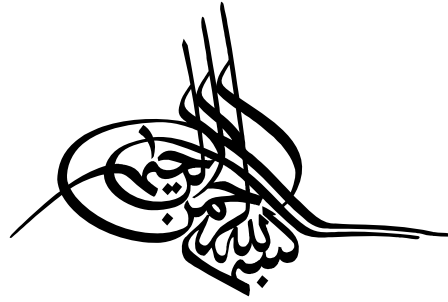




شیمی فیزیک و ترمودینامیک

(خواص فیزیکی و ترمودینامیک)

مجموعه مواد

مؤلف: دکتر اشکان نوری

آمادگی آزمون دکتری

دکتر نوری، اشکان
 شیمی فیزیک و ترمودینامیک رشته مواد/ دکتر اشکان نوری
 مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۱
 جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه مواد)
 ۱۷۲ص:
 فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیپا.
 فارسی - چاپ اول
 شیمی فیزیک و ترمودینامیک
 دکتر اشکان نوری
 ج - عنوان
 رده بندی کنگره: TA ۴۰۴ / ۹ ش ۹ ۱۳۹۲
 رده بندی دیویی ۶۲۰ / ۱۱۰۷۶
 کتابخانه ملی ایران ۳۳۱۶۵۷۵

انتشارات مشاوران صعود ماهان



☐ نام کتاب: شیمی فیزیک و ترمودینامیک
☐ مدیران مسئول: هادی و مجید سیاری
☐ مولف: دکتر اشکان نوری
☐ مدیر تولید و محتوا: سمیه بیگی
☐ ناشر: مشاوران صعود ماهان
☐ نوبت و تاریخ چاپ: چاپ اول/ ۱۴۰۱
☐ تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
☐ قیمت: ۲/۱۹۰ / ۰۰۰ ریال
☐ شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۶۸-۹

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می باشد. و هرگونه اقتباس و کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

بهار ۹۳

خداوند بی‌همتا را سپاس می‌گوییم که مرا یاری داد تا با خلق این کتاب بتوانم خدمتی هرچند کوچک در راستای اعتلای دانش جوانان این مرز و بوم بردارم.

این کتاب تلاشی است در راه بیان ساده و البته دقیق مفاهیم شیمی فیزیک و ترمودینامیک که بویژه در زمینه مهندسی مواد و متالورژی مطرح است هر چند که قابل کاربرد برای دانش‌جویان سایر رشته‌های مهندسی نیز می‌باشد. در این کتاب علاوه بر تشریح مفاهیم مهم سعی شده است که از طریق مثالهای متعدد، مسائل ترمودینامیک مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. کتاب حاضر همچنین از طریق طرح سئوالات چهار گزینه‌ای در قالب ۶ خودآزمایی که هر یک حاوی ۲۰ سؤال و پاسخ دقیق به آنها است می‌تواند منبعی مناسب برای دانشجویانی باشد که قصد شرکت در آزمونهای تحصیلات تکمیلی رشته مهندسی مواد و متالورژی را دارند.

امید است کتاب پیش‌رو بتواند بخشی از نیاز دانشجویان مشتاق ادامه تحصیل در زمینه ترمودینامیک فراهم کند. براین باورم که این اثر نیز همانند بسیاری از آثار، عاری از ایراد نیست، بنابراین صمیمانه از اساتید و همکاران محترم دانشگاهی و دانشجویان عزیز درخواست دارم هر گونه تصحیح، تذکر و پیشنهاد و یا نظر خود را در خصوص مطالب کتاب یادآور شده و بنده را مورد لطف قرار دهند.

در پایان برخود لازم می‌دانم تا از زحمات و پشتیبانی همسر و نیز کلیه دوستانی که اینجانب را در تألیف و گردآوری این کتاب یاری کردند قدردانی نمایم.

همچنین از آقای مهندس هادی سیاری و آقای دکتر مجید سیاری مدیران مسئول ماهان که امکان چاپ کتاب را فراهم کردند تشکر می‌نمایم.

از سرکار خانم سمیه بیگی که زحمت تایپ، صفحه‌آرایی و فرمول‌نویسی کتاب را با دقت و حوصله به نحو مطلوب به انجام رساندند قدردانی و سپاسگزاری می‌نمایم.

با تشکر - اشکان نوری

استادیار دانشگاه اراک

A-Nouri@Araku.AC.IR

فهرست مطالب

فصل اول: مفاهیم عمومی

شیمی فیزیک مواد.....	۹
مفهوم ترمودینامیک.....	۹
انواع مرزها.....	۱۰
مفهوم تعادل.....	۱۱
متغیرهای ترمودینامیکی.....	۱۱
قانون صفر ترمودینامیک.....	۱۲

فصل دوم: قوانین گازها

قانون بویل.....	۱۷
قانون شارل.....	۱۸
معادله حالت گازهای ایده‌آل.....	۱۸
قانون دالتون.....	۱۹
گازهای حقیقی.....	۱۹
معادله ردلیچ - وانگ.....	۲۲
ضریب انبساط و تراکم‌پذیری.....	۲۲
نقش ارتفاع بر فشار.....	۲۲
کار.....	۲۳
کار انبساطی گاز ایده‌آل در مسیرهای مختلف.....	۲۵
گرمای مبادله شده.....	۲۶

فصل سوم: قانون اول ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک.....	۲۹
آنتالپی.....	۳۰
ظرفیت گرمایی.....	۳۰
قانون اول ترمودینامیک در مسیرهای مختلف.....	۳۲
آنتالپی تشکیل.....	۴۰
خودآزمایی ۱.....	۴۳
پاسخ خودآزمایی ۱.....	۴۷

فصل چهارم: قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم ترمودینامیک.....	۵۳
آنتروپی.....	۵۳
مفهوم فرآیندهای خودبخود.....	۵۵
مقایسه آنتروپی در حالات فیزیکی مختلف.....	۵۶
تغییر آنتروپی در فرآیندهای برگشت‌پذیر.....	۵۷
تعیین ΔS در واکنشهای شیمیایی.....	۶۰

فصل پنجم: تعادل

تعادل در سیستم‌های تک جزئی.....	۶۳
معادله کلاپیرون.....	۶۴
معادله کلازیوس - کلاپیرون.....	۶۵
قانون تروتون.....	۶۶

