

شیمی فیزیک ۲

دکتر سمیه مجیدی

Somaye.majidi2010@gmail.com

شماره واتساپ: ۰۹۰۳۹۴۶۷۷۹۷

فصل دوم ، تبدیل های فنری مواد خالص

تعاریف ،

فاز : حالتی از ماده که از نظر فنری و شیبایی مافلا متناهی باشد .

تبدیل فاز ، تبدیل خود به خودی از یک فاز به فاز پایدار در درجه و فشار مشخص

فاز پایدار ، فازی که در درجه و فشار مشخص کمترین انرژی مقدار از تبدیل شیبایی

را داشته باشد .

تپاسنل شمای (M) در فراد خالص تپاسنل شمای همان انرژی کسین حرکی است

تپاسنل شمای بد کسیت شدری است و برنا و شاریس دارد.

15

$$dG = -s dT + v dp \Rightarrow dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

$$\mu = G_m = \frac{G}{n}$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

رسم نمودار تپانسی شیمیایی بر حسب دما در فشار ثابت

$$\text{if } p = \text{const} \Rightarrow dp = 0$$

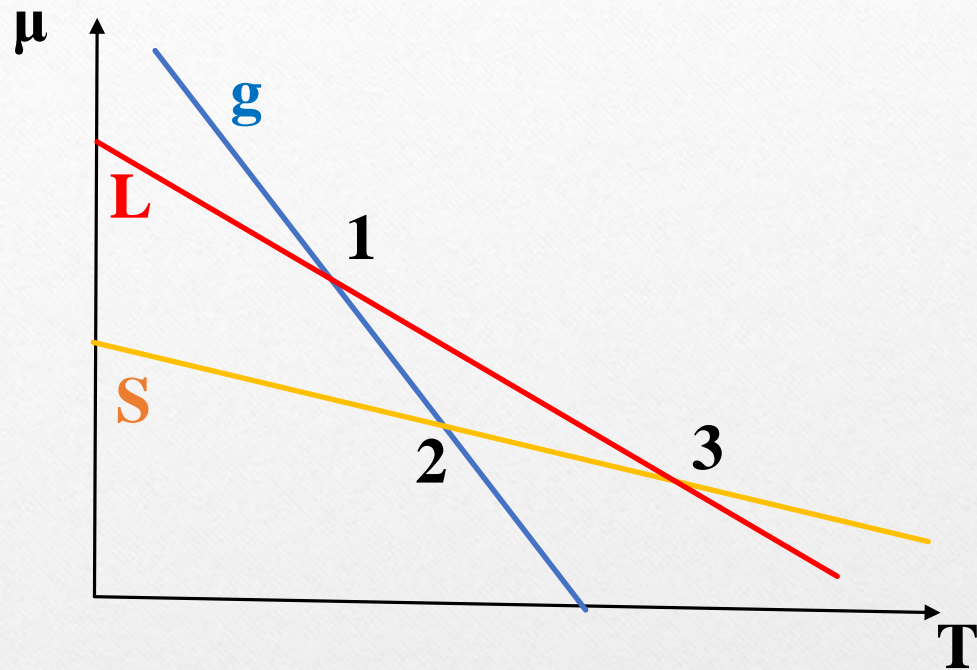
$$dM = -S_m dT + V_m dp \quad \left\{ \Rightarrow dM = -S_m dT \right.$$

$$\left(\frac{dM}{dT} \right)_p = -S_m$$

مشتق انتروپی تپانسی شیمیایی نسبت به دما در فشار ثابت

سبب نمودار تپانسی شیمیایی بر حسب دما در فشار ثابت

انتروپی مولی یک لیت همواره مثبت است . $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$



نقطه تعادل حوش \Rightarrow در فاز مایع و گاز در تعادلند : $\mu_g = \mu_l$ Point 1 :

نقطه تعادل منجمد \Rightarrow در فاز گاز و جامد در تعادلند : $\mu_g = \mu_s$ Point 2 :

نقطه تعادل ذوب \Rightarrow در فاز مایع و جامد در تعادلند : $\mu_l = \mu_s$ Point 3 :

مقدار مقل در فشار مشخص و ثابت، رسم شده است (P_1) ، اگر فشار از

P_1 به P_2 افزایش یابد، مقدار M در T چه تغییری خواهد کرد؟

at $T, \text{const} \Rightarrow dT = 0$

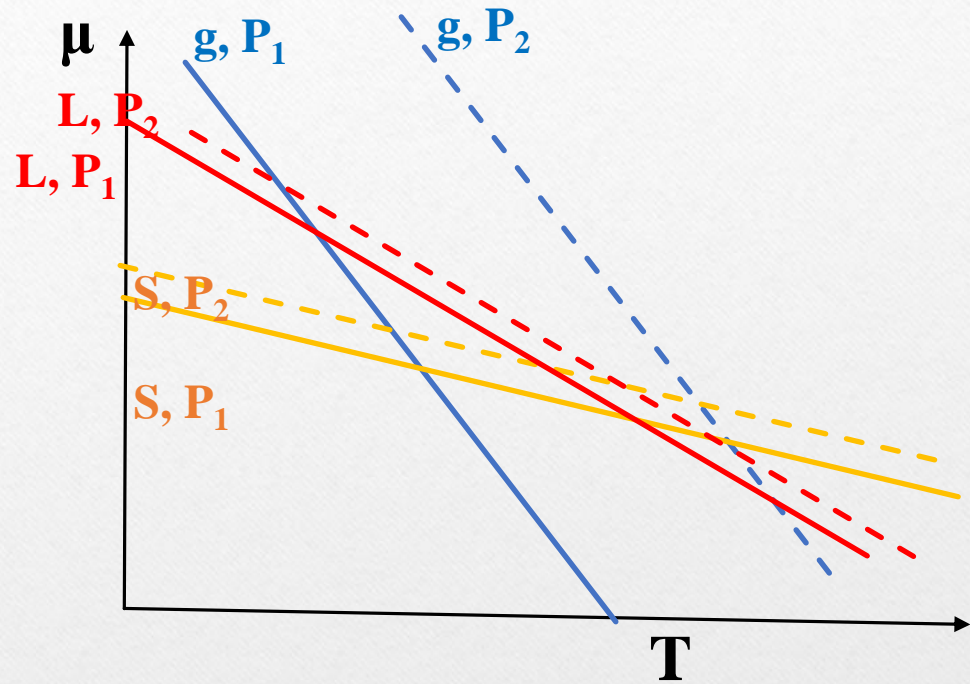
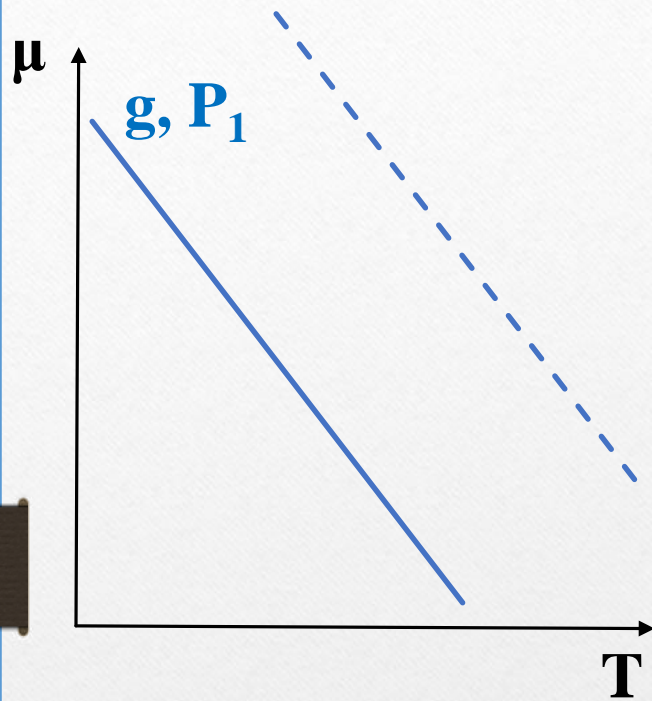
$$dM = -S_m dT + V_m dp \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow dM = V_m dp \end{array} \right.$$

$$V_m(g) > V_m(l) > V_m(s) \xrightarrow{\text{شفاف } dp} dM(g) > dM(l) > dM(s)$$

در هر دو حالت با افزایش فشار از P_1 به P_2 تغییرات M چگونه خواهد بود؟

مقدار M تغییر برای گاز بیشتر از مایع و آن نسبتاً از جامد می‌باشد.

