فزيكي كيميا (دوهم جلد)
ترموديناميک

پوهنمل حبيب الله نوابزاده

Afghanic

ننگرهار طب پوهنځی

Pashto PDF
2015

Funded by
Kinderhilfe-Afghanistan

Physical Chemistry (Vol II)
Thermodynamics

Habibullah Nawabzada

Download: www.ecampus-afghanistan.org

www.ketabton.com

ننګرهار طب پوهنځی

فزيکي کيميا (دوهم جلد)

ترموديناميک

سی ډی سره

پوهنمل حبيب الله نوابزاده

١٣٩٤

خرڅول منع دي

فزيکي کيميا (دوهم جلد)
ترموديناميک

Physical Chemistry (Vol II)
Thermodynamics

پوهنمل حبيب الله نوابزاده
١٣٩٤

Nangarhar Medical Faculty

Afghanic

Habibullah Nawabzada

Physical Chemistry (Vol II)

Thermodynamics

Funded by
Kinderhilfe-Afghanistan

With CD

ISBN 978-0747595823 -3

9 780747 595823 >

Not for Sale

2015

www.ketabton.com

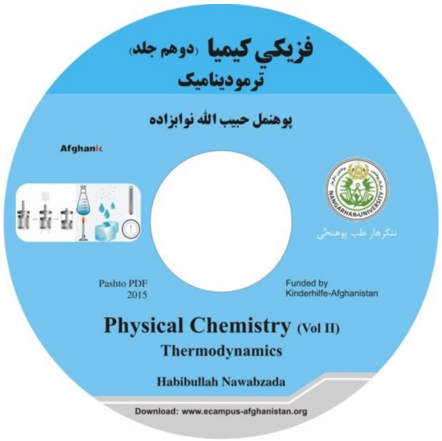
بسم الله الرحمن الرحیم

فزيكي كيميا (دوهم جلد)

ترموديناميک

پوهنمل حبيب الله نواب زاده

دغه کتاب په پی دی اف فورمت کی په ملہ سی دی کی هم لوستلی شی:



www.ketabton.com

د کتاب نوم فزیکي کیمیا (دوهم جلد) ترمودینامیک
لیکوال پوهنمل حبیب الله نواب زاده
خپرندوی ننگرهار طب پوهنځی
ویب پاڼه www.nu.edu.af
چاپ شمېر ۱۰۰۰
د چاپ کال ۱۳۹۴
ډاونلوډ www.ecampus-afghanistan.org
چاپ ځای افغانستان ټایمز مطبعه، کابل

دا کتاب د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کمیټې په جرمني کې د Eroes کورنۍ یوې خیریه ټولنې لخوا تمویل شوی دی.
اداري او تخنیکي چارې یې په آلمان کې د افغانیک لخوا ترسره شوي دي.
د کتاب د محتوا او لیکنې مسؤلیت د کتاب په لیکوال او اړونده پوهنځی پورې اړه لري.
مرسته کوونکي او تطبیق کوونکي ټولنې په دې اړه مسؤلیت نه لري.

د تدریسي کتابونو د چاپولو لپاره له موږ سره اړیکه ونیسئ:
ډاکتر یحیی وردک، د لوړو زده کړو وزارت، کابل
تیلیفون: ۰۷۵٦۰۱٤٦٤۰
ایمیل: textbooks@afghanic.org

د چاپ ټول حقوق له مؤلف سره خوندي دي.

ای اس بي ان ۰ – ۸۱۷۵۲۵۷٦٦

www.ketabton.com

د درسی کتابونو د چاپ پروسه

قدرمنو استادانو او گرانو محصلینو!

د افغانستان په پوهنتونونو کې د درسي کتابونو کموالی او نشتوالی له لویو ستونزو څخه گڼل کېږي. یو زیات شمیر استادان او محصلین نوي معلوماتو ته لاس رسی نه لري، په زاړه میتود تدریس کوي او له هغو کتابونو او چپترونو څخه گټه اخلي چې زاړه دي او په بازار کې په ټیټ کیفیت فوتوکاپي کېږي.

تراوسه پورې مونږ د ننگرهار، خوست، کندهار، هرات، بلخ او کاپیسا د طب پوهنځیو او کابل طبي پوهنتون لپاره ۱۵۶عنوانه مختلف طبي تدریسي کتابونه چاپ کړي دي. د ننگرهار طب پوهنځی لپاره د ۲۰ نورو طبي کتابونو د چاپ چارې روانې دي. د یادونې وړ ده چې نوموړي چاپ شوي کتابونه د هیواد ټولو طب پوهنځیو ته په وړیا توگه ویشل شوي دي.

ټول چاپ شوی طبي کتابونه کولای شي د www.afghanistan-ecampus.org ویب پاڼې څخه ډاونلوډ کړي.

دا کـړنې په داسې حال کې تر سره کېږي چې د افغانستان د لـــوړو زده کــــړو وزارت د (۲۰۱۰ ـ ۲۰۱۴) کلونو په ملي ستراتیژیک پلان کې راغلي دي چې:

"*د لوړو زده کړو او د ښوونې د ښه کیفیت او زده کوونکو ته د نویو، کره او علمي معلوماتو د برابرولو لپاره اړینه ده چې په دري او پښتو ژبو د درسي کتابونو د لیکلو فرصت برابر شي د* تعلیمي نصاب د ریفورم *لپاره له انگریزي ژبې څخه دري او پښتو ژبو ته د کتابونو او درسي موادو ژباړل اړین دي، له دې امکاناتو څخه پرته د پوهنتونونو محصلین او استادان نشي کولای عصري، نوي، تازه او کره معلوماتو ته لاس رسی پیدا کړي*".

د لوړو زده کړو د وزارت، پوهنتونونو، استادانو او محصلینو د غوښتنې په اساس په راتلونکې کی غواړو چې دا پروگرام غیر طبي برخو لکه ساینس، انجنیري، کرهنې، اجتماعي علومو او نورو پوهنځیو ته هم پراخ کړو او د مختلفو پوهنتونونو او پوهنځیو د اړتیا وړ کتابونه چاپ کړو.

کوم کتاب چې ستاسې په لاس کې دي زمونږ د فعالیتونو یوه بېلگه ده. مونږ غواړو چې دې پروسې ته دوام ورکړو، تر څو وکولای شو د درسي کتابونو په برابرولو سره د هیواد له پوهنتونو سره مرسته وکړو او د چپټر او لکچر نوټ دوران ته د پای ټکی کېږدو. د دې لپاره دا اړینه ده چې د لوړو زده کړو د موسساتو لپاره هر کال څه نا څه ۱۰۰ عنوانه درسي کتابونه چاپ کړل شي.

له ټولو محترمو استادانو څخه هیله کوو، چې په خپلو مسلکي برخو کې نوي کتابونه ولیکي، وژباړي او یا هم خپل پخواني لیکل شوي کتابونه، لکچر نوټونه او چپټرونه ایډېټ او د چاپ لپاره تیار کړي. زمونږ په واک کې یې راکړي، چې په ښه کیفیت چاپ او وروسته یې د اړوندې پوهنځۍ استادانو او محصلینو په واک کې ورکړو. همدارنګه د یادو شویو ټکو په اړوند خپل وړاندیزونه او نظریات زمونږ په پته له مونږ سره شریک کړي، تر څو په ګډه پدې برخه کې اغیزمن ګامونه پورته کړو.

د یادونې وړ ده چې د مولفینو او خپروونکو له خوا پوره زیار ایستل شوی دی، ترڅو د کتابونو محتویات د نړیوالو علمي معیارونو په اساس برابر شي، خو بیا هم کیدای شي د کتاب په محتوی کې ځینې تیروتنې او ستونزې ولیدل شي، نو له درنو لوستونکو څخه هیله مند یو تر څو خپل نظریات او نیوکې مولف او یا مونږ ته په لیکلې بڼه راولیږي، تر څو په راتلونکې چاپ کې اصلاح شي.

د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کمیټې او د هغې له مشر ډاکتر ایروس څخه ډېره مننه کوو چې د دغه کتاب د چاپ لګښت یې ورګړي دي دوی په تیرو کلونو کې هم د ننګرهار د طب پوهنځی د ٦٠ عنوانه طبي کتابونو د چاپ لګښت پر غاړه درلود.

په ځانګړي توګه د جي آی زیت (GIZ) له دفـــتر او Center for International (CIM) Migration & Development چــې زما لپاره یې په تېرو پنځو کلونو کې په افغانستان کې د کار امکانات برابر کړی دي هم د زړه له کومی مننه کوم.

د لوړو زده کړو وزارت علمي معین ښاغلي پوهنوال محمد عثمان بابري، مالي او اداري معین ښاغلي پوهنوال ډاکتر ګل حسن ولیزي، د ننګرهار طب پوهنځی رییس ښاغلي ډاکترخالد یار، د ننګرهار طب پوهنځی علمي مرستیال ښاغلي ډاکتر همایون چاردیوال، او استادانو څخه مننه کوم چې د کتابونو د چاپ لړۍ یې هڅولې او مرسته یې ورسره کړې ده. د دغه کتاب له مولف څخه منندوی یم او ستاینه یی کوم، چی خپل د کلونو کلونو زیار یی په وړیا توګه ګرانو محصلینو ته وړاندی کړ.
همدارنګه د دفتر له همکارانو حکمت الله عزیز، احمد فهیم حبیبی او سبحان الله څخه هم مننه کوم چې د کتابونو د چاپ په برخه کې یې نه ستړې کیدونکې هلې ځلې کړې دي.

ډاکتر یحیی وردګ، د لوړو زده کړو وزارت مشاور
کابل، جنوري ۲۰۱۵
د دفتر ټیلیفون: ۰۷۵٦۰۱۴٦۴۰
ایمیل: textbooks@afghanic.org
wardak@afghanic.org

www.ketabton.com

فــهرســت

شماره	عنوان	مخ
۱	سریزه	ا
۲	دترمو دینامیک اساسی مفاهیم (لومړی فصل)	۱-۱۱
۳	د ترمودینامیک لومړی قانون (دوهم فصل)	۱۲- ۴۵
۴	حرارتی کیمیا (دریم فصل)	۴۶-۷۶
۵	د ترمودیانیک دویم قانون (څلورم فصل)	۷۷-۸۷
۶	انتروپی (پنځم فصل)	۸۸-۱۱۵
۷	د Gibbs آزاده انرژی د G تابع او Helmaholtzآزاده انرژی د کار تابع (شپږم فصل)	۱۱۴-۱۳۳
۸	آزاده انرژی او تعادل (اووم فصل)	۱۳۴ -۱۶۹
۹	د ترمودینامیک دریم قانون (آتم فصل)	۱۷۰- ۱۹۱
۱۰	احصایوی ترمودینامیک (نهم فصل)	۱۹۱- ۲۰۳
۱۱	د پو ښتنو ګیډئ د جوابونو سره (لسم فصل)	۲۰۴-۲۲۵

www.ketabton.com

د خوست د پوهنتون د تعلیم او تربیې د پوهنځي محترم ریاست ته!

د فزیکي کیمیا د ترمودینامیک برخې د درسي کتاب (د Balwant لیکنه) د دویم جلد د لسو فصلونو ژباړه چې زما د لارښوونې لاندې د محترم پوهنمل استاد حبیب الله نواب زاده په واسطه په پښتو ژبې سر ته رسیدلې ده دقیقاً مطالعه کړ او دهغه په باره کې خپل نظریات په لاندې توګه خلاصه کوم:

۱ – محترم استاد د دې علمي رتبې د ارتقاء له پاره واقعاً داسې علمي موضوع انتخاب کړې چې د نوموړې موضوع په باره کې تر اوسه د افغانستان په پوهنتونونو کې په پښتو ژبې کومه ژباړه یا تالیف موجود نه دی. زما په نظر دا یوه نوې ژباړه ده چې په پښتو ژبې سر ته رسیدلې ده او کیدای شي له دې ترجمې څخه د افغانستان د پو هنتونونو په مختلفو پوهنځیو کې د درسي کتاب او یا د درسي ممد په حیث ګټه واخیستل شي.

۲- څرنګه چې دا کتاب په عام فهمه روان ا و ساده پښتو ژبې ترجمه شوي نو له دې کبله لوستونکي کولی شي چې د مطالعې په وخت کې بې له کوم مشکله څخه د هغه له محتوا څخه په ښه توګه ګټه واخلي. د یادونې وړ دی چې نوموړي استاد د دې کتاب د ژباړې په دقت کې همیشه له ما سره مشوره کړې ده او زما مشورې ئې په نظر کې نیولې دي.

۳- ترجمه د کتاب د متن سره کاملاً مطابقت لري یعنې د ژباړې په وخت کې د کتاب ټول محتوا په نظر کې نیول شوي او په بشپړه توګه ترجمه شوي ده او په ژباړه کې د لیدو وړ خلا وجود نه لري.

۴-د کتاب ترجمه په بشپړ امانت داري سر ته رسیدلې ده او تصرفات پکې نه لیدل کیږي.

۵- په ژباړه کې د علمي ترمینالوجیو د وضاحت له پاره د هغو تعریفاتو او لغاتو څخه ګټه اخیستل شوې کوم چې د ژباړې د پوره روښانه کولو له پاره حتمي او ضروري ده.

۶- د دې ژباړې څخه د طبعي علومو په پوهنځیو کې د درسي کتاب او د زراعت، وترنرې، طب او فارمسې په پوهنځیو کې د درسي ممد په حیث په ښه توګه استفاده کیدای شي.د دې څخه علاوه باید وویل شي چې محترم استاد حبیب الله نواب زاده یو فعال، زحمتکش، متجسس او وظیفه شناس شخص او د نیکو اخلاقو خاوند دی د استادانو او محصلانو سره نیکه رویه لري په خپلو درسي اموراتو کې موفق او خپلې محوله وظیفې په ښه توګه سر ته رسولې دي زه د رهنما استاد په حیث له ده څخه بشپړ رضایت لرم.

زه دغه ژباړه د محترم استاد د علمي رتبې د ارتقاء له پاره له پوهنملۍ علمي رتبې څخه پوهندوی علمي رتبې ته کافي بولم او پیش نهاد کوم چې نوموړي استاد دی له ۱ / ۱۳۸۵/٦ تیتې څخه ترفیع ورکړي او په دې لارکې له لوی خدای څخه ورته لا موفقیتونه غواړم.

پوهاند دکتور محمد هاشم سهاک

www.ketabton.com

سریزه :

خوشحاله یم چي وروسته دهیواد له دوه نیمو لسیزو ناورین څخه موقع برابره شوه چي زما دعلمي سطحي دلوړ والي لپاره دافغان پوهنتون علمي شورا پریکړه وکړه چيځ محترم پوهاند محمد هاشم سهاک دبیوشمي استاد درهنما استاد په توګه دپوهندویي علمي رتبي ته دارتقاء لپاره توظیف شو ، محترم پوهاند صاحب دضرورت پر بنا دفزیکي کیمیا دویم جلد تر مودینامیک Text Book چي ۱۹۹۷ کال د Ph.D: BALWANT RAI SATUA لیکنه ده وټاکه اوما هم دده نظر او هدایت لاندي ژباړه بشپړه کړه کمپوز او ډیزاین شو. کله چي افغان پوهنتون خوست ولایت ته انتقال شو او دکیمیا او بیو لوژي دیپارتمنت دتعلیم او تربیي پوهنځي په چوکات کي منظور شو دمراحلو دطي کولو لپاره دیپارتمنت کي وځیړل او تائید شو .

ددغه حاضر کتاب چي لس فصله لري په ژباړه کي مي کوښښ کړي چي ساده اوروان وی پښتو ژبي او دری ژبی پری وپوهیږي دهغو کلماتو او علمي مفاهیمو ژباړه چي زمونږ په ژبو کي معادل کلمات نلری پخپله اصلي بڼه لیکل شوی دی . دې کتاب کي ځینی اشتباهات موجود دي خو دژباړی اصولو له مخي ما پکی مداخله نده کړی .

که خدای (ج) داموقع راکړه چي دتالیف صلاحیت ولرم بیا به ان شاالله په ډیرو ساده او عام فهمه الفاظو خپل هیواد والوته لیکني وکړم او هیله ده چي دهیواد دخدمتګارانو په لیکه کي وشمیرل شم.

په درناوي

پوهنمل حبیب الله نوابزاده دتعلیم او تربیي پوهنځي
دکیمیا بیولوژي ددیپارتمنت استاد
نیټه ۲۵ / ۵ / ۱۳۸۵

www.ketabton.com

سریزه

ددې لپاره چې د فزیکي کیمیا موجوده جوړښت په ساده او واضحو الفاظوباندې ارائه کړو. نووایو چې ددغه کتاب ټول موضوعات په څلوروبرخوویشل شویدي. دغه موجوده کتاب (دترمودینامیک دویم جلد) په لاندې دوو برخو ویشل شوي دي:

i)کلاسیك ترمودینامیك

ii) Statistical(آماري) ترمودینامیك.

دترمودینامیك اصطلاح به 1840م کال کې دجولی (Joule) په واسطه معرفي شوی، کله چې هغه دا نظریه منځ ته راوړه چې حرکت له حرارت سره ارتباط لري او په لازمه بنیاد سره انکشاف ورکړ شو بې لدې چې د تعادل په ثابت کې دسیسټم په واسطه دمادې میکروسکوپیك اجزا وکړنې ته مراجعه وشي. وروسته بیا Boltzmann اونورو احصایوي (آماري) میخانیکي کوانتم میتود اساس کېښود چې په هغه کې دترمودینامیك تیوریکي قوانین اوطبقه بندي ښودل کیږي، چې هغه دکلاسیك ترمودینامیك یا ترمودینامیك یا احصایوی میخانیك څخه عبارت دی . چې دا په کیمیا ، فزیك، بیولوژی او نوروساینسي مطالبو کې حیاتی ارزښت لری.

دغه کتاب په دوه برخو چې (10) فصله لری، تدوین شوي دي. لومړی برخه ئې کلاسیك ترمودینامیك او دویمه برخه ئې احصایوي ترمودینامیك پورې اړه لري چې برجسته نقاط ئې به لاندې ډول توضیح شوي دي.

i) **حل شوی عددی مسایل**: دموضوع په عمق کې د داخلېدلو په منظور ډېر زیات حل شوي عددي مسایل دهر عنوان په رابطه دهر فصل په آخر کې درج شوي دي. دغه حلول شاګردان په دې ښه قادر وي چې دترمودینامیك دمختلفو فورمولو علمي زده کړه وکړي.

ii) **مرحله ایز سوالانه**: هغه سوالونه دي چې مختلفو عنوانونو سره ارتباط لري او دپوهنتونونو دآزموینې په سوالونو کې هم لیدل شوي دي چې دا ډول سوالونه په هرفصل درهربخش په آخر کې درج شوي دي چې دا سوالونه له شاګردانو سره ښه کومك دی ترڅو وکولای شي به صحیح شکل اوسرعت سره ئی تعقیب کړي.

iii) **لنډ جواب شکل سوالونه دجوابوسره**:دغه ډول سوالونه هم دهرفصل په آخر کې لیکل شوي دي او دانقطه په نقطه (قدم په قدم) دتکرار له پاره کومك کوي.

زه په صادقانه ډول امېدواریم چې دغه کتاب به هم استادانو اوهم به شاګردانو ته کتهور ثابت شی زه به هر سالم انتقاد ته چې ددی کتاب داصلاح په ارتباط دملګرو شاګردانو او استادانو له خوا کیږي هرکلي ووایم . ددی‌کتاب په موضوعاتو کې به ځینی غلطي موجودې وي . زه په احترامانه ډول ددې کتاب له غلطیو څخه معذرت غواړم اوخپلو لوستونکوته وعده ورکوم چې ددوی مثبت وړاندیزونه اونیکې هیلې به په راتلونکي چاپ کې په نظر کې ونیول شي او غلطیو څخه به ډډه وشي.

(مولف)

www.ketabton.com

بسم الله الرحمن الرحيم

لومړی فصل

دترمودینامیك اساسی مفاهیم

1-1 سریزه:

په طبعیت کی ټولی پیښی د انرژی له تغیر سره توام دي. دانرژی مختلف شکلونه لکه رڼا ، بریښنا ، میخانیکی انرژی ، تودوخه اوداسې نورې دانرژی. دغه مختلف شکلونه د یومناسب حالت لاندی یوپربل اوهم سرانجام په تودوخه بدلیږی. دساینس دغه څانګه چی دتودوخی بدلون دانرژی په نورو شکلونو باندې تربحث لاندی نیسی ، یوهم کار دی چی په ترمودینامیك باندی یی مسمی کوو.

د Thermodynamic له کلمې څخه د (Thermo) چی دتودوخی په معنی او dynamic چی دتوان په معنی ده، یونانی کلمی مشتق کیږی . دترمودینامیك لفظ دتوان یا حرارتی دینامیك باندی ولاړ دی . ددغه لفظ تعبیر ګمراه کوونکي دی څکه دینامیکی پیښی عموماً دوخت له تغیر سره توصیف کیږی . حال داچی تعادل کی په ترمودینامیك بحث کول د سیستم له خواصو سره وخت هیڅ اړه نه لری . همدارنګه په مختلفو فزیکی او کیمیاوی پیښوکی د حرارت اوکار ترمنځ صحیحه رابطه برقرار وی. دلته صرف دپیښو په ظاهری بدلون کی یو اندازه توضیحات دی بې‌له دی چی د پیښو کرکتر په نظر کی ونیول شی او په دغه بدلون کی څومره دخالت لری. ترمودینامیك ته په خاص ډول فزیکدانانو او انجنیرانو انکشاف ورکړ او دهغو ماشینونه په رابطه اصلاح او پرمخ ولاړ کوم چی د حرارت په واسطه کار کوی.

متعاقباً ددغه ډول ماشینونو دعملکرد څخه چی کوم نتایج حاصل شوی دکیمیا په ساحه کی هم عملی شوی دی دا ولی ؟ داځکه چی کیمیاوی ترمودینامیك تربحث لاندی راځی لکه دترمودینامیك نوری څانګی. کیمیاوی ترمودینامیك لاندی موضوعات پیشبینی کوی.

i)دکیمیاوی تعامل خبرتیا او ii) دتعادل طبعیت درجعی تعامل په پیل کی.

ترمودینامیك دری بنیادی قوانین لری. چی دغه قوانین انسانی تجربو باندې ولاړ دی او استعمال ئی د لاندی موضوعاتو مطالعه کې دخالت نه لری.

i)دمادی اتومی جوړښت او ii) دانرژی دانتقال درجه ،لکه حرکی تعامل .

بناء کلاسیك ترمودینامیك دمیکروسکوپیك مقادیر و په استعمال کی مداخله کوی لکه په فشار، حجم دتودوخي درجه ، داخلی انرژی او انتروپی کی. دغه خاصیتونه مستقیماً دمونږ دحس له درك سره تړلی دی.

www.ketabton.com

تجربوی مشاهدی ددغو قوانینو اعتبار تقویه کوی. صرف د کلاسیك ترمودینامیك نقص دادی چی مونږ نشو کولای په مستقیم ډول د موادو دهیڅ ترمودینامیکی تابع مطلق قیمت محاسبه کړو. ددغه حکم لرې کول د پرمخ تللی میکروسکوپیك په وسیله چی statistical ترمودینامیکی نومیږی، کیږی. په میکروسکوپیك لیدنه کی زمونږ رسیده ګی مقداری توضیحات دی کوم چی سیستم له اتومونو یا مالیکولونو څخه جوړ شوی دی . دهغوی سرعت، انرژی ، کتلی دجانبي مومنت حرکت اوداسی نور چی په دی مدت کی پېښیږی . میکروسکوپیك خاصیتونه په مستقیم ډول زمونږ ادراکونو سره نه دی تړل شوی. د statistical نقطی له نظره دکیمیاوی سیستمونو ترمودینامیکی کړنې په عالی توګه خبرتیا ورکوی.

روبی مونږ دمختلفو ترمودینامیکی قوانینو څرګندونه وکړه چی تقریباً په معمولی ترمودینامیکی څرګندونو استعمالونو ، تعریف او توضیح لپاره ځینې شرایطو ته ضرورت لری.