فصل ششم

توابع انرژی.....	۶۹
روابط ماکسول.....	۷۰
پتانسیل شیمیایی.....	۷۳
خودآزمایی ۲.....	۷۷
پاسخ خودآزمایی ۲.....	۸۱

فصل هفتم: بررسی واکنشهای شیمیایی

تعادل شیمیایی.....	۸۹
روابط عمومی تعادل.....	۸۹
تعادل فاز.....	۹۱
تعادل در واکنشهای گاز.....	۹۳
ثابت تعادل در واکنشهای گازی.....	۹۴
روش تعیین ثابت تعادل.....	۹۶
درجه پیشرفت واکنش‌ها.....	۹۸
خودآزمایی ۳.....	۱۰۷
پاسخ خودآزمایی ۳.....	۱۱۰

فصل هشتم: محلول‌ها

سیستم‌های چندجزئی.....	۱۲۱
نقش فشار جزئی در محلول‌ها.....	۱۲۴
تعریف اکتیویته.....	۱۲۵
کمیت‌های مولار جزئی.....	۱۲۶
رابطه گیبس - دوهم.....	۱۲۶
معادله گیبس - دوهم براساس ضرایب اکتیویته.....	۱۲۸
محلولهای رقیق.....	۱۲۸
محلولهای با قاعده.....	۱۳۰
توابع اضافی.....	۱۳۱
خودآزمایی ۴.....	۱۳۳
پاسخ خودآزمایی ۴.....	۱۳۷
خودآزمایی ۵.....	۱۴۸
پاسخ خودآزمایی ۵.....	۱۵۱
خودآزمایی ۶.....	۱۶۱
پاسخ خودآزمایی ۶.....	۱۶۵

فصل اول

مفاهیم عمومی

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

- ✓ شیمی فیزیک
- ✓ مفهوم ترمودینامیک
- ✓ انواع مرزها
- ✓ مفهوم تعادل
- ✓ متغیرهای ترمودینامیکی
- ✓ قانون صفر ترمودینامیک

فصل اول

مفاهیم عمومی

شیمی فیزیک مواد

مطالعه اصول فیزیکی است که خواص و رفتار سیستم‌های شیمیایی را معین می‌کند. یک سیستم شیمیایی می‌تواند از دو دیدگاه متفاوت میکروسکوپی و ماکروسکوپی مورد مطالعه قرار گیرد. دیدگاه میکروسکوپی بر پایه مفهوم مولکولها استوار است. در حالیکه در دیدگاه ماکروسکوپی خواص ماده در مقیاس بزرگ و فراتر از مفهوم مولکولی و اتمی مطالعه می‌شود. شیمی فیزیک را می‌توان به چهار مبحث اصلی زیر تقسیم بندی کرد: ترمودینامیک، شیمی کوانتومی، مکانیک آماری و سینتیک. در اینجا تمرکز بر روی ترمودینامیک است که در آزمون دکترا نیز مبحث اصلی محسوب می‌شود. طبق تعریف، ترمودینامیک علم ماکروسکوپی است که ارتباط بین خواص تعادلی یک سیستم و تغییرات آن را در خلال فرآیند مطالعه می‌کند. علم ماکروسکوپی ترمودینامیک تحت تأثیر اتفاقات در مقیاس مولکولی (میکروسکوپی) است. دانشی که مقیاس مولکولی و ماکروسکوپی را به یکدیگر ارتباط می‌دهد بخش دیگری از شیمی فیزیک تحت عنوان مکانیک آماری است.

مفهوم ترمودینامیک

ترمودینامیک علمی کلان است که خود این واژه از دو واژه یونانی گرما و توان حاصل شده است. در ترمودینامیک هدف بررسی گرما، کار، انرژی و تغییر حالت سیستم‌ها می‌باشد. به عبارت بهتر، هدف تعیین روابط میان مؤلفه‌های ماکروسکوپی موجود در سیستم می‌باشد. شاید بتوان دما را اصلی‌ترین مؤلفه در ترمودینامیک عنوان کرد از اینرو شاید بتوان ترمودینامیک را مطالعه ارتباط دما با سایر مؤلفه‌های ماکروسکوپی سیستم نامید.

ترمودینامیک را از سویی دیگر شاید بتوان به دو بخش تعادلی و غیر تعادلی تقسیم کرد. جنبه تعادلی آن صرفاً براساس حالت ماکروسکوپی مطرح می‌شود زیرا اساساً رسیدن به تعادل و سکون در مقیاس میکروسکوپی مقدور نمی‌باشد. در اینجا و در این کتاب نیز منظور از ترمودینامیک، صرفاً ترمودینامیک تعادلی می‌باشد.

مفهوم سیستم ترمودینامیکی

سیستم بخشی ماکروسکوپی از جهان مورد مطالعه است که بوسیله مرزی حقیقی یا مجازی از پیرامون خود تفکیک شده باشد. شکل ۱ بصورت شماتیک این مطلب را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک سیستم ترمودینامیکی و محیط پیرامون آن

در واقع می‌توان گفت که سیستم اگرچه هیچ اشتراکی با محیط ندارد ولی محیط متمم سیستم در ایجاد جهان مورد مطالعه ترمودینامیکی است. بسته به کیفیت مرا احاطه کننده سیستم، انواع مختلفی از سیستم ایجاد می‌شود. اگر مرز قادر باشد از تبادل گرما و انرژی سیستم با محیط جلوگیری کند سیستم را منزوی یا ایزوله و اگر قادر نباشد از این تبادلات جلوگیری کند سیستم را باز گویند. در صورتی که مرز به گونه‌ای باشد که فقط مانع از تبادل گرما شود آن را سیستم بسته گویند. طبیعی است تحلیل سیستم‌های ایزوله و بسته عملاً ساده‌تر از سیستم‌های بازی است که مقدار و یا به تعبیر دیگر جرمشان مدام تغییر می‌کند. همیشه توجه به نوع سیستم مورد بررسی اهمیت دارد زیرا مطلبی که برای سیستم معتبر است ممکن است برای سایر سیستم‌ها بی‌اعتبار باشد.

