

بسم الله الرحمن الرحيم

شیمی فیزیک

رشته صنایع شیمیایی

فربا خیرخواه زاده - دکتر اکبر منصوری نسب

۱۳۹۲

سرشناسه : فریبا خیرخواه زاده - اکبر منصوری نسب
عنوان و پدید آور: شیمی فیزیک (رشته صنایع شیمیایی) . خیرخواه زاده . فریبا .
مؤلف ۱۳۴۵ . منصوری نسب . اکبر . مؤلف ، ۱۳۵۰ .
مشخصات نشر : ارسطو . مشهد
تعداد صفحات : ۱۶۰ صفحه قطع رحلی .
موضوع : شیمی فیزیک - صنایع شیمیایی - آموزشی .
وضعیت فهرست نویسی : فیپا
شابک : ۰ - ۶ - ۹۰۷۰۳ - ۹۶۴ - ۹۷۸
رده بندی دیویی : ۴ ن ۳ ص / ۳۸۵
رده بندی کنگره : ۵۶۸۷۵۶ کتابخانه ملی ایران ۳۲۴

نام کتاب : شیمی فیزیک (رشته صنایع شیمیایی)
مؤلفان : فریبا خیرخواه زاده - اکبر منصوری نسب
ناشر : ارسطو (با همکاری سامانه اطلاع رسانی چاپ و نشر ایران)
صفحه آرایشی ، تنظیم و طرح جلد : پروانه مهاجر - چاپ و نشر ایران
تیراژ : ۱۰۰۰ جلد
نوبت چاپ : اول - ۱۳۹۲
چاپ : مهتاب
قیمت : ۱۱۲۰۰ تومان
شابک : ۰ - ۶ - ۹۰۷۰۳ - ۹۶۴ - ۹۷۸
تلفن های مرکز پخش : ۰۹۱۵۹۲۲۴۳۲۰ - ۵۰۹۶۱۴۵ - ۵۰۹۶۱۴۶ - ۰۵۱۱
www.chaponashr.ir/arastu

شیمی فیزیک شاخه ای از علم شیمی است که از موضوع های متنوعی مانند خواص گازها، قوانین ترمودینامیک، الکتروشیمی، سینتیک شیمیایی، تعادل در فازها، طیف سنجی مولکولی و نظریه های کوانتومی صحبت می کند. امروزه این علم به دلیل رابطه تنگاتنگی که با ریاضی و فیزیک دارد از اهمیت ویژه ای برخوردار است و می توان آن را یکی از شاخه های پر اهمیت و پر کاربرد علوم پایه دانست. در صنایع شیمیایی هم به عنوان یکی از رشته های مفید و کارآمد این درس از اهمیت بسزایی برخوردار است.

تجربه تدریس متوالی شیمی فیزیک در رشته صنایع شیمیایی نشان می دهد که هیچ کدام از کتابهای مرجع شیمی فیزیک به طور کامل سرفصل های تعیین شده برای این درس را پوشش نمی دهد، چرا که سرفصل های این درس از مجموعه دروس شیمی فیزیک دوره کارشناسی انتخاب شده است. بر همین اساس برآن شدیم تا با استفاده از تجارب خود و به کارگیری منابع مهم و متداول این درس برای اولین بار کتاب شیمی فیزیک رشته صنایع شیمیایی را به رشته تألیف در آوریم.

امید است این اثر مورد پذیرش و استفاده دانشجویان عزیز و همکاران گرامی قرار گیرد. در پایان انتظار می رود که همکاران گرامی با ارائه نقطه نظرات سازنده خود ما را در پربار کردن این کتاب در چاپ های بعدی یاری نمایند.