$$P \uparrow \Rightarrow dp > 0, \quad V_m > 0 \Rightarrow dM > 0 \Rightarrow M \uparrow$$



- با افزایش فشار دمای تعادلی ذوب چه تغییری میکند؟
- با افزایش فشار دمای تعادلی تصعید چه تغییری میکند؟
- با افزایش فشار دمای تعادلی جوش چه تغییری میکند؟

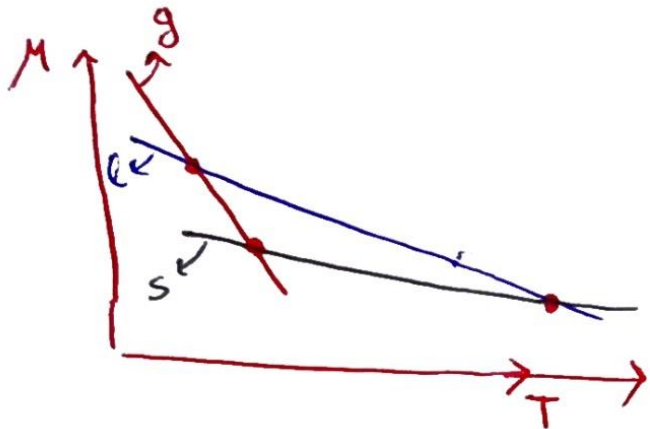
با استفاده از نمودارهای تپانسیل شیبهای نشان داریم با افزایش فشار، دمای جوش،
دمای جوش و دمای تصفیه ماده ذائقی افزایش می یابد.

سؤال: دمای جوش آب در فشار محلی (1 atm) 100°C است. انتظار دارید در ارتفاعات
کوه دمای جوش آب بیشتر از 100°C باشد یا کمتر؟

فشار هوا در سطح دریا برابر با 1 atm است و در هر چه ارتفاع از سطح دریا افزایش می یابد فشار
هوا کاهش می یابد. انتظار داریم در ارتفاعات کوه که فشار هوا کمتر از سطح است،
دمای جوش آب کمتر از 100°C باشد.

سؤال: دمای زوب سدیم جابو در فشار 1 atm برابر 98°C است. انتظار دارید در ارتفاعات کوه، دمای زوب سدیم بس از 98°C باشد؟
با کاهش فشار هوا انتظار می رود دمای زوب کاهش یابد. بنابراین در ارتفاعات کوه دمای زوب سدیم کمتر از 98°C است.

سؤال: انتظار دارید بزرگ موجود در ارتفاعات کوه در چه دمای زوب شود؟
در 1 atm دمای زوب H_2O 0°C است. انتظار می رود با کاهش فشار هوا در ارتفاعات دمای زوب H_2O کمتر از 0°C باشد. دمای واقعی نشان می دهد بزرگ موجود در ارتفاعات در دمای بالاتر از 0°C زوب می شود. **❌ تناقض**
عبارت دیگر واقعی نشان می دهد با کاهش فشار، دمای زوب آب افزایش می یابد. (برعکس سایر مواد) برای بررسی این موضوع به سراغ نمودار تپانسی شیمی می ریم.



$$P_1 \rightarrow P_2, dP > 0$$

$$\left(\frac{dM}{dP} \right) = V_m \Rightarrow dM = V_m dP$$

$$\Rightarrow dM > 0 \Rightarrow M \uparrow$$

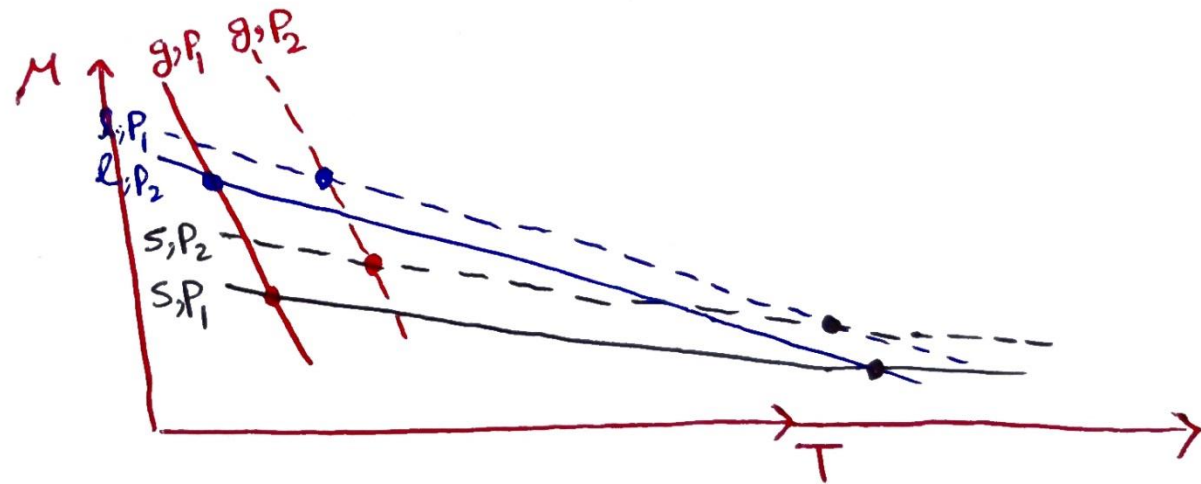
در مورد آب : $V_m(s) > V_m(l) < V_m(g)$

در مورد سایر مواد : $V_m(s) < V_m(l) < V_m(g)$

عبارتی حجم آب بایع کمتر از حجم یخ است .

در مورد سایر حواریات : $\Delta M_{(s)} < \Delta M_{(e)} < \Delta M_{(g)}$

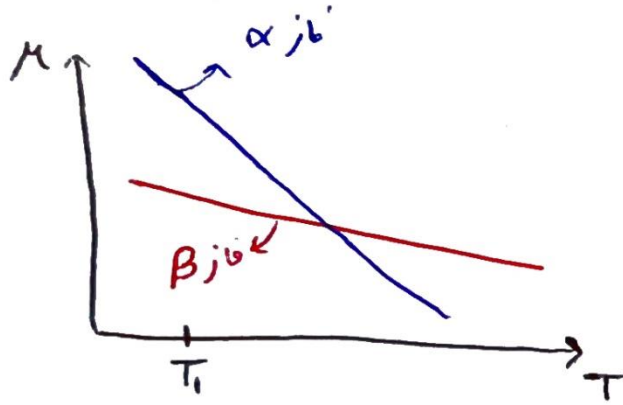
در مورد آب : $\Delta M_{(s)} > \Delta M_{(e)} < \Delta M_{(g)}$



نکته: در مورد آب با افزایش فشار از P_1 به P_2 ، دمای جوش دمای تصعید افزایش می‌یابد ولی دمای ذوب کاهش می‌یابد.

سی انتظار داریم دمای ذوب برف موجود در ارتفاعات کوه بیشتر از سطح باشد. این نتیجه با واقعیت سازگاری دارد.

3



در یک فشار مشخص

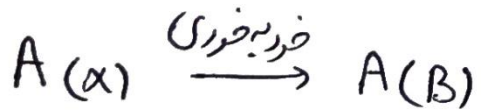
فاز شبه پایدار

فردار تپانسیل شیبایی بر حسب دمای برای ماده خالص A

رسم شده است. این نمودار نشان می دهد که در دمای

T_1 فاز B پایدارتر از فاز α است. پس اگر ماده A

به فرم α در دمای T_1 قرار بگیرد به صورت خودبه خودی به فاز B تبدیل می شود. عبارتی تبدیل



فاز آنگاه می افتد.