انواع مرزها

طبقه‌بندی سیستم‌ها براساس تنوع مرزها ایجاد می‌شود. مرز می‌تواند صلب یا غیر صلب و یا همچنین تراوا و نفوذ پذیر یا ناتراوا و نفوذ ناپذیر باشد. بدیهی است مرز تراوا، مرزی است که موجب ایجاد سیستم‌های باز می‌گردد. همچنین مرز در تقسیم‌بندی دیگری می‌تواند آدیاباتیک و یا غیر آدیاباتیک باشد. بدیهی است که مرز غیر آدیاباتیک موجب غیر ایزوله شدن سیستم می‌گردد. مرزی که صلب، ناتراوا و آدیاباتیک باشد موجب می‌شود حالت یک سیستم با زمان تغییر نکند و از اینرو موجب انزوای سیستم می‌گردد. در عمل وجود چنین مرزی به طور مطلق وجود ندارد و لذا هیچ سیستمی نمی‌تواند به طور کامل ایزوله باشد، بلکه سیستم‌ها می‌توانند هر چه بیشتر به ایزوله نزدیک شوند ولی ایزوله محض نخواهند بود. با این حال در بسیاری از مسائل ترمودینامیک جهت سهولت مطالعات سیستم‌ها ایزوله تصور می‌شوند که در این صورت مقایسه نتایج تجربی و تئوریک می‌تواند اعتبار فرض ایزوله بودن سیستم‌ها را مشخص کند.



مفهوم تعادل

تعادل ماکروسکوپی زمانی حاصل می‌شود که مؤلفه‌های ماکروسکوپی یک سیستم با گذشت زمان تغییری نکنند لذا سیستم‌های غیر ایزوله تحت شرایطی می‌توانند متعادل باشند. به عبارت دیگر یک سیستم غیر ایزوله زمانی در تعادل خواهد بود که اولاً مؤلفه‌های ماکروسکوپی‌اش بازمان تغییر نکند در ثانی چنانچه ارتباط آن با محیط قطع شود تغییری در مؤلفه‌هایش به وجود نیاید. در صورتی که فقط شرط اول برقرار باشد سیستم را نه بی‌تعادل و نه در تعادل می‌گویند بلکه در این صورت به آن ایستا گفته می‌شود.

تعادل می‌تواند به انواع تعادل مکانیکی، حرارتی و شیمیایی تقسیم شود. تعادل ترمودینامیکی زمانی وجود خواهد داشت که هر سه نوع تعادل فوق برقرار باشد.

متغیرهای ترمودینامیکی

حجم، فشار و دما متغیرهای ترمودینامیکی محسوب می‌شوند که برای تعیین حالت یک سیستم باید مقدار آنها مشخص باشد علاوه بر این مقدار و یا جرم سیستم نیز عاملی است که همواره باید معین باشد. از آنجایی که در سیستم‌های بسته جرم سیستم ثابت می‌ماند لذا عملاً همیشه معلوم است.

برخی از ویژگی‌ها به بزرگی سیستم وابسته‌اند و یعنی مقدار آنها برابر جمع مقادیر مربوط به قسمت‌های مختلف سیستم است که به آنها مقداری یا extensive گفته می‌شود که جرم و حجم از این دست محسوب می‌شوند. از سویی دیگر برخی دیگر از ویژگی‌ها مستقل از ابعاد و مقدار هستند که به آنها شدتی یا intensive اطلاق می‌شود که چگالی و فشار مثال‌هایی از این دست محسوب می‌گردند.

با توجه به مفهوم کمیت شدتی می‌توان تعریفی برای سیستم‌های همگن ارائه کرد. در صورتی که متغیرهای ماکروسکوپی شدتی در کلیه نقاط سیستم یکسان باشند سیستم همگن و در غیر این صورت ناهمگن گفته می‌شود. در یک سیستم ناهمگن، چند سیستم همگن مجزا می‌توانند کنار هم وجود داشته باشند که به هریک از آنها اصطلاحاً فاز گفته می‌شود.

در یک سیستم تک فاز که حاوی مقادیر مشخص و البته ثابتی از مواد غیر واکنش دهنده باشد تعیین وضعیت تعادلی نیازمند مشخص بودن حداقل دو متغیر مستقل می‌باشد؛ مشروط بر آن که میدان‌های خارجی حضور نداشته و نیز اثرات سطح قابل اغماض باشند. همچنین اگر سیستم حاوی بیش از یک جزء باشد ترکیب شیمیایی نیز متغیر محسوب خواهد شد و برای تعیین وضعیت سیستم لازم است ترکیب اجزا نیز معین شود.

نکته دیگر آن که هر یک از سه متغیر فشار، حجم و دما می‌توانند مستقل و نیز وابسته باشند به عبارت دیگر در حالت کلی می‌توان نوشت:

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

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

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



که بسته به نوع سیستم چگونگی تابعیت هر یک از این متغیرها به سایر متغیرها متفاوت خواهد بود. مطلب مهم دیگری که در عین سادگی می‌تواند در آزمون‌های چند گزینه‌ای حائز اهمیت و در واقع محل سؤال باشد واحد فیزیکی هر یک از کمیت‌هاست. درمورد حجم معمولاً واحدهای متریک m^3 و cm^3 و اهمیت دارند و واحد قراردادی مهمی که بکار می‌رود نیز لیتر می‌باشد که از اینرو میلی‌لیتر نیز می‌تواند مطرح شود. در مورد فشار اگر چه Pa در سیستم SI بکار می‌رود ولی مهمترین واحد، واحد قراردادی اتمسفر می‌باشد. بطوری که می‌توان یادآوری کرد که هر اتمسفر معادل $101325 Pa$ یا به طور تقریبی $10^5 Pa$ است. در مورد دما نیز مبنای علمی که در محاسبات ترمودینامیکی بکار می‌رود همواره کلوین می‌باشد که این کمیت به سادگی به سانتی‌گراد و فارنهایت قابل تبدیل است که بطور مختصر داریم:

$$k = 273 + ^\circ C, \quad of = 1/8^\circ C + 32$$

درمورد جرم و مقدار سیستم نیز اگرچه می‌توان واحدهای جرم نظیر gr و kg را بکار برد ولی رایج‌ترین واحد مورد استفاده مول می‌باشد. انتخاب مول از این نظر مناسب است که صرف‌نظر از نوع عنصر یا ترکیب؛ یک مول در کلیه مواد، تعداد اتم‌های یکسانی که همان عدد آووگادرو است را دارا می‌باشد. و همچنین می‌دانیم عدد آووگادرو معادل 6.023×10^{23} است.