اکبر منصوری نسب

دکترای شیمی فیزیک

مدرس دانشکده فنی دختران بوشهر

فریبا خیرخواه زاده

کارشناس ارشد شیمی فیزیک

مدرس دانشکده فنی دختران بوشهر

فهرست مطالب

۲۸			فصل اول : یادآوری مفاهیم بنیادی ترمودینامیک
۲۸	۲۰-۱ آنترپی		
۳۰	۲۱-۱ تغییر آنترپی در تحول های خودبه خود	۷	۱-۱ قانون بویل
۳۱	۲۲-۱ محاسبه تغییرات آنترپی	۷	۲-۱ قانون گیلوساک
۳۲	الف- تحول آدیاباتیک برگشت پذیر	۸	۳-۱ قانون آوگادرو
۳۲	ب- انبساط همدمای گاز کامل	۸	۴-۱ معادله حالت گازها
۳۳	ج- تغییر فاز برگشت پذیر در دما و فشار ثابت	۱۰	۵-۱ مخلوط گازهای ایده آل
۳۴	د- گرم کردن	۱۰	الف- قانون فشارهای جزئی دالتون
۳۴	ه- تغییر حالت برگشت پذیر گاز کامل	۱۰	ب- قانون حجم های جزئی آماگات
۳۵	۲۳-۱ قانون سوم ترمودینامیک	۱۰	۱-۶ گازهای حقیقی
۳۷	تمرین های فصل اول	۱۰	۷-۱ فاکتور تراکم پذیری
	فصل دوم : انرژی آزاد گیبس	۱۱	۸-۱ معادله واندروالس
۴۱	۱-۲ انرژی های گیبس وهلمولتز	۱۲	۹-۱ قانون اول ترمودینامیک
۴۲	الف- در حجم و دمای ثابت	۱۳	۱۰-۱ انرژی درونی
۴۳	ب- در فشار و دمای ثابت	۱۳	۱۱-۱ قضیه هم بخشی
۴۴	۲-۲ محاسبه انرژی گیبس استاندارد واکنش	۱۴	۱۲-۱ کار انبساطی
۴۵	۳-۲ معادلات اصلی	۱۵	الف- انبساط آزاد
۴۶	۴-۲ روابط ماکسول	۱۵	ب- انبساط در مقابل فشار ثابت
۴۷	۵-۲ مربع ترمودینامیکی	۱۵	ج- انبساط برگشت پذیر همدما
۴۸	۶-۲ وابستگی انرژی گیبس به دما و فشار	۱۶	۱۳-۱ ظرفیتهای گرمایی در حجم ثابت و در فشار ثابت
۵۰	۷-۲ پتانسیل شیمیایی		
۵۲	۸-۲ فوگاسیته	۱۸	۱۴-۱ اثر ژول - تامسون
۵۳	۹-۲ انرژی گیبس وثابت تعادل واکنش	۱۹	۱۵-۱ محاسبه کار در فرایند انبساط آدیاباتیک
۵۷	۱۰-۲ توصیف کیفی تعادل	۲۰	۱۶-۱ آنتالپی
۵۷	۱۱-۲ وابستگی دمایی ثابت تعادل	۲۲	۱۷-۱ تغییر آنتالپی استاندارد
۵۹	تمرین های فصل دوم	۲۳	۱۸-۱ ترموشیمی
	فصل سوم : تعادل فازها	۲۳	الف- اندازه گیری مستقیم گرمای واکنش
۶۱	۱-۳ تعریف فاز	۲۴	ب- قانون هس
۶۱	۲-۳ قاعده فاز	۲۶	ج- تعیین گرمای واکنش با استفاده از آنتالپی های استاندارد تشکیل
۶۲	۳-۳ درجات آزادی در یک سیستم یک جزئی		
۶۳	۴-۳ نمودار فازی مواد خالص	۲۶	د- محاسبه گرمای واکنش در دماهای مختلف
۶۴	الف- نمودار فازی آب	۲۷	۱۹-۱ قانون دوم ترمودینامیک

۹۹	۱۲-۴ برخی باطری های مهم	۶۵	ب- نمودار فازی کربن دی اکسید
۹۹	الف- پیل خشک	۶۶	۵-۳ معادله کلوزیوس - کلاپیرون
۹۹	ب- پیل انباره سربی	۶۶	الف- تعادل مایع - جامد
۱۰۰	ج- پیل های سوختی	۶۷	ب- تعادل مایع - بخار و جامد - بخار
۱۰۱	تمرین های فصل چهارم	۶۸	۶-۳ سیستم های دوجزئی
	فصل پنجم : سینتیک شیمیایی	۶۹	الف- محلول های ایده آل مایع
۱۰۳	۱-۵ سرعت واکنش	۷۱	ب - محلول های غیرایده آل
۱۰۶	۲-۵ مرتبه واکنش	۷۳	۷-۳ نمودار فازی سیستم های دوجزئی
۱۰۸	۳-۵ ابعاد ثابت واکنش	۷۳	الف- نمودار فازی محلول ایده آل در دمای ثابت
۱۰۹	۴-۵ رابطه غلظت - زمان	۷۴	ب- نمودار فازی محلول ایده آل در فشار ثابت
۱۰۹	الف- واکنش های مرتبه اول	۷۵	ج- محلول های غیرایده آل
۱۱۲	ب- واکنش های مرتبه دوم	۷۶	د- سیستم دوتایی مایع- مایع
۱۱۴	۵-۵ اثر دما بر سرعت واکنش	۷۷	ه- سیستم دوتایی جامد - مایع
۱۱۶	۶-۵ نظریه حالت گذار	۷۹	۸-۳ فشار اسمزی
۱۱۸	۷-۵ کاتالیزورها	۸۲	تمرین های فصل سوم
۱۲۰	۸-۵ بازدارنده ها		فصل چهارم : الکتروشیمی
۱۲۱	۹-۵ آنزیم ها	۸۵	۱-۴ محلول های الکترولیت
۱۲۱	۱۰-۵ جذب سطحی	۸۵	۲-۴ نظریه آرنیوس
۱۲۲	الف- جذب همدمای لانگمویر	۸۶	۳-۴ رسانایی الکتریکی
۱۲۴	ب- جذب همدمای فروندلیش	۸۸	۴-۴ رسانایی هم ارز
۱۲۵	تمرین های فصل پنجم	۸۹	۵-۴ الکترولیت های قوی و فعالیت یون ها
۱۲۹	مجموعه سوالات چهارگزینه ای شیمی فیزیک	۹۰	۶-۴ نظریه دبای - هوکل
۱۴۵	پیوست ها	۹۰	۷-۴ پیل های الکتروشیمیایی
۱۵۵	منابع و مأخذ	۹۰	الف - پیل های گالوانی
		۹۲	ب- پیل های الکترولیتی
		۹۳	۸-۴ بستگی ولتاژ یک پیل با غلظت
		۹۶	۹-۴ محاسبه ثابت تعادل
		۹۶	۱۰-۴ تعیین پتانسیل استاندارد نیم واکنش از دو نیم واکنش دیگر
		۹۷	۱۱-۴ برخی الکترودهای ویژه
		۹۷	الف- الکترودهای گازی
		۹۸	ب- الکترودهای فلز- یون فلز
		۹۸	ج- الکترودهای فلز- نمک نامحلول

