیل ناقص دارند $\int_1^2 \delta M = M_2 - M_1$ و تنها در طی

فرآیندهای بین سیستم و محیط ظاهر می‌شوند.

نکته ۳: در یک سیستم بسته و آدیاباتیک، طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته ($\Delta U = Q - W$)، کار تابع حالت می‌شود. زیرا $Q = 0$ است و در نتیجه $\Delta U = -W$ و از آنجایی که ΔU تابع حالت است، کار هم تابع حالت می‌شود.



نکته ۴: در یک سیستم بسته و در حجم ثابت، طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته ($\Delta U = Q - W$)، گرما تابع حالت می‌شود. زیرا $W = 0$ است و در نتیجه $\Delta U = Q$ و از آنجایی که ΔU تابع حالت است، گرما هم تابع حالت می‌شود.

نکته ۵: در یک فرآیند آدیاباتیکی $Q = 0$ و در یک فرآیند حجم ثابت نیز $W = 0$ می‌باشد.

مثال ۲: کدام یک از توابع زیر جزء توابع حالت نمی‌باشد:

- (۱) کار در یک سیستم بسته و آدیاباتیکی
(۲) حرارت در یک سیستم بسته حجم ثابت
(۳) حرارت در یک سیستم بسته فشار ثابت
(۴) کار در یک سیستم بسته دما ثابت

پاسخ: گزینه «۴» در گزینه‌های ۱، ۲ و ۳ طبق قانون اول ترمودینامیک برای سیستم‌های بسته، کار و حرارت تابع حالت می‌باشند ولی در گزینه ۴ کار با توجه به رابطه $W = \int PdV$ تابع مسیر است.

انرژی

یکی از مفاهیم بسیار مهم در مطالعه علم ترمودینامیک، مفهوم انرژی است. انرژی مفهومی بنیادی مانند جرم و نیرو است که تعریف دقیق آن مشکل است. انرژی به صورت توانایی تولید یا انجام کار تعریف شده است. انرژی به دو گروه کلی قابل تقسیم می‌باشد. یک گروه انرژی‌هایی هستند که می‌توانند درون سیستم ذخیره شوند مانند انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی و انرژی داخلی و گروه دیگر انرژی‌هایی هستند که در حال گذر از مرز سیستم هستند مانند کار و گرما. **انرژی پتانسیل:** انرژی است که هر سیستم به واسطه ارتفاع در میدان گرانش زمین دارا می‌باشد و آن را با E_p نشان می‌دهند. اگر جسمی به جرم m در میدان گرانش زمین در ارتفاع Z نسبت به سطح زمین باشد، انرژی پتانسیل آن برابر است با:

$$E_p = mgz$$

انرژی جنبشی: انرژی است که هر سیستم به واسطه سرعت داشتن نسبت به یک حالت مرجع دارا می‌باشد و آن را با E_k نشان می‌دهند. اگر جسمی به جرم m دارای سرعت v باشد، میزان انرژی جنبشی آن برابر است با:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

انرژی‌های پتانسیل و جنبشی هر دو توابع حالت‌اند و جزء خواص سیستم محسوب می‌شوند، از طرف دیگر هر دو خواص مقداری بوده و انرژی‌هایی ماکروسکوپی‌اند. **انرژی داخلی:** این انرژی برابر است با مجموع کلیه اشکال میکروسکوپی انرژی ذرات تشکیل دهنده جسم، که اشکال میکروسکوپی انرژی ذرات خود شامل انرژی‌های پتانسیل و جنبشی تک‌تک ذرات تشکیل دهنده‌ی جسم می‌شود. انرژی داخلی جسم را با U نمایش می‌دهند.

نکته ۶: میزان مطلق انرژی داخلی قابل محاسبه نیست و تنها تغییرات انرژی داخلی قابل محاسبه می‌باشد.

نکته ۷: عواملی همچون تغییر دمای سیستم، تغییر حالت سیستم، تغییر آرایش مولکولی و تغییر ساختاری اتمی می‌توانند باعث ایجاد تغییرات در انرژی داخلی سیستم شوند.

انرژی کل: انرژی کل یک جسم برابر است با مجموع انرژی‌های داخلی، پتانسیل و جنبشی آن جسم:

$$E = E_p + E_k + U$$

هر سه نوع انرژی داخلی، جنبشی و پتانسیل جزء خواص مقداری سیستم هستند؛ زیرا به مقدار جرم سیستم بستگی دارند و هر سه نوع انرژی تابع حالت می‌باشند.

کار

کار شکلی از انرژی است که همواره در حال گذر از مرز سیستم می‌باشد. کار توسط یک سیستم هنگامی انجام می‌گیرد که تنها اثر آن بر محیط (هر چیزی خارج سیستم) بالا بردن وزنه‌ای باشد. مشخص است که بالا بردن وزنه یعنی وجود نیرویی که در فاصله‌ای عمل می‌کند. توجه شود که در این تعریف از اینکه واقعاً وزنه‌ای بالا برده شده یا واقعاً نیرویی در یک فاصله معین اثر کرده، ذکری نشده است؛ بلکه تنها اثر خالص سیستم بر محیط، معادل بالا بردن یک وزنه است. کار انجام شده توسط سیستم را کار مثبت و کار انجام شده بر روی سیستم را کار منفی در نظر می‌گیرند. علامت W معرف کار انجام شده توسط سیستم (کار مثبت) می‌باشد.

کار یک تابع مسیری است و دیفرانسیل آن ناقص می‌باشد، لذا در انتگرال‌گیری به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\int_1^2 \delta W = {}_1W_2$$

${}_1W_2$ نشان‌دهنده انجام فرایند بین حالت‌های ۱ و ۲ می‌باشد. در مورد کار در یک سیستم هرگز نوشته نمی‌شود $W_2 - W_1$.

با توجه به تعریف راندمان حرارتی که عبارت است از نسبت کار خالص خروجی به حرارت ورودی، با ادغام روابط کار خالص و راندمان حرارتی رابطه‌ی جدیدی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\eta(\text{راندمان}) = \frac{\text{کار خالص خروجی}}{\text{گرمای ورودی}} = \frac{W_{\text{net}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

طبق این رابطه، در صورتی راندمان ماشین گرمایی (η) برابر یک می‌شود که مقدار گرمای خروجی از سیستم (Q_L) برابر صفر شود. اما با توجه به بیان کلین-پلانک از قانون دوم ترمودینامیک، صفر شدن حرارت دفعی (Q_L) یا به عبارت دیگر تبدیل همه گرمای ورودی (Q_H) به کار، غیرممکن است زیرا که در آن صورت تغییر آنتروپی کل (ΔS_{total}) منفی خواهد شد که این با مفهوم آنتروپی ناسازگار است. به این ترتیب راندمان یک ماشین گرمایی هیچ‌گاه یک نخواهد شد.

کج مثال ۱: مقداری حرارت از کوره به میزان 80 MW به یک ماشین حرارتی (نیروگاه) انتقال می‌یابد. اگر میزان حرارت خروجی به رودخانه معادل 50 MW باشد، مطلوبست تعیین توان خروجی و بازده حرارتی این ماشین حرارتی.

- (۱) 30 MW و $37/5\%$ (۲) 30 MW و $41/5\%$ (۳) 25 MW و $37/5\%$ (۴) 25 MW و $41/5\%$

پاسخ: گزینه «۱» $W = Q_H - Q_L = 80 - 50 = 30 \text{ MW}$ ، $\eta_t = \frac{W}{Q_H} = \frac{30}{80} = 0/375 \Rightarrow \eta_t = 37/5\%$

ماشین گرمایی (موتور حرارتی) کارنو

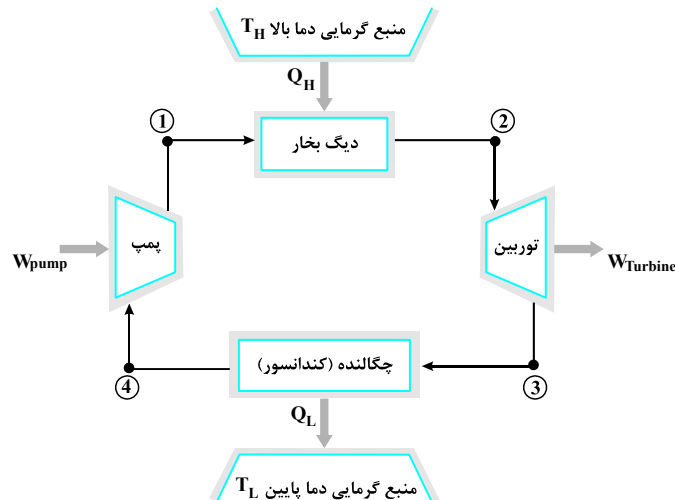
هرگاه یک ماشین گرمایی در چرخه‌ای کار کند که همه فرآیندهای آن شامل جذب گرما در دیگ بخار، انبساط در توربین، دفع حرارت در کندانسور و تراکم در پمپ، توسط سیال فعال و به صورت برگشت‌پذیر انجام شود، آن ماشین یک ماشین گرمایی کارنو می‌باشد و سیکل مربوطه نیز یک چرخه (سیکل) برگشت‌پذیر خواهد بود. براساس قانون دوم ترمودینامیک ماشین گرمایی کارنو بالاترین راندمان ممکن را دارا می‌باشد. به عبارت دیگر راندمان هر ماشین گرمایی واقعی کوچک‌تر یا مساوی راندمان موتور حرارتی کارنو است.

در شکل ۸ یک ماشین گرمایی کارنو نشان داده شده که در آن چهار فرآیند بر روی سیال عامل صورت می‌گیرد:

فرآیند ۱ → ۲: طی این فرآیند، سیال عامل در دیگ بخار به صورت برگشت‌پذیر از منبع گرمایی با دمای بالا و ثابت (T_H) مقداری حرارت (Q_H) جذب می‌کند. توجه شود که طی این فرآیند سیال فعال از حالت مایع به بخار تغییر فاز می‌دهد.

فرآیند ۲ → ۳: در این فرآیند، سیال عامل به طور آدیاباتیک و برگشت‌پذیر (فرآیند آنتروپی ثابت) منبسط شده و با چرخاندن پره‌های توربین، کار محوری W_T را تولید می‌کند. از طرفی چون انبساط گاز در توربین با کاهش دما همراه است و نیز توربین آدیاباتیک (عایق) می‌باشد، دمای سیال عامل در خروجی توربین کاهش یافته و به دمای منبع حرارتی با دمای پایین و ثابت (T_L) می‌رسد.

فرآیند ۳ → ۴: طی این تحول، سیال عامل در کندانسور با دمای ثابت (T_L) و به طور برگشت‌پذیر، مقداری حرارت (Q_L) را به یک منبع گرمایی با دمای پایین و ثابت (T_L) دفع می‌کند. باید توجه کرد که در این فرآیند سیال فعال از حالت بخار به مایع تغییر فاز می‌دهد.



شکل ۸. ماشین گرمایی یا موتور حرارتی کارنو



فرآیند ۱ → ۴: در این تحول، سیال عامل در خروجی کندانسور به وسیله یک پمپ به صورت آدیاباتیکی و برگشت پذیر (فرآیند آنتروپی ثابت) متراکم شده و دمای آن به دمای منبع حرارتی با دمای بالا و ثابت (T_H) افزایش می‌یابد. در یک ماشین گرمایی کار مصرفی پمپ (W_P) از کار تولیدی توربین (W_T) تأمین می‌شود. باید توجه کرد که سیال فعال در هر موتور حرارتی یک چرخه (سیکل) را طی می‌کند لذا قانون اول ترمودینامیک در مورد آن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \Rightarrow (+Q_H) + (-Q_L) = (+W_T) + (-W_P)$$

$$Q_H - Q_L = W_T - W_P = W_{net}$$

با توجه به برگشت پذیر بودن فرآیندها در ماشین گرمایی کارنو، قانون دوم ترمودینامیک به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys(cycle)} + \Delta S_{surr(sources)} = 0 \text{ (سیکل یا چرخه برگشت پذیر)}$$

با توجه به اینکه ماشین گرمایی کارنو در یک سیکل و به طور برگشت پذیر عمل می‌کند و اینکه تجمع حرارت درون آن وجود ندارد، به این ترتیب که بخشی از حرارت ورودی به کار تبدیل شده و باقیمانده آن (Q_L) دفع می‌شود، (δQ_{rev-sys} = 0) لذا تغییر آنتروپی آن (سیستم) برابر صفر خواهد بود.

$$\Delta S_{sys} = \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0, \Delta S_{surr} = \frac{-Q_H}{T_H} + \frac{+Q_L}{T_L} \Rightarrow \Delta S_{total} = 0 + \frac{-Q_H}{T_H} + \frac{+Q_L}{T_L} = 0$$

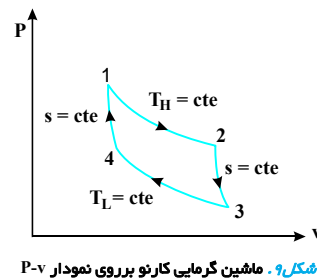
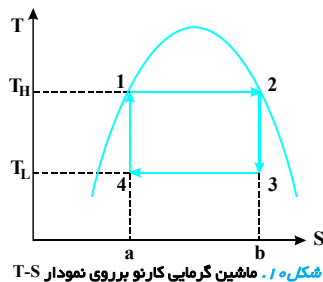
در نهایت رابطه بین مقادیر حرارت‌های جذب و دفع شده، با دماهای منابع گرمایی در یک سیکل گرمایی کارنو به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

بنابراین رابطه‌ی راندمان ماشین گرمایی کارنو را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

نمودارهای T-S و P-v موتور حرارتی کارنو به صورت زیر می‌باشند:



طبق نمودار T-S مساحت سطح (۱۲ba) برابر Q_H، مساحت سطح (۳۴ab۳) برابر Q_L و مساحت سطح (۱۲۳۴۱) برابر کارخالص تولیدی می‌باشد. از روی سیکل گرمایی کارنو در شکل ۱۰ مقادیر حرارت جذب شده (Q_H)، حرارت دفع شده (Q_L) و کار خالص تولیدی توسط سیکل (W_{net}) به صورت مقابل محاسبه می‌شوند:

$$Q_H = T_H \Delta S_{ab}, \quad Q_L = T_L \Delta S_{ab}, \quad W_{net} = Q_H - Q_L = (T_H - T_L) \Delta S_{ab}$$

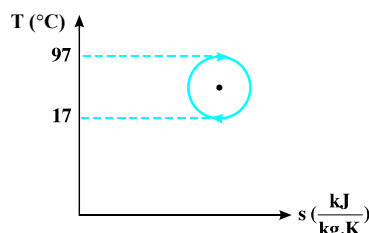
📖 نکته ۲: در یک چرخه‌ی حرارتی کارنو تغییرات آنتروپی (ΔS) و تغییرات انرژی داخلی (ΔU) برابر صفر می‌باشند.

راندمان یک سیکل، زمانی حداکثر است که کلیه فرایندهای آن سیکل برگشت پذیر باشند یا به عبارت دیگر آن سیکل برگشت پذیر باشد. در بین تمام ماشین‌های حرارتی که در محدوده‌ی دو دمای ثابت T_H و T_L کار می‌کنند، راندمان ماشین حرارتی کارنو (سیکل برگشت پذیر) از همه بیشتر است.

طبق مطلب فوق در صورتی که رابطه η_{cycle} < η_{carnot} برقرار باشد، سیکل مورد نظر ممکن و برگشت ناپذیر است، اگر رابطه η_{cycle} = η_{carnot} صدق کند، سیکل مربوطه ممکن و برگشت پذیر می‌باشد و در صورتی که رابطه η_{cycle} > η_{carnot} صادق باشد، سیکل مدنظر غیرممکن است.

📖 نکته ۳: راندمان ماشین حرارتی کارنو تنها به دماهای منابع گرمایی گرم و سرد (T_L, T_H) بستگی دارد و مستقل از نوع سیال عامل است.

📖 مثال ۲: برای سیکل برگشت پذیر نشان داده شده راندمان برابر است با:



$$\frac{1600\pi}{800\pi + 80 \times 330} \quad (2)$$

$$\frac{1600\pi}{800\pi + 80 \times 57} \quad (1)$$

$$\frac{1600\pi}{1600\pi + 80 \times 330} \quad (4)$$

$$\frac{1600\pi}{1600\pi + 80 \times 57} \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۲» باید توجه داشت که دماها را باید مطلق در نظر گرفت. با توجه به شکل بالا قطر دایره ۸۰ می‌باشد و داریم:

$$W = S_{\text{circle}} = \frac{\pi}{4} d^2 = \frac{\pi}{4} (80)^2 = 1600\pi$$

$$Q_H = S_{\text{max}} = \frac{1}{4} S_{\text{circle}} + d \times \left(\frac{d}{4} + 17 + 273 \right) = 800\pi + 80 \times 330 \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{1600\pi}{800\pi + 80 \times 330}$$

مثال ۳: مخترعی مدعی است که یک ماشین حرارتی طراحی کرده که ۱۰۰۰ Btu گرما از منبع گرم با دمای ۱۰۰۰ R گرفته و ۵۰۰ Btu کار تحویل می‌دهد. ساخت چنین ماشینی عملی است و به صورت برگشت‌پذیر کار می‌کند.

(۱) نیست.

(۲) است و به صورت برگشت‌پذیر کار می‌کند.

(۳) است و به صورت غیربرگشت‌پذیر کار می‌کند.

(۴) است.

پاسخ: گزینه «۱» باید راندمان آن را با راندمان ماشین کارنو مقایسه کنیم:

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{W}{Q_H} = \frac{500 \text{ Btu}}{1000 \text{ Btu}} = 0.5, \quad Q_L = Q_H - W = 1000 - 500 = 500 \text{ Btu}$$

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \Rightarrow \frac{1000}{500} = \frac{1000}{T_L} \Rightarrow T_L = 500^\circ \text{R} \Rightarrow \eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{500}{1000} = 0.5$$

$\eta_{\text{cycle}} = \eta_{\text{carnot}} \Rightarrow$ سیکلی عملی است و برگشت‌پذیر

مثال ۴: یک ماشین حرارتی برگشت‌پذیر بین دمای منبع گرم ۶۰۰°C و دمای منبع سرد ۱۰۰°C در حال کار می‌باشد. سیال عامل این ماشین حرارتی (ماشین اول) آب است. حال ماشین حرارتی برگشت‌پذیر دیگری در نظر می‌گیریم که سیال عامل آن یک گاز ایده‌آل باشد و بین همان دو منبع گرم و سرد عمل نماید (ماشین دوم). کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

(۱) راندمان حرارتی ماشین اول ۰/۶ و راندمان حرارتی ماشین دوم کمتر از ماشین اول خواهد بود.

(۲) راندمان ماشین حرارتی اول ۰/۸۵ و راندمان ماشین حرارتی دوم برابر ماشین حرارتی اول خواهد بود.

(۳) راندمان ماشین حرارتی اول ۰/۶ و راندمان ماشین حرارتی دوم و اول برابر است.

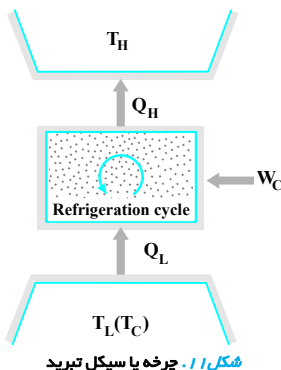
(۴) راندمان ماشین حرارتی اول ۰/۸۵ و راندمان ماشین حرارتی دوم کمتر از ماشین حرارتی اول خواهد بود.

پاسخ: گزینه «۳» برای ماشین حرارتی کارنو راندمان تنها تابع دماهای منبع‌های سرد و گرم می‌باشد و به نوع سیال فعال بستگی ندارد.

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{100 + 273}{600 + 273} = 0.5726 \approx 0.6$$

چرخه یا سیکل تبرید

در یک چرخه یا سیکل تبرید با مصرف مقداری کار، حرارت از منبع سرد به منبع گرم انتقال می‌یابد. در این نوع چرخه، فرایند جذب گرما از منبع سرد و دفع حرارت به منبع گرم توسط یک سیال عامل ویژه انجام می‌شود. در شکل ۱۱ یک سیکل تبرید نشان داده شده است.



مطابق شکل، حرارت جذب شده از منبع سرد (Q_L)، حرارت دفع شده به منبع گرم (Q_H) و کار مصرفی توسط چرخه تبرید (W_C) در ادامه تعریف می‌شوند:

Q_L : مقدار حرارتی است که سیال عامل از منبع سرد در دمای T_L جذب می‌کند. در بعضی از موارد حرارت جذب شده را با Q_C نشان می‌دهند.

Q_H : مقدار حرارتی است که سیال عامل به منبع گرم در دمای T_H دفع می‌کند.

W_C : مقدار کاری که سیکل یا چرخه تبرید مصرف می‌کند تا حرارت Q_L را از منبع حرارتی با دمای پایین‌تر

(T_L) به منبع گرمایی با دمای بالاتر (T_H) منتقل کند.

$$W_C = Q_H - Q_L$$

چرخه یا سیکل تبرید به دو منظور مختلف قابل استفاده است. از یک طرف این چرخه به عنوان یخچال به کار می‌رود که در این حالت هدف اصلی آن انتقال حرارت Q_L (از محفظه سرد (فضای تبرید) به سیال فعال می‌باشد یا به عبارت دیگر هدف اصلی آن انتقال Q_L در تبخیرکننده است. از طرف دیگر، چرخه تبرید به‌عنوان یک سیستم گرم‌کننده قابل استفاده است که در این صورت به آن پمپ حرارتی گفته می‌شود که هدف اصلی آن انتقال حرارت Q_H از سیال عامل به فضای گرم است به عبارت دیگر هدف اصلی آن انتقال حرارت Q_H در کندانسور می‌باشد. حرارت Q_L در یک پمپ حرارتی از زمین، هوای محیط یا چاه آب به سیال فعال منتقل می‌شود.

ضریب عملکرد یخچال: نسبت حرارت جذب شده از منبع سرد به کار مصرف شده توسط یخچال را ضریب عملکرد می‌گویند و آن را با β یا COP_{Ref} نشان می‌دهند:

$$COP_{Ref} = \beta = \frac{Q_L}{W_C} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

ایده‌آل‌ترین حالت یک یخچال وقتی است که کار مصرفی آن (W_C) برابر صفر شده یا به عبارت دیگر ضریب عملکرد آن بی‌نهایت شود. همچنین بدترین حالت یک یخچال وقتی است که گرمای جذب شده در آن (Q_L) برابر صفر شده یا به عبارتی ضریب عملکرد یخچال صفر شود. توجه شود که همواره ضریب عملکرد یک یخچال بین صفر و بی‌نهایت می‌باشد.

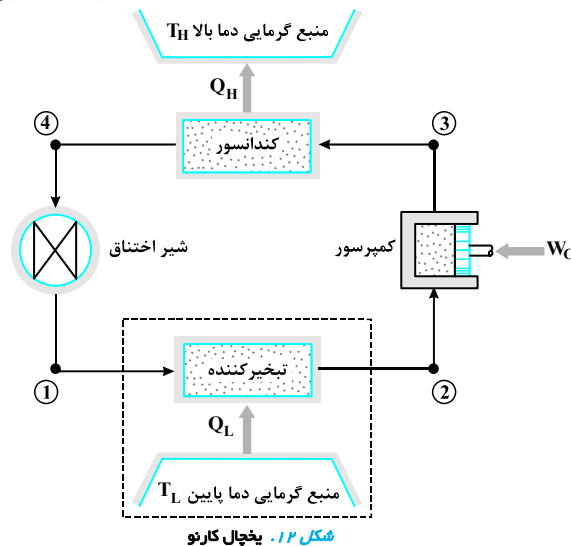
$$0 < \beta < \infty$$

یخچال کارنو

در صورتی که تمام فرآیندهای انجام شده درون سیکل تبریدی که به‌عنوان یخچال به کار می‌رود، به‌صورت برگشت‌پذیر انجام شوند، سیکل تبرید مربوطه یک یخچال کارنو نامیده می‌شود.

در یخچال کارنو فرآیندهای زیر صورت می‌گیرد:

- فرآیند ۱ → ۲: طی این فرآیند سیال عامل در تبخیرکننده به‌صورت دما - ثابت و برگشت‌پذیر حرارت Q_L یا Q_C را جذب می‌کند.
- فرآیند ۲ → ۳: در این فرآیند سیال عامل در کمپرسور به‌صورت آدیاباتیک و برگشت‌پذیر (آنتروپی ثابت) با صرف کار W_C متراکم می‌شود.
- فرآیند ۳ → ۴: طی این فرآیند سیال عامل در چگالنده به‌طور دما - ثابت و برگشت‌پذیر حرارت Q_H را دفع می‌کند.
- فرآیند ۴ → ۱: در این فرآیند سیال عامل در شیر اختناق (فشار شکن) به‌صورت آدیاباتیک و برگشت‌پذیر (آنتروپی ثابت) منبسط می‌شود.