نکته: جرم اتمی ترکیبات، مجموع جرم اتمی اجزای سازنده آنها می‌باشد. مثلاً با توجه به آن که جرم اتمی کربن، اکسیژن و کلسیم به ترتیب ۱۲، ۱۶، ۴۰ می‌باشد جرم اتمی ترکیب معروف $CaCO_3$ برابر ۱۰۰ می‌باشد زیرا $100 = (3 \times 16) + (1 \times 12) + (1 \times 40)$ اما جرم اتمی مواد مخلوط و محلول بین جرم اتمی اجزای سازنده آنهاست که در اینجا علاوه بر جرم اتمی اجزا مقدار نسبی آنها نیز مهم است بطوری که داریم:

$$M = \sum X_i m_i$$

مثلاً اگر هوا را مخلوط سه گاز عمده Ar, O_2, N_2 تصور کنیم که به ترتیب حدود ۷۹، ۲۰/۸ و ۰/۲ درصد وزنی هوا را تشکیل می‌دهند و جرم اتمی آنها به ترتیب ۲۸، ۳۲، ۴۰ واحد باشد جرم اتمی هوا خواهد شد.

$$M_{air} = (0.79 \times 28) + (0.208 \times 32) + (0.002 \times 40) \sim 29$$

که یعنی دیده می‌شود جرم اتمی هوا به جرم اتمی نیتروژن نزدیک است زیرا بخش عمده هوا را نیتروژن تشکیل می‌دهد. به عبارت دیگر می‌توان گفت هوا گازی سنگین‌تر از نیتروژن و سبک‌تر از اکسیژن است.

قانون صفر ترمودینامیک

اگر بین دو سیستم بسته با حجم ثابت ارتباط و تبادل گرمایی برقرار شود تغییراتی در خواص هر دو سیستم پدید خواهد آمد. سرانجام به حالتی خواهیم رسید که این تغییرات مستقل از زمان شده و یعنی انجام این تغییرات متوقف می‌شود که این وضعیت را تعادل گرمایی می‌دانیم و در این وضعیت دمای دو سیستم برابر خواهد شد.



حال اگر سه سیستم A و B و C را که دو به دو در حال تعادل گرمایی هستند در نظر بگیریم به عنوان یک واقعیت تجربی می توان گفت: اگر سیستم A با C در تعادل گرمایی باشد و سیستم B نیز همچنین با C تعادل گرمایی داشته باشد آنگاه سیستم های A و B نیز در تعادل گرمایی خواهند بود که به این واقعیت تجربی قانون صفر ترمودینامیک (Zeroth law of thermodynamics) می گویند. به عبارت دیگر دو سیستم که با سیستم سومی در تعادل حرارتی باشند با یکدیگر نیز تعادل حرارتی خواهند داشت. قانون صفرم از این رو اهمیت دارد که مقیاس دما را تعریف می کند.

فصل دوم

قوانین گازها

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

- ✓ قانون بویل
- ✓ قانون شارل
- ✓ معادله حالت گازهای ایده‌آل
- ✓ قانون دالتون
- ✓ گازهای حقیقی
- ✓ معادله ردلیچ - وانگ
- ✓ ضریب انبساط و تراکم‌پذیری
- ✓ نقش ارتفاع بر فشار
- ✓ کار
- ✓ کار انبساطی گاز ایده‌آل در مسیرهای مختلف
- ✓ گرمای مبادله شده

فصل دوم

قوانین گازها

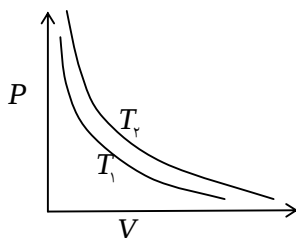
قانون بویل

براساس این قانون رابطه فشار با حجم مقداری معین گاز در دمای ثابت معکوس است یعنی

$$T = \text{cte} \quad , \quad P \propto \frac{1}{V}$$

معکوس بودن رابطه فشار و حجم مربوط به کلیه گازهاست ولی درجه این معکوس بودن متفاوت است در واقع تجربیات نشان می‌دهد که در فشارهای هر چه پایین‌تر این رابطه غیر مستقیم به درجه یک نزدیک می‌گردد. در حالی که در فشارهای بیشتر این ارتباط معکوس خطی نخواهد بود. براین اساس گازها به دو دسته کلی ایده‌آل و غیر ایده‌آل تقسیم‌بندی می‌گردند. گازهای ایده‌آل آنهایی هستند که مثلاً اگر در دمای ثابت حجمشان در یک سیستم بسته نصف شود فشار آنها دقیقاً ۲ برابر می‌شود. در حالی که گازهای غیر ایده‌آل آنهایی هستند که در شرایط فوق تنها می‌توان گفت فشارشان بیشتر از یک برابر خواهد شد ولی دقیقاً نمی‌توان گفت چند برابر خواهد شد که این علاوه بر ترکیب شیمیایی گاز به عوامل محیطی نظیر دما و فشار نیز وابسته است. پس می‌توان گفت تنها یک وضعیت برای گاز ایده‌آل وجود دارد ولی بی‌شمار حالت برای گازهای غیر ایده‌آل که اصطلاحاً گازهای حقیقی گفته می‌شوند وجود دارد. در عمل گازها همواره از حالت ایده‌آل انحراف دارند اگرچه در بسیاری از مسائل جهت سهولت بررسی؛ گاز، ایده‌آل فرض می‌شود که این فرض در برخی مسائل عملی انحراف زیادی از واقعیت دارد ولی در برخی دیگر انحراف کمی داشته و قابل قبول خواهد بود.