1-2 دمختلفو شرایطو کارول په ترمودینامیکی سیستمونو او چاپیریال کی:

شرطی سیستم ، چی ترمودینامیك کی کارول شوی ، دمادی یو معین مقدار ته چی پوښل شوې سطحې په واسطه احاطه شوې وی اشاره کوو، دغه سطحې ممکن یوشان وی لکه یوټا نکر چی احاطه شوی وی. دمتراکم شوی ګاز یوه معینه کتله خیالی فرض کړی چی احاطه شوی وی.

لکه دمایع معینی کتلی جریان دنل په اوږدوکی چی جریانات تصور وشی. سرحدی سطحه دشکل یاحجم فکس یا برابرولوته ضرورت نه لری.

په ترمودینامیك کی زیات مسایل دانرژی په تبادله کی دخالت لری کوم چی د ورکونکی سیستم او نورو سیستمونو ترمنځ یا دسیستم او چاپیریال په منځ کی صورت نیسی، که توجه ورته ولرو ، چی سیستم کولای شی له خپل چاپیریال سره انرژی دمیخانیکی کار یا د حرارت دجریان په واسطه تبادله کړی ، ملاحظه کړو.

1-3 د سیستمونو ډولونه:

سیستمونه مختلف ډولونه لری چی په لاندی توګه توضیح کیږی.

i خلاص (باز) سیستم: که یو احاطه شوی سیستم له خپل چاپیریال سره انرژی اوکتله دواړه تبادله کړی دی ته باز (خلاص) سیستم وائی دمثال په ډول. د Zn او رقیق HCl تعامل په یو واز (سرخلاص) بیکر کی چی دلته تولید شوی هایدروجن له سیستم څخه پورته او چاپیریال ته ورکول کیږی. ځینی وخت حرارت هم چاپیریال ته جریان لری. بناءً انرژی او کتله دواړه به تبادله کی دخیل دی. چی له سیستم څخه چاپیریال ته جریان لری.

ii- تړلی سیستم : که یو احاطه شوی سیستم له خپل چاپیریال سره یوائی انرژی تبادله کړی دی سیستم ته تړلی سیستم وائي. دمثال په ډول یو سرتړلی تیوب کی چی مایع او بخارات په تعادل کی دی په نظر کی ونیسو که دې تیوب ته له چاپیریال څخه حرارت ورکړشي زیات بخارات پورته کیږی خو تیوب څخه وتلای نه شی چی دی سیستم ته تړلی سیستم وائی په دغه حالت کی حرارتی انرژی

www.ketabton.com

دتیوب داخل ته انتقالیږي او زیات بخار تولیدیږی په دغه حالت کی دمادی مجموعی مقدار مساوی وی ځکه له تیوب څخه بخار نه خارجیږی.

iii- مجزا سیستم: که محاط شوی سیستم له خپل چاپیریال سره انرژی او کتله تبادله نه کړی دی ډول سیستم ته مجزا سیستم وایی. دمثال په ډول که په سر تړلی تیوب کی چی مایع او بخارات ئی په تعادل کی دی او داسی وسائل شی چی هیڅکله انرژی داخله یاتری خارج نه شی او کتله هم، دا سیستم چاپیریال سره تبادله کولای نه شی دی ډول سیستم ته مجزا سیستم وائی.

iv- متجانس سیستم: که سیستم سرتاسر په مکمل ډول یوشان وی دا متجانس سیستم بولي یو ګاز یا دګازاتو مخلوط ، یا خالصه مایع یا خالص جامد د دی ډول سیستم مثالونه دی.

v- غیر متجانس سیستم: که سیستم سرتاسر په مکمل ډول یوشان نه وی دی ته غیر متجانس سیستم وائی لکه دوه یا زیات فازه (Phas) جوړښت چی دیوی سطحی په واسطه جدا شوی وی لکه دمایع او بخاراتو مجموعی جوړښت یادوه مایع لکه (اوبه + بنزین) چی یو بل کی حل نه شی.

vi- ایدیال سیستم: په تیوریتکی طرزالعمل کی دا ډول سیستم مطرح دی. چی ورته ایدیال سیستم وائی.

vii- حقیقی سیستم: په تجربوی کار کی دا ډول سیستم مطرح دی چی ورته حقیقی وائی.

1-4 د سیستم حالت:

دیو سیستم ترمودینامیکی یا مکرسکوپیك حالت کولای شو چی د څلورو دملاحظی وړخواصو په واسطه سره په مکمل ډول چی متغیر حالت ئی بولی ، تعین کړو هغه عبارت دی له ترکیب ، فشار ، حجم او دتودوخي درجه، کله چی دغه خواص روښانه (واضح) شی مونږ ویلای شو چی د سیستم حالت معین شوی دی.

که سیستم متجانس او له یو ډول مواد و څخه جوړ شوی وي او جوړونه ئی صحیح وی په دی صورت کی د سیستم حالت، ددری متغیرو یعنی فشار ، حجم او حرارت درجې په واسطه تعین کیدای شی. په دی خاطر دمعینې کتلې دیو متجانس سیستم حالت، د دری متغیرو مربوطیت له یوبل سره ، دګاز دمعادلی $(PV = RT)$ په واسطه دي چی ورته دحالت معادله وائی. بناءً د یو متجانس سیستم حالت د دي دری متغیرو فشار ، حجم او د تودوخی درجې له جملې څخه دوه متغیره معلوم وی دریم ئی په پوره ډول معلوم کیدای شی. عموماً دوه متغیره چی فشار او د تودوخی درجه ده معلومه وی. دریم متغیر یعنی حجم محاسبه کیدای شی.

دیو غیر متجانس سیستم حالت چی له یوڅخه زیات مواد ولری هاله درست تعینیدای شی چی دې سیستم هریو فاز توضیح شی.

بناپردی د هر فاز لپاره ، دموجوده موادو د هریو مقدار او دوه نور متغیره په مستقل ډول روښا نه کیږی دسیستم دحالت معلومول تل دسیستم دلومړنی او وروستنی حالتونو د تغیر په نتیجه کی

www.ketabton.com

صورت نیسی دمثال په ډول که داوبو یو سمپل ته حرارت ورکړو د تودوخي درجه ئی زیاتیږی چی دغه تودوخه مساوی دی د وروستی حالت تودوخه منفی دابتدائی حالت تودوخه یعنی.

نهائی $F = Final$ ، ابتدائی i=initial $\Delta T = T_f - T_i$

1-5: د حالت توابع:

متغیر یا تابع د سیستم تبدیلو پوری اړه لری، د سیستم دحالتونو تبدیل هغه ډول دی چی له ابتدائی حالت څخه وروستنی حالت ته نیږدی دی. ترمودینامیکي توابع دحالتونو توابع دی دغه توابع په لاندی جدول کی ورکړ شوی دی.

لومړی جدول . مختلفی ترمودینامیکی توابع

ریاضیوی رابطه	نوم	تابع
$dE = dq - dw$	داخلی انرژی	E
$ds = -\frac{dqrev}{T}$	انتروپی Entropy	S
$H = E + pv$	انتلپی Enthalpy	H
$G = H - TS$	آزاده انرژی Gibbs	G
$A = E - TS$	دکار تابع	A
$\mu = \left\{\frac{\partial G}{\partial n_i}\right\}_{T-P}$	کیمیاوی پوتنشیال	μ
$Cp = \left\{\frac{\partial H}{\partial T}\right\}_p$	حرارتی ظرفیت په ثابت فشارکی	C_P
$Cv = \left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_v$	حرارتی ظرفیت په ثابت حجم کی	C_V

دحالت توابع صحیح تشخیصول بیانوی چې په کافی مقدار سره دتوابعو ضرورت وړصحیح توپیر روښانه کوی چی په راتلونکو بخشو کی به توضیح شی.

1-6 خواص او دحالت توابع:

د متجانس یو کمپوننته سیستم حالت ممکنه ده چی د دوه قوی اویو بسیط متغیر تعین کولو په واسطه په مکمل ډول روښانه شی. زمونږ نورمال انتخاب دری متغیره یعنې فشار ، حجم او حرارت دی.

نور متغیر لکه کتله یا Centr*a tion هم انتخاب شی.

خواص په مقداری ډول د پیمایش وړدی او دهغوی ابعاد ددی وړتیا لری چی درست کړ شی. د سیستم د داخلی حالت د خواصو مجسم کول. د سیستم د تیر شوی تاریخ څخه منشی پیدا کوي.

* مترجم concentration

www.ketabton.com

فرضاً $(x-y-z)$ د سیستم پارامترونه دی. له دوی څخه کم ترکمه دوه کافی دی، که کتله راته معلومه وي، یوله دی څخه د P خاصیت عبارت دی له:

$$P=f(x,y)............1$$

که مونږ د سیستم حالت له A حالت څخه B حالت ته ئې تبدیل کړو چې A د (x_1,y_1) او B، (x_2,y_2) په واسطه معین شوی وی نولرو:

$$\Delta p=p_2-p_1.........2$$

صرف نظر له مسیر څخه که رجعی یا غیر رجعی وی که مونږ بیرته سیستم له B حالت څخه A حالت ته دمشابه لاری یا بل مسیر څخه تبدیل کړو نو.

$$\Delta p=p_1-p_2........3$$

په خاصه توګه د دې لپاره چې فشارکی تغیر صفر شی پس.

$$\oint dp=0........4$$

معلوم دارچی فشار د x او y په تغیر کی موثریت لری. فرضاً تغیر x او y کی په ترتیب dx او dy وی پس:

$$dp=\left[\frac{\partial p}{\partial x}\right]dx+\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right].dy.......5$$

کله چی $\left[\frac{\partial p}{\partial x}\right]_y$ نسبت په فشار کی تغیر د x په رعایت y ثابت وی او $\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_x$ نسبت په فشار کی تغیر د y په رعایت x ثابت وی بناءً دغه ثابت نسبتونه د y ثابت له پاره:

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)\Delta x.........6$$

او د x دثابت له پاره :

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)\Delta y.........7$$

کله چی x او y دواړه تغیرو کړی:

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y\Delta x+\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_x\Delta y.........8$$

(6) مه ، (7) مه او 8 مې معادلی عموماً صحیح نه دی که چیری د Δx او Δy تغیرات غټ وی او له یوی مرحلی څخه بهر پرمخ بوتل شی : مګر که د Δx او Δy تغیرات ډیر کوچنی وی د 6 او 8 می معادلو په واسطه محاسبه کیږي چې د Δp قیمت ډیر سره نږدی تقریباً سره مساوی، باالاخره Δx او Δy غټیږی.

که دفشار خاصیت وښودل شی پس

i. $P=f(x,y,z)$ کله چی x,y,z پارامترونه وی.

www.ketabton.com

$\oint dp = 0$ .ii

.iii $\left\{\frac{\partial n}{\partial x}\right\} = \left\{\frac{\partial m}{\partial y}\right\}$ څرنګه چی $dp = Mdx + Ndy$ د P تفاضلی یعنی dp چی د(5) معادله په واسطه ئي ورکوی. ممکنه چی بیائي ولیکو.

$$dp = Mdx + Ndy........9$$

بناپردی

$$\left\{\frac{\partial M}{\partial y}\right\} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)\right] = \frac{\partial 2p}{\partial y \partial x}..........10$$

او

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial 2p}{\partial x \partial y}......11$$

د دوځلی (ډبل) تقاضلی لپاره حکم دادی چی دتفاضلی عملیه بی مفهومه ده پس:

$$\left\{\frac{\partial M}{\partial y}\right\} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)..........12$$

که چیری د یو لپاره تفاضلی وی.

$dL = Mdx + Ndy$ چې کولای شو $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ پیدا کړو . dL عین تفاصلی ده او L دحالت معادله ده چی مونږ یواځی دلخواه منتخب خواص ئی آزمویلی شو.

دحالت معادله دهری مادی له پاره :

که p یو خاصیت یا د معادلی حالت وی او وسیعی ساحی یایوې نقطی ته متمرکز شوی وی په دی صورت کی دفشار هیڅ خاصیت نشی تعقیبدلی حتی که شدید یا بسیط وی. مګر که فشار Extensive یا Intensive خاصیت وی په دې صورت کی فوراً دفشار خاصیت تعقیب کیدای شی یعنی:

فرضاً z,y,x د سیستم دری خاصیتـــه‌وی له دې امله لیکلای شو:

$$\left.\begin{aligned} dx &= \left\{\frac{\partial z}{\partial y}\right\}_Z dy + \left\{\frac{\partial x}{\partial z}\right\}_y dz \\ dy &= \left\{\frac{\partial y}{\partial x}\right\}_Z dx + \left\{\frac{\partial y}{\partial z}\right\}_x dz \\ dz &= \left\{\frac{\partial z}{\partial x}\right\}_Y dx + \left\{\frac{\partial z}{\partial y}\right\}_x dy \end{aligned}\right\}........13$$

که په دوهمه معادله کی د dx قیمت وضع شی لرو:

www.ketabton.com

$$dy = \left\{ \frac{\partial y}{\partial x} \right\}_z \left[\left\{ \frac{\partial x}{\partial x} \right\}_z dy + \left\{ \frac{\partial x}{\partial z} \right\}_y dz \right] + \left\{ \frac{\partial y}{\partial z} \right\}_x dz$$

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

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1 \ldots\ldots\ldots\ldots 14$$

نو د دری واړو متغیرو P , V او T لپاره.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = -1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 15$$

(15) مه معادله د حالت ستندرد معادله ده چی دهرې مادې لپاره صحیح ده.

انرژی، انتروپی ، فشار، حجم دحرارت درجه او نور د یو سیستم خواص دی حرارت(Q)او کار(W) د سیستم خواص نه دی . دوی مسیر سره تعلق لری مگر د معینو لارو په واسطه یوشان حرارت(Q)یا کار(W) د خواصو دیوشان زیاتوالی رهنمائی کوی. دوی د معینو لارو په واسطه بیرته یوبل باندی اوړی ، په ترمودینامیك کی د مونږ خاص تاکید ده چی ددغو لارو په واسطه بیرته ورکول کیږی . ځکه مونږ د مربوطه مسیر په واسطه خواص تعینولای شو دپیمایش وړ آسانه تجربو په واسطه له معین مقدار حرارت څخه معین مقدار کار لاسته راوړو.

1-7 د توابعو میسیر:

هغه توابع چی صرف له ابتدائی حالت څخه وروستی حالت ته رسیدلو میسر څخه نتیجه گیری کیږی دتابع د مسیر یا لاری په نامه یادیږی دمثال په ډول (W) کار سرته رسیږی او کار(Q) حرارت جذبیږی چی دا د توابعو مسیر دی ځکه دغه قیمتونه له همدغې لارې د مسیر څخه معلومیږی.

1-8: ترمودینامیکی پیښې:

یوائې په خواصو کی تغیر د یو سیستم پیښی مسمی شوی دي . بناءً ترمودینامیکی پیښې یو مسیر یا یو عملکرد دی کوم چی دیو سیستم د تغیراتو په واسطه چی له یو حالت نه بل حالت ته اوړی، بیانوی یا ارائه کوی. ددغو پیښو د تغیر په جریان کی د متغیرو په حالت یا وضعیت کی لکه

www.ketabton.com

د تودوخې درجه، فشار او حجم د ځای نیولو په اساس، د تغیر په وضعیت کې مختلفې پیښې رامنځ ته کیږي چې په لاندې ډول وي.

Isothermal -1 پیښې: هغه پیښې چې ثابت حرارت لاندې اجرا کیږي. د isothermal پیښو په نامه یادیږي که یو ګاز ورو ورو متراکم کړشي فوراً حرارت تولید او فرار کوي څکه د تودوخې درجه ثابت ساتل کیږي چې دغه پیښه یو isothermal پیښه ده. بناءً په isothermal پیښو کې دحرارت په جذبولو یا ورکولو سره حرارت ثابت پاتې کیږي. یعنې سیستم د دا ډول پیښې په جریان کې له خپل چاپیریال سره انرژي تبادله کوي. پس په isothermal پیښو کې $T = cans\tan t$ یا $\Delta T = 0$ وي.

ii. Isobaric پیښې: کومې پیښې چې دثابت فشار لاندې اجرا کیږي د ایزو باریکisobaric پیښو په نامه یادیږي په ایزوباریك isobaric پیښوکې $\Delta P = 0$ دی.

iii. Isometric یاisochoric پیښې: هغه پیښې چې د ثابت حجم لاندې سرته رسیږي د Isochoric پیښو په نامه یادیږي په دغه ډول پیښو کې $\Delta v = 0$ وي.

iv. Adiabatic پیښې : اډیاباتیك پیښې هغه وخت تعیندلای شي چې دسیستم په هیڅ یوه مرحله کې تودوخه داخله یا خارجه نه شي یعنې د اډیاباتیك پیښې ریاضیوي ښونه $dq = 0$ دی. دتیلو په یوه ماشین کې د تیلو د بخاراتو او د هوا مخلوط د سوزیدلو جریان یوه اډیاباتیکي پیښه ده. یا په مختصر ډول دیوی کړې ناګهاني خلاصیدل یوه اډیاباتیکي پیښه ده. یا په یوه جدا لوښي کې چې فشار څخه لري وي د سوړوالي ساتل هم یو اډیاباتیکي پروسه ده لکه ترموز.

V. Cyclic پیښې : یوه دورئي پیښه له هغې جملې څخه ده چې سیستم یو معین طرف ته تغیر وکړي او بیرته لومړي حالت ته راوګرځي بناءً په دورئي پیښو کې $\Delta H = 0$. $\Delta E = 0$

vi. رجعي پیښې: یوله هغو پیښو څخه دي چې کولای شو په سیستم کې له وروستي حالت څخه لومړي حالت ته راوګرځوو بې لدې چې نقصان ور ورسیږي او چاپیریال ئې په تولیداتو کې دایمي تغیر راولي یا په بل عبارت مونږ ویلای شو چې رجعي پیښې هغه پیښې دي چې ډیر ورو او مستقیماً کولای شي د ځای په اشغالولو سره بیرته وګرځي دیو سیستم دهرې مرحلې په حالت کې چې ډیر جزئي تغیر د جوړیدو را منځ ته شوي ، صورت نیسي په حقیقت کې رجعي پیښې تل عایدات له ابتدائي مرحلې څخه ورستني مرحلې طرف ته که کوچني مرحله هم وي بیائې اوبې انتها تسلسل لري . د سیستم ډېرې کوچنۍ مرحله کې دتعادل حالت موجود دی او لایتناهي وخت لپاره ادامه لري چې دغه اصل په نظری لحاظ حقیقت لري.

vii. غیر رجعي پیښې: ممکن تعریف شوي وي خو یو يې دادي چې دا پیښې په هیڅ صورت له وروستۍ مرحلې څخه لومړي مرحلې ته نه راګرځي بې له دې چې له چاپیریال سره دتبادلې په نتیجه کې تغیر راشي نقصان پذیري دی. دغه پیښې غیر رجعي دي او د بې انتها وخت لپاره دي.

www.ketabton.com

1-9 دسیستم خواصونه – Extensive او Intensive خواص.

زیات خواص کوم چی مونږ په کافی اندازه ارائه کړل په دوه صنفونو ویشل شوی دي Extensive خواص په یوه سیستم کی د خاصې مادي مقدار معلوموی د Extensive خواصو دوه سمپلی مثالونه کتله او حجم دی. دوه یو ډول سیستمونه ترځیړنی لاندی نیسو فرضاً دوه کیلوګرامه داوسپنی وزنونه یادوه مشابه او مساوی دهایدروجن بالونونه . د دوی حجم ، کتله او داخلی انرژی په مجموعی ډول دهریو دوه چنده ده. چی دا ډول خواص Extensive دی . که یو سیستم په اجزاوُ ویشل شی. د اجزا و د حاصل جمع قیمت مساوی دی د Extensive کلی خاصیت سره .

بل ډول Intensive خواص دی کوم چې موجوده مواد ځانګړی صفات لری او مستقل دی دغه خواص عبارت دي له: د تودوخی د درجې اندازه ، فشار، لزوجیت ، سطحه ، کشش ، انکسار، کثافت او داسی نور . فشار او د تودوخی درجه ځکه Intensive خواص دی چی دسیستم په ترمودینامیکی حالت کی ډیر استعمال شوی او د متغیرو په توګه توصیف شوی دی صرف نظرلدې چې په سیستم کی دمادی مقدار په نظرکې وی.

ځینې Intensive خواص دExtensive خواصو دپرمخ بیولو څخه منځ ته راځي. بناء په هغه صورت کې چې کتله او حجم یا دواړه دExtensive خواص وي نو کثافت کوم چې $d = \frac{m}{v}$ کتله في واحد حجم وي او په خاص ډول حجم کوم چې حجم في واحد کتلهIntensive خواص دي. دغه Intensive خواص یو له هغو خواصو څخه دي کوم چې دموادو به ور کړ شوي حالت کې خصوصی Characteristic (مشخص) خواص توصیف شوي دي. ددې لپاره چې مستقل دي او دوی دیو مقدار موادو رسیدنه کیدای شي. په مختصر ډول حرارتي ظرفیت Extensive خاصیت دی خو خاص حرارت Intensive خاصیت دی.

لازمه ده چې د موادو د موجوده حالت توصیف شوي خواص په پام کې وساتل شي او تر اوسه د نورو ګذارشاتو مدارك نشته: بناءً مونږ نتیجه ګیري کولی شو چې که د یو سیستم په دوه مختلفو حالتونو کې رسیده ګي وکړو په دوه حالتونو کې د حجم توپیر یا په بل خاصیت کې توپیر یَواځې د هغوی د خپل حالتونو پورې مربوط دي او دې پورې اړه نه لري چې په کومه طریقه سیستم له یو حالت څخه بل حالت ته اوښتی دی.

1-10 ترمودنیامیکی تعادل:

ترمودنیامیکی تعادل دري ډوله تعادل دی کوم چې په یو سیستم کې همزمان صورت نیسي په لاندې ډول دي.

i. حرارتي تعادل: یو سیستم هغه وخت حرارتي تعادل لري کوم چې د سیستم په ټولو برخو کې د حرارت درجه مساوي او چاپیریال سره یو شان وي دغه سیستم ته حرارتي تعادل ویلای شو. که د سیستم او چاپیریال تر منځ د تودوخي درجه لږ توپیر ولري .

د حرارت جریان له لوړې درجې څخه ټیټې درجې ته تر هغه دوام لري تر څو د تودوخې درجې یو بل

www.ketabton.com

سره کاملاً برابره شي.

ii. کیمیاوي تعادل: یو سیستم ته هغه وخت وبلای شو چې کیمیاوي تعادل کې دی چې وخت سره هلته ترکیب کې تغیر را نشي کیمیاوي تعادل یو له هغو دینامیك څخه دی چې د مخې او شاته تعاملات (ښی او کینې خوا) په مساوي نسبتو پیښیږي. بناءً هلته د تعامل کوونکو او تولیداتو په غلظتونو کې تغیر نه راځي نو ځکه یو کیمیاوي تعادل دی

iii. میخانیکی تعادل: یو سیستم ته هغه وخت ویلای شی چی میخانیکی تعادل کی دی چی د سیستم داخل ته د مادی جریان نه وی یعنی سرحد موجود وی. یا به بل عبارت دچاپیریال له طرف د سیستم داخل ته مکرسکوپیك حرکتونه موجود نه وی ، دزمکی دجاذبی د تاثیر په پام کی نلرلو سره میخانیکی تعادل کی د سیستم په ټولو برخو کی درجه او فشار یو ډول وی.

1-11 د ترمودینامیك د Zeroth قانون:

فرضاً A یو جسم دی چی سوړوالی ئي په لاس حس کیږی او B یوبل ډول جسم چی تودوالی یي حس شی که دا دواړه یو بل سره وصل شی وروسته له کافی مقدار طولانی وخت څخه د دواړو د تودوخې درجه یوشان کیږی د A درجه لوړیږی او د B درجه کمیږی نو A او B ته Thermal تعادل وائي کوم چی یو بل ته دی.

یا په مختصر ډول که دغه منحیث د یو اصل قبول شی نو د ترمودینامیك د Zeroth قانون په نامه مسمی شوی دی. که A او B دریم جسم C سره Thermal تعادل کی وي(c) Thermometer سره نو A او B یو بل سره Thermal تعادل کی دی.