اگر α و B هر دو فاز (α و B) طبع باشند ، برای انجام این تبدیل فاز زبان زیاری
 لازم است . در فاز α اتم‌ها باید جابه‌جا شوند تا ساختار کریستالی عمده B ایجاد شود .
 اگر فاز α جابه‌جا باشد تحرک اتم‌ها کم است و جابه‌جایی آن‌ها کند اتفاق می‌افتد . زبان
 این تبدیل فاز گاهی چندین سال و گاهی چندین هزار سال است . در عمل به نظر می‌رسد
 این تبدیل فاز رخ نمی‌دهد و فاز ناپایدار α در دمای T_1 به فاز پایدار B تبدیل نمی‌شود .
 در این حالت به فاز α ، فاز شبه پایدار گفته می‌شود .
 فاز شبه پایدار α فاز ناپایداری که به خاطر موانع سینتیکی وجود دارد .

مثال: گرانتی و العاس در غاز جادر فاره درین هکستسد . در فاعوشنار محیط یعنی $P = 1 \text{ atm}$

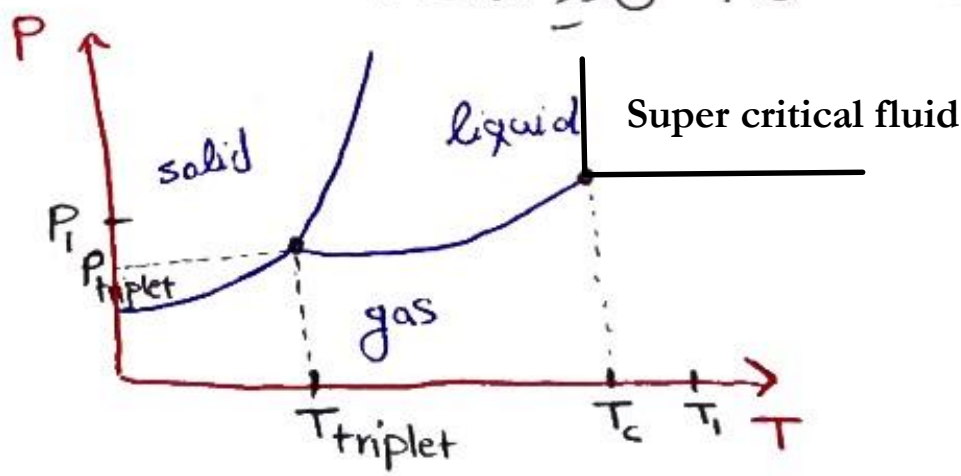
و $T = 25^\circ \text{C}$ تیانیل شیبایی گرانتی از العاس کمتر است .

at $T = 25^\circ \text{C}$ $M_{\text{گرانتی}} < M_{\text{العاس}} \Rightarrow$ گرانتی فاز بادی را برت
 $P = 1 \text{ atm}$

در شرایط در فاعوشنار محیط العاس بادی به
 $C \xrightarrow{\text{العاس}} C_{\text{گرانتی}} \Rightarrow$ طور خود به خودی به گرانتی تبدیل نشود .

اما در واقعیت می بینیم که در فاعوشنار و دمای محیط العاس (فاز بادی را) وجود دارد . العاس
فاز شیب بادی را برت است .

فردار گاز: فردار فشار بر حسب دما می باشد و نواحی از فشار و دما را نشان می دهد که عاده در فاز مایه رخداد از نظر ترمودینامیکی مقدار دارد. خطی که در فردار فاز وجود دارد و در فازهای مایه مشاهده می شوند. هر فاز مایه دما و فشارهایی را نشان می دهد که دو فاز با یکدیگر در تعادل هستند. معمولاً فردار فاز اکثر مواد خلاص به شکل زیر است.



نکات

۱- شیب منحنی‌های فازی نسبت است این اندر نشان می‌دهد که با اندازش فشار دمای ذوب، جوش و تصفیه اندازش می‌باید - برای اثر بردار

۲- همه نقطه روی هر منحنی فازی نشان دهنده یک نقطه تعادلی است که در آن همه دو فاز وجود دارند و در تعادل هستند.

۳- روی هر منحنی فازی با کجالت نقطه وجود دارد پس به سمت نقطه ذوب، جوش و تصفیه برای یک ماده وجود دارد. این نقاط از لحاظ دما و فشار متفاوتند.

آثر سهول شود دمای ذوب آب چیه است؟

۴- فریزین جامد و گاز محدود است. فریزین جامد و مایع نامحدود است. فریزین مایع و گاز محدود می‌باشند.

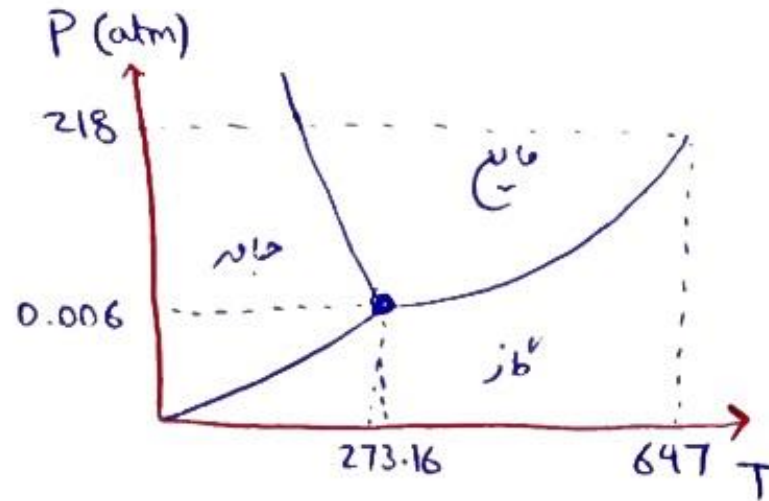
۵- به نقطه انجمادی منحنی مایع و گاز نقطه بحرانی گفته می‌شود.

سؤال: در دمای T_1 و فشار P_1 ماده به چه فرمی است؟

۶- در نقطه سه‌گانه همه سه فاز در حال تعادلند.

سؤال: با استفاده از کدام نمودارها می‌توان فاز یا بیاریک ماده را تشخیص داد؟

فردار فاز آب



نقطه سه گانه آب در دمای $273.16 \text{ K} = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ و در فشار 0.006 atm است.

نقطه جوش آب در $647 \text{ K} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$ و در فشار 218 atm است.

با افزایش فشار دمای تصعید و جوش افزایش می یابد ولی دمای ذوب کاهش می یابد زیرا سبب سرز فازی ذوب منفی است.

چگونه می‌توان در از حالت جامد به نقطه سه گانه آب را مشاهده کرد؟

در نقطه سه گانه هر سه فاز مایع، جامد و گاز حضور دارند.

$$P = 1 \text{ atm}$$

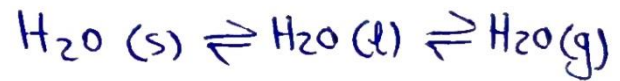
$$T_b = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$