شکل ۱۲. یخچال کارنو

نکته ۴: سیال عامل مورد استفاده در یک سیکل یا چرخه تبرید یخچال و پمپ حرارتی باید همواره دارای ضریب ژول - تامسون مثبت باشد تا در هنگام عبور از شیر فشارشکن (شیر اختناق)، دمای آن کاهش یابد. در صورتی که ضریب ژول - تامسون منفی باشد در هنگام عبور از شیر اختناق،

دمای آن افزایش می‌یابد که نامطلوب می‌باشد.

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h, \quad dP < 0 \Rightarrow \mu_{jt} > 0 \Rightarrow dT < 0$$

در یخچال کارنو از آنجا که همه فرآیندها برگشت‌پذیر می‌باشند، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک رابطه‌ای بین حرارت و دما به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta S_{sys} = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint -\frac{\delta Q}{T} = \frac{(-Q_H)}{T_H} + \frac{(+Q_L)}{T_L} = 0 \Rightarrow \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

ضریب عملکرد یخچال کارنو

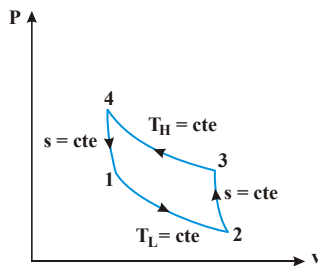
برای یخچال کارنو که یک سیکل تبرید برگشت پذیر است و حداقل کار مصرفی بین همه‌ی سیکل‌های تبریدی که به عنوان یخچال به کار می‌روند را داراست، ضریب عملکرد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$COP_{Ref} = \beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \quad (I) \quad , \quad \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} \quad (II)$$

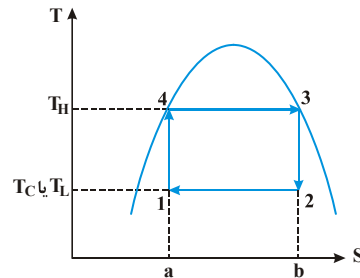
با ادغام روابط (I) و (II)، رابطه نهایی ضریب عملکرد یخچال کارنو به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$COP_{Ref-carnot} = \beta_{carnot} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

در یخچال کارنو نمودارهای $T-S$ و $P-v$ به صورت زیر می‌باشند:



شکل ۱۴. نمودار P-v یخچال کارنو



شکل ۱۳. نمودار T-S یخچال کارنو

باید توجه کرد که سطح زیر نمودار $T-S$ در هر فرایند برگشت پذیر همواره برابر حرارت تبدالی می‌باشد. به این ترتیب در نمودار $T-S$ فوق، مساحت سطح $(۳۴ab۳)$ برابر Q_H ، مساحت سطح $(۱۲ba۱)$ معادل Q_C یا Q_L و مساحت سطح (۱۲۳۴۱) برابر W_C می‌باشد. **نکته ۵:** در هر فرآیند چرخه‌ای و برگشت پذیر بر روی نمودار $T-S$ ، همیشه بزرگ‌ترین مساحت زیر نمودار برابر Q_H ، کوچک‌ترین مساحت زیر آن برابر Q_L و مساحت درون چرخه (سیکل) برابر کار می‌باشد.

از روی نمودار $T-S$ یخچال کارنو می‌توان فهمید که:

$$Q_H = T_H \Delta S_{ab} \quad , \quad Q_L = Q_C = T_L \Delta S_{ab} \quad , \quad W_C = Q_H - Q_L = (T_H - T_L) \Delta S_{ab}$$

در بین تمام چرخه‌های تبریدی که در محدوده‌ی دو دمای ثابت T_C (T_L) و T_H کار می‌کنند، ضریب عملکرد یخچال کارنو (β) که یک سیکل تبرید برگشت پذیر محسوب می‌شود، از همه چرخه‌های ممکن بیشتر است. به این ترتیب در صورتی که $\beta_{carnot} > \beta_{cycle}$ باشد یخچال ممکن و برگشت ناپذیر، اگر $\beta_{carnot} = \beta_{cycle}$ باشد یخچال ممکن و برگشت پذیر بوده و اگر $\beta_{carnot} < \beta_{cycle}$ باشد، یخچال غیرممکن است.

نکته ۶: در فرایندهای چرخه‌ای بر روی نمودار $T-S$ ، اگر جهت انجام سیکل (چرخه) ساعتگرد باشد، سیکل مربوطه کار تولید کرده و اگر جهت انجام آن پادساعتگرد باشد، سیکل موردنظر کار مصرف می‌کند.

ضریب عملکرد سیکل‌های تبریدی کارنو به نوع سیال عامل بستگی نداشته و تنها به دماهای منابع گرمایی (T_H و T_C یا T_L) بستگی دارد. در صورتی که در چرخه‌های تبریدی دیگر، ضریب عملکرد به مقادیر حرارت‌های تبدالی با منابع گرمایی (Q_H و Q_C یا Q_L) و در نتیجه به نوع سیال عامل (C_p) آن بستگی دارد ($Q = \dot{m} C_p T$). توجه شود که طبق بیان کلایوس از قانون دوم ترمودینامیک، ساخت سیکل (چرخه) تبریدی که ضریب عملکرد آن بی‌نهایت باشد، غیرممکن است.

مثال ۵: در یک چرخه تبرید (Refrigeration) گرمای جذب شده در تبخیر کننده (Evaporator) ۷۵ kW است. در کندانسور (Condenser) ۹۰ kW گرما تحت دمای ۲۷°C از سیستم دفع می‌شود. ماکزیمم ضریب پیشرفت COP_{max} این چرخه و مینیمم دمای تبخیر کننده به ترتیب برابر خواهد بود با:

- (۱) $۴/۵$ و ۲۰°C (۲) ۵ و ۲۳°C (۳) ۶ و ۲۷°C (۴) $۱/۲$ و ۲۳°C

پاسخ: گزینه «۲» در بین سیکل‌های تبرید، ماکزیمم ضریب عملکرد (COP) و مینیمم دمای تبخیر کننده (محفظه سرد) مربوط به یخچال کارنو می‌باشد.

$$COP_{max} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad , \quad \frac{T_H}{T_L} = \frac{Q_H}{Q_L} \Rightarrow \frac{(۲۷ + ۲۷۳)}{T_L} = \frac{۹۰}{۷۵} \Rightarrow T_L = ۲۵۰ \text{ K} = -۲۳^\circ \text{C} \Rightarrow COP_{max} = \frac{۲۵۰}{۳۰۰ - ۲۵۰} = ۵$$

ضریب عملکرد پمپ حرارتی

نسبت حرارت دفع شده به منبع گرم به کار مصرف شده توسط چرخه تبرید را ضریب عملکرد پمپ حرارتی می‌گویند و آن را با β' یا $COP_{H,P}$ نشان می‌دهند هرچقدر که ضریب عملکرد یک پمپ حرارتی بزرگ‌تر باشد عملکرد آن به پمپ حرارتی برگشت‌پذیر (پمپ حرارتی کارنو) نزدیک‌تر می‌شود. رابطه ضریب عملکرد پمپ حرارتی به صورت زیر است:

$$COP_{H,P} = \beta' = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$$

پمپ حرارتی کارنو

در صورتی که تمام فرآیندهای انجام شده درون سیکل تبریدی که به‌عنوان یک پمپ حرارتی به کار می‌رود به‌صورت برگشت‌پذیر باشند، سیکل مربوطه پمپ حرارتی کارنو نامیده می‌شود. پمپ حرارتی کارنو شامل چهار مرحله به شرح زیر می‌باشد:

فرایند ۱ → ۲: جذب حرارت Q_L یا Q_C به‌صورت دما - ثابت توسط سیال فعال در تبخیرکننده؛

فرایند ۲ → ۳: تراکم آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر (آنتروپی ثابت) سیال عامل در کمپرسور با صرف کار W_C ؛

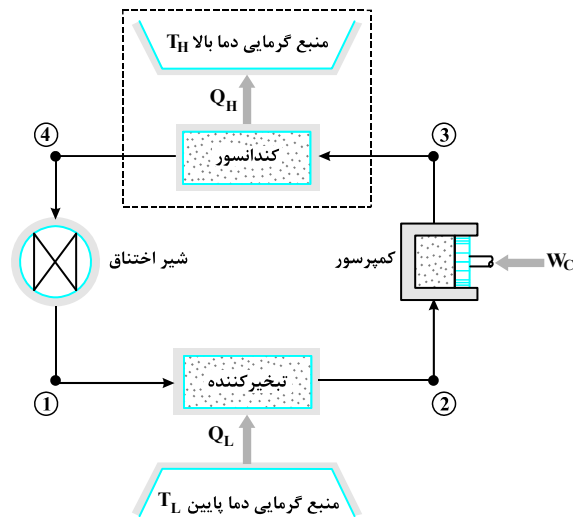
فرایند ۳ → ۴: دفع حرارت Q_H به‌طور دما ثابت توسط سیال فعال در چگالنده؛

فرایند ۴ → ۱: انبساط آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر (آنتروپی ثابت) سیال عامل در شیر اختناق (شیر فشارشکن).

لازم به ذکر است که هر چهار فرایند موجود در پمپ حرارتی کارنو کاملاً مشابه فرایندهای موجود در یخچال کارنو می‌باشند. همچنین نمودارهای P-V و T-S پمپ حرارتی کارنو نیز دقیقاً مشابه این نمودارها در یخچال کارنو هستند. در پمپ حرارتی کارنو با توجه به اینکه همه فرآیندها به صورت برگشت‌پذیر انجام می‌شوند، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک ارتباط بین حرارت‌های تبادلی و دمای هر منبع گرمایی، به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \oint \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{(+Q_H)}{T_H} + \frac{(-Q_C)}{T_C} = 0 \Rightarrow \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

در شکل زیر پمپ حرارتی کارنو نشان داده شده است:



شکل ۱۵. پمپ حرارتی کارنو

ضریب عملکرد پمپ حرارتی کارنو

در مورد پمپ حرارتی کارنو که یک سیکل تبرید برگشت‌پذیر است و حداقل کار مصرفی بین همه سیکل‌های تبریدی که به‌عنوان پمپ حرارتی استفاده می‌شوند را داراست، ضریب عملکرد به‌صورت زیر استخراج می‌شود:

$$COP_{H,P} = \beta' = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} \quad (I), \quad \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} \quad (II)$$

با ادغام روابط (I) و (II)، رابطه ضریب عملکرد پمپ حرارتی کارنو به شکل زیر استخراج می‌شود:

$$COP_{H,P-\text{carnot}} = \beta' = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$



مدرس‌ان شریف

فصل پنجم

«روابط ریاضی بین خواص ترمودینامیکی سیالات»

مقدمه

همان‌گونه که در فصل اول بیان شد، خواص ترمودینامیکی از یک دیدگاه به دو دسته مقداری یا غیرمترکز و شدتی یا متمرکز تقسیم‌بندی می‌شوند. در اغلب مسائل ترمودینامیک از خواص شدتی یا متمرکز استفاده می‌گردد. به منظور حل مسائل مختلف، تعیین مقادیر عددی خواص ترمودینامیکی اغلب شدتی یا متمرکز، ضروری به نظر می‌رسد. تا به حال خواص ترمودینامیکی متعددی شامل دما، فشار، حجم ویژه، چگالی یا جرم ویژه، انرژی داخلی ویژه، آنتالپی ویژه، آنتروپی ویژه، گرمای ویژه در حجم ثابت، گرمای ویژه در فشار ثابت، ضریب ژول - تامسون و غیره معرفی شده‌اند. همچنین دو خاصه ترمودینامیکی پرکاربرد دیگر به نام‌های انرژی آزاد هلمهولتز ویژه و انرژی آزاد گیبس ویژه نیز در ادامه معرفی می‌شوند. در این میان همه خواص ترمودینامیکی به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری آزمایشگاهی نبوده و تنها خواص دما، فشار، حجم ویژه، چگالی یا جرم ویژه به همراه گرماهای ویژه در حجم و فشار ثابت را می‌توان مستقیماً در آزمایشگاه اندازه‌گیری نمود. بنابراین جهت محاسبه مقادیر سایر خواص ترمودینامیکی، ضروری است که با استفاده از معادلات اینگونه خواص و نیز قوانین ترمودینامیک، روابط ریاضی بین خواص ترمودینامیکی موردنظر با سایر خواص ترمودینامیکی قابل اندازه‌گیری استخراج گردند. در این فصل به استخراج و معرفی برخی از مهمترین روابط ریاضی بین خواص ترمودینامیکی پرداخته می‌شود.

روابط مشتقات جزئی یا پاره‌ای

در این فصل مشتقات جزئی یا پاره‌ای، زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرند. به این ترتیب جهت استخراج روابط ریاضی خواص ترمودینامیکی با یکدیگر، در ابتدا لازم است که چهار رابطه مهم در مورد مشتقات جزئی استخراج گردند. در صورتی که متغیر Z تابعی پیوسته از متغیرهای مستقل X و Y باشد آنگاه دیفرانسیل متغیر Z به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$z = f(x, y) \Leftrightarrow dz = \left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y dx + \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x dy$$

جهت ساده کردن رابطه دیفرانسیلی Z می‌توان متغیرهای M و N را به صورت زیر تعریف کرد:

$$M = \left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y \quad [y = \text{cte: مشتق پاره‌ای } Z \text{ نسبت به } x \text{ در حالت}]$$

$$N = \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x \quad [x = \text{cte: مشتق جزئی } Z \text{ نسبت به } y \text{ در حالت}]$$

$$dz = Mdx + Ndy$$

در صورتی که متغیرهای X و Y و Z همگی توابعی نقطه‌ای یا توابعی حالت [مستقل از مسیر انجام فرایند] باشند، آنگاه دارای دیفرانسیل کامل $[\int_1^2 dM = M_2 - M_1]$ هستند و معادله دیفرانسیل dz یک معادله دیفرانسیل کامل محسوب می‌گردد. به این ترتیب نخستین رابطه مهم مشتقات جزئی به شرح زیر استخراج می‌شود:

$$\left[\frac{\partial M}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial N}{\partial x} \right]_y$$

اثبات رابطه بالا به صورت زیر می‌باشد:

$$M = \frac{dz}{dx} - N \frac{dy}{dx} \quad , \quad N = \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x \Leftrightarrow M = \frac{dz}{dx} - \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x \frac{dy}{dx}$$

$$\left[\frac{\partial M}{\partial y} \right]_x = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{dz}{dx} \right]_x - \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x \left[\frac{dy}{dx} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{dy}{dx} \right] \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x \right\}$$

برای ارزیابی مشتقات جزئی در حالتی که یکی از متغیرها ثابت باشد می‌توان از قواعد مربوط به مشتقات عادی استفاده کرد:

$$\left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_x = \left[\frac{dz}{dx}\right]_x, \quad \left[\frac{\partial z}{\partial y}\right]_y = \left[\frac{dz}{dy}\right]_y$$

$$\left[\frac{\partial M}{\partial y}\right]_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} - \left\{ \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right\} \Rightarrow \left[\frac{\partial M}{\partial y}\right]_x = -\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

به همین ترتیب برای تابع N نیز می‌توان روابط زیر را نوشت:

$$N = \frac{dz}{dy} - M \frac{dx}{dy}, \quad M = \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y \Leftrightarrow N = \frac{dz}{dy} - \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y \frac{dx}{dy}$$

$$\left[\frac{\partial N}{\partial x}\right]_y = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{dz}{dy}\right]_y - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y \left[\frac{dx}{dy}\right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{dx}{dy}\right] \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y \right\}$$

$$\left[\frac{\partial N}{\partial x}\right]_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} - \left\{ \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right\} \Rightarrow \left[\frac{\partial N}{\partial x}\right]_y = -\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

حال با توجه به اینکه ترتیب مشتق‌ها در توابع حالت یا نقطه‌ای بی‌تأثیر می‌باشد، لذا نخستین رابطه مهم در مشتقات جزئی اثبات می‌شود:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow \boxed{\left[\frac{\partial M}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial N}{\partial x}\right]_y}$$

در ادامه دومین و سومین رابطه مهم در بحث مشتقات جزئی با استفاده از رابطه دیفرانسیلی متغیر Z به شرح زیر استخراج می‌گردند:

$$dz = \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y dx + \left[\frac{\partial z}{\partial y}\right]_x dy, \quad y = \text{cte}, \quad dy = 0 \Rightarrow dz = \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y dx$$

$$1 = \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y \left[\frac{dx}{dz}\right]_y \Leftrightarrow \boxed{\left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y = \frac{1}{\left[\frac{\partial x}{\partial z}\right]_y}}$$

در صورتی که متغیر Z ثابت باشد آنگاه سومین رابطه مهم در مبحث مشتقات جزئی به صورت زیر استخراج می‌شود:

$$dz = \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y dx + \left[\frac{\partial z}{\partial y}\right]_x dy, \quad z = \text{cte}, \quad dz = 0 \Rightarrow -\left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y dx = \left[\frac{\partial z}{\partial y}\right]_x dy \quad (\text{I})$$

$$\left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y = \frac{1}{\left[\frac{\partial x}{\partial z}\right]_y} \quad (\text{II}), \quad \left[\frac{\partial z}{\partial y}\right]_x = \frac{1}{\left[\frac{\partial y}{\partial z}\right]_x} \quad (\text{III})$$

حال روابط II و III در رابطه I جایگذاری شده و رابطه نهایی به شرح ذیل حاصل می‌گردد:

$$\boxed{\left[\frac{\partial x}{\partial y}\right]_z = -\frac{\left[\frac{\partial x}{\partial z}\right]_y}{\left[\frac{\partial y}{\partial z}\right]_x}}$$

چهارمین رابطه مهم در بحث مشتقات جزئی، رابطه چرخه‌ای یا سایکلک [Cyclic] نامیده شده است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\boxed{\left[\frac{\partial x}{\partial y}\right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z}\right]_x \left[\frac{\partial z}{\partial x}\right]_y = -1}$$

اثبات رابطه چرخه‌ای به شرح زیر و با در نظر گرفتن سه متغیر x, y و z که هر سه توابعی نقطه‌ای یا حالت می‌باشند، صورت می‌پذیرد:

$$x = f(y, z) \Leftrightarrow dx = \left[\frac{\partial x}{\partial y}\right]_z dy + \left[\frac{\partial x}{\partial z}\right]_y dz \quad (\text{I})$$

$$y = f(x, z) \Leftrightarrow dy = \left[\frac{\partial y}{\partial x}\right]_z dx + \left[\frac{\partial y}{\partial z}\right]_x dz \quad (\text{II})$$

حال روابط I و II با هم ادغام می‌گردند:

$$dx = \left[\frac{\partial x}{\partial y}\right]_z \left\{ \left[\frac{\partial y}{\partial x}\right]_z dx + \left[\frac{\partial y}{\partial z}\right]_x dz \right\} + \left[\frac{\partial x}{\partial z}\right]_y dz, \quad \left[\frac{\partial x}{\partial y}\right]_z = \frac{1}{\left[\frac{\partial y}{\partial x}\right]_z}$$



$$dx = 1 \times dx + \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x dz + \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y dz \Rightarrow \left\{ \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x + \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y \right\} dz = 0$$

$$z \neq \text{cte} \Rightarrow \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x + \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y = 0 \Rightarrow \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x = - \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y \quad (\text{III})$$

$$\left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y = \frac{1}{\left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y} \Rightarrow \text{III جایگذاری در رابطه} \Rightarrow \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x = - \frac{1}{\left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y} \Leftrightarrow \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x \left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y = -1$$

روابط پایه‌ای ترمودینامیک

در ترمودینامیک کلاسیک چهار تابع پتانسیل شامل انرژی درونی [u : Internal energy]، آنتالپی [h : Enthalpy]، انرژی آزاد هلمهولتز [a : Helmholtz free energy] و انرژی آزاد گیبس [g : Gibbs free energy] روابط پایه‌ای را ایجاد می‌کنند.

با ترکیب کردن قوانین اول و دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته و برگشت‌پذیر، رابطه پایه‌ای انرژی درونی [u] و آنتالپی [h] به صورت زیر استخراج می‌گردند:

$$du = \delta q - \delta w \quad \text{[قانون اول ترمودینامیک برای یک سیستم بسته و برگشت‌پذیر]}$$

$$\delta q = T ds \quad \text{[قانون دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته و برگشت‌پذیر]}$$

$$\delta w = P dv \quad \text{[رابطه کار برگشت‌پذیر]}$$

$$\boxed{du = T ds - P dv}$$

$$h = u + Pv \Rightarrow dh = du + P dv + v dP \Rightarrow dh = [T ds - P dv] + P dv + v dP$$

$$\boxed{dh = T ds + v dP}$$

لازم به ذکر است که روابط دیفرانسیلی استخراج شده برای انرژی درونی [du] و آنتالپی [dh] در مورد سیستم‌های بسته و برگشت‌ناپذیر نیز صادق هستند. اثبات این مطلب به شرح ذیل می‌باشد:

$$\delta q_{\text{irrev}} = T ds - T ds_{\text{gen}}, \quad \delta w_{\text{irrev}} = P dv - T ds_{\text{gen}}, \quad du_{\text{irrev}} = \delta q_{\text{irrev}} - \delta w_{\text{irrev}}$$

$$du_{\text{irrev}} = T ds - T ds_{\text{gen}} - [P dv - T ds_{\text{gen}}] \Leftrightarrow du_{\text{irrev}} = T ds - P dv$$

$$dh_{\text{irrev}} = du_{\text{irrev}} + P dv + v dP = [T ds - P dv] + P dv + v dP$$

$$dh_{\text{irrev}} = T ds + v dP$$

رابطه پایه‌ای تابع پتانسیل انرژی آزاد هلمهولتز [a : Helmholtz free energy] که خود تابعی از انرژی داخلی ویژه، دما و آنتروپی ویژه است به صورت زیر حاصل می‌گردد:

$$\boxed{a = u - Ts}$$

$$da = du - T ds - s dT \quad (\text{I}), \quad du = T ds - P dv \quad (\text{II})$$

با جایگذاری رابطه II در رابطه I نتیجه زیر حاصل می‌شود:

$$da = [T ds - P dv] - T ds - s dT \Leftrightarrow$$

$$\boxed{da = -s dT - P dv}$$

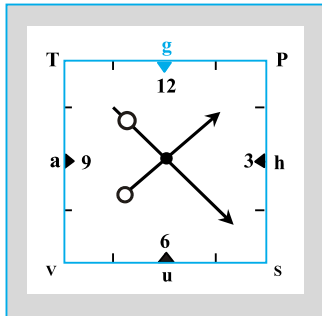
آخرین رابطه بنیادی مربوط به تابع پتانسیل انرژی آزاد گیبس [g : Gibbs free energy] می‌باشد. این تابع پتانسیل خود تابعی از آنتالپی مولی [h]، دما و آنتروپی مولی [s] است.

$$\boxed{g = h - Ts}$$

$$dg = dh - T ds - s dT \quad (\text{I}), \quad dh = T ds + v dP \quad (\text{II}) \Rightarrow dg = [T ds + v dP] - T ds - s dT$$

$$\boxed{dg = -s dT + v dP}$$

با توجه به اهمیت این معادلات بنیادی در مسائل مختلف ترمودینامیک، در ادامه روشی برای به خاطر سپردن آسان آن‌ها معرفی می‌گردد. یک ساعت عقربه‌ای و مربعی شکل مطابق شکل مقابل در نظر گرفته می‌شود:



طبق شکل چهار تابع پتانسیل انرژی آزاد گیبس [g], آنتالپی [h], انرژی درونی [u] و انرژی آزاد هلمهولتز [a] در وسط اضلاع صفحه مربعی شکل ساعت یا به عبارتی بر روی اعداد اصلی ساعت قرار گرفته‌اند. همچنین چهار خاصیت ترمودینامیکی فشار [P], آنتروپی مولی [s], حجم ویژه [v] و دما [T] در رئوس صفحه مربعی شکل ساعت قرار داده شده‌اند.

از طرفی عقربه‌های ساعت، به عنوان قطرهای صفحه مربعی شکل ساعت عمل کرده و جهت آن‌ها مشابه الفبای لاتین از چپ به راست می‌باشند. از طرف دیگر نقطه مبدا یا آغاز حرکت، ساعت ۱۲ یا ۰ بوده و جهت حرکت ساعتگرد می‌باشد. جهت به خاطر سپردن آسان ترتیب چهار تابع پتانسیل [a,u,h,g] و چهار خاصیت ترمودینامیکی [T,v,s,P] می‌توان از حروف اول کلمات عبارت لاتین زیر کمک گرفت:

« good Professors have studied under very accurate Teachers »

حال نحوه استخراج یک معادله دیفرانسیلی به شرح ذیل می‌باشد:

- جمله سمت چپ معادله دیفرانسیلی به صورت ترکیب پیشوند [d -] با متغیر وسط هریک از چهار ضلع صفحه مربعی شکل ساعت، حاصل می‌شود. به‌عنوان مثال برای ضلع بالای صفحه مربعی شکل ساعت، ترم سمت چپ معادله دیفرانسیلی معادل [dg] استخراج می‌گردد.