د پورتینو توضیحاتو په اساس کوم چی د تودوخی درجه د یو سیستم حالت دی پس A او B سره وصل شی د تودوخی درجه ئی یو شان قیمت اختیاروی.

ستاسو د علمیت آزموینت

-1 توضیح کړی چی ترمودینامیکی توابع د حالت توابع دی.

-2 وښایاست چی دحالت توابع صحیح تفاضلی ورکوی.

-3 a کوم یو د سیستم له لاندی ورکړ شو خواصو څخه Intensive او کوم Extensive دی

i. فشار ii. مخصوصه تودوخه iii. انتروپی iv . آزاده انرژی فی مول

b- توضیح کړی چی مولاریتی Intensive خاصیت دی.

-4 کومه یوه د لاندی ورکړ شو پیښنو څخه رجعی او کومه غیر رجعی ده . او ولی.؟

i. د ډیفوژن په واسطه د دوه ګازونو مخلوط کول. ii . په خالص حل کوونکی کې د منحلی مادی انحلال . iii. د یو ګاز انبساط ولو ډیر کوچنی هم وی په دغه صورت کی داخلی فشار د بیرونی فشار پر ضد عمل دی . داپیښنه څه ډول دی ؟ iv. د یخ (کنګل) ویلی کیدل بی لدې چی د تودوخی درجه لوړه شی.

-5 توضیح کړی.

www.ketabton.com

1- Isothermal تغیر 2- ادیاباتیک تغیر 3- ترمودینامیکي توابع.

6- توضیح کړی چې د لاندې دو ترمنځ څه توپیر دی.

i. دتړلی او خلاص سیستم.

ii. رجعي او غیر رجعي پیښې.

iii. isothermal او Adiabatic پیښې.

7- توضیع کړی چې رجعي پیښې ترمودینامیک سره موافقې دي.؟

www.ketabton.com

دوهم فصل

دترمودیناميك لومړی قانون

2-1مقدمه (سریزه)

د ترمودینامیك لومړی قانون اصطلاح ، لکه چی له نوم څخه ئی په نظر راځی صرف یو ځانګړی بیان دی خو په عمل کی څو جنبې لری چی واقعاً د لومړی قانون په واسطه نظرکی نیول کیږی او متفاوت تفسیر یاتعبیر ترې کیږی. دغه متفاوت د اعتبارونظریات دانرژی د تحفظ پربنا مشخص شوی دی Mayer دلومړی ځل لپاره دغه موضوع دیو کلی اصل په توګه قبوله کړی ده چی د حرارت اوکار ترمنځ رابطه موجوده ده یعنی یو دبل معادل دی. کار په حرارت او حرارت په کار تغیر شکل کوی یا په بل عبارت (مقدار میخانیکی کار د مقدارحرارت سره معادل دی) چی ریاضوی ښودنه ئی عبارت دی له:

$$W = J_q$$

J دمیخانیکی کار سره معادل حرارت دی چی په Joul اندازه شوی دی. په مختلفو لارو دکار او حرارت بدلون په یوبل باندی صورت نیسی چی مثالونه ئی په لاندی ډول دی.

دبرقی حرارت ورکولو په واسطه ، دګازاتو دتراکم کولو په واسطه ، دمایعاتو د قوی په واسطه چی په یونل کی جریان ولری په اوبو کی دیوه څرخ دحرکت په واسطه او داسی نورو په واسطه چی یو په بل باندې اوړی. Mercury دیوی ګالوری قیمت J 4,154 ښودلی‌دی. دغه نظر چی کار اوحرارت دیوبل معادل دی یوځل بیا په (1843 م) کال کی د Helmholts او نورو په واسطه عمومیت ورکړ شو. دکار (W) دغه مختلف ډولونه دلاندی معادلو په واسطه معین شوی دی.

1) دجسم جانیشینی x قوه = میخانیکی کار

$$W = F.ds$$

2) تغیر په حجم کی x دګاز فشار = انسباطی کار

$$W = p.dv$$

3) سقوطی لوړوالی x دجسم وزن = جاذبوی کار

$$W = mgh$$

4) د سطحی دمساحت تغیر x سطحی انسباطی قوه = سطحی کار

$$W = T.dA$$

5) مقدار د برق x دپوتنشیال برق = برقی کار

$$W = E \ \ volts \ x \quad Q \ \ coulumb = EQ \quad volt \cdot coulomb$$

کار مثبت (+) دی (ve +) که سیستم په چاپیریال کار وکړی کار منفی (-) دی (ve-) که چاپیریال په سیستم کار وکړی یعنی که دسیستم له خوا چاپیریال کی کارسرته ورسیږی داکار مثبت دی او که چاپیریال له خوا سیستم کی کار سرته ورسیږی داکار منفی دی. په کیمیا کی مونږ عموماً له انسباطی کار سره دلچسپی لرو.

www.ketabton.com

$$W = -\int pdv$$

2-2 د انرژی د تحفظ قانون:

دترمودینامیك لومړی قانون دانرژی دتحفظ دقانون پیشرفت یادبیان بل شکل دی کوم چی داسی ارائه شوی دی : هیڅکله انرژی خلق کولای نشو او نه ئي له منځه وړلی شو بلکه له یو شکل څخه بل شکل ته اوړیدای شی. یابه بل عبارت هرکله چی دانرژی دیو ډول یو مقدار تولید شی په عین معادل مقدار دانرژی بل ډول مصرف لوړیږی یعنی د انرژی دیو شکل زیاتیدل په بل شکل کی ئي عین معادل مقدار کمښت راځی چی په متناوب ډول تعین شوی دی. د انرژی د تغیراتو لړ مقدار په الجبری لحاظ یواځی په مجزا سیستم کی صفر دی. انشتین وښودله چی انرژی او کتله یو په بل د لاندی مشهوری معادلې په واسطه تبدیلای شی. $E = mc^2$

په دی رابطه کی E انرژی ، m کتله او C د نور سرعت دی.

بناپردی د ترمودینامیك لومړی قانون د انرژی دالجبری مجموعی په ذریعه جمع بندی شوی دی یا په یو مجزا سیستم کی د کتلی تغیرات فرض شی چی له یو حالت څخه بل حالت اوړی . رڼا ، حرارت، کار او برقی انرژی ،د انرژی مختلف شکلونه دی. همدارنګه د انرژی نور شکلونه په آسانه معادل حرارت باندې تبدیلای شی. نو حرارت او کار دیوبل معادل دی چی د joul په واسطه اندازه کیږی.

2-3 د ترمودینامیك دلومړی قانون ریاضیوی بیان:

پوهیږو چی د انرژی هرډول کی د سیستم او چاپیریال ترمنځ تبادله موجود ده که دا حرارت وی یا کار تبادله صورت نیسی . کله چی یو سیستم q مقدار حرارت جذب کړی دغه حرارتی انرژی نه ورك کیږی (له منځه نه ځی) بلکه هغه ذخیره کیږی کیدای شی بیرته حاصله شی. دحرارت جذب د داخلی انرژی دزیاتوالی سبب کیږی او سیستم میخانیکی کار W اجرا کړی بناپردی:

دسیستم په واسطه اجرا شوی کار + دسیستم د داخلی انرژی زیاتوالی = دسیستم په واسطه جذب شوی حرارت.

$$q = (E_2 - E_1) + W$$

$$q = \Delta E + W$$

E_1 او E_2 د سیستم د داخلی انرژی قیمتونه دی چی په ترتیب د پیښی ابتدائی او آخری حالتونو کی دی.او:

$$\Delta E = q - w ....1$$

که کار یواځی انبساطی وی پس.

$$w = pdv$$

$$\Delta E = q - Pdv .....2$$

1او2. معادلی د ترمودینامیك د لومړی قانون ریاضیوی معادلې دی. یواځی q او w کیدای شی چی اندازه شی. داخلی انرژی یوه ایدیائی اصطلاح ده چی اندازه کولای ئی نشو همدارنګه د انرژی

www.ketabton.com

تغیر ΔE هم اندازه کیدای نشی. مگر دترمودینامیك دلومړی قانون په واسطه ئي محاسبه کولای شو.

2-4 دلومړی قانون د تفاضلی Differntial معادله:

که څه هم پورته 2 معادله د ترمودینامیکی محاسباتو لپاره مناسبه ده خو د تفاضلی معادله لاړیاته مناسبه ده د حالت د ډیر کوچنی تغیر لپاره لاندی معادله لیکوو.

$$dE = \partial q - \partial w ....3$$

په دی رابطه کی E دحالت تابع q او W دتابع مسیر (لار) دي. نوله دې خاطره معین شوی دی لکه

ډیر کوچنی تغیر د E قیمت کی دی $= dE$

ډیر کوچنی قیمتونه د q او w په ترتیب سره دی $= \partial q, \partial w$

3- معادله د ترمودینامیك دلومړی قانون تفاصلی معادله ده.

3- معادله د معینو حالاتو لاندی لیکلای شو لکه:

a. په مجزا سیستم کی حرارت له چاپیریال سره نه تبادله کیږی پس $\partial q = 0$ دی نو.

$$dE = \partial q - \partial w = 0 - \partial w$$

$$dE = -\partial w................4$$

د نوموړی معادلی په اساس په مجزا سیستم کی اجرا شوی کار د داخلی انرژی له کموالی سره معادل دی

b. په تړلی سیستم یا دورانی پیښو کی د داخلی انرژی تغیر صفر دی.

په داخلی انرژی کی تغیر $= (E_2 - E_1) + (E_1 - E_2) = 0$

بناپردی دورانی پیښو کی دغه $\Phi dE = 0$ کیفیت بیان شوی دی (کله چی دوران کسرونه لری پردی دلالت کوی چی دورانی پیښه تکمیل شوی ده) په دغو دورانی پیښو کی لومړی قانون په لاندی ډول ښودل شوی دي.

$$\phi dE = \phi \partial q - \phi \partial w$$

$$0 = \phi \partial q - \phi \partial w$$

$$\phi \partial w = \phi \partial q..............(5)$$

یعنی لاسته راغلی مجموعی کار له هغه خالص حرارت سره معادل دی کوم چی تهیه شوی دی.

C. په خلاص یا غیر مجزا سیستم کی که دغه سیستم ∂q حرارت له چاپیریال څخه حاصل کړی چی ∂W کار اجرا کړی پس داخلی انرژی کی ئي تغیر عبارت دی له:

$$dE_{sys.} = \partial q - \partial w$$

که چاپیریال ∂q حرارت له لاسه ورکړی او ∂W کارسرته ورسوی دچاپیریال په داخلی انرژی کی تغیر راځی یعنی.

$$dE_{surr} = \partial w - \partial q$$

$$-dE = \partial q - \partial w...........6$$

www.ketabton.com

د (3) او (6) معادلو له مقایسه څخه ویلای چی:

$$dE = -dE_{surr}$$

$$dE + dE_{surr} = 0 \quad \text{(تغیر صفروی)}$$

یعنی خالص تغیرات په داخلی انرژی کی د سیستم او چاپیریال تر منځ یو بل سره اخیستل نشته یا په بل عبارت د سیستم لاسته راغلې انرژی له هغی انرژی سره معادل دی کوم چی چاپیریال له لاسه ورکړی. بناءً دسیستم انرژی جمع دچاپیریال انرژی په انتقال کی تحفظ شوی ده.

ستاسو د علمیت آزموینت

1. د ترمودینامیك د لومړی قانون حالت ، ریاضیوی حالت ئي هم ارائه کړی

2-5 داخلی انرژی :

پوهیږو چی هر جسم دیو مقدار انرژی په واسطه یوځای کړ شوی چی دې انرژی ته داخلی انرژی یا ذاتی انرژی وایی. د داخلی انرژی په واسطه دمالیکولو تشکل او حرکت یې په یو جسم کی صورت نیسي.

دنوموړو فکتورو شرکت د داخلی پوتنشیال انرژی او داخلی حرکی انرژی په نامه یاد شوی دی له دی خاطره داخلی انرژی د دوه ډولو انرژیو له مجموعی څخه عبارت ده یعنی.

داخلی حرکی انرژی + داخلی پوتنشیال انرژی = داخلی انرژی

$$E_{\text{int}} = E_{\text{int}.p} + E_{\text{int}.k}$$

دیو سیستم داخلی انرژی د تودوخی درجی ، حجم ، فشار او کیمیاوی ترکیب توپیرلرلو سره مربوط دی د یو سیستم د داخلی انرژی مطلق قیمت نشی معلوم کیدای مګر دیو سیستم د داخلی انرژی تغیر د تودوخی درجی ، حجم ، فشار او ترکیب تغیراتو سره تړلی دی چی مقداری اندازه ګیری ئي په تجربوی لحاظ معلوم کیدای شی. بناءً که E_1 او E_2 دیو سیستم دداخلی انرژی په ترتیب دابتدائی او وروستنی حالت وی . پس د داخلی انرژی تغیر ΔE لاسته راځی یعنې.

$$\Delta E = E_2 - E_1 ....7$$

د داخلی انرژی زیاتوالی دلالت په دی کوی چی $(+\Delta E)$ ده او د داخلی انرژی کموالی په دی دلالت کوی چی $(-\Delta E)$ ده.

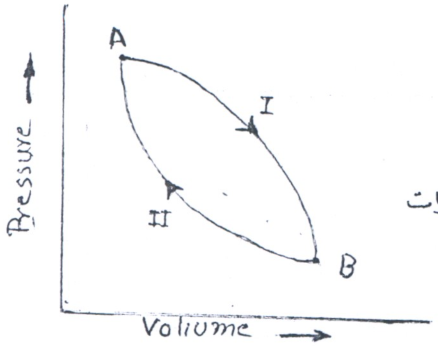
د سیستم د داخلی انرژی تغیر د ابتدائی او وروستنی حالتونو څخه د مستقل مسیر یا میتود په واسطه معلومیږی کوم چی دتغیر سبب دی او په لاندی شکل (2-1 شکل) کی تصور کیدای شی فرضاً یو سیستم چی A حالت کی(2-1 شکل) وی معین فشار، حجم او معینه انرژی لری که دغه سیستم له A حالت څخه B حالت ته تغیر وکړی. سیستم په دی حالت کی د فشار حجم او انرژی معین قیمتونه لری. فرضاً مربوط انرژی په ΔE وښیو پس

$$\Delta E = E_B - E_A ....8$$

www.ketabton.com

اوس که سیستم په دوهم مسیر بیرته A حالت ته راوګرځي د داخلي انرژي تغیر په $\Delta E'$ سره وښیو پس.

$$\Delta E' = E_A - E_B$$



(۲-۱ شکل) د داخلي انرژي تغیرات

که ΔE له $\Delta E'$ څخه زیاته ($\Delta E > \Delta E'$) وي سیستم بیرته یوخاص حالت ته راګرځیدلی چې انرژي ئې له لاسه ورکړې او هغه انرژي مساوي ده له $\Delta E - \Delta E'$ سره د پیښې د تکرار په صورت کې په مسلسل ډول انرژي حاصلیږي‌بې لدې چې انرژي ناپدیده شي بلکه په معادل مقدار د انرژي بل شکل ته اوړي یا په بل عبارت د ماشین حرکت ابدي احتمالي ممکن دي چې دا د انرژي د تحفظ قانون او همدارنګه د ترمودینامیك دلومړي قانون خلاف دي بناپردې.

$$\Delta E = \Delta E'$$

پس د یو سیستم د انرژي تغیر دترمودینامیکي له یو حالت څخه بل حالت ته یعني صرف د لومړي او وروستني حالاتو څخه معلومیږي. په هغه وارد شوي حدود کې چې تغیر صورت نیسي، مستقل مسیر پورې اړه لري داخلي انرژي د سیستم انتپلي پورې مربوط ده یعني.

$$H = E + PV$$

انتلپي د یو سیستم ټوله انرژي چې په یو سیستم کې ذخیره شوي ده ښي.

ستاسو د علمیت آزموینت

1. تاسو دیو سیستم د داخلي انرژي څخه څه زده کړل د سیستم له انتلپي سره څه رابطه لري؟

2-6 د داخلي انرژي تغیر د حرارت او حجم په واسطه:

څرنګه چې انرژي دحالت تابع ده نو په همدې خاطر قیمت یې دیوسیستم دلومړي او وَروستني حالاتو په واسطه تعین کیږي . بناءً د انرژي تغیر (ΔE) په یو سیستم کې د تودوخې درجې، فشار حجم او کیمیاوي ترکیب په واسطه مشخص کیږي او دیو کیمیاوي بې حرکته سیستم چې کتله یې معینه ده داخلي انرژي ئې د تودوخې درجې اوحجم یوه تابع ده د انرژي تغیر له پاره د تفاضلي معادله لاندې ورکړې ده.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv$$

مګر د ترمودینامیك دلومړي قانون پرمطابق

$$dE = \partial q - \partial w \text{...........}10$$

یا $\partial q = dE + pdv$.........11 که صرف انبساطي کار اجرا شوي وي

www.ketabton.com

یا $$\partial q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + pdv ....$$

$$\partial q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right] dv ....12$$

که دسیستم حجم ثابت وی پس $dv = 0$ دی او (12) معادله لاندی شکل لری.

$$\partial qv = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT$$

د $\frac{\partial qv}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ مساوات لاندی قیمت لری

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \left[\frac{\partial qv}{dT} = C_v = \text{حرارتي ظرفیت په ثابت حجم کې}\right]$$

$$dE = C_v \ dT$$

$$\int_{E_1}^{E_2} dE \qquad \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$E_2 - E_1 = Cv \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta E = Cv(T_2 - T_1) ....12a$$

د $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ قیمت امکان لری چی په عمده تجربوی تدابیرو کی اندازه شی.

فرض کړی چی دګاز دوه بوتلونه دشیر دهن په واسطه وصل شوی وی او په حرارتی مجزا صندوق کی وی لومړی بوتل کی دفشار په واسطه ګاز داخل شوی وی او بل بوتل له ګاز څخه خالی شوی وی. کله چی شیر دهن خلاص شی له لومړی بوتل څخه دوهم بوتل ته دګاز جریان صورت نیسی. نوموړی تجربه د joule په واسطه اجرا شوی ده. نوموړی معلومه کړه چی دغه سیستم کی د تودوخی درجه تغیر نکوی لذا $\partial q = 0$ ده انسباطی کار هم نه اجرا کیږی نو $\partial w = 0$ ده.

لهذا د ترمودینامیك د لومړی قانون په کار وړلو سره:

$$dE = \partial w - \partial w$$
$$= 0 - 0 ....13$$
$$dE = 0$$

که تودوخی درجه ثابت وی پس $dT = 0$ ده نو (12) معادله لاندی شکل لری.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) dv ....14$$

له (13) او (14) معادله څخه مونږ لرو:

$$dE = 0 = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv$$

www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \Rightarrow \quad dv \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 ....15$$

په ثابته د تودوخې درجه کې دګاز داخلي انرژي له حجم څخه مستقله ده.

(12) معادله د ایدیال ګاز لپاره ده څکه دګاز داخلي انرژي په ثابته تودوخي درجه کې له فشار څخه مستقله وي. یعنې:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$$

ستاسو د علمیت آزموینت

1. د ایدیال ګاز ادیاباتیك انبساط له پاره وښیې چې:

$$C_v = \frac{qv}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \quad \text{یا} \quad \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

2. وښایاست چې د ایدیال ګاز لپاره $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$ ده .

2-7 حرارتي ظرفیت یا انتلپي (H) :

په کیمیا کې عموماً عملیې په خلاص لوښې کې اجرا کیږي بناءً د ثابت فشار پیښې نسبت د ثابت حجم پیښوته زیاتي وي. که یوائې فشار ثابت وي او یوائې دفشار - حجم کار اجرا شي. دترمودینامیك لومړی قانون په لاندې ډول هم لیکلای شو.

$$\Delta E = q - p.\Delta v$$

$$E_2 - E_1 = q - p(v_2 - v_1)$$

$$q = (E_2 + pv_2) - (E_1 + pv_1) ....16$$

د حرارت جذبیدل د دوه مختلفو مقدارونو په واسطه ورکول کیږي کوم چې د سیستم توابع دي هغه مناسبه ده چې د حالت نوی تابع یاد شي چې هغه له انتلپي څخه عبارت ده او دلاندې رابطې په واسطه ښودل شوې ده.

$$H = E + pv..........17$$

بناپردې (16) معادله په لاندې ډول هم لیکلای شو:

$$q = H_2 - H_1 = (\Delta H)_p ....18$$

پس پیښه کې دحرارت جذبیدل دثابت فشار لاندې د انتلپي له تغیر سره معادل دي. که یوائې کار اجرا شوی وي دا دفشار - حجم کار (pdv) دي.

2-8 د H اصطلاح تفاضلي:

انتلپي د یو سیستم دحالت تابع ده په همدې خاطر تغیر په p ، v او T کې د انرژي په شان دي که حرارت T او فشار د P چې مناسب مستقل متغیر دي انتخاب شي پس.

www.ketabton.com

$$H = f(p,T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p .dt + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp ....19$$

لکه د داخلی انرژی په شان انتلپی هم اکثراً دیو حالت تابع ده چی د فشار p،حرارت T،حجم v او دغلظت په واسطه تغیر کوی. دیو سیستم د انتلپی خالص قیمت تعینول امکان نه لری لاکن په انتلپی کی تغیرات د تغیر په واسطه جوړه (جفت) کیږی. سیستم د یوله دغو متغیرو په واسطه اندازه کیدای شی چی ترتیب ئی لاندی ورکړ شوی دی.

فرضاً یو سیستم په I حالت کی دی او انتلپی H_1 داخلی انرژی E_1 او حجم ئی V_1 چی په معین فشارکی دی. که سیستم له چاپیریال څخه dq حرارت جذب او II حالت ته واوړی او په دی حالت کی انتلپی H_2 داخلی انرژی E_2 او حجم ئی v_2 وی. ددغو قیمتونو په وضع کولو سره (17) معادله لاندی شکل لری.

$$H = E + pv$$

$$H_1 = E_1 + pv_1$$

$$H_2 = E_2 + pv_2$$

$$H_2 - H_1 = E_2 - E_1 + pv_2 - pv_1$$

$$= E_2 - E_1 + p(v_2 - v_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + p \ \Delta v ....20$$

په ثابت فشار کی کوچنی تغیرات (20) معادله لاندی شکل لری:

$$dH = dE + pdv ....21$$

2-9 د H او C_P ترمنځ ارتباط:

د (19) معادله په مطابق

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

که فشار ثابت وی. $dp = 0$ ده پس

$$dHp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

یا (د 18 رابطی په اساس) $dq_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \Rightarrow \ \partial q_p = (\partial H)_p$

پوهیږو چی په ثابت فشار کی د $\left(\frac{dq_p}{dT}\right)$ نسبت حرارتی ظرفیت دی پس:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p ....21a$$

بنا په (19) معادله داسی لیکلای شو.

www.ketabton.com

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T dp............22$$

2-10 حرارتی ظرفیت:

دیوجسم حرارتی ظرفیت که جامد ، مایع یا ګاز وی داسی تعریف شوی دی. هغه مقدار حرارت (q) دئ چی دیو ګرام یوجسم حرارت درجه $1^\circ c$ زیاته کړی. د یو سیستم حرارتی ظرفیت د حرارت د T_1 او T_2 درجو په منځ کی ده چی د لاندی رابطی په واسطه ښودل شوی ده.

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{\Delta T}$$

q له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی چی یو جسم ته ورکول کیږی او دهغه د حرارت درجه له T_1 څخه T_2 ته لوړوی . په تفاضلی شکل کی مونږ لیکلای شو.

صحیح تفاضلی د $\partial q = q$ کله چی $\Leftarrow c = \frac{\partial q}{dT}$ او $T = dT$ صحیح تفاضلی ده

∂q صحیح تفاضلی نه ده . د q قیمت د اخیستلو په مسیر تعین شوی دی. دا معنی لری چی حرارتی ظرفیت باید غیر معین وی. مګر دا چی حالتونه ئی مشخص وی دغه حالتونه ممکنه ده چی حجم او فشارثابت وی . بناءً په ثابت حجم کی د حرارتی ظرفیت معادله باید لاندی شکل ولری.

$$c_v = \frac{\partial q_v}{dT}.............23$$

لاکن د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس: $dE = \partial q - pdv$

په ثابت حجم کی $dv = 0$ ده پس: $dE_v = \partial q_v$

که دواړه خوا په dT و ویشل شی لرو:

$$\frac{dEv}{dT} = c_v \qquad \frac{dE_v}{dT} = \frac{\partial q_v}{dT} = c_v \Rightarrow \left[\frac{\partial q_v}{dT} = c_v \text{ د تعریف په اساس}\right]$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v ....24$$

بناپردی دیو سیستم حرارتی ظرفیت په ثابت حجم کی مساوی ده نسبت د انرژی ظرفیت زیاتوالی سره له د تودوخی درجی په ثابت حجم کی.