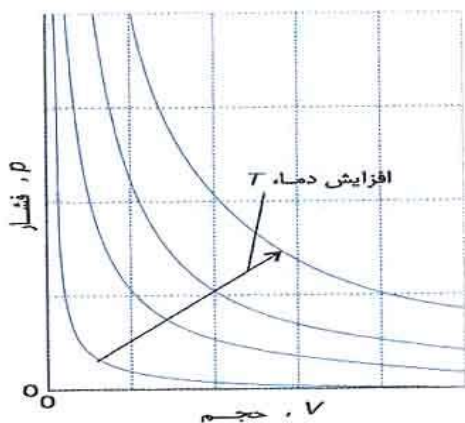
فصل اول – یادآوری مفاهیم بنیادی ترمودینامیک

در اکثر منابع جهت بررسی قوانین ترمودینامیک و نظریه های مربوط به آن از گازها و قوانین حاکم بر آنها آغاز می کنند. مولکول های گاز در فشارهای پایین تقریباً مستقل از یکدیگر عمل می کنند و نیروهای بین مولکولی در حالت گازی شکل در کمترین مقدار هستند. با تقریب هایی که در این زمینه بکار می رود این نیروها ناچیز فرض شده و مولکولهای گاز مجزا از هم در نظر گرفته می شوند. برای مطالعه خواص گازها از چهار متغیر فشار (p)، حجم (v)، تعدادمول (n) و دمای مطلق (T) استفاده می شود. در این فصل با قوانین حاکم بر گازها آغاز کرده و سپس قوانین ترمودینامیک و نتایج حاصل از آنها را به اختصار ذکر می کنیم.

۱-۱ قانون بویل

در یک گاز کامل هرگاه دما و تعداد مول های گاز ثابت باشد، آنگاه حجم و فشار گاز نسبت عکس دارند.

$$PV = \text{مقدار ثابت} \quad P_1V_1 = P_2V_2 \quad (1-1)$$

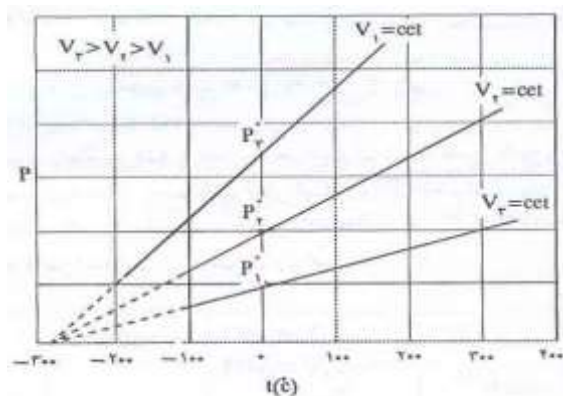


شکل ۱-۱ نمودار تغییرات حجم و فشار در دماهای مختلف

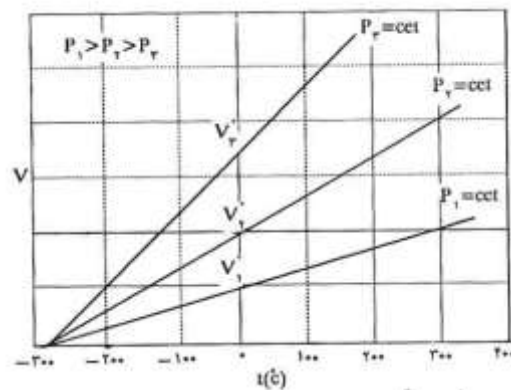
۲-۱ قانون گیلوساک

هرگاه تعداد مول های گاز و فشار آن ثابت باشد، حجم و دمای گاز رابطه مستقیم دارند.

$$\frac{V}{T} = \text{مقدار ثابت} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2-1)$$



شکل ۳-۱ تغییر فشار گاز ایده آل بر حسب تغییر دما در حجم ثابت



شکل ۲-۱ تغییر حجم گاز ایده آل بر حسب تغییر دما در فشار ثابت

همچنین در حجم و تعداد مول ثابت، فشار و دمای گاز با هم متناسب هستند.

$$\left(\frac{P}{T}\right)_V = \text{مقدار ثابت} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (۳-۱)$$

۳-۱ قانون آووگادرو

هرگاه دما و فشار ثابت باشد حجم گاز متناسب با مقدار آن است. به عبارتی در دما و فشار یکسان حجم مولی همه گازها یکسان است.

$$\left(\frac{V}{n}\right)_{P,T} = \text{مقدار ثابت}$$

۴-۱ معادله حالت گاز کامل

مشاهدات تجربی خلاصه شده در قوانین بالا را می توان در یک رابطه به شکل زیر ادغام کرد :

$$PV = nT \times \text{مقدار ثابت}$$

در رابطه بالا مقدار ثابت تناسب که به طور تجربی برای تمام گازها یکسان به دست آمده است با R نشان داده شده و ثابت عمومی گازها نامیده می شود. معادله نتیجه شده معادله حالت گاز کامل نامیده می شود.

$$PV = nRT \quad (۴-۱)$$

این عبارت را می توان معادله حالت تقریبی برای هر گازی دانست و دقت آن با نزدیک شدن فشار به صفر بیشتر می شود. گازی که در تمام شرایط از معادله (۴-۱) تبعیت کند گاز کامل نامیده می شود. طبق تعریف گاز

کامل (ایده ال)، گازی است که نیروهای بین مولکولی آن صفر باشد یعنی هیچگونه نیروی جاذبه یا دافعه ای بین مولکول های آن وجود نداشته باشد.

