

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



سیستم انرژی از چشمه انرژی

(جلد اول) ۱، ۷، ۸۶

تعریف سیستم: قسمتی از محیط را که برای مطالعه و بررسی در نظر می‌گیریم، سیستم گویند.
 محیط: قسمتی که بر مبادی و روابط آن از نظر سیستمی دیرنگی یک ن باشد.
 مایه: قسمتی که محیط نباشد.

محیط: به مایه‌های به هم چسبیده گویند.
 سیستم باز: قسمتی که مایه‌ها اطراف تبادل بر مبادی ماده، انرژی و کار دارد.
 سیستم بسته: " " " " فقط تبادل کار و انرژی دارد و تبادل ماده ندارد.
 سیستم کاملاً بسته: " " " " نه تبادل کار و انرژی و نه تبادل ماده دارد.

تعریف فاز: به مایه‌های یک ماده یا مخلوطی که مواد در حلالی یکسان داشته باشند یک phase را تشکیل می‌دهند. مثلاً مایه‌های جامد، مایه، گاز (از نظر سیستمی دیرنگی یک هستند).

حالت سیستم: مقدار از حالت سیستم، به حالت دیرنگی سیستم می‌باشد و مشخصه‌های آن دیرنگی دما و فشار و انرژی الکتریکی، هر یک نیست که قابل اندازه‌گیری نباشد.

نوع حالت: نوعی هستند دیرنگی حالت به آن که بستگی دارند، از گاه دیرنگی، دیرنگی کامل هستند.

$$Z = f(x, y) \rightarrow dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx$$

- * تابع حالت، دیرنگی ندارد.
- * انواع دیرنگی حالت به دو دسته جری و غیر جری تقسیم می‌شوند:
- جری Extensive: به جرم بستگی دارند، به حجم، دما، انرژی
- غیر جری Intensive: " " " " ندارند، دیرنگی دما، وزن مخصوص، هدایت الکتریکی

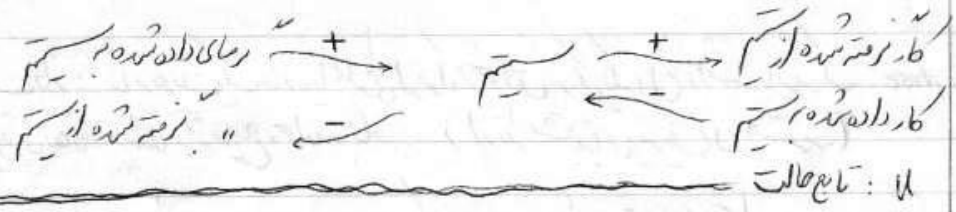
پروسه (سیکل): اگر سیستم بعد از گذشتن از مراحل مختلف به شرایط اول خود برگردد در این صورت سیستم یک چرخه را طی کرده است.

تعریف پروسه (process): مجموعه‌ای از تغییرات در خصوصیات سیستم به گونه‌ای صورت می‌گیرد که بتواند به یک حالت پایدار برسد.

تغییرات برگشت پذیر یا تعادلی: تغییراتی که جهت مخالفی ندارند، به آن تغییرات برگشت پذیر می‌گویند.

مادامه که قانون اول برقرار است:

تغییرات انرژی داخلی در یک سیستم برابر است با مجموع کار و گرما؛
 $\Delta U = Q - W$
 $\hookrightarrow du = dq - dw$



اصولی (دوم)، اول، دوم، سوم

۱- تغییرات حجم ثابت:
 $V = cte \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W = 0$
 $du = dq_v \Rightarrow \Delta U = q_v = C_v dT \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

۲- تغییرات انرژی در دما ثابت (ساختمان):

$T = cte \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$
 $q_T = W - P \Delta V \Rightarrow dq = PdV \Rightarrow W = \int PdV = \int \frac{RT}{V} dV$
 $\Rightarrow W = q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

۳- تغییرات آنتالپی (بی‌دررو):

$\Delta U = -W = - \int_1^2 PdV$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma, P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \dots, \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma, \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

۴- برای آیزوبار (شرایط):

$$W = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) = P V_2 - P V_1$$

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow U_2 - U_1 = Q_p - P V_2 - P V_1 \Rightarrow Q_p = \overbrace{(U_2 + P V_2)}^{H_2} - (U_1 + P V_1)$$

$$\Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 \Rightarrow Q_p = \Delta H$$

تغییرات انتالپی

$$* H = U + PV, dH = dq_p = C_p dT \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta H = \int_1^2 C_p dT \Leftarrow dH = C_p dT$$

↪ معادله کوشف :

$$\Rightarrow \Delta H = \int_1^2 (a + bT + cT^2) dT \Rightarrow \Delta H = aT + \frac{1}{2} bT^2 + \frac{1}{3} cT^3 + d \Big|_1^2$$

$$\text{برای گاز ایده‌آل: } C_p - C_v = R = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1.987 \frac{\text{lit} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

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

(α: ضریب انبساطی، β: ضریب تراکم)
این مقدار برای مایعات تقریباً ۱۵٪ است

انواع آزمایش‌ها:

۱- گرمای گرمی (Heat Content)

برای گرمای گرمی دو یا سه روش وجود دارد: روش اول: گرمای گرمی در دمای ثابت (برای مایعات)

$$H_2 - H_1 = \int_1^2 C_p dT \Rightarrow H_2 = H_1 + \int_1^2 C_p dT$$

گرمای گرمی

نکته: برای مایعات و جامدات در دمای ثابت

تعداد: آسانی عمل در حالت استاندارد در دمای 298 K برابر با هنجار است.

تعریف حالت استاندارد برای مواد:

پایدار باشد، ماده خالص باشد، فشار 1 atm باشد.

$$L_f = L_f^0 + \Delta H_m$$

۲- گرمای تباه در تبخیر، یخ‌زدایی، ذوب.

* این گرمای تباه برای تبدیل یک ماده از حالتی به حالت دیگر است. برای تبدیل یک ماده از حالتی به حالت دیگر از این گرمای تباه استفاده می‌کنیم.

$$L_{f,T_r} = L_{f,T_1} + \int_{T_1}^{T_r} (C_{p,l} - C_{p,g}) dT$$

مثال: مقدار گرمای لازم برای ذوب یک تن آلومینوم را می‌توانیم محاسبه کنیم.

دمای اولیه: 30°C نقطه ذوب آلومینوم: 933°C

گرمای تباه در ذوب: 10.5 MJ/mol دمای نهایی: 800°C

$$C_p = 20.7 + 12.8 \times 10^{-5} T \quad \text{J/mol}^\circ\text{C}, \quad C_{p,Al(l)} = 31.8, \quad M_{Al} = 27\text{ g/mol}$$

$$n = \frac{10^6}{27} = 37037, \quad q_1 = n \int_{T_1}^{T_r} C_p dT = n \int_{303}^{933} 20.7 + 12.8 \times 10^{-5} T dT = 17837.4 \times n$$

$$q_2 = 10.5 \times n, \quad q_3 = n \int_{T_r}^{T_2} C_p dT = n \int_{933}^{800} 31.8 dT = 4483.8 \times n$$

$$Q_{\text{total}} = 32820.8 \times n = 1.212 \times 10^9 \text{ J} = 1212 \text{ MJ}$$

۸۲، ۷، ۱۰ (مبصری کسوم)

۳- گرمای تباه یک ماده در دمای T

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \quad (\text{بدون تغییر حالت فیزیکی})$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T_m} C_{p,s} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T C_{p,l} dT \quad (\text{با وجود تغییر حالت فیزیکی})$$



۴- برای دانستن

$$\Delta H_T^R = \sum \Delta H_{T, \text{pro}}^{\circ} - \sum \Delta H_{T, \text{react}}^{\circ}, \quad \Delta H_{T_{98}}^R = \sum \Delta H_{T_{98}, \text{pro}}^{\circ} - \sum \Delta H_{T_{98}, \text{react}}^{\circ}$$

$$\Delta C_p^R = \sum C_{p, \text{pro}} - \sum C_{p, \text{react}}$$

$$* \Delta H_T^R = \Delta H_{T_{98}}^R + \int_{T_{98}}^T \Delta C_p dT$$

برای دانستن دمای اجزاء در حالت برابری دما

$$* \Delta H_T^R = \Delta H_{T_{98}}^R + \int_{T_{98}}^{T_m} \Delta C_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT + \dots$$

(ماده در نقطه ذوب)

تغییرات حالت در محاسبه

سوال: دانستن دمای آهن (FeO) با آلومینا (Al₂O₃) و دانستن دمای زیراکسا (ZrO₂) با استخوان از اطلاعات داده شده برای آن دما و دانستن دمای ۱۰۰۰ ی است.

$$T_m(\text{Al}) = 933^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{T_{98}}^R(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1471.2 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{T_{98}}^R(\text{FeO}) = -244.2 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{p, \text{Al}(s)} = 20.7 + 12.1 \times 10^{-5} T, \quad C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3} = 102.7 + 17.1 \times 10^{-5} T - 21.5 \times 10^{-8} T^2$$

$$C_{p, \text{Al}(l)} = 27.1, \quad C_{p, \text{FeO}} = 51.8 + 7.1 \times 10^{-5} T - 1.5 \times 10^{-8} T^2, \quad \Delta H_{m(\text{Al})} = 10.5 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 912^\circ\text{C} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_\gamma, \quad C_{p, \text{Fe}\alpha} = 27.12 + 7.1 \times 10^{-5} T, \quad C_{p, \text{Fe}\gamma} = 26.47 + 11.5 \times 10^{-5} T$$

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma} = 27.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{T_{98}}^R = ? \quad \Delta H_{T_{98}}^R = -1471.2 \times 1 + 3 \times 244.2 \times 1 = -1182.6 \text{ kJ/mol}$$

$$q_1 = \int_{T_{98}}^{933} \Delta C_p dT - 2 \Delta H_m^{\circ} + \int_{933}^{1187} \Delta C_p dT + 3 \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ} + \int_{1187}^{1273} \Delta C_p dT$$

$$* \Delta C_p = C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3} + 3 C_{p, \text{Fe}(\alpha)} - 3 C_{p, \text{FeO}} - 2 C_{p, \text{Al}(s)}$$

$$* \Delta C_p = C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3} + 3 C_{p, \text{Fe}(\alpha)} - 3 C_{p, \text{FeO}} - 2 C_{p, \text{Al}(l)}$$

$$* \Delta C_p = C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3} + 3 C_{p, \text{Fe}(\gamma)} - 3 C_{p, \text{FeO}} - 2 C_{p, \text{Al}(l)}$$

$$\Delta H_{T_{98}}^R = \Delta H_{T_{98}}^R + q_1$$

می توان آنرا اجزا را در برانیم پس ΔH و مولات، از ΔH مول را و لیم می کنیم تا ΔH و انی است که
(این روش ساده است)

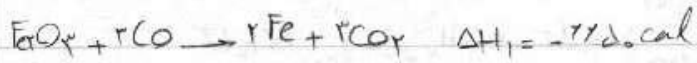
$$\dots \Rightarrow \Delta H_{\text{rxn}} = -n F E^{\circ} \text{ J/mol}$$

۵- درای تشیل :
رای تشیل یک رای رایج است که در بحث راست یک مول از رایج مورد نظر موجود باشد در
مکتب چپ و آنتی سمها تشیل رهنده به معنای استواری و ثبات است مانند رایج.

مثال: رومای سلفی Fe_2O_3 دارد ۶۰٪ یاکلسه. یانگ رومای داتی Fe_2O_3 با Co بر سیمه یان
آهن جامد و رومای یاکلسه مستحضر با 7.65×10^3 کال، برای هر mol Fe_2O_3 یانگ، فمسن
رومای داتی سوختن CO با اکسژن، تشکیل CO_2 77.75×10^3 کال، برای هر مول CO است.

$$C_{P_{Fe_2O_3}} = 27.49 + 11.7 \times 10^{-5} T - 3.1 \Delta \Delta \times 10^{-8} T^{-2} \text{ cal/mole K}$$

$$C_{pFe\alpha} = 2,11 + 4,95 \times 10^{-5} T \quad C_{pO\gamma} = 1,17 + 10^{-5} T$$

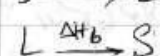
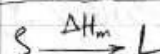
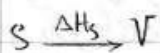


$$\Delta H = -192719 \text{ cal}$$

۶- برای احتراق (ΔH_c)
 اگر دانی که طرح است، دانی احتراقی (درختی) باشد بر مایه دانی آن، برای احتراق می‌باشد.
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ماده حرارت) ($\Delta H_c < 0$)

۷- برای اکلان
 این برای تواند + دیا - باشد. در این حالت برخلاف برای می‌باشد، خلقت ثابت می‌باشد.

۸- برای شکل پیوند / برای بحر پیوند
 (طریقه کار) ۱۵، ۷، ۱۲



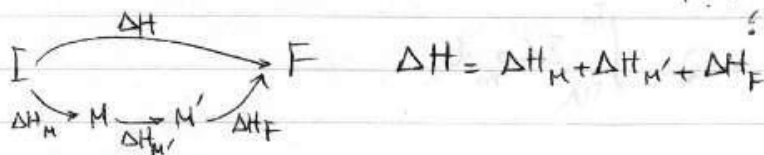
$$H_{AA} = \frac{-\Delta H_s}{k_p N Z}$$

برای همی
 تعداد پیوند در مول
 انرژی پیوند
 کجای پیوند در حالتی

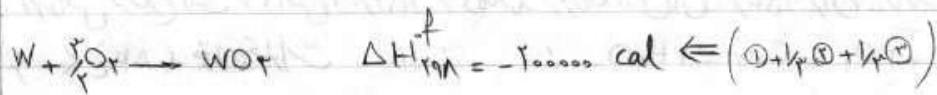
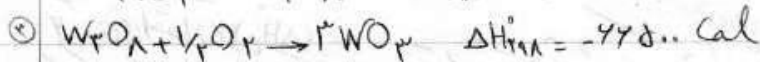
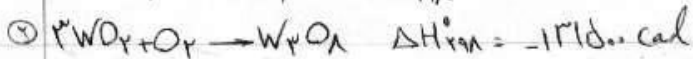
* ماده انرژی شکل پیوند منفی است و انرژی بحر پیوند مثبت است.

دایره هس:

این قانون بر مبنای تابع حالت بودن انرژی تعریف می‌شود؛
 تغییرات انرژی یک ماده از سیستم (حالت اولیه) (I) به حالت پایا (F) بر مبنای تغییرات پایا
 این فرایند مقداری برابر با ΔH خواهد داشت و اگر این فرایند را در مراحل M، M'، و M'' را نیز طی
 کند خواهیم داشت؛



مثال: با استفاده از اطلاعات داده شده برای تشکیل WO_3 (در حالت استاندارد) و آنتالپی ذوب شدن آن در دمای 25°C به دست آورید.