که فشار ثابت وی . حرارتی ظرفیت لاندی شکل لری.

$$C_p = \frac{\partial q_p}{dT} = \frac{dH_p}{dT}.............24$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p ....25$$

یعنی دیو سیستم حرارتی ظرفیت په ثابت فشار کی . مساوی ده نسبت د حرارتی ظرفیت زیاتوالی سره له تودوخی درجی په ثابت فشار کی. حرارتی ظرفیت په ثابت فشار او حجم کیچی سیستم متجانس ترکیب ولری د اجرا وړ دی. په یوه متجانس سیستم کی . یواځی د دوه ترمودینامیکی

www.ketabton.com

متغیرو حالت څخه انرژی تعین کیږی. دمثال په ډول فشار او د تودوخی درجه یا حجم او د تودوخی درجه . بناپردی حرارتی ظرفیت په ثابت فشار یا حجم د پورته روابطو په اساس تعین کیږي که دواړه فشار او حجم ثابت وي د لاندی رابطی په واسطه محاسبه کیږی.

$$C_p - C_v = R$$

2-11 مخصوصه حرارتی ظرفیت او حرارتی ظرفیت:

دیو جسم د یو ګرام حرارتی ظرفیت ته مخصوصه حرارتی ظرفیت وائی او حرارتی ظرفیت دیو جسم چی کتله m وی لاندی رابطه لری:

مخصوصه حرارت د یوجسم x کتله د یو جسم = حرارتی ظرفیت

$$c = m.sp_q$$

2-12 مولي حرارتی ظرفیت:

پوهیږو چی د موادو ګرامونه مکان اشغالوی، عموماً په کیمیا کی دی ته ترجیح ورکول کیږی چی مالیکولی وزن په ګرام وښیو (مول) بناءً د یو ګرام مول حرارتی ظرفیت ته مولر حرارتی ظرفیت وائي چی: مالیکولی وزن x مخصوصه حرارتی ظرفیت = مولرحرارتی ظرفیت

ستاسو د علمیت آزمویل

1.له انتلپی څخه موخه زده کړل.؟وښایاست چی د انتلپی تغیر دهغه جذب شوی حرارت سره مساوی دی کوم چی د ثابت فشار لاندی یو تعامل پرمخ بیایی یعنی.

$$q = (\Delta H)_p$$

2. دیو سیستم انتلپی څه معنی لری او ښایاست چی:

$$\Delta H = \Delta E + p.\Delta v$$

3. دیوایدیال ګاز ادیاباتیك انبساط و ښایاست چی:

$$C_p = \frac{q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{یا} \quad \Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} cpdT$$

2-13 دیو متجانس سیستم د ترمودینامیك دلومړی قانون استعمال ، د مختلفو ترمودینامیکی نسبتونو پرمخ بیول :

دترمودینامیك دلومړی قانون د معادلی مختلف اشکال د هر ډول سیستم له پاره په خپل قوت پاتی دی مګر استعمال ئي د کامل ایدیال ګاز او دګازاتو آزاد انبساط د پدیدو لپاره محدود کړی شوی دی چی همدغه دوه موضوع ګانی یی منتخبې کړی دی. ځکه ایدیال ګاز د فزیکی کیمیا په انکشاف کی زیات نقش لری.

آزاد انبساط د تودوخی د درجی د مطلق مقیاس لپاره زیات سودمند تیورتیکی تعینیدل ارائه کوی همدارنګه د (غیر ایدیال) ګازاتو دحالت د مناسبو معادلو د انتخاب لپاره سودمند دی. لاکن اکثراً

www.ketabton.com

د هوا اونورو دګازاتو ډیر مهم ګذارش ورکوی دلته دیوګاز د انسباط خلقت تر بحث لاندی نیول کیږی چی عبارت دی له.

1- د آیدیال ګاز آزاد انبساط:

فرضاً یو ایدیال ګاز په جدا (مجزا) لوښی کی آزاد انبساط کړی وی چی دلته د تودوخی درجه کی ډیر کوچنی تغیر چی تقریباً صفر ده صورت نیسی. بناپردی دایدیال ګاز آزاد انبساط کی دا ممکنه ده چی $\Delta T = 0$ قبول شی ځکه دغه عمل په یو مجزا لوښی کی اجرا شوی او $q = 0$ ده په آزاد انبساط کی د سیستم له خوا په چاپیریال کار نه اجرا کیږی یعنی $w = 0$ بناپردی د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس:

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = 0 - 0 = 0$$

دثابت حرارت لاندی دایدیال ګاز داخلی انرژی په آزاد انبساط کی تغیر نه کوی که حجم تغیر هم وکړی بناپردی د تفاضلی په شکل کی ئی ښودلی شو.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0$$

یا

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$$

دایدیال ګاز دغه حالت لپاره اکثراً کیدای شی چی د E دتفاضلی معادلی څخه آسانه پرمخ لاړشی یعنی:E دحالت تابع ده

$$E = f(v,T) \text{ یا } E = f(p,T)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT \ldots\ldots\ldots\ldots 26$$

یا

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT \ldots\ldots\ldots\ldots 27$$

کله چی T ثابت وی د ایدیال ګاز د آزاد انبساط لپاره لکه چی مخکی معین شوی وه چی $(dE = \Delta E = 0)$ نو (26) معادله مونږ لرو:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0$$

خلاصه د ثابت حرارت T لپاره د آزاد انبساط له (27) معادلې لاندی شکل لري.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$$

بناءً مونږ ویلای شو چی ایدیال ګازیو جسم دی کوم چی لاندی دوه حالتونه ئی منسجم کړی دی

الف. یواځی انرژی د حرارت یوه تابع ده.

$$E = f(T)$$

یا په بل عبارت:

$$i,\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad ii,\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0$$

ب:- کله چې د حرارت درجې ، فشار او حجم تغیر کړې وي لاندې مناسب حاصلیږي.

$$p.v = nRT$$

2- د ایدیال ګاز رجعي Isothermal انبساط

د یو ګاز رجعي انبساط دا مفهوم ورکوي چې د ګاز فشار د چاپیریال فشار سره مساوي دی چې دا د بې نهایته کوچنی توپیری ضرورتونو لپاره صحیح دی‌او هغه انبساط چې ډیرورو صورت نیسی ، شمیرل ئی جایز ګڼي . کله چې د ایدیال ګاز رجعي انبساط واقع کیږي او هغه د Isothermal سره مطابق وي. چې دا پورته اظهارات Joule په تجربو سره خلاصه کړي دي. پس:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0, dE = 0 \text{ یا } \Delta E = 0$$

که دغه قیمت د ترمودینامیك په لومړي قانون کی $(dE = \partial q - \partial w)$ وضع شي مونږ لرو:

$$0 = \partial q - \partial w$$
$$\partial q = \partial w$$

که کار یواځي انبساطي وي $\partial w = pdv$ دی او:

$$\partial q = pdv ....28$$

که د (28) معادلې معین انتیګرال چې د v_1 او v_2 ترمنځ ونیسو لرو:

$$q = \int_{v_1}^{v_2} pdv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{v} dv \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{v}$$

$$q = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = nRT\left[L_n(v_2) - L_n v_1\right]$$

$$q = nRt \quad L_n \frac{v_2}{v_1} = 2,303 \quad nRT \quad \log_{10} \frac{v_2}{v_1}$$

$$q = 2,303 \quad nRT \log_{10} \frac{v_2}{v_1} = 2,303 \ nRT \log \frac{p_1}{p_2} ....29$$

3- دکامل ګاز رجعي ادیاباتیك انبساط: کله چې دایدیال ګاز رجعي ادیاباتیك انبساط واقع شي $q = 0$ دی پس له لومړي قانون څخه لرو.

$$dE = \partial q - \partial w$$
$$= 0 - \partial w = -pdv$$

د رجعي پیښو له پاره دګاز فشار له خارجي فشار یعني چاپیریال فشار سره مساوي دی یعني

$$p_{surr} = p$$

www.ketabton.com

$$dE = -pdv = \frac{-RT}{v}dv$$

$$c_v dT = -\frac{RT}{v}dv$$ یا $$\left[c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v\right]$$ له 24 سره معادل دی

څرنګه چی c_v ثابت ده انتیګرال ئي عبارت دی له:

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{c_v dT}{T} = -\int_{v_1}^{v_2} \frac{Rdv}{v}$$

$$c_v \ L_n \frac{T_2}{T_1} = -R \ L_n \frac{v_1}{v_2}$$

$$= R \ L_n \frac{v_1}{v_2}$$

$$c_v \log \frac{T_2}{T_1} = R \ \log \frac{v_1}{v_2} ....30$$

خلاصه دایدیال ګاز کړنه د نورو معادلو په واسطه هم تشریح کیږی چی رجعی ادیاباتیک انبساط هم ممکنه ده یعنی.

$$c_v \log \frac{T_2}{T_1} = R \ \log \frac{p_2}{p_1} ....31$$

له (30) او (31) معادله څخه یی لرو:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma}$$ کله چی $$\frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

پس

$$pv\gamma = cons \tan t$$

یا په مختصر ډول د (30) او (31) معادلو د انکشاف څخه حاصلیږی.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{r-1}{r}}$$

4- د ایدیال ګاز له پاره د c_p او c_v ترمنځ رابطه : د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس.

$$dE = \delta q - \delta q$$

$$= \delta q - pdv$$

که سیستم ته د ثابت حجم لاندی حرارت ورکړ شوی وی پس $dv = 0$ دی او

$$dE = \delta qv$$

د تعریف په اساس $$\frac{dE}{dT} = \frac{\delta dv}{\delta T} = c_v$$

په ثابت حجم کی که بی نهایته کم حرارت ورکړ شی وی

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = c_v ....32$$

www.ketabton.com

که سیستم ته د ثابت فشار لاندې حرارت ورکړ شوی وی. له لومړی قانون څخه لرو:

$$dE = \partial q - pdv$$
$$\partial q_p = dE + pdv$$
$$\frac{\partial q_p}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$
$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{............}33$$

مګر:

$$E = f\left(v.T\right)$$

نو

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T . \frac{dv}{T} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT$$
$$\frac{dE}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \text{...........}34$$

د (33) او (34) معادلو له یوځای کیدو څخه مونږ لرو:

$$c_p = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right]_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

یا

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) \text{........}34a$$

د ایدیال ګاز لپاره $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T = 0$ ده. او

$$c_p = c_v + \left[p + 0\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = c_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$(pv = RT)$ دیو مول لپاره

له بلې خوا

$$p\left[\frac{\partial v}{\partial T}\right] = R$$

پس:

$$= c_v + R$$
$$c_p - c_v = R \text{.............}35$$

5- ښودلی شو چې:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$$

www.ketabton.com

دتعریف په اساس : $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ ده همدارنګه:

$$\frac{\partial}{\partial v}(c_v)_T = \frac{\partial}{\partial v}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v\right]_T \text{..............}36$$

دحالت تابع ده $= \frac{\partial 2E}{\partial v \partial T}$

$$\frac{\partial 2E}{\partial T.\partial v} = \frac{\partial 2E}{\partial v.\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right]_v \text{.................}37$$

د (36) او (37) معادلو له یوځای کیدو څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right]_v$$

د ایدیال ګاز له پاره : $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0$ ده.

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v_v}\right)_T = 0$$

6- ښودلای شو چې: $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_p + p = c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$ له تعریف څخه لرو.

په ثابت فشار کې د (V) په رعایت سره توپیر ، مونږ ته لاسته راځي.

:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_p - p$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - p$$

$$= c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - p, \left(c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)\right)$$

پس:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_p + p = c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

7- ښودلای شو چې: $c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

د تعریف په اساس

$$H = E + pv$$
$$E = H - pv$$

په ثابت فشار کې . T په ملاحظې سره توپیر ، مونږ ته حاصلیږي

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = c_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p , c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

8. حلقوی قاعده: د داخلی انرژی قیمت له مسیر څخه مستقل دی . مګر (V،T) معین وی لکه چی په سیستم کی V,P او T ورکول کیږی او دوی له یوبل سره ارتباط لری چی په $PV = RT$ رابطه کی ښول کیږی. بناپردی که دوه متحول معلوم وی د دریم متحول قیمت محاسبه کیدای شی د تفاضلی معادله هم د دوه متحولو له تغیر سره اړه لری که دریم متحول ثابت وساتل شی. له حلقوی قاعده څخه لاندی نتیجه اخستل کیږی.

فرضاً $p = f(v,T)$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \text{...........} 38$$

همدارنګه: $v = f(p.T)$:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \text{.........} 39$$

که فشار ثابت وی پس $dp = 0$ ده . بناءً (38) معادله لاندی حالت لری.

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (\partial v)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v (\partial T)_p$$

که دواړه خواپه $(\partial v)_p$ باندی وویشل شی مونږ لرو:

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p .$$

دمساوات دواړه خوا په $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ ضرب کوو!

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$0 = 1 + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$-1 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \text{............} 40$$

که $v = cons\tan t$ وی پس $dv = 0$ نو (39) معادله لاندی شکل لری.

www.ketabton.com

$$0=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .dp$$

$$=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p (\partial T)_v+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T (\partial p)_v$$

که دواړه خوا په $(\partial p)_v$ باندې و ویشل شي مونږ لرو.

$$0=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_v \qquad \Rightarrow\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_v=1$$

که دمساوات دواړه خوا په $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ باندې ضرب کړو لرو:

$$0=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

$$0=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T+1$$

$$-1=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \text{ ....41}$$

(40) او (41) معادلې حلقوي قاعده دي.

ستاسو دعلمیت آزمویل

1. وښيي چې .

i. $dE=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT+\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv$

ii. $c_v \log\frac{T_2}{T_1}=R\log\frac{v_1}{v_2}$

iii. $dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

iv. $cp\log\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=R\log\frac{p_2}{p_1}$

www.ketabton.com

2. دکار W جذب شوی حرارت q او د ΔE (د انرژی تغیرات) اصطلاحات دیو گاز Isothermal رجعی انبساط کی توضیح کړی کوم چی د Vander Wall's د حالت معادلې څخه پیروی وکړی.

$$\left(p+\frac{a}{v_2}\right)(v-b)=RT$$

3. د ایدیال گاز له پاره وښایاست چی:

$$i.\quad \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T=0,\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T=0,\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T=0,\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T=0,\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T=0$$

$$ii.\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{a v}\right)_p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T+1=0$$

4. دایدیال گاز ادیاباتیک رجعی انبساط لپاره د c_p او T ترمنځ رابطی ته انکشاف ورکړی چی پیل ئی د $dH=dE+d(pv)$ معادلی سره وی

5.ترمودینامیکی ښودنه وکړی دایدیال گازله پاره چی $c_p-c_v=R$ دی.

6. فرض کړی چی $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p$ ده

کله چی E داخلی انرژی وی دگاز c_p-c_v قیمت پیداکړی، چې د $p(v-b)=nRT$ معادلې څخه پیروي وکړی.

7- کله چی یوایدیال گاز Isothermal انبساط کړی وی. د دې داخلی انرژی تغیر ئی څه ډول دی.

8- وښایاست چی د ایدیال گاز په Isothermal انبساط کی اجرا شوی کار (W) مساوی دی له:

$$W=RTLn\frac{V_2}{V_1}$$

9- (a) لاندی رابطی ته انکشاف ورکړی.

$$c_p-c_v=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T+p\right]$$

www.ketabton.com

b- ثابت کړی چی دایدیال ګاز رجعی انبساط له پاره pvr ثابت دی کله چی $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ وی

2-14 د ترمودینامیك د لومړی قانون سره په رابطه عددی مسایل.

لومړی پوښتنه : 1000 mgr یو وزن له 50 متری لوړوالی څخه یوصحن ته آزاد سقوط کوی، څه مقدار حرارت په تری حاصل شی کله چی دا وزن په صحن باندی ولړیږی.؟ څومره کار حاصلیږی؟

حل

$$w = F.d = Force \ \ x \ \ distance$$
$$= mgxh = m.g.h$$
$$= 1000mgr \ x \ 50m \ x \ 981$$
$$= 4,9x10^9 ergs$$
$$w = 490 \ \ joules \ \ = \frac{490}{4,184} \ \ = 115 \ \ cal$$

که د حرارت درجه ثابته پاتی شی او په مکمل ډول حرارت په کار تبدیل شی نو $w = q$

دوهمه پوښتنه : یوګاز دثابت 2 اتموسفیر فشار لاندی د 150 کالوری حرارت په جذبیدوسره له 5 لیتره څخه 8 لیتره ته انبساط کړی دی. د نوموړی ګاز د داخلی انرژی تغیر په څومره وی؟

حل: اجرا شوی کار عبارت دی له :

$$w = P\Delta v = p\left(v_2 - v_1\right)$$
$$= 2atm\left(8L_1t - 5Lit\right) = 2\left(3\right)atm.Liter$$
$$w = 6atm.Liter \qquad \Rightarrow 1.atm.Liter = 24,21cal$$
$$w = 6x24,21cals$$
$$w = 145,26cals.$$
$$w = 145,26x4,184x10^7 ergs$$
$$w = 607.76 \ \ joule$$

او:

$$\Delta E = q - w = \left(150 - 145,26\right)cals.$$
$$\Delta E = 4.74 \ \ cals$$

دریمه پوښتنه: یوګازدانبساط په مختلفو مرحلو کی فشار سره مقابله کوی چی په اندازه $p = \frac{5}{v}atm$ دی چی v د هری مرحلی انبساط دی که دغه انبساط له 5 څخه 50 لیترونه صورت ونیسی. په دغه پیښه کی څومره حرارت جذبیږی په داسی حال کی چی د داخلی انرژی تغیرات $\Delta E = 50cals$ دی.؟

حل: مونږ پوهیږو چی:

$$q = \Delta E = w$$
$$q = \Delta E + pdv$$ (کار د ګاز دانبساط پواسطه اجرا شوی)

www.ketabton.com

$$W = \int_1^2 pdv = \int_1^2 \frac{5}{v} dv = 5L_n \left(v_2 - v_1\right)$$

$$W = 5L_n \frac{v_2}{v_1} = 5x2,303\log_{10} \frac{v_2}{v_1}$$

$$W = 5x2,303.\log_{10} \frac{50}{5} = 5x2,303x1 \quad (\text{atm.Lite})$$

$$W = 5x2,303x24,21cals$$

$$W = 278,78\ cals \quad = 278.78x4,184.10^7 erg$$

$$W = 1166,4\ joule \ = 1,167\ kj$$

$$q = \Delta E + w \ = 278,9 + 50 = 328,9cals$$

$$q = 1,377kj$$

ځلورمه پوښتنه: که یو مول مایع او په ثابت فشار لاندي په $100°c$ کي په بخار تبدیلي شي . w,q او ΔE محاسبه کړی که د بخار حرارت $536\ ^{cals}/_{gr}$ وی.؟

حل: د لومړی قانون په مطابق:

$$\Delta E = q - w$$

ځرنګه چی $q = 536x18 = 9648 \quad ^{cal}/_{mol}$

په ثابت فشار کی :

$$W = p\Delta v = p\left(v_{\underset{vap}{2}} - v_{\underset{liq}{1}}\right)$$

د مایع مولار حجم نظر د بخار حجم ته ډیر کم دی نو $v_1 = 0$ قبول شوی دی.

پس

$$w = PV_2 = RT = 2\cdot 373 = 746cal/mole$$

$$R = 2\frac{cal}{mol.\deg}, \left(T = 100 + 273 = 373k\right)$$

پس

$$\Delta E = 8902\ ^{cal}/_{mol} - 746\ ^{cal}/_{mol}$$

$$\Delta E = 8902\ ^{cal}/_{mol}$$

پنځمه پوښتنه: د میتان ګاز (32) ګرامه یو سمپل یو (1) اتموسفیر فشار او $27°c$ حرارت لری کله چی حرارت ورکړ شی دتودوخی درجه ئی $227°c$ ته لوړیږی. د تجربوی معادلی لپاره په ثابت فشار کی دمیتان مولار حرارتی ظرفیت $c_p = 3\left(2x10^{-2}\right)T\ cal\ dey^{-1}.mole^{-1}$ دی.

فرضاً قبول کړو چی دمیتان کړنه د غوښتنی په مطابق ده نو $\Delta E, q, W$ او ΔH د ایزوباریك رجعی پروسی په نظر کی نیولو سره ئي حساب کړی.

www.ketabton.com

حل: څرنگه چې پيښه رجعي ايزوباريك ده نو $dp = 0$ دی. پس

$$q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n\Delta c_p dT = 2\int_{300}^{550}(3+0,02T)\,dT \ .$$

$$= 2\left[\int_{300}^{550}3dT + \int_{300}^{550}0,02TdT\right] = 2\left[3(550-300)+002\left\{(550)^2-(300)^2\right\}\right]$$

$$=2(750+2125)=2(2875)=5750 \quad \text{cals}$$

$$q_p = 5,75\ k\ cal$$

$$W = -p\Delta v = -nR\Delta T = -2x2(550-300)$$

$$W = -4(250) = -1000cal = -1k\ \ cal$$

$$\Delta E = \Delta H - p\Delta v = 5,75 - 1 = 4,75 \text{ k } cal$$

شپږمه پوښتنه: د ايديال يو مول گاز په $27°c$ حرارت كې له 2 ليتره څخه 4 ليترو ته Isothermal رجعي انبساط کړی دی. پدې حالت کې $\Delta E, w, q$ او ΔH محاسبه کړی.

حل: څرنگه چې $\Delta E = E_2 - E_1 = 0$ د Isothermal $E_2 = E_1$ دترموديناميك د لومړی قانون پربناءً

$$\Delta E = q - w$$

$$0 = q - w$$

$$q = w$$

$$W = \int_{v_1}^{v_2} pdv = \int_{v_1}^{v_2}\frac{nRT}{v}dv = nRT\ L_n v\int_{v_1}^{v_2}$$

$$W = 2,303, nRT\ \log\ \frac{v_2}{v_1}$$

$$W = 2,303.1\times 8,314\times 300\times \log_{10} 4/2$$

$$W = 1729\ joule$$

$$q = w = 1729\ joule$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pv) \quad = \Delta E + \Delta(nRT)$$

$$\Delta H = 0 + (n_2R_2T_2 - n_1R_1T_1) \qquad n_2R_2T_2 = n_1R_1T_1 = Const$$

$$\Delta H = 0 + 0 = 0$$

اومه پوښتنه: د نايتروجن يومقدار حجم ديو اتمسفير فشار او $100°c$ حرارت لرونكې دی كه دا گاز په اديا باتيك ډول فشار وركړ شي تودوخه ئې $400°c$ ته لوړيږي. لومړی فشار په څومره وی.؟

حل: مونږ پوهيږو چې:

(څرنگه چې نايتروجن دوه انومه دی) $\gamma = 1,4$

$$p_1 = 1atm \quad , \quad p_2 = ?$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

www.ketabton.com

$$T_1 = 273 + 100 = 373k$$

$$T_2 = 273 + 400 = 673k$$

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = \frac{673}{373} = 1.80429$$

$$\left(\frac{p_2}{1}\right)^{\frac{0,4}{1,4}} = 1.80429$$

$$p_2 = \sqrt{(1.80429)^7} = \sqrt{1,80429}\,(1,80429)^3$$

$$\boxed{p_2 = 7,89\ atm}$$

اتمه پوښتنه: یو دوه اتومه ایدیال گاز چې حجم ئې $1,43\ lit$ ، $3atm$ فشار او $25°c$ حرارت لري که دغه گاز ته ادیاباتیك رجعي انبساط ترهغه ورکړشي چې‌حجم ئې $2,86\ lite$ته زیات شي نو محاسبه کړی. i. د حرارت د وروستنی درجه او وروستنی فشار. ii. $\Delta E, w, q$ او ΔH .