- جمله سمت راست معادله دیفرانسیلی برابر حاصل جمع ترم‌های حاصل شده از ضرب متغیرهای واقع در رئوس ضلع مقابل ضلع انتخابی اولیه در ترکیب پیشوند [d -] با متغیرهای قرار گرفته در رئوس ضلع انتخابی اولیه می‌باشد. توجه شود در صورتی که ترم‌های حاصله از ضرب متغیرهای رئوس ضلع مقابل ضلع انتخابی اولیه در ترکیب «متغیرهای رئوس ضلع انتخابی - d» در جهت پیکان‌های قطری [عقربه‌ها] باشند، علامت آن‌ها مثبت بوده و در حالتی که در خلاف جهت پیکان‌های قطری [عقربه‌های ساعت] باشند، علامتشان منفی خواهد بود. به این ترتیب برای ضلع بالایی صفحه مربعی شکل ساعت ترم‌های سمت چپ و سمت راست معادله دیفرانسیلی به صورت ذیل استخراج می‌شوند:

$$dg = -sdT + vdP \Leftrightarrow \text{[ترم سمت راست معادله دیفرانسیلی]} \quad -s \times dT + v \times dP, \quad \text{[ترم سمت چپ معادله دیفرانسیلی]} \quad d - g \approx dg$$

سایر معادلات دیگر نیز به روش مشابه قابل استخراج هستند.

مثال ۱: ظرفیت گرمایی یک سیستم در فشار ثابت کدام است؟

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \quad (۴) \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V \quad (۳) \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_V \quad (۲) \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از تعریف C_p و رابطه‌ی $dh = Tds + vdP$ داریم:

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P, \quad dh = Tds + vdP \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \Rightarrow C_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$$

توجه شود که $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$ یعنی مشتق جزئی h نسبت به T در P ثابت، لذا dP مساوی صفر می‌باشد.

روابط ماکسول (Maxwell's equations)

یک سیستم بسته یا جرم کنترل [Control mass] با ترکیب شیمیایی ثابت و قابلیت تراکم در نظر گرفته می‌شود. برای این سیستم چهار معادله‌ای که خواص فشار [P], حجم مولی [v], دما [T] و آنتروپی ویژه [s] را به هم مرتبط می‌کنند، به روابط ماکسول معروفند. با مشاهده معادلات دیفرانسیلی چهار تابع پتانسیل انرژی درونی ویژه [u], آنتالپی مولی [h], انرژی آزاد هلمهولتز ویژه [a] و انرژی آزاد گیبس مولی [g] که در قسمت قبل استخراج شده‌اند و این مطلب که همه توابع پتانسیل موردنظر به همراه متغیرهای آن‌ها [s,T,v,P] جزء خواص سیستم محسوب می‌گردند، لذا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که معادله دیفرانسیلی این توابع پتانسیل همگی معادلات دیفرانسیل کامل می‌باشند و لذا شرط کامل بودن یک معادله دیفرانسیل در آن‌ها صادق است:

$$du = Tds - Pdv, \quad dh = Tds + vdP, \quad da = -sdT - Pdv, \quad dg = -sdT + vdP$$

$$z = f(x, y), \quad dz = \left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y dx + \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x dy \quad \text{if: } dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad \text{[معادله دیفرانسیل کامل]}$$

$$\left[\frac{\partial M}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial N}{\partial x} \right]_y \quad \text{[شرط لازم برای کامل بودن معادله دیفرانسیل دو متغیره]}$$

حال با استفاده از شرط لازم برای کامل بودن یک معادله دیفرانسیل دو متغیره، می‌توان روابط ماکسول را از چهار معادله دیفرانسیل کامل متعلق به چهار تابع پتانسیل u, a, h, g و به شرح ذیل استخراج کرد:



$$\begin{aligned}
 du = Tds - PdV &\Rightarrow \left[\frac{\partial(+T)}{\partial V}\right]_S = \left[\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right]_V &\Leftrightarrow & \boxed{\left[\frac{\partial T}{\partial V}\right]_S = -\left[\frac{\partial P}{\partial S}\right]_V} \\
 dh = Tds + v dP &\Rightarrow \left[\frac{\partial(+T)}{\partial P}\right]_S = \left[\frac{\partial(+v)}{\partial S}\right]_P &\Leftrightarrow & \boxed{\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_S = \left[\frac{\partial v}{\partial S}\right]_P} \\
 da = -s dT - PdV &\Rightarrow \left[\frac{\partial(-s)}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right]_V &\Leftrightarrow & \boxed{\left[\frac{\partial s}{\partial V}\right]_T = -\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]_V} \\
 dg = -s dT + v dP &\Rightarrow \left[\frac{\partial(-s)}{\partial P}\right]_T = \left[\frac{\partial(+v)}{\partial T}\right]_P &\Leftrightarrow & \boxed{\left[\frac{\partial s}{\partial P}\right]_T = -\left[\frac{\partial v}{\partial T}\right]_P}
 \end{aligned}$$

از طرف دیگر با استفاده از فرم کلی معادله دیفرانسیل کامل [رابطه dz] می‌توان روابط مفید دیگری از معادلات دیفرانسیلی مربوط به چهار تابع پتانسیل ذکر شده را به صورت زیر به دست آورد:

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial u}{\partial S}\right]_V = +T, \quad \left[\frac{\partial u}{\partial V}\right]_S = -P, \quad \left[\frac{\partial h}{\partial S}\right]_P = +T, \quad \left[\frac{\partial h}{\partial P}\right]_S = +v, \quad \left[\frac{\partial a}{\partial T}\right]_V = -s \\
 \left[\frac{\partial a}{\partial V}\right]_T = -P, \quad \left[\frac{\partial g}{\partial T}\right]_P = -s, \quad \left[\frac{\partial g}{\partial P}\right]_T = +v
 \end{aligned}$$

جهت به خاطر سپردن روابط ماکسول می‌توان موارد زیر را در نظر گرفت. باید توجه داشت که در این روابط، چهار خاصه ترمودینامیکی شامل T, v, P و S به هم مرتبط می‌شوند:

I - هر خاصه یا متغیری که در یک سمت تساوی و در مخرج کسر قرار گرفته در طرف دیگر تساوی، ثابت در نظر گرفته شده است. به عنوان مثال در اولین رابطه ماکسول که در قسمت پیش استخراج گردید، حجم مولی $[v]$ در سمت چپ تساوی در مخرج کسر قرار داشته و در سمت راست تساوی به عنوان خاصه ترمودینامیکی ثابت لحاظ شده است.

II - در مورد تغییرات آنتروپی نسبت به فشار و بالعکس $\left[\frac{\partial P}{\partial S}, \frac{\partial S}{\partial P}\right]$ همواره طرفین تساوی مختلف علامت هستند.

III - همیشه متغیرهای فشار و حجم مولی در طرفین تساوی قرار داشته و اگر یکی در صورت کسری قرار گیرد، دیگری در مخرج کسر مقابل قرار می‌گیرد. این مطلب در مورد دو متغیر T و S نیز نسبت به هم صادق است.

مثال ۲: یک گاز ساده معین از معادله حالت $v = \frac{RT}{P} + aT^\gamma$ پیروی می‌کند که در آن a مقداری ثابت می‌باشد. با استفاده از رابطه ماکسول

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (\text{Maxwell Relation})$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -aT^\gamma \quad (۱) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\gamma aT^\gamma \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \delta aT^\gamma \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (۴)$$

✓ پاسخ: گزینه «۴» از رابطه‌ی دیفرانسیلی dh استفاده می‌کنیم:

$$dh = Tds + v dP \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \gamma aT \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{R}{P} + \gamma aT\right) + \left(\frac{RT}{P} + aT^\gamma\right) = -aT^\gamma$$

با جایگذاری v از معادله حالت خواهیم داشت:

روابط دیفرانسیلی آنتروپی، انرژی درونی و آنتالپی

خواص ترمودینامیکی آنتروپی $[s]$ ، انرژی درونی $[u]$ و آنتالپی $[h]$ به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری آزمایشگاهی نیستند. در مقابل خواص ترمودینامیکی فشار، حجم ویژه و دما کمیت‌هایی قابل اندازه‌گیری تجربی و مستقیم می‌باشند. به این ترتیب می‌توان تغییرات آنتروپی، انرژی درونی و آنتالپی را با استفاده از سایر کمیت‌های قابل اندازه‌گیری تعیین نمود.

خاصیت ترمودینامیکی آنتروپی $[s]$ را می‌توان به صورت تابعی از کمیت‌های قابل اندازه‌گیری آزمایشگاهی دما و فشار $s = f(T, P)$ و نیز دما و حجم ویژه $s = f(T, v)$ بیان کرد. به این ترتیب روابط دیفرانسیلی آنتروپی به شرح زیر قابل استخراج می‌باشند:

$$s = f(T, P) \Leftrightarrow ds = \left[\frac{\partial s}{\partial T}\right]_P dT + \left[\frac{\partial s}{\partial P}\right]_T dP \quad (I), \quad \left[\frac{\partial s}{\partial P}\right]_T = -\left[\frac{\partial v}{\partial T}\right]_P \quad [\text{رابطه ماکسول}] \quad (II)$$

$$dh = Tds + v dP \Leftrightarrow \left[\frac{\partial h}{\partial T}\right]_P = T\left[\frac{\partial s}{\partial T}\right]_P \quad (III), \quad \left[\frac{\partial h}{\partial T}\right]_P = C_p \quad (IV)$$

$$\Rightarrow IV, III \text{ ادغام روابط} \Rightarrow \left[\frac{\partial s}{\partial T}\right]_P = \frac{C_p}{T} \quad (V)$$

در ادامه روابط [III] و [V] در رابطه [II] جایگذاری شده و رابطه نهایی دیفرانسیلی آنتروپی برحسب دما - فشار به صورت زیر استخراج می‌گردد:

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP$$

اگر خاصیت ترمودینامیکی آنتروپی به صورت تابعی از دما - حجم ویژه بیان شود آنگاه به طریقی مشابه فوق، رابطه دیفرانسیلی آن برحسب دما - حجم ویژه حاصل می‌گردد.

$$s = f(T, v) \Leftrightarrow ds = \left[\frac{\partial s}{\partial T} \right]_v dT + \left[\frac{\partial s}{\partial v} \right]_T dv \quad (I), \quad \left[\frac{\partial s}{\partial v} \right]_T = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v \quad \text{[رابطه ماکسول]} \quad (II)$$

$$du = Tds - Pdv \Rightarrow \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_v = T \left[\frac{\partial s}{\partial T} \right]_v \quad (III), \quad \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_v = C_v \quad (IV) \Rightarrow \text{ادغام روابط III, IV} \Rightarrow \left[\frac{\partial s}{\partial T} \right]_v = \frac{C_v}{T} \quad (V)$$

حال روابط [III] و [V] در رابطه [II] ادغام شده و رابطه نهایی دیفرانسیلی آنتروپی برحسب دما - حجم ویژه به شرح زیر استخراج می‌شود:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv$$

در ادامه روابط دیفرانسیلی انرژی درونی به صورت تابعی از دما - حجم ویژه و نیز دما - فشار استخراج می‌گردند:

$$du = Tds - Pdv \quad (I), \quad ds = \frac{C_v}{T} dT + \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv \quad (II) \Rightarrow \text{ادغام روابط I و II} \Rightarrow du = T \left[\frac{C_v}{T} dT + \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv \right] - Pdv$$

$$du = C_v dT + \left[-P + T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v \right] dv$$

حال با جایگذاری رابطه دیگر دیفرانسیلی آنتروپی $[s = f(T, P)]$ در رابطه دیفرانسیلی انرژی درونی، رابطه جدیدی به شرح زیر حاصل می‌شود:

$$du = Tds - Pdv \quad (I), \quad ds = \frac{C_p}{T} dT - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP \quad (II) \Rightarrow \text{ترکیب روابط I و II با هم} \Rightarrow du = T \left[\frac{C_p}{T} dT - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP \right] - Pdv$$

$$du = C_p dT - Pdv - T \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP$$

به طریقی مشابه روابط دیفرانسیلی آنتالپی به شکل تابعی از دما - فشار و نیز دما - فشار - حجم ویژه به صورت زیر حاصل می‌شوند:

$$dh = Tds + vdP \quad (I), \quad ds = \frac{C_p}{T} dT - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP \quad (II) \Rightarrow \text{جایگذاری رابطه II در رابطه I} \Rightarrow dh = T \left[\frac{C_p}{T} dT - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP \right] + vdP$$

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P \right] dP$$

به روشی مشابه با جایگذاری رابطه دیفرانسیلی آنتروپی به صورت $[s = f(T, v)]$ در معادله دیفرانسیلی آنتالپی، رابطه دیفرانسیلی دیگری برحسب دما - فشار - حجم ویژه حاصل می‌گردد:

$$dh = Tds + vdP \quad (I), \quad ds = \frac{C_v}{T} dT + \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv \quad (II) \Rightarrow \text{ترکیب روابط I و II با یکدیگر} \Rightarrow dh = T \left[\frac{C_v}{T} dT + \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv \right] + vdP$$

$$dh = C_v dT + T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv + vdP$$

در جامدات قابلیت یا ضریب انبساط خطی هم فشار $[\delta_p]$ نشان‌دهنده چگونگی تغییر طول جسم جامد تحت تأثیر تغییر دما در حالت فشار- ثابت می‌باشد.

$$\delta_p = \frac{1}{L} \left[\frac{\partial L}{\partial T} \right]_P$$

این ضریب برحسب مشتقات جزئی به صورت مقابل نوشته می‌شود:

برای تغییر حجم در جامدات، مایعات و گازها ضریب مشابهی تعریف می‌شود. ضریب یا قابلیت انبساط حجمی هم‌فشار $[\beta_p]$ نشانگر تغییر حجم ضمن تغییر

دما تحت حالت فشار - ثابت بوده و به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$\beta_p = \frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P$$

عکس ضریب یا قابلیت انبساط حجمی هم‌فشار، معرف ضریب مقاومت انبساط حجمی هم‌فشار $[B_p]$ بوده و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$B_p = \frac{1}{\beta_p} = v \left[\frac{\partial T}{\partial v} \right]_P$$



از طرف دیگر ضریب یا قابلیت تراکم حجمی هم‌دما $[\kappa_T]$ ، تغییر حجم ماده را حین تغییر فشار در حالت دما - ثابت نشان می‌دهد. تعریف ضریب تراکم حجمی هم‌دما به شرح زیر است:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial P} \right]_T$$

معکوس ضریب یا قابلیت تراکم حجمی هم‌دما بیانگر ضریب مقاومت تراکم حجمی هم‌دما است که به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$K_T = \frac{1}{\kappa_T} = -v \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T$$

از سوی دیگر ضریب یا قابلیت تراکم حجمی بی‌دررو $[\kappa_S]$ نشان‌دهنده تغییر حجم ماده به هنگام تغییر فشار تحت حالت آنتروپی - ثابت می‌باشد. این ضریب به شکل ذیل تعریف می‌شود:

$$\kappa_S = -\frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial P} \right]_S$$

ضریب مقاومت تراکم حجمی بی‌دررو $[K_S]$ معکوس قابلیت تراکم حجمی بی‌دررو است که به شرح ذیل بیان می‌گردد:

$$K_S = \frac{1}{\kappa_S} = -v \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_S$$

شش ضریب معرفی شده در بالا $\beta_p, \beta_p, B_p, \kappa_T, \kappa_T, K_S, K_S$ همگی جزء خواص ترمودینامیکی یک ماده محسوب می‌شوند. این ضرایب برای یک ماده تراکم‌پذیر تابعی از دو خاصه مستقل از بین دما، فشار و حجم ویژه هستند. با نظر به روابط دیفرانسیلی آنتروپی و نیز روابط ضرایب انبساط حجمی هم‌فشار $[\beta_p]$ و تراکم حجمی هم‌دما $[\kappa_T]$ ، تغییرات آنتروپی با فشار و حجم ویژه در حالت دما - ثابت برحسب این ضرایب به صورت زیر بازنویسی می‌گردد:

$$\left[\frac{\partial s}{\partial P} \right]_T = -\left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P, \quad \beta_p = \frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P \Leftrightarrow \left[\frac{\partial s}{\partial P} \right]_T = -\beta_p v$$

$$\left[\frac{\partial s}{\partial v} \right]_T = +\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v, \quad \beta_p = \frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial P} \right]_T \Leftrightarrow \left[\frac{\partial s}{\partial v} \right]_T = -\frac{\beta_p}{\kappa_T}$$

با توجه به روابط دیفرانسیلی انرژی درونی و آنتالپی برحسب دما، حجم ویژه و فشار و نیز روابط ضرایب انبساط حجمی هم‌فشار $[\beta_p]$ و تراکم حجمی هم‌دما $[\kappa_T]$ ، تغییرات انرژی درونی - فشار، انرژی درونی - حجم ویژه، آنتالپی - فشار و آنتالپی - حجم ویژه در حالت دما ثابت به صورت زیر استخراج می‌گردند:

$$\left[\frac{\partial u}{\partial P} \right]_T = -P \left[\frac{\partial v}{\partial P} \right]_T - T \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P = -P \times [-\kappa_T v] - T \times [\beta_p v]$$

$$\left[\frac{\partial u}{\partial P} \right]_T = v[\kappa_T P - \beta_p T]$$

$$\left[\frac{\partial u}{\partial v} \right]_T = -P + T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v = -P + T \times \left[-\frac{\beta_p}{\kappa_T} \right] \Leftrightarrow \left[\frac{\partial u}{\partial v} \right]_T = -P - \frac{\beta_p T}{\kappa_T}$$

$$\left[\frac{\partial u}{\partial v} \right]_T = -P - \frac{\beta_p T}{\kappa_T}$$

$$\left[\frac{\partial h}{\partial P} \right]_T = +v - T \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P = +v - T \times [\beta_p v] \Leftrightarrow \left[\frac{\partial h}{\partial P} \right]_T = +v[1 - \beta_p T]$$

$$\left[\frac{\partial h}{\partial P} \right]_T = +v[1 - \beta_p T]$$

$$\left[\frac{\partial h}{\partial v} \right]_T = T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v + v \left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T = T \times \left[\frac{-\beta_p}{\kappa_T} \right] + v \times \left[\frac{1}{-\kappa_T v} \right]$$

$$\left[\frac{\partial h}{\partial v} \right]_T = \left[\frac{-1 - \beta_p T}{\kappa_T} \right]$$

مثال ۳: برای یک سیستم گازی و رابطه‌ی $dh = C_p dT$ چه می‌توان گفت؟

- (۱) همواره صحیح است.
- (۲) فقط برای گازهای کامل همیشه صحیح است.
- (۳) برای گازهای حقیقی هیچ‌گاه صحیح نیست.
- (۴) برای گازهای کامل فقط در فشار ثابت صحیح است.



✓ پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه $dh = C_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP$ ، جمله دوم سمت راست در دو حالت می‌تواند صفر باشد:

$$v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P = 0 \quad \text{الف} \quad \text{ب} - dP = 0$$

با توجه به معادله حالت گاز کامل حالت الف برای گازهای کامل همیشه صحیح است. بنابراین رابطه مذکور برای گازهای کامل همواره صحیح بوده و برای گازهای حقیقی در حالت فشار - ثابت صحیح می‌باشد.

📖 مثال ۴: برای یک ماده خالص در مورد $(\frac{\partial h}{\partial P})_T$ کدام عبارت صحیح است؟

- (۱) همیشه مثبت یا صفر است.
 (۲) فقط برای گازهای کامل صفر است.
 (۳) می‌تواند مثبت و یا منفی و یا صفر باشد.
 (۴) در مورد گازهای کامل صفر و در مورد گازهای واقعی همیشه مثبت است.

✓ پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه dh و مقایسه آن با رابطه μ_{jt} داریم:

$$dh = C_p dT + (v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P) dP \Rightarrow (\frac{\partial h}{\partial P})_T = v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P, \quad \mu_{jt} = \frac{v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P}{-C_p} \Rightarrow (\frac{\partial h}{\partial P})_T = -\mu_{jt} C_p$$

از طرف دیگر می‌دانیم که ضریب ژول تامسون (μ_{jt}) برای گاز هیدروژن منفی، برای گازهای ایده‌آل صفر و برای بسیاری از گازهای دیگر مثبت می‌باشد لذا عبارت موردنظر می‌تواند مثبت، منفی یا صفر باشد.

لازم به ذکر است که در سیالات تراکم‌ناپذیر $[v = cte]$ ، ضرایب انبساط حجمی هم‌فشار و تراکم حجمی هم‌دما تقریباً برابر صفر می‌باشند $[\beta_p = 0, \kappa_T = 0]$. به این ترتیب تغییرات آنتروپی، انرژی درونی و آنتالپی برحسب فشار به شرح زیر می‌باشند:

$$\beta_p = \kappa_T = 0 \Leftrightarrow [\frac{\partial s}{\partial P}]_T = -\beta_p v = 0, \quad [\frac{\partial u}{\partial P}]_T = v[\kappa_T P - \beta_p T] = 0, \quad [\frac{\partial h}{\partial P}]_T = +v[1 - \beta_p T] = +v$$

📖 نکته ۱: در سیالات تراکم‌ناپذیر [مابعات که $v = cte$ و $\beta_p = \kappa_T = 0$] آنتروپی و انرژی داخلی تنها تابع دما بوده در حالی که آنتالپی تابع دما و فشار می‌باشد.

$$Pv = RT \quad [گاز ایده‌آل] \Leftrightarrow \kappa_T = \frac{1}{P}, \quad \beta_p = \frac{1}{T} \Rightarrow [\frac{\partial s}{\partial P}]_T = -\beta_p v = -\frac{1}{T} \times [\frac{RT}{P}] \Leftrightarrow [\frac{\partial s}{\partial P}]_T = -\frac{R}{P}$$

$$[\frac{\partial u}{\partial P}]_T = v[\kappa_T P - \beta_p T] = v[\frac{1}{P} \times P - \frac{1}{T} \times T] \Leftrightarrow [\frac{\partial u}{\partial P}]_T = 0$$

$$[\frac{\partial h}{\partial P}]_T = v[1 - \beta_p T] = v[1 - \frac{1}{T} \times T] = 0$$

📖 نکته ۲: در گازهای ایده‌آل $[\beta_p = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{P}]$ آنتروپی تابع دما و فشار بوده در صورتی که انرژی داخلی و آنتالپی تنها تابع دما هستند.

📖 مثال ۵: یک گاز حقیقی از معادله حالت $P(v - b) = RT$ تبعیت می‌کند که b یک ثابت است. تغییرات آنتالپی در دمای ثابت بین P_1 و P_2 برابر است با:

$$b(P_2 - P_1) \quad (۴) \quad \text{صفر} \quad (۳) \quad RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (۲) \quad \frac{R}{b} T(P_2 - P_1) \quad (۱)$$

✓ پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از رابطه $dh = C_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP$ داریم:

$$dh = C_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP, \quad T = cte \Rightarrow dh = [v - T(\frac{R}{P})] dP, \quad v = \frac{RT}{P} + b$$

$$dh = b dP \Rightarrow \Delta h = b \Delta P = b(P_2 - P_1)$$

📖 مثال ۶: برای آب در دمای 300K ، $\rho = 1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ و $(\frac{\partial v}{\partial T})_P = 2 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{gr K}}$. در این شرایط مطلوب است مقدار $(\frac{\partial h}{\partial P})_T$.

$$1 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \quad (۴) \quad 0.94 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \quad (۳) \quad 0.06 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \quad (۲) \quad -0.06 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \quad (۱)$$

✓ پاسخ: گزینه «۳» از رابطه دیفرانسیلی $dh = C_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP$ برای آنتالپی استفاده می‌کنیم:

$$dh = C_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP \Rightarrow (\frac{\partial h}{\partial P})_T = v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P, \quad v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1} = 1 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$$

$$(\frac{\partial h}{\partial P})_T = 1 - 300 \times 2 \times 10^{-4} = 0.94 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$$



روابط ترمودینامیکی گرمای ویژه

گرمای ویژه معرف مقدار حرارت لازم جهت تغییر دمای واحد جرم یا مول ماده خالص به اندازه یک واحد یا درجه می‌باشد. در مواد خالص گرمای ویژه به دو بخش گرمای ویژه در حالت فشار - ثابت $[C_p]$ و گرمای ویژه در شرایط حجم مولی - ثابت $[C_v]$ تقسیم می‌شود. در گازهای ایده‌آل یا آرمانی گرمای ویژه تنها تابع دما بوده در حالی که در گازهای حقیقی یا واقعی تابع دما و فشار می‌باشد. به این ترتیب تعیین رابطه گرمای ویژه با فشار و حجم مولی حائز اهمیت است. با نظر به معادله دیفرانسیل کامل $dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$ و نیز صادق بودن رابطه $[\frac{\partial M}{\partial y}]_x = [\frac{\partial N}{\partial x}]_y$ در این نوع از معادله دیفرانسیل و مقایسه آن با روابط دیفرانسیلی آنتروپی، می‌توان تغییرات گرماهای ویژه در حالت فشار - ثابت و حجم مولی - ثابت را به ترتیب با فشار و حجم مولی یک ماده خالص به دست آورد.