تمرین: نمودار فشار برحسب حجم برای یک مول گاز نیتروژن در دمای T_1 و T_2 بطور شماتیک چگونه خواهد بود در صورتی که فرض شود $T_2 > T_1$ است؟





جواب: نمودار نشان می دهد P با V رابطه معکوس دارد از طرفی مشخص است که در یک حجم ثابت با افزایش دما فشار بیشتر خواهد بود لذا منحنی T_p (دمای بیشتر) بالایی خواهد بود.

قانون شارل

شارل با اندازه گیری انبساط حرارتی گازها نشان داد که برای مقداری معین گاز در یک فشار ثابت، حجم با افزایش دما، افزایشی خطی دارد بطوری که

$$V = a_1 + a_2 T \quad \text{در جرم و فشار ثابت}$$

a_1, a_2 ثابت هستند. البته این خطی بودن مربوط به زمانی است که فشار کم باشد و به عبارت دیگر رفتار گاز به رفتار ایده آل نزدیک باشد. از نقطه نظر مولکولی یعنی؛ افزایش دما موجب حرکت سریع تر مولکولها شده در نتیجه آنها بیشتر و شدیدتر به دیواره محفظه ضربه می زنند از این رو اگر فشار ثابت بماند لازم است حجم افزایش یابد.

معادله حالت گازهای ایده آل

منظور از معادله حالت، ارتباط منطقی بین متغیرهای ترمودینامیکی است که برحسب نوع ماده و نیز شرایط محیطی نحوه این ارتباط می تواند تغییر کند. گازهای ایده آل طیفی از مواد هستند که معادله حالت یکسانی دارند. از تلفیق معادلات بویل و شارل داریم:

$$\begin{cases} P \propto \frac{1}{V} & T, m \text{ ثابت} \\ V \propto T & P, m \text{ ثابت} \end{cases} \Rightarrow PV \propto T$$

با در نظر گرفتن جرم خواهیم داشت:

با یک اندازه گیری تجربی می توان ثابت تناسب فوق را یافته و تناسب فوق را به تساوی تبدیل کرد که این ثابت تناسب به ثابت جهانی گازها (R) معروف است که برحسب اندازه گیری تجربی خواهد شد.

$$R = 0.082 \frac{\text{lit.atm}}{\text{molK}} \quad \text{یا} \quad 82/06 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{molK}} \quad \text{یا} \quad \frac{8/3144 \text{ J}}{\text{molK}} \quad \text{یا} \quad \frac{1/987 \text{ cal}}{\text{molK}}$$

تذکر: از جمله مواردی که در سؤالات تستی می تواند منجر به ایجاد خطا شود بی توجهی به واحد R می باشد از این رو لازم است همواره به این مورد ساده ولی در عین حال بسیار مهم توجه نمود.
پس شکل کلی معادله حالت گازهای ایده آل بصورت $PV = nRT$ خواهد بود.



قانون دالتون

این قانون مربوط به مخلوط گازهای ایده‌آل است. بطور کلی معادله $PV = nRT$ علاوه بر این که برای یک گاز ایده‌آل صادق است برای مخلوط چندین گاز ایده‌آل نیز صحیح است. درواقع اگر چندین گاز ایده‌آل به مولهای $n_1, n_2, \dots$ داشته باشیم از آنجایی که گازها همگی یک دما خواهند داشت و همگی حجم محفظه را به خود می‌گیرند داریم:

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots) RT$$

$$PV = n_1 RT + n_2 RT + \dots \Rightarrow P = P_1 + P_2 + \dots \Rightarrow P = \sum_i P_i$$

به عبارت دیگر فشار یک مخلوط گازی معادل با مجموع فشارهای هر گاز است. اگر X_i کسر مولی گاز i در مخلوط گازی باشد می‌توان نوشت:

$$X_i = \frac{P_i}{P} \text{ و } X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

گازهای حقیقی

ایده‌آل بودن یک گاز وابستگی زیادی به شرایط محیطی مثل دما و فشار دارد. هرچه فشار کمتر و دما بیشتر باشد گاز امکان آنکه به صورت ایده‌آل رفتار کند را بیشتر پیدا می‌کند. برای میزان انحراف یک گاز از حالت ایده‌آل کمیتی به نام ضریب تراکم‌پذیری به صورت مقابل تعریف می‌شود.

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

در صورتی که گاز ایده‌آل باشد Z برابر یک خواهد بود.

در واقع دمای زیاد و فشار اعمالی کم موجب می‌شود حجم گاز زیاد شده و در شرایط حدی متناهی شود که در این صورت چگالی گاز به سمت صفر میل خواهد کرد. در نتیجه نیروهای بین مولکولی از بین رفته و حجم مولکولها به صفر نزدیک می‌شود. در واقع در چگالی صفر، مولکولها فاصله خیلی زیادی با هم داشته و نیروهای بین مولکولی صفر می‌شود در حجم خیلی زیاد، حجم مولکولها در مقایسه با حجم نامتناهی گاز قابل صرف‌نظر شده لذا در حدود چگالی صفر رفتار گاز ایده‌آل می‌شود.

از بین معادلات حالت زیادی که برای گازهای حقیقی مطرح شده است معادله ویریال از مطرح‌ترین معادلات است.

براساس معادله ویریال، ضریب تراکم‌پذیری به صورت سری توانی از $\frac{1}{V}$ برای گاز خواهد بود.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

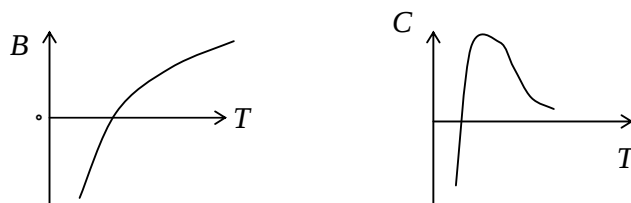
ضرایب B و C را به ترتیب ضرایب دوم و سوم ویریال می‌گویند. در یک گاز مشخص این ضرایب صرفاً تابع دما هستند و به فشار بستگی ندارند. گاهی معادله ویریال را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$



عملاً معادله ویریال در فشارهای نسبتاً پایین برقرار خواهد بود و چنانچه P کوچک باشد از جملات بیشتر معادله می‌توان صرف‌نظر کرد.