حل: پوهیږو چې د دوه اتومه گاز $\frac{c_p}{c_v} = \gamma = 1,4$ ده.

او ادیاباتیك رجعي انبساط لپاره:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad , \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma}$$

ورکړ شوی ارقام.

$v_1 = 1.43\ liters$ $\qquad v_2 = 2,86\ liters$

$p_2 = 3\ atm.$ $\qquad p_2 = ?$

$T_1 = 273 + 25 = 298k$ $\qquad T_2 = ?$

که دغه قیمتونه په پورته معادلو کی وضع شي $p_2 = 1,37atm$ او $T_2 = 226k$ لاسته راځي c_v او c_p اکثراً مربوط دی له:

$$c_v \frac{T_2}{T_1} = R\ \log\frac{v_1}{v_2}$$

$$c_p \log\frac{T_2}{T_1} = R\ \log\frac{p_2}{p_1}$$

دپورتنیو قیمتونو په وضع کولو سره:

$$c_v = 20,486\ J.mol^{-1}k^{-1}$$

$$c_p = 28.8 J.mol^{-1}.k^{-1}$$

دلته $q = 0$ ځکه

www.ketabton.com

$$\Delta E = -w = nc_v(T_2 - T_1) = -2,58J$$
$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = 363J$$

همدارنګه :

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{3 \times 1.43}{0,082 \times 298} = 0,175\ mole$$

نهمه پوښتنه: د تودوخې هغه درجه پیدا کړی کوم چی د ایدیال ګاز ادیاباتیك رجعی انبساط کی له $10\ atm$ څخه چی د تودوخی درجه $0^{\circ}c$ ده یو $1atm$ ته را کم شی که د لومړی ګاز $c_v = 8\ cal.mol^{-1}$ دی .

حل: ورکړ شوی ارقام:

$$T_1 = 0 + 273 = 273 = k \qquad p_2 1atm$$
$$p_1 = 10atm \qquad T_2 = ?$$

پوهیږو چی:

$$c_p L_n \frac{T_2}{T_1} = R\ L_n \frac{p_2}{p_1}$$
$$c_p L_n \frac{T_2}{273} = 2L_n \frac{1}{10} .....1$$

او

$$c_p - c_v = R$$
$$c_p = R + c_v = 2 + 8 = 10cal\ mol^{-1}$$

که د c_p قیمت په پورته معادله کی وضع کړو لرو:

$$10L_n \frac{T_2}{273} = 2L_n \frac{1}{10}$$
$$10 \times 2,303 \log \frac{T_2}{273} = 2 \times 2,303 \log \frac{1}{10}$$
$$\boxed{T_2 = 173k}$$

لسمه پوښتنه: هغه کار محاسبه کړی چی په $300k$ حرارت کی دایدیال ګاز یو مول د Isothermal انبساط په جریان کی چی له $10atm$ څخه $1atm$ را کمیدو په نتیجه کی سرته رسیږی .

یوولسمه پوښتنه: د هغه کار مقدار معلوم کړی چی د $273k$ د حرارت په موجودیت کی دوه موله یوایدیال ګاز د رجعی متراکم کیدو په نتیجه کې چی له 50 liter څخه 10 liter ته ئی حجم را کم شی.

دولسمه پوښتنه: دکامل ګاز یومول ادیاباتیکی انبساط په $323k$ چی فشار 3 bar څخه $290\ Nm^{-1}$ ته صورت ونیسی د حرارت کومی درجه ته ضرورت دی.؟

دیارلسمه پوښتنه: هغه اجرا شوی کار محاسبه کړی کوم چی یو ګرام مول $CaCO_3$ په یو اتمسفیری فشار کی تجزیه ئی تکمیل شوی فرض شی.

څوارلسمه پوښتنه: دوه موله ایدیال ګاز Isothermal رجعی انبساط کړی حجم ئی له 15 لیترو

www.ketabton.com

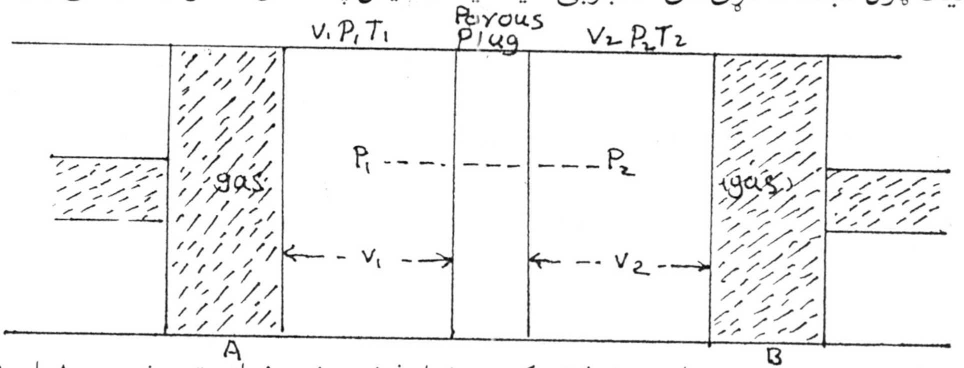
څخه 50 لیتروته زیات شوی که دغه عمل په $25^{\circ}c$ کې اجرا شوی وی، سرته رسیدلی کار (w) حرارت (q) د انرژی تغیرات (ΔH) محاسبه کړی .؟

2-15 د آزاد انبساط حرارت:

کله چې یو جسم لوړ فشار لاندی وی او دخارجی کم فشار په مقابل کی انبساط وکړی دی ته آزاد انبساط وائی دمثال په ډول که یوه استوانه کی دزیات فشار په لرلو سره موجود وی د سرپوښ په خلاصیدو داګاز انبساط کوی. که د دغی پېښتی چی ګاز انبساط ونکری نو داعمل دحرارت د تغیر سره ممکن دی. یعنی حرارت ئی باید چی کم شی. کله چی دیو کامل ګاز په ثابت حرارت کی حجم ئی تغیر وکړی، انرژی ئی تغیر نه کوی یا حرارت ئی ثابت وی یعنی $(\Delta H - 0)$ ده. چی په عمل کی ګاز ئي سرته رسوی په دغه رابطه دلومړی ځل له پاره Joule او Thomson تجربه سرته رسولی ده.

2-16 د ادیاباتیک انبساط تجربوی ښودنه:

Joule – Thomson تجربه د porous plug له منځ څخه دګاز دفرار په منولو سره استواره ده کوم چی له لوړ فشار څخه چی ښئ خواته دیٔ ټیټ فشارته چی کین خواته دی صورت نیسئی د plug د مقاومت موجودیت دثابت فشار په واردلو سره په کافی اندازه زیات تامین کیږی چی اکثراً دګاز په وتلو سره اجرا کیږی د ترمامتر ځای د plug هغه بل خواته دی چی د تودوخی د درجی توپیر $(T_2 - T_1)$ ښئی چی دفشار د توپیر $(p_2 - p_1)$ سره تعین کیږی. دغه دستګاه داسی جوړه شوی چی ګاز په ادیاباتیک ډول انبساط کړی دی. دتجربی سیماتیک نمایش په لاندی شکل (2-2) کی ښودل شوی دی.



(۲-۲ شکل)

فرضاً ګاز د c له (porous plugs) له منځ څخه کینی خوا څخه ښئی خواته تیر شی د A او B پستونونه په یو نسبت حرکت کوی او د p_1 او p_2 فشار ثابت وساتل شی پس لیکلای شو:

$$\text{هغه کار چی په سیستم اجرا شوی} = p_1v_1$$

$$\text{هغه کار چی د سیستم په واسطه اجرا شوی} = p_2v_2$$

$$\text{خالص کار چی د سیستم په واسطه اجرا شوی} = p_2v_2 - p_1v_1$$

څرنګه چی پېښه ادیاباتیک ده پس $q = 0$ ده نو دترمودینامیک دلومړی قانون په مطابق:

$$\Delta E = q - w$$

$$= q - (p_2v_2 - p_1v_1)$$

$$E_2 - E_1 = 0 - (p_2v_2 - p_1v_1)$$

www.ketabton.com

$$E_2 - E_1 = p_1v_1 - p_2v_2$$
$$E_2 + p_2v_2 = E_1 + p_1v_1$$
$$H_2 = H_1$$
$$H_2 - H_1 = 0$$
$$\Delta H = 0$$

پس دکامل ګاز اديباتيك انبساط لپاره کله چی د porous plug له منځه وی $\Delta H = 0$ ده يا په بل عبارت دکامل ګاز انتلپی د اديباتيك انبساط په جريان کی ثابت پاتی کيږی .

د Joule - Thomson د تجربی نتيجه :

Joule Kelvin او Thomson د (2-2 شکل) په مطابق تجربه اجرا کړه کوم چی هغه د porous plug له منځ څه په لوړ فشار يو ګاز اجباراً اديباتيك ډول تيرکړ هغوی مشاهده وکړه چی په خلايا د بی نهايت ټيټ فشار په حدود کی د ګاز د حرارت درجه تنزل کوی دغه پيښه د (Thomson–Joule) اثر يا نتيجه بلل کيږی . هغه په زيات شمير ګازاتو باندی تحقيق وکړ. دحرارت په مختلفو درجو کی نتايج محاسبه کړی دی چی په لاندی ډول دی.

i. دحرارت په کافی اندازه ټيټه درجه کی ټول ګازات سړيدونکی اثر لرل ښئی.

ii.دحرارت په عادی درجه کی له ټولو ګازاتو د هايدروجن او هليم په شمول توقع کيږی چی سړيدونکی اثر وښئی. هايدروجن دکوټی په تودوخه کی د سړيدونکی په عوض توديدونکی اثر ښئی.

iii. دحرارت ددرچی تنزل مستقماً متناسب ده له هغو مختلفو فشارو نوسره کوم چی د porous plug دواړه خواته موجود دی.

iv. د تودوخی د درجی تنزل ، چی د اتموسفير مختلفو فشارونو کی کميږی، صورت نيسی حال دا چی د ګاز دحرارت ابتدائی درجه تری لوړه ده او د تودوخی په خاصه درجه کی صفر کيږی د تودوخی دغه خاصه درجه په کوم کی چی (Joule - Thomson) داثر تغيرات په نښه شوی د تودوخی د درجی زړه يادبرګشت درجی باندی مسمی شوی، په دغه درجه کی د دی په عوض چی سوړوالی وښيی ګرميدل ئی مشاهده کيږی او د تودوخی دا درجه نسبت مخکينی درجی ته لوړه ده.

د:کوټی د تودوخی درجی کی چی دهايدروجن د توديدو حالت مشاهده شوی $-80°c$ دی چی د برګشت. د درجی څخه لوړه ده. د هيليم لپاره $-258°c$ دی چی دا درجه اکثراً دسړيدلو اثر ښودل شوی دی. ددې معنی داده چی ځينی ګازوته د برګشت د تودوخی درجی څخه پورته ښودل کيږی کله چی د porous plug له منځ يادکنترول سرپوښ (value) څخه تيرشی. دسړيدو اثر ښودل کيږی.

د Joule - Thomson د تيوری نتيجه:

د سړيدلو اثر يو حقيقت دی چی د ګازی ماليکولونو په حرکی انرژی کی کموالی راځی دګازاتو په انبساط کی ماليکولونه له يوبل څخه جداکيږی. او کار سرته رسيږی.

دګازی ماليکولونو په منځ کی داخلی ماليکولی کشش له منځه وړی. د سيستم په واسطه دغه اجرا

www.ketabton.com

شوی کار د گازی مالیکولونو حرکی انرژی مصرف کیږی او په نتیجه کی حرکی انرژی ئي کمیږی. خرنگه چی حرکی انرژی دحرارت درجی سره مستقیمه اړیکه لری. دحرکی انرژی په کمیدو سره د سوړوالی سبب کیږی.

د Thomson–Joule ضریب μ.

د ژول-تامسون اثر چی اندازه شوی هغه په اصطلاح کی د ژول – تامسون ضریب بلل شوی دی چی د تودوخی د درجی تغیر په نتیجه کی فشار تغیر کوی او انتلپی ثابته وی دا ضریب د (μ) په توری ښودل شوی او د لاندی معادلی په واسطه تعینیږی.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \text{.............}42$$

$$= -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \text{.........}43$$

$$= -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / cp\text{.........}44 \quad \left[c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right]$$

د Joule- Thomson د ضریب ریشه:

کولای شو چی د مشتق نیولو په واسطه رابطه لاسته راوړو یعنی:

H او E دواړه دحالت تابع دی که داوی نو v,p او T متحولونه دی که p او T مستقل متحول قبول کړ شی پس لرو:

$$H = f(p.T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T .dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P pT$$

د ژول – تاسون د اثر په مطابق $dH = 0$ ده پس

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T .dp = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dp}$$

$$= -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

پس لیکلای شو. $\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_p \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu \end{cases}$

www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p.\mu \text{.............45}$$

2-17 د Inversion د تودوخی درجه:

هرګاز د Inversion د تودوخی درجه لومړنۍ فشار لری کله چی د ژول-تامسون ضریب $\mu = 0$ شی له دی درجی څخه پورته تودیدونکی اثر او له دی درجی څخه ښکته سړیدونکی اثر لری.

د Inversion د تودوخی درجه کولای شو تعین کړو لکه د هغه ګاز د تودوخی درجه چی نه حرارت ورکړشوی او نه سوړ کړشوی وی بلکه د آزاد انبساط په واسطه تعین کیږی لزوماً د حرارت په لوړه درجه کی دا ډول Inversion ښودل کیږی.

وروسته به دکامل ګاز د Inversion د تودوخی درجه توضیح او ښودل شی لکه $T_c = \frac{2a}{Rb}$ چی a او b دواندر والس ثابت دی.

2-18 په ایدیال او کامل ګازاتو کی د Joule-Thomson د ضریب اهمیت:

له 45 معادلی څخه مونږ حاصلولای شو.

$$\mu = -\frac{1}{Cp}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$\mu = -\frac{1}{Cp}\left(\frac{\partial (E+pv)}{\partial p}\right)_T \qquad H = E + pv$$

$$\mu = -\frac{1}{Cp}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T\right]$$

څرنګه چی E تابع ده او p ، v او T مستقل نه دی پس:

$$\mu = \frac{1}{Cp}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T\right] \text{............46}$$

دایدیال ګاز له پاره پوهیږو چی:

$$i. \quad \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0 \,, \qquad\qquad ii. \quad pv = RT$$

پس $\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T = 0$ ده. بناءً 46 معادله صحیح ده چی $\mu = 0$

یعنی د ایدیال ګاز له پاره کله چی د بخار د کنترول د سوری په منځ کی انبساط وکړی لزوماً د تودوخی د درجی تغیر منځ ته نه راځی.

دکامل ګاز له پاره $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ اکثراً مثبت ده او د فشار د زیاتوالی سره داهم زیاتیږی د $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ فکتور 46 معادله کی تل منفی ده (ځکه د تودوخی درجه ثابته ده دفشار په زیاتیدو سره حجم

www.ketabton.com

کمیږی چی محاسبه ئي د $PV = RT$ معادلی په اساس ده). بناپردی د $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T$ محصول په پورته معادله کی تل منفی ده. د $\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T$ افاده په تجربوی لحاظ محاسبه کیدای شی. ځکه $\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T$. افادی د pv برخه د p په مقابل کی یو نشیب ده چی په ټیټ فشار او عادی تودوخی درجه کی په استثناء د هایدروجن او هیلیم نور د ټولو ګازاتو کی قیمت منفی ده مګر په لوړفشار کی دامثبت کیږی . بناپردی په ټیټ او معتدل فشار کی لرو:

منفی مقدار + منفی مقدار

$$\mu = -\frac{1}{Cp}\left[-tive\ quantity\ + -tive\ quantity\right]$$

$$\mu = -\frac{1}{\mathrm{Cp}}\left[-tive\ quantity\right]$$

$$= +\frac{1}{Cp}.........$$

$$= +tive\ quantity$$

(Cp یو مثبت مقدار یا کمیت ده

لاکن د تعریف په اساس $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ ده پس

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = +tive\ quantity$$

مثبت کمیت ده

په لوړ فشار کی، د 46 می معادلی دلومړی برخی عادی قیمت ئی تقریباً ثابت پاتی کیږی لاکن دوهمه برخه ئی تنزل کوی د دی معنی داده چی Joule-Thomson ضریب کمیږی یا دفشار دزیاتیدو سره تنزل کوی. د تیریدلو په ټول مدت کی د وروستنی تغیروالی قیمت صفر بنیي. په کافی اندازه لوړفشار کی د Joule-Thomson اثر بیرته رجعت ئی باید مشاهده شی چی د ژول تامسون μ ضریب دغه حالت لاندی منفی کیږی همدارنګه دګاز انبساط د دریجی په محل کی د تودوخی د درجي زیاتیدو سره توام دی. چی د تعقیب کیدو په صورت کی مشاهده کیږی. په ټیټ فشار کی د Thomson–Joule ضریب مسلماً زیاتیږی همغه ډول (په هغه اندازه) د تودوخی درجه کمه شوی او له رجعت څخه ړومبی لوړ فشار ته ضرورت دی. د تودوخی په هغه درجه کي چې دې Joule-Thomson ضریب $\mu = 0$ صفر کیږي ، چې ورکوونکی فشار یې معلومیږی، د Inversion څخه عبارت ده یا joule-Thomson د اثر د تغیر علامه ده.

دهایدروجن او هیلیم په مورد کی $\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T$ د تودوخی په معمولی درجو کی په ټولو فشارونو کی مثبت دی. بناءً دغه حالت لاندی د Joule - Thomson ضریب منفی دی. چی دهایدروجن او هیلیم

www.ketabton.com

د Inversion د تودوخی درجې له پاره،په معمولی اتموسفیری تودوخی درجې پہ ټولو فشاروکی ئی ښئی. په دغه طریقه هایدروجن او هیلیم له نورو ګازونو څخه توپیریږی. په کافی اندازه د تودوخی په ټیټو درجو کی هایدروجن او هیلیم د نورو ګازاتو په شان کړنه او مثبت قیمت لری په منځنی او ټیټ فشارنو کې د Joule - Thomson ضریب تنزل کوی او سر انجام منفی کیږی.

2-19 د Joule - Thomson د اثر استعمال.

i. د ژول تامسون داثر ریاضیوی بیان عبارت دی له:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

په دی رابطه کی μ = د ژول تامسون ضریب دی.

دګازاتو دمایع کولو په صنعت کی د استفادی وړ ګرځیدلی دی.

د تودوخی په ټیټو درجو کی او ترجیحاً په ټیټو فشارونو کی د ژول تامسون ضریب (μ) ډیر زیات لوړ قیمت لری چی د 46 معادلی له انکشاف ورکولو څخه حاصلیږی.

$$\mu = \frac{1}{Cp}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T + \left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T\right]$$

دا معنی لری چی دتودوخی په ټیټو درجواو ټیټ فشار کی سړیدل اعظمی کیږی. ځکه ګازات چی مایع کیږی لومړی ئی د تودوخی درجه تنزل کوی چی دغه عمل دګاز د انجن دکار کولو په واسطه سرته رسیږی یا له هغه دریجیي سوری څخه چی ګاز تیریږی په دغه برخه کی ګاز سړیږی.

ii. د ژول تامسون د ضریب او Inversion د تودوخی د درجی د محاسبه کولو لپاره او هم د واندروالس دثابت term د معلومولو لپاره کارول کیږي. پوهیږو چی د واندروالس معادله عبارت دی له:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2} = RT$$

ځرنګه چی a او b کوچنی دی نو $\frac{ab}{v^2}$ برخی څخه په نوموړی معادلی کی صرف نظر کوو او تنظیم کووې.

یعنی

$$pv = RT - \frac{a}{v} + bp \qquad 47$$

دګازاتو معادلی څخه $\left(v = \frac{RT}{p}\right)$

www.ketabton.com

$$pv = RT = \frac{a}{RT} + bp$$

$$pv = RT = \frac{ap}{RT} + bp$$

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b$$

که ددې معادلې دواړه څوا تفاضلي د T په رعایت په ثابت فشار کې ونیول شي لرو:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \text{..............48}$$

47 معادله لاندې شکل هم لري.

$$RT = p(v-b) + \frac{ap}{RT} \text{..............49}$$

که دامعادله په PT باندې تقسیم شي لاسته راځي:

$$\frac{R}{p} = \frac{v-b}{T} + \frac{a}{RT^2} \text{..........50}$$

که د 50 معادلې R/p قیمت په 48 معادلې کې وضع کړو لاسته راځي:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T} - \frac{b}{T} + \frac{2a}{RT^2} \qquad /xT$$

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p v = \frac{2a}{RT} - b \text{............51}$$

$$v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{2a}{RT} + b$$

$$v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

او

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Big/ Cp$$

لذا:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left\{\frac{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{Cp}\right\} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - V}{Cp}$$

$$= \frac{1}{Cp}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]$$

له 51 معادلې څخه

www.ketabton.com

$$\mu = \frac{1}{Cp}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu$$

معلومدار چی (μ) مثبت ده که $\frac{2a}{RT} > b$ دی.

$$\mu = 0 \quad if \quad \frac{2a}{RT} = b$$

که $\frac{2a}{RT} < b$ دی μ منفی ده.

ځرنګه چی b,a او R ثابت دی معلومدار چی د μ لوی والی او علامه صرف تودوخی د درجی د زیاتیدو څخه معلومیږی.

د Inversion د تودوخی درجه (T_i) ، μ تغیرات په نښه کوی ځکه $\mu = 0$

$$0 = \frac{1}{Cp}\left[\frac{2a}{RT_i} - b\right]$$

$$\boxed{T_i = \frac{2a}{Rb}} \ldots\ldots\ldots\ldots 52$$

له دی خاطره د Inversion د تودوخی درجه دواندر والس د ثابت په افاده کی b د 52 معادلی پواسطه ورکول کیږی.

iii. د ΔE محاسبه کول. د داخلی فشار په ملاحظه کولو. په سیال جسم کی دفشار اندازه دګاز یا مایع مالیکولونو ترمنځ له جاذبی او دفع کولو څخه نتیجه اخیستل . ترمودینامیکی ډول سره د $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ په شان وانمود شی. په حرکی ډول ، دواندروالس دمعادلی د $a/_{v2}$ برخه تقریباً مشخص شوی ده. دکامل ګازاتو له پاره $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ اکثراً مثبت ښودل شوی ده. د $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ قیمت کولای شو چی د ژول تامسون دضریب د معادلی د استعمالولو په واسطه محاسبه شی.

$$\mu = -\frac{1}{Cp}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)\right]$$

دواندروالس دمعادلی له قراره داخلی فشار ئی ښودل شوی دی د مثال په ډول $a/_{V2}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right) = \frac{a}{v^2}$$

که دواړه خوا انتیګرال ونیول شی په مختلفو انرژی او حجمونو کی:

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = \int_{v_1}^{v_2} \frac{adv}{v_2}$$

$$E_2 - E_1 = \Delta E = a\left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right]$$

www.ketabton.com

$$\Delta E = a\left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right] \quad ....53$$

2-20: (دبایل Inversion او بحرانئ تودوخې درجو ترمنځ رابطه)

مونږ لرو:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad ....54$$ د Inversion د تودوخی درجه

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad ....55$$ د بایل د تودوخي درجه

$$T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad ....56$$ د بحراني د تودوخي درجه

د 54 او 55 مغادلو څخه لرو:

$$T_i = 2\frac{a}{Rb} = 2T_B$$

او که 54 په 56 رابطې طرف به طرف تقسیم شي حاصلیږی

$$\frac{T_i}{T_C} = \frac{2a/Rb}{8a/27Rb} = \frac{2a}{Rb}.\frac{27Rb}{84} = \frac{27}{4} = 6.75$$

د حقیقی ګازاتو د $\frac{T_i}{T_C}$ تجربوی قیمت له 6 څخه لږ کم دی . ښی یی چی Inversion تودوخی درجه نسبت د بحراتی تودوخی درجی ته ډیره زیاته لوړه ده.