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - [\frac{\partial v}{\partial T}]_P dP \Leftrightarrow M = \frac{C_p}{T}, N = -[\frac{\partial v}{\partial T}]_P \Leftrightarrow \left[\frac{\partial [\frac{C_p}{T}]}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial [-[\frac{\partial v}{\partial T}]_P]}{\partial T} \right]_P$$

$$\boxed{[\frac{\partial C_p}{\partial P}]_T = -T [\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}]_P}$$

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + [\frac{\partial P}{\partial T}]_v dv \Leftrightarrow M = \frac{C_v}{T}, N = +[\frac{\partial P}{\partial T}]_v \Leftrightarrow \left[\frac{\partial [\frac{C_v}{T}]}{\partial v} \right]_T = \left[\frac{\partial [[\frac{\partial P}{\partial T}]_v]}{\partial T} \right]_v$$

$$\boxed{[\frac{\partial C_v}{\partial v}]_T = +T [\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}]_v}$$

به این ترتیب در گازهای حقیقی یا واقعی با مشخص بودن معادله حالت آن‌ها و استفاده از روابط استخراج شده در بالا می‌توان تغییرات C_p برحسب P و نیز C_v برحسب v را تعیین کرد.

مثال ۷: گازی از معادله حالت $Pv = RT + bP$ تبعیت می‌کند که در آن b مقدار ثابتی است. با استفاده از رابطه ترمودینامیکی

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

(۱) گرمای ویژه C_p گاز با فشار تغییر نمی‌کند.

(۲) گرمای ویژه C_p گاز با افزایش فشار کاهش می‌یابد.

(۳) گرمای ویژه C_p گاز با افزایش فشار بیشتر می‌شود.

(۴) گرمای ویژه C_p گاز با عکس فشار $(\frac{1}{P})$ تغییر می‌کند.

✓ پاسخ: گزینه «۱» در حالت کلی C_p گاز حقیقی تابع دما و فشار است. در مورد گاز مورد سؤال با استفاده از معادله حالت داده شده داریم:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{P} \Rightarrow \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow C_p \neq f(P)$$

در نتیجه C_p تابع فشار نیست.

نکته ۳: در تمامی گازهای حقیقی که طبق معادله حالت آن‌ها، حجم مخصوص برحسب دما تابعی درجه اول باشد، گرمای ویژه در حالت فشار - ثابت $[C_p]$ تنها تابع دما بوده و از طرف دیگر در کلیه گازهای واقعی که مطابق معادله حالتشان، فشار برحسب دما تابعی درجه اول است، گرمای ویژه در

شرایط حجم مولی - ثابت $[C_v]$ فقط تابع دما می‌باشد.

تفاوت بین گرماهای ویژه یک ماده خالص

جهت استخراج رابطه متعلق به اختلاف گرماهای ویژه یک ماده خالص $[C_v, C_p]$ ، از روابط دیفرانسیلی آنتروپی در دو حالت $s = s(T, P)$ و $s = s(T, v)$ به شرح ذیل استفاده می‌شود:

$$s = s(T, P) \Leftrightarrow ds = \frac{C_p}{T} dT - [\frac{\partial v}{\partial T}]_P dP \quad (I), \quad s = s(T, v) \Leftrightarrow ds = \frac{C_v}{T} dT + [\frac{\partial P}{\partial T}]_v dv \quad (II)$$

روابط I و II با یکدیگر ادغام گردیده و رابطه جدیدی به نحو زیر ایجاد می‌گردد:

$$\frac{dT}{T} [C_p - C_v] = +[\frac{\partial v}{\partial T}]_P dP + [\frac{\partial P}{\partial T}]_v dv \Rightarrow dT = \frac{T}{[C_p - C_v]} \left\{ +[\frac{\partial v}{\partial T}]_P dP + [\frac{\partial P}{\partial T}]_v dv \right\} \quad (III)$$

از سوی دیگر رفتار هر ماده خالص در حالت کلی تابعی از دو خاصیت شدتی از بین دما، فشار و حجم مخصوص می‌باشد. به این ترتیب رابطه جدیدی به صورت مقابل حاصل می‌شود:

$$f[T, P, v] = 0 \Leftrightarrow T = T[P, v] \Leftrightarrow dT = \left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_v dP + \left[\frac{\partial T}{\partial v} \right]_P dv \quad (IV)$$

در ادامه روابط III و IV با یکدیگر ادغام شده و نهایتاً تفاوت بین گرماهای ویژه یک ماده خالص به شرح ذیل استخراج می‌گردد:

$$\frac{T}{[C_p - C_v]} \left\{ \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P dP + \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v dv \right\} = \left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_v dP + \left[\frac{\partial T}{\partial v} \right]_P dv$$

$$\frac{T}{[C_p - C_v]} \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_v, \quad \frac{T}{[C_p - C_v]} \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v = \left[\frac{\partial T}{\partial v} \right]_P, \quad \left[\frac{\partial y}{\partial x} \right]_c = \frac{1}{\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_c}$$

حال با توجه به سه معادله فوق تفاوت بین C_p و C_v به نحو زیر حاصل می‌شود:

$$[C_p - C_v] = T \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P \times \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v$$

با توجه به روابط ضرایب انبساط حجمی هم‌فشار $[\beta_p]$ و تراکم حجمی هم‌دما $[\kappa_T]$ می‌توان اختلاف بین گرماهای ویژه یک ماده خالص را برحسب این

$$\beta_p = \frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial P} \right]_T \Leftrightarrow \frac{\beta_p}{\kappa_T} = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v$$

ضرایب به شکل زیر نوشت:

$$[C_p - C_v] = T \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P \times \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v = T \times \beta_p v \times \frac{\beta_p}{\kappa_T}$$

$$[C_p - C_v] = \frac{\beta_p^2 T v}{\kappa_T}$$

با نگاه به دو رابطه استخراج شده برای اختلاف گرماهای ویژه یک ماده خالص نتایجی به شرح زیر قابل حصول می‌باشند:

I - تمامی مواد خالص از آنجا که همه ترم‌های v, T, β_p و κ_T همواره بزرگتر یا مساوی صفر هستند، لذا همیشه گرمای ویژه در حالت فشار - ثابت $[C_p]$ بزرگتر یا مساوی گرمای ویژه در حالت حجم مخصوص - ثابت است $[C_p \geq C_v]$.

II - مقدار گرمای ویژه در شرایط فشار - ثابت $[C_p]$ در دو حالت با گرمای ویژه در حالت حجم مولی - ثابت دقیقاً برابر است:
الف- در دمای صفر مطلق $[R]$ یا $[T = 0 \text{ K}]$

ب- در نقطه مینیمم نمودار $v-T$ مواد خالصی که در اثر انجماد منبسط می‌شوند [مانند آب و گلیسرین] که در این حالت $\left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P = 0$ می‌شود. به عنوان مثال برای آب تحت فشار اتمسفری و دمای 4°C ، مقادیر C_p و C_v دقیقاً باهم برابر می‌شوند.

III - برای کلیه گازهایی که طبق معادله حالت آن‌ها v برحسب T و نیز P برحسب T به طور همزمان از درجه اول باشند، تفاوت گرماهای ویژه در حالت فشار - ثابت و حجم مولی - ثابت برابر ثابت عمومی گازها $[R]$ است. گازهایی با معادله حالت‌هایی به صورت $Pv = zRT$ ، $P(v-b) = zRT$ ، $(P+a)v = zRT$ ، $(P+a)(v-b) = zRT$ از این قسم هستند.

IV - در تمام گازهایی که تفاوت C_p و C_v برابر R است، C_p و C_v تنها تابع دما هستند.

نکته ۴: برای محاسبه تغییرات آنتالپی یک ماده خالص، بسته به معادله حالت آن همیشه نمی‌توان از رابطه مستقیم آنتالپی استفاده کرد، بعضی مواقع لازم است از رابطه ترکیبی آنتالپی - انرژی داخلی جهت برآورد تغییرات آنتالپی بهره برد.

مثال ۸: با توجه به تعریف C_p و C_v کدام رابطه صحیح است؟

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P \quad (1) \quad C_p - C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (2) \quad C_p - C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۱» از تعریف C_p و رابطه‌ی اصلی مربوط به آنتالپی استفاده می‌کنیم:

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P, \quad h = u + Pv \xrightarrow[\text{رابطه در فشار ثابت}]{\text{مشتق گیری نسبت به دما از طرفین}} C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

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



خواص ترمودینامیکی جزئی یا پارشیال مولی

برای ماده خالص و پایدار A خواص ترمودینامیکی شامل حجم ویژه، جرم ویژه (چگالی)، انرژی درونی ویژه، آنتالپی ویژه و غیره تنها تابع دما و فشار ماده مربوطه است. حال اگر تعداد n_A مول از ماده خالص و پایدار A با تعداد n_B مول از ماده خالص و پایدار B مخلوط شوند آنگاه خواص ترمودینامیکی مخلوط حاصله علاوه بر دما و فشار، تابع تعداد مول‌های هر یک از مواد خالص و پایدار A و B (n_A, n_B) نیز می‌باشد. وابستگی خواص ترمودینامیکی یک مخلوط به تعداد مول‌های هر یک از اجزایش، به تفاوت میان نیروهای بین مولکولی و نیز اختلاف بین انباشتگی یا تجمع مولکول‌ها در مخلوط نسبت به حالت خالص و جداگانه هر یک از اجزای آن، مربوط می‌شود. به عنوان مثال اگر $x \text{ cm}^3$ از ماده خالص A با $x \text{ cm}^3$ از ماده خالص B در دما و فشار ثابت با هم مخلوط شوند آنگاه حجم مخلوط حاصل لزوماً $2x \text{ cm}^3$ نخواهد بود و بسته به وجود یا عدم وجود انحراف از حالت ایده‌آل و نیز مثبت یا منفی بودن انحراف ایجاد شده، حجم آن می‌تواند بزرگتر از $2x \text{ cm}^3$ در حالت وجود انحراف مثبت، کوچکتر از $2x \text{ cm}^3$ در وضعیت وجود انحراف منفی و نهایتاً برابر $2x \text{ cm}^3$ در شرایط عدم وجود انحراف، باشد.

در ترمودینامیک مخلوط‌ها برای هر جزء سازنده مخلوط خواصی بیان شده که معرف خاصه‌های جزء موردنظر در شرایط مخلوط می‌باشند. این خاصه‌ها در دما و فشار ثابت تعریف شده و خواص ترمودینامیکی جزئی یا پارشیال مولی یک جزء در مخلوط نامیده می‌شوند. در حالت کلی، هر خاصه گسترده (Extensive) ترمودینامیکی M تابعی از دما و فشار مخلوط و نیز تعداد مول‌های هر یک از اجزاء در مخلوط است. به این ترتیب برای یک مخلوط دو جزئی از مواد خالص A و B روابط زیر برقرار می‌باشند:

$$M = f[T, P, n_A, n_B] \quad \Leftrightarrow \quad dM_{T,P} = \left[\frac{\partial M}{\partial n_A} \right]_{T,P,n_B} dn_A + \left[\frac{\partial M}{\partial n_B} \right]_{T,P,n_A} dn_B \quad (\text{I})$$

از طرفی خاصه گسترده ترمودینامیکی M به صورت زیر به خاصه شدتی و مولی ترمودینامیکی مربوط به خود مرتبط می‌شود:

$$M = nm \quad (\text{II}), \quad n: \text{تعداد مول‌های ماده}, \quad m: \text{مولی ترمودینامیکی} \quad (\text{Intensive})$$

در ادامه رابطه II در رابطه I جایگذاری شده و سپس از رابطه حاصله انتگرال‌گیری می‌شود:

$$M_{T,P} = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_A} \right]_{T,P,n_B} n_A + \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_B} \right]_{T,P,n_A} n_B$$

با نگاه کردن به رابطه فوق مشخص می‌شود که قسمت اول از ترم‌های اول و دوم آن بر واحد یک پارامتر خاص بوده و لذا خواصی شدتی محسوب می‌شوند. از طرف دیگر به دلیل آنکه این ترم‌ها به ترتیب بر واحد تعداد مول‌های اجزاء A و B (n_A, n_B) می‌باشند، لذا معرف خاصه‌های جزئی مولی این اجزاء نیز هستند. به این ترتیب رابطه یک خاصه ترمودینامیکی جزئی یا پارشیال مولی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

در رابطه قبل m یک خاصه شدتی (Intensive) و مولی ترمودینامیکی مخلوط بوده و تنها شامل خواصی است که بر پایه مولی نوشته می‌شوند. خاصه‌هایی مانند دما و فشار که بر مبنای مولی قابل بیان نیستند، در رابطه بالا صدق نمی‌کنند. برای مخلوط‌های چندجزئی قضیه یا قاعده اولر در ترمودینامیک [Euler's theorem in thermodynamics] به شرح زیر بیان می‌گردد:

$$nm = \sum_{i=1}^k [n_i \bar{m}_i]$$

با تقسیم طرفین رابطه بالا بر تعداد مول کل $[n_t \sim n]$ ، قضیه اوپلر برحسب جزء مولی $[x_i = \frac{n_i}{n}]$ به صورت زیر استخراج می‌شود:

$$m = \sum_{i=1}^k [x_i \bar{m}_i]$$

برای یک مخلوط چندجزئی، m معرف یک خاصه شدتی و مولی مخلوط، \bar{m}_i بیانگر خاصه شدتی و مولی جزء i در حالت خالص و \bar{m}_i نشانگر خاصه جزئی شدتی و مولی (پارشیال شدتی و مولی) جزء i در مخلوط است. برای مخلوط‌های چندجزئی و ایده‌آل دو فرم قضیه اولر به صورت زیر بازنویسی می‌شوند:

$$nm = \sum_{i=1}^k [n_i \bar{m}_i] \quad , \quad m = \sum_{i=1}^k [x_i \bar{m}_i]$$

نکته ۲: در محلول‌های چندجزئی ایده‌ال برخلاف محلول‌های چندجزئی حقیقی، اجزای مختلف بر روی یکدیگر برهمکنشی نداشته و خاصیت هر جزء در محلول با خاصیت حالت خالص و منفرد آن جزء برابر می‌باشد.

مثال ۱: اگر ρ دانسیته مولی یک مخلوط در نظر گرفته شود، رابطه‌ی دانسیته مولی جزئی سازنده i در مخلوط برحسب حجم مولی مخلوط (v) و حجم مولی جزئی سازنده i در مخلوط (\bar{v}_i) توسط کدامیک از گزینه‌های زیر داده می‌شود؟

$$\bar{\rho}_i = \frac{\rho}{v} - \frac{\bar{v}_i}{v^2} \quad (۴) \qquad \bar{\rho}_i = \frac{\rho}{\bar{v}_i} - \frac{1}{v} \quad (۳) \qquad \bar{\rho}_i = \frac{1}{\bar{v}_i} \quad (۲) \qquad \bar{\rho}_i = \frac{1}{\bar{v}_i} - \frac{\rho}{v} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از رابطه‌ی خاصه ترمودینامیکی جزئی مولی (\bar{m}_i)، خاصیت جزئی مولی ρ استخراج می‌شود:

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial(nm)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad \rho = \frac{1}{v}, \quad \bar{\rho}_i = \left[\frac{\partial(n\rho)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \rho \left[\frac{\partial n}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} + n \left[\frac{\partial \rho}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \rho \times 1 + n \left[\frac{\partial(\frac{1}{v})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\bar{\rho}_i = \rho + n \left[-\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{1}{v} - \frac{1}{v^2} \left(\left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - v \right) = \frac{1}{v} - \frac{1}{v} (\bar{v}_i - v) = \frac{\rho}{v} - \frac{\bar{v}_i}{v^2}$$

تغییرات تابع پتانسیل شیمیایی نسبت به دما و فشار

نظر به اینکه تابع پتانسیل شیمیایی بیانگر نیرو محرکه انجام واکنش شیمیایی بوده و اینکه دما و فشار دو پارامتر بسیار مهم در انجام واکنش‌های شیمیایی محسوب می‌شوند لذا استخراج روابط تغییرات این تابع نسبت به دما و فشار ضروری به نظر می‌رسد. به این ترتیب با اعمال شرایط بهینه دمایی و فشاری در یک واکنش شیمیایی مشخص، تابع پتانسیل شیمیایی آن بهینه شده و در نهایت راندمان واکنش مربوطه حداکثر می‌شود. تغییر تابع پتانسیل شیمیایی نسبت به دما به شرح زیر حاصل می‌گردد:

$$d[ng] = [nv]dP - [ns]dT \xrightarrow{\text{تقسیم طرفین رابطه بر } dn_i} \frac{d[ng]}{dn_i} = \frac{[nv]dP}{dn_i} - \frac{[ns]dT}{dn_i}$$

$$\mu_i = \left[\frac{\partial[ng]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{g}_i \Rightarrow \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial T} \right]_{P,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{[nv]dP}{dn_i} \right]_{P,n_{j \neq i}} - \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{[ns]dT}{dn_i} \right]_{P,n_{j \neq i}}, \quad P = \text{cte}, \quad dP = 0$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,n_{j \neq i}} = - \left[\frac{\partial [ns]}{\partial n_i} \right]_{P,n_{j \neq i}} = -\bar{s}_i$$

تغییر تابع پتانسیل شیمیایی نسبت به فشار به روشی مشابه استخراج می‌شود:

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial P} \right]_{T,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{[nv]dP}{dn_i} \right]_{T,n_{j \neq i}} - \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{[ns]dT}{dn_i} \right]_{T,n_{j \neq i}}, \quad T = \text{cte}, \quad dT = 0$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T,n_{j \neq i}} = + \left[\frac{\partial [nv]}{\partial n_i} \right]_{T,n_{j \neq i}} = +\bar{v}_i$$

محاسبه خواص جزئی ویژه در محلول‌های دو جزئی

در محلول‌های دو جزئی خواص جزئی ویژه هریک از اجزای محلول (\bar{m}_i) برحسب خاصیت کلی آن (m) و جزء مولی یکی از دو جزء قابل تعریف است. به این ترتیب با مشخص بودن رابطه خاصیت کلی محلول برحسب جزء مولی هریک از اجزای آن [$m = f(x_i)$], خواص جزئی ویژه هریک از دو جزء محلول به آسانی قابل محاسبه می‌باشد:

$$\bar{m}_1 = \left[\frac{\partial[nm]}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \left[\frac{\partial n}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \times m + n \times \left[\frac{\partial m}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2}, \quad n = n_1 + n_2$$

$$\bar{m}_1 = m + n \times \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} \times \left[\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \quad (I)$$



از طرف دیگر رابطه جزء مولی هر جزء (x_i) برحسب تعداد مول‌های آن جزء در محلول (n_i) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \Leftrightarrow x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{برای محلول‌های دوجزئی}) \quad , \quad n = n_1 + n_2$$

$$\left[\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{1 \times n - 1 \times n_1}{n^2} = \frac{n - n_1}{n^2} = \frac{n_2}{n^2} \Leftrightarrow \left[\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{\left[\frac{n_2}{n} \right]}{n} = \frac{x_2}{n} \quad (\text{II})$$

با جایگذاری رابطه (II) در معادله (I) رابطه جدیدی به شرح زیر استخراج می‌گردد:

$$\bar{m}_1 = m + n \times \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} \times \frac{x_2}{n} \Rightarrow \bar{m}_1 = m + x_2 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} \quad (\text{III})$$

از طرفی مشتق m نسبت به x_1 به صورت زیر به مشتق m برحسب x_2 قابل بازنویسی است:

$$\left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} = \left[\frac{\partial m}{\partial x_2} \right]_{T,P,x_1} \times \left[\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right] \quad (\text{IV})$$

از طرف دیگر رابطه بین ترم‌های ∂x_1 و ∂x_2 به شکل زیر قابل محاسبه می‌باشد:

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow dx_1 + dx_2 = 0 \Rightarrow dx_1 = -dx_2 \Rightarrow \left[\frac{dx_2}{dx_1} \right] = \left[\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right] = -1$$

به این ترتیب رابطه (IV) به فرم جدیدی تبدیل می‌شود:

$$\left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} = \left[\frac{\partial m}{\partial x_2} \right]_{T,P,x_1} \times -1 \Rightarrow \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} = - \left[\frac{\partial m}{\partial x_2} \right]_{T,P,x_1} \quad (\text{V})$$

در نهایت با جایگذاری رابطه (V) در معادله (III)، رابطه نهایی \bar{m}_1 حاصل خواهد شد.

$$\bar{m}_1 = m - x_2 \left[\frac{\partial m}{\partial x_2} \right]_{T,P,x_1}$$

در ادامه به روشی مشابه رابطه نهایی \bar{m}_2 استخراج می‌گردد:

$$\bar{m}_2 = m - x_1 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2}$$

مثال ۲: پتانسیل شیمیایی بنزن در دمای 25°C و فشار 1atm در کدام محلول زیر کمترین مقدار را دارد؟

- (۱) بنزن خالص
 (۲) محلول 10% مولی بنزن و 90% مولی تولوئن
 (۳) محلول 50% مولی بنزن و 50% مولی تولوئن
 (۴) محلول 90% مولی بنزن و 10% مولی تولوئن

پاسخ: گزینه «۲» پتانسیل شیمیایی (μ_1) همان انرژی آزاد گیبس مولی جزئی است که رابطه آن برای جزء سبکتر یا بنزن (جزء ۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu_1 = \left[\frac{\partial (ng)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \bar{g}_1 \quad , \quad \bar{g}_1 = g - x_2 \left[\frac{\partial g}{\partial x_2} \right]_{T,P,x_1}$$

با توجه به رابطه \bar{g}_1 در دما و فشار ثابت با افزایش x_2 مقدار \bar{g}_1 یا همان μ_1 کاهش می‌یابد. پس در گزینه (۲) که $x_2 = 0/9$ می‌باشد μ_1 کمترین مقدار را دارد.

مثال ۳: شما می‌خواهید حجم مولی جزئی آب را در یک مخلوط $50\% - 50\%$ آب - اتانول با اندازه‌گیری تغییر حجم بعد از اختلاط دو ماده تعیین نمایید. این آزمایش را چگونه انجام می‌دهید؟

- (۱) اندازه‌گیری می‌تواند با آب خالص انجام شود.
 (۲) مقادیر مساوی از آب و اتانول را در ظرف می‌ریزید و حجم را اندازه می‌گیرید.
 (۳) یک مقدار کم از مخلوط $50\% - 50\%$ آب - اتانول را به مقدار زیادی آب اضافه می‌کنید و تغییر حجم (Δv) را اندازه می‌گیرید.
 (۴) یک مقدار کم آب را به یک مقدار زیاد مخلوط $50\% - 50\%$ آب - اتانول اضافه می‌کنید و تغییر حجم (Δv) را اندازه می‌گیرید.



✓ پاسخ: گزینه «۴» در مخلوط دوجزئی آب - اتانول، آب جزء سنگین‌تر [جز ۲] محسوب می‌شود لذا رابطه حجم مولی جزئی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$\bar{v}_p = v - x_1 \left[\frac{\partial v}{\partial x_1} \right]_{T,P,x_2} , \quad x_1 + x_2 = 1 , \quad dx_1 + dx_2 = 0$$

با توجه به ترم دوم رابطه \bar{v}_p ، جهت تعیین حجم مولی جزئی آب دو شرط لازم است. شرط اول: جزء مولی جزء ۱ (x_1) در طی آزمایش تغییر کند ($dx_1 \neq 0$) که در این حالت جزء مولی جزء ۲ (x_2) نیز لزوماً تغییر خواهد کرد ($dx_2 = -dx_1$). شرط دوم: مقدار x_2 در طی آزمایش ثابت بماند که در این حالت x_1 نیز لزوماً باید ثابت بماند ($x_1 = 1 - x_2$). به این ترتیب در صورتی که تغییرات x_1 و x_2 در طی آزمایش اندک یا ناچیز باشد شرط اول به طور کامل و شرط دوم به طور قابل قبولی رعایت می‌گردد. بنابراین در صورتی که مقدار کمی از جزء ۱ یا ۲ به مقدار زیادی از یک مخلوط دوجزئی معین اضافه گردد حجم مولی جزئی هر یک از دو جزء مخلوط قابل اندازه‌گیری می‌باشد. در گزینه‌های ۱ و ۲ مقادیر x_1 و x_2 در طی آزمایش ثابت می‌مانند لذا به دلیل عدم رعایت شرط اول این گزینه‌ها نادرست‌اند. در گزینه ۳ مقادیر x_1 و x_2 در طی آزمایش تغییرات زیادی دارند لذا به علت عدم رعایت شرط دوم این گزینه نیز نادرست است. در گزینه ۴ هر دو شرط اول و دوم رعایت شده لذا این گزینه صحیح است.