به صورت شماتیک می‌توان تغییر B و C را با دما صورت مقابل نشان داد:



شکل ۲: تغییر شماتیک ضرایب دوم و سوم ویریال با دما

مثال: ارتباط ضرایب ویریال B, B', C, C' را بدست آورید:

(حل)

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2} + \frac{CRT}{V^3} + \dots$$

$$P^2 = \left(\frac{RT}{V}\right)^2 + \frac{2B(RT)}{V^2}$$

$$Z = 1 + B'\left(\frac{RT}{V}\right) + \frac{B'BRT + C'(RT)^2}{V^2} + \dots$$

پس می‌توان گفت:

$$B = B'RT, \quad C = BB'RT + C'(RT)^2$$

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

مثال / حجم مولی گاز N_2 در $500K$ و فشار 600 bar را با فرض ایده‌آل بودن و نیز غیر ایده‌آل بودن در صورت تبعیت

از معادله ویریال تعیین کنید. در صورتی بدانیم ضریب ویریال B برای گاز در شرایط فوق $\frac{0.0169\text{ lit}}{\text{mol}}$ است.

$$\text{(حل)} \quad V = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \times 500}{600} = 6.93 \times 10^{-2} \frac{\text{lit}}{\text{mol}}$$

(ب) اگر رفتار ویریال داشته باشد:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{(0.0169)(600)}{(8.314 \times 10^{-2})(500)} = 1.244$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = 1.244 \times 6.93 \times 10^{-2} = 8.62 \times 10^{-2} \frac{\text{lit}}{\text{mol}}$$



که مشخص می‌شود حجم مولی گاز در شرایط ایده‌آل، مطابق انتظار پایین‌تر از وقتی است که رفتار گاز غیر ایده‌آل است. علاوه بر معادله ویریال، معادله وان‌دروالس نیز از معادلات حالت مهم در گازهای غیر ایده‌آل است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad \text{یا} \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

و برای n مول گاز می‌توان نوشت:

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

در معادله و اندروالس، a, b ثوابت و اندروالس نامیده می‌شوند که مقدارشان برای گازهای مختلف متفاوت است.

مثال / فشار، حجم و دمای بحرانی را براساس معادله وان‌دروالس بدست آورید.

حل / در نقطه بحرانی می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

از اینرو با مشتق‌گیری از معادله و اندروالس داریم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{و} \quad \frac{RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{3a}{V_c^4}$$

معادله و اندروالس در نقطه بحرانی می‌شود:

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}$$

که از روابط فوق می‌توان نتیجه گرفت:

$$V_c = 3b \quad \text{و} \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

تذکر: دانستن مقادیر P_c , T_c و V_c برای آزمونهای تستی حائز اهمیت است.

نکته: نقطه بحرانی از حیث دما و فشار نقطه‌ای در منحنی مایع / گاز است که در آن خواص مایع و گاز به گونه‌ای به یکدیگر شباهت می‌یابند که تشخیص آنها از هم امکان ناپذیر می‌شود. دمای بحرانی بالاترین دمایی است که در آن تراکم یک گاز ممکن می‌شود و فشار بحرانی، بالاترین فشاری است که در آن گرمایش یک مایع موجب جوشیدن آن شود.

نکته: در معادله و اندروالس، ثابت b حجم مولی اشغال شده توسط مولکولهاست و ثابت a در این معادله مربوط به جاذبه بین مولکولی است.

نکته: براساس معادله و اندروالس، گازهای حقیقی، تراکم‌پذیرتر از گازهای ایده‌آل هستند و نیروهایی که موجب تراکم می‌شوند را نیروهای وان‌دروالس گویند.



مثال: ضریب تراکم پذیری گاز واندروالس را تعیین کنید.

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}$$

در فشارهای پایین $\frac{b}{V} \ll 1$ است لذا معادله واندروالس بر حسب حجم را می توان نوشت:

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

که این رابطه نشان می دهد a در دماهای پایین و b در دماهای بالاتر از اهمیت بیشتری برخوردارند.

معادله ردلیچ – وانگ

معادله ردلیچ – وانگ یک معادله حالت دو پارامتری برای گازهای حقیقی است که از دقت بیشتری نسبت به معادله واندروالس برخوردار است. در واقع این معادله در ناحیه وسیع تری از دما و فشار نسبت به معادله واندروالس معتبر است. شکل کلی این معادله بصورت زیر است:

$$\left[P + \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}} \right] (V-b) = RT$$

که a و b ثوابت معادله هستند.

ضریب انبساط و تراکم پذیری

این دو ضریب بصورت های زیر تعریف می شوند:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{و} \quad \beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

که در این رابطه α ضریب انبساط و β ضریب تراکم پذیری است. برای گازهای ایده آل $\alpha = \frac{1}{T}$ و $\beta = \frac{1}{P}$ می باشند.

نقش ارتفاع بر فشار

در بکارگیری روابط ترمودینامیکی عموماً از اثر میدان گرانشی صرف نظر می شود ولی اگر قائل باشیم که با تغییر ارتفاع، پتانسیل گرانشی تغییر می کند لذا فشار نیز تغییر خواهد کرد. در این صورت می توان رابطه زیر را بکار برد.

$$P = P_0 \exp(-gMh / RT)$$

در این رابطه P_0 فشار در سطح آزاد دریا، P فشار در ارتفاع مورد نظر، R ثابت گازها، T دمای مطلق محیط، g شتاب ثقل، h ارتفاع از سطح آزاد دریا و M جرم مولکولی است.



مثال: با فرض آن که فشار هوا در سطح دریا ۱ bar و اجزای آن متشکل از ۲۰٪ اکسیژن و ۸۰٪ نیتروژن باشد، ترکیب اجزا و فشار هوا را در ارتفاع ۱۰ km محاسبه کنید در صورتی که دما °C باشد؟

حل:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-gMh}{RT}\right)$$

$$P_{O_2} = 0.2 \exp\left[-\frac{9.8 \times 32 \times 10^{-3} \times 10^4}{8.314 \times 273}\right] = 0.05 \text{ bar}$$

برای N_2 :

$$P_{N_2} = 0.8 \exp\left[\frac{-9.8 \times 28 \times 10^{-3} \times 10^4}{8.314 \times 273}\right] = 0.239 \text{ bar}$$

از این رو فشار کل خواهد شد ۰/۲۸۹ bar؛ که مشاهده می‌شود فشار هوا در ارتفاع بالا به شدت کاهش می‌یابد.