ستاسو د علمیت آزموینت

a- د ژول- تامسون اثر څه دی.؟

b- د ترمودینامیك دحالت معادلی استعمالول وښایاست چی د ژول – تامسون ضریب μ د واندروالس ګاز له پاره لاندی قیمت لري.

$$\mu = \frac{1}{Cp}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]$$

c- د نومړی ګاز د Inversion د تودوخی درجه څه باید وی.؟

2- وښایاست چی:

i.) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu cp$ په هغه صورت کی دی $\Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_P$

.ii) $\Delta E = a\left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right]$

3- وښایاست چی دایدیال ګاز دنری سوری له منځ څخه دایدیاباتیکی انبساط له پاره $\Delta H = 0$ دی

4- i.دهایدروجن د Inversion دتودوخی درجه $(-80°c)$ ده. څرنګه ئي تعینولای شی.؟

ii. دګازاتو په مایع کیدو کی د Inversion او بحرانی تودوخی درجو دحالت اهمیٔت څرنګه وی؟

www.ketabton.com

5- که د ژول تامسون تجربه دیومول گاز سره سرته ورسول شی او د سیستم حالت جداً ادیاباتیک وساتل شی. وښایاست چی:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_E = -\frac{1}{Cv}\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$$

د ژول – تامسون اثر د عددی مسایلو په رابطه:

1- سوال : دسیمابویو کتله 1-atm فشار او $0^\circ c$ تودوخی لاندی ده که حجم ئی ثابت وساتل شی او د تودوخی درجه $10^\circ c$ ته لوړه کړای شی p محاسبه کړی چی $\alpha = 1{,}81.10^{-4}\ \deg^{-1}$ ، $\beta = 3{,}87 \times 10^{-6} atm^{-1}$ ، کله چی α مساوی انبساطی حجم او β ایزوترمال Isothermal تراکموالی وی.

حل: مونږ پوهیږو چی

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT = \frac{\alpha}{\beta} dT$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\alpha}{\beta} dT$$

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\beta}(T_2 - T_1) = \frac{\alpha}{\beta}(10 - 0)$$

$$\Delta p = \frac{1{,}81 \times 10^{-4} \times 10}{3{,}87.10^{-6}} = 467.7 atm$$

$$\Delta p = p_2 - p_1 \qquad p_2 = \Delta p + p_1 = 467{,}7 + 1 = 468{,}7\ atm$$

دموادو انبساطی حجم په لاندی ډول تعین کوو:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

په مختصر ډول Isothermal تراکموالی عبارت دی له: $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 = \alpha^2 v^2$

$$\beta = \frac{-1}{v}\left(\frac{dv}{\partial T}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v.}\right)_T = \frac{1}{v\beta}$$

2 سوال: د واندروالس په معادله کی a او b ثوابت دی چی د هایدروجن له پاره اتموسفیری واحدات ئی په ترتیب 0,246 او $2{,}67.10^{-2}$ دی. دهایدروجن لپاره د Inversion د تودوخی درجه محاسبه کړی.

حل- مونږ پوهیږو چی : $T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{2 \times 0{,}246}{0{,}082 \times 2{,}67 \times 10^{-2}} = 224{,}72k$

او تودوخی درجه Inversion $= 224{,}72k \qquad \Rightarrow T = 273 + T\ c$

www.ketabton.com

$= 224,,72 - 273$ یا

$= -48,28\ c$

دغه قیمت نسبت مشاهده شوی قیمت $(-80^{o}c)$ ته لوړ دی. چی دغه استثناءً د a ثابت ټیټ قیمت دی.

3سوال : ΔE محاسبه کړی که دایدیال ګاز یو مول Isothermal رجعی انبساط کړی وي چی ابتدائی حجم 55lit وی او 1000lit ته زیات شوی وی.؟

$a = 1,36 atm.liter^{2}.mole^{-2}$ دګاز لپاره وی

حل :

$$\Delta E = a\left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right] = 1,36\left(\frac{1}{55} - \frac{1}{1000}\right)$$

$$= 0,0234$$

$$= 2atm.liter.mole^{-2}$$

4- سوال: د ΔH قیمت محاسبه کړی که یومول نایتروجن په $300k$ له یو اتموسفیر څخه تره 50 اتموسفیر پوری Isothermal تراکم وکړی. که

$$a = 0,1353\ Nm^{4}.mol^{-2}, \quad b = 0,039\times10^{-3}\ m^{3}.mol^{-1}$$

او

$$\mu = \frac{1}{Cp}\left[\frac{29}{RT} - b\right] \text{ وی}$$

حل:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{Cp}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$\frac{1}{Cp}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) = -\frac{1}{Cp}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T \Big/ \times Cp$$

$$\frac{2}{RT} - b = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)$$

$$= -\left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right)_T$$

خرنګه چی $\Delta p = 500 - 1 = 499\ atm = 499\times1,01.10^{5}\,Nm^{-2}$

که د R,T,b,a او Δp قیمتونه وضع شی لرو:

$$\Delta H = -\left(\frac{2\times0,1353Nm^{4}.mol^{-2}}{0,082\times300k}39\times10^{-3}m^{3}.mol^{-1}\right)\times499\times1,01.10^{+5}\,Nm^{-2}$$

$$\Delta H = -3497\ j.mol^{-1} = -3,497\ kj.mol^{-1}$$

www.ketabton.com

دريم فصل

حرارتي كيميا

3-1 سريزه

حرارتي كيميا د حرارتي انرژي تغيرات تر بحث لاندي نيسي كوم چي كيمياوي تعاملات د حرارتي انرژي دتغير سره توام وي. دا په دې معنی چي په كيمياوي تعامل كې تودوخه په تدريج زياتيږي يا داجرا له پاره تودوخه جذبوي. دحرارت زياتوالى يا جذبيدل په لاندې مواردو كې معلوميږي .

i. دشامله موادو مقدار ii. دشامله موادو فزيكى حالات. iii. د تودوخى درجه . iv. آيا تعامل د ثابت فشار يا ثابت حجم لاندې اجرا شوى دى.

3-2 Exothermic او Endothermic تعاملات.

يو كيمياوي تعامل چي د حرارت په آزاديدو سره توام وي دا ډول تعامل د Exothermic تعامل باندي مسمى شوى دى. او كه چيرى تعامل له بهر څخه حرارت جذب كړى دغه ډول تعامل ته Endothermic تعامل ويل شوى دى. د يو كيمياوي تغير په جريان كى كه يو مقدار E آزاده يا جذب شوى وى د تعامل كوونكو موادو مقدار سره اړه لري. د انرژي وركړول يا لاسته راتلل دكيمياوي تعامل په جريان كى معمولاً دحرارت په شكل يا برقي انرژي يا فوتو انرژي په قسم وي. چي پورته حالات مشاهده شوى دى.

3-3 حرارتي كيمياوي واحدات:

دحرارتي كيميا داندازه ګيرى له پاره لاندې واحدات قبول شوى دى.

1. په C.G.S كى كالوري Cal يا ګرام كالوري منل شوى ده چي يوه 1cal هغه مقدار حرارت دى چي د 1gr يو ګرام اوبو دحرارت درجه $1^{\circ}c$ لوړه كړى ($15^{\circ}c - 16^{\circ}c$)

ii. په S.L كى دكالوري واحد كيلو كالوري ($k\ cal$) ده. دا په دې معنى ده چي ديو كيلو ګرام اوبو دحرارت درجه $1^{\circ}c$ لوړه وى اكثراً 1000 ګرام كالوري ($k.cal$) باندي ښودل كيږي.

3-4 . د تعامل حرارت او په حرارتي كيميا كى نور استعمال شوى Terms ترمونه:

i. د تعامل حرارت: د تعامل حرارت د حرارتي ظرفيت (انتلپي) څخه عبارت دى كوم چي تعامل كى تغير كوى. لكه چي يو شمير تعامل كوونكى ، ماليكولونه تعامل كوى تكميل ئې د لاندې معادلې په شان ښودل شوى دى.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

محصولات تعامل كوونكى

رياضيوى شكل ئې

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

ابتدائي مواد محصولات

www.ketabton.com

که ΔH مثبت وی (Positive) دغه تعامل Endothermic دی او که ΔH منفی (Negative) وی تعامل Exothermic دی. په Exothermic تعامل کی ، د سیستم په واسطه حرارت چاپیریال ته ورکول کیږی . لکه:

$$S(r\,hombic) + O_2(gas) \longrightarrow SO_2(gas)\Delta H = -70,9 kcals/mol$$

په Endothermic تعامل کی ، د تعامل دستگاه حرارت له چاپیریال څخه اخلی. لکه

$$C_{S.} + 2S_{S.} \longrightarrow CS_{2_L} \qquad \Delta H = 28k\,cal/mol.$$

$$N_{2g.} + O_{2g.} \longrightarrow 2NO_{g.} \qquad \Delta H = 43.2K\,cal/mol.$$

د تعامل حرارت مربوط دی په.

a. د تودوخی درجه

b. دتعامل کوونکو او محصولاتو فزیکی حالت.

c. که تعاملات گاز حالت کی‌وی. د تعامل حرارت هم دثابت فشار او ثابت حجم څخه تعین کیدای شی.

ii. د تشکل حرارت: له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی کوم چی له عناصرو څخه د یو مرکب تشکل په جریان کی آزاد یا جذبیږی. بناپردی د CO_2 د تشکل حرارت له C او O_2 څخه $97\,kcal/mol$ دی. همدارنگه د CS_2 د تشکل حرارت له C او S څخه $-26\,kcal/mol$ دی.

د CO_2 او CS_2 دکیمیاوی حرارتی تشکل معادلات په ترتیب عبارت دی له:

$$C + O_2 = CO_2 + 97kcal \qquad C + O_2 = CO_2\ ,\ \Delta H = -97kcal$$

یا

$$C + 2S = CS_2 - 26kcal \qquad C + 2S = CS_2\ ,\ \Delta H = +26kcal$$

کوم تولیدی مرکب چی له عناصرو څخه جوړ شی او د حرارت په آزادیدو سره توام وی دی ته Exothermic مرکب او همدا ډول کوم تولید شوی مرکب له عناصرو څخه چی دحرارت له جذبیدو سره یو ځای وی دی ته Endothermic مرکب وائي . بناءً CO_2 یو اکزوترمیك او CS_2 یو اندوترمیك مرکب دی.

iii. دسون حرارت: په ساده طریقه معین کیږی، له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی چی دیو جسم دیومول له مکمل سون څخه آزادیږی. د CH_4 د سون حرارت $210,8\,kcal/mol$ او کیمیاوی حرارتی معادله ئي په لاندی ترتیب ده:

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2O + 210,8kcal$$

یا

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2O \quad , \Delta H = -210,8\,kcals/$$

په هغه صورت کی چی عناصر جامد وی (لکه Mg,Al,C) دسون حرارت هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی چی له یو اتوم گرام څخه ئی آزادیږی. بناپردی د Al دسون حرارت $180\,kcal/tom$ فی

www.ketabton.com

اتوم گرام دی.

د موادو دسون حرارت د هغوی د فزیکی حالت څخه تعین کیږی. دمثال په ډول د سلفر د مختلفو شکلونو دسون حرارت او دکاربن دخالص شکلونو کیمیاوی حرارتی معادلې لاندی ورکړ شوی.

$$S(rhombic)_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2g} + 71,kcals$$

$$S(monoclinic)_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_2 + 71,7kcals$$

$$C(diamon)_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_2 + X\ kcals$$

$$C(graphite)_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_2 + Y\ Kcals$$

iv. د خنثی کولو حرارت: له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی کوم چی په رقیق محلول کی یو معادل گرام تیزاب دیو معادل گرام قلوی په واسطه د خنثی کولو په جریان کی آزادیږی دمثال په ډول:

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} = NaCl_{aq} + H_2O\ ,\ \Delta H = -13,7kcals.$$

بناءً د NaOH په واسطه , HCl د خنثی کولو حرارت $13,7kcals$ دی. تیزاب ، قلویات او مالگی په مکمل ډول آیونانیز کیږی بناپردی پورته معادله کولای شو په ترتیب په لاندی ډول ولیکو.

$$H^+ + C\bar{l} + Na^+ + O\bar{H} \longrightarrow Na^+C\bar{l} + H_2O$$

$$H^+ + O\bar{H} \longrightarrow H_2O$$

بناپردی دقوی تیزاب او قوی قلوی دخنثی کولو حرارت د اوبو جوړیدلو له حرارت سره یوشان (مساوی) دی. ځکه خنثی کولو کی چی څومره حرارت آزادیږی او د اوبو په جوړلو کی په کار وړل کیږی په همدغه اندازه حرارت لازم دی چی د اوبو دآیونایز څخه د H^+ او $O\bar{H}$ لاسته راوړلو ته په کار دی.

لاکن د ضعیفو تیزابو او ضعیفو قلویاتو د خنثی کولو حرارت له $13,7kcals-$ څخه لږ دی ځکه دغه تیزابونه یا قلویات په مکمل ډول نه تجزیه کیږی. بناپردی په دغه ډول حالتونو کی دخنثی کولو حرارت دتعامل حرارت پوری اړه لری یعنی:

$$\Delta H = \Delta H\ ionization + \Delta H\ neutralization$$

v. د محلول حرارت: په دی ډول تعریف کیږی چی له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی کوم چی یو مول منحله ماده په یو مقدار حل کوونکی کې حل کېدو حرارت کی تغیر راځی او په محلول کی د محلِل به علاوه کولو سره دوباره دحرارت تغیر واقع نه شی. د KCL پوتاشیم کلوراید د محلول حرارت $4,44kcals$ ده چی په ترتیب دلاندی کیمیاوی حرارتی تعادل په واسطه ارائه شوی ده:

$$KCl_{s} + aq \rightarrow KCl_{aq}\ ,\ \Delta H = 4,44kcals$$

دمخلوط کیدو یا محلول حرارت دموادو مقدار او طبیعت پوری مربوط دی. د محلول په جوړیدو کی د ځینی خالص ترکیب کوونکو اجزاء دخاص غلظت په لرلو سره حرارت آزادیږی چی دا د محلول

www.ketabton.com

مجموعي حرارت دی. د محلول مجموعي حرارت د رقيق کيدو د زياتوالي په واسطه سره زياتيږی د لايتناهي په رقيق کيدو سره قيمت ئې ليمټ شوی دی.

vi. د Hydration حرارت: کله چې يوه انهايدرئس (بی له اوبو) مالګه چې دهايدريت (اوبول) دجوړيدو قابليت ولري، حل کيږی هم ، چی د حرارت دزياتوالي سره توام دی دغه توپير دهايدريت او انهاندرس مالګو په کړنه کی‌دی. دايو حقيقت دی چی دهايدريت په جوړولو کی حرارت آزاديږی چی دغه حرارت دهايدريشن دحرارت په نامه ياد شوی دی دمثال په ډول:

$$CuSO_4 + 5H_2O(4) \rightarrow CuSO_4.5H_2O \quad , \quad \Delta H = -78,2kJ.$$

بناپردی کله چی يومول جامد $CuSO_4$ (انهايدرس کاپر سلفيت)له اوبو سره ترکيب شی ($CuSO_4.5H_2O$) پنتا هايدريت کاپر سلفيت جوړوی او $78,2kJ$ حرارت آزاد وی. نوويلای شو چی، $CuSO_4$ اوړيدل په $CuSO_4.5H_2O$ دهايدريشن حرارت ئی $78,2KJ$ دی.

vii. دمحلول د Dilution رقيق کولو حرارت: دا حرارت د حرارتي ظرفيت (انتلپی) تغير په شان تعريف شوی دی. کله چی يومول منحله ماده په يو محلول کې وي او لرونکی د يو غلظت وي او بيا بل غلظت ته تغير ورکړل شي.

viii. د محلول د Differential حرارت: دا حرارت د انتلپی د تغير په شان تعريف شوی کله چې يو مول منحله ماده په زياد مقدار حجم کې حل شوی وي او غلظت يې معين وي د نورې منحلې مادې په حل کولو سره د محلول د غلظت تغير محسوس نه شي.

ix. د رسوب حرارت: دهغه مقدار حرارت څخه عبارت دی چی دبل رقيق الکترولايت محلول په مخلوط کولو سر ديو مول منحلی مادی د رسوب په جريان کی آزاديږی دمثال په ډول د $BaSO_4$ د رسوب حرارت عبارت دی له:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \Rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl \quad , \quad \Delta H = -19,5\ KJ$$

3-5 (دتعامل حرارت او د تودوخی درجی نوسان)

د Kirchhoffs معادله: دتعامل دحرارت او دتودوخی د درجی نوسان په ثابت فشار کی د Kirchhoffs قانون په واسطه ارائه شوی دی. چی د ترموديناميك د لومړی قانون دکارولو له انکشاف ورکولو څخه په لاندی طريقه په يوه ساده فرضی تعامل کی ملاحظه کيږی:

$$A \longrightarrow B$$

تعامل کوونکی محصولات

$$\Delta H = H_B - H_A ....1$$

لاکن $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P Cp$

دمعادلوله يو ځای کيدو مونږ ليکلای شو.

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \Delta Cp...........2$$

www.ketabton.com

کله چې ΔCp د محصولاتو دحرارتي ظرفیت دجمع حاصل دتعامل کوونکو دجمع حاصل څخه لږ وي یا په بل عبارت دتعامل په نتیجه کیږي، په حرارتي ظرفیت کې مجموعي زیاتوالی وي. 2یمه معادلهKirchhoffs معادله ده که د پورته معادلې انتیګرال له T_1 څخه تر T_2 تودوخې درجو پورې ونیسو لرو:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp dT$$

د تودوخې درجو په کمه محدوده کې ΔCp ثابت وي پس

$$\boxed{\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta Cp(T_2 - T_1)} \quad ....3$$

د تودوخې د درجې په زیات اختلاف کې ΔCp ثابت نه دی. په دې حالت کې Cp د تجربوي الجبري بیان په واسطه ورکول کیږي.

$$Cp = a + bT + cT^{-2} +$$

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} + ...4$$

که دا قیمت د Kirccoffs,2 . معادله کې وضع او انتیګرال ونیول شي لاسته راځي

$$\Delta H = \Delta H \ + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta T^2 - \Delta T^{-1}$$

ΔH د انتیګرال نیولو ثابت دی. که تعامل په ثابت حجم کې صورت ونیسي پس د Kirccoffs معادلې (2) کولای شو چې په لاندې ډول ولیکو:

$$\left(\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right)_v = \Delta Cv$$

د (3) معادلې په شان که انتیګرال ئې ونیول شي مونږ لرو:

$$\boxed{\Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta Cv(T_2 - T_1)} \quad ....5$$

څرنګه چې په ثابت حجم کې د تولیداتو او تعامل کوونکو په حرارتي ظرفیت ΔCp کې توپیر دی. که ΔCp یا $\Delta c_v = 0$ وي، پس ، دتعامل حرارت او دتودوخې درجه تغیر نه کوي. همدارنګه ΔCp ΔC_V هم تغیر نه کوي. دجامداتو دمولار حرارتي ظرفیتونه عموماً له یوبل سره معادل دي. ځکه صرف جامداتو کې دتعاملاتو حرارتونه ظاهریږي او دتودوخې په درجه کې قابل محسوس تغیر نه راځي.

ستاسو دعلمیت آزموینت

1.a لاندې اصطلاحات تعریف او مثالونو ئې ورکړي:

i. دتعامل حرارت. ii. د جوړیدلو (تشکل) حرارت iii. دسون حرارت. iv. دخنثې کولو حرارت.

b. په کوم دلیل دایومسلم حقیقت دی چې د قوي تیزابو او قوي قلویاتو دخنثې کولو حرارت سره تقریباً مساوي دی.؟

2. دتعامل حرارت نوسان د تودوخې درجې سره او Kirccoffs معادلې انکشاف تربحث لاندې ونیسی.

www.ketabton.com

عددي مسایل د تعامل حرارت په ارتباط:

1.سوال: په ثابت فشار کې مولر حرارتي ظرفیتونه له پاره د CO_2, CO او O_2 په ترتیب 6,97 8,97 او 7 دي. ستندرد (معیاري) حرارت له پاره لاندې پروسه.

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2, \Delta H_{298} = -67650\ cal$$

په $100^\circ c$ کې که اجرا شي. ΔH یې محاسبه کړئ.

حل: له (2) معادلې څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right) = \Delta Cp = Cp_{products} - Cp_{Reactants}$$

دلته:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$\Delta Cp = Cp(CO_2) - \left[Cp(CO) + \frac{1}{2}Cp(O_2)\right]$$

$$= 8,97 - (6,97 + \tfrac{7}{2}) = -1,5\ cal$$

له بلې خوا څخه لرو:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta c_P(T_2 - T_1) + \Delta H_1$$

که په دې معادله کې د ΔH_1 ، Δc_P ، T_2 او T_1 قیمتونه وضع شي لرو:

$$\Delta H_2 = -1,5(373 - 298) - 67650$$

$$\Delta H_2 = -67762,5$$

2- سوال: په $-25^\circ c$ تودوخه کې د SO_2 د تبخیر انتلپي محاسبه کړئ. که همدغه کار په $-10^\circ c$ کې چې د جوش ټکی وي، اجراشي د انتلپي تغیرات $5950\,{cal}/{mol}$ وزکړ شوي وي مولر حرارتي ظرفیت ئې.

$C_P(L) = 20,6\,{cal}/{mol}$ او $C_P(g) = 9,3\,{cal}/{mol}$ وي.

$$\Delta H = \Delta c_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta c_P(T_2 - T_1) + \Delta H_1$$

$$\Delta H_2 = (c_P(L) - c_P(g))(T_2 - T_1) + \Delta H_1$$

$$= (20,6 - 9,3)(15) + 5950$$

$$\boxed{\Delta H_2 = 6119,5\ {cal}/{mol}}$$

3- سوال: ΔH_{298} حساب کړئ لپاره د:

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$$

د N_2 حرارتي ظرفیت $= 6,9$ ، $H_2 = 6,9$

www.ketabton.com

$NH_3 = 8.5 \ {cal}/{\deg ree\ mol}$, $\Delta H_{298} = -11,04 \ {cal}/{mol}$

ځواب: 11,57 Kcal

4- سوال: د امونیا د تشکل دتعامل حرارت (ΔH) دلاندی معادلې په اساس:

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ په $27°c$ محاسبه شوی $(21,87\ kcal)$ په $50°c$ حرارت کی دتعامل حرارت (ΔH) په څومره وی که په ثابت فشار او $27°c$ حرارت کې د H_2, N_2 او NH_3 مولر حرارتی ظرفیتونه په ترتیب $6,75$, $6,75$ او $8,95\ cal$ وی.؟

حل: د Kirccoffs دمعادلې په مطابق:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta c_P (T_2 - T_1)$$
$$\Delta H_1 = 21.87 kcal = 21,87.10^{-3} cal$$
$$T_1 = 273 + 27 = 300A$$
$$T_2 = 273 + 50 = 323A$$
$$\Delta c_P = c_P(2NH_3) - c_P(N_2 + 3H_2)$$
$$= 2(8.95) - (6,75 + 3.6.75)$$
$$= 17.9 - 27 = -9,1 cals$$

که د حرارت درجه محدود شي یعنی له $27°c$ تر $50°c$ څخه زیاته نه شی . دتوذوخی په دغه حدود کی Δc_P پورته عدد وی لرو:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_P (T_2 - T_1)$$
$$= 21,87.10^3 + (-9,1)(323 - 300)$$
$$= 21560,7\ cals = 21,5607\ kcals.$$

3-6 دتعامل دحرارت نوسان دفشار په واسطه:

باید پوه شو چی دترمودینامیك دحالت معادلې استعمالول دتعامل دحرارت تغیر دفشار په واسطی هم ښودلی شو یعنی:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \ ....6$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right)_T = \Delta v - T\left(\frac{\partial(\Delta v)}{\partial T}\right)_P \ ....7$$

دغه رابطه کی په p فشار کی Δv دتعامل دحجم تغیر دی.

که تعامل کوونکی او محصولات په کیمیاوی تعامل کی ایدیال ګازات تربحث مورد لاندی وی. نو د تعامل حرارت له فشار څخه جدا یا مستقل دی. ځکه دایدیال ګاز لپاره:

$$\Delta v = v_2 - v_1$$

څرنګه چی

www.ketabton.com

$$p_v = nRT, \qquad v = \frac{nRT}{p}$$

$$\Delta v = \frac{\Delta nR}{p}$$

د 7 او 8 معادلو په اساس لیکلای شو 8 قیمت 7 کی وضع کوو.