موازنه حرارتی در سیستم
کامپی max و به حرارت در سیستم

(-) گرمای تولیدی

۱- گرمای احتراق

۲- گرمای ذوب شدن

۳- گرمای تغییر حالت

۴- گرمای مخفی مواد ورودی

(+) گرمای مصرفی

۱- دالتهای گرمایی

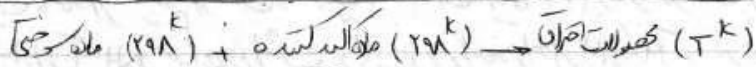
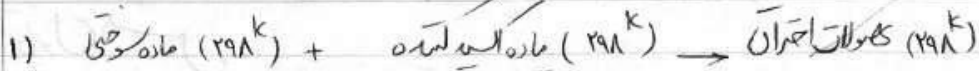
۲- گرمای ذوب و تبخیر

۳- گرمای مواد

۴- گرمای تلف شده (در طول فرآیند)

۵- گرمای مخفی مواد خروجی

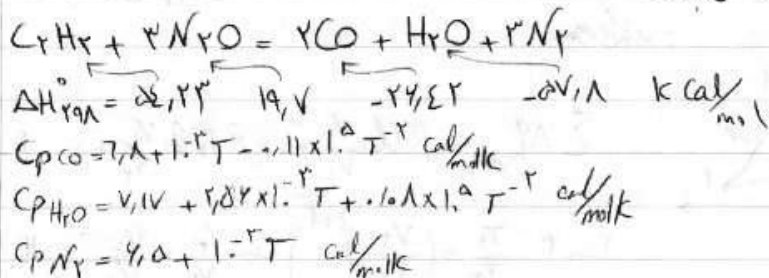
$\sum \Delta q_{\text{مصرفی}} = \sum \Delta q_{\text{تولیدی}}$



$|\Delta H_{298}^R| - Q = \int_{298}^{T_m} \sum C_{p,i} dt$

۱۶، ۱۷، ۱۸ (جبهه ی بنجم)

مثال: شعله ی محال از احتراق استیل با N_2O در حالت سبکی دارد. \max درجه حرارت محال از احتراق مخلوط استیل از این دو گاز طبق دانسیته ی چگال و دانسیته ی گاز $298 K$ می باشد.

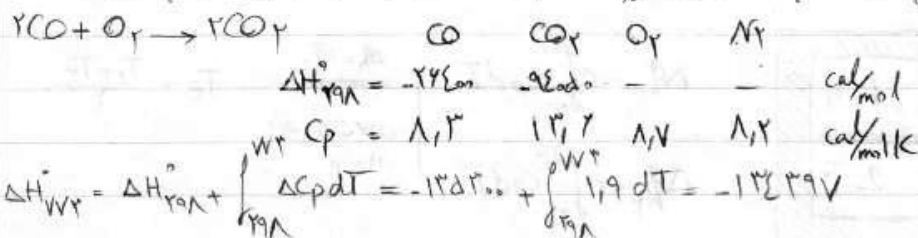


$$\Delta H_{298}^R = \sum \Delta H_{298}^\circ \text{ pro} - \sum \Delta H_{298}^\circ \text{ react} = -223970 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow +223970 = \int_{298}^{T_m} \sum C_{p,m} dT \Rightarrow 223970 = \int_{298}^{T_m} (2 \times 7,8 + 2 \times 1,1 \times 10^{-5} T^2 + 1,0 \times 10^{-8} T^3 + 7,14 + 1,5 \times 10^{-5} T^2 + 1,0 \times 10^{-8} T^3 + 3 \times 4,5 + 3 \times 1,1 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$\Rightarrow 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 + 2,2 \times 10^{-5} T_m^3 = 0 \Rightarrow T_m \approx 4207 K$$

مثال: یک مخلوط گازی متوی ۲۰ درصد CO ، ۳۰٪ CO_2 ، ۵۰٪ N_2 با مقدار لازم هوا در یک کوره سوخته می شود. اگر درجه حرارت گازی در دی ۵۰۰ C باشد، \max درجه حرارت کوره چقدر خواهد بود. فرض کنیم هوای برای ۲۰٪ O_2 و ۷۸٪ N_2 باشد:

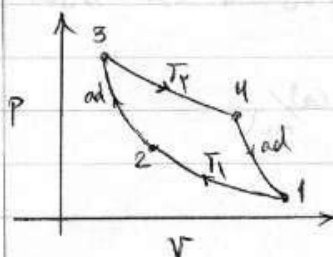


$$mol(N_2) = 4 + 4 = 8$$

$$mol(CO_2) = 3 + 2 = 5$$

$$\Rightarrow 124297 = \int_{298}^{T_m} (8 C_{p,N_2} + 5 C_{p,CO_2}) dT \Rightarrow T_m = 1720,8 K$$

دانشجویان گرامی:
 شما از جای گرم به جای سرد می‌روید و خود را سرد می‌کنید و این انتقال را می‌توانید به جای گرم بیاورید و این انتقال را می‌توانید به جای سرد بیاورید.
 صرف انرژی می‌باشد.



چرخه کارنو:

$$\sum \Delta q_{cycle} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 + R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + 0 \quad I$$

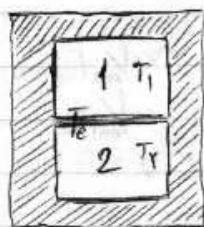
$$\left. \begin{aligned} 2 \rightarrow 3 \quad \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ 4 \rightarrow 1 \quad \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad II$$

$I, II \Rightarrow \Delta q$ تابع حالت نیست و در دسترس نیست.

$$\sum \frac{\Delta q_{cycle}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_4}{V_1} = 0 \Rightarrow \frac{\Delta q_{cycle}}{T} = \Delta S \Rightarrow \boxed{dq_{rev} = T ds}$$

Entropy (انرژی)

$$du = dq_{rev} - p dV \Rightarrow \boxed{du = T ds - p dV}$$



$T_1 > T_r$

$$\left. \begin{aligned} \Delta q_1 &= n \int_{T_1}^{T_e} C_p dT \\ \Delta q_{Tr} &= n \int_{T_r}^{T_e} C_p dT \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\Delta q = \Delta q_{Tr}} \begin{aligned} &Te = \frac{T_1 + T_r}{2} \\ &\text{این تپت می‌باشد} \\ &n > C_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n \int_{T_1}^{T_e} C_p d \ln T = n C_p \ln \frac{T_e}{T_1} \\ \Delta S_r &= n \int_{T_r}^{T_e} C_p d \ln T = n C_p \ln \frac{T_e}{T_r} \end{aligned}$$

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n C_p \ln \frac{T_e}{T_1 T_2} \xrightarrow{T_e = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)} \Delta S_t = n C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

$$* (T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2 \Rightarrow (T_1 - T_2)^2 > 0 \quad \checkmark$$

برای این سیستم $\Delta S_t > 0$.

* اگر در فرایندی ΔS_t مثبت باشد فرایند خود، خودی همگن می‌گیرد.

برای ایجابی که فرایند که برای تغییرات انرژی سیستم:

۱- اگر در فرایندی ΔS_t که برابر با $\Delta S_{\text{سیستم}}$ است، برآورد از انرژی باشد، فرایند ایجابی پذیر، یک طرفه خودم خود، برکت ناپذیر و irreversible است.

۲- اگر در فرایندی $\Delta S_t < 0$ ، فرایند ایجابی پذیر است، در جهت معکوس ایجابی پذیر است.

۳- اگر در فرایندی $\Delta S_t = 0$ ، فرایند تعادلی است. (در واقع سیستم دو طرفه، یا reversible)

۸۲، ۷، ۲۴ (جمله‌ای ششم)

کلیات تغییرات انرژی در سیستم‌های مختلف:

۱) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ تغییرات انرژی برای T_1 و T_2 بدون تغییر حالت

۲) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$ (با وجود تغییر حالت در T_t)

۳) $S_T^* = S_{T_{\text{ref}}}^* + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p}{T} dT$ انرژی یک ماده در دمای T (بدون تغییر حالت در T)

۴) $S_T^* = S_{T_{\text{ref}}}^* + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^T \frac{C_p}{T} dT$ (با تغییر حالت در T_t)

۵) $\Delta S_T^R = \Delta S_{T_{\text{ref}}}^R + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta C_p^R}{T} dT$ تغییرات انرژی در دمای T (بدون تغییر حالت در T)

۶) $\Delta S_T^R = \Delta S_{T_{\text{ref}}}^R + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \pm n \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$ (با تغییر حالت در T_m)

واحدگاری: $\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$, $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ ← e.u.

مثال: تغییرات انرژی سیستم یکی از مواردی است که می توانیم آن را در نظر بگیریم.

$$T_m(\text{Zn}) = 419.0^\circ\text{C}, \Delta H_m(\text{Zn}) = 1740 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

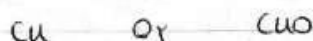
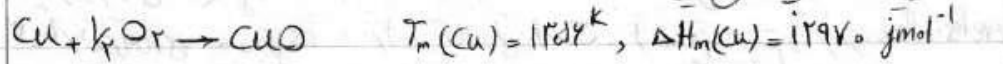
$$S_m^\circ(\text{Zn}) = 41.73 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \rightarrow C_p(\text{Zn}) = 22.18 + 10.4 \times 10^{-5} T \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta H_f(\text{O}_2) = 4820 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, T_f(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$$

تغییرات

$$C_p(\text{H}_2\text{S}) = 22.18 + 12.29 T - 1.95 \times 10^{-5} T^2 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}, \text{ از دمای } 50^\circ\text{C} \text{ تا } 100^\circ\text{C}$$

مثال: تغییرات انرژی دانه‌های زنگار در دمای 1200°C



S_m° :

C_p :

$$\Delta S_{912} = \frac{1740}{419} = 4.15 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$\begin{aligned} S_{1273}^\circ &= S_{912}^\circ + \int_{912}^{1273} C_p(\text{Zn}) dT = 41.73 + 22.18 \ln \frac{1273}{912} + 10.4 \times 10^{-5} (1273 - 912) \\ &= 72.48, 23 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{912} = \frac{4820}{90} = 53.56 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

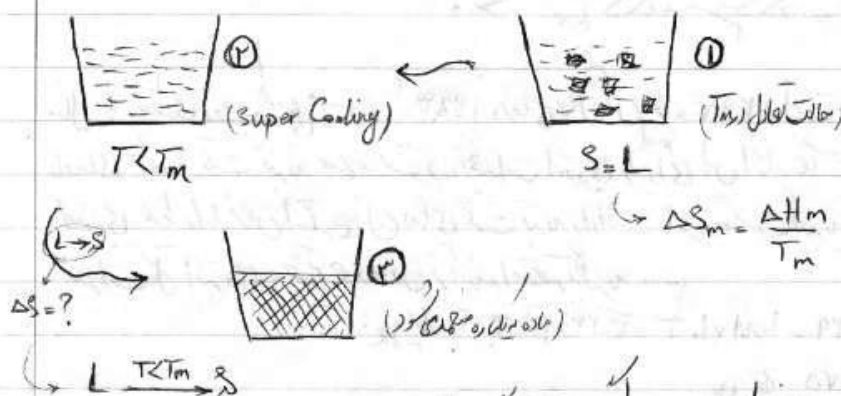
$$\begin{aligned} \Delta S_{1273} &= \int_{1273}^{1358} \left(\frac{22.18}{T} + 12.29 - \frac{1.95}{T^2} \right) dT = 22.18 \ln \frac{1358}{1273} + 12.29 (1358 - 1273) + \frac{1.95}{2} \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{1358} \right) \\ &= 6.70 + 104.5 + 2.11 \times 10^{-4} = 111.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

ث)

یاسه‌ی تغییرات انرژی در فرایند یاری برکت مایه :

باتوجه به اینکه انرژی تابع حالت و به سبب نداشتن فرایند یاری برکت مایه تغییرات انرژی ازین مسیر برکت نیست و به سبب محاسبه می‌کنیم :

فرایند یاری در تحت تبرید (Super Cooling) به حالتی که دمای ظرف به زیر دمای ذوب می‌آید اما ماده هنوز مایع است Super Cooling می‌گویند.



۱- فرض می‌کنیم مذاب را به دمای T سرد می‌کنیم.

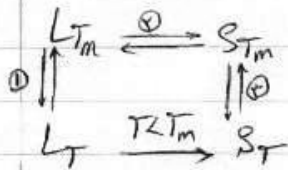
$$\Delta S_1 = \int_T^{T_m} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = -\frac{\Delta H_m}{T_m}$$

۲- فرض می‌کنیم مذاب را به دمای T_m منجمد می‌کنیم.

۳- فرض کنیم جامد از دمای T_m تا دمای T سرد شود.

$$\Delta S_f = \int_{T_m}^T \frac{C_p(s)}{T} dT$$



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

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{جامد}} = \int_{T_m}^T \frac{(C_p - C_l)}{T} dT - \frac{\Delta H_m}{T} < 0$$

کاپیته جامد: $\Delta H_1 = \int_T^{T_m} C_p dT$, $\Delta H_2 = -\Delta H_m$, $\Delta H_3 = \int_{T_m}^T C_p dT$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{جامد}} = \int_{T_m}^T (C_p - C_l) dT - \Delta H_m \Rightarrow \Delta H_{\text{جامد}} = -\Delta H_{\text{جامد}}$$

$$\Delta S_{\text{جامد}} = \frac{\Delta H_{\text{جامد}}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{جامد}} + \Delta S_{\text{محیط}} > 0$$

مثال: نقطه ذوب کلسیوم 1083°C و دمای پان آن 1297°C است. چنانچه دمای این جامد 100°C گدازد، تغییرات انتروپی را برای این اجزای سیستم کنید. آیا تغییرات انتروپی محیط را با فرض اینکه همان دمای گدازد را داشته باشد به دست آورید. تأثیر بایستی تغییرات کل انتروپی، خود را در بدن نشان دهد یا نه؟

$$C_p(\text{Cu}_{(s)}) = 3.29 - 1.0 \times 10^{-4} T - 3.22 \times 10^{-5} T^2 \quad \text{J/molK}$$

$$C_p(\text{Cu}_{(l)}) = 3.75 \quad \text{J/molK}$$



$$\Delta S_1 = \int_{1297}^{1297} \frac{3.75}{T} dT = 3.257 \quad \text{J/molK}$$

①



$$\Delta S_2 = \frac{-12970}{1297} = -9.99 \quad \text{J/molK}$$

$$\Delta S_3 = \int_{1297}^{1297} \left(\frac{3.29 - 1.0 \times 10^{-4} T - 3.22 \times 10^{-5} T^2}{T} \right) dT = -2.22 + 1.0 \times 10^{-4} + 0.01449 = -1.234 \quad \text{J/molK}$$

$$\Rightarrow \Delta S_f = -1.234 \quad \text{J/molK}$$

$$\Delta H_1 = \int_{0.157}^{0.175} 3.075 dT = 3.075 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta H_2 = -1297.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta H_3 = -3.029 + 1298.174 + 11.97 = -1211.24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