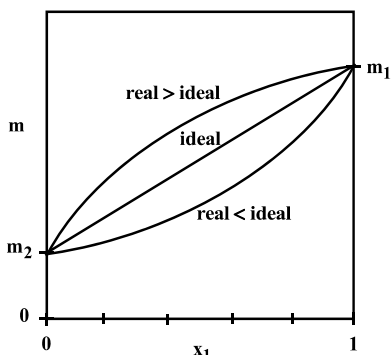
برای محاسبه خواص جزئی مولی یک محلول دوجزئی، دو روش مختلف وجود دارد:

I- روش تحلیلی: از این روش هنگامی استفاده می‌شود که خاصیت کلی مولی (m) محلول به صورت تابعی از تعداد مول جزء i (n_i) موجود باشد که در این حالت از رابطه کلی \bar{m}_i به صورت زیر استفاده می‌شود.

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

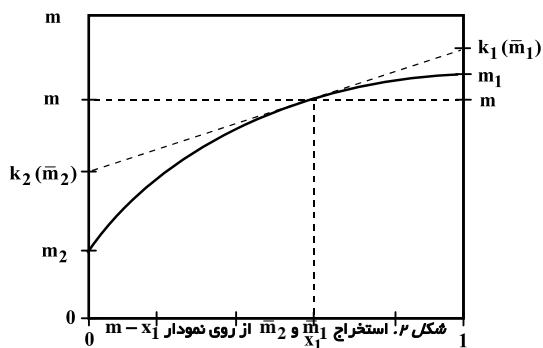
II- روش گرافیکی: این روش زمانی مورد استفاده قرار می‌گیرد که نمودار گرافیکی خاصیت کلی مولی محلول (m) برحسب جزء مولی هر یک از اجزای آن (x_1) موجود باشد.

نمودار $m - x_1$ در یک محلول دوجزئی



شکل ۱. نمودار $m - x_1$ در محلول‌های دوجزئی

در صورتی که رابطه خاصیت کلی مولی محلول (m) برحسب جزء مولی جزء ۱ (x_1) رسم شود، نموداری با شکل کلی مقابل حاصل خواهد شد: با توجه به شکل ۱ در حالتی که محلول دوجزئی ایده‌آل باشد، نمودار $m - x_1$ خطی شده و در صورتی که محلول دوجزئی غیرایده‌آل باشد نمودار موردنظر به شکل منحنی درآمده و به یکی از دو حالت $m^{real} > m^{ideal}$ یا $m^{real} < m^{ideal}$ در خواهد آمد.



شکل ۲. استخراج \bar{m}_1 و \bar{m}_2 از روی نمودار $m - x_1$

به منظور تعیین خواص جزئی مولی با استفاده از روش گرافیکی لازم است در هر جزء مولی معین، یک خط مماس بر منحنی $m - x_1$ رسم شده و طرفین آن به نحوی امتداد داده شوند که محورهای عمودی $x_1 = 0$ و $x_1 = 1$ را قطع کنند. به این ترتیب محل تقاطع امتداد خط مماس با محور عمودی $x_1 = 0$ بیانگر \bar{m}_2 بوده و همچنین محل تلاقی امتداد خط مماس با محور عمودی $x_1 = 1$ معرف \bar{m}_1 می‌باشد. این توضیحات در شکل ۲ به صورت گرافیکی نشان داده شده است.

اثبات روش گرافیکی استخراج خواص جزئی مولی \bar{m}_1 و \bar{m}_2 در محلول‌های دوجزئی در ادامه تشریح می‌شود. طبق نمودار فوق محل تلاقی خط مماس بر منحنی $m - x_1$ با محور عمودی سمت راست (خط عمودی $x_1 = 1$) نقطه k_1 است:

$$k_1 = m + [k_1 - m] , \quad \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{k_1 - m}{1 - x_1} \Rightarrow [k_1 - m] = [1 - x_1] \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]$$

$$k_1 = m + [1 - x_1] \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] = m + x_2 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] \quad (I) , \quad \bar{m}_1 = m - x_2 \left[\frac{\partial m}{\partial x_2} \right] = m + x_2 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] \quad (II)$$

حال با مقایسه روابط (I) و (II) با یکدیگر نتیجه می‌شود که $k_1 = \bar{m}_1$



از طرف دیگر محل برخورد خط مماس بر منحنی $m - x_1$ با محور عمودی سمت چپ (خط عمودی $x_1 = 0$) نقطه k_γ می‌باشد:

$$k_\gamma = m - [m - k_\gamma] \quad , \quad \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{m - k_\gamma}{x_1 - 0} \Rightarrow [m - k_\gamma] = x_1 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right]$$

$$k_\gamma = m - x_1 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] \quad \text{(III)} \quad , \quad \bar{m}_\gamma = m - x_1 \left[\frac{\partial m}{\partial x_1} \right] \quad \text{(IV)}$$

با همسنجی روابط (III) و (IV) با یکدیگر، رابطه $k_\gamma = \bar{m}_\gamma$ نتیجه می‌گردد.

کلمه مثال ۴: برای یک مخلوط دوگانه تک‌فازی در دمای T و فشار P داریم: $m = 2x_1^2 + 3x_2 + 2$. تابع \bar{m}_1 برابر است با:

$$-2x_1^2 + 4x_1 + 2 \quad (۴) \quad \quad \quad 2x_1^2 - 3x_1 + 3 \quad (۳) \quad \quad \quad -2x_1^2 + 3x_1 + 1 \quad (۲) \quad \quad \quad 2x_1^2 + 3x_1 + 2 \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۴» به دو روش می‌توان \bar{m}_1 را محاسبه کرد.

روش اول: با استفاده از تعریف خاصیت جزئی مولی:

$$nm = n \times 2 \left(\frac{n_1}{n} \right)^2 + n \times 3 \left(\frac{n_2}{n} \right) + 2n = 2 \frac{n_1^2}{n} + 3n_2 + 2n \quad , \quad n = n_1 + n_2$$

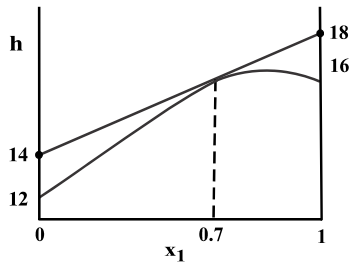
$$\bar{m}_1 = \left[\frac{\partial (nm)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \Rightarrow \bar{m}_1 = 2 \times \left(\frac{2n_1 \times n - 1 \times n_1^2}{n^2} \right) + 2 = -2x_1^2 + 4x_1 + 2$$

روش دوم: با استفاده از رابطه \bar{m}_1 در مخلوط‌های دو جزئی:

$$\bar{m}_1 = m - x_2 \left[\frac{\partial m}{\partial x_2} \right]_{T,P,x_1} \quad , \quad m = 2(1 - x_2)^2 + 3x_2 + 2 = 2x_2^2 - x_2 + 4$$

$$\bar{m}_1 = (2x_2^2 - x_2 + 4) - x_2 \times (4x_2 - 1) = -2x_2^2 + 4 = -2(1 - x_1)^2 + 4 = -2x_1^2 + 4x_1 + 2$$

کلمه مثال ۵: اگر برای یک مخلوط دو جزئی منحنی $h - x$ زیر را داشته باشیم، آنتالپی مخلوط در $x_1 = 0.7$ چقدر است؟



$$13/2 \quad (۱)$$

$$14/8 \quad (۲)$$

$$16/8 \quad (۳)$$

$$15/2 \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۳» باتوجه به مطالب ارائه شده، $\bar{h}_2 = 14$ ، $\bar{h}_1 = 18$ ، $h_2 = 12$ و $h_1 = 16$ می‌باشد:

$$h \Big|_{x_1 = 0.7} = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2 = 0.7 \times 18 + 0.3 \times 14 = 16/8$$

رابطه گیسی – دوم [Gibbs-Duhem Equation]

در یک محلول چندجزئی اگر تابع m یک خاصیت شدتی [Intensive] بوده و نیز تابعی از دما، فشار و تعداد مول هریک از اجزای سیستم باشد، طبق قاعده اولر معادله زیر استخراج می‌شود:

$$nm = \sum_{i=1}^k n_i \bar{m}_i \Rightarrow d[nm] = \sum_{i=1}^k n_i d\bar{m}_i + \sum_{i=1}^k \bar{m}_i dn_i \quad \text{(I)}$$

$$nm = f[T, P, n_1, n_2, \dots, n_k]$$

حال دیفرانسیل تابع m با توجه به تابعیت آن نسبت به دما، فشار و تعداد مول هریک از اجزای سیستم به شرح ذیل محاسبه گردد.

$$d[nm] = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \left[\frac{\partial [nm]}{\partial P} \right]_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad \text{(II)}$$

از طرفی رابطه خاصیت جزئی مولی تابع m برای سیستم چندجزئی فوق به صورت مقابل نوشته می‌شود:

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \text{(III)}$$

در ادامه روابط (I)، (II) و (III) با هم ادغام شده و رابطه جدیدی به شکل زیر استخراج می‌گردد.

$$\left[\frac{\partial [nm]}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \left[\frac{\partial [nm]}{\partial P} \right]_{T, n_i} dP - \sum_{i=1}^k n_i d\bar{m}_i = 0 \quad (IV)$$

در نهایت طرفین رابطه (IV) بر تعداد کل مول‌های سیستم [n] تقسیم شده و رابطه کلی گیبس - دوهم به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\left[\frac{\partial m}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \left[\frac{\partial m}{\partial P} \right]_{T, n_i} dP - \sum_{i=1}^k x_i d\bar{m}_i = 0$$

رابطه گیبس - دوهم در شرایط دما و فشار ثابت که در اغلب مسائل ترمودینامیکی برقرار است، به شکل زیر ساده‌سازی می‌گردد.

$$\sum_{i=1}^k x_i d\bar{m}_i = 0$$

طبق روابط فوق مشخص می‌شود که در محلول‌های چندجزئی توابع جزئی مولی اجزای محلول $[\bar{m}_i]$ مستقل از یکدیگر نمی‌باشند. به این ترتیب با استفاده از روابط استخراج شده می‌توان رابطه \bar{m}_i یک جزء خاص در محلول چندجزئی را به کمک روابط \bar{m}_i سایر اجزای محلول، استخراج کرد.

مثال ۶: اگر در یک مخلوط دوتایی داشته باشیم: $\bar{h}_1 = 40 + 20x_1 + 15x_1^2$ ، مطلوب است عبارتی برای \bar{h}_2 . می‌دانیم که \bar{h}_1 و \bar{h}_2 آنتالپی جزئی مولی سازنده‌های ۱ و ۲ در مخلوط می‌باشند.

$$20x_1 + 15x_1^2 + C \quad (2)$$

$$20(x_1 - \ln x_2) + C \quad (1)$$

$$20(x_1 + \ln x_2) + 15x_1^2 + C \quad (4)$$

$$20(x_2^2 - \ln x_2) + 15x_2^2 + C \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۴» از رابطه گیبس - دوهم در شرایط دما و فشار ثابت به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\sum x_i d\bar{m}_i = 0 \Rightarrow x_1 d\bar{h}_1 + x_2 d\bar{h}_2 = 0 \quad (I)$$

$$\bar{h}_1 = 40 + 20x_1 + 15(1-x_1)^2 \Rightarrow d\bar{h}_1 = [20 + 30(-1)(1-x_1)]dx_1 \quad (II)$$

حال روابط I و II با هم ادغام می‌شوند:

$$x_1 [20 + 30(-1)(1-x_1)]dx_1 + x_2 d\bar{h}_2 = 0$$

$$d\bar{h}_2 = \frac{-x_1(-10 + 30x_1)dx_1}{x_2} \Rightarrow d\bar{h}_2 = \frac{10x_1 - 30x_1^2}{x_2} dx_1 = \frac{10x_1 - 10x_1^2 - 20x_1^2}{x_2} dx_1 = \frac{10x_1(1-x_1) - 20x_1^2}{x_2} dx_1$$

$$d\bar{h}_2 = [10x_1 - \frac{20(1-x_2)^2}{x_2}]dx_1 \Rightarrow \bar{h}_2 = 5x_1^2 + \int [\frac{20 - 40x_2 + 20x_2^2}{x_2}]dx_2$$

$$\bar{h}_2 = 5x_1^2 + 20 \ln x_2 - 40x_2 + 10x_2^2 + C = 5x_1^2 + 20 \ln x_2 - 40(1-x_1) + 10(1-x_1)^2 + C$$

$$\bar{h}_2 = 15x_1^2 + 20 \ln x_2 + 20x_1 + C = 20(x_1 + \ln x_2) + 15x_1^2 + C$$

مثال ۷: محلولی تک‌فاز حاوی ۸۰٪ مولی جزء (۱) و ۲۰٪ مولی جزء (۲) می‌باشد. اگر در این محلول در دما و فشار ثابت حجم مولی جزئی جزء یک (\bar{v}_1) به میزان 100 cm^3 افزایش یابد، در این صورت کدام گزینه صحیح است؟

(۱) حجم مولی جزئی جزء ۲ به میزان 100 cm^3 کاهش می‌یابد. (۲) حجم مولی جزئی جزء ۲ به میزان 400 cm^3 کاهش می‌یابد.

(۳) حجم مولی جزئی جزء ۲ به میزان 400 cm^3 افزایش می‌یابد. (۴) حجم مولی جزئی جزء ۲ به میزان 100 cm^3 افزایش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به این‌که مقدار $\Delta \bar{v}_1$ معلوم است جهت بدست آوردن $\Delta \bar{v}_2$ از رابطه‌ی گیبس - دوهم استفاده می‌گردد:

$$\sum x_i d\bar{m}_i = 0 \Rightarrow x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 = 0, \quad d\bar{v}_1 = +0.001 \text{ cm}^3 \Rightarrow 0.8 \times 0.001 + 0.2 \times d\bar{v}_2 = 0 \Rightarrow d\bar{v}_2 = -0.004 \text{ cm}^3$$

پس حجم مولی جزئی جزء ۲ به میزان 400 cm^3 سانتی‌متر مکعب کاهش می‌یابد.

مخلوط‌های گازی کامل یا ایده‌آل

بسیاری از مسائل ترمودینامیک با مخلوط‌هایی از مواد خالص مختلف سروکار دارند. گاهی این مخلوط‌ها به خصوص در فازهای مایع و جامد، محلول نامیده می‌شوند. در این قسمت مخلوط‌های گازی کامل یا ایده‌آل تشریح می‌شوند. در صورتی که چند گاز کامل و خالص با هم ترکیب شوند، ترکیب حاصل یک مخلوط گازی کامل یا ایده‌آل نامیده می‌شود.



در یک مخلوط گازی کامل شامل k جزء، جرم کل و تعداد مول کل مخلوط طبق روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$m_{\text{total}} = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_k \Rightarrow m_{\text{total}} = \sum_{i=1}^k m_i$$

$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k \Rightarrow n_{\text{total}} = \sum_{i=1}^k n_i$$

در مخلوط‌های گازی کامل یا ایده‌آل ترکیب درصد اجزای مختلف به دو صورت جرمی $[w_i]$ و مولی $[y_i]$ به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

ترکیب درصد‌های جرمی و مولی یک جزء معین به وسیله جرم مولکولی آن جزء $[M_{wi}]$ به هم مرتبط می‌شوند. به این ترتیب این دو نوع ترکیب درصد قابل تبدیل به یکدیگر می‌باشند. در ادامه روابط تبدیل کننده ترکیب درصد‌های جرمی و مولی به یکدیگر استخراج می‌گردند.

$$n_i = \frac{m_i}{M_{wi}} \quad (I) \quad , \quad w_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad (II) \xrightarrow{\text{ادغام روابط I, II}} w_i = \frac{n_i \times M_{wi}}{\sum_{i=1}^k n_i \times M_{wi}} \quad (III)$$

حال در رابطه (III) صورت و مخرج کسر بر تعداد مول‌های کل مخلوط $[n_{\text{total}}]$ تقسیم می‌شوند:

$$w_i = \frac{\frac{n_i M_{wi}}{n_{\text{total}}}}{\sum_{i=1}^k \frac{n_i M_{wi}}{n_{\text{total}}}} \quad (IV) \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad (V)$$

حال روابط (IV) و (V) باهم ترکیب شده و رابطه نهایی تبدیل کننده ترکیب درصد مولی به ترکیب درصد جرمی یک جزء مشخص در مخلوط گازی ایده‌آل استخراج می‌گردد.

$$w_i = \frac{y_i M_{wi}}{\sum_{i=1}^k y_i M_{wi}}$$

در ادامه به طریقی مشابه رابطه تبدیل کننده ترکیب درصد جرمی به ترکیب درصد مولی یک جزء معین در مخلوط گازی کامل نیز استخراج می‌شود.

$$n_i = \frac{m_i}{M_{wi}} \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \xrightarrow{\text{ادغام روابط}} y_i = \frac{\frac{m_i}{M_{wi}}}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M_{wi}}}$$

$$y_i = \frac{\frac{m_i}{M_{wi}}}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M_{wi}}} \quad , \quad w_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} \quad \text{حال صورت و مخرج رابطه بالا بر جرم کل مخلوط } [m_{\text{total}}] \text{ تقسیم می‌گردند:}$$

در ادامه روابط فوق باهم ادغام شده و رابطه نهایی تبدیل کننده ترکیب درصد جرمی به ترکیب درصد مولی یک جزء مشخص در مخلوط گازی ایده‌آل به شرح ذیل حاصل می‌شود:

$$y_i = \frac{\frac{w_i}{M_{wi}}}{\sum_{i=1}^k \frac{w_i}{M_{wi}}}$$

در یک مخلوط گازی ایده‌آل جرم مولکولی مخلوط به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$M_{w\text{total}} = M_{w\text{mix}} = \frac{m_{\text{total}}}{n_{\text{total}}} \quad , \quad m_{\text{total}} = \sum_{i=1}^k m_i = \sum_{i=1}^k n_i M_{wi} \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$



با ادغام روابط فوق رابطه جرم مولکولی مخلوط به شرح ذیل استخراج می‌گردد:

$$M_{wtotal} = M_{wmix} = \sum_{i=1}^k y_i M_{wi}$$

در مخلوط‌های گازی ایده‌آل فرض می‌شود که هیچ برهمکنشی بین اجزای مخلوط وجود نداشته و لذا هر جزء از مخلوط گاز کامل در نظر گرفته می‌شود. در حالی که در مخلوط‌های گازی حقیقی به خصوص در فشارهای بالا به دلیل وجود برهمکنش‌های بین مولکولی اجزای مختلف، فرض ایده‌آل بودن اجزای مخلوط دقت کافی را ندارد. در این بخش قانون دالتون و قانون آمگات برای تحلیل رفتار مخلوط‌های گازی تشریح می‌شوند.

قانون دالتون [Dalton's Law]

قانون دالتون که به نام قانون فشارهای جزئی نیز شناخته می‌شود رابطه بین فشار کل یک مخلوط غیرواکنشی از گازهای ایده‌آل و فشارهای جزئی اجزای آن را شرح می‌دهد. این قانون بیان می‌کند که فشار کلی $[P_{total}$ یا $P_{mix}]$ اعمال شده توسط مخلوطی غیرواکنشی از گازهای ایده‌آل در حجم $[V]$ و دمای $[T]$ برابر حاصل جمع فشارهای جزئی هریک از اجزای مخلوط در همان حجم $[V]$ و دمای $[T]$ می‌باشد. در صورتی که مخلوط گازی شامل k جزء مختلف باشد قانون دالتون یا قانون فشارهای جزئی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P_{mix}[V, T, n_{mix}] = \sum_{i=1}^k P_i[V, T, n_i] \quad , \quad n_{mix} = \sum_{i=1}^k n_i$$

رابطه فوق را می‌توان برحسب جزء مولی اجزای مختلف مخلوط به شکل مقابل بازنویسی کرد: $P_{mix}[V, T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_k] = \sum_{i=1}^k P_i[V, T, y_i]$

در ادامه رابطه بین P_{mix} و P_i با استفاده از رابطه گاز ایده‌آل استخراج می‌شود:

$$P_i[V, T, n_i] = \frac{n_i RT}{V} \quad , \quad P_{mix}[V, T, n_{mix}] = \frac{n_{mix} RT}{V}$$

$$\frac{P_i}{P_{mix}} = \frac{\frac{n_i RT}{V}}{\frac{n_{mix} RT}{V}} \Rightarrow \frac{P_i}{P_{mix}} = \frac{n_i}{n_{mix}} \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{mix}}$$

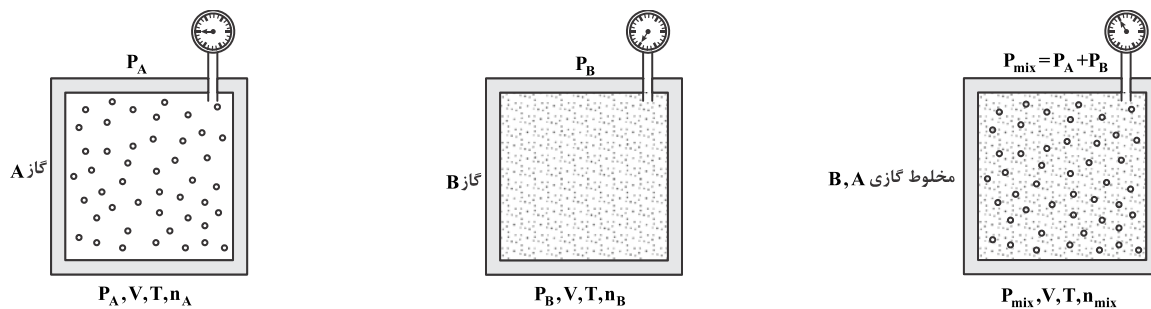
حال طرفین روابط فوق بر هم تقسیم می‌شوند:

به این ترتیب فشار یک جزء در مخلوط، معادل جزء مولی برابر $[y_i \text{ times}]$ فشار کل مخلوط می‌باشد.

$$P_i = y_i P_{mix}$$

توجه شود که در این محث زیرنویس i متعلق به هر جزء در مخلوط گازی ایده‌آل بوده و زیرنویس mix متعلق به کل مخلوط گازی ایده‌آل می‌باشد. ساده‌ترین حالت قانون دالتون مربوط به یک مخلوط دوجزئی غیرواکنشی از گازهای ایده‌آل A و B بوده که در شکل زیر نشان داده شده است. طبق قانون دالتون در این مخلوط روابط زیر برقرار است:

$$P_{mix}[V, T, n_{mix}] = P_A[V, T, n_A] + P_B[V, T, n_B] \quad , \quad n_{mix} = n_A + n_B$$



شکل ۳. بیان قانون دالتون برای یک مخلوط گازی ایده‌آل غیرواکنشی و دوجزئی

با توجه به سه قسمت شکل فوق هنگامی که گازهای A و B با یکدیگر مخلوط می‌شوند فشارهای جزئی P_B و P_A و نیز مول‌های n_B و n_A با هم جمع می‌گردند. قانون دالتون تنها در مورد مخلوط غیرواکنشی گازهای ایده‌آل صدق می‌کند. این قانون برای مخلوط غیرواکنشی گازهای حقیقی در فشارهای پایین نیز تا حدودی مناسب بوده اما در فشارهای بالا انحراف قابل توجهی دارد. قانون دالتون در تعیین انرژی داخلی، آنتالپی و آنتروپی مخلوط گازهای کامل یا ایده‌آل نیز سودمند است. زیرا در این قانون فرض می‌شود که هر جزء تشکیل‌دهنده مخلوط گازی، به تنهایی کل حجم گاز را تشکیل داده و دمای آن نیز برابر دمای مخلوط گازی می‌باشد.

$$U_{mix} = n_{mix} u_{mix} = \sum_{i=1}^k n_i u_i \quad , \quad H_{mix} = n_{mix} h_{mix} = \sum_{i=1}^k n_i h_i \quad , \quad S_{mix} = n_{mix} s_{mix} = \sum_{i=1}^k n_i s_i$$



در روابط فوق u_i ، h_i ، s_i به ترتیب انرژی درونی، آنتالپی و آنتروپی مولی یک جزء در مخلوط گازی ایده‌آل در حجم $[V]$ و دمای $[T]$ می‌باشد. حال در صورتی که طرفین روابط فوق بر تعداد کل مول‌های مخلوط $[n_{mix}]$ تقسیم شوند روابط جدیدی برحسب جزء مولی هر جزء در مخلوط به شرح ذیل حاصل می‌گردند.

$$u_{mix} = \sum_{i=1}^k y_i u_i \quad , \quad h_{mix} = \sum_{i=1}^k y_i h_i \quad , \quad s_{mix} = \sum_{i=1}^k y_i s_i$$

قانون آماتگات [Amagat's Law]

قانون آماتگات که به عنوان قانون حجم‌های جزئی نیز شناخته می‌شود، رابطه بین حجم کل یک مخلوط گازی غیرواکنشی ایده‌آل و حجم‌های جزئی اجزای آن را بیان می‌کند. این قانون بسیار مشابه قانون دالتون درباره فشارهای جزئی است. قانون آماتگات بیان می‌کند که حجم کل یک مخلوط گازی غیرواکنشی ایده‌آل $[V_{mix}]$ یا $[V_{total}]$ در فشار $[P]$ و دمای $[T]$ برابر مجموع حجم‌های جزئی اجزای مخلوط در همان فشار $[P]$ و دمای $[T]$ می‌باشد. در حالتی که مخلوط گازی موردنظر دارای k جزء مختلف باشد، قانون آماتگات یا قانون حجم‌های جزئی به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$V_{mix}[P, T, n_{mix}] = \sum_{i=1}^k V_i[P, T, n_i] \quad , \quad n_{mix} = \sum_{i=1}^k n_i$$

رابطه بالا برحسب جزء مولی اجزای مخلوط گازی به شکل زیر قابل بازنویسی می‌باشد.

$$V_{mix}[P, T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_k] = \sum_{i=1}^k V_i[P, T, y_i] \quad (I)$$

در رابطه فوق حجم در حالت مقداری بوده، لذا این رابطه برحسب حجم مولی نیز قابل بازنویسی می‌باشد.

$$v_i[P, T] = \frac{V_i[P, T, n_i]}{n_i} \quad , \quad v_{mix}[P, T] = \frac{V_{mix}[P, T, n_{mix}]}{n_{mix}}$$

$$n_{mix} v_{mix}[P, T] = \sum_{i=1}^k n_i v_i[P, T] \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{mix}} \quad \text{حال روابط فوق در معادله [I] جایگذاری می‌شوند:}$$

در ادامه طرفین رابطه فوق بر $[n_{mix}]$ تقسیم شده و رابطه جدیدی برحسب جزء مولی اجزای مخلوط $[y_i]$ به شرح ذیل حاصل می‌گردد:

$$v_{mix}[P, T] = \sum_{i=1}^k y_i v_i[P, T]$$

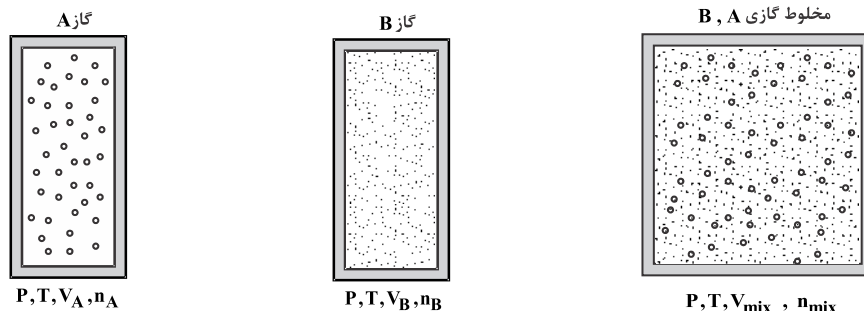
$$V_i = \frac{n_i RT}{P} \quad , \quad V_{mix} = \frac{n_{mix} RT}{P} \quad \text{حال رابطه بین } V_i \text{ و } V_{mix} \text{ از معادله حالت گاز کامل به صورت مقابل استخراج می‌شود:}$$

$$\frac{V_i}{V_{mix}} = \frac{\frac{n_i RT}{P}}{\frac{n_{mix} RT}{P}} \Rightarrow \frac{V_i}{V_{mix}} = \frac{n_i}{n_{mix}} \quad , \quad y_i = \frac{n_i}{n_{mix}} \Rightarrow \boxed{V_i = y_i V_{mix}} \quad \text{در ادامه طرفین روابط فوق برهم تقسیم می‌شوند:}$$

به این ترتیب حجم یک جزء در مخلوط گازی، معادل جزء مولی برابر $[y_i \text{ times}]$ حجم کل مخلوط است.