$$T_f = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

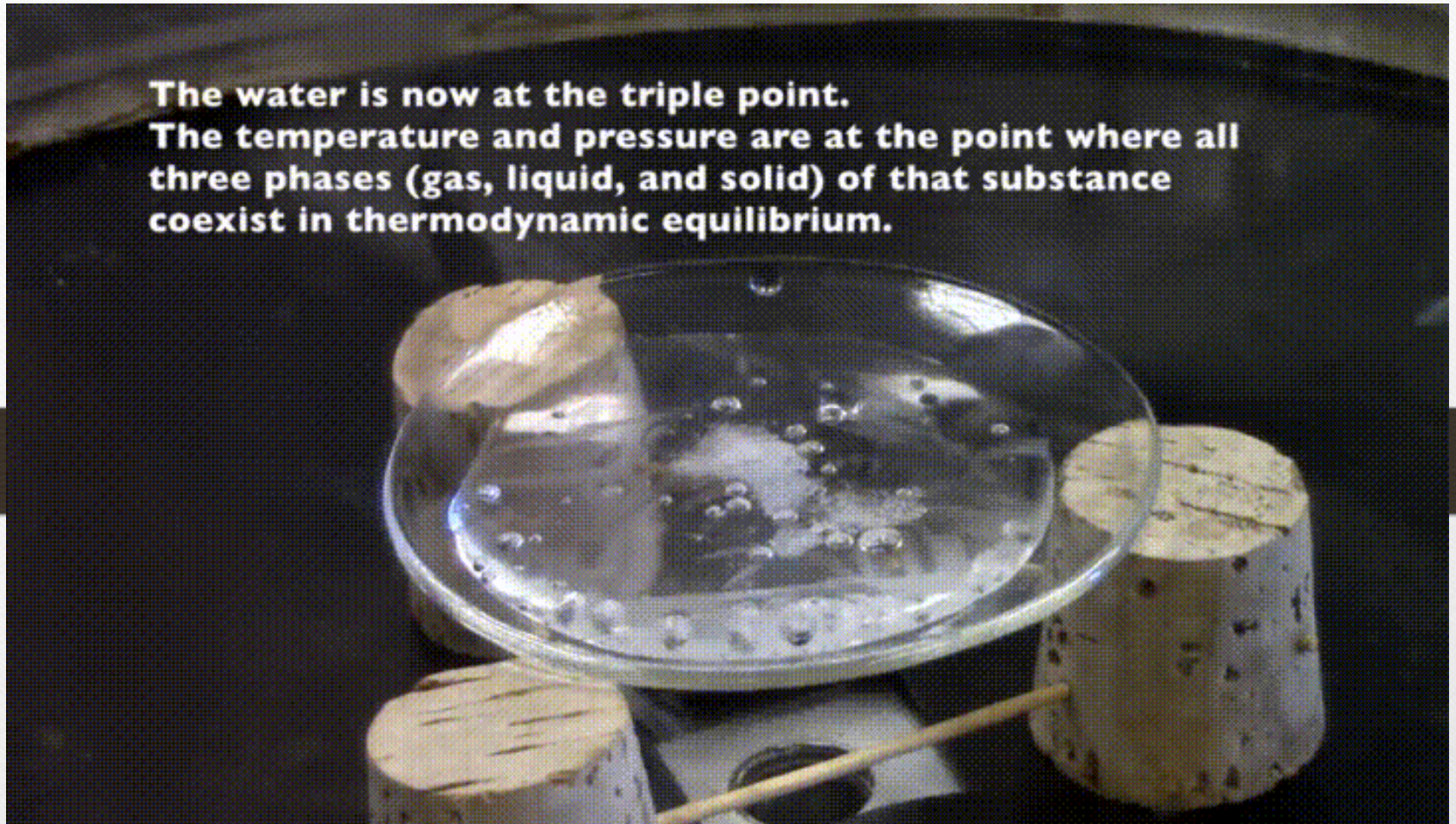


$$P = ? \quad T_{\text{Triple}} : T_b = T_f$$



برای رسیدن به نقطه سه گانه، فشار باید به گونه‌ای تغییر کند که دمای جوش با دمای ذوب برابر شود.

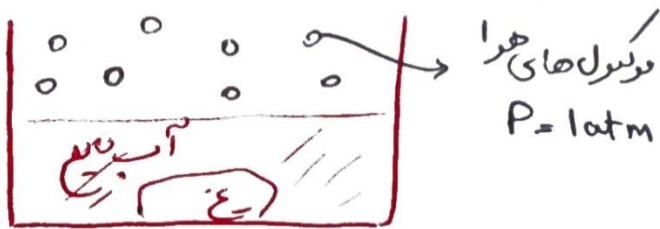
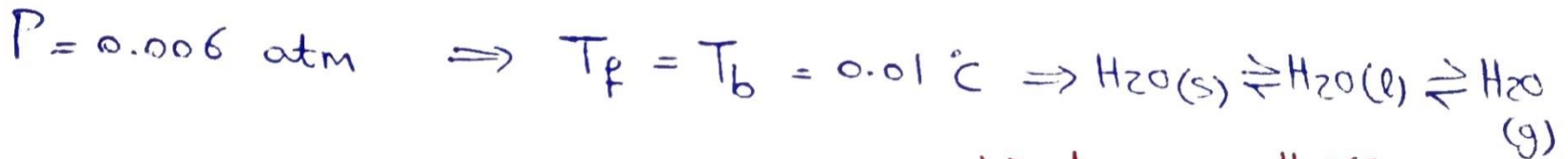
**The water is now at the triple point.
The temperature and pressure are at the point where all
three phases (gas, liquid, and solid) of that substance
coexist in thermodynamic equilibrium.**



برای رسیدن به نقطه سه گانه، فشار باید به گونه ای تغییر کند که دمای جوش با دمای ذوب برابر شود.

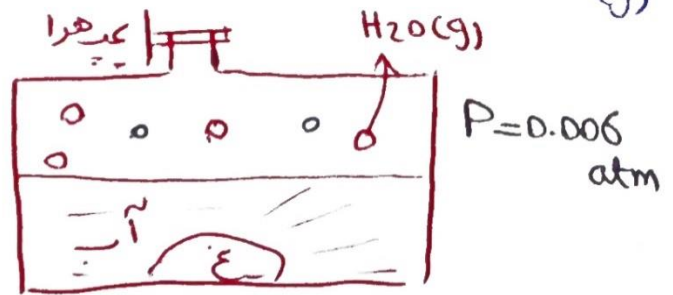
اگر فشار افزایش یابد \Rightarrow دمای جوش افزایش می یابد
 دمای ذوب کاهش می یابد
 این دو دما از هم دور می شوند. \times

اگر فشار هوا کاهش یابد \Rightarrow دمای جوش کاهش می یابد
 دمای ذوب افزایش می یابد
 این دو دما به یکدیگر نزدیک می شوند. \checkmark



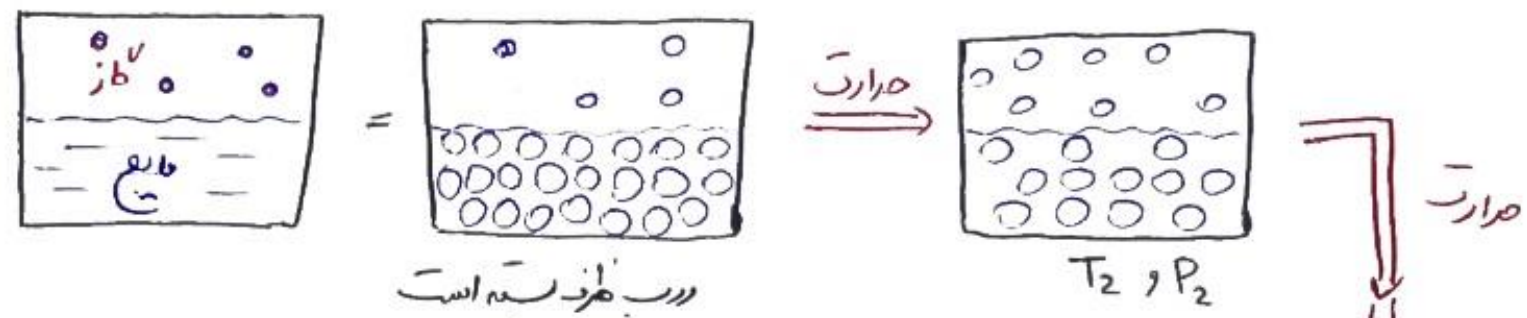
$P = 1 \text{ atm}$

با استفاده از
 یک دما فشار
 کاهش می یابد



نکته: با کاهش فشار (0.006 atm → 1 atm) دمای جوش 99,99 کاهش می‌یابد،
دمای ذوب 0.01 افزایش می‌یابد. می‌توان نتیجه تغییر دمای جوش با تغییر فشار به درستی
سبب از دمای ذوب است.