در سیستم SI، فشار بر حسب پاسکال Pa، حجم بر حسب متر مکعب m^3 و دما بر حسب کلوین k اندازه گیری می شود، بنابراین R بر حسب ژول بر مول بر کلوین $J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}$ بیان می شود.

مثال ۱-۱ یک مول گاز کامل در دمای $1^\circ C$ و فشار 1atm حجمی برابر $lit \ 22/4136$ اشغال می کند. مقدار R

را با واحد الف) $\frac{lit \cdot atm}{K \cdot mol}$ (ب) $\frac{lit \cdot bar}{K \cdot mol}$ (ج) $\frac{pa \cdot m^3}{K \cdot mol}$ محاسبه کنید.

$$R = \frac{PV}{nT} \quad \text{الف)} \quad \frac{1 \text{ atm} \times 22/4 \text{ lit}}{1 \text{ mol} \times 273/15 \text{ k}} = 8/2 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{lit} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

$$\text{ب)} \quad \frac{1 \text{ atm} \left(\frac{1/014 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} \right) \times 22/4 \text{ lit}}{1 \text{ mol} \times 273/15 \text{ k}} = 8/31 \times 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{lit} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$$

$$\text{ج)} \quad \frac{1 \text{ atm} \left(\frac{101325 \text{ pa}}{1 \text{ atm}} \right) \times 22/4 \text{ lit} \left(\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ lit}} \right)}{1 \text{ mol} \times 273/15 \text{ k}} = 8/313 \text{ pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1} = J \text{ mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$$

از قانون گاز کامل به صورت $R = \frac{PV}{nT}$ نتیجه می شود، هنگامی که سیستم از حالتی به حالت دیگر برسد چون $\frac{PV}{nT}$ برابر با یک مقدار ثابت است، مقادیر مربوط به دو حالت سیستم با رابطه زیر که قانون ترکیبی گازها نامیده می شود، به هم مربوط می شود:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (5-1)$$

در مقایسه دو حالت مختلف مقادیر ثابت از معادله بالا حذف خواهد شد.

مثال ۲-۱ گاز کاملی به طور هم دما متراکم می شود. فشار و حجم نهایی آن به ترتیب برابر با $5/04 \text{ bar}$ و

$4/65$ لیتر است. اگر در این فرایند حجم گاز $2/2$ لیتر کاهش یافته باشد، فشار اولیه گاز را بر حسب

الف) bar (ب) atm محاسبه کنید.

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 4/65 - V_1 = 2/2 \Rightarrow V_1 = 6/85 \text{ lit}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_1 = (5/04)(4/65)/(6/85) = 3/42 \text{ bar}$$

$$P_1 = 3/42 \text{ bar} \left(\frac{0/98 \text{ atm}}{1 \text{ bar}} \right) = 3/35 \text{ atm}$$

۵-۱ مخلوط گازهای ایده آل

الف) قانون فشارهای جزئی دالتون: در حجم و دمای ثابت فشار کلی در یک مخلوط گازی برابر است با مجموع فشارهای جزئی هریک از اجزاء مخلوط:

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (6-1)$$

فشار جزئی هر گاز ایده آل و کسر مولی آن از روابط زیر قابل محاسبه است.

$$P_i = X_i \cdot P_{tot} \quad \text{و} \quad X_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (7-1)$$

ب) قانون حجم های جزئی آماگات: در فشار و دمای ثابت، حجم کلی در یک مخلوط گازی برابر است با مجموع حجم های جزئی هریک از اجزاء مخلوط:

$$V_{tot} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (8-1)$$

$$V_i = X_i \cdot V_{tot} \quad (9-1)$$

باید به خاطر داشت حاصل جمع کسر مولی اجزاء یک مخلوط برابر با یک است. برای مثال هرگاه مخلوطی از ۱ مول متان و ۳ مول اتان در ظرفی با حجم ۲ لیتر دارای فشار کلی ۱ اتمسفر باشد، کسر مولی متان ۰/۲۵، فشار جزئی آن ۰/۲۵ اتمسفر و حجم جزئی متان ۰/۵ لیتر خواهد بود.

۶-۱ گازهای حقیقی

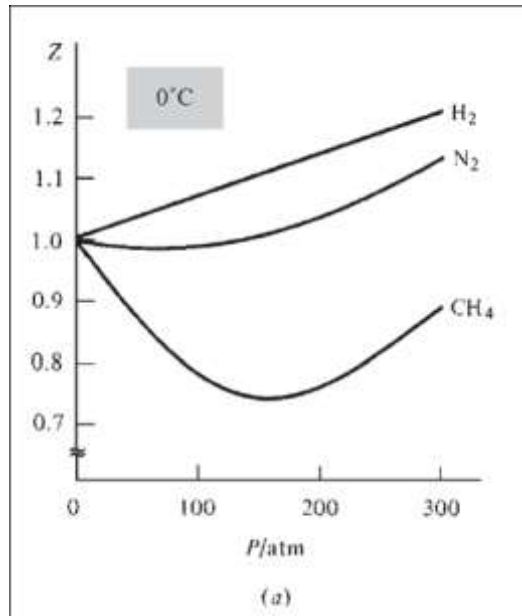
وقتی اندازه گیری کمیت های مربوط به گازها در فشارهای نسبتاً بالا یا حتی در فشارهای معمولی به طور خیلی دقیق انجام شود، تفاوت هایی با مقادیر محاسبه شده از معادله حالت گاز کامل مشاهده می شود. گازهایی که از معادله گاز کامل انحراف نشان می دهند گاز حقیقی نامیده می شوند. انحراف از قانون گاز کامل به ویژه در فشارهای بالا و دماهای پائین مهم است، به خصوص موقعی که گاز در شرف مایع شدن باشد، اما در فشارهای پائین و دماهای بالا گازهای حقیقی شبیه به گازهای کامل عمل می کنند.