②

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{فر}} = -1150.72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow \Delta H_{\text{فر}} = 1150.72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow \Delta S_{\text{فر}} = \frac{1150.72}{1257} = 9.14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$$

③ $\Delta S_{\text{فر}} = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} = 0.17174 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} > 0 \Rightarrow$ فرایند خودی است
 - 11, 17, 29 (متری هفتم)

فرایند آزادی آزاد:

$$\Delta U = T\Delta S - W$$

$$W_{\text{max}} = \text{کار} = \text{کار غیرایستایی} + \text{کار ایستایی} \Rightarrow -W_{\text{max}} = \Delta A \text{ (انرژی آزاد هلمهولتز)}$$

$$\Delta U = T\Delta S + \Delta A \Rightarrow \begin{cases} \Delta A = \Delta U - T\Delta S & \text{انرژی آزاد هلمهولتز} \\ A = U - TS & \text{تابع حالت} \end{cases}$$

$\Delta A < 0$ امکان پذیر است. $\Delta A = 0$ هم قابل. $\Delta A > 0$ امکان ندارد.

$$A = f(V, T) \Rightarrow dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow dA = p dV - S dT$$

$$W_{\text{max}} = W_{\text{ایستایی}} + W_{\text{غیرایستایی}} \Rightarrow -W_{\text{max}} = p dV + \Delta G$$

$$\Rightarrow \Delta G = -W_{\text{غیرایستایی}} = \text{انرژی آزاد گیبس}$$

$$\Delta U - T\Delta S + p dV = \Delta G \Rightarrow \Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta G = \Delta H - T\Delta S & \text{انرژی آزاد گیبس} \\ G = H - TS \end{cases}$$

$$G = f(p, V) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \Rightarrow dG = V dp - S dT$$

۱۵

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 &\leftarrow \text{فرایند خود به خودی} \leftarrow \text{ایجاد برآورد} \\ \Delta G > 0 &\leftarrow \text{فرایند خود به خودی} \leftarrow \text{ایجاد ناپایدار} \\ \Delta G = 0 &\leftarrow \text{فرایند خود به خودی} \leftarrow \text{تراز برآورد} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{از روی آزاد استادیار}$$

$$\Delta G^\circ = f(T) = A + BT \lg T + CT \rightarrow \left(\text{معادله تجربی} \approx \text{معادله ترمودینامیکی} \right)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{T_{ref}}^\circ + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{T_{ref}}^\circ - T \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \approx \Delta H_{T_{ref}}^\circ - T\Delta S_{T_{ref}}^\circ$$

در این سن ترابو بر داسی :

$$* du = Tds - pdv \quad \textcircled{1}$$

$$* H = U + pV \Rightarrow dH = du + pdv + vdp = Tds + vdp$$

$$\Rightarrow dH = Tds + vdp \quad \textcircled{2}$$

$$* dA = pdv - sdT \quad \textcircled{3}$$

$$dG = vdp - sdT \quad \textcircled{4}$$

$$\textcircled{1} \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T, \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p, \quad \textcircled{2} \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s = v$$

$$\textcircled{3} \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_T = p, \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v = -s, \quad \textcircled{4} \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -s, \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = v$$

$$\text{مث: } \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

معادلات ماکسول :

$$Z = f(x, y)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \Rightarrow dZ = Ldx + Mdy$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}, \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} \Rightarrow \left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y$$

$$① \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$⑤ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$④ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$⑥ \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\text{ضریب انبساط: } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \text{ضریب انقباض: } \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

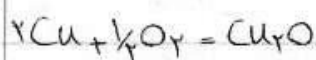
مقداری لیس - هلمهولتز :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \cdot T \xrightarrow{\text{d}T} \Delta G dT = \Delta H dT + d(\Delta G) \cdot T$$

$$\div T^2 \Rightarrow \frac{\Delta G dT}{T^2} = \frac{\Delta H dT}{T^2} + \frac{d(\Delta G)}{T} \Rightarrow \frac{-\Delta H \cdot dT}{T^2} = \frac{d(\Delta G) \cdot T - \Delta G \cdot dT}{T^2} = d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)$$

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

مثال: تغییرات انرژی دانه زیر بار در دمای ۲۹۸^K محاسبه کنید.



$$\Delta G_T^\circ = -\Sigma \Delta G_f^\circ = -2,92T \log T + 19,5T \text{ (cal)}$$

$$= -1,1458T$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} \right]_P = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}, \quad \frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{-\Sigma \Delta G_f^\circ}{T} = \frac{-2,92 \log T + 19,5}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = \frac{-\Sigma \Delta G_f^\circ}{T^2} - \frac{1,1458}{T} \Rightarrow \Delta H^\circ = -\Sigma \Delta G_f^\circ + 1,1458T \text{ cal}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^\circ = -29992 \text{ cal}$$

۸۲، ۸، ۴ (جدولی ششم)

قانون سوم روبرد ساید ؟
 (اگر دمای یک ماده در صفر مطلق برابر با صفر باشد)

$$\int_0^T ds = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad s_T - s_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$s_T = \int_0^T \alpha T^2 dT + \int_T^T \left(\frac{a'}{T} + b'CT^{-2} \right) dT \Rightarrow s_T = k_r C_p' + \int_T^T \frac{C_p}{T} dT$$

قوانین مایوری در ارتباط با خواص فیزیکی و دینامیک روبرد ساید برادر :

Richard's Rule

تأخیرهای یکپارده ؟
 تغییرات انتروپی از ذوب و ذوب در حدود 2 cal/mol K یا 1.5 cal/mol K است
 $\Rightarrow \Delta H_m = T_m \times 2 \text{ cal/mol}$

Trounton's Rule

فاصله‌های گودول ؟
 تغییرات انتروپی تغییر برای ذرات محال در حدود 21 cal/mol K یا 18 cal/mol K است
 $\Delta H = 18 \text{ یا } 21 \times \text{درای نقطه جوش}$

۸۲، ۸، ۸ (جدولی ششم)

تأخیرهای پی - دولاند ؟

$$C_v = 3R = 4 \text{ cal/mol K} \sim 1.5 \text{ cal/mol K}$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 T}{\beta} \approx 0.15 \text{ cal/mol K}$$

$$C_p = 4.15 \text{ cal/mol K}$$

$A_n B_m (s)$

قانون هونس - لوپ ؟ (درابط با C_p ترکیبات)

$$C_p = x C_{p_A} + y C_{p_B}$$

اثریه و ثابت هادلی :

$$dG = vdp - SdT \xrightarrow{T=cte} dG = vdp$$

$$\Rightarrow dG = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow dG = RT d \ln p \Rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

اثریه : نسبت فشار بخار جسم (P_i) به فشار بخار جسم در حالت استاندارد در دمای ثابت T .

$$a_i = \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right)_T$$

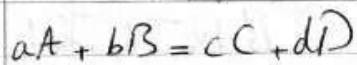
$$\Rightarrow \Delta G_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \Rightarrow \Delta G_i = RT \ln a_i$$

$$* dG = RT d \ln p \Rightarrow dG_i = RT d \ln (a_i P_i^0) \Rightarrow dG_i = RT \ln a_i$$

- * اثریه ی مواد حاصل در حالت مایه ای آن کم، برابر با یک ی باشد. زیرا $P_i = P_i^0$
- * اثریه ی گاز کامل برابر با فشار بخار آن ی باشد. زیرا $P_i = P_i^0$
- * اثریه ی سایر مواد کمتر از ۱ ی باشد.
- ◀ حدود تغییرات اثریه بین ۰ تا ۱ ی باشد. $0 \leq a_i \leq 1$

$$* a_i = \gamma_i X_i$$

ضریب اثریه ی i مول خالص i



دانشی بی در یادگیری برام!

$$\Delta G^R = \sum G_{\text{pro}} - \sum G_{\text{react}} = cG_C + dG_D - bG_B - aG_A \Rightarrow$$

$$\Delta G^R = cG_C^\circ + dG_D^\circ - bG_B^\circ - aG_A^\circ$$

$$\Delta G^R - \Delta G^R = c(G_C - G_C^\circ) + d(G_D - G_D^\circ) - b(G_B - G_B^\circ) - a(G_A - G_A^\circ) \Rightarrow$$

$$\Delta G^R - \Delta G^R = cRT \ln a_C + dRT \ln a_D - bRT \ln a_B - aRT \ln a_A$$

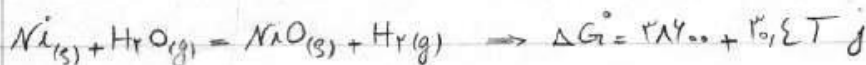
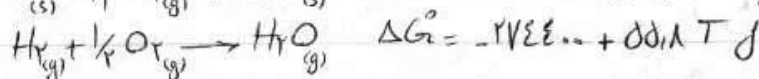
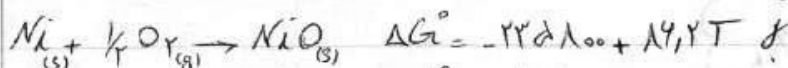
$$\Rightarrow \Delta G^R - \Delta G^R = RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} \Rightarrow \Delta G^R = \Delta G^R + RT \ln K$$

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

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

$\Delta G^\circ = 0$ در حالت تعادل

مثال: معلوم کنید چنانچه در قمری از نسل مخالفی در دمای 750°C در یک آمفر نموی 95% (H_2O) و 5% (H_2) حرارت داده شود آیا در سطح آن آلیه نسل تشکیل می شود یا خیر؟



$$T = 1023 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ_{1023} = 49499.2 \text{ J}$$

$$1) \Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow 49499,2 = -1,16 \times 10^{23} \ln K$$

$$\Rightarrow K = e^{-1,16 \times 10^{23}} \Rightarrow K = 2,7 \times 10^{-5}$$

$$K = \frac{P_{H_2} a_{NiO}}{P_{H_2O} a_{Ni}} \Rightarrow \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 2,7 \times 10^{-5} \quad \text{مقایسه}$$

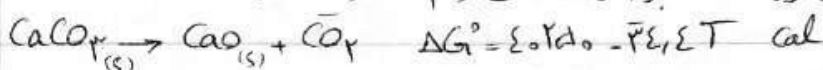
$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{1}{19}$$

اینجاست که دو عدد فوق به هم می‌نویسد در رسم مقدار گاز، آب کمتر از حالت تعادل و مقدار هیدروژن نیز کمتر از حالت تعادل است پس در این حالت شکل اکسید می‌شود. (در حالت تعادل اکسید می‌شود و به نسبت به حالت تعادل وجود دارد.)

$$2) \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 49499,2 + 1,16 \times 10^{23} \times \ln \frac{1}{19}$$

$$\Rightarrow \Delta G = 44519,2 > 0 \Rightarrow \text{دانشی ای آکسید نمی‌باشد}$$

مثال: با استفاده از داده‌های ترمودینامیک، آردن کردن می‌توان $CaCO_3$ را در یک کوره چرخشی با ۱۵٪ CO_2 به دیندگی حرارت دادن بجز نموده تا آهک و CO_2 تولید شود.



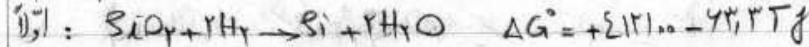
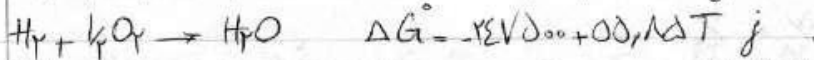
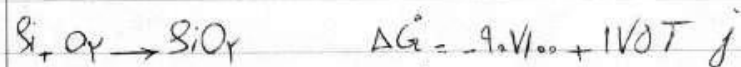
$$K = P_{CO_2} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow 40250 - 34,4 T = -1,987 \times \ln 1,5 \times 10^{-2} \times T$$

$$\Rightarrow 40250 = (34,4 + 12,92) T \Rightarrow T = \frac{40250}{47,32} = 850,59 \text{ K}$$

مسئله (۱۳، ۸، ۱۲)

مثال: آردا در کوره گازی H_2 ، H_2O در حالت ۱ atm در مقابل دهنده هیدروژن چقدر برای سیانید باقی می ماند؟
 با توجه به داده های ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، SiO_2 را با آن مخلوط گازی ایجاد نمود.
 "بسیار" اگر سیستم تولیدی در دمای ۱۲۰۰ با کاهش SiO_2 نسبت داده و نسبت $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ را به ۴۰۰۰ رساند. اگر سیستمی سیانید را با آن چسباند و آنرا با ۲۰۰۰ $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ نسبت آنرا از نسبت $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ به ۲۰۰۰ به ۴۰۰۰ درجه سانتیگراد و آنرا با آن چسباند؟



$$\Rightarrow +5121.00 - 23.2 \times 1873 = -1.316 \times 1873 \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = 18.18 \Rightarrow K_p = 2.51 \times 10^9$$

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} = 2.51 \times 10^9 \Rightarrow \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 12398.23, P_{H_2} + P_{H_2O} = 1 \Rightarrow P_{H_2} = 0.99991 \text{ atm}$$

$$\text{بسیار: } 2.51 \times 10^9 = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2} \times a_{Si} \Rightarrow 2.51 \times 10^9 \times 1.7 \times 10^{-7} = a_{Si} \Rightarrow \boxed{a_{Si} = 0.10414}$$

$$\text{آردا: } 5121.00 - 23.2T = -1.316T \ln \left(\frac{1}{2.51 \times 10^9} \right) \Rightarrow 5121.00 - (23.2 + 124.39)T$$

$$\Rightarrow T = \frac{5121.00}{147.69} = 2172.22 \text{ K} \Rightarrow \boxed{T = 1899.02^\circ \text{C}}$$

تأثیر دما بر روی ثابت تعادل واکنش:
 معادله Van't Hoff

$$\left[\frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow \frac{d(RT \ln K)}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT \Rightarrow d \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R T^2} dT$$

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

$$* T_2 > T_1, \begin{cases} \Delta H^\circ < 0 \Rightarrow K_2 < K_1 \\ \Delta H^\circ > 0 \Rightarrow K_2 > K_1 \end{cases}$$

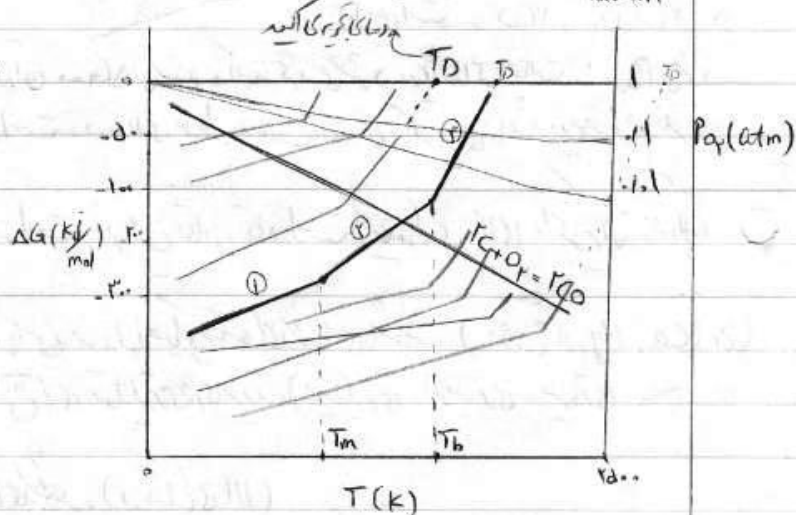
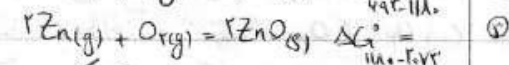
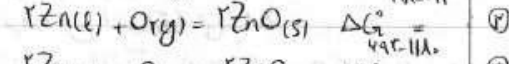
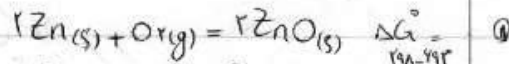
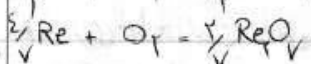
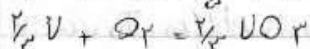
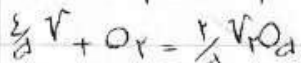
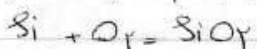
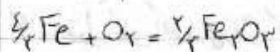
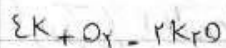
اندر دایالینا: دایالینا: $(\Delta G^\circ - T)$

برای سیستم فلز-اکسید: $Me - O - MeO$

$$\Delta G_T^\circ = A + BT \ln T + CT \Rightarrow \Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_{ref}}^\circ - T \Delta S_{T_{ref}}^\circ$$

$$\Delta G_T^\circ = RT \ln P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}$$



مجموعات نموداری آلیستون ریگرسون

- ۱- با تراپی که نمودار یکم شده می شود، عرض از مبدأ هر خط مقدار ΔC_{198} هر دالتی را به مای دهد و شیب هر خط از خطوط بالا با ΔS_{198} می باشد.
- ۲- نیده می شود خطوط دارای شیب مثبت می باشد.