ساده‌ترین شکل قانون آماتگات مربوط به یک مخلوط دوجزئی غیرواکنشی از گازهای ایده‌آل بوده که به طور شماتیکی در زیر ارائه شده است. براساس قانون آماتگات روابط ذیل در این مخلوط برقرار می‌باشند.

$$V_{mix}[P, T, n_{mix}] = V_A[P, T, n_A] + V_B[P, T, n_B] \quad , \quad n_{mix} = n_A + n_B$$



شکل ۴. بیان قانون آماتگات برای یک مخلوط گازی ایده‌آل غیرواکنشی و دوجزئی



با توجه به سه قسمت شکل فوق وقتی که گازهای A و B با هم مخلوط می‌گردند حجم‌های V_A و V_B و نیز مول‌های n_A و n_B با یکدیگر جمع می‌شوند. قانون آمگات همانند قانون دالتون تنها برای مخلوط غیرواکنشی گازهای ایده‌آل صادق است. این قانون در مخلوط غیرواکنشی گازهای حقیقی در حجم‌های مولی بالا نسبتاً مناسب بوده اما در حجم‌های مولی پایین انحراف زیادی دارد. توجه شود که در گازهای حقیقی و در حالت دما - ثابت $[T = cte]$ ، هر چقدر فشار گاز $[P]$ کمتر یا حجم مولی آن $[v]$ بیشتر شود رفتار گاز به رفتار گاز ایده‌آل یا آرمانی نزدیک‌تر می‌شود.

انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد گیبس یک خاصیت ترمودینامیکی است که میزان انجام پذیری خود به خودی یک واکنش یا فرایند را نشان می‌دهد. از لحاظ ترمودینامیکی زمانی یک واکنش یا فرایند امکان‌پذیر است که تغییر انرژی آزاد گیبس آن منفی باشد. انرژی آزاد گیبس با نشان $[G]$ نمایش داده شده و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\boxed{G = H - TS} \quad , \quad \boxed{g = h - Ts} \quad , \quad H = U + PV \quad , \quad h = u + Pv \quad , \quad G = U + PV - TS \quad , \quad g = u + Pv - Ts$$

در روابط فوق G, H, U, S, V به ترتیب معرف انرژی آزاد گیبس کل، آنتالپی کل، انرژی درونی کل، آنتروپی کل و حجم کل بوده و g, h, u, s, v معرف خواص ترمودینامیکی مولی متناظر آنها می‌باشند. انرژی آزاد گیبس یک سیستم ترمودینامیکی، دربرگیرنده دو عامل آنتالپی (انرژی سیستم) و آنتروپی (بی‌نظمی سیستم) است.

از نظر سطح انرژی سیستم ترمودینامیکی، یک واکنش یا فرایند زمانی انجام‌پذیر تلقی می‌گردد که تغییر انرژی سیستم در حین انجام آن منفی باشد، به عبارت دیگر انرژی سیستم حین انجام واکنش یا فرایند، کاهش یابد. توجه شود که ممکن است در حین انجام یک واکنش یا فرایند از یک طرف سطح انرژی سیستم ترمودینامیکی افزایش یابد و از طرف دیگر میزان بی‌نظمی آن نیز افزایش یابد به نحوی که واکنش یا فرایند موردنظر خود به خودی تلقی گردد. لذا از دیدگاه ترمودینامیک، معیار انجام‌پذیری خود به خودی یک واکنش یا فرایند لزوماً کاهش سطح انرژی سیستم ترمودینامیکی نبوده بلکه کاهش سطح انرژی آزاد گیبس سیستم مربوطه می‌باشد. با توجه به اینکه در رابطه انرژی آزاد گیبس دمای مطلق در آنتروپی ضرب شده است، لذا تأثیر عامل بی-نظمی یا آنتروپی بر روی مقدار انرژی آزاد گیبس در دماهای بالا بیشتر می‌باشد.

در ادامه رابطه دیفرانسیلی انرژی آزاد گیبس استخراج می‌گردد: $dh = Tds + vdp$ (II) ، $dg = dh - sdt - Tds$ (I) $\Rightarrow dg = dh - sdt - Tds$ حال روابط I و II با هم ادغام می‌شوند:

$$\boxed{dg = vdp - sdt}$$

در صورتی که دما ثابت در نظر گرفته شود با استفاده از رابطه دیفرانسیلی فوق تغییرات انرژی آزاد گیبس در مایعات، گازهای ایده‌آل و گازهای حقیقی به صورت زیر استخراج می‌گردد.

تغییر انرژی آزاد گیبس مایعات در حالت دما - ثابت با توجه به تراکم‌ناپذیری آن‌ها $[v = cte]$ به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$T = cte \quad , \quad dg = vdp \quad , \quad v = cte \quad (\text{حجم مولی ثابت}) \quad \Rightarrow \quad \Delta g = \int_{P_1}^{P_2} v dp = v \int_{P_1}^{P_2} dp \quad \Rightarrow \quad \Delta g = v[P_2 - P_1]$$

$$\boxed{\Delta g = v\Delta P} \quad , \quad \boxed{\Delta G = n v \Delta P}$$

به طور مشابه تغییر انرژی آزاد گیبس گازهای ایده‌آل در حالت دما - ثابت با توجه به معادله حالت این گازها به صورت ذیل محاسبه می‌گردد:

$$T = cte \quad , \quad dg = vdp \quad , \quad v = \frac{RT}{P} \quad (\text{معادله حالت گاز ایده‌آل}) \quad \Rightarrow \quad \Delta g = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dp$$

$$\boxed{\Delta g = RT \ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right]} \quad , \quad \boxed{\Delta G = nRT \ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right]}$$

از طرفی طبق تعریف پارامتری به نام فوگاسیته، تغییر انرژی آزاد گیبس گازهای حقیقی در حالت دما - ثابت به شکل زیر بیان می‌شود:

$$T = cte \quad , \quad dg = RT d \ln f \quad (\text{تعریف پارامتر فوگاسیته}) \quad \Rightarrow \quad dg = \int_{f_1}^{f_2} RT d \ln f$$

$$\boxed{\Delta g = RT \ln \left[\frac{f_2}{f_1} \right]} \quad , \quad \boxed{\Delta G = nRT \ln \left[\frac{f_2}{f_1} \right]}$$



فوگاسیته [Fugacity]

فوگاسیته یا بی‌دوامی یک کمیت ترمودینامیکی است که با علامت $[f]$ نمایش داده می‌شود و نشان‌دهنده میزان تمایل یک ماده به ترک فاز خود (جامد، مایع، گاز) می‌باشد. از فوگاسیته برای محاسبه حالت تعادل بین‌فازی می‌توان استفاده کرد. از دیدگاه دیگر فوگاسیته یک فشار مجازی یا شبه فشار بوده و دارای واحد فشار است. این کمیت به عنوان فشار یک ماده در حالت ایده‌آل خود و دارای پتانسیل شیمیایی و دمایی برابر با حالت حقیقی آن ماده تعریف می‌شود. به عنوان مثال فوگاسیته گاز نیتروژن $[N_2]$ در دمای 0°C و فشار 100atm برابر $97/03\text{atm}$ است. به این ترتیب در دمای ثابت 0°C پتانسیل شیمیایی گاز نیتروژن در حالت ایده‌آل و فشار $97/03\text{atm}$ دقیقاً برابر پتانسیل شیمیایی گاز نیتروژن در حالت حقیقی و فشار 100atm می‌باشد. توجه شود در صورتی که در رابطه تغییر انرژی آزاد گیبس گاز ایده‌آل به جای فشار کمیت فوگاسیته قرار گیرد، رابطه تغییر انرژی آزاد گیبس گاز حقیقی حاصل می‌شود:

$$dg = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \Rightarrow \Delta g = RT \ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right] \quad (\text{تغییر انرژی آزاد گیبس گاز ایده‌آل})$$

$$dg = \frac{RT}{f} df = RT d \ln f \Rightarrow \Delta g = RT \ln \left[\frac{f_2}{f_1} \right] \quad (\text{تغییر انرژی آزاد گیبس گاز حقیقی})$$

طبق تعریف دیگر، فوگاسیته معادل فشار یک گاز ایده‌آل است که دما و انرژی آزاد گیبس مولی (پتانسیل شیمیایی) یکسانی با همان گاز در حالت حقیقی داشته باشد.

ضریب فوگاسیته [Fugacity Coefficient]

ضریب فوگاسیته یک پارامتر بی‌بعد است که فشار یک گاز حقیقی را به فوگاسیته آن مرتبط می‌سازد. این پارامتر با علامت Φ نمایش داده شده و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Phi = \frac{f}{P}$$

برای یک گاز ایده‌آل فوگاسیته و فشار با هم برابر شده و لذا ضریب فوگاسیته برابر یک می‌شود $[\Phi = 1]$. باید توجه شود که در دمای یکسان تفاوت بین انرژی آزاد گیبس مولی یک گاز حقیقی و حالت ایده‌آل آن گاز برابر $[RT \ln \Phi]$ می‌باشد:

$$g^{\text{real}} = RT \ln f \quad , \quad g^{\text{ideal}} = RT \ln P \Rightarrow g^{\text{real}} - g^{\text{ideal}} = RT \ln f - RT \ln P = RT \ln \frac{f}{P} \Rightarrow g^{\text{real}} - g^{\text{ideal}} = RT \ln \Phi$$

نکته ۳: هرگاه در دمای ثابت فشار یک گاز حقیقی به سمت صفر میل کرده و یا حجم مولی آن به سمت بی‌نهایت میل کند، رفتار آن گاز به گاز ایده‌آل نزدیک می‌گردد. در این حالت مقدار فوگاسیته با فشار برابر شده و ضریب فوگاسیته برابر یک می‌شود.

روابط فوگاسیته و ضریب فوگاسیته در گازها

با استفاده از روابط دیفرانسیلی انرژی آزاد گیبس برحسب فشار و فوگاسیته در حالت دما - ثابت، روابط کلی فوگاسیته و ضریب فوگاسیته برحسب ضریب تراکم‌پذیری $[Z]$ در گازهای حقیقی به شرح ذیل استخراج می‌شوند:

$$T = \text{cte} \quad , \quad dg = v dP \quad , \quad v = \frac{zRT}{P} \quad (\text{معادله حالت گاز حقیقی}) \Rightarrow dg = \frac{zRT}{P} dP = zRT d \ln P \quad \text{[I]}$$

$$T = \text{cte} \quad , \quad dg = RT d \ln f \quad \text{[II]} \xrightarrow{\text{ادغام روابط I و II}} zRT d \ln P = RT d \ln f \quad \text{[III]}$$

حال رابطه [III] برای یک گاز ایده‌آل نوشته می‌شود:

$$z = 1 \quad , \quad f = P \quad (\text{گاز ایده‌آل}) \Rightarrow RT d \ln P = RT d \ln P \quad \text{[IV]}$$

در ادامه طرفین رابطه [IV] از طرفین رابطه [III] کسر می‌گردد:

$$z RT d \ln P - RT d \ln P = RT d \ln f - RT d \ln P$$

$$d \ln P [z - 1] = d \ln f - d \ln P = d \ln \left[\frac{f}{P} \right] \quad , \quad d \ln P = \frac{dP}{P} \Rightarrow \frac{dP}{P} [z - 1] = d \ln \left[\frac{f}{P} \right]$$

حال از طرفین رابطه فوق در بازه گاز ایده‌آل $[z = 1 \quad , \quad P = 0]$ تا گاز حقیقی $[z = z \quad , \quad P = P]$ به صورت زیر انتگرال‌گیری می‌شود:

$$\int_0^P \frac{d \ln \left[\frac{f}{P} \right]}{dP} = \int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP \Rightarrow \ln \left[\frac{f}{P} \right] = \int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP$$

$$f = P \times e^{\int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP} = P \times \exp \left[\int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP \right]$$

$$\Phi = \frac{f}{P} = e^{\int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP} = \exp \left[\int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP \right]$$

$$\ln \Phi = \int_0^P \frac{[z - 1]}{P} dP$$

مثال ۸: گازی از معادله حالت $v = \frac{RT}{P} + \frac{a}{T^2}$ تبعیت می‌کند که a یک ضریب ثابت می‌باشد. معادله‌ی ضریب فوگاسیته‌ی (Φ) این گاز کدام یک از روابط زیر می‌باشد؟

$$\Phi = \exp\left(\frac{RT^2}{aP}\right) \quad (۴) \quad \Phi = \exp\left(\frac{aP}{RT^2}\right) \quad (۳) \quad \Phi = \frac{1}{P} \exp\left(\frac{aP}{RT^2}\right) \quad (۲) \quad \Phi = P \exp\left(\frac{a}{RT^2}\right) \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۳» از رابطه ضریب فوگاسیته به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\ln \Phi = \int_0^P \left(\frac{z-1}{P}\right) dP, \quad v = \frac{RT}{P} + \frac{a}{T^2} \Rightarrow \frac{Pv}{RT} = z = 1 + \frac{aP}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{z-1}{P}\right) = \frac{a}{RT^2}$$

$$\ln \Phi = \int_0^P \frac{a}{RT^2} dP = \frac{aP}{RT^2} \Rightarrow \Phi = \exp\left(\frac{aP}{RT^2}\right)$$

مثال ۹: گاز ساده‌ای از معادله ویریال ساده شده $z = 1 + BP$ تبعیت می‌کند که در آن ضریب B مستقل از دما و فشار فرض می‌شود. فوگاسیته‌ی $Fugacity$ این گاز در فشار نسبتاً بالای P از کدام یک از روابط زیر بدست می‌آید؟

$$\ln f = \ln P + B \quad (۴) \quad f = Pe^{(B-1)} \quad (۳) \quad f = Pe^{BP} \quad (۲) \quad f = Pe^B \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» از رابطه ضریب فوگاسیته به شکل زیر استفاده می‌گردد:

$$\ln \Phi = \int_0^P \left[\frac{z-1}{P}\right] dP = \int_0^P \left[\frac{1+BP-1}{P}\right] dP = BP \Rightarrow \Phi = e^{BP}, \quad f = Pe^{BP}$$

روابط فوگاسیته و ضریب فوگاسیته در مایعات

در مایعات یا سیالات تراکم‌ناپذیر حجم مولی به طور کلی ثابت در نظر گرفته می‌شود. در یک دمای ثابت، فشار مایعات خالص طبق نمودار فازی فشار – دما همواره بیشتر از فشار نقطه جوش (P^{sat}) و کمتر از فشار نقطه ذوب [$P^l \leq P^{melting\ point}$] است، لذا در صورتی که روابط دیفرانسیلی انرژی آزاد گیبس برحسب فشار و فوگاسیته با هم ادغام شوند و از رابطه حاصله در حالت دما – ثابت در بازه فشاری $P^{sat} - P$ انتگرال – گیری شود رابطه فوگاسیته در مایعات به صورت زیر استخراج می‌گردد:

$$T = cte, \quad dg = vdP, \quad dg = RTd\ln f \Rightarrow vdP = RTd\ln f$$

$$\int_{P^{sat}}^P vdP = \int_{\ln f^{sat}}^{\ln f} RTd\ln f, \quad v = v^l = cte \quad (\text{سیال تراکم‌ناپذیر})$$

$$v^l \times [P - P^{sat}] = RT[\ln f - \ln f^{sat}] = RT \ln \left[\frac{f}{f^{sat}}\right] \Rightarrow \ln \left[\frac{f}{f^{sat}}\right] = \frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT} \quad [\text{poynting factor}]$$

به ترم حاصل شده در بالا فاکتور یا ضریب پوینتینگ [Poynting factor] گفته می‌شود. فاکتور پوینتینگ در فشارهای معمولی عددی کوچک بوده و ترم توانی آن [exponential term] نزدیک به یک می‌باشد. در فشارهای خیلی بالا ترم توانی فاکتور پوینتینگ از یک بزرگتر شده و تأثیر آن بر روی فوگاسیته مایعات افزایش می‌یابد.

رابطه فوگاسیته در مایعات با استفاده از رابطه فوق به شکل زیر استخراج می‌شود:

$$f = f^{sat} \times \exp\left[\frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT}\right], \quad f^{sat} = P^{sat} \times \Phi^{sat}, \quad f = P^{sat} \Phi^{sat} \exp\left[\frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT}\right]$$

در روابط بالا $\Phi^{sat}, f^{sat}, P^{sat}$ به ترتیب معرف فشار اشباع، فوگاسیته اشباع و ضریب فوگاسیته اشباع مایع می‌باشند. باید توجه داشت که در اغلب موارد فشار به میزان کافی پایین بوده به نحوی که می‌توان فاز بخار را معادل گاز ایده‌آل در نظر گرفت به این ترتیب در اغلب موارد ضریب فوگاسیته اشباع $[\Phi^{sat}]$ تقریباً برابر یک می‌باشد. به این ترتیب رابطه فوگاسیته در مایعات و در فشارهای پایین به صورت زیر ارائه می‌گردد:

$$\Phi^{sat} = 1 \quad (\text{در فشارهای پایین}) \Rightarrow f^{sat} = P^{sat} \Rightarrow f = P^{sat} \exp\left[\frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT}\right]$$



با توجه به اینکه در فشارهای پایین ترم توانی فاکتور پوینتینگ تقریباً برابر یک شده، لذا در این فشارها فوگاسیته یک مایع خالص تقریباً برابر فشار اشباع آن می‌شود $[f \approx P^{sat}]$. از فوگاسیته مایعات خالص به عنوان حالت مرجع در محاسبه فعالیت $[a]$ و ضریب فعالیت $[\gamma]$ مخلوط‌ها به طور مکرر استفاده می‌شود. روابط ضریب فوگاسیته مایعات نیز با استفاده از روابط فوگاسیته آن‌ها به صورت زیر استخراج می‌شوند:

$$\Phi = \frac{f}{P} \Rightarrow \Phi = \frac{f^{sat}}{P} \exp\left[\frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT}\right], \quad \Phi = \frac{P^{sat} \Phi^{sat}}{P} \exp\left[\frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT}\right]$$

در فشارهای پایین رابطه ضریب فوگاسیته مایعات خالص به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\Phi = \frac{P^{sat}}{P} \exp\left[\frac{v^l [P - P^{sat}]}{RT}\right]$$

لازم به ذکر است که روابط استخراج شده برای فوگاسیته و ضریب فوگاسیته مایعات خالص در مورد جامدات خالص نیز صدق می‌کنند.

مثال ۱۰: آب در 573K دارای حجم مولی $\frac{29}{25} \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$ بوده و در فشار اشباع $P^{sat} = 8592/\text{KPa}$ دارای فوگاسیته اشباع

$f_i = 6742/2\text{KPa}$ می‌باشد. در صورتی که آب از این فشار اشباع به فشار 10000KPa فشرده شود و باتوجه به اینکه $R = 8/314 \frac{\text{J}}{\text{gmolK}}$ است،

ضریب فوگاسیته آب چقدر خواهد بود؟

- (۱) $0/215$ (۲) $0/6793$ (۳) $0/9854$ (۴) $1/0000$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه فشار بالا می‌باشد از رابطه فوگاسیته در مایعات استفاده می‌گردد:

$$f = f^{sat} \exp\left[\frac{v^l}{RT} (P - P^{sat})\right] = 6742/2 \exp\left[\frac{29/25 \times 10^{-6}}{8/314 \times 573} (10000 - 8592)\right]$$

$$f = 6792/75\text{KPa}, \quad \Phi = \frac{f}{P} = \frac{6792/75}{10000} \approx 0/6793$$

در ادامه روابط کار فرایندهای جریاندار، پایا و برگشت‌پذیر یک گاز حقیقی در دو حالت آدیاباتیک $[Q=0]$ و دما ثابت $[T = \text{cte}]$ با استفاده از قوانین اول و دوم ترمودینامیک استخراج می‌شوند:

$$Q + m_i h_i = W + m_e h_e, \quad m_i = m_e \quad (\text{فرایند پایا}), \quad Q = 0 \quad (\text{فرایند آدیاباتیک})$$

$$W_{[Q=0]} = m_i h_i - m_e h_e \Rightarrow W_{[Q=0]} = -m_i \Delta h = -\Delta H$$

$$Q + m_i h_i = W + m_e h_e, \quad m_i = m_e \quad (\text{فرایند پایا}), \quad Q = T \Delta S = T m_i \Delta s = T m_i [s_e - s_i] \quad (\text{فرایند دما - ثابت})$$

$$T m_i [s_e - s_i] + m_i h_i = W_{[T=\text{cte}]} + m_e h_e \Rightarrow W_{[T=\text{cte}]} = m_i [h_i - T s_i] - m_e [h_e - T s_e], \quad g = h - T s$$

$$W_{[T=\text{cte}]} = m_i g_i - m_e g_e = -m_i \Delta g \Rightarrow W_{[T=\text{cte}]} = -\Delta G = -m_i R T \ln\left[\frac{f_e}{f_i}\right]$$

توجه شود که در این کتاب خواص ترمودینامیکی شدتی (مولی) با حروف کوچک انگلیسی نوشته شده و خواص ترمودینامیکی مقداری (کلی) با حروف بزرگ انگلیسی نوشته شده‌اند.