۷-۱ فاکتور تراکم پذیری

برای تشخیص میزان انحراف گازها از حالت ایده آل در شرایط مختلف از لحاظ فشار، حجم و دما کمیتی به نام فاکتور تراکم پذیری تعریف می شود که از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad (10-1)$$

در تمام شرایط برای گاز کامل $z = 1$ است. همه گازها در فشارهای بسیار پایین دارای $z \approx 1$ بوده و تقریباً رفتار گاز کامل دارند. برای همه گازها در فشارهای بالا $z > 1$ است و حجم مولی آنها بیشتر از گاز کامل می باشد، در چنین شرایطی نیروهای دافعه غالبند. برای بیشتر گازها در فشارهای بینابین $z < 1$ است، این امر نشان می دهد که نیروهای جاذبه حجم مولی را به مقدار کمتر از گاز کامل رسانده است.



شکل ۱-۴ فاکتور تراکم پذیری برای سه گاز مختلف

۸-۱ معادله واندروالس

یکی از پرکاربردترین معادله های حالت برای گازهای حقیقی معادله ی واندروالس است. واندروالس شیمیدان هلندی در سال ۱۸۷۳ با توجه به دلایل زیر معادله خود را ارائه کرد:

۱- حجم مولی گازهای حقیقی نسبت به حجم کلی گاز قابل چشم پوشی نیست.

۲- بین مولکول های گاز حقیقی برهم کنش وجود دارد.

معادله واندروالس به صورت زیر بیان می شود:

$$p + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V-nb} \quad \text{برای } n \text{ مول} \quad (۱۱-۱)$$

$$p + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m-b} \quad \text{برای } ۱ \text{ مول} \quad (۱۲-۱)$$

a و **b** به ترتیب به ضرایب فشار و حجم واندروالس موسوم هستند و به نوع گاز ربط دارند ولی مستقل از دما می باشند. **a** به قدرت برهم کنش های جاذبه بین مولکول ها مربوط می شود و **b** که برابر حجم مولی اشغال شده بوسیله مولکول هاست به میزان برهم کنش های دافعه مربوط می شود. ضرایب **a** و **b** برای اکثر گازها محاسبه شده و در جدول های ترمودینامیکی منعکس است. در سیستم SI، **a** برحسب $(m^6 \cdot pa \cdot mol^{-2})$ و **b** برحسب $(m^3 \cdot mol^{-1})$ محاسبه می شود.

مثال ۱-۳ یک مول گاز در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد و حجم ۶/۱۵ لیتر، دارای فشار ۴ اتمسفر است. مشخص کنید گاز مورد نظر در این شرایط رفتار ایده آل دارد یا حقیقی؟

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{4 \times 6/15}{0/082 \times 300} = 1$$

درحالت ایده آل $Z = 1$ است بنابراین گاز مورد نظر کامل است.

۹-۱ قانون اول ترمودینامیک

مشاهدات تجربی نشان می دهد که انرژی درونی یک سیستم را می توان با انجام کار یا دادن گرما به آن افزایش داد. گرما و کار انرژی درونی سیستم را به یک صورت تغییر می دهند. همچنین اگر سیستمی از محیط خود منزوی باشد، انرژی درونی آن تغییر نخواهد کرد. مجموع این مشاهدات قانون اول ترمودینامیک یا قانون پایستگی انرژی نامیده می شود. بیان ریاضی قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر است:

$$\Delta U = q + w \quad (۱۳-۱)$$

به بیان دیگر تغییرات انرژی درونی یک سیستم ΔU برابر است با جمع جبری کار انجام شده توسط سیستم یا محیط w و انرژی گرمایی مبادله شده بین محیط و سیستم q . انرژی داخلی U (مثل T, V, P) یک تابع حالت است یعنی ΔU فقط به حالت های اولیه و نهایی سیستم بستگی دارد و مستقل از مسیر طی شده سیستم از حالت اولیه به حالت نهایی است. نماد Δ به معنی مقدار نهایی منهای مقدار اولیه است و فقط برای توابع حالت به کار می رود. q و w تابع مسیر هستند. رابطه (۱۳-۱) براساس این قرارداد متداول است که اگر کار و گرما به صورت انرژی به سیستم داده شود علامت w و q مثبت و اگر سیستم انرژی را به صورت کار یا گرما از دست بدهد علامت w و q منفی خواهد بود.

۱۰- انرژی درونی

در ترمودینامیک به انرژی کل سیستم انرژی درونی می گویند. اگر سیستم ثابت باشد و میدان های الکتریکی و مغناطیسی بر آن اثر نداشته باشد، انرژی کل سیستم برابر با انرژی کل مولکول های آن (انرژی های جنبشی شامل انرژی انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و انرژی پتانسیل مولکولها) خواهد بود. چون مقدار انرژی های پتانسیل و جنبشی ذرات سازنده ماده دقیقاً قابل اندازه گیری یا محاسبه نیست، لذا مقدار مطلق U قابل دسترسی نیست و معمولاً تغییر مقدار U یعنی ΔU ارزیابی می شود. معمولاً انرژی درونی برحسب ژول ($1 J = 1 kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$) اندازه گیری می شود و انرژی درونی مولی U_m ، انرژی درونی سیستم تقسیم بر تعداد مول های سیستم و یک خاصیت شدتی است که برحسب کیلوژول برمول ($kJ \cdot mol^{-1}$) گزارش می شود.