حلی می یاریم (۸۶، ۸، ۲۰)

- ۳- تقریب خطوط دمای T_m تا محسوس می باشد پس شکل منحنی نمودار را چهار یک شیب می شود.
- ۴- آنتی آبی بالای نمودار با پایله هفتم و هفتم یک خط می کشیم، آنگاه به یک شیب گرفتن از آن آزاد آن که پایله می شود.
- ۵- هر چه درجه حرارت بالا تر رود، آنتی نامیده می شود.
- ۶- نقطه یک آنتی می باشد که شیب خط آن منفی می باشد در آن آنتی می باشد.

① یک خط منفی بدون شیب $C + O_2 = CO_2$

② شیب خط منفی است $2C + O_2 = 2CO$

۷- دمای T_p دمای است در آن ΔC می شود و آنتی می شود، در آزاد این حالت $P_{O_2} = 1$ می شود.

۸- روی خط حالت تعادل است، در بالای خط حالت تعادلی آنتی می باشد در خط هم نظر در حال تعادل است.

۹- هر خطی که با این تر تر از تر است در این تعادل قادر است آنتی می بالای را که می دهد و در آنتی آنتی می می شود.

۱۰- معلوم می شود که ملات با این نمودار اشیاء کیهانی می باشد. (Cr, Ca, Mg, Al, Si)
بر دالتی می اشیاء فون کالتر می می شوند. (سیلیکونی، آلومینیومی، منیزیومی...)

- ۱۱- آنتی می از اشیاء کیهانی می باشد. (در دمای بالا)
- ۱۲- آنتی می از خط هم در سطح آنتی می در سطح تعادلی عرض می شود.
- ۱۳- روی نمودار می توان P_{O_2} را نیز بدست آورد.

سازمان

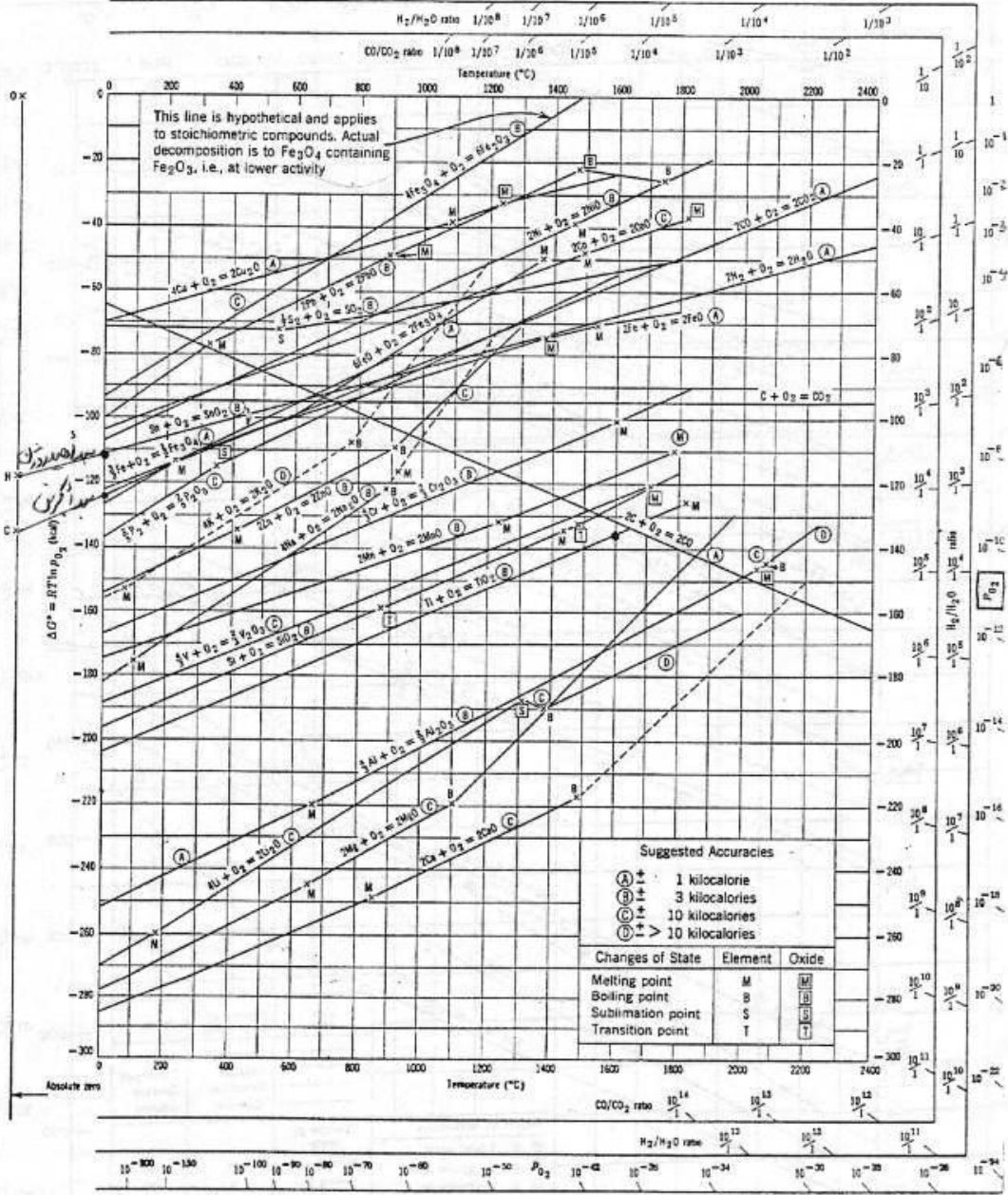
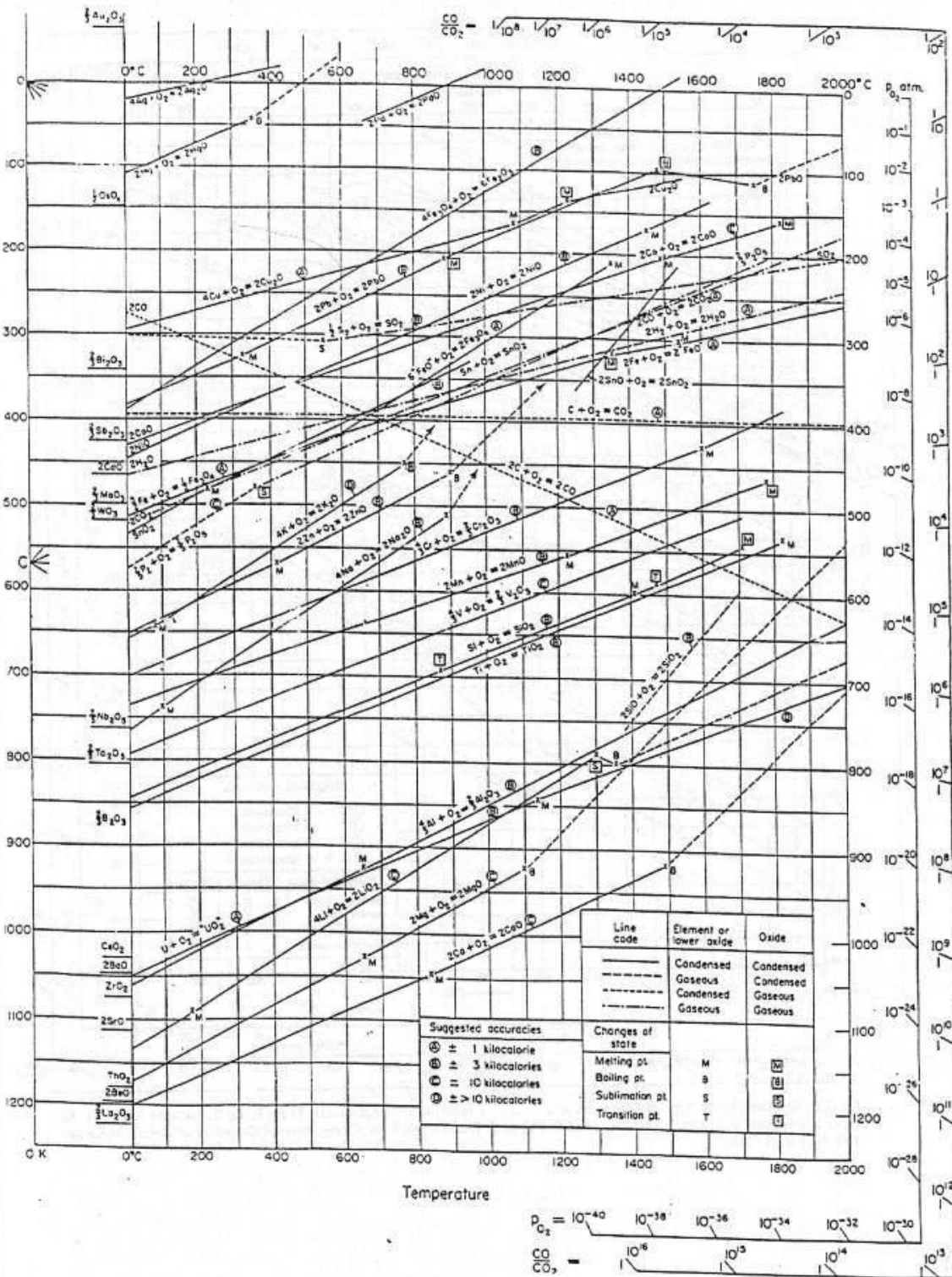


Fig. 7.7 Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature. From F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948). Modified by L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

۲۵



طری درازدم (۸۲، ۸۲۲)

محر H_2-H_2O :

باتوجه به خط داکس $2H_2+O_2=2H_2O$ بوجدی آید و بعد از درون هم جای است که این خط محر
 ΔG° را قطع می کند.

محر $CO-CO_2$: شماره محر H_2-H_2O می باشد.

طری سیردم (۸۲، ۹، ۴)

مثال: باتوجه به اینها - ریما درون سوار د لیل را مشخص کنید:

۱- برای آلیه های TiO_2 و PbO در دمای $1200^\circ C$ فشار جزئی آلزین و نیت $\frac{H_2}{H_2O}$ و نیت $\frac{CO}{CO_2}$ چه حد است؟

- ۲- در چه دما در آنجا برای این دو آلیه فشار جزئی آلزین 10^{-12} می باشد؟
- ۳- معادله های ΔG را نسبت به T برای این دو آلیه (به طور جداگانه) در تفاعل با TiO_2 و PbO بدست آورید.
- ۴- چنانچه به مخلوطی از آلیه های TiO_2 ، Cr_2O_3 ، Al_2O_3 ، FeO ، پودر منگنز اضافه شود (بر اساس کانی) در اجازه داده شود که داکس که این می شوند، در مایه کار مخلوط حاصل از چه اعزای خواهد بود؟
- ۵- دمای بحرانی برای آلیه های TiO_2 و PbO در فشار کلی آلزین 1 atm چه حد است؟

عملی چهارم (۱۱، ۹، ۸)

پتانسیل شیمیایی :

$$G = f(P, T) \Rightarrow dG = -SdT + VdP$$

$$G = f(P, T, n_A, n_B, \dots) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_A, \dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A, \dots} dn_B$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B, \dots}$$

پتانسیل شیمیایی برای انرژی آزاد گیبس

پتانسیل شیمیایی برای انرژی آزاد هلمهولتز

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{V, T, n_B, \dots}$$

$$dG = VdP$$

$$dG = RT d \ln P$$

$$\begin{cases} \mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A \\ \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B \end{cases}$$

* اختلاف پتانسیل شیمیایی برای انتقال حرارت (در واقع از اختلاف پتانسیل شیمیایی وجود نداشته باشد انتقال حرارت میسر نمیگردد) ΔP

* اختلاف پتانسیل شیمیایی برای انتقال ماده ΔT

* اختلاف پتانسیل شیمیایی برای انتقال کار (در واقع حالت تعادل نیست، استفاده نمیگردد) $\Delta \mu$

تعادل فاز در سیستم یک جزئی : (معادله کلازیوس-کلایرون)

$$S(\alpha, \beta), L, V$$

$$S \xrightleftharpoons[\text{آباز}]{\text{دو}} L$$

$$dG_S = dG_L \Rightarrow V_S dP - S_S dT = V_L dP - S_L dT \Rightarrow S_L dT - S_S dT = T_L dP - T_S dP$$

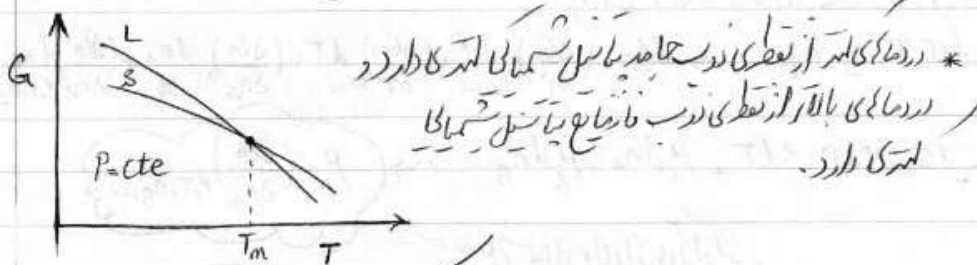
$$* \mu_S = \mu_L$$

$$\Rightarrow \Delta S_m dT = \Delta V_m dP \Rightarrow \frac{\Delta H_m}{T_m} = \Delta V_m \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T_m \Delta V_m}$$

معادله ای که برای محاسبه دمای انجماد استفاده می شود:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_m}{T_m \Delta V_m}$$

* $V = \frac{M}{\rho}$ (حجم برای مایع و جامد)



مثال: نقطه انجماد منجمد را در فشار ۵۰۰ اتمسفری محاسبه کنید.