کدام حالت در آن درازنای به تقفه به این رسیدن را مشاهده کرد؟



$T_1 = T_1$ دما $P_1 = P_1$ فشار

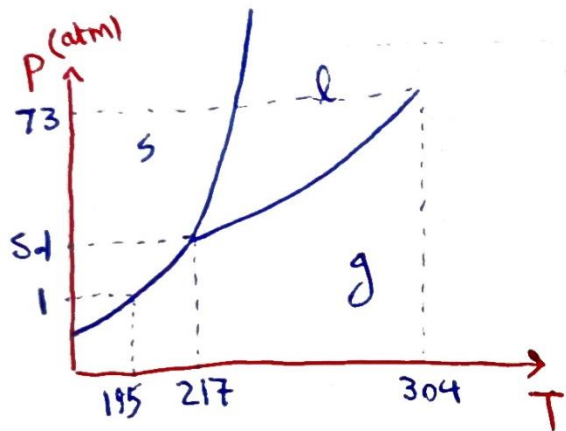
در دمای به این نزدیک فاز مایع و گاز از بین می رود و فقط یک فاز ساده طرف را اشغال می کند که این فاز سیال فوق به این نام دارد.

$T_1 < T_2 < T_c$

$P_1 < P_2 < P_3$

تغییر فاز موقعی از مواد

۱- دی اکسید کربن



سؤال - با توجه به نمودار به سؤالات زیر پاسخ دهید.

۱- نقطه سه گانه دی اکسید کربن در چه دما و فشاری رخ می دهد؟

۲- نقطه بحرانی " " " " " ؟

۳- آیا با افزایش فشار دمای ذوب دی اکسید کربن جابجایی می یابد؟

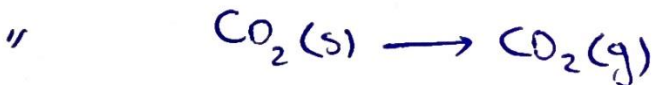
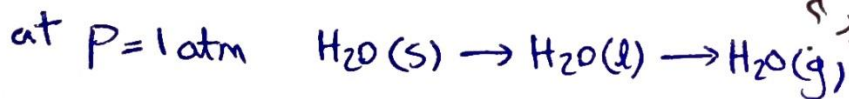
۴- در شرایط محیطی دمای تصفیه دی اکسید کربن جابجایی می یابد؟

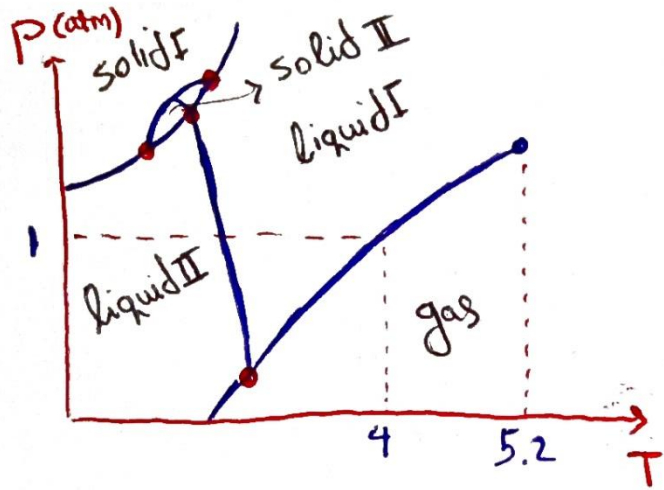
۵- در فشار محیطی در چه محدوده ای از دما دی اکسید کربن به فرم گاز است؟

۶- چرا از دی اکسید کربن به عنوان سیال فزون بحرانی استفاده می شود؟

۷- آیا در فشار محیطی دی اکسید کربن به فرم مایع وجود دارد؟

۸- چرا برای دی اکسید کربن غلظت خشک لخته می شود؟



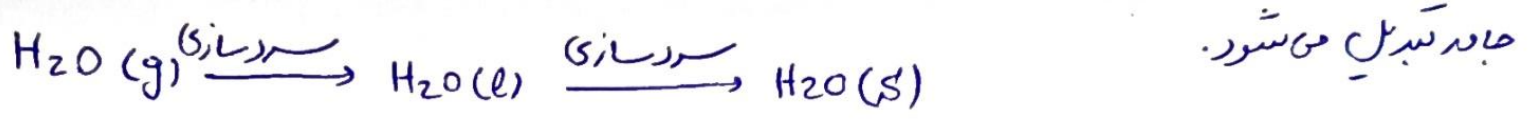


۲. هلیوم

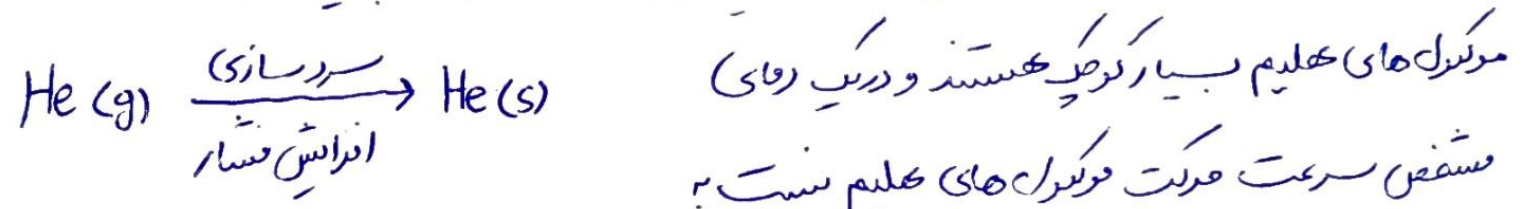
سؤال: با توجه به نمودار به سوالات زیر پاسخ دهید:

- ۱- هلیوم چند نقطه سه گانه دارد؟
- ۲- فازهای هلیوم را نام ببرید؟
- ۳- در فشار محیط و دمای جوش چه تدراس؟
- ۴- دمای بحرانی هلیوم چند است؟
- ۵- فریز فازی تصعید را مشخص نمایید!

۶- آیا می‌توان با کاهش دما جلیم گازی را جادو غرر؟ هرا؟ در الت مواد با کاهش دما گاز به جادو تبدیل می‌شود.



ولی در جلیم علاوه بر کاهش دما، فشار نیز باید افزایش یابد تا گاز به جادو تبدیل شود.



سایر گازها بیشتر است. بنابراین ساکن کردن این موتورها و قرار گرفتن آن‌ها در کنار هم

نیازمند افزایش فشار نیز می‌باشد. به عبارتی علاوه بر کاهش دما، افزایش فشار نیز لازم است تا موتورهای کوچک در یک جلیم ساکن شوند.

در حدود 20 atm

۷- تفاوت در فاز جاذب کربن در حیات؟ جاذب I ساختار کریستالی hcp (شش گوشه) را دارد و جاذب II ساختار کریستالی bcc (مکعبی مرکز پر) را دارد.

۸- تفاوت در فاز فایع کربن در حیات؟ فایع I کربن مانند سایر فایعات است ولی فایع II کربن یک ابر سیال است. ابر سیال یعنی فایعی که هیچگونه معادله‌ی در برابر جاری شدن نشان نمی‌دهد. به عبارت دیگر ابر سیال توانایی (در یک دقیقه) ندارد.

تقسیم بندی تبدیل های فازی

9

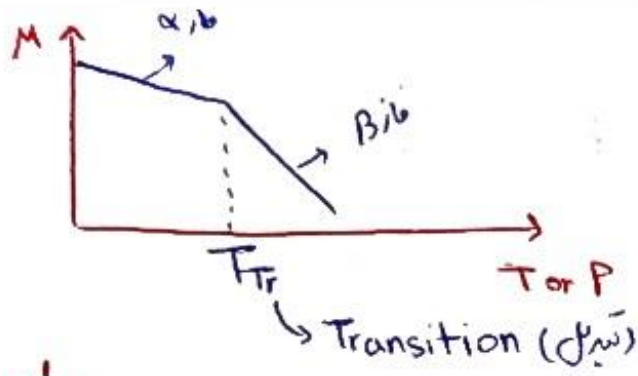
تبدیل های فازی مختلف وجود دارد ← تعداد: ضرب، تصعید، ...