۱۱- قضیه هم بخشی

در گازهای ایده آل انرژی پتانسیل برهم کنش مولکولی صفر است، از این رو انرژی جنبشی مولکولها هم ارز با انرژی درونی آنها است و فقط تابع دما می باشد. انرژی جنبشی مولکولها شامل انرژی مربوط به سه نوع حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی مولکولها است. بر اساس قضیه هم بخشی یا اصل توزیع یکسان انرژی، مقدار انرژی جنبشی E در همه شیوه های حرکتی به طور یکسان توزیع شده و به ازاء هر درجه آزادی حرکت برای یک مول برابر است با $\frac{1}{2} RT$ و برای یک مولکول برابر $\frac{1}{2} kT$ است.^۱ (درجه های آزادی ارتعاشی فقط در دماهای بالا در تغییر انرژی درونی سهم دارند) بنابراین برای یک مول گاز تک اتمی که فقط دارای حرکت انتقالی در امتداد سه محور مختصات است، می توان نوشت: $E = \frac{3}{2} RT$

برای مولکولهای گازی چنداتمی حرکات چرخشی و ارتعاشی مولکولها را نیز باید در نظر گرفت. برای هر مولکول N اتمی تعداد کل شیوه های حرکتی ممکن برابر $3N$ است. تعداد حرکات چرخشی به شکل مولکول بستگی دارد. در مولکول های خطی مثل N_2 و CO_2 دو شیوه برای حرکت چرخشی و در مولکولهای غیرخطی مثل CH_4 و H_2O سه شیوه حرکت چرخشی امکان دارد. به این ترتیب تعداد شیوه های ارتعاشی برای مولکولهای خطی برابر $3N-5$ و برای مولکولهای غیرخطی برابر $3N-6$ است.

می توان انرژی کل مربوط به مولکول ها را با رابطه زیر مشخص کرد:

$$U_{\text{کل}} = E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{انتقالی}} \quad (1-14)$$

در جدول ۱-۱ تعداد شیوه های حرکتی ممکن برای بعضی از مولکولهای گازی ذکر شده است.

^۱ - k ثابت بولتزمن نام دارد و مقدار آن برای هر مولکول از تقسیم R بر عدد آووگادرو بدست می آید.

بنابراین برای مولکولهای خطی بدون در نظر گرفتن حرکات ارتعاشی، انرژی درونی مولی برابر است با:

$$U_m = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT$$

و برای مولکولهای غیر خطی بدون در نظر گرفتن حرکات ارتعاشی، انرژی درونی مولی برابر است با:

$$U_m = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT$$

جدول (۱-۱) توزیع درجات آزادی حرکتی برای تعدادی از مولکولها

مولکول	تعداد اتم	تعداد شیوه های انتقال	تعداد شیوه های چرخش	تعداد شیوه های ارتعاش
				3N-6
				3N-5
He	1	3	0	0
Ne	1	3	0	0
H ₂	2	3	2	1
O ₂	2	3	2	1
N ₂ O	3	3	2	4
CO ₂	3	3	۲	4
H ₂ O	3	3	3	3
NH ₃	4	3	3	6

۱۲-۱ کار انبساطی

در فیزیک مکانیک کار انجام شده توسط نیروی F که سبب جابجایی dl می شود از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$w = -F \cdot dl$$

کار انبساطی از تغییر حجم ناشی می شود و شامل تراکم یا انبساط گاز است. هرگاه گازی به اندازه dV در مقابل فشار خارجی P_{ex} تغییر حجم دهد، کار انجام شده از محاسبه انتگرال زیر بدست می آید:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV \quad (۱۵-۱)$$

این انتگرال برحسب شرایط حاکم بر فرایند انجام شده به نتایج مختلفی منتهی می شود.

الف- انبساط آزاد

انبساط آزاد در مقابل فشار خارجی صفر یعنی درخلاء انجام می شود. در این حالت چون $P_{ex} = 0$ است، $w = 0$ خواهد بود.

ب- انبساط در مقابل فشار ثابت

به عنوان مثال برای چنین فرایندی می توان انبساط گازی را ذکر کرد که در یک واکنش شیمیایی در یک ظرف در باز تولید می شود. در این حالت P_{ex} به عنوان یک مقدار ثابت از انتگرال بیرون می آید.

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV = -P_{ex}(V_2 - V_1) \quad (16-1)$$

در رابطه بالا علامت منفی به علت آن است که علامت تغییر حجم با علامت کار انجام شده مخالف است. در انبساط $\Delta V > 0$ و سیستم کار انجام می دهد یعنی $w < 0$ و در تراکم $\Delta V < 0$ و محیط روی سیستم کار انجام می دهد یعنی $w > 0$.