مثال ۱۱: با استفاده از کمپرسور، گازی را به صورت ایزوترمال و رورسیبل در دمای 100°C از فشار $0/5$ تا 1MPa متراکم می‌کنند. اگر ضریب

فوگاسیته گاز در فشار $0/5$ و 1MPa به ترتیب برابر $0/85$ و $0/8$ باشد، کار داده شده به کمپرسور عبارت است از:

$$R = 8/3 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol} \cdot \text{K}}$$

- (۱) $-1000 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$ (۲) $-560 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$ (۳) $-2790 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$ (۴) $-1960 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$

پاسخ: گزینه «۴» از رابطه کار در حالت دما - ثابت برای فرایند جریاندار، پایا و برگشت‌پذیر به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$w = -\Delta g = -R T \ln\left(\frac{f_e}{f_i}\right) = -R T \ln\left(\frac{\Phi_e P_e}{\Phi_i P_i}\right) = -8/3 \times 373 \times \ln\left(\frac{0/8 \times 1}{0/85 \times 0/5}\right) = -1958/22 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$$

روابط انرژی آزاد گیبس، فوگاسیته و ضریب فوگاسیته جزئی در مخلوط‌های گازی

انرژی آزاد گیبس [g] یک خاصیت ترمودینامیکی محسوب شده، لذا دارای خواص جزئی مولی حقیقی است. به این ترتیب با استفاده از رابطه کلی خواص جزئی مولی به شرح ذیل می‌توان روابط انرژی آزاد گیبس جزئی مولی در یک مخلوط گازی حقیقی چند جزئی را استخراج کرد.

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \Rightarrow \bar{g}_i = \left[\frac{\partial [ng]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

برای انرژی آزاد گیبس مولی در یک مخلوط گازی چند جزئی حقیقی روابط اولر به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\boxed{ng = \sum_{i=1}^k n_i \bar{g}_i} \quad , \quad \boxed{g = \sum_{i=1}^k y_i \bar{g}_i}$$

فوگاسیته [f] خود یک خاصیت ترمودینامیکی محسوب نشده بلکه لگاریتم طبیعی آن [Ln f] یک خاصیت ترمودینامیکی غیرحقیقی یا مجازی (فرضی یا موهومی) محسوب می‌شود. برای خواص ترمودینامیکی جزئی حقیقی و مجازی به ترتیب علامت‌های [] و [^] در بالای نماد آن‌ها استفاده می‌گردد.

خاصیت جزئی مجازی مربوط به فوگاسیته به شکل $\left[\text{Ln} \frac{\hat{f}_i}{y_i} \right]$ نوشته می‌شود. اینکه تابع [Ln f] یک خاصیت ترمودینامیکی مجازی است با استفاده از روابط انرژی آزاد گیبس به شرح زیر اثبات می‌گردد:

$$g = h - Ts \quad , \quad dg = RTd\text{Ln}f \xrightarrow{\text{بازنویسی برای خواص جزئی مولی}} \bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad , \quad d\bar{g}_i = RTd\text{Ln}\hat{f}_i \quad (\text{I})$$

در ادامه از رابطه (I) بین حالت‌های ایده‌آل و حقیقی یک مخلوط گازی چندجزئی به صورت زیر انتگرال گیری می‌شود:

$$\int_{\text{ideal gas}}^{\text{real gas}} d\bar{g}_i = \int_{\text{ideal gas}}^{\text{real gas}} RTd\text{Ln}\hat{f}_i \Rightarrow \bar{g}_i^{\text{real gas}} - \bar{g}_i^{\text{ideal gas}} = RT\text{Ln}\hat{f}_i^{\text{real gas}} - RT\text{Ln}\hat{f}_i^{\text{ideal gas}}$$

از طرفی در یک مخلوط گازی ایده‌آل فوگاسیته جزئی برابر فشار جزئی می‌باشد، لذا:

$$\hat{f}_i^{\text{ideal gas}} = P_i = y_i P_t \quad (\text{II}) \xrightarrow{\text{ادغام روابط I و II}} \bar{g}_i^{\text{real gas}} - \bar{g}_i^{\text{ideal gas}} = RT\text{Ln}\hat{f}_i^{\text{real gas}} - RT\text{Ln}[y_i P_t]$$

$$\bar{g}_i^{\text{real gas}} - \bar{g}_i^{\text{ideal gas}} = RT\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i^{\text{real gas}}}{y_i}\right] - RT\text{Ln}P_t \quad (\text{III})$$

حال رابطه انرژی آزاد گیبس مولی برای کل مخلوط گازی با استفاده از رابطه مقابل استخراج می‌گردد:
از رابطه فوق بین حالت‌های ایده‌آل و حقیقی یک مخلوط گازی چندجزئی انتگرال گیری می‌شود:

$$\int_{\text{ideal gas}}^{\text{real gas}} dg = \int_{\text{ideal gas}}^{\text{real gas}} RTd\text{Ln}f \Rightarrow g^{\text{real gas}} - g^{\text{ideal gas}} = RT\text{Ln}f^{\text{real gas}} - RT\text{Ln}f^{\text{ideal gas}} \quad (\text{IV})$$

از طرفی در یک مخلوط گازی ایده‌آل فوگاسیته برابر فشار می‌باشد، به این ترتیب:

$$f^{\text{ideal gas}} = P_t \quad (\text{V}) \xrightarrow{\text{ترکیب روابط IV و V}} g^{\text{real gas}} - g^{\text{ideal gas}} = RT\text{Ln}f^{\text{real gas}} - RT\text{Ln}P_t \quad (\text{VI})$$

در ادامه طرفین رابطه (VI) ابتدا در n ضرب شده و سپس نسبت به n_i در شرایط [T, P, n_{j ≠ i} = cte] مشتق گیری می‌شود:

$$ng^{\text{real gas}} - ng^{\text{ideal gas}} = nRT\text{Ln}f^{\text{real gas}} - nRT\text{Ln}P_t$$

$$\left[\frac{\partial [ng^{\text{real gas}}]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - \left[\frac{\partial [ng^{\text{ideal gas}}]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \left[\frac{\partial [n\text{Ln}f^{\text{real gas}}]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - RT \left[\frac{\partial [n\text{Ln}P_t]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (P_t = \text{cte به دلیل})$$

حال طبق رابطه خاصیت جزئی مولی جزء i در یک مخلوط [m̄_i]، رابطه فوق بازنویسی می‌گردد:

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial [nm]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \Rightarrow \bar{g}_i^{\text{real gas}} - \bar{g}_i^{\text{ideal gas}} = RT \left[\frac{\partial [n\text{Ln}f^{\text{real gas}}]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - RT\text{Ln}P_t \quad (\text{VII})$$

در ادامه روابط (III) و (VII) با هم ادغام می‌شوند. توجه شود که سمت چپ تساوی در روابط (III) و (VII) با هم برابر می‌باشند:

$$RT\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i^{\text{real gas}}}{y_i}\right] - RT\text{Ln}P_t = RT \left[\frac{\partial [n\text{Ln}f^{\text{real gas}}]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - RT\text{Ln}P_t \quad , \quad \hat{f}_i^{\text{real gas}} = \hat{f}_i \quad , \quad f^{\text{real gas}} = f$$



به این ترتیب رابطه فوگاسیته جزئی یا پارشیال در یک مخلوط گازی حقیقی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right] = \left[\frac{\partial[\text{nLn}f]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

طبق رابطه فوق مشخص می‌شود که $\text{Ln}\hat{f}_i$ یک خاصیت ترمودینامیکی جزئی مجازی نیست، بلکه ترم $\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right]$ یک خاصیت ترمودینامیکی جزئی مجازی می‌باشد. به این ترتیب روابط اولر برای فوگاسیته در یک مخلوط گازی به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\text{nLn}f = \sum_{i=1}^k n_i \text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right] \quad , \quad \text{Ln}f = \sum_{i=1}^k y_i \text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right]$$

مثال ۱۲: کدام یک از روابط زیر مقدار فوگاسیته کل یک مخلوط چند جزئی را می‌دهد:

$$\text{Ln}f = \sum_{i=1}^n x_i \text{Ln}\hat{f}_i \quad (۴) \quad \text{Ln}f = \sum_{i=1}^n x_i \text{Ln}\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right) \quad (۳) \quad f = \sum_{i=1}^n x_i \hat{f}_i \quad (۲) \quad f = \sum_{i=1}^n \hat{f}_i \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۳» فوگاسیته یک خاصیت ترمودینامیکی نبوده بلکه لگاریتم طبیعی آن $[\text{Ln}f]$ یک خاصیت ترمودینامیکی مجازی می‌باشد. خاصیت

جزئی مجازی آن نیز $\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right]$ است. لذا تنها گزینه (۳) صحیح می‌باشد.

رابطه گیبس - دوهم برای فوگاسیته در یک مخلوط گازی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^k y_i d\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right] = 0$$

در صورتی که رابطه فوق بازنویسی شود شکل دیگری از رابطه گیبس - دوهم برای فوگاسیته در یک مخلوط گازی استخراج می‌شود:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k y_i d\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right] = 0 &\Rightarrow y_1 d\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_1}{y_1}\right] + y_2 d\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_2}{y_2}\right] + y_3 d\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_3}{y_3}\right] + \dots + y_k d\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_k}{y_k}\right] = 0 \\ y_1 d[\text{Ln}\hat{f}_1 - \text{Ln}y_1] + y_2 d[\text{Ln}\hat{f}_2 - \text{Ln}y_2] + y_3 d[\text{Ln}\hat{f}_3 - \text{Ln}y_3] + \dots + y_k d[\text{Ln}\hat{f}_k - \text{Ln}y_k] &= 0 \\ y_1 d\text{Ln}\hat{f}_1 - y_1 d\text{Ln}y_1 + y_2 d\text{Ln}\hat{f}_2 - y_2 d\text{Ln}y_2 + y_3 d\text{Ln}\hat{f}_3 - y_3 d\text{Ln}y_3 + \dots + y_k d\text{Ln}\hat{f}_k - y_k d\text{Ln}y_k &= 0 \quad (I) \\ d\text{Ln}y_i = \frac{1}{y_i} dy_i &\quad (II) \end{aligned}$$

در ادامه روابط (I) و (II) با هم ادغام می‌شوند:

$$[y_1 d\text{Ln}\hat{f}_1 + y_2 d\text{Ln}\hat{f}_2 + y_3 d\text{Ln}\hat{f}_3 + \dots + y_k d\text{Ln}\hat{f}_k] - [y_1 \times \frac{1}{y_1} dy_1 + y_2 \times \frac{1}{y_2} dy_2 + y_3 \times \frac{1}{y_3} dy_3 + \dots + y_k \times \frac{1}{y_k} dy_k] = 0$$

حال رابطه فوق ساده‌سازی شده و به صورت ریاضی نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^k y_i d\text{Ln}\hat{f}_i - \sum_{i=1}^k dy_i = 0 \quad (III) \quad , \quad \sum_{i=1}^k y_i = 1 \quad \xrightarrow{\text{دیفرانسیل‌گیری از طرفین رابطه}} \quad d\sum_{i=1}^k y_i = d[1] = 0$$

$$d\sum_{i=1}^k y_i = d[y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_k] = 0 \Rightarrow dy_1 + dy_2 + dy_3 + \dots + dy_k = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^k dy_i = 0 \quad (IV)$$

در نهایت روابط (III) و (IV) با هم ترکیب شده و رابطه گیبس - دوهم جدیدی برای فوگاسیته در یک مخلوط گازی استخراج می‌گردد:

$$\sum_{i=1}^k y_i d\text{Ln}\hat{f}_i = 0$$

جهت بررسی فشار جزئی $[P_i]$ ، رابطه فوگاسیته جزئی یا پارشیال در یک مخلوط گازی حقیقی برای یک مخلوط گازی ایده‌آل بازنویسی می‌شود:

$$\text{Ln}\left[\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right] = \left[\frac{\partial[\text{nLn}P_i]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I) \quad , \quad \hat{f}_i = P_i \quad , \quad f = P_i \quad (\text{مخلوط گازی ایده‌آل}) \Rightarrow \text{Ln}\left[\frac{P_i}{y_i}\right] = \left[\frac{\partial[\text{nLn}P_i]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (II)$$

به این ترتیب مشخص می‌شود که در مخلوط‌های گازی ایده‌آل $\ln P_i$ یک خاصیت ترمودینامیکی جزئی نبوده بلکه $\ln \left[\frac{P_i}{y_i} \right]$ یک خاصیت ترمودینامیکی جزئی حقیقی می‌باشد. در ادامه جهت استخراج روابط ضریب فوگاسیته رابطه (II) از رابطه (I) کسر می‌گردد:

$$\ln \left[\frac{\hat{f}_i}{y_i} \right] - \ln \left[\frac{P_i}{y_i} \right] = \left[\frac{\partial [n \ln f]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - \left[\frac{\partial [n \ln P_t]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad P_i = y_i P_t \quad (\text{فشار جزئی در مخلوط گازی})$$

$$\ln \left[\frac{\hat{f}_i}{y_i} \right] - \ln \left[\frac{y_i P_t}{y_i} \right] = \left[\frac{\partial [n \ln f]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - \left[\frac{\partial [n \ln P_t]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

حال ترم‌های هر یک از طرفین رابطه فوق با هم ترکیب می‌شوند:

$$\ln \left[\frac{\hat{f}_i}{y_i P_t} \right] = \frac{\partial}{\partial n_i} [n \ln f - n \ln P_t]_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[n \ln \left[\frac{f}{P_t} \right] \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \Rightarrow \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{y_i P_t} \right] = \left[\frac{\partial [n \ln \left[\frac{f}{P_t} \right]]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{III})$$

از طرفی طبق تعریف ضریب فوگاسیته، روابط کلی و جزئی آن به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\Phi = \frac{f^{\text{real gas}}}{f^{\text{ideal gas}}}, \quad f^{\text{real gas}} = f, \quad f^{\text{ideal gas}} = P_t \Rightarrow \Phi = \frac{f}{P_t}$$

با توجه به اینکه ضریب فوگاسیته نیز همانند فوگاسیته یک خاصیت غیرحقیقی یا مجازی محسوب شده، لذا رابطه ضریب فوگاسیته جزئی یا پارشیال به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i^{\text{real gas}}}{\hat{f}_i^{\text{ideal gas}}}, \quad \hat{f}_i^{\text{real gas}} = \hat{f}_i, \quad \hat{f}_i^{\text{ideal gas}} = P_i = y_i P_t \Rightarrow \hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P_t}$$

$$\ln \hat{\Phi}_i = \left[\frac{\partial [n \ln \Phi]}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

حال روابط Φ و $\hat{\Phi}_i$ در رابطه (III) جایگذاری می‌شوند:

با توجه به رابطه فوق مشخص می‌شود که ضریب فوگاسیته جزئی یا پارشیال $[\hat{\Phi}_i]$ یک خاصیت ترمودینامیکی جزئی مجازی نبوده بلکه ترم $[\ln \hat{\Phi}_i]$ یک خاصیت ترمودینامیکی جزئی مجازی محسوب می‌شود. بر این اساس روابط اول برای ضریب فوگاسیته در یک مخلوط گازی به صورت زیر ارائه می‌شوند:

$$n \ln \Phi = \sum_{i=1}^k n_i \ln \hat{\Phi}_i, \quad \ln \Phi = \sum_{i=1}^k y_i \ln \hat{\Phi}_i$$

رابطه گیبس - دوهم برای ضریب فوگاسیته در یک مخلوط گازی نیز به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^k y_i d \ln \hat{\Phi}_i = 0$$

فعالیت ترمودینامیکی [Thermodynamic Activity]

فعالیت در علم ترمودینامیک معیار یا مقیاسی از غلظت مؤثر یک جزء در یک مخلوط است و با نماد $[a]$ نشان داده می‌شود. فعالیت در واقع یک شبه غلظت یا غلظت محلول ایده‌آل مجازی است که دارای دما و پتانسیل شیمیایی (انرژی آزاد گیبس جزئی مولی) مساوی با محلول حقیقی موردنظر می‌باشد، به همین دلیل به آن غلظت مؤثر گفته شده و به این ترتیب یک خاصیت ترمودینامیکی مجازی (موهومی) محسوب می‌گردد. پارامتر فعالیت توسط شیمیدان آمریکایی Gilbert N. Lewis در سال ۱۹۰۷ ارائه شده است.

این پارامتر یک کمیت بی‌بعد تلقی شده اگرچه مقدار آن به حالت استاندارد انتخاب شده برای جزء موردنظر بستگی دارد. فعالیت مواد خالص در فازهای غلیظ (مایعات یا جامدات) معمولاً برابر واحد (عدد یک) در نظر گرفته می‌شود. فعالیت به دما، فشار و ترکیب مخلوط وابسته است. در گازها فعالیت برابر فشار جزئی مؤثر بوده و به دلیل وجود برهم‌کنش‌های بین مولکولی (جاذبه یا دافعه بین مولکولی) به فوگاسیته ارجاع داده می‌شود. فعالیت جزء i در یک محلول با نماد \hat{a}_i نشان داده شده و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{a}_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}} = e^{\frac{\bar{g}_i - \bar{g}_i^0}{RT}}$$



در معادله فوق μ_i پتانسیل شیمیایی مولی جزء i (انرژی آزاد گیبس مولی جزء i) در محلول موردنظر، μ_i° پتانسیل شیمیایی مولی جزء i (انرژی آزاد گیبس مولی جزء i) در شرایط استاندارد تعریف شده، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق ترمودینامیکی می‌باشد. معادله بالا می‌تواند به شکل زیر بازنویسی شود:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i \quad , \quad \bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i$$

در حالت کلی فعالیت به همه فاکتورهایی که پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهند شامل غلظت، دما، فشار، برهم‌کنش‌های بین اجزاء محلول، میدان‌های الکتریکی و غیره وابسته است. بسته به شرایط ممکن است که برخی از این فاکتورها از بقیه مهم‌تر باشند. از طرف دیگر فعالیت به حالت استاندارد انتخابی نیز وابسته بوده و تغییر حالت استاندارد مقدار این پارامتر را تغییر می‌دهد. به این ترتیب فعالیت یک پارامتر نسبی محسوب می‌گردد. برای مخلوط‌های گازی حقیقی فعالیت جزء i به صورت زیر برحسب فوگاسیته بازنویسی می‌شود:

$$\hat{a}_i = e^{\frac{\bar{g}_i - g_i^\circ}{RT}} \quad , \quad \bar{g}_i = RT \ln f_i \quad , \quad g_i^\circ = RT \ln f_i^\circ \quad \Rightarrow \quad \hat{a}_i = e^{\frac{RT \ln f_i - RT \ln f_i^\circ}{RT}} \quad \Rightarrow \quad \hat{a}_i = e^{\frac{\ln \left[\frac{f_i}{f_i^\circ} \right]}{1}} \quad , \quad f_i^\circ = f_i$$

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

در رابطه فوق \hat{f}_i فوگاسیته جزئی جزء i در مخلوط گازی، f_i° فوگاسیته جزء i در حالت استاندارد و f_i فوگاسیته جزء i در حالت خاص می‌باشد. در مبحث فعالیت، f_i° با f_i یکسان در نظر گرفته می‌شود. لازم به ذکر است که رابطه بالا با اینکه برای مخلوط‌های گازی استخراج شده اما با توجه به تعادل فازی بخار - مایع که شرط آن برابری فوگاسیته‌های جزئی دو فاز است [$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$]، برای مخلوط‌های مایع نیز قابل استفاده می‌باشد. برای مخلوط‌های گازی یا مایع ایده‌آل فعالیت هر جزء، برابر جزء مولی آن در مخلوط است [$\hat{a}_i = x_i, y_i$]. اثبات این مطلب به شکل زیر می‌باشد:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad , \quad \hat{f}_i = y_i f_i \quad (\text{مخلوط گازی ایده‌آل از قانون لوییس-رنдал}) \quad \Rightarrow \quad \hat{a}_i = \frac{y_i f_i}{f_i} = y_i$$

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad , \quad \hat{f}_i = x_i f_i \quad (\text{مخلوط مایع ایده‌آل از قانون لوییس-رنдал}) \quad \Rightarrow \quad \hat{a}_i = \frac{x_i f_i}{f_i} = x_i$$

نکته ۴: مقدار عددی فعالیت یک جزء در یک مخلوط همواره در محدوده صفر تا یک است [$0 < \hat{a}_i \leq 1$]. به این ترتیب حداکثر مقدار فعالیت یک جزء برابر یک بوده [$\hat{a}_i = 1$] که آن هم متعلق به مخلوط تک‌جزئی یا ماده خالص می‌باشد. [$\hat{a}_i = x_i, y_i = 1$].

فعالیت مطلق [Absolute Activity]

در مبحث فعالیت پارامتر دیگری به نام فعالیت مطلق تعریف شده است. این پارامتر با علامت [λ] نشان داده شده و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{\lambda}_i = e^{\frac{\mu_i}{RT}} = e^{\frac{\bar{g}_i}{RT}}$$

ضریب فعالیت [Activity Coefficient]

ضریب فعالیت یک پارامتر بدون بعد محسوب شده که با نماد [γ_i] نشان داده می‌شود. این پارامتر فعالیت یک جزء در محلول یا مخلوط را به جزء مولی [x_i, y_i]، جزء جرمی [w_i]، غلظت مولی [$\frac{C_i}{C^\circ}$] و غلظت جرمی [$\frac{\rho_i}{\rho}$] به صورت زیر مرتبط می‌سازد:

$$\hat{a}_i = \gamma_{x,i} x_i \quad , \quad \hat{a}_i = \gamma_{y,i} y_i \quad , \quad \hat{a}_i = \gamma_{w,i} w_i \quad , \quad \hat{a}_i = \gamma_{C,i} \left[\frac{C_i}{C^\circ} \right] \quad , \quad \hat{a}_i = \gamma_{\rho,i} \left[\frac{\rho_i}{\rho} \right]$$

در روابط فوق C° و ρ° به ترتیب غلظت‌های استاندارد مولی و جرمی محلول می‌باشند. در صورتی که رابطه فعالیت برحسب فوگاسیته با روابط فوق ادغام شود، رابطه ضریب فعالیت برحسب فوگاسیته به شکل زیر حاصل می‌شود:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \gamma_{x,i} x_i \quad \Rightarrow \quad \gamma_{x,i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad , \quad \hat{f}_i^{is} = x_i f_i \quad (\text{قانون لوییس - رندال برای محلول مایع ایده‌آل}) \quad \Rightarrow \quad \gamma_{x,i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{is}}$$

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \gamma_{y,i} y_i \quad \Rightarrow \quad \gamma_{y,i} = \frac{\hat{f}_i}{y_i f_i} \quad , \quad \hat{f}_i^{is} = y_i f_i \quad (\text{قانون لوییس - رندال برای محلول گازی ایده‌آل}) \quad \Rightarrow \quad \gamma_{y,i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{is}}$$



به طریقی مشابه رابطه دیگر نیز حاصل خواهد شد:

$$\gamma_{w,i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{is}}$$

ضریب فعالیت $[\gamma_i]$ همانند فعالیت $[\hat{a}_i]$ یک پارامتری بعد است که به دما، فشار، غلظت، برهم‌کنش‌های بین اجزاء محلول، میدان‌های الکتریکی و غیره وابسته می‌باشد. در روابط فوق بالانویس is معرف محلول ایده‌آل (ideal solution) است. نکته ۵: در محلول‌های ایده‌آل همواره مقدار عددی ضریب فعالیت برابر یک است $[\gamma_i^{is} = 1]$.

محاسبه فوگاسیته جزئی در محلول‌ها

در مسائل زیادی از بخش ترمودینامیک محلول‌ها لازم است که فوگاسیته جزئی هر یک از اجزاء سازنده محلول $[\hat{f}_i]$ محاسبه گردد. فوگاسیته جزئی $[\hat{f}_i]$ همواره به جزء مولی $[X_i]$ در محلول وابسته بوده یا به عبارتی تابعی از آن می‌باشد. این وابستگی یا تابعیت به صورت دو قانون مختلف به نام‌های قانون لوئیس - رندال [Lewis-Randall Rule ~ LR] و قانون هنری [Henry's Law ~ HL] ارائه شده است. در ادامه هر یک از این قوانین به‌طور جداگانه تشریح می‌گردند.