کامپوزیتورال: جابده جابده، سیال به ابر سیال، رسانا به ابر رسانا

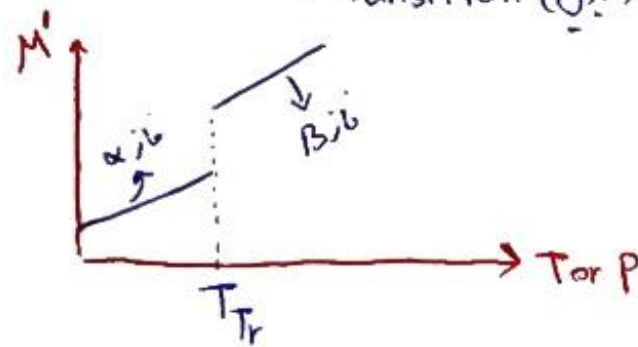
بر اساس معیارهای مختلف انواعی از تقسیم بندی برای تبدیل های فازی وجود دارد که یکی از مکررترین آن ها تقسیم بندی ارفنست است که بر اساس تپانل شیبایی تبدیل فازها را تقسیم بندی نموده است.

- در تقسیم بندی ارفنست سه نوع تبدیل فاز وجود دارد: 1- تبدیل فاز مرتبه اول 2- تبدیل فاز مرتبه دوم 3- تبدیل فاز لاندا

۱- تبدیل فاز مرتبه اول



۱- نسبت تبدیل شیبهای بر حسب زمان فشار در دو طرف نقطه تبدیل فاز متفاوت است.



۲- هشتن اول تبدیل شیبهای نسبت به فشار در دو طرف نقطه تبدیل فاز نامبرده است.

$$M' = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_P = -S$$

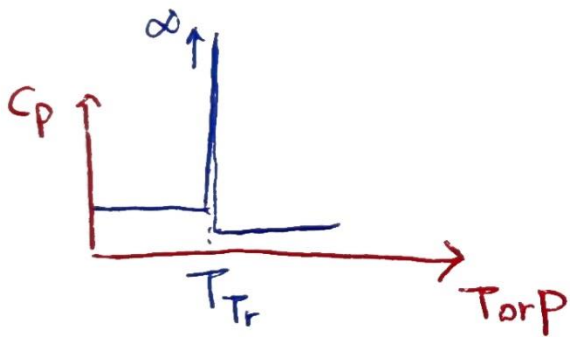
or

$$M' = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T = V_m$$

تغییر انتروپی بر حسب زمان فشار و تغییر حجم بر حسب زمان فشار در نقطه تبدیل فاز نامبرده می‌باشند.

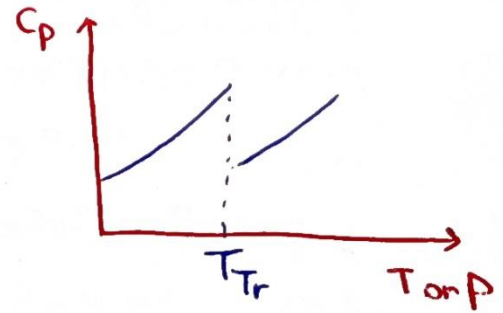
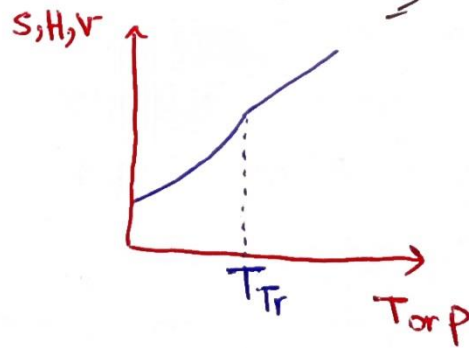
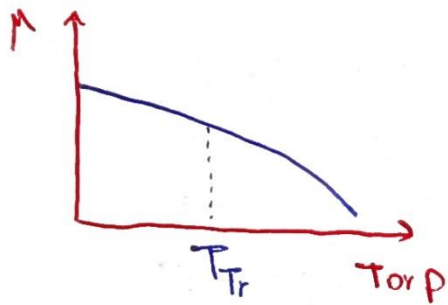
معادله اساسی ترمودینامیک $dH = Tds + vdp \xrightarrow{P_s \text{ ثابت}} dH = Tds$

روند تغییرات انتالپی مشابه روند تغییرات آنتروپی است. پس در تبدیل فاز مرتبه اول، مقدار انتالپی بر حسب دمای آغاز در نقطه تبدیل فاز نامتناهی است.
 ۳- ظرفیت گرمايي در نقطه تبدیل فاز نامحدود است.



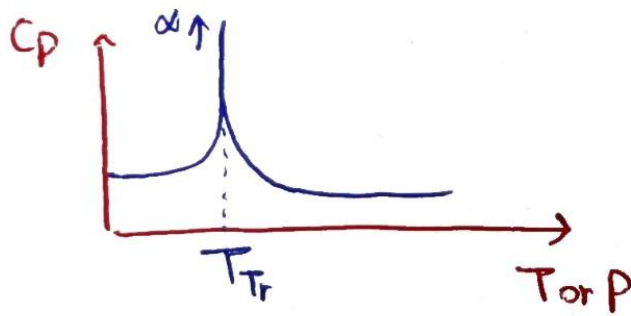
تبدیل فاز در سه روم

- 1- نسبت تیانشیل شیمیایی بر حسب دما یا فشار در دو طرف نقطه تبدیل فاز یکسان است.
- 2- نسبت شش اول تیانشیل شیمیایی بر حسب دما و فشار در دو طرف نقطه تبدیل فاز متفاوت است.
- 3- ظرفیت گرمایی در نقطه تبدیل فاز ناگهانی است.



تبدیل فاز لاندرا

خصوصیات ۲ تبدیل فاز مرتبه اول را ندارد ولی خصوصیت سده آن را دارد. به عبارتی تبدیل فاز لاندرا، تبدیل فاز مرتبه اول نیست ولی اثراتی که شبیه آن در نقطه تبدیل فاز نا محدود است در سده حرف یونانی لاندرا می باشد.



مثال ۱

تبدیل فازهای سده اول از نوع تبدیل فاز مرتبه اول می باشند.

تبدیل فاز رسوب آبرسان و همچنین سوختن از نوع تبدیل فاز مرتبه دوم می باشند.

تبدیل فاز سیال به ابر سیال و نظم به بی نظمی در الیافها از نوع تبدیل فاز لاندرا می باشند.

بررسی اثر هم‌فشاری در فرآیندهای فیزیکی

۱- فرآیند ذوب (انجماد)

۲- " " " " (تبخیر، میعان)

۳- " " " " (تغلیظ، تقطیر)

در فرآیندهای فیزیکی، در حالت تعادل و در دما و فشار ثابت، پتانسیل شیمیایی آن‌ها با هم برابر است.

$$\alpha \rightleftharpoons \beta \quad \Rightarrow \quad \mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad \Rightarrow \quad d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$
$$d\mu = -s_m dT + v_m dp$$

$$-s_{m(\alpha)} dT + v_{m(\alpha)} dp = -s_{m(\beta)} dT + v_{m(\beta)} dp \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -S_{m(\alpha)} dT + S_{m(\beta)} dT = V_{m(\beta)} dP - V_{m(\alpha)} dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underbrace{(S_{m(\beta)} - S_{m(\alpha)})}_{\Delta S_{Tr}} dT = \underbrace{(V_{m(\beta)} - V_{m(\alpha)})}_{\Delta V_{Tr}} dP \Rightarrow$$

$$\alpha \rightleftharpoons \beta \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{\alpha} \quad S_{\beta} \end{array} \right. \Rightarrow \Delta S_{Tr} = S_{\beta} - S_{\alpha}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{Tr}}{\Delta V_{Tr}}}$$

معادله پلاسرینج

معادله پلاسرینج نشان می‌دهد تغییر فشار نسبت به تغییر دما در فریز

مازی برابر با نسبت ΔS_{Tr} به ΔV_{Tr} است. ΔS_{Tr} و ΔV_{Tr} مولی هستند. معادله پلاسرینج یک معادله کلی است و برای همه فریزهای کاربرد دارد.