ج- انبساط برگشت پذیر همدم

اگر در سیستمی که در حال تعادل است حداقل یکی از متغیرهای حالت تغییر کند وضع سیستم تغییر می کند تا اینکه تعادل جدیدی برقرار شود. اگر این تغییر طی مراحل متوالی و بسیار آهسته انجام شود، این تحول را برگشت پذیر می نامند. در چنین تحولی بین دو حالت متوالی، اندازه متغیرهای حالت به مقدار بسیار جزئی تغییر می کند و در هر لحظه متغیرهای سیستم و محیط خارج تفاوت بسیار نامحسوسی دارند. یعنی در یک انبساط برگشت پذیر باید در هر مرحله از انبساط $P_{ex} = P$ باشد. بنابراین انتگرال (15-1) به شکل زیر تغییر می کند:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (17-1)$$

با در نظر گرفتن رابطه بین حجم و فشار گاز ایده آل می توان به نتیجه زیر رسید:

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (18-1)$$

مثال 1-4 نمونه ای شامل ۱ مول گاز آرگون در دمای 0°C به طور هم دم از $22/4$ لیتر به $44/8$ لیتر منبسط شده است. مقدار کار w را در حالت های زیر محاسبه کنید:

الف: انبساط آزاد باشد. ب: در مقابل فشار خارجی ثابتی که با فشار نهایی سیستم یکی است، انجام شود.

ج: انبساط برگشت پذیر باشد.

$$\text{الف) } P_{ex} = 0 \quad \rightarrow \quad w = 0$$

$$\text{ب) } P_2 = \frac{nRT}{V_2} = \frac{1 \times 8/314 \times 298}{44/8 \times 10^{-3}} = 5/53 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$w = -P_{ex} \cdot \Delta V$$

$$w = -5/53 \times 10^4 \times (44/8 - 22/4) \times 10^{-3}$$

$$w = -1238/72 \text{ J}$$

$$\text{ج) } w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = -1 \times 8/314 \times 273 \ln \frac{44/8}{22/4} \Rightarrow w = -1573/25 \text{ J}$$

۱۳-۱ ظرفیت های گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت

تغییر انرژی درونی یک سیستم تابعی از دما و حجم سیستم است. در شرایط حجم ثابت کار انبساطی انجام نمی شود و گرمای داده شده به سیستم فقط صرف افزایش دما می شود. از قانون اول نتیجه می شود که:

$$q_V = \Delta U \quad (۱۹-۱)$$

ظرفیت گرمایی در حجم ثابت مقدار گرمایی است که دمای سیستم را در حجم ثابت به اندازه ۱ درجه سانتیگراد افزایش می دهد و از رابطه $C_V = \frac{q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ محاسبه می شود. ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت، ظرفیت گرمایی به ازای یک مول ماده است که یک خاصیت شدتی است.

$$C_{V,m} = \frac{q_V}{n\Delta T} \quad (۲۰-۱)$$

به همین ترتیب ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت از رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$C_{p,m} = \frac{q_p}{n\Delta T} \quad (۲۱-۱)$$

از آنجا که در فشار ثابت، مبادله گرما با ایجاد کار همراه است، افزایش دما به ازاء گرمای معین q در حالت فشار ثابت کمتر از حالت حجم ثابت خواهد بود. بنابراین C_p برای هر جسم همیشه بزرگتر از C_V است.

برای یک مول گاز کامل:

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R \quad (۲۲-۱)$$

و برای n مول گاز کامل:

$$C_P - C_V = nR \quad (۲۳-۱)$$

به عنوان مثال برای یک گاز ایده آل تک اتمی مقادیر C_P و C_V برای یک مول به ترتیب زیر محاسبه می شود.

$$C_{v,m} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}R = 12/472 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{P,m} = \frac{5}{2}R = 20/786 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

برای بدست آوردن یک رابطه کلی برای تفاوت ظرفیت های گرمایی در حجم ثابت و دمای ثابت لازم است با دو خاصیت دیگر آشنا شویم.

تغییر حجم نسبت به دما (در فشار ثابت) ضریب انبساط α نامیده می شود:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (۲۴-۱)$$

از نظر فیزیکی α تغییر نسبی حجم به سبب افزایش دما را نشان می دهد.

تغییر نسبی حجم به علت افزایش فشار (در دمای ثابت) β نیز از رابطه زیر حاصل می شود و ضریب تراکم پذیری هم دما نامیده می شود.

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (۲۵-۱)$$

از آنجا که با افزایش فشار dp مثبت است و باعث کاهش حجم (dv منفی) می گردد، علامت - در تعریف β وارد شده است تا β مثبت به دست آید.

با استفاده از روابط مربوط به تغییرات انرژی داخلی^۱ نسبت به تغییر T و V به رابطه کلی زیر می رسیم:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta} \quad (۲۶-۱)$$

برای گاز کامل $\beta = \frac{1}{P}$ و $\alpha = \frac{1}{T}$ بدست می آید بنابراین رابطه کلی بالا به معادله آشنای $C_P - C_V = nR$ تبدیل می شود.

^۱ $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت است و $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \pi_T$ فشار داخلی نامیده می شود. برای گازهای ایده آل $\pi_T = 0$ است.