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta nRT}{p} - T\frac{\Delta nR}{p} = 0$$

پس

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right)_T = 0............9$$

که تعامل کوونکی او محصولات ایدیال گازات نه وی. پس دتعامل حرارت له فشار څخه مستقل نه دی لهذا Δv تابع دفشار دی نو دموادو دحرارتی انبساط ضریب پیدا کیږی لکه:

$$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P ....10$$

$$\Delta\alpha = \left(\frac{\partial(\Delta v)}{\partial T}\right)_P ....11$$

که دغه قیمت په (7) رابطه کی وضع شی لرو!

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right)_T = \Delta v - T\Delta(\alpha)..........12$$

که د (12) معادلی انتیگرال ونیول شی:

$$\Delta H_p = \Delta H_p + \int_{P_o}^{P_\alpha}\left[\Delta v - T\Delta(\alpha)\right]dp..........13$$

3-7 د تودوخی اعظمی هیجانی درجه:

که تعامل ډیر سریع وی او مجموعی آزاد شوی حرارت د استفادی وړوی. دسیستم د تودوخی درجه لوړه وی. د Kirccoffs دمعادلی استعمالولو په مرسته د آزاد شوی حرارت د تودوخی درجه محاسبه کولای شو:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

دثابت حجم د پیښنو لپاره :

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

که د تودوخی دغه درجه په کافی اندازه لوړه شی او محصول دسون شعلی په نتیجه کی وی دغه د تودوخی اعظمی هیجانی درجی یا (تودیدونکی شدت) په نامه یادیږی . معمولاً دتودوخی دغه درجه د ادیاباتیك تودوخی اعظمی درجی په نامه یادیږی. څکه دا په دی پوری تړلی ده چی په پښبه کی دحرارت ضایعات نه واقع کیږی. ساده او مستقیمه طریقه د تودوخی اعظمی درجی اندازه کولو

www.ketabton.com

داده چی په لابراتوار کی دغه تجربه اجرا شی . په دی ترتیب چی د ادیاباتیك تراکم لاندی دتودوخی د درجی اندازه گیری په ستندرد اسلوب د مربوطه آلاتو په واسطه وشی.

3-8 ترمودینامیکی معادلی:

یوه کیمیاوی معادله، دکیمیاوی تعامل او دحرارت تغیرات ښئی. پوهیږو چی دا ترمودینامیکی معادله ده لکه:

$$C + O_2 = CO_2 + 97.kcals$$
$$C + O_2 = CO_2 + 97.kcals$$
$$C + O_2 = CO_2 , \Delta H = -97kcals$$

همغه ډول چی عادي کیمیاوي معادلې وی، ترمودینامیکی معادلې هم کولای شو چی څو ځلې تفریق او تقسیم علاوه کړو. مگر فرق یې له کیمیاوی معادلې څخه داده چی دتعامل کوونکو او محصولاتو فزیکي حالت واضح شوي وي. څکه دتعامل حرارت دتعامل کوونکواو محصولاتو د فزیکي حالت په واسطه معلومیږي د مثال په ډول:

$$S(r\hom bic) + O_2(g) = SO_2(g) + 71,1kcals.$$

یا

$$S(r\hom bic) + O_2(g) = SO_2(g) \quad , \quad \Delta H = -71,1kcals.$$
$$S(monoclinic) + O_2(g) = SO_2(g) \, , \quad \Delta H = -71,7kcals$$
$$C(diamond) + O_2(g) = CO_2 \quad , \quad \Delta H = -94,5kcals$$
$$C(Graphite) + O_2(g) = CO_2 \quad , \quad \Delta H = -94kcal$$

3-9 ذاتی (باطنی) انرژی:

دتعامل دحرارت محاسبه ، پخپل ځان پوری مربوطه باطنی انرژی یا حرارتی ظرفیتونه د ټولو عناصرو لپاره حسب دلخواه صفر قبول شوی دی. دمرکباتو حرارتی ظرفیت دتشکل دحرارت سره معادل حرارت دی؛مثال په ډول:

$$C + O_2 = CO_2 , \Delta H = -97kcals$$

لاکن دتعریف په مطابق

$$\Delta H = H - H$$
$$= H_{CO_2} - H_{(C+O_2)}$$

د قبولولو په مطابق چی د C او O_2 دعناصرو حرارتی ظرفیت صفر دی پس:

$$\Delta H = H_{CO_2} = -97kcals$$

باطنی (ذاتی) انرژی (د CO_2 حرارتی ظرفیت) = د CO_2 د تشکل له حرارت سره یعنی $-97kcals$ ده.

3-10 دتعامل حرارت په ثابت حجم او ثابت فشار کی:

www.ketabton.com

کله چې په ثابت حجم کې تعامل سرته رسيږي په دې صورت کې کار په سيستم يا سيستم کار نه اجرا کوي ځکه حجم کې تغيرات نه راځي (نه انبساط کوي او نه انقباض) او که تعامل په ثابت فشار لاندې صورت ونيسي پدې حالت کې د سيستم په واسطه کار يا په سيستم کار اجرا کيږي. دغه حالت د ترموديناميك د لومړي قانون په واسطه پرمخ بيول کيږي . لکه:

i. په ثابت حجم کې دتعامل حرارت: دترموديناميك دلومړي قانون پرمطابق په داخلي انرژی کې تغير راځي يعنی

$$\Delta E = q - p\Delta v$$

په ثابت حجم کې $\Delta v = 0$ ده پس

$$\Delta E = q$$

لاکن $\Delta H, \Delta E$ سره ارتباط لري (تغير په ثابت حرارت کې) لکه

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta v$$

څرنگه چې حجم ثابت دی پس $\Delta v = 0$ ده او:

$$\Delta H = \Delta E$$

لاکن ΔH دتعامل حرارت دی . بناءً په ثابت حجم کې دتعامل حرارت عبارت دی له .

$$\Delta H = \Delta E............14$$

ii. په ثابت فشار کې دتعامل حرارت: پوهيږو چې:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n(pv)........15$$

فرضاً n_R دتعامل کوونکو گازاتو دمولونوشمير او n_p دگازی محصولاتو د مولونو شمير وی دگاز دماليکولو په شمير کې زياتوالی راځي . نو

$$\Delta n = n_p - n_R$$

که کامل گاز وی. په ثابت فشار کې Δn موله چې حجم اشغالوی مساوي $v.\Delta n$ سره که v دکامل گاز ديومول حجم وی. په ثابت فشار کې سيستم چې کار اجرا کوی مساوی دی له.

$$p.v.\Delta n = \Delta nPv = \Delta nRT$$

که $\boxed{pv = RT}$ قيمت چې سيستم کار سرته رسولی په (15) معادلی کې ئی وضع کړو مونږ لرو:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT...........16$$

نسبت په منځ د ثابت حجم لاندې د تعامل حرارت او دثابت فشار لاندې دتعامل حرارت له (14) او (16) معادلو څخه ليکلای شو:

(دماليکولونو په شمير کې تغير) × RT+ په ثابت حجم کې د تعامل حرارت = په ثابت فشار کې دتعامل حرارت

www.ketabton.com

$$\boxed{\Delta H = \Delta E + RT(\Delta n)}$$

$$q_P = q_v + RT(\Delta n)$$

د جامداتو او مايعاتو په حالت کی ، د Δv قيمت ناچيز دی نو له (15) معادلی څخه ليکلای شو.

$$\Delta H = \Delta E$$

يعنی په ثابت فشار کی دتعامل حرارت او په ثابت حجم کی دتعامل حرارت سره مساوی دی.

3-11 مولر حرارتی ظرفيت په ثابت فشار (c_P) او ثابت حجم (c_v) حجم کی:

حرارتی ظرفيت هم (دی ته ورته) تعريف شوی چی (ديو ګرام موادو په واسطه دجذب شوی حرارت مقدار دی چی د تودوخی درجه ئی په اندازه $1^\circ c$ لوړه کړی). لاکن په کيميا کی عموماً دموادو يوګرام مول په پام کی نيول کيږی. له دی خاطره چی د مولر حرارتی ظرفيت اصطلاح استعمال شوی ده. څرنګه چی مولر حرارتی ظرفيت له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی کوم چی يو مول جسم ئی جذب او د تودوخی درجه ئي $1^\circ c$ لوړه کړی. که چيری تعامل د ثابت حجم لاندی پرمخ لاړ شی دا مولر حرارتی ظرفيت په ثابت حجم C_V کې دی او که دثابت فشار لاندی تعامل پر مخ لاړشی دامولر حرارتی ظرفيت په ثابت فشار C_P کی دی.

Kirchhoffs (1858) دتعامل دحرارت نوسان مناسبت په حرارتی ظرفيت کی د تودوخی د درجی تغير دفشار په نظر کی نيولو سره چی تعامل ثابت فشار لاندی اجرا شوی وی لاندی مناسبت ايجاد کړی دی.

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \;.............17$$

کله چی $\Delta C_P =$ په ثابت فشار کی ، په مولر حرارتی ظرفيت کی تغير سره

$\Delta H =$ ، په ثابت فشار کې دتعامل په حرارت کی تغير سره .

که تعامل ثابت حجم لاندی پرمخ لاړ شی د Kirchhoffs دمعادلی په مطابق:

$$\left(\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \;...........18$$

کله چی $\Delta C_V =$ مساوی ده په ثابت حجم کی ، په مولر حرارتی ظرفيت کی تغير سره.

$\Delta E =$ ، په ثابت حجم کې دتعامل د حرارت کی تغير سره.

3-12 دکامل ګاز له پاره د C_P او C_V ترمنځ مناسبت:

يعنی

$$C_P - C_V = R$$

له (17) او (18) معادلو څخه

$$\Delta C_P - \Delta C_V = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right)_V$$

يا

www.ketabton.com

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial(H)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right)_V = R$$

$$H - E = pv = RT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right)_V = R$$

پس

$$\boxed{C_P = C_V = R} \; ....19$$

ستاسو دعلميت آزموينښت:

a.1. په ثابت حجم او ثابت فشار کی دتعامل دحرارت ترمنځ رابطه برقراره کړی-

b. په ثابت فشار کی د بنزوئيك اسيد دسون حرارت په $25°c$ کې $77100\,cal/mol$ کالوری ده په ثابت حجم کی به ئي قيمت څومره وی.؟

$$(R = 20\ cals\ \deg^{-1}.mol^{-1})$$

ځواب: $(769910cals)$

2. وښاياست چی:

a.
$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$
$$q_p = q_v + \Delta nRT$$

b. په هغه حالت کې چې د تعامل کوونکو شمير د محصولاتو د مولونو شمير سره مساوي وي د q_P قيمت به څومره وي؟

3-13 حرارتي کيمياوي قوانين: د حرارتي کيميا اساس د ترموديناميك لومړی قانون يا د انرژی د تحفظ قانون دی. دوه مهم حرارتی کيمياوي قوانين چې په ټولو حرارتي کيمياوي محاسباتو کې چې اساس يې تجربوي ارقام دی ، تشکيلوي، که څه هم هلته په تجربوي لحاظ کيفيت يې کشف کول دي. دغه قانونه عبارت دی له:

i. Lavaisier-Laplace قانون

ii. د Hass قانون د ثابت حرارتي Summation

i. د Lavaisier-Laplace دغه قانون بيا نوي هغه مقدار حرارت چې د يو مرکب د تجزې په عناصرو کې کارول کيږي مساوي د هغه مقدار سره دی چې له عناصرو څخه د مرکب په جوړېدو کې آزاديږي يا بل عبارت که د عناصرو څخه د مرکب د جوړولو د تشکل حرارت X کالوري وي نو د مرکب د تجزې په عناصرو به X- کالوري وي. بناً حرارتي کيمياوي معادله عبارت ده له:

تشکل $C + O_2 = CO_2 + 94,3KCal$

تجزيه $CO_2 = C + O_2 - 94,3KCal$

www.ketabton.com

11. Hass قانون: دا قانون بیانوی چې "هغه مقدار حرارت چې په یو کیمیاوی تغیر کې آزاد یا جذبیږي که په یوه مرحله کې وي یا څو مرحلو کې وي سره مساوي دی"

دغه قانون د انرژی دتحفظ قانون سره مطابقت لري بنا پر دې د تعامل حرارت صرف د ابتدائي تعامل کوونکو او وروستنیو تولیداتو څخه تعین کیږي او ټولو منځنیو تولیداتو پورې اړه نه لري.

بناءً د حرارت له مسیر څخه مستقل دی چې تغیر څه ډول پیښ شوی دی. دې سره اړه نه لري.

دمثال په ډول کیدای شي چې مستقیماً کاربن په کاربن دای اکساید CO_2 اکسدایز شي یا ممکن لومړی په CO بیا په CO_2 تغیر وکړی.

$C + O_2 = CO_2 \quad , \quad \Delta H = -94.3K\,Cals$ لومړی طریقه

$C + \frac{1}{2}O_2 = CO \quad , \quad \Delta H = -26K\,Cals$

دوهمه طریقه

$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \quad , \quad \Delta H = -68.3K\,Cals$

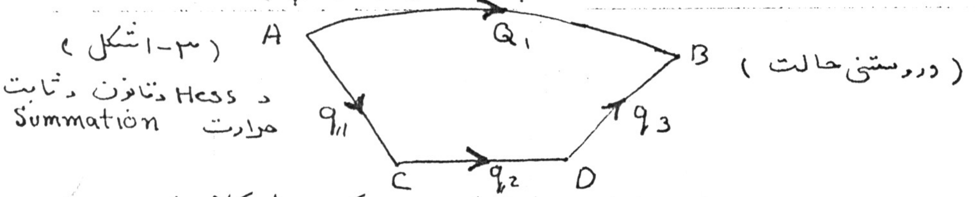
بنا پردې مجموعی ΔH کوم چې په دوهمه طریقه کې دوه مرحلو کې حاصلیږي $(-26 + (-68.3) = -94.3KCal)$ مساوي دی له هغه ΔH سره کوم چې په اوله طریقه آزادیږي.

3-14 د Hess د قانون تیوریکی ریشه:

د انرژی د تحفظ قانون څخه په آسانه نتیجه نیول ملاحظه کوي چې له A څخه B حالت ته $(A \rightarrow B)$ تحفظ په (3-1شکل) کې بنودل شوی دی.

i. په لومړی مرحله کې $A \rightarrow B$

ii. په مختلفو مرحلو کې $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow B$



ترمودینامیکی معادلی ددغو دوه طریقو لپاره چې حفاظت یې ممکن دی لیکلای شو.

$A \rightleftarrows B \quad : \quad \Delta H = Q_1$

$A = C \quad : \quad \Delta H_1 = q_1$

$C = D \quad : \quad \Delta H_2 = q_2$

$C = B \quad : \quad \Delta H_3 = q_3$

په دوهمه طریقه د تعامل مجموعی حرارت $= q_1 + q_2 + q_3 = Q_2$

اوس له A څخه B ته تغیر تر بحث لاندې ونیسو چې یوه مرحله کې اجرا شوی Q_1 مقدار حرارت له تعامل څخه حاصل شی چې پورته ښودل شوی نو که د Hess قانون صحیح وی

پس $Q_2 = Q_1$ وي

www.ketabton.com

او که صحیح نه وي

مثبت قیمت + = $Q_2 - Q_1$ یا $Q_2 > Q_1$

منفعتی حرارت = $Q_2 - Q_1$

بناً د پیښې په تکرار سره ، په مجزا سیستم کې غیر محدود حرارت حاصلیږي چې دا امکان نه لري او د انرژی دتحفظ د قانون په خلاف ده. بنا پردې Q_2 باید له Q_1 سره مساوي وي.

3-15 د Hess د قانون کارول (استعمال)

د Hess د قانون ډېر استعمال چې صحیح طرحه ده د حرارتي کیمیاوي معادلو جمع کول یا تفریق کول دی لکه د الجبري معادلو په شان د عامل د حرارتونو د تشخیص ریاضیوي میتود چې مستقیماً د تجربي په واسطه یې نشو تعین کولای. بنا پردې که وغواړو چې د کاربن او CO د سون حرارتونه تعین کړو په آسانه کیدای شي خو له عناصرو څخه د CO په ترکیب کې قابل د اجرا نه ده چې د Hess د قانون د استعمال په واسطه د جوړلو حرارت پیدا شي لاکن، په آسانه کولای شو د محاسبې په واسطه دغه حرارت پیدا کړو چې لاندې ښودل شوی دی.

د کاربن مونو (CO) اکساید د جوړیدلو حرارت د کاربن او کاربن مونو اکساید د سون حرارتونه په ترتیب 96.K Cal او 68K Cal دی . ضروری حرارتي کیمیاوي معادلې عبارت دی له:

$$C + O_2 = CO_2 + 94.3\,K\,Cal \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(20)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 68.3K\,Cal \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(21)$$

که (21) معادله له (20) څخه تفریق شي مونږ لیکلای شو.

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 26\,K\ \ Cal$$

بناءً د کاربن مونو اکساید CO د جوړیدلو حرارت پیدا کړ چې 26 kCal دی.

د انتقال حرارت . د انتقال حرارت (Allotropic) شکلو څخه دی چې له یو شکل بل شکل ته تدریجی اوړي نو په مستقیم ډول د حرارت د تغیر اندازه ګیري امکان نه لري لاکن د Rhombic سلفر او Monoclinic سلفر د سون حرارت په آسانه محاسبه کولای شو یعنې

$$S(r\,\mathrm{hom}\,bic) + O_2(g) = SO_2(g) \qquad , \Delta H = XCal \ldots(1)$$

$$S(Monoclinic) + O_2(g) = SO_2(g) \quad , \qquad \Delta H = yCal \ldots..(2)$$

که (2) معادله له (1) څخه تفریق شي لرو:

$$S(Rho\quad) - S(mon\quad) = \qquad , \ \Delta H = (x-y)Cal$$

په دې توګه له rhombic څخه monoclinic ته د انتقال حرارت $(x-y)\,cal$ دی.

په مختصر ډول ، د تعامل حرارت (په تیوریکی لحاظ د Hass د قانون په مطابق د تعامل حرارت د زیاتو نورو تعاملاتو محاسبه کولای شو.)

www.ketabton.com

ستاسو د علميت آزمويل

a) په ثابت حرارتي Summation کې د Hess قانون په يو مثال کې توضيح کړی.

b) وښاياست چې د Hessقانون ، د ترمودنياميك د لومړی قانون يو خاص حالت دی.

3-16a د رابطې انرژی او د رابطې د ماتولو انرژی:

د اتومونو د رابطې انرژی هغه مقدار حرارت دی کوم چې اتومونه د ګاز حالت کې د ماتولو له پاره ضرورت دی . د مثال په ډول په ګاز حالت کې د ميتان د ماليکول په جوړولو کې چې کوم مقدار حرارت ضرورت دی د ماتولو لپاره يې هم همدومره دی چې C او 4H په ګاز حالت کې وي يعنې.

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g) \quad , \Delta H = 395K\ Cals$$

بنا پردې ، آزاد شوی حرارت له څلورو C-H رابطې د ميتان ماليکول څخه د کاربن C او H اتومونه د ګاز په حالت کې عبارت دی له:

$$\Delta H = -395K\ Cal$$

$$\text{رابطې انرژی}\ C-H = \frac{\Delta H}{4} = \frac{+395}{4} = 98.7Cals/mole$$

دغه 98.7K Cal انرژی چې آزاد شوی د C-H په جوړولو کې يو مول $6.02 \cdot 10^{23}$ رابطې موجودی دی، ضرورت دی.

بناءً دا صحيح ده کومه محاسبه شوی انرژی چې له اتومونو څخه د ماليکول په جوړولو کې ضرورت دی همدومره مقدار حرارت دا رابطې لري.

د رابطې انرژی اکثراً داسې تعريف شوی هغه مقدار انرژی ده چې د رابطې د ماتولو لپاره جذبيږي په دغه ادراك سره د رابطې انرژی ، ΔH بايد (+) مثبت علامه ولري . بناء د C-H د رابطې انرژی اکثراً مونږ داسې ليکو $\Delta H = +98.7KCal$ په ځينو حالاتو کې د رابطې انرژی د رابطې د ماتولو انرژی په نامه ياديږي.

3-16*b* د رابطې انرژی او کيمياوی (جوړښت) له حرارتي رقم څخه:

د رابطې انرژی هغه متوسط مقدار انرژی ده چې دمرکباتو يو ماليکول کې چې رابطې موجودې دی ،ددې رابطو ماتولو ته ضرورت ده د تجربې په واسطه معينه شوی ده چې د جوړيدلو او د سون حرارتونه په ايزوميتريك مرکباتو کې سره مساوي دی. د يوې رابطې د تشکل حرارت خصوصی ټيپ د ه چې د خاصيت په زياتيدو سره زياتيږي بناءً د مرکب د سون حرارت د رابطې انرژی د علاوه کولو په واسطه محاسبه شوی دی. په معمولی توضيحح کولو سره د عضوی مرکباتو ساختمان احتمالی جوړښت دی د سون حرارت قيمت کوم چې د رابطې انرژی څخه محاسبه شوی له تجربوی قيمت سره مطاقبت لري. په دغه حالت کې دوه قيمتونه برابر دی چې تراکم شوی احتمالی ساختمان صحيح دی.

د دوه اتومه ګازاتو په حالت کې ، د رابطې انرژی او د ماتولو انرژی سره ماسوي ده، د مثال په ډول د

www.ketabton.com

$H_2(H-H)$ د رابطې انرژي مساوي ده له هغې انرژي سره چې د هايدروجن د دواړو اتومونو ترمنځ رابطې د غوڅولو لپاره ضرورت ده . د څو اتومه مرکب په حالتکې، د رابطې انرژي متوسطه انرژي ده چې په جدا ډول د يو مرکب د يو مول رابطو ماتولو (غوڅولو) لپاره ضرورت ده.

مثال. د C-H د رابطې انرژي په لاندې تعامل کې محاسبه کړئ.

$$CH_4 = Cg + 4H_{(g)} \qquad \Delta H = 394K\,Cal/mole$$

حل: د ΔH قيمت (انرژي) بايد له هغې انرژي سره برابره وي چې د C-H رابطې د ماتولو لپاره ضرورت ده پس د C-H درابطې متوسطه انرژي.

عبارت ده له:

$$\frac{394}{4} = 98.5K\,Cal/mol$$

د رابطو د انرژيو ځينې متوسط قيمتونه چې تعامل کې دخيل دي د زيات کوشش په نتيجه کې پوهيدل کيږي . په لاندې جدول کې د زياتو مرکباتو د رابطې انرژي ورکړ شوي ده.

Bond	Energy Kcal	Bond	Energy K Cal
H-H	103	I-I	36
C-C	80	H-Cl	102
O-H	110	Br-Br	46
Cl-Cl	57	H-I	71
C-O	80	H-Br	87
C=O	173	O-O	118

له پورتني جدول څخه نتيجه اخيستل کيږي چې د يو عضوي مرکب د سون حرارت مساوي دی له هغو حرارتونو سره کوم چې د مرکب د اتومونو له سون او د مرکب په فارمولي جوړښت کې موجوده اتصالونه (رابطو) موجود دي ... بنا پردې دا امکان شته چې د عضوي مرکب له سون څخه د هغه ساختماني فورمول او د اتومونو جوړښت او اتصالونه واضح شي.

3-17. حرارتي کيمياوي اندازه ګيري.

د اندازه ګيري په استعمال کې دوه مهم ميتودونه شته، د حرارت تغيرات د کيماوي تعاملاتو سره تړلي دي.

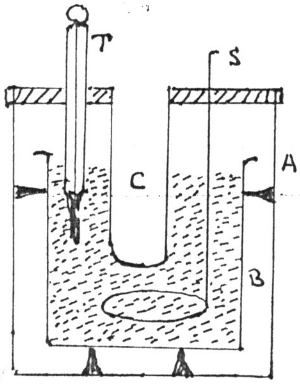
a) *په محلول حالت کې تعاملات* : د تعاملاتو حرارتونه کوم چې په محلول حالت کې سرته رسيږي عموماً خنثی کول ، محلول جوړول ، رقيق کول، اوبول او داسې نور دي چې په معمولي کالوري متر باندې په آسانه سره محاسبه کولای شو.