در فریزهای دوفاز در تعادل هستند $\Delta G = 0 \quad \leftarrow (\alpha \rightleftharpoons \beta)$

$\Delta G < 0$ فرایند خودبخودی

$\Delta G = 0$ فرایند تعادلی

$\Delta G > 0$ فرایند غیر خودبخودی

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta G = 0 \\ \Delta G = \Delta H - T \Delta S \end{array} \right. \Rightarrow \Delta H_{Tr} - T \Delta S_{Tr} = 0 \Rightarrow \Delta S_{Tr} = \frac{\Delta H_{Tr}}{T}$$

۱- درز غازی زروب

solid \rightleftharpoons liquid

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{Tr}H}{T\Delta_{Tr}V} \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{Tr}H}{\Delta_{Tr}V} \times \frac{dT}{T} \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1} \\ \Downarrow \\ P_2 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1} + P_1 \end{array} \right.$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right)$$

ریاضیات: if $x \ll 1 \Rightarrow \ln(1+x) = x$

$$P_2 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1} + P_1$$

فشار و دما رابطه خطی دارد.

مثال: دمای زروب آب در فشار 1 atm ، 0°C است. در فشار 100 atm دمای زروب چقدر است؟

$$\Delta_f H = 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f V = -1.8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$P_2 = \frac{6 \times 10^3}{-1.8 \times 10^{-6}} \times \frac{T_2 - 273}{273} + 1 \times 10^5$$

$$100 \times 10^5 = \frac{-6 \times 10^3}{1.8 \times 10^{-6}} \times \frac{T_2 - 273}{273} + 1 \times 10^5 \Rightarrow T_2 = 272 \text{ K} \quad \underline{-1^\circ\text{C}}$$

2- مزرغاری جوش (تغییر)
رشد رقیق د



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \Delta_{\text{vap}}V}$$

$$\longrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \times P}{T^2 R}$$

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_{\text{gas}} - V_{\text{l}}$$

$$V_{\text{gas}} \gg V_{\text{l}}$$

$$\longrightarrow \Delta_{\text{vap}}V = V_{\text{gas}} = \frac{RT}{P}$$

فرض: گاز ایده‌آل

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

معادله کلارنوس-پلاسر

$$\Delta_{\text{vap}}H = 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

تغییر آب در فشار 0.006 atm در دمای جوش؟

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{\Delta_{\text{vap}} V}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S = 85 \frac{\text{J}}{\text{k.mol}}$$

قاعده کلاسیک

$$\frac{dP}{dT} = \frac{85}{\Delta_{\text{vap}} V}$$

$$\Delta_{\text{vap}} V = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{85P}{RT}$$

روش تقریبی

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{85}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{85}{R} \frac{dT}{T}$$

آب در فشار 0.006 atm در دمای زیر می‌سوزد؟
 $\Delta_f H = 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\Delta_f V = -106 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

solid \rightleftharpoons liquid
gas

3- فرزنمایی تصعیر

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{F}} H}{T \Delta V_{\text{F}}}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T \Delta V_{\text{sub}}}$$

$$\Delta_{\text{sub}} V = V_{\text{g}} - V_{\text{s}} \sim V_{\text{g}} = \frac{RT}{P}$$
$$V_{\text{g}} \gg V_{\text{s}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H P}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{sub}} H dT}{R T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta_{\text{sub}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

معادلات فرزهای مازی

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

فرز مازی زرب

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta_{\text{sub}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

فرز مازی تصفیه

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

فرز مازی تقطیر (جوش)

ملته در تقاضی معادلات فرزهای مازی T_1 و T_2 و

or

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta S}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

P_1 و P_2 فشار و دما روی منزه هستند در واقع T_1 و T_2

دماهای تقاضی و P_1 و P_2 فشارهای تقاضی می باشد

منظره از تقاضی ، تقاضی بین فازها است مانند زرب ، جوش و تصفیه

تغییر، در اثر انجماد نیتروژن در 5.5°C و فشار ۱ اتمسفر، حاصلی از 0.879 g/cm^3 به 0.891 g/cm^3 تغییر می‌کند. آنتالپی ذوب آن $11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ است. (فای انجماد نیتروژن را در 1000 MPa به نسبت آورید).

$$T_1 = 5.5^\circ\text{C} = 278.6 \text{ K}$$

$$P_1 = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_2 = ?$$

$$P_2 = 1000 \text{ MPa} = 10^9 \text{ Pa}$$

$$\Delta_f H = 11 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

انجماد دفعه به جابه تبدیل می‌شود $\leftarrow P_l = 0.879$

$$P_s = 0.891$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$\Delta_f V = V_l - V_s = \frac{m_l}{\rho_l} - \frac{m_s}{\rho_s} = m \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)$$

$$P = \frac{m}{V}$$

$$\Delta_f V = 88 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \left(\frac{1}{0.879 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} - \frac{1}{0.891 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) = 1.76 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 1.76 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\underbrace{10^4}_{9999 \times 10^4} - 10^5 = \frac{11 \times 10^3}{\underbrace{1.7 \times 10^{-6}}_{6.5 \times 10^9}} \times \frac{T_2 - 278.6}{278.6} \Rightarrow 1538 \times 10^{-5} = \frac{T_2 - 278.6}{278.6} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_2 - 278.6 = 4.3$$

$$T_2 = 282.9 \text{ K}$$

آملین - جبره در چه زمانی در ته یک بستون جبره و چه (ه تری) مضعد می شود؟

$$\text{آنتالپی ذوب جبره} = 2.292 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{دمای ذوب در فشار محلی} = 234.3 \text{ K}$$

$$\text{تغییر حجم مولی ذوب} = 0.517 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\text{چگالی جبره} = 13.6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

تعمیر: حیره در صد دمای درجه یک لیتر حیره و در صد دمای درجه یک لیتر حیره می شود؟

انرژی در صد حیره $\Delta_f H = 2.292 \text{ kJ/mol} \leftarrow$

دمای در صد حیره $T_1 = 234.3 \text{ K} \leftarrow T_1, P_1 = 1 \text{ atm}$

تغییر حجم مولی در صد $\Delta_f V = 0.517 \text{ cm}^3/\text{mol} \leftarrow$

چگالی حیره $\rho = 13.6 \text{ g/cm}^3 \leftarrow P_{\text{حیره}}$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$13.6 \times 10^5 - 1 \times 10^5 = \frac{2.292 \times 10^3}{0.517 \times 10^{-6}} \times \frac{T_2 - 234.3}{234.3}$$

$$T_2 = 234.4 \text{ K}$$

فشار استتخ حیره در صدی: P_2

$$P_2 = \rho g h$$

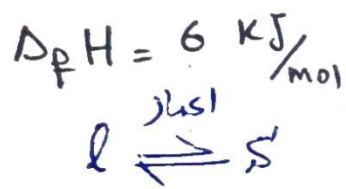
$$P_2 = \frac{13.6 \times 10^3 \times 10 \times 10}{\text{kg/m}^3}$$

$$P_2 = 13.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 13.6 \text{ atm}$$

تعمیر: اختلاف سبب بیانیه شیمیایی بر حسب دما در طرفین نقطه انجماد آب در فشار ۱ اتمسفر

چگونه قدر است؟
 مشتق بیانیه شیمیایی بر حسب دما = $\frac{dM}{dT}$



$$\left(\frac{dM}{dT}\right)_s - \left(\frac{dM}{dT}\right)_l = ?$$

$P = 1 \text{ atm}$
 $T = 0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$

$$\left(\frac{dM}{dT}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{dM}{dT}\right)_s - \left(\frac{dM}{dT}\right)_l = -S_s + S_l = S_l - S_s$$

$$\Delta_f S = \frac{\Delta_f H}{T} = \frac{6 \times 10^3}{273} = 22 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

تعیین رابطه موز فارزی ^{عوض} ماده ای از فرمول زیر تبعیت می کند. آنالیز تغییر ماده را می کنید.

$$\ln P = 16.2 - \frac{2500}{T} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ماده موز فارزی را بازنویسی کرده تا شبیه رابطه داده شده شود. برای این منظور اندس ها

از P_2 را باید حذف کرد. فرض T_1 و P_1 موز فارسیار مشخص هستند و سایرین هر دو را

می عدد در نظر می گیریم.