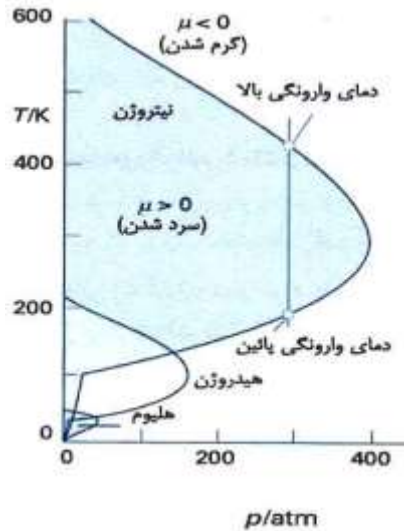
۱-۱۴ اثر ژول-تامسون

ژول و تامسون در آزمایش خود اجازه دادند که گاز از یک مانع متخلخل از ناحیه ۱ با فشار بیشتر P_1 به ناحیه ۲ که فشار کمتر P_2 دارد عبور کند و سپس تغییر دمای ناشی از انبساط را اندازه گیری کردند. کل دستگاه از لحاظ گرمایی منزوی بود بنابراین فرایند آدیاباتیکی و $q=0$ بود. آنها مشاهده کردند که در فشار کمتر گاز دمای کمتری دارد و تفاوت دماها با اختلاف فشار دو طرف متناسب است. فرایند سرمایش بر اثر انبساط آدیاباتیکی را اثر ژول تامسون می نامند. با استفاده از رابطه $\Delta U = W$ می توان نشان داد که تحول بدون تغییر آنتالپی انجام شده است. در چنین تحولی نسبت تغییر دما در هر لحظه به تغییر فشار که در حقیقت شیب منحنی T بر حسب P است ضریب ژول تامسون نامیده می شود و آن را با علامت $\mu_{j.T}$ نشان می دهند.

$$\mu_{j.T.} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (1-27)$$

برای گازهای کامل ضریب ژول تامسون صفر می باشد. چراکه نیروی بین مولکولی صفر است و تراکم و انبساط گاز انرژی درونی سیستم و به تبع آن دما را تغییر نمی دهد. ولی در گازهای حقیقی این ضریب عددی است مثبت یا منفی و مقدار آن بر حسب نوع گاز تابع دما و فشاری است که بر گاز اعمال می شود. اگر $\mu_{j.T.}$ مثبت باشد نشانگر آن است که گاز در اثر انبساط سرد می شود و اگر منفی باشد مفهوم آن این است که گاز در اثر انبساط گرم می شود. اندازه گیری این ضریب و شناسایی آن در گازهای مختلف در صنعت بسیار مهم است زیرا در عمل میعان گازها کاربرد دارد.

دمای وارونگی دمایی است که ضریب ژول تامسون تغییر علامت می دهد بنابراین در هر فشار معین دو دمای وارونگی بالا و پایین وجود دارد. در دمای وارونگی $\mu_{j.T.} = 0$ است، بنابراین رفتار گاز حقیقی در این دما مانند گاز کامل است.



شکل ۱-۵ نمودار $\mu_j.T$ در دما و فشارهای مختلف برای سه گاز حقیقی

۱-۱۵ محاسبه کار در فرایند آدیاباتیکی برگشت پذیر

به فرایندهایی آدیاباتیکی گفته می شود که بین سیستم و محیط گرمایی مبادله نشود. در این صورت طبق قانون اول ترمودینامیک $dU = dw$

طبق تعریف ظرفیت گرمایی در حجم ثابت $dU = nc_V dT$ است. بنابراین در انبساط آدیاباتیکی گاز کامل کار انجام شده با تفاوت دمای حالت اولیه و نهایی متناسب است.

$$w = \Delta U = nC_V \Delta T \quad (۲۸-۱)$$

در یک تحول آدیاباتیکی ضریب اتمیسیته γ از رابطه زیر تعریف می شود:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad \text{یا} \quad C_P = C_V \gamma \quad (۲۹-۱)$$

می توان مقادیر C_P و C_V را بر حسب γ بدست آورد.

$$C_P - C_V = R \rightarrow \gamma C_V - C_V = R \rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{الف (۳۰-۱)}$$

$$C_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \quad \text{ب (۳۰-۱)}$$

برای چنین تحولاتی دما، حجم و فشار با روابط زیر به هم مربوط می شوند.

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (۳۱-۱)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \quad (۳۲-۱)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \quad (33-1)$$

بنابراین مقدار کار انجام شده با استفاده از روابط زیر قابل محاسبه است.

$$W = n c_{v,m} \Delta T = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \rightarrow W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} \quad (34-1)$$

مطالبی را که تاکنون آموختیم می توان در جدول زیر خلاصه کرد :

جدول ۲-۱ روابط لازم برای محاسبه $\Delta T, \Delta U, q, w$ در فرایندهای مختلف

$\Delta T = T_2 - T_1$	$\Delta U = q + w$	q	w	نوع کار
0	0	0	0	انبساط در مقابل فشار صفر (همدمای آدیباتیک)
0	0	$P_{ex} \Delta V$	$-P_{ex} \Delta V$	انبساط در مقابل فشار ثابت (همدمای)
$\frac{-P_{ex} \Delta V}{n c_{v,m}}$	$-P_{ex} \Delta V$	0	$-P_{ex} \Delta V$	انبساط در مقابل فشار ثابت (آدیباتیک)
0	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	انبساط برگشت پذیر همدمای
$T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - T_1$	$n C_{V,m} \Delta T$	0	$n c_{v,m} \Delta T$	انبساط برگشت پذیر آدیباتیک

مثال ۱-۵ کار انجام شده را محاسبه کنید هنگامی که نمونه ذکر شده در مثال (۱-۴) در شرایط آدیباتیک

برگشت پذیر از حجم $22/4$ لیتر به $44/8$ لیتر منبسط شود. ($C_V = \frac{3}{2}R$)

$$C_P = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3}, \quad \gamma - 1 = \frac{2}{3}$$

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

$$T_2 = 273 \left(\frac{22/4}{44/8}\right)^{\frac{2}{3}} = 172 \text{ K}$$

$$\Delta T = 172 - 273 = -101 \text{ K}$$

$$W = n C_v \Delta T = 1 \times \left(\frac{3}{2} \times 8/314\right) (-101) = -1259/5 \text{ J}$$