$\Delta H_m = 1740 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$, $T_{m(zn)} = 419.5^\circ\text{C}$, $\rho_{zn(s)} = 7.14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, $\rho_{zn(l)} = 6.8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
 $M_{zn} = 65.38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$\Delta T = \frac{\Delta P T_m \Delta V_m}{\Delta H_m} \rightarrow (T'_m - 419.5) = \frac{(500-1) \times 65.38 \times \Delta V_m}{1740 \times 419.5}$$

$$\Delta V_m = M \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l} \right) = 65.38 \left(\frac{1}{6.8} - \frac{1}{7.14} \right) = 0.175 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

* $1 \text{ Cal} = 41.84 \text{ J}$, $1 \text{ J} = 9.86 \text{ cal}$

$$T'_m = 419.5 + 0.175 \Rightarrow T'_m = 419.65 \text{ K} \Rightarrow \boxed{T'_m = 419.65^\circ\text{C}}$$

روش دیگر: $\int_1^2 dP = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \int_{T_m}^{T'_m} \frac{dT}{T} \Rightarrow 49 = \frac{1740 \times 419.5}{0.175} \ln \frac{T'_m}{419.5}$

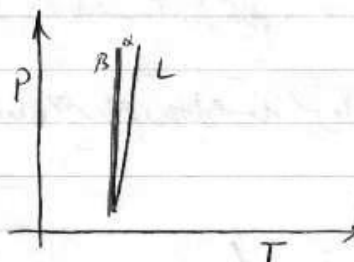
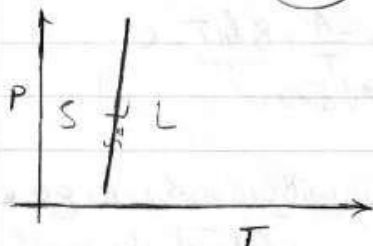
$$\alpha = \beta$$

$$dG_\alpha = dG_\beta \Rightarrow \dots$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T_t \Delta V_t}$$

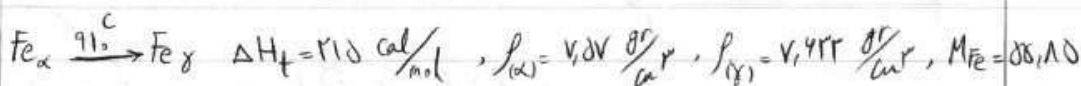
۲- تعادل بین جامد α ، جامد β

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_t}{T_t \Delta V_t}$$



(جلسه یازدهم) ۱۲، ۹، ۱۳

مثال: تغییر فاز آهن جامد از ریت به آستنیت در دمای ۹۱۰ درجه سانتیگراد می شود. آیا می توانیم این تغییر فاز در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، جهت آری با سیستم لگال شود؟



$$\frac{\Delta P}{-10} = \frac{215 \times 7.722}{9.0 \times 55.85 \left(\frac{1}{7.722} - \frac{1}{7.57} \right)} \Rightarrow \Delta P = 1253 \text{ atm}$$

$$* \int dP = \frac{\Delta H_t}{\Delta V_t} \int \frac{dT}{T} \Rightarrow P_f = 1277.5 \text{ atm} \Rightarrow P_f = 1277.5 \text{ atm}$$

۳- تعادل بین بخار و مایع



$$dG_L = dG_V \Rightarrow V_L dP - S_L dT = V_V dP - S_V dT \Rightarrow (S_V - S_L) dT = (V_V - V_L) dP$$

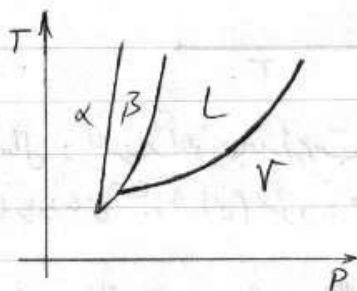
$$\Rightarrow \Delta S_{ed} dT = (V_V - V_L) dP \Rightarrow \frac{\Delta H_{ed}}{T_b} dT = \frac{R T_b}{P} dP \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{ed}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{\Delta H_{ed}}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right)$$

* $P_1 = 1 \text{ atm} \Rightarrow \ln p = \frac{-\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$: معادله فشار بخار

$\ln p = -\frac{A}{T} + C$ یا $\ln p = -\frac{A}{T} + B \ln T + C$
 در صورتی که ΔH_v را دانسته باشیم و T در نظر بگیریم.

* منابع دی را در محدوده‌های دما و درج دماهای به هم در نظر می‌گیرند. پس از این طریق می‌توان استفاده کرد.



* $\ln x = 2.302 \log x$

قاعده دورینگ (Dühring's Rule)

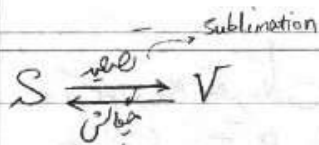
نسبت دماهای که در آن غلظت یکسان باشد، دو ماده برابر شود (مقدار ثابتی است).

$$\frac{T_{b(a)}}{T_{b(c)}} = \frac{T_{b(b)}}{T_{b(c)}} = \text{cte}$$

مثال: فشار بخار دی در 41°C ، 10°C میلی‌متر جیوه می‌باشد. در چه دماهای غلظت یکسان باشد؟
 حدی زد. $T_{b(\text{Zn})} = 1180 \text{ K}$ $T_{b(\text{Cd})} = 1038 \text{ K}$

در این معادله $T_{b(a)}$ را 10°C می‌گذاریم و $T_{b(b)}$ را 41°C می‌گذاریم و $T_{b(c)}$ را 1180 K می‌گذاریم و $T_{b(d)}$ را 1038 K می‌گذاریم.

$$\frac{1180}{1038} = \frac{41}{T_{cd}} \Rightarrow T_{cd} = 37.4 \text{ K}$$

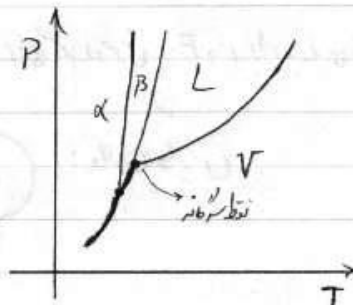


۴- تعادل بخار جامد دما، بخار

$$\dots \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\hookrightarrow \text{معادله بخار: } \ln P_{\text{atm}} = \frac{-A}{T} + B \ln T + C$$

$$\left. \begin{matrix} S=L \\ L=V \end{matrix} \right\} \rightarrow \Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_e$$



مثال: فشار بخار دمای 100°C ، 1.5 کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع باشد، اگر برای همان دما 14100 cal/mol باشد، فشار بخار دمای 25°C محاسبه کنید، سپس دمای تعادل را بدست آورید.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{+14100}{1,987} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow P_2 = 0.312 \text{ mm Hg}$$

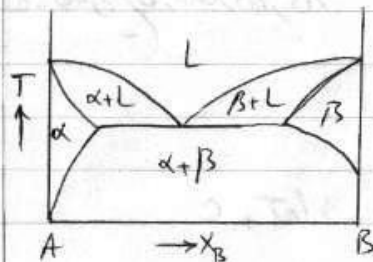
$$\ln \frac{0.312}{760} = \frac{-14100}{1,987} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_5} \right) \Rightarrow T_5 = 432.13 \text{ K}$$

(قانون فاز ریسی)

درجه آزادی:

تعداد متغیرهای مستقلی در هر سیستم بتوانیم تغییر دهیم و در همان تعداد فاز باقی بمانیم.

$$P + F = \begin{cases} \text{در حالت تعادل} & 1+2=3 \\ \text{در خط} & 2+1=3 \\ \text{در نقطه سه‌گانه} & 3+0=3 \end{cases}$$



* در سیستم دوماکی متغیر خلقت نیز ما بر داریم.
یعنی متغیر X_A, P, T می باشد.

$$P + F$$

$$\begin{aligned} 1 + 3 &= 4 \\ 2 + 2 &= 4 \end{aligned}$$

یعنی برای سیستم تک جزئی $P+F$ برابر با ۳ می باشد، برای سیستم دو جزئی $P+F$ برابر با ۴ می باشد، برای سیستم ۳ جزئی $P+F$ برابر با ۵ می باشد و ...
قانون فارین:

$$P + F = C + 2 - R$$

↓ ↓
تعداد اجزاء تعداد محدودیت

(جلسه ششم) ۸، ۹، ۱۸

ترمودینامیک محلول ها :

Thermodynamics of Solutions :

تعریف محلول : محلول ناهمگنی است که از دو یا چند جزء تشکیل شده باشد، به قسمی که با تغییر خلقت اجزاء کار ترکیبی از آن جدا شود.

Fe-C → چدن محلول

Fe₃C → سمنت (خلقت آهن در کربن)

Fe-C → پودر آهن در پودر کربن مخلوط (اجزای با هم پیوند ندارند)

← در محلول اجزاء با هم پیوند دارند و آثار در خلوط این چنین می باشد.

* در محلول های دوماکی آن خواص خلقت سری دارد، در محلول لوسم درجه دیر را حل نموده می توانم.

(Solute) حل نموده A - B (Solvent) حلال

(solvate) محلول

* در یک سیستم کلاً، معمولاً مسائل را در دو دسته مسائل ترکیبی می‌کنیم.
 (در حالتی که در دو دسته باشند) و در حالتی که در یک دسته باشند.
 * غلظت را معمولاً بر حسب درصدی (Wt %)، درصد اتمی (At %) و مولی (X_A, X_B) بیان می‌کنیم.

$$Wt\% (A) = \frac{W_A}{W_A + W_B} \times 100, \quad Wt\% (B) = 100 - Wt\% (A)$$

$$At\% (A) = \frac{\frac{W_A}{M_A}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} \times 100, \quad At\% (B) = 100 - At\% (A)$$

$$\Rightarrow Wt\% (A) = \frac{At\% (A) \times M_A}{At\% (A) \times M_A + At\% (B) \times M_B} \times 100$$

* در محلول تعداد مولی هر جز از رابطه $n_A = \frac{W_A}{M_A}$ بدست می‌آید.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad X_A + X_B = 1 \Rightarrow dX_A = -dX_B$$

$$\Rightarrow At\% (A) = X_A \times 100$$

این کمیت‌ها عبارتند از: Q, V, H, S, G

کمیت‌های مولی خردی و مطلق در محلول:

① $Q' \rightarrow V', H', S', G'$
 Q: Quantity

② $Q = \frac{Q'}{\sum n_i} \rightarrow V, H, S, G$

③ $\bar{Q}_A, \bar{Q}_B \rightarrow \bar{V}_A, \bar{H}_B, \bar{S}_A, \bar{G}_B$

مثال: $V_{Cu}^\circ = 8.5 \frac{cm^3}{mole}, \bar{V}_{Cu} = 8 \frac{cm^3}{mole} \rightarrow \Delta \bar{V}_{Cu}^M = \bar{V}_{Cu} - V_{Cu}^\circ$

$\Delta \bar{V}^M = \bar{V} - V^\circ$
 تغییر حجم مولی در انحلال

تغییر حجم مولی در انحلال

$$\textcircled{3} \quad \Delta Q^M, \quad \Delta \bar{Q}_A^M, \Delta \bar{Q}_B^M$$

یک مول مخلوط: یک مول طول برابر تعریف تعدادی از طول است که مجموع تعداد مول های اجزاء آن برابر با یک باشد.

$$\sum \frac{n_A + n_B}{x} \rightarrow x \text{ (یک مول طول)} = \frac{Z}{n_A + n_B}$$

مثال: ΔQ^M آلومینوم و ΔQ^M مس یک مخلوط دوگانه ای شکل داده اند معادله را درست کنید:

$$M_{Cu} = 63.5 \text{ gr/mol}$$

$$M_{Al} = 27 \text{ gr/mol}$$

۱- مول خونی مس، Al در مخلوط.

۲- درصداتی و درصد ذراتی اجزاء.

۳- وزن یک مول مخلوط

$$n_{Al} = \frac{50}{27} = 1.77, \quad n_{Cu} = \frac{50}{63.5} = 0.78$$

$$X_{Al} = \frac{1.77}{1.77 + 0.78} = 0.1955, \quad X_{Cu} = 0.1045 \quad -1$$

$$At\%(Al) = 9.5\%, \quad At\%(Cu) = 6.5\% \quad -2$$

$$Wt\%(Al) = 9\%, \quad Wt\%(Cu) = \frac{50}{50} \times 100 = 10\%$$

$$\text{وزن یک مول مخلوط} = \frac{50}{1.77 + 0.78} = 21.75 \text{ gr} \quad -3$$

نیز آدرین رد این است که می توانی دخی در مخلوط: $(14, 9, 20)$ طریقی هندسم

$$Q' = f(P, T, n_A, n_B) \Rightarrow dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} dP + \left(\frac{\partial Q'}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B} dn_A$$

$$+ \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_A} dn_B \xrightarrow{P, T = \text{cte}} dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_A} dn_B \quad (I)$$

$$* \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B} = \bar{Q}_A, (I) \Rightarrow dQ' = \bar{Q}_A dn_A + \bar{Q}_B dn_B$$

$$\Rightarrow \frac{dQ'}{\sum n_i} = \bar{Q}_A \frac{dn_A}{\sum n_i} + \bar{Q}_B \frac{dn_B}{\sum n_i} \Rightarrow dQ = \bar{Q}_A dX_A + \bar{Q}_B dX_B \quad (III)$$

$$\dots \Rightarrow Q = X_A \bar{Q}_A + X_B \bar{Q}_B \quad (II)$$

معادله یکس درم : (Gibbs-Duhem Eq.)