کار:

نیرو یک کمیت برداری است که جهت و مقدار دارد و براساس قانون دوم نیوتن بصورت زیر بیان می‌شود:

$$F = ma$$

که در آن F نیرویی است که به جرم m شتاب a را می‌دهد.

و کار کمیتی اسکالر است که حاصلضرب کمیت برداری نیرو در جابجایی است و بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$W = F.l$$

در واقع کار حاصلضرب نرده‌ای نیرو و جابجایی است لذا می‌توان گفت:

$$W = F.l \cos \theta$$

که Δ زاویه بین بردار نیرو و مسیر است.

همچنین حاصلضرب $P.V$ را می‌توان کار در نظر گرفت زیرا:

$$P = \frac{F}{A}, V = l.A \Rightarrow W = F.l = P.V$$

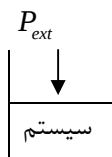
یعنی می‌توان گفت کار انجام شده را می‌توان انبساط گاز که باعث حرکت پیستون به اندازه l می‌شود در نظر گرفت.

در ترمودینامیک کار شبیه مکانیک کلاسیک تعریف می‌شود و برحسب نوع نیروی اعمالی نوع کار متفاوت می‌شود ولی اساساً دو دسته کار وجود دارد:

۱- کار انبساطی: متعارف‌ترین کار روی یک سیستم ترمودینامیکی است که ناشی از تغییر حجم است.

۲- کار غیر انبساطی: هر عاملی بجز تغییر حجم که موجب کار شود را کار غیر انبساطی می‌گویند مثلاً می‌توان به کار الکترومغناطیسی اشاره کرد.

کار انبساطی ناشی از اعمال فشار خارجی مثلاً از طرف یک پیستون بر سیستم که مثلاً یک محفظه حاوی گاز است می‌باشد. بطور شماتیک می‌توان این کار را در شکل مقابل نشان داد.



شکل ۳: شماتیک ایجاد کار انبساطی

سیستم متشکل از ماده‌ای است که درون سیلندری با یک پیستون محصور شده و فشار P دارد. با فرض آن که فشار خارجی روی پیستون بدون اصطکاک نیز P باشد، لذا دو نیروی مخالف هم بر روی پیستون اعمال شده لذا پیستون در تعادل مکانیکی باقی می‌ماند. اگر فشار خارجی بر روی پیستون به مقدار بسیار کمی تغییر کند باعث بر هم خوردن توازن نیروهای روی پیستون شده لذا پیستون به مقدار بسیار کمی حرکت می‌کند. در نتیجه حجم سیستم تغییر کرده که این موجب تغییر فشار می‌شود تا جایی که مجدداً فشار سیستم با فشار خارجی برابر شود این فعل و انفعالات موجب ایجاد کار انبساطی می‌گردد.

کار انبساطی بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

در این رابطه V حجم سیستم و P_{ext} فشار خارجی است کار انبساطی برحسب رابطه فوق می‌تواند مقداری مثبت، منفی و صفر باشد.

(۱) $W > 0$ در صورتی که V افزایش یا P کاهش یابد. در این صورت می‌توان گفت سیستم کار انجام می‌دهد.

(۲) $W < 0$ در صورتی که V کاهش یا P افزایش یابد. در این صورت می‌توان گفت کار روی سیستم انجام می‌شود.

(۳) $W = 0$ در صورتی که V و P ثابت بمانند کار انبساطی نخواهیم داشت.

نکته: براساس موارد بالا کار انبساطی در فرآیندهای انبساطی مثبت و در فرآیندهای تراکمی منفی است.

تذکر: گاهی در برخی کتب رابطه کار انبساطی بصورت مقابل تعریف می‌شود:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

که البته وجود منفی تأثیری در ماهیت رابطه ندارد.

تذکر: در برخی مراجع قرارداد کار مثبت و منفی تغییر می‌کند بطوری که کار مثبت را کاری که روی سیستم انجام می‌شود و کار منفی را کاری که سیستم انجام می‌دهد فرض می‌کنند که لازم است دانشجویان عزیز دقت لازم را داشته باشند.

نکته: در صورتی که سیستم بسته و فرآیند برگشت پذیر باشد رابطه بصورت زیر تغییر می‌کند:

که در این رابطه P فشار سیستم می‌باشد.



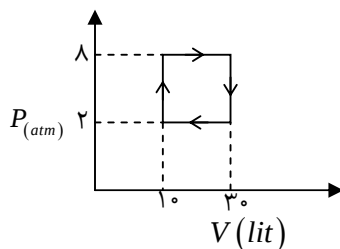
$$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P.dv$$

نکته: طبق رابطه کار برگشت پذیر، کار را می توان سطح زیر منحنی P-V سیستم در نظر گرفت. که در صورت افزایش حجم مقدارش مثبت و در صورت کاهش حجم مقدارش منفی لحاظ می شود.

نکته: در فرآیندهای سیکلی با توجه به آن که کار یک تابع مسیر است مقدارش صفر نیست در این صورت در سیکل های ساعت گرد مقدارش مثبت و در سیکل های پاد ساعت گرد مقدارش منفی می باشد.

تست: منحنی P-V سیستمی در یک فرآیند برگشت پذیر بصورت مقابل است.

در این صورت کار انبساطی کدام گزینه خواهد بود؟



(۱) ۱۲۰ J

(۲) ۲۳۹ J

(۳) ۱۳۵۰ J

(۴) -۱۵۲ J

حل: کار انبساطی سطح داخل مستطیل می باشد لذا داریم:

$$W = (30 - 10)(8 - 2) = 120 \text{ lit.atm} = 120 \times 101 / 325 = 1350 \text{ J}$$

بنابراین گزینه ۳ صحیح است.