قانون لوئیس - رندال [Lewis-Randall Rule ~ LR]

قانون لوئیس - رندال توسط دو شخص به نام‌های لوئیس [Gilbert Newton Lewis] و رندال [Merle Randall] ارائه شد. این قانون وابستگی یا تابعیت فوگاسیته جزئی به جزء مولی اجزاء سازنده $[\hat{f}_i = f(X_i), f(Y_i)]$ در یک محلول آرمانی یا ایده‌آل را در حالت دما - ثابت بیان می‌کند. قانون لوئیس - رندال با استفاده از رابطه انرژی آزاد گیبس برحسب فوگاسیته فاز بخار در یک محلول چندجزئی در حالت تعادل بخار - مایع (VLE) به شرح ذیل استخراج می‌شود:

$$dg = vdP - sdT, \quad T = cte \Rightarrow dg = vdP, \quad dg = RTdLn f \Rightarrow vdP = RTdLn f \quad (I)$$

در ادامه ابتدا رابطه (I) برای جزء i در مخلوط گازی و نیز جزء i در حالت خالص نوشته شده و سپس طرفین روابط از هم کسر می‌شوند:

$$\bar{v}_i dP = RT dLn \hat{f}_i, \quad v_i dP = RT dLn f_i \Rightarrow \bar{v}_i dP - v_i dP = RT dLn \hat{f}_i - RT dLn f_i \Rightarrow [\bar{v}_i - v_i] dP = RT dLn \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right] \quad (II)$$

حال از رابطه (II) در بازه فشاری صفر تا P انتگرال‌گیری می‌شود. توجه گردد هنگامی که فشار از P به سمت صفر میل می‌کند، مخلوط گازی از حالت حقیقی به حالت ایده‌آل متمایل شده و مقادیر فوگاسیته جزئی در مخلوط $[\hat{f}_i]$ و فوگاسیته جزئی در حالت خالص $[f_i]$ به صورت زیر تغییر می‌کنند:

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \hat{f}_i = P_i = y_i P_t \quad [0 < y_i < 1], \quad f_i = P_i = y_i P_t = 1 \times P_t = P_t \quad [y_i = 1 \text{ خالص}]$$

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \frac{y_i P_t}{P_t} = y_i \Rightarrow Ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right] = Ln y_i$$

$$\int_0^P [\bar{v}_i - v_i] dP = RT \int_{Ln y_i}^{Ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right]} dLn \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right] \Rightarrow \int_0^P [\bar{v}_i - v_i] dP = RT [Ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right] - Ln y_i]$$

$$\int_0^P [\bar{v}_i - v_i] dP = RT Ln \left[\frac{\hat{f}_i}{y_i f_i} \right] \quad (III)$$

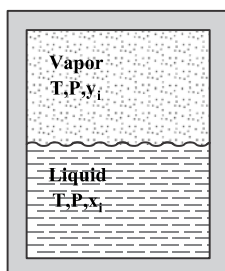
در صورتی که فرض شود مخلوط گازی یک مخلوط ایده‌آل یا آرمانی باشد آنگاه خواص جزئی در مخلوط $[\bar{m}_i]$ با خواص جزئی در حالت خالص $[m_i]$ برابر شده، لذا رابطه (III) به صورت زیر ساده‌سازی می‌گردد:

$$\bar{m}_i = m_i \quad (\text{مخلوط گازی ایده‌آل}) \Rightarrow \bar{v}_i = v_i \Rightarrow \int_0^P [v_i - v_i] dP = RT Ln \left[\frac{\hat{f}_i}{y_i f_i} \right]_{\text{ideal gas solution}}, \quad RT \neq 0$$

$$\hat{f}_i^{is} = y_i f_i \quad [\text{ideal gas solution or mixture}]$$

رابطه فوق شکلی از قانون لوئیس - رندال است که برای مخلوط‌های گازی ایده‌آل قابل استفاده می‌باشد. حال با استفاده از رابطه تعادلی بخار - مایع [VLE] در محلول چندجزئی، قانون لوئیس - رندال برای محلول‌های مایع به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\hat{f}_i^{\text{liquid}} = \hat{f}_i^{\text{vapor}} \Rightarrow \hat{f}_i^{is} = x_i f_i \quad [\text{ideal liquid solution or mixture}]$$





مدرسان شریف

فصل هشتم

«تبادل واکنش‌های شیمیایی»

واکنش‌های شیمیایی به دو دسته واکنش‌های برگشت‌ناپذیر (یکطرفه) و واکنش‌های برگشت‌پذیر (دو طرفه) تقسیم می‌شوند. در یک واکنش شیمیایی، تبادل شیمیایی به حالتی گفته می‌شود که غلظت واکنش‌گرها و محصولات با زمان تغییر نمی‌کند. تبادل شیمیایی فقط در واکنش‌های برگشت‌پذیر می‌تواند رخ دهد. معمولاً یک واکنش شیمیایی وقتی به تعادل می‌رسد که نرخ واکنش رفت با نرخ واکنش برگشت برابر باشد. عوامل مؤثر بر تعادل واکنش‌های برگشت‌پذیر عبارتند از دما، فشار و ترکیب نسبی مواد اولیه که در ادامه به آنها می‌پردازیم.

درصد تبدیل یا مختصه واکنش

درصد تبدیل یا درجه پیشرفت واکنش عبارت است از نسبت درصد تبدیل مواد اولیه به حداکثر درصد تبدیل ممکن. درصد تبدیل را با ε نشان می‌دهند که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{v_i}$$

در رابطه فوق dn_i تغییر تعداد مولهای ماده i و v_i ضریب استوکیومتری ماده i است که برای محصولات، مثبت و برای مواد اولیه منفی می‌باشد. برای مثال در واکنش شیمیایی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ، ضرایب استوکیومتری اجزای واکنش به صورت زیر می‌باشد.

$$v_A = -a, v_B = -b, v_C = +c, v_D = +d$$

در ابتدای واکنش مقدار ε صفر است و در حالت تعادل آنرا با ε_e (درصد تبدیل تعادلی) نشان می‌دهند. ε_e حداکثر درصد تبدیل ممکن در شرایط واکنش می‌باشد. کسر مولی ماده i به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_{oi} + v_i \varepsilon}{\sum (n_{oi} + v_i \varepsilon)} = \frac{n_{oi} + v_i \varepsilon}{n_{ot} + v_t \varepsilon}, \quad v_t = \sum v_i$$

در رابطه فوق n_{oi} تعداد مولهای اولیه ماده i و n_{ot} تعداد کل مولهای اولیه و v_i ضریب استوکیومتری ماده i می‌باشد.

کله مثال ۱: واکنش $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ در فاز گاز و در یک ظرف انجام می‌شود. در ابتدا در ظرف واکنش دو مول متان، یک مول آب، یک مول CO و چهار مول H_2 وجود دارد. کسر مولی CO برحسب درجه پیشرفت واکنش (ε) برابر است با:

$$\frac{1-\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad (1) \qquad \frac{1+\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad (2) \qquad \frac{4+3\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad (3) \qquad \frac{2-\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به درجه پیشرفت واکنش (ε)، استوکیومتری واکنش و مولهای اولیه می‌توان جزء مولی اجزاء واکنش را به دست آورد:

	$i=1$ (CH_4)	$i=2$ (H_2O)	$i=3$ (CO)	$i=4$ (H_2)	
v_i	-1	-1	+1	+3	$v_t = +2$
n_{oi}	2	1	1	4	$n_{ot} = 8$

$$y_3 = y_{CO} = \frac{n_{o3} + v_3 \varepsilon}{n_{ot} + v_t \varepsilon} = \frac{1+1 \times \varepsilon}{8+2\varepsilon} = \frac{1+\varepsilon}{8+2\varepsilon}$$



ثابت تعادل

واکنش تعادلی $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \sigma C + \tau D$ را در نظر بگیرید. A و B واکنشگرها، C و D محصولات و $\alpha, \beta, \sigma, \tau$ ضرایب استوکیومتری محصولات و واکنشگرهای مربوطه می‌باشند. در حالت تعادل نرخ واکنش رفت با نرخ واکنش برگشت برابر است. نرخ واکنش‌های رفت و برگشت به صورت زیر تعیین می‌شوند:

$$\text{نرخ واکنش برگشت} = K_- C^\sigma D^\tau \quad ; \quad \text{نرخ واکنش رفت} = K_+ A^\alpha B^\beta$$

$$K_+ A^\alpha B^\beta = K_- C^\sigma D^\tau$$

بنابراین در حالت تعادل داریم:

$$K = \frac{K_+}{K_-} = \frac{[C]^\sigma [D]^\tau}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

نسبت نرخ واکنش‌ها نیز مقداری ثابت است که ثابت تعادل نامیده می‌شود:

علامت $[A]$ غلظت گونه A را نشان می‌دهد. به طور قراردادی در تعریف ثابت تعادل غلظت محصولات در صورت کسر نوشته می‌شود.

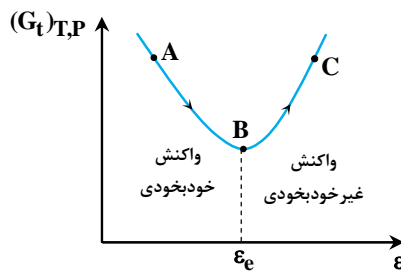
در حالت کلی اگر فعالیت و ضریب استوکیومتری گونه‌ها را با a_i و ν_i نمایش دهیم، ثابت تعادل به صورت زیر نمایش داده خواهد شد:

$$K = \prod a_i^{\nu_i}$$

معیار تعادل در واکنش‌ها

به تعادل رسیدن یک واکنش بدین معنی است که سرعت مسیر رفت واکنش با سرعت مسیر برگشت واکنش برابر شود. البته تعادل واکنشی، مخصوص واکنش‌های دو طرفه است و در واکنش‌های یک طرفه تعادل حاصل نمی‌شود. یک واکنش زمانی به تعادل می‌رسد که انرژی آزاد گیبس کل آن در دما و فشار ثابت به حداقل مقدار خود برسد. در شکل (۱) این مطلب نشان داده شده است:

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



شکل ۱. نمودار $G_t - \xi$ برای واکنش‌ها

در شکل (۱) در ناحیه $A - B$ شیب نمودار منفی است، در نتیجه در مسیر واکنش، انرژی آزاد گیبس در حال کاهش است ($dG_t < 0$). کاهش انرژی آزاد گیبس بدین معنی است که واکنش خود به خودی می‌باشد. در ناحیه $B - C$ شیب نمودار مثبت می‌باشد و در مسیر واکنش، انرژی آزاد گیبس در حال افزایش است ($dG_t > 0$). افزایش انرژی آزاد گیبس بدین معنی است که واکنش غیر خود بخودی است. در نقطه B انرژی آزاد گیبس کل حداقل بوده و شیب منحنی صفر می‌باشد که به معنی برقرار بودن شرط تعادل می‌باشد. در نقطه B واکنش به تعادل رسیده و درصد تبدیل آن، ξ_e (درصد تبدیل تعادلی) است.

با توجه به روابط ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس در حالت تعادل داریم:

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i^\circ + \Delta G_i = G_i^\circ + RT \sum x_i \ln \hat{a}_i \quad , \quad \sum \nu_i = \nu \quad , \quad x_i = \frac{\nu_i}{\nu}$$

$$\sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \bar{G}_i = \sum \nu_i G_i^\circ + \sum \nu_i RT \sum \frac{\nu_i}{\nu} \ln \hat{a}_i \Rightarrow \sum \nu_i \bar{G}_i = \sum \nu_i G_i^\circ + RT \sum \nu_i \ln \hat{a}_i \quad (1)$$

$$\sum \nu_i \bar{G}_i = \sum \nu_i G_i^\circ + RT \sum \ln \hat{a}_i^{\nu_i}$$

$$\sum \nu_i \bar{G}_i = \sum \nu_i \mu_i = 0$$

$$\sum \nu_i G_i^\circ + RT \sum \ln \hat{a}_i^{\nu_i} = 0$$

$$\sum \ln \hat{a}_i^{\nu_i} = \ln(\prod \hat{a}_i^{\nu_i})$$

$$\ln(\prod \hat{a}_i^{\nu_i}) = \frac{-\sum \nu_i G_i^\circ}{RT} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

با استفاده از تعریف ثابت تعادل (K) در بخش قبل رابطه بین ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش در دمای تعادلی (ΔG°) به صورت زیر می‌باشد:

$$K = \prod \hat{a}_i^{\nu_i}$$

$$\ln \frac{K}{K_0} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad , \quad K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

مثال ۲: در 50°C ثابت تعادلی یک واکنش $K = 2$ می‌باشد. چنانچه گرمای استاندارد واکنش ثابت و برابر با $10000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ باشد، ثابت تعادل K

در 200°C چقدر است؟ $R = 8/314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

(۱) $0/253$ (۲) $0/614$ (۳) $1/257$ (۴) $3/206$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه‌ی ارائه شده برای K داریم:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \Rightarrow \frac{K}{K_0} = \exp\left[\frac{-\Delta G^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad T_0 = 323\text{K}, \quad T = 473\text{K}$$

$$\frac{K}{2} = \exp\left[\frac{-(-10000)}{8/314} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{323}\right)\right] \Rightarrow K = 0/614$$

حالات استاندارد رایج به صورت زیر می‌باشند:

۱- در گازها: حالت استاندارد گازها به صورت گاز ایده‌آل خالص i در فشار 1 atm و دمای سیستم است که در این صورت داریم:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}, \quad f_i^\circ = 1 \text{ atm} \Rightarrow \hat{a}_i = \hat{f}_i \Rightarrow K = \prod f_i^{\nu_i}$$

۲- در جامدات و مایعات: حالت استاندارد مایعات و جامدات به صورت مایع و جامد خالص i در فشار 1 atm و دمای سیستم می‌باشد.

نکته ۱: ثابت تعادل واکنش (K) برای حالت استاندارد معین و واکنش معین تنها تابعی از دماست، ولی در حالت کلی تابعی از دما، فشار و نوع واکنش است.

مثال ۳: برای واکنش اتان با بخار آب (در فاز گازی) $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 5\text{H}_2$ داده‌های زیر داده شده است. ثابت تعادل برای این واکنش

در دمای 25°C چقدر است؟

	μ_i (kcal/mol)	H_i° (kcal/mol)
C_2H_6	$-7/860$	$-20/236$
H_2O	$-54/635$	$-57/793$
CO	$-32/808$	$-26/418$
H_2	0	0

(۱) $1/65 \times 10^{-38}$ (۲) $1/5 \times 10^{-36}$ (۳) $1/5 \times 10^{-38}$ (۴) $1/65 \times 10^{36}$

پاسخ: گزینه «۱» باید توجه کرد که μ_i یا پتانسیل شیمیایی همان \bar{G}_i (انرژی آزاد گیبس جزئی) می‌باشد:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad \Delta G = \sum \nu_i \bar{g}_i = +5 \times (0) + 2 \times (-32/808) - 2 \times (-54/635) - 1 \times (-7/860) \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = 51/514 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \times \frac{4184 \text{ J}}{\text{kcal}} = 215534/6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\frac{-\Delta G}{RT} = \frac{-215534/57}{8/314 \times 298} = -86/99, \quad K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp(-86/99) = 1/65 \times 10^{-38}$$

اثر دما بر ثابت تعادل

ثابت تعادل (K) تابعی از دما است. هدف این بخش محاسبه اثر دما بر ثابت تعادل می‌باشد. رابطه‌ی بین ثابت تعادل و انرژی آزاد استاندارد واکنش به

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{K}{K_0}$$

صورت مقابل می‌باشد:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

از طرف دیگر تغییرات انرژی آزاد طی واکنش با تغییر آنتالپی و آنتروپی به صورت مقابل مرتبط می‌باشد:

اگر چه ΔG° به شدت تابع دماست، اما تغییرات ΔH° و ΔS° با دما بسیار کم است لذا می‌توان T سمت راست واکنش را ثابت فرض کرد. از ترکیب دو

$$\frac{-RT \ln \frac{K}{K_0}}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \Delta S^\circ$$

رابطه‌ی فوق خواهیم داشت:

$$\ln \frac{K}{K_0} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

در نتیجه:



$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

اگر فرض شود ΔH° و ΔS° مستقل از دما می‌باشند (که فرض معقولی می‌باشد) خواهیم داشت:

بنابراین نحوه تغییر ثابت تعادل با دما به گرمازا یا گرماگیر بودن واکنش (مقدار ΔH°) بستگی دارد:

۱- واکنش گرمازاست: در این حالت $\Delta H^\circ < 0$ می‌باشد و تغییرات K و T عکس هم می‌باشند.

۲- واکنش گرماگیر است: در این حالت $\Delta H^\circ > 0$ می‌باشد و تغییرات K و T مشابه هم می‌باشند.

معمولاً برای محاسبه K از مقادیر ΔG° و ΔH° استفاده می‌شود که به صورت جدول‌بندی شده در کتاب‌های مرجع موجود می‌باشند.

نکته ۲: ثابت تعادل K در دماهای پایین نسبت به تغییر دما خیلی حساس است و بر عکس، در دماهای بالا حساسیت K نسبت به دما اندک است.

برای اثبات نکته ۲ به مثال زیر توجه کنید (البته با فرض اینکه ΔH° تقریباً ثابت باشد):

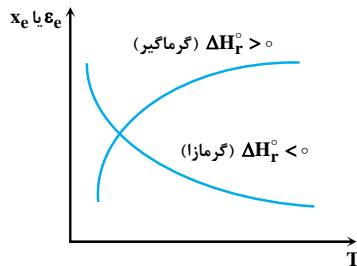
$$T_1 = 5K, T_2 = 10K \Rightarrow \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{5}\right) = 0.1 \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$T'_1 = 500K, T'_2 = 505K \Rightarrow \ln\left(\frac{K'_2}{K'_1}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{505} - \frac{1}{500}\right) = 0.0002 \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

بنابراین نحوه تغییر ثابت تعادل با دما به گرمازا یا گرماگیر بودن واکنش (علامت ΔH°) بستگی دارد:

الف: اگر واکنش گرمازا باشد ($\Delta H^\circ < 0$): افزایش دما در فشار ثابت سبب کاهش K شده و در نتیجه واکنش در جهت برگشت پیش می‌رود که این به معنی کاهش ϵ_e می‌باشد.

ب: اگر واکنش گرماگیر باشد ($\Delta H^\circ > 0$): افزایش دما در فشار ثابت سبب افزایش K شده و در نتیجه واکنش در جهت رفت پیش می‌رود که این به معنی افزایش ϵ_e می‌باشد.



شکل ۲. نمودار $\epsilon_e - T$ برای انواع واکنش‌ها

دو مورد فوق با اصل لوشاتلیه نیز همخوانی دارند که می‌گوید اعمال هر نوع تغییر بر یک سیستم در حال تعادل، موجب می‌شود سیستم به نحوی عمل کند که با این تغییر مقابله شود و حالت تعادل جدیدی برقرار گردد. در شکل (۲)، تأثیر دما بر درصد تبدیل تعادلی (ϵ_e) برای انواع واکنش‌ها در فشار ثابت نشان داده شده است:

$$\Delta H_r^\circ > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T}\right)_P > 0$$

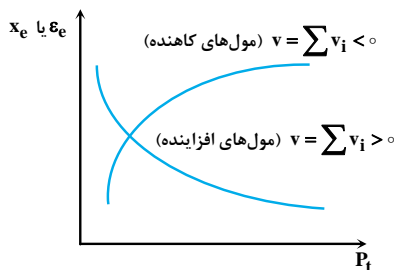
$$\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T}\right)_P < 0$$

تنها در واکنش‌های فاز گاز، فشار بر درصد تبدیل تعادلی تأثیرگذار است. تأثیر فشار بر درصد تبدیل تعادلی (ϵ_e) به صورت زیر می‌باشد:

توجه شود که v_i محصولات واکنش، ضریب استوکیومتری هر ماده با علامت مثبت بوده و برای مواد اولیه واکنش برابر ضریب استوکیومتری هر ماده با علامت منفی است.

الف: $v = \sum v_i > 0$ (واکنش با مولهای افزایشنده): افزایش فشار در دمای ثابت واکنش را به طرف تعداد مول‌های کمتر یعنی به طرف مواد اولیه پیش خواهد برد که این امر سبب کاهش $\Pi y_i^{v_i}$ می‌شود و با توجه به اینکه v_i محصولات مثبت و مواد اولیه منفی می‌باشد

$$\left(\frac{\partial \Pi y_i^{v_i}}{\partial P_t}\right)_T = \frac{\sum v_i y_i^{v_i}}{\Pi y_i^{v_i}} \Rightarrow \text{مقادیر } y_i \text{ محصولات کاهش و } y_i \text{ مواد اولیه افزایش می‌یابد که این به معنی کاهش } \epsilon_e \text{ می‌باشد.}$$



شکل ۳. نمودار $\epsilon_e - P_t$ برای انواع واکنش‌ها

ب: $v = \sum v_i < 0$ (واکنش با مولهای کاهشنده): افزایش فشار در دمای ثابت واکنش را به طرف تعداد مول‌های کمتر یعنی به طرف محصولات پیش خواهد برد که این امر سبب

$$\left(\frac{\partial \Pi y_i^{v_i}}{\partial P_t}\right)_T = \frac{\sum v_i y_i^{v_i}}{\Pi y_i^{v_i}} \Rightarrow \text{مقادیر } y_i \text{ محصولات افزایش می‌شود و با توجه به رابطه}$$

افزایش y_i مواد اولیه کاهش می‌یابد که این به معنی افزایش ϵ_e می‌باشد.

در نتیجه با توجه به مطالب گفته شده و همان‌طور که از روی شکل نیز پیداست، می‌توان نوشت:

$$v = \sum v_i < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial P_t}\right)_T > 0$$

$$v = \sum v_i > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial P_t}\right)_T < 0$$



نکته ۳: برای واکنش‌های سری (متوالی)، ثابت تعادل کلی، برابر حاصل ضرب ثابت تعادل تک‌تک واکنش‌هاست. $(K_t = \prod K_i)$ به عنوان مثال برای

واکنش سری $aA + bB \xrightarrow{K_1} cC + dD \xrightarrow{K_2} eE + fF$ ، ثابت کلی واکنش به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K_1 = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad K_2 = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[C]^c \cdot [D]^d}, \quad K_t = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b} \Rightarrow K_t = K_1 \times K_2$$

بنابراین برای بدست آوردن ارتباط بین ثابت‌های تعادلی چند واکنش مختلف، کافی است ابتدا روابط تک‌تک ثابت‌های تعادلی هر واکنش را نوشته و با هم مقایسه کنیم.

رابطه‌ی K با جزء مولی اجزاء واکنش

ثابت تعادل (K) با جزء مولی اجزاء واکنش (y_i در فاز گاز و x_i در فاز مایع) ارتباط دارد. در این بخش چگونگی این ارتباط برای واکنش‌های فاز گاز و فاز مایع محاسبه شده است.

۱- واکنش‌های فاز گاز: برای واکنش‌های فاز گاز، رابطه‌ی $K = \prod \hat{a}_i^{v_i}$ با توجه به حالت استاندارد فاز گاز به صورت زیر در می‌آید:

$$K = \prod \hat{a}_i^{v_i}, \quad \hat{a} = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}, \quad f_i^\circ = 1 \text{ atm} \Rightarrow \hat{a}_i = \hat{f}_i, \quad \hat{f}_i^v = \hat{\Phi}_i^v y_i P_t$$

$$K = \prod (\hat{\Phi}_i^v y_i P_t)^{v_i}$$

در صورتی که مخلوط گازی یک مخلوط آرمانی باشد، $\hat{\Phi}_i^v = \Phi_i^v$ و اگر فشار به اندازه کافی پایین یا دما به اندازه کافی بالا باشد، آنگاه گاز با تقریب خوبی گاز ایده‌آل محسوب می‌شود. در این شرایط $\Phi_i^v = 1$ و با توجه به این که برای گاز ایده‌آل رابطه‌ی $y_i P_t = P_i$ صادق می‌باشد، رابطه‌ی فوق به صورت زیر در می‌آید:

$$K = K_p = \prod_{i=1}^N P_i^{v_i}$$

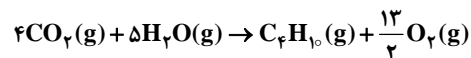
همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این حالت ثابت تعادل را با K_p نشان می‌دهند.

حال اگر K_y را به صورت $\prod_{i=1}^N (y_i)^{v_i}$ تعریف کنیم، رابطه‌ی فوق به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_p = \prod_{i=1}^N (y_i)^{v_i} \times P_t^{\sum v_i} = K_y P_t^v$$

رابطه‌ی فوق کاربردهای زیادی دارد. K_p یا K همواره عددی مثبت است، زیرا y_i و P_t همواره مثبت‌اند.

مثال ۴: واکنش تعادلی روبه‌رو را در نظر بگیرید:



در دمای T ، در صورتی که فشار واکنش از 1 bar به 10 bar افزایش یابد، نسبت $\frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot y_{\text{O}_2}^{13/2}}{y_{\text{CO}_2}^4 \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^5}$ با چه ضریبی تغییر می‌کند. رفتار گاز را ایده‌آل فرض کنید.

$$\sqrt{1000} \quad (4) \qquad \frac{1}{\sqrt{1000}} \quad (3) \qquad \sqrt{10} \quad (2) \qquad \frac{1}{\sqrt{10}} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به تعریف $K_y = \prod (y_i)^{v_i}$ ، نسبت داده شده در صورت سؤال همان K_y می‌باشد. با تغییر فشار، ثابت تعادل

تغییری نمی‌کند، اما K_p تغییر می‌کند.

$$K = K_y \times P_t^v = \text{cte}, \quad v = \sum v_i = 1 + \frac{13}{2} - 4 - 5 = -\frac{3}{2}$$

$$K_{y_1} \times 10^{-3/2} = K_{y_2} \times 10^{-3/2} \Rightarrow K_{y_1} = K_{y_2} \times \frac{1}{\sqrt{1000}} = K_{y_2} \times \frac{1}{\sqrt{1000}} \Rightarrow K_{y_2} = \sqrt{1000} K_{y_1}$$