- از معادله (II) ریزانسیل می گیریم :

$$dQ = \bar{Q}_A dX_A + X_A d\bar{Q}_A + \bar{Q}_B dX_B + X_B d\bar{Q}_B \quad (IV)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{مثال} * \text{ مقدار } n_A \text{ از } A \text{ و } n_B \text{ از } B \Rightarrow \Delta Q' = n_A \bar{Q}_A + n_B \bar{Q}_B \Rightarrow Q(n_A + n_B) = n_A \bar{Q}_A + n_B \bar{Q}_B \\ \text{با دار کردن مقدار زیاد برای کل سیستم} \\ \text{مقدار از کل حاصل برای درم} \Rightarrow \Delta Q' = (n_A + n_B) \bar{Q} \end{array} \right\} \Rightarrow \bar{Q} = X_A \bar{Q}_A + X_B \bar{Q}_B$$

$$(IV), (III) \Rightarrow X_A d\bar{Q}_A + X_B d\bar{Q}_B = 0 \rightarrow \text{معادله یکس درم}$$

$$\text{یا } \sum X_i d\bar{Q}_i = 0$$

حاصل می آید که یکس مولی غرضی با معلوم بودن یکس مولی غرضی دیگر (انتزاع لیستی از معادله یکس درم) :

$$\bar{Q}_A = \text{معلوم} , \bar{Q}_B = ? \quad \text{رض}$$

$$* X_A d\bar{Q}_A + X_B d\bar{Q}_B = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{Q}_B = -\frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A \xrightarrow{\text{انتگرال}} \int d\bar{Q}_B = -\int \frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A$$

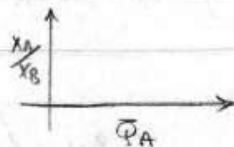
* برای محاسبه حد انتگرال حد پایین را $X_B=1$ در نظر می‌گیریم و حد بالا را همان مقداری از X_B می‌گیریم که در صورت نیاز به ماده‌ای می‌شود.
* \bar{Q}_A و \bar{Q}_B خود بر حسب X می‌باشند.

$$\Rightarrow \int_{X_B=1}^{X_B} d\bar{Q}_B = -\int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A \Rightarrow \bar{Q}_B - \bar{Q}_B^0 = -\int_1^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d\bar{Q}_A$$

\bar{Q}_A که معلوم می‌باشد باید معادله ریاضی می‌باشد و باید حد دلخواه ریاضی را باقی بماند که از معادله ریاضی باشد که در انتگرال گرفته شود. مقدار \bar{Q}_B را می‌توانیم بگیریم.

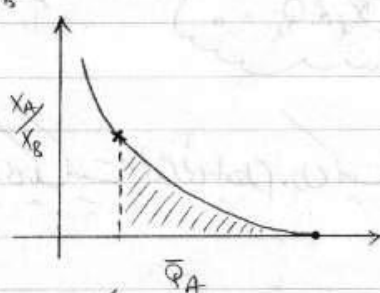
اگر به صورت حد دلخواه می‌توانیم بگیریم؟

X_A	۰.۱	۰.۲	۰.۳	۰.۴	...	۰.۹
\bar{Q}_A	a	b	c	d		i



می‌توانیم نمودار $\frac{X_A}{X_B}$ را بر حسب \bar{Q}_A رسم کنیم؟

$\frac{X_A}{X_B}$	۰.۱	۰.۲	۰.۳	۰.۴	۰.۵	۰.۶	۰.۷	۰.۸	۰.۹
(عمود برقرار است) $\frac{X_A}{X_B}$	۱/۹	۱/۴	۲/۷	۲/۳	۱	۱.۵	۲.۲۲	۴	۹



با استفاده از داده‌های نسبت $\frac{X_A}{X_B}$ خود نمودار را بدست می‌آوریم (نقطه x) پس، سطح زیر منحنی را بدست می‌آوریم، آن را تقسیم می‌کنیم و برابر $\bar{Q}_B - \bar{Q}_B^0$ قرار می‌دهیم.

* اصول که در روابط دیت آمده برای توان در مورد \bar{Q}_A ، \bar{Q}_B ، $\Delta \bar{Q}_B^M$ ، ... نیز باقی می ماند.

مثال: $\Delta \bar{Q} = X_A \Delta \bar{Q}_A^M + X_B \Delta \bar{Q}_B^M$ یا $X_A d\Delta \bar{Q}_A^M + X_B d\Delta \bar{Q}_B^M = 0$

* اصول که در روابط دیت آمده از ابتدای ترمی فیک تا حال برای توان در مورد مولی که نیز کاربرد دارد.

$$G = H - TS \rightarrow \Delta \bar{G}_A^M = \Delta \bar{H}_A^M - T \Delta \bar{S}_A^M$$

$$\text{یا } \frac{\partial \frac{\Delta \bar{G}_B^M}{T}}{\partial T} = \frac{-\Delta \bar{H}_B^M}{T^2} \rightarrow \frac{\partial \frac{\Delta \bar{G}_B^M}{T}}{\partial T} = \frac{-\Delta \bar{H}_B^M}{T^2}$$

$$\text{یا } dG = VdP - SdT \rightarrow dG_{Fe} = \bar{V}_{Fe} dP - \bar{S}_{Fe} dT$$

مثال: در جدول زیر تغییرات انرژی مولی خنثی ایدل سرب در آن، باطله از طبق آرایش در ۱۳۰ درجه سانتیگراد آمده است.

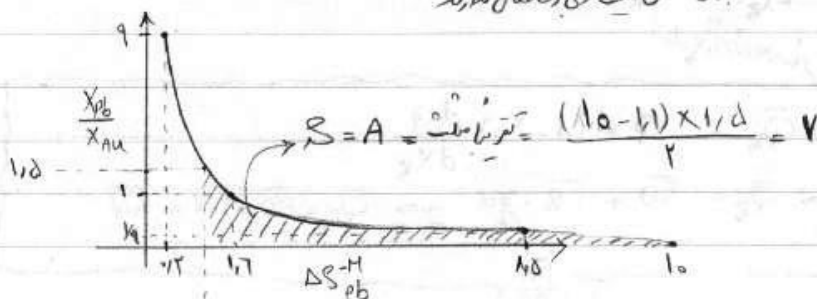
X_{Pb}	۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵	۰/۶	۰/۷	۰/۸	۰/۹
$\Delta \bar{S}_{Pb}^M$	۱/۵	۵	۳/۳	۴/۲	۱/۶	۱/۱	۰/۷	۰/۴	۰/۲

انرژی مولی خنثی ایدل طلا، آدریبا، با ... در جدولی طلا در آن، در حرارت ثابت باقی می ماند.

$$X_{Au} d(\Delta \bar{S}_{Au}^M) + X_{Pb} d(\Delta \bar{S}_{Pb}^M) = 0 \Rightarrow d(\Delta \bar{S}_{Au}^M) = -\frac{X_{Pb}}{X_{Au}} d(\Delta \bar{S}_{Pb}^M)$$

$$\rightarrow \int_{X_{Au}=1}^{X_{Au}=0.5} d(\Delta \bar{S}_{Au}^M) = - \int_{X_{Au}=1}^{X_{Au}=0.5} \frac{X_{Pb}}{X_{Au}} d(\Delta \bar{S}_{Pb}^M) \Rightarrow \Delta \bar{S}_{Au}^M - 0 = -A$$

اینجا برای محاسبه است انرژی مولی ایدل طلا



$$\Rightarrow \Delta S_{AU}^M = +V \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

حل سری فیچم (17.9, 5)

کاسه کی کیت ای مولی انرژی با معلوم کردن کیت مولی کلی:

$$(Q = \sqrt{} \rightarrow \bar{Q}_A, \bar{Q}_B = ?)$$

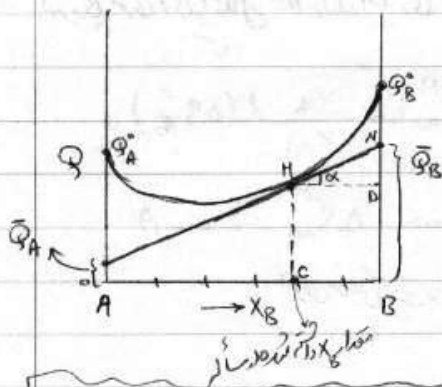
$$* dQ = \bar{Q}_A dX_A + \bar{Q}_B dX_B \xrightarrow{\frac{X_A}{dX_B}} \frac{X_A dQ}{dX_B} = -X_A \bar{Q}_A + X_A \bar{Q}_B$$

$$\Rightarrow \frac{X_A dQ}{dX_B} = -X_A \bar{Q}_A + \bar{Q}_B - X_B \bar{Q}_B \Rightarrow \frac{X_A dQ}{dX_B} = \bar{Q}_B - Q \rightarrow$$

$$\bar{Q}_B = Q + X_A \frac{dQ}{dX_B} \rightarrow \bar{Q}_B = Q + (1 - X_B) \frac{dQ}{dX_B}$$

$$\bar{Q}_A = Q + (1 - X_A) \frac{dQ}{dX_A}$$

* در حالت اول کیت Q را به X_B صورت جدول داشته باشیم به روش در شکل می بینیم!



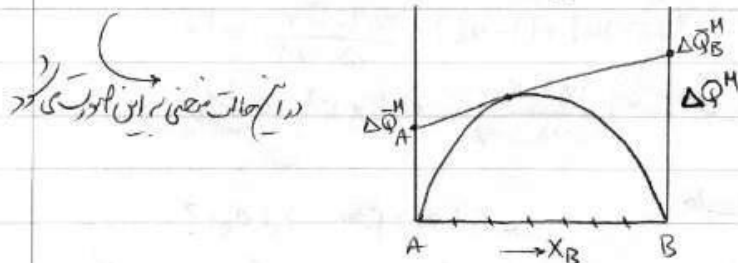
اندازه دار Q را به حسب خلقت از اول کم می کنیم، پس از
نقطه مورد نظر (در جنب X_B داشته باشیم) می بینیم
که نیم دار فعلی از عددی که با Q مقدار \bar{Q}_A
در راستای Q داریم.

$$\text{اثبات: } \bar{Q}_B = Q + (1 - X_B) \frac{dQ}{dX_B}$$

$$\bar{Q}_B = \overline{BD} + \overline{CB} \cdot \frac{DN}{MD} \rightarrow \bar{Q}_B = \overline{BD} + \overline{DN} = \overline{BN}$$

$$\frac{DN}{MD}$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{Q}_B^H = \Delta Q^H + (1 - X_B) \frac{d\Delta Q^H}{dX_B}$$



مثال: گرمای مولی طی اکسید برای مخلوط برنج ذرات از معادله (cal) $-7100 X_{Zn}(1 - X_{Zn})$ بدست می آید. گرمای مولی غرضی اکسید برای دس را حسب X_{Zn} بدست آورید.

$$\Delta H^H = -7100 X_{Zn}(1 - X_{Zn})$$

$$\Delta \bar{H}_{Zn}^H = \Delta H^H + (1 - X_{Zn}) \frac{d\Delta H^H}{dX_{Zn}} = -7100 X_{Zn}(1 - X_{Zn}) + (1 - X_{Zn})(-7100 + 14200 X_{Zn})$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{H}_{Zn}^H = -7100(1 - X_{Zn})^2 \text{ (cal)}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu}^H = -7100(1 - X_{Cu})X_{Cu} + (1 - X_{Cu})(-7100 + 14200 X_{Cu}) = -7100(1 - X_{Cu})^2 \text{ (cal)}$$

مثال: جدول زیر تغییرات حجم برای آلیاژ Zn-Cu نسبت به مول غرضی روکا در دما 25°C طبق جدول است. با این اطلاعات حجم گرمای مولی غرضی اکسید قطع در دما را بدست می آید. با 6% آلیاژ روکا در این دما محاسبات حرارت حساب کنید. (حیثیتی و گرم)

X_{Zn}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ΔV^H (cm^3/mol)	4.2	9.7	16.7	25.4	37.2	51.9	69.8	91.4	119

$$\Delta V_{Zn}^H = 3.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol} \quad , \quad \Delta V_{Sn}^H = 7.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

برای ترمی $\Rightarrow \Delta \bar{V}_{zn}^M = \Delta \bar{V}^M + (1 - X_{zn}) \frac{d(\Delta \bar{V}^M)}{dX_{zn}}$
 بدون دم شود $\Rightarrow \Delta \bar{V}_{zn}^M = 15.8 + (1 - 0.14) \times \frac{17.7 - 17.1}{0.15 - 0.14} \approx 3^\circ$
 $\Delta \bar{V}_{zn}^M = 15.8 + (1 - 0.14) \times \frac{17.4 - 16.7}{0.15 - 0.14} = 15.8 \times 10^{-2} \text{ cal/mol K}$

حاصل می شود (۱۲، ۹، ۲۷)

$\gamma_A a_A = \text{معلوم}$ $\gamma_B a_B = ?$

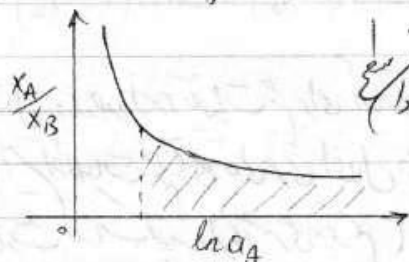
معادله ای نیست بدیم برای آنست که (ما به یونیت های یک جور با هم داریم یونیت های خود داریم):

* $dG_i = RT \ln a_i \rightarrow \bar{G}_i - \bar{G}_i^\circ = \Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i$

* $X_A d(\Delta \bar{G}_A^M) + X_B d(\Delta \bar{G}_B^M) = 0 \Rightarrow X_A d(RT \ln a_A) + X_B d(RT \ln a_B) = 0$

$\Rightarrow X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \Rightarrow$

$\int_{X_B=1}^{X_B} d \ln a_B = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d \ln a_A \Rightarrow \ln a_B - \ln a_B^\circ = - \int_{X_B=1}^{X_B} \frac{X_A}{X_B} d \ln a_A$



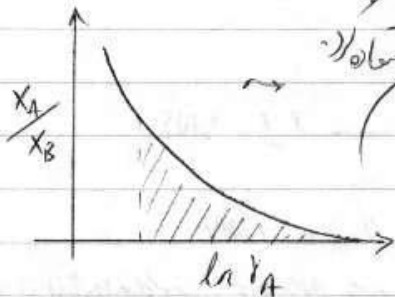
این رابطه ای که استفاده کردیم برای ترمی
 از سمت چپ برای آنست که

* $a_A = X_A \gamma_A \rightarrow X_A d \ln \gamma_A + X_A d \ln X_A + X_B d \ln \gamma_B + X_B d \ln X_B = 0$

$X_A + X_B = 1 \rightarrow \frac{X_A}{X_A} dX_A + \frac{X_B}{X_B} dX_B = 0$

$\Rightarrow X_A d \ln X_A + X_B d \ln X_B = 0 \Rightarrow X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0$

$$\int_{x_B=1}^{x_B} d \ln \gamma_B - \int_{x_B=1}^{x_B} \frac{-x_A}{x_B} d \ln \gamma_A \rightarrow \ln \gamma_B = \int_{x_B=1}^{x_B} \frac{-x_A}{x_B} d \ln \gamma_A$$



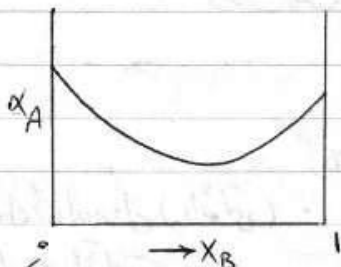
از این معادله می توان استفاده کرد

تابع آلتا (α) دانتال لیری معنی از تابع این رقم :

$$\alpha_A = \frac{\ln \gamma_A}{x_B^2}, \quad \alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{x_A^2}$$

$$\begin{aligned} * x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B &= 0 \\ * \ln \gamma_A = \alpha_A x_B^2 \rightarrow d \ln \gamma_A &= \dots \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_B = -\alpha_A x_A x_B - \int_{x_B=1}^{x_B} \alpha_A d x_B$$



برای کسی که انتگرال نسبت آمده در کتاب فوق نمی توان از این نمودار استفاده کرد.