کار انبساطی گاز ایده آل در مسیرهای مختلف

اگر n مول گاز ایده آل تحت یک سیستم بسته توسط فرآیندهای مختلفی متحول شود میزان کار انبساطی بصورت های زیر محاسبه خواهد شد:

۱- فرآیند هم حجم: در اینجا چون V ثابت است لذا

$$W = 0$$

۲- هم فشار:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}.dV \Rightarrow W = P(V_2 - V_1)$$

در واقع حاصل ضرب فشار در اختلاف حجم بوجود آمده مبین کار انبساطی است.

۳- هم دما: در صورتی که فرآیند هم دما و مسیر برگشت پذیر باشد داریم:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P.dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W = nRTLn \frac{V_2}{V_1}$$

و البته با ثابت بودن دما همچنین می توان نوشت:

$$W = nRTLn \frac{P_1}{P_2}$$



در واقع بر خلاف مسیر هم فشار که اختلاف حجم مهم بود در اینجا نسبت حجم‌ها اهمیت دارد و مقدار مستقل حجم‌ها اهمیت ندارد.

۴- مسیر انبساط آزاد: در این مسیر هیچ‌گونه مقاومت خارجی بر سیستم وجود ندارد لذا کار انبساطی صفر می‌باشد.

گرمای مبادله شده

گرما نیز همانند کار انبساطی یک تابع مسیر است که با q نشان داده می‌شود و می‌تواند مقادیر مثبت، منفی یا صفر داشته باشد.

الف) $q > 0$: مربوط به فرآیندهای گرماگیر است.

ب) $q < 0$: مربوط به فرآیندهای گرمازا است.

ج) $q = 0$: مربوط به فرآیندهای آدیاباتیک است.

تعیین گرما نیز همانند کار تنها در سیستم‌های بسته امکان‌پذیر است و در سیستم‌های باز نمی‌توان آن را تعیین کرد.

فصل سوم

قانون اول ترمودینامیک

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

✓ قانون اول ترمودینامیک

✓ آنتالپی

✓ ظرفیت گرمایی

✓ قانون اول ترمودینامیک در مسیرهای مختلف

✓ آنتالپی تشکیل

✓ خودآزمایی ۱

✓ پاسخ خودآزمایی ۱

فصل سوم

قانون اول ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک

این قانون به تعبیری قانون بقای انرژی است که از طریق تعریف تابع حالتی به نام انرژی درونی این بقا را تفسیر می‌کند. به بیان دیگر قانون اول بیان می‌کند که انرژی کل سیستم به علاوه محیط ثابت باقی می‌ماند و یعنی پایستار است. براساس این قانون اختلاف کار انبساطی و گرمای مبادله شده اختلاف انرژی درونی است.

یعنی اگر بخشی از گرمای ورودی به سیستم نتواند به کار تبدیل شود سبب تغییر انرژی درونی می‌گردد که معمولاً با U و یا E نشان داده می‌شود. همچنین اگر میزان کار انجام شده روی سیستم با گرمای خارج شده از آن برابر نباشد موجب تغییر انرژی درونی می‌گردد. از این رو قانون اول را به سادگی و طبق قوانین مکانیک کلاسیک می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta U = q - w$$

U برخلاف q و w یک تابع حالت است بطوری که تغییرات آن حائز اهمیت است. انرژی داخلی یک سیستم ترمودینامیکی در واقع مجموع انرژی‌های مولکولی و اتمی است که می‌تواند شامل انرژی‌های انتقالی، چرخشی، نوسانی و الکترونی مولکولها و انرژی پتانسیل بر هم کنش مولکولها باشد. به تعبیر دیگر انرژی یک جسم را می‌توان مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل آن که ماهیت ماکروسکوپی دارند و نیز انرژی درونی آن که ماهیت میکروسکوپی دارد شمرد. انرژی داخلی یک سیستم خاصیتی مقداری است که به طرق مختلف می‌تواند تغییر کند. ورود و خروج جرم در سیستم‌های باز می‌تواند مقدار این انرژی را تغییر دهد همچنین تغییر در شرایط مثل دما نیز بر تغییر این انرژی مؤثر است.

براساس قانون اول سیستم‌های مورد بررسی در حالت سکون بوده و در غیاب میدان‌های خارجی هستند یعنی انرژی صرفاً انرژی درونی لحاظ می‌شود و انرژی جنبشی و پتانسیل صفر می‌باشند.



تمرین: وقتی ۱ مول آب در فشار ثابت ۱ atm از صفر تا 100°C گرم می‌شود مقادیر $\Delta U, W, q$ را محاسبه کنید.

چگالی آب در 0°C برابر $\frac{9998}{\text{cm}^3}\text{gr}$ و در 100°C برابر $\frac{958}{\text{cm}^3}\text{gr}$ است.

حل:

$$W = P(V_2 - V_1) = P\left(\frac{M}{\rho_2} - \frac{M}{\rho_1}\right) = 1\left(\frac{18}{958} - \frac{18}{9998}\right)$$

که با تبدیل آن به کالری خواهد شد.

$$W = +0.006 \text{ cal}$$

در واقع کار انبساطی مقداری ناچیز است. علت مثبت شدن نیز کاهش چگالی و افزایش حجم است.

با در نظر داشتن C_p آب معادل $\frac{75}{44} \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ داریم:

$$q = nC_p\Delta T$$

$$q = 1 \times 75/44 \times (100) \times 0/238 \Rightarrow q = 1800 \text{ cal}$$

$$\Delta U = q - W \Rightarrow \Delta U \sim q = 1800 \text{ cal}$$

یعنی عملاً تمام گرمای اعمال شده صرف افزایش انرژی درونی سیستم (آب) شده است.

آنتالپی

تابعی حالت است که با H نشان داده می‌شود و مجموع دو تابع انرژی، U و PV می‌باشد لذا خود آنتالپی نیز تابعی حالت می‌باشد پس

$$H = U + PV$$

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

که اگر فشار ثابت باشد می‌توان نوشت:

$$\Delta H = \Delta U + P(\Delta V)$$

در جامدات و مایعات که تغییرات حجمی کوچک است عملاً ΔH برابر ΔU است در حالی که در گازها از سهم $P\Delta V$ نمی‌توان صرف نظر کرد.

ظرفیت گرمایی

خاصیتی از ماده است که مبین جذب و دفع گرما جهت تغییر دما می‌باشد می‌توان نوشت: $C = \frac{\partial \lambda}{\partial T}$