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H}{RT_2} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_1}$$

عدد C عدد B

$$\ln P_2 = \frac{-C}{T_2} + B + A \quad \Rightarrow \quad \ln P = \frac{-C}{T} + D = D - \frac{C}{T}$$

$$D = 16.2 \quad C = 2500$$

$$C = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} = 2500 \quad \Rightarrow \quad \Delta_{\text{vap}}H = 8.314 \times 2500 \quad \text{J/k.mol}$$

تمیز ، فرمولی مشابه فرمول فنون برای مدز فازی جوش آب ^د بیست آورده

“ “ “ “ “ “ زوب آب ^د “ “ “ “

“ “ “ “ “ “ “ “ تصعد ^د “ “ “ “

تغییر د آب در فشار 0.006 atm در دمای یخبندان

$$\Delta_f H = 6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f V = -1.6 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_f H}{\Delta_f V} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1} \right)$$

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 273.15 \text{ K}$$

$$\frac{0.006 \times 10^5 - 1 \times 10^5}{-0.994 \times 10^5} = \frac{6000}{-1.6 \times 10^{-6}} \times \frac{T_2 - 273.15}{273.15} \Rightarrow$$

$$\frac{0.994}{3.75 \times 10^4} = \frac{T_2 - 273.15}{273.15} \Rightarrow 0.0072 = T_2 - 273.15 \Rightarrow T_2 = 273.16 \text{ K} \\ = 0.01^\circ \text{C}$$

تقریباً آب در فشار 0.006 atm در صافایی می جوشد؟

$$\Delta_{\text{vap}}H = 44.31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{0.006}{1} = \frac{-44.31 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373.15} \right)$$

$$\Rightarrow -5.116 = -5.329 \times 10^3 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373.15} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} = 0.00366$$

$$T_2 = 273.22 \text{ K}$$

$$0.07^\circ\text{C}$$

تعادل فایع - بخار

۱- اثر فشار اضافی بر فاز فایع

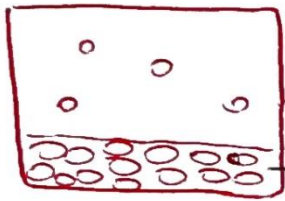
۲- اثر فشار اضافی بر فاز فایع - گاز

دوره برای اعمال فشار اضافی بر فاز فایع دهنده دارد :

۱- استفاده از سیستم نند تراوا (موکول‌های گاز عبور دانه می‌شوند ولی

هدکول‌های فایع عبور دانه نمی‌شوند.)

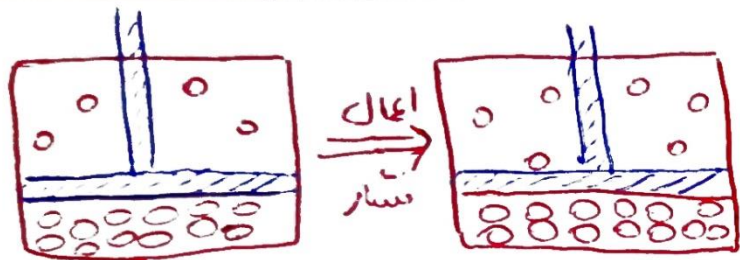
۲- وارد کردن یک گاز بی‌اثر



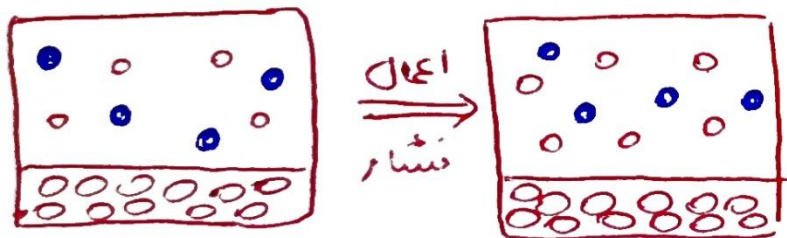
فایع A



P_A^* : فشار بخار A



$$P_A = \text{فشار بخار } A$$



$$P_A = \text{فشار بخار } A$$

$$P_A > P_A^*$$

زیرا تقارر مویکول‌های A در اثر اعمال فشار افزایش یافته است.

رابطه کمی بین P_A و P_A^* :

$$M_{(l)} = M_{(g)} \Rightarrow dM_{(l)} = dM_{(g)}$$

$$dM = -S_m dT + v_m dP \Big|_{T = \text{const}} \Rightarrow dM = v_m dP$$

$$T = \text{const}$$

$$\int_{P_A^*}^{P_A^* + \Delta P} V_{m(l)} dP_l = \int_{P_A^*}^{P_A} V_{m(g)} dP_g \quad \leftarrow \text{انتقال تدریجی} \quad V_{m(l)} dP_l = V_{m(g)} dP_g$$

$$V_{m(l)} \int_{P_A^*}^{P_A^* + \Delta P} dP_l = \int_{P_A^*}^{P_A} \frac{RT}{P_g} dP_g \Rightarrow V_{m(l)} \cdot \Delta P = RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{V_{m(l)} \cdot \Delta P}{RT} \Rightarrow$$

$$\frac{P_A}{P_A^*} = e^{\frac{V_{m(l)} \Delta P}{RT}} \Rightarrow P_A = P_A^* e^{\frac{V_{m(l)} \Delta P}{RT}}$$

این فرمول نشان می‌دهد که P_A و P_A^* به $V_{m(l)}$ و ΔP وابسته است و $P_A > P_A^*$ است.

رابطه بین P_A و P_A^* به $V_{m(l)}$ و ΔP وابسته است و $P_A > P_A^*$ است.

تجم مولی مایع و ΔP وابسته است و $P_A > P_A^*$ است.

نقدین، خدای بنزین در ۲۵ °C برابر با $0.879 \frac{g}{cm^3}$ است. با اجمال فشار اضافی 100 atm ،

شمار بنزین چند درصد افزایش می یابد؟

$$P = P^* e^{\frac{V_m(l) \Delta P}{RT}}$$

$$V_m(l) = \frac{V}{n} = \frac{m}{n \cdot \rho} = \frac{M}{\rho} = \frac{88 \frac{g}{mol}}{0.879 \frac{g}{cm^3}} = 100 \frac{cm^3}{mol} = 10^{-4} \frac{m^3}{mol}$$

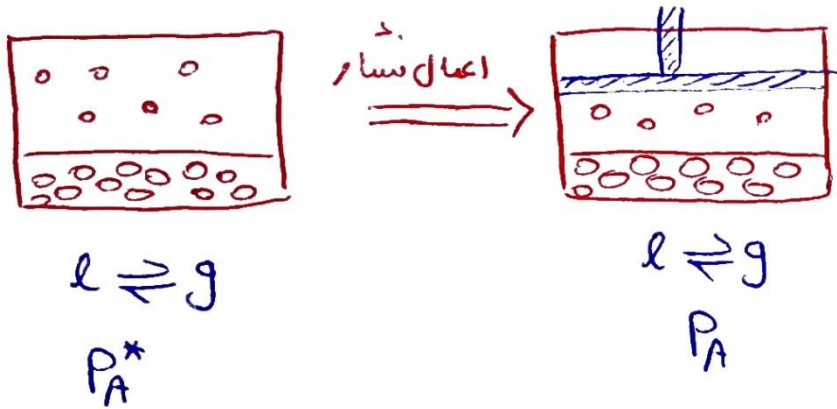
$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\frac{P}{P^*} = e^{\frac{10^{-4} \times 100 \times 10^5}{8.314 \times 298}} \Rightarrow \frac{P}{P^*} = e^{0.4} = 1.5 \quad P = 1.5 P^*$$

$$\frac{P - P^*}{P^*} \times 100 = \frac{1.5 P^* - P^*}{P^*} \times 100 = 50\%$$

اثر فشار اضافی بر فاز مایع - گاز

بر منظر اعمال فشار بر همه دو فاز مایع و گاز در حال تعادل از میسیون فانتراوا استفاده می‌کنیم.



$$P_A < P_A^*$$

تعداد مولکول‌های گازی

در اثر اعمال فشار

اضافی کاهش پیدا کرده اند.

پایان فصل ۲