مثال: محاسبه آنتالپی Zn در آلیاژ مذاب Zn-Cd در دمای ۴۲۵°C از رابطه زیر می توان

$$\ln \gamma_{Zn} = -0.1875 x_{Cd}^2 - 0.13 x_{Cd}^3$$

رابطه مشابهی را برای محاسبه آنتالپی Cd در آلیاژ مذاب Zn-Cd در دمای ۴۲۵°C می توانیم به کار ببریم. (سأدی ۱۰-۹)

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_{cd} &= -\alpha_{zn} X_{zn} X_{cd} - \int_{X_{cd}=1}^{X_{cd}} \alpha_{zn} dX_{cd} \\ \alpha_{zn} &= \frac{\ln \gamma_{zn}}{X_{cd}^2} = -0.180 - 0.15 X_{cd} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \dots \Rightarrow \ln \gamma_{cd} = -0.180 X_{zn}^2 + 0.15 X_{zn}^3$$

$$\ln \gamma_{cd} = -0.180 (0.10)^2 + 0.15 (0.10)^3 = -0.1822 \Rightarrow \gamma_{cd} = 1.106$$

$$\Rightarrow a_{cd} = \gamma_{cd} \cdot X_{cd} = 1.106 \times 0.10 \Rightarrow a_{cd} = 0.1106$$

و در این جا باید به این نکته توجه کرد که در این جا α_{zn} به عنوان ضرایب درجه دوم و سوم در نظر گرفته شده است.

$$\alpha_A \text{ در } 1 \text{ و } \alpha_B \text{ در } 2 \Rightarrow \ln \gamma_B = -\alpha_A X_A X_B - \alpha_A \int_{X_B=1}^{X_B} dX_B \Rightarrow$$

$$\ln \gamma_B = -\alpha_A X_A X_B - \alpha_A (X_B - 1) = -\alpha_A X_A (X_B - 1) \Rightarrow \ln \gamma_B = \alpha_A X_A^2$$

$$\Rightarrow \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2} = \alpha_A, \quad * \quad \alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2} \Rightarrow \alpha_A = \alpha_B \quad \text{یا} \quad \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2} = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2}$$

$$\Rightarrow X_A^2 \ln \gamma_A = X_B^2 \ln \gamma_B \quad \leftarrow \text{رابطه ثابت بین } \alpha_A \text{ و } \alpha_B$$

از رابطه فوق می توانیم به دست آوریم: $(1.2, 1.0, 2) \rightarrow$ حدی که در آن سیستم

تکامل می یابد (در آن حالت):

قانون راژولت:

$$\Delta G^M = RT (X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

$$\Delta G_A^M = RT \ln a_A$$

$$X_A dQ_A + X_B dQ_B = 0$$

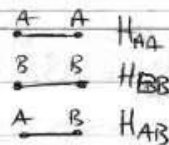
$$Q_A = Q^M + (1 - X_A) \frac{\partial Q^M}{\partial X_A}$$

تکامل \rightarrow ایستادن
با بانه
تکامل می یابد

انرژی برای بریدن \rightarrow

انرژی پیوند $H_{AA} = \frac{-\Delta H_{S,A}}{1/2 N_0}$

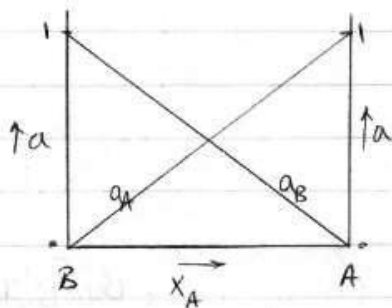
نصف عدد آووگادرو



$\left\{ \begin{array}{l} bcc = \Lambda \\ fcc = 12 \\ hcp = 12 \end{array} \right.$

در مدل ایده آل: $H_{AB} = \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB})$ و یا: $a_i = X_i$

یعنی اگر در یک سیستمی خود را (X_i) برابر با یک باشد، مدل ایده آل ای باشد.



در مدل ایده آل: $\Delta G^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$

$\Delta G_A^M = RT \ln X_A$, $\Delta G_B^M = RT \ln X_B$

$\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \rightarrow \frac{\partial(\frac{\Delta G_i^M}{T})}{\partial T} = -\frac{\Delta H_i^M}{T^2}$

* در مدل ایده آل، تغییر برای لکال برابر با صفر است. \leftarrow

$\frac{\partial(\frac{\Delta G_i^M}{T})}{\partial T} = 0 \Rightarrow \Delta H_i^M = 0$

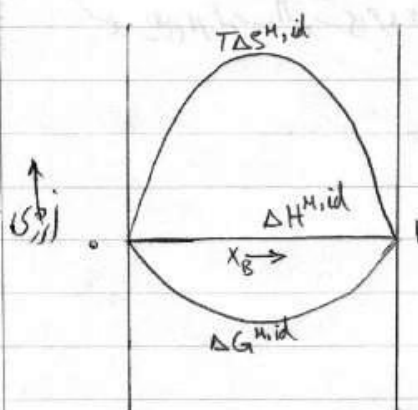
$\Delta G_i^M = RT \ln X_i \Rightarrow \frac{\Delta G_i^M}{T} = R \ln X_i$

$\Delta H^M = 0$

$$\frac{\partial \Delta G_i^M}{\partial T} = -\Delta S_i^M, \quad \frac{\partial (RT \ln X_i)}{\partial T} = R \ln X_i \Rightarrow \Delta S_i^M = -R \ln X_i$$

$$\Rightarrow \Delta S^M = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$* \left(\frac{\partial (\Delta G_i^M)}{\partial p} \right)_{T, C_m} = \Delta V_i^M \Rightarrow \Delta V_i^M = 0 \Rightarrow \Delta V^M = 0$$



تقریباً آماری :
 اگر N_A و N_B ، N_A و N_B ، N_A و N_B ...

$$\Delta S'_{\text{conf}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k \{ \ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B! \}$$

$$* \ln X = X \ln X - X$$

$$\Delta S'_{\text{conf}} = k \{ (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B \}$$

$$\Rightarrow \Delta S'_{\text{conf}} = -k \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] = -k [N_A \ln X_A + N_B \ln X_B]$$

$$= -kZ [n_A \ln X_A + n_B \ln X_B] \Rightarrow \Delta S'_{\text{conf}} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

$$\frac{\Delta S'_{\text{conf}}}{n} \Rightarrow \Delta S_{\text{conf}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

مسئله ۱۰ (۴، ۱۰، ۱۲)

$$\begin{cases} \Delta G^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\ \Delta \bar{G}_A^M = RT \ln X_A, \quad \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln X_B \end{cases}$$

برای محاسبه آال:

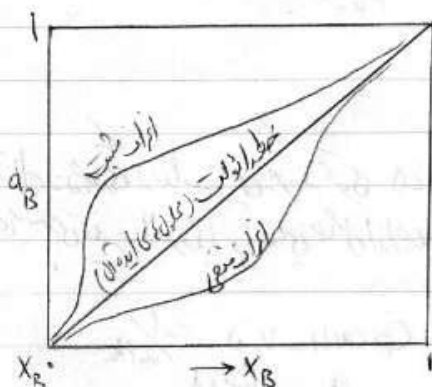
• با توجه به روابط است آمده انرژی آزاد هموار شده
دانشجوی همواره مثبت است.

$$\begin{cases} \Delta S^M = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \\ \Delta \bar{S}_A^M = -R \ln X_A, \quad \Delta \bar{S}_B^M = -R \ln X_B \end{cases}$$

$$\Delta H^M = 0, \quad \Delta \bar{H}_A^M = \Delta \bar{H}_B^M = 0, \quad \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial p} \right)_T = \Delta V^M = 0, \quad a_A = X_A, \quad a_B = X_B$$

$$Y_A = Y_B = 1$$

قانون راؤولت: در غرضی هر دو نسبت با یکدیگر



$$\text{برای محاسبه آال: } \begin{cases} \Delta G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ \Delta \bar{G}_A^M = RT \ln a_A, \quad \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln a_B \end{cases}$$

• برای محاسبه آال چون که a (اگرچه) به ما بستگی دارد می‌توانیم از این برای انرژی ΔS^M استفاده کرد.

Excess Molal Quantities

کمیت های مولی اضافی :

$$Q_{\text{مخلوط}} = Q_{\text{ایده‌آل}} + Q_{\text{اضافی}} \Rightarrow Q_{\text{اضافی}} = Q_{\text{مخلوط}} - Q_{\text{ایده‌آل}}$$

$$\rightarrow Q_{\text{Mid}} = Q_{\text{id}} + Q^{\text{XS}} \rightarrow Q^{\text{E}} \equiv Q^{\text{Ex}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} G^{\text{XS}} = \Delta G_{\text{Mid}}^{\text{M}} - \Delta G_{\text{id}}^{\text{M}} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{G}_A^{\text{XS}} = \Delta \bar{G}_{\text{A Mid}}^{\text{M}} - \Delta \bar{G}_{\text{A(id)}}^{\text{M}} = RT \ln a_A - RT \ln X_A = RT \ln \gamma_A \end{cases}$$

* محلول ایده‌آل هیچ کمیت اضافی ندارد.

$$H^{\text{XS}} = \Delta H_{\text{Mid}}^{\text{M}} - \Delta H_{\text{id}}^{\text{M}} \Rightarrow H^{\text{XS}} = \Delta H_{\text{Mid}}^{\text{M}}, \quad V^{\text{XS}} = \Delta V_{\text{Mid}}^{\text{M}}$$

* تمام روابط به دست آمده در قبل برای تمام کمیت های مولی اضافی نیز استفاده کرد.

Regular Solutions

محلول های با قاعده :

محلول های با قاعده، محلول های هستند که تغییرات انتروپی مولی غیری در طی تشکیل در این محلول ها با محلول های ایده‌آل برابر باشند.
در واقع محلول های با قاعده یک اثرات غیری از خط را ازلت دارند یعنی مقداری اما ایجابی است.

$$\Delta S_{\text{reg}}^{\text{M}} = \Delta S_{\text{id}}^{\text{M}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\begin{cases} \Delta \bar{S}_{\text{reg(A)}}^{\text{M}} = -R \ln X_A, \quad \Delta \bar{S}_{\text{reg(B)}}^{\text{M}} = -R \ln X_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta G_{reg}^M = \Delta G_{id}^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ \Delta \bar{G}_{reg(A)}^M = RT \ln a_A, \quad \Delta \bar{G}_{reg(B)}^M = RT \ln a_B \end{cases}$$

$$\Delta \bar{H}_{reg(A)}^M = \Delta \bar{G}_{reg(A)}^M + T \Delta \bar{S}_{reg(A)}^M = RT \ln a_A + T(-R \ln X_A) = RT \ln \frac{a_A}{X_A} - RT \ln \gamma_A$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{H}_{reg(B)}^M = RT \ln \gamma_B$$

$$\Delta H_{reg}^M = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

* در شکل با شبکه انرژی آزاد برای اجزای (G^{XS}) بارهای دانه کش کل (ΔH_{reg}^M) برابر می باشد.

$$* S_{reg}^{XS} = \Delta S_{id}^M - \Delta S_{id}^M = \Delta S_{reg}^M - \Delta S_{id}^M = 0 \quad (I)$$

$$\left(\frac{\partial G_{reg}^{XS}}{\partial T} \right) = -S_{reg}^{XS} = 0 \xrightarrow{(I)} G_{reg}^{XS} \text{ مقدار ثابتی ندارد} \Rightarrow \Delta H_{reg}^M = cte$$

$$\text{برای محاسبه: } \Delta H_{reg}^M = G_{reg}^{XS} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) = cte$$

* در شکل α با شبکه α_A و α_B با هم برابرند و مساوی با شبکه α می باشد.
 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha = cte$

$$\Rightarrow \text{در شکل با شبکه: } \frac{\ln \gamma_A}{X_B^T} = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^T} \xrightarrow{RT} \frac{\bar{G}_A^{XS}}{X_B^T} = \frac{\bar{G}_B^{XS}}{X_A^T}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta \bar{H}_A^M}{X_B^T} = \frac{\Delta \bar{H}_B^M}{X_A^T}$$

پس در شکل با شبکه برای مقادیری که در هم ندارند.

د.

$$\Rightarrow \ln \gamma_A = \alpha X_B^2, \ln \gamma_B = \alpha X_A^2$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \bar{G}_A^{XS} - \bar{H}_A^M = RT\alpha X_B^2 \\ \bar{G}_B^{XS} - \bar{H}_B^M = RT\alpha X_A^2 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_{reg}^{XS} - \bar{H}_{reg}^M &= RT\alpha X_A X_B (X_A + X_B) \\ * RT\alpha &= \Omega \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{G}_{reg}^{XS} - \bar{H}_{reg}^M = \Omega X_A X_B$$

$$* \Delta \bar{H}_B^M = \Delta \bar{H}_B^M = cte \Rightarrow RT_1 \ln \gamma_{B(T_1)} - RT_2 \ln \gamma_{B(T_2)} \Rightarrow$$

$$\frac{\ln \gamma_{B(T_1)}}{\ln \gamma_{B(T_2)}} = \frac{T_2}{T_1}$$

* اگر کلی از ضرایب اثرات مثبت را داشته باشد $\alpha > 0$ $\Delta \bar{H}_{reg}^M > 0$ \leftarrow
 " " " " منفی " " $\alpha < 0$ $\Delta \bar{H}_{reg}^M < 0$ \leftarrow
 " " " " " " $\alpha = 0$ $\Delta \bar{H}_{reg}^M = 0$ \leftarrow

مثال: در یک آلیاژ مجامید Fe-Ni، رفتار با قاعده لاری، از آنجایی که کلی از ضرایب تأثیرات مثبت و منفی دارد، $\Delta \bar{H}^M = -1300 X_{Fe} X_{Ni}$ (cal/mol) باشد. برای آنکه در این آلیاژ، در دمای ۱۰۰۰K، $\Delta \bar{H}^M$ را محاسبه کنید.

$$\Delta \bar{S}_{Fe}^M = -R \ln X_{Fe} = -1.987 \ln 0.17 = 0.1708 \text{ cal/molK}$$

$$\Delta \bar{S}_{Ni}^M = -R \ln X_{Ni} = -1.987 \ln 0.12 = 0.239 \text{ cal/molK}$$

$$\Delta \bar{G}^M = ? \quad \Delta \bar{S}^M = X_{Fe} \Delta \bar{S}_{Fe}^M + X_{Ni} \Delta \bar{S}_{Ni}^M = 0.17(0.1708) + 0.12(0.239) = 0.0412 \text{ cal/molK}$$

$$\Delta H^M = -1200 \times 0.17 \times 0.13 = -227 \text{ cal/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = -227 - 1200 \times 1/212 = -1495 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H^M = RT\alpha X_{Fe} X_{Ni} \Rightarrow \alpha = \frac{-1200}{1.987 \times 1200} = -0.523$$

$$\ln \gamma_A = \alpha X_B^2 \Rightarrow \begin{cases} \ln \gamma_{Ni} = -0.523 \times (0.17)^2 = -0.154 \Rightarrow \gamma_{Ni} = 0.857 \\ \ln \gamma_{Fe} = -0.523 \times (0.13)^2 = -0.044 \Rightarrow \gamma_{Fe} = 0.957 \end{cases}$$

$$a_{Ni} = 0.857 \times 0.17 = 0.146$$

$$a_{Fe} = 0.957 \times 0.13 = 0.124$$

حالتی است و درم (12, 17, 5)

حلول کمی رقیق :
قانون هنری :

حلول کمی رقیق، حلال کمی رقیق در محلول (ماده در آن) بسیار است.

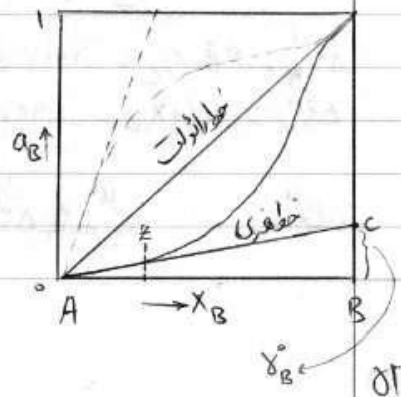
A محلول B محلول →

طبق قانون هنری فشاری برابر است با غلظت.

$$\bar{P}_B = k \cdot X_B, T = \text{cte} \Rightarrow \frac{\bar{P}_B}{P_B^0} = \frac{k}{P_B^0} \cdot X_B$$

$$\Rightarrow a_B = \gamma_B^0 \cdot X_B \quad \gamma_B^0: \text{ضریب تناسبی حلالی با فشار}$$

$$\gamma_B^0 = \left(\frac{a_B}{X_B} \right)_{X_B \rightarrow 0}$$



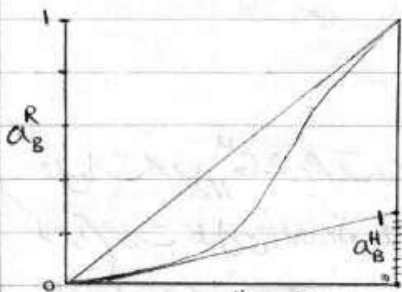
* جایگاه دما در تعریف انتمپری خطی است (یعنی خطی همگام با دما) که با همگام با دما تعریف می‌شود.
 است. (یعنی با خط T)

* ثابت می‌شود: در محلول‌های رقیق وقتی محلول شونده با محلول حلال با همگام با دما تعریف می‌شود،
 است یعنی: $a_A = x_A$

انتمپری رانولت و انتمپری هری:

انتمپری رانولت هم انتمپری خطی است که با همگام با دما تعریف می‌شود. اما انتمپری رانولت برای محلول‌های
 رقیق مناسب است. باید در آخر محلول شونده در آخر محلول حلال با همگام با دما تعریف می‌شود. برای محلول‌های
 رقیق از انتمپری هری استفاده می‌کنیم که در واقع تبدیل انتمپری نیست به حالت استاندارد می‌باشد.
 در واقع انتمپری رانولت در نوع معیاری می‌باشد.

$$a_B^H, a_B^R$$



* با توجه به شکل می‌توان گفت که a_B^R در معیاری انتمپری
 هری خواهد بود.

رابطه a_B^H, a_B^R

$$\frac{a_B^R}{a_B^H} = \gamma_B^R \Rightarrow \frac{\gamma_B^R \cdot x_B}{\gamma_B^H \cdot x_B} = \gamma_B^R \Rightarrow \frac{\gamma_B^R}{\gamma_B^H} = \gamma_B^R$$

* $a_B^h = \gamma_B^R \cdot W_t \cdot \gamma_B$
 $W_t \cdot \gamma_B \rightarrow 1$

(برای صورتی که h باشد)
 انتمپری هری در حد رقیق a_B^h

* $\frac{a_B^R}{a_B^h} = \gamma_B^R \times \frac{M_A}{1 - M_B}$

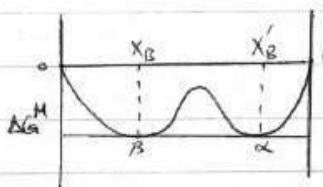
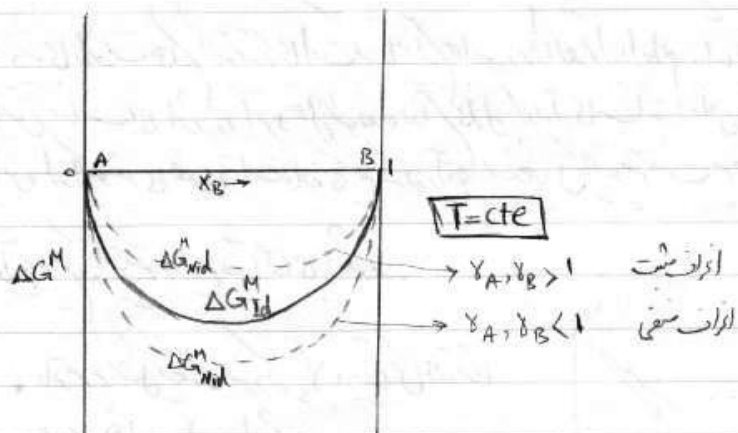
a_B^H : انتمپری هری مول خالص
 a_B^R : انتمپری رانولت مول خالص

$$\frac{a_B^H}{a_B^h} = \frac{M_A}{1..H_B} \rightarrow a_B^h, a_B^H \text{ رابطه‌ی مستقیم}$$

نمودارهای انرژی آزاد برای محلول (ΔG^M) است، شگفت (X_B) و ارتباط آن با نمودارهای فاز سیستم (X_B) را می‌توانیم:

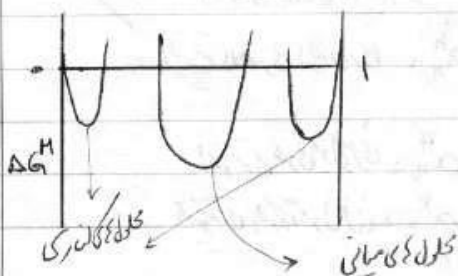
$$\Delta G_{id}^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

$$\Delta G_{id}^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



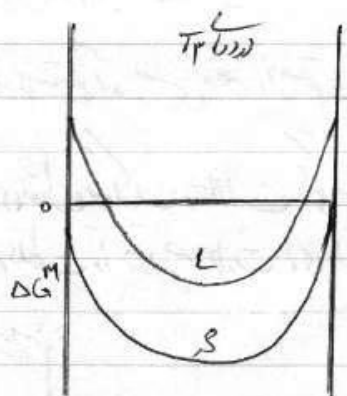
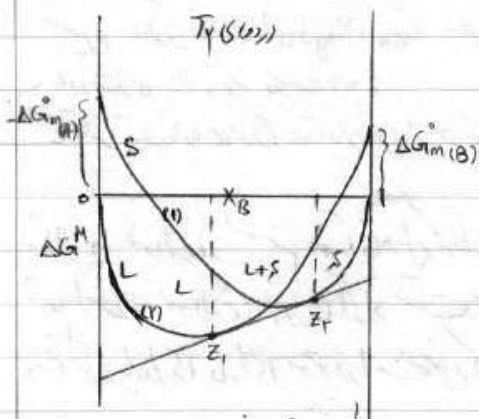
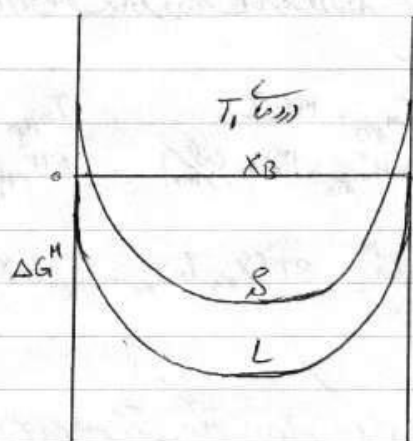
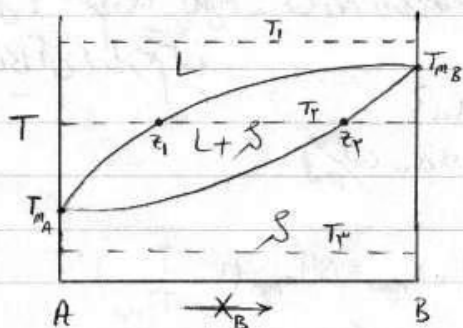
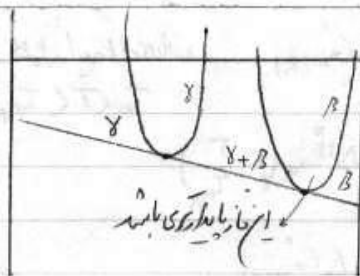
محلول است نمود ΔG_{id}^M به صورت درجه دوم از یک درجه دوم که در تمام صورت محلول می‌خواهد به دو محلول تبدیل شود یعنی میل به جداسازی دارد.

در واقع در محلول مایع در حال تعادل قسمتی (مانند سیستم Sn-Pb)



محلول که انرژی را در محلول می‌سازد:

* در تمام نمودارهای آن ناری باید آزاد است که یعنی انرژی آزاد است ما هم می‌توانیم آنرا به دست آوریم.



با استفاده از نمودار تغییر دما در بارهای اسم
 T_m و T_B می‌توان نتایج مانند z_1 و z_2 را
 بدست آورد و سپس نمودار سیستم فاز دما را
 داریم نمودار.

* حال می‌خواهیم معادله درجه‌سی (۱)، (۲) را بدست آوریم؛

در آلیاژ، مانند استات B محلول است

رض: مدل ایده آلی باشد.

$$\Delta G_L^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + X_B \Delta G_m(B)$$

$T_A < T < T_B$

$$\Delta G_m(B) = \Delta H_m(B) - T \frac{\Delta H_m(B)}{T_m(B)} = \Delta H_m(B) \left(1 - \frac{T}{T_m(B)}\right)$$

$$\Delta G_S^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)_S - X_A \Delta G_m(A)$$

مثال: سیستم دوگانه $MgO - NiO$ در حالت تعادل کامل در حالت جامد و مایه با هم در یک سیستم دوگانه آن را رسم کنید.

$$T_{mNiO} = 1940^\circ C$$

$$T_{mMgO} = 2800^\circ C$$

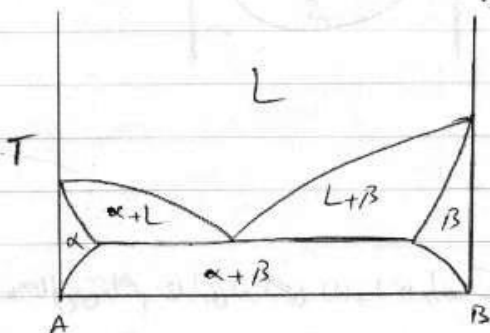
$$\Delta H_m^{NiO} = 11500 \text{ cal/mol}$$

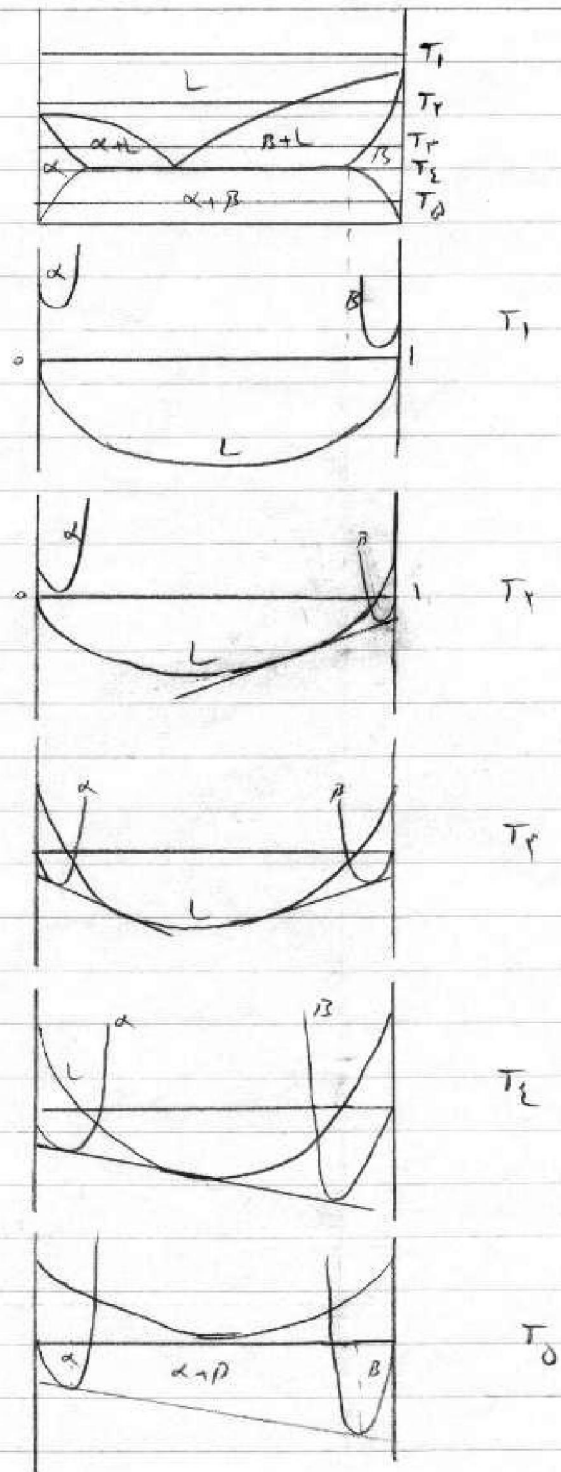
$$\Delta H_m^{MgO} = 18500 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_L^M = RT(X_{NiO} \ln X_{NiO} + X_{MgO} \ln X_{MgO}) + X_{MgO} \Delta H_m^{MgO} \left(1 - \frac{T}{T_{mMgO}}\right)$$

از این معادله می توانیم T را حساب کنیم.
پس با داشتن معادله برای X_{NiO} و X_{MgO} معادله (۲) را در می آوریم، به وسیله ترتیب معادله (۱) را نیز می توانیم حل کنیم.
با تغییر آدرمان به صورت معادله (۲) به ترتیب می توانیم معادله (۱) را حل کنیم.

مثال: نمودار فاز سیستم دوگانه دکل که دارای نقطه یوتکتیک و حالات گازی می باشد را رسم کرده است. نمودارهای انرژی آزاد نسبت به خلالت را در درجه حرارت های داده شده رسم کنید و محدوده پایداری فازهای موجود را مشخص کنید.





57