د کالوري متر مختلف ډولونه استعماليږي چې مربوطه مقصود پورې اړه لري او وروسته به توضيح شي.

b) سون: سون د اکسيجن فشار لاندې سرته رسيږي. د سون پمپ د Berthelot په واسطه معرفی

www.ketabton.com

شوی چې د مربطه مقصد لپاره استعمالیږي.
(1) دتعاملاتو د حرارتونو اندازه ګیري. د اوس حال لپاره یو ساده کالوري متر تعین شوی دی چې د تعامل حرارت اندازه کولو کې استعمالیږي کالوری متر په یو ځانګړي ظرف کې ، چې د آزاد شوی حرارت د جذبولو لپاره اوبه لري، ایښودل شوی دی د دغه کالوري متر ساده ډول په (3-2 شکل) کې ښودل شوی دی.
د تعامل حرارت په عادی (معمولی) طریقه محاسبه کولای شو. دغه طریقې عبارت دی له (1) کالوري متر کې د اوبو د وزن څخه ، (2) د تودوخي درجې له لوړوالي څخه ، (3) د کالوري متري سیستم د حرارتي ظرفیت څخه.
په پورته تجربه کې د حرارت ورکېدلو د اشتباه اصلی منبع، د تشعشع په واسطه ده او په لاندې صورتونو کې حد اقل ته را کمیږي.
1) د کالوري متر د زیات حرارتي ظرفیت د جوړولو په واسطه



(۲-۳ شکل)

دکالوری متر ساده شکل

2) د کالوري متر د مایع د تودوخي درجه $(2^0 - 1^0)$ پورې د لابراتوار د تودوخي له درجې څخه کمه وساتل شي البته له تعامل څخه مخکې دا حالت وي او هغه په آخر کې $(2^0 - 1^0)$ څخه پورته وي.
3) دتعاملاتو د رسیدګی د انتخابولو پواسطه چې نسبتاً په سرعت اجرا کیږي.
له دغو اشتباهاتو څخه یې اجتناب وشي ادیاباتیك کالوري متر یا خلا دار کالوري متر ته ترجیح ورکړ شوی ده. د تعامل حرارت په لاندې ورکړې محاسبه کیږي.
محاسبه: فرضاً په T_1 تودوخه کې د سړو اوبو وزن W چې د کالوري متر د اوبو د وزن سره معادل دی او په T_2 تودوخه کې د ګرمو اوبو وزن W_2 وي.
د سړو او بو او ګرمو اوبو د مخلوط تودوخه T_f وي . څرنګه چې ورك شوي حرارت مساوي حاصل شوی حرارت دی
لهذا.

$$(W + W_1)(T_f - T_1) = W_2 (T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{W_2 (T_2 - T_1)}{T_f - T_1} - W_1$$

د یو تعامل حرارت د جذب شوي حرارت سره معادل دی کوم چې دغه عمل دهغو اوبو فلزی ډولچه او ښورونکی په واسطه کیږي چې کالوري متر کې دی.

www.ketabton.com

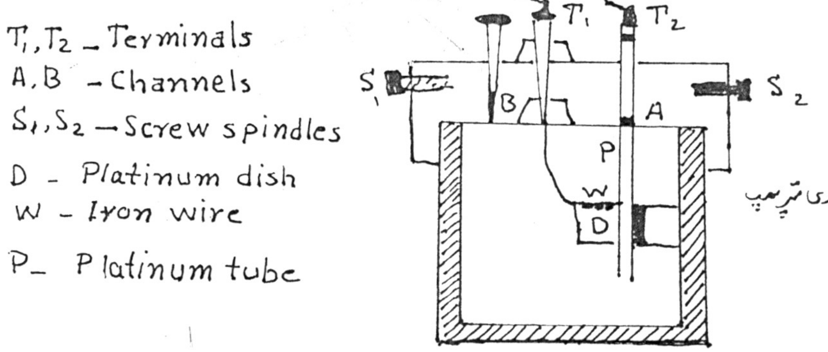
د خنثی سازی د حرارت د تشخیص لپاره چې تعامل مستقیماً صورت نیسی . د قلوی د اخیستلو په واسطه (فرضاً 100ml ، 1N چې حرارت یې T دی) او په علاوه کولو د معادل مقدار تیزاب (1N , 100 mlit حرارت T دی) په کالوري متر کې او د مخلوط د تودوخې درجه فرضاً T_3 وي.
لهذا په خنثی کولو کې 100ml , 1N قلوی آزاد شوی حرارت عبارت دی له:

$$100ml\ ,\ Q = (W + 200)(T_3 - T) \text{ لپاره}$$

په دې رابطه کې W= په کالوري متر کې د اوبو معادل مقدار دی او.
T= د تیزاب او قلوي تودوخې درجه د مخلوط کولو په وخت کې، د 1000ml , 1N قلوی په خنثی کولوکې د آزاد شوی حرارت اندازه دي.

$$1000ml\ ,\ Q = (W + 200)(T_3 - T) \times 10 \text{ لپاره}$$

II. د سون د حرارت اندازه ګیري: د عضوي کیمیا په قلمرو کې د حرارتي کیمیاوي پېښې د نقطې نظره ډېر مهم تعامل سون دی دغه تعامل د اکسیجن د موجودیت او فشار لاندې سرته رسیږي . دسون پمپ (1887) Berthelol په واسطه تهیه شوی چې په لاندې شکل کې ښودل شوی دی.



(۳-۳ شکل)
د سون پمپ یا کالوری تر پمپ

دا پمپ د تویک له فلز یا فولاد څخه جوړ شوی دی او په کافی اندازه پیړ دی چې د زیات فشار په مقابل کې مقاومت لري. داخلي برخه یې د پلاتین په واسطه پوښول یا میناکاري شوی ده او په زیات زحمت سره تهیه شوی دی او د سیم په واسطه چې نرم وینځل شوی سرب دی ښه ټینګ پیچول شوی دی د A او B د کانالو سر پوښونه سوری دی کولای شو د پیچول شوی میلی په واسطه وتړو چې S_1 او S_2 دی ددوی له جملې څه یو یې د اکسیجن پمپ سره وصل شوی دی د بل له منځ څخه د سون تولید شوی ګاز فرار ته اجازه ورکوي د A کانال له پلاتیني تیوب P څخه عبارت دی کوم چې د پلاتین دیش (دیګی) D د برق جریان سره وصل شوی چې د اوسپنې ویر W څخه تیریږي د T_1 او T_2 د بطری سره وصل شوی دی.
پوهیږو مقدار مواد چې له سون څخه یې حرارت تولیدیږي ځای یې په پمپ کې تعین شوی دی او پمپ د فشار پواسطه د اکسیجن څخه ډک شوی دی او د بریښنا په واسطه اور اخلي.
د سون د تکمیل کېدو څخه وروسته (کله چې د کالوري متر د تودوخې د رجه ثابته پاتې شي) د کالوري مترد تودوخې د درجې لوړوالی یاداشت او آزاد شوی حرارت محاسبه کیږي.

www.ketabton.com

ستاسو د علمیت ازموینت:

a -1) د سون له حرارت څخه مقصد څه دی؟

b- په لابراتوار کې د عضوی مرکباتو د سون حرارت څومره تعین کولای شي؟

2- د رابطې انرژی حالت توضیح کړی . د رابطې انرژی او د رابطې د استحکام په منځ کې څه ارتباط دی؟

عددی مسایل د رابطې انرژی په اړه:

<u>اول سوال:</u> د C-H د رابطې د ماتولو لپاره $\Delta H = 99K\,Cal$ ضرورت ده. د C-C او C=C د رابطو انرژی له لاندې ورکړ شو ارقامو څه محاسبه کړی.

$$(i)\quad C_{(S)} = C_{(g)} \qquad : \Delta H = 170.94K\,Cal$$

$$(ii)\quad H_2(g) = 2H(g) \qquad : \Delta H_f = 104.2KCal$$

$$(iii)\quad 2C_{(s)} + 3H_2(g) = C_2H_6(g) \; : \Delta H_f = -20,5K\,Cal$$

$$(iv)\quad 2C_{(S)} + 2H_2(g) = C_2H_4 \qquad : \Delta H_f = 12.5K\,Cal$$

د a حل: د C-C د رابطې انرژی محاسبه:

مونږ ته لازمه ده چې له مورد نظر معادلې څخه یې حاصل کړو یعنې.

$$C_2H_6(g) = 2C + 6H(g)$$

د لاسته راغلې معادلې په حواله : ضرب شوی (i) په 2 او(ii)3 او همدغسې د یو په زیاتیدو او (iii) په تفریق کولو مونږ حاصلوو:

$$2C_{(s)} + 3H_2(g) = 2C(g) + 6H(g) \quad : \quad \Delta H = 654,48KCal$$

$$_2C_{(s)} + 3H_2(g) =_ C_2H_6(g) \qquad : \quad \Delta H = -20,3KCal$$

$$C_2H_6(g) = 2C(g) + 6(H) \qquad : \quad \Delta H = 674,78K\,Cal$$

په C_2H_6 کې یوه د C-C او (6) د C-H رابطې موجودی دی . پس د رابطو د ماتولو حرارت $\Delta H = 674.78K\,Cal$ دی.

د C-H د 6 رابطو انرژی مساوي ده له $6 \times 99 = 594K\,Cal$ پس د

د $C - C = 674.78 - 594 = 80,78K\,Cal$ د رابطې انرژی.

b): د C=C د رابطې انرژی محاسبه.

د C=C رابطې د $C_2H_4(g)$ په مالیکول کې موجوده ده. د ښوونې لپاره یې لاندې معادله ده. له (i)، (ii) او (iv) رابطو څخه حاصلیږي.

$$2C_{(S)} + 2H_2 = 2C_{(g)} + 4H_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 550,28K\,Cal$$

$$2C_{(S)} + 2H_{2(g)} = C_2H_{4(g)} \quad : \quad \Delta H_f = 12,5K\,Cal$$

$$C_2H_4 +_{(g)} = 2C_{(g)} + 4H_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 537,78K\,Cal$$

www.ketabton.com

$C-H=4\times 99=396K\,Cal$ رابطو انرژی

$C=C=537,78-396=141,78K\,Cal$ د رابطې انرژی

2 سوال: په $298K^{o}$ کې له لاندې ورکړ شوي رقم څخه ، د O-H د باند (رابطې) انرژی محاسبه کړی.

$(i)\quad H_2(g)=2H_{(g)} \quad : \quad \Delta H=436,08KJ$

$(ii)\quad O_2(g)=2O_{(g)} \quad : \quad \Delta H=495,17KJ$

$(iii)\quad H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O: \quad \Delta H=-241.84KJ$

حل: د O-H د باند انرژی د $H_2O(g)$ په مالیکول کې د دوه O-H رابطو له ماتولو څخه حاصلیږي.

$$H_2O_{(g)}\longrightarrow 2H_{(g)}+O_{(g)}$$

د (i) او (ii) معادلو په جمع کولو او د (iii) په تفریق سره لاندې معادله حاصلیږي.

$$H_2O_{(g)}=2H_{(g)}+O_{(g)} \quad : \quad \Delta H=925,51KJ$$

پس

$$\Delta H_{O-H}=\tfrac{1}{2}(925,51)=462m76KJ$$

3 سوال: له لاندې ورکړ شو کیمیاوي معادلو څخه ، د C-H او د C-C د رابطو محاسبه شوي انرژی کوم چې جذب شوي انرژی د ایتان Ethane تجزیه په ګازي اتومونو 584,6Kcal ده.

$(i)\quad C_{(s)}+2H_2=CH_{4\,(g)} \quad : \quad \Delta H=-22,4K.Cal$

$(ii)\quad H_2(g)=2H_{(g)} \quad : \quad \Delta H=103K.Cal$

$(iii)\quad C_{(S)}=C_{(g)} \quad : \quad \Delta H=125K.Cal$

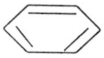
جواب:

$C-H\ =88,35\,KCal/mole$ د رابطې انژري

$C-C\ =54,5\,KCal/mole$ د رابطې انرژي.

<u>د رابطې د انرژی عددی مسایل د جوړښت د حرارت په رابطه یا د جوړښت انتلپی د رابطې انتلپی په اړه</u>

اول سوال: د رابطې انتلپی ګانې لپاره د (C=C) ، (C-C) او (C-H) رابطو په ترتیب $615,2\,{}^{KJ}\!/_{mole}$ ، $347,77\,{}^{KJ}\!/_{mole}$ او $413,478\,{}^{KJ}\!/_{mole}$ دی د بنزین د جوړښت انتلپی محاسبه کړی.

حل: بنزین د C_6H_6 دا ډول جوړښت :  لري. په دې جوړښت کې C-C درې رابطې ، د C=C درې رابطې او C-H. 6 رابطې موجود دی په دې ترتیب د رابطې انتلپی لاندې قیمتونه لري چې د بنزین ΔH عبارت دی له:

$$\Delta H_1=3\Delta H(C-C)+3\Delta H(C=C)+6\Delta H(C-H)$$
$$=3\times 347,77+3\times 6152+6\times 413,478$$
$$=5369.78\,{}^{KJ}\!/_{mole}$$

www.ketabton.com

دویم سوال:- د آیودین I_2 د تصعید حرارت $\Delta H = 14,88 K\,Cal/mole$ دی او د I-I د رابطې د تجزې (جدا کولو) انرژی $36,1\, ^{KCal}/_{mole}$ ده د (I) د اتوم جوړولو حرارت محاسبه کړې.

حل: د تصعید حرارت هغه جذب شوي مقدار حرارت دی کوم چې یو گرام مول مواد له جامد حالت څخه د کار په حالت بدلوي بې لدې چې مایع حالت څخه تېر شي.

څرنگه چې

$$I_{2(S)} \longrightarrow I_{2(g)} \quad , \quad \Delta H = 14,88\, ^{KCal}/_{mole} \qquad (1)$$

$$I_{2(g)} \longrightarrow 2I_{Atom\ (g)} \quad , \quad \Delta H = 36,1\, ^{KCal}/_{mole} \qquad (II)$$

د مونږ هدف د لاندې معادلې د جوړښت حرارت مطلوب دی.

$$\tfrac{1}{2} I_2(S) \longrightarrow I_{Atom}(g)$$

د (i) او (ii) معادلو د جمع کولو او دواړه خوا چې په (2) تقسیم یې مونږ لرو.

$$\tfrac{1}{2} I_2(S) \longrightarrow I_{atom}(g) \quad , \quad \Delta H = 25,49 KCal$$

پس د I atom د جوړښت حرارت $25.49\, ^{KCal}/_{gm}$ دی.

دریم سوال: د $CH_3 - H$ د رابطې دجدا کولو انرژی $103\, ^{KCal}/_{mole}$ ده ا د CH_3 د جوړښت انرژی $17.889\, ^{Kcal}/_{mole}$ ده د CH_3 د جوړښت حرارت پیدا کړی د هایدروجن $H_{2(g)}$ مالیکول د H په اتومونو باندې $103\, ^{Kcal}/_{mole}$ انرژی ده.

جواب: د CH_3 د رادیکال د جوړښت حرارت $\Delta H = 33,611\, ^{KCal}/_{mole}$.

څلورم سوال: لاندې تعامل ملاحظه کړی.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$D_{(C-O)}$ محاسبه شوی. $\qquad \Delta H = -802,24 KJ$

$D_{C-H} = 414,2 KJ.mole^{-1} \qquad D_{O_2} = 495 KJ.mole^{-1}$

$D_{O-H} = 464,4 KJmile^{-1}$

جواب: $D_{C-O} = 795.72 KJmole^{-1}$

پنځم سوال: د لاندې تعامل ΔH^o محاسبه کړی.

$$2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + C_{(groph)} \longrightarrow CH_3OH(g)$$

$D_{O_2} = 495 KJmole$ ورکړ شوی. $\qquad D_{H_2} = 436 KJ\, mole^{-1}$

$C_{(groph)} = 712.96 KJmole^{-1} \qquad D_{C-O} = 315.5 KJmole^{-1}$

$D_{O-H} = 464.4 KJmole^{-1}$

جواب: $\Delta H^o = -226.05 KJmole^{-1}$

د مختلفو ډولونو د حرارتي تغیراتو په ارتباط عددي مسایل:

a- د جوړښت حرارت:

اول سوال: د اند هایدرس Al_2Cl_6 د جوړښت حرارت له لاندې ترمودینامیکی معادلو څخه محاسبه کړی.

www.ketabton.com

$$(i) \quad 2Al + 6HCl_{(aq)} = Al_2Cl_{6(aq)} + 3H_2 \quad , \Delta H = -240000Cal$$
$$(ii) \quad H_2 + Cl_2 = 2HCl \quad , \Delta H = -44000Cal$$
$$(iii) \quad HCl + (aq) = HCl(aq) \quad , \Delta H = 17500Cal$$
$$(iv) \quad Al_2Cl_6 + (aq) = Al_2Cl_6(aq) \quad , \Delta H = -153700Cal$$

حل: مونږ باید وښیو چې په $2Al + 3Cl_2 \longrightarrow Al_2Cl_6$ کې $\Delta H = XCals$ ده د (iv) ترتیب، (iii) په 6 ضرب ، (ii) په 3 ضرب ، (i) په خپل حال سره جمع کوو:

$$Al_2Cl_6(aq) = Al_2Cl_6 + aq \qquad \Delta H = 153700Cal$$
$$2Al + 6HCl = Al_2Cl_{6(aq)} + 3H_2 \quad \Delta H = -240000Cal$$
$$6HCl + aq = 6HCl \qquad \Delta H = 105000Cal$$
$$3H_2 + 3Cl_2 = 6HO \qquad \Delta H = -132000Cal$$
$$2Al + 3Cl_2 = Al_2Cl_6 \qquad \Delta H = -113300Cal$$

بناً د Al_2Cl_6 د جوړښت حرارت $\Delta H = -113300Cal$ دی.

دویم سوال: د ایتایل الکهول د سون حرارت $-33000Cl$ دی. که چېرې د H_2O , CO_2 د جوړښت حرارتونه په ترتیب $-94300Cal$ او $-68.5Cal$ وي. د ایتایل الکهولو د جوښت حرارت محاسبه کړی.

حل: مونږ لیکلای شو.

$$(i) \quad C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -33.0Cals$$
$$(ii) \quad C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.3Cals$$
$$(iii) \quad H_2 + O = H_2O \qquad \Delta H = -68.5Cals$$

مونږ لاندې تعامل ملاحظه کوو.

$$2C + 3H_2 + O = C_2H_5OH \qquad \Delta H = X\ Cals$$

(i) معادله په ترتیب ، (ii) معادله په (2) ضرب ، (iii) معادله په (3) ضرب او طرف په طرف یې جمع کړو لرو.

$$2CO_2 + 3H_2O = C_2H_5OH + 3O_2 \qquad \Delta H = -33.000Cals$$
$$2C + 2O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H = -188.600Cals$$
$$3H_2 + 3O = 3H_2O \qquad \Delta H = -205.500Cals$$
$$2C + 3H_2 + O = C_2H_5OH \qquad \Delta H = -361.1$$

دریم سوال: د کاستیك سوډا د جوړولو حرارت له لاندې ورکړشوو ارقامو څخه محاسبه کړی.

$$(i) \quad Na + water = NaOH_{(aq)} + \tfrac{1}{2}H_2 \quad , \Delta H = -98.000Cals$$
$$(ii) \quad H_2 + \tfrac{1}{2}O = H_2O \quad , \Delta H = -68.380Cals$$
$$(iii) \quad NaOH + water = NaOH_{(aq)} \quad , \Delta H = -13.300Cals$$

www.ketabton.com

مونږ باید لاندې تعامل ملاحظه کړو.

$$Na+\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}O_2=NaOH \quad , \quad \Delta H = X \ Cals$$

د (iii) معادلې ترتیبول ، او جمع کولو له پورته معادلو سره لرو.

$$NaOH_{(aq)}=NaOH+(aq) \qquad \Delta H=13.00Cals$$
$$Na+H_2O+aq=NaOH(aq)+\frac{1}{2}H_2 \quad \Delta H=-98.000Cals$$
$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O \qquad \Delta H=-68.380Cals$$
$$\overline{Na+\frac{1}{2}O_2=NaOH \qquad \Delta H=-153.080Cals}$$

بنا پر دې NaOH دجوړېدو حرارت مساوي $153.08Cals$− دی.

<u>څلورم سوال:</u> د ایتایل الکهول څخه د اَیتایل استیت د جوړېدو حرارت محاسبه کړی او استیک اسید د ایتایل الکهول د سون حرارت څخه لاسته راځي چې $34.000Cals$− اَو د استیک اسید د سون حرارت $21.000Cals$− او د ایتایل استیت $55.400Cals$− حرارت دی.

حل: څرنګه چې د ایتایل استیت د جوړېدلو لپاره عناصر او مرکبات ورکړ شوی دی پس مونږ لاندې معاَدله ملاحظه کوو:

$$C_2H_5OH+CH_3COOH=CH_3COOC_2H_5+H_2O \quad , \quad \Delta H = xCal$$

له ورکړ شوو ارقامو څخه لاندې معادلې لیکلای شو:

$$(i) \qquad C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O \qquad \Delta H=-34.000Cals$$
$$(ii) \qquad CH_3COOH+2O_2=2CO_2+2H_2O \qquad \Delta H=-34.000Cals$$
$$(iii) \qquad CH_3COOC_2H_5+5O_2=4CO_2+4H_2O \qquad \Delta H=-55.400Cals$$

اوس د (iii) معادلو لاندې ترتیب لیکو او (i) او (ii) معادلې طرف په طرف ورسره جمع کوو:

$$4CO_2+4H_2O=CH_3COOC_2H_5+5O_2 \qquad \Delta H=55.400Cals$$
$$C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O \qquad \Delta H=-34.000Cals$$
$$CH_3COOH+2O_2=2CO_2+2H_2O \qquad \Delta H=-21.000Cals$$
$$\overline{C_2H_5OH+CH_3COOH=CH_3COOC_2H_5+H_2O \quad \Delta H=400Cals}$$

پس له ایتایل الکهولو څخه د ایتایل استیت د لاسته راوړلو لپاره د استیک اسید په واسطه 400 کالوری حرارت ضرورت دی.

<u>پنځم سوال:</u> د بنزین د جوړېدو حرارت محاسبه کړی. که چېرې د بنزین کاربن او هایدروجن د سون حرارتونه په ترتیب −754300، 94380- او 68380- کالوري وي.

حل:

لاندې ورکړ شوي معادلې لیکلای شو:

$$(1) \qquad C_6H_6+\frac{15}{2}O_2=6CO_2+3H_2O \quad \Delta H=-754300Cals$$
$$(ii) \qquad C+O_2=CO_2 \qquad \Delta H=-94380Cals$$
$$(iii) \qquad H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O \qquad \Delta H=-68380Cals$$

www.ketabton.com

مونږ باید لاندې معادله ملاحظه کړو:

$$6C + 6H = C_6H_6 \qquad \Delta H = XCal$$

د (i) معادلې ترتیبول ، د (ii) معادلې ضربول په 6 باندې او د (iii) ضرب په (3) بیا یې طرف په طرف جمع کوو:

$$6O_2 + 3H_2O = C_6H_6 + \tfrac{15}{2}O_2 \qquad \Delta H = 754300Cals$$
$$6C + 6O_2 = 6CO_2 \qquad \Delta H = 6(-94380)Cals$$
$$3H_2 + \tfrac{3}{2}O_2 = 3H_2O \qquad \Delta H = 3(-68380)Cals$$
$$6C + 3H_2 = C_6H_6 \qquad \Delta H = -17120Cals$$

شپږم سوال: د انهایدرس KOH د جوړولو حرارت محاسبه کړی که:

$$(i) \quad H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -68380Cals$$
$$(ii) \quad K + H_2O + aq = KOH_{(aq)} + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad \Delta H = -48000Cals$$
$$(iii) \quad KOH + aq = KOH_{(aq)} \qquad \Delta H = -14000Cals$$

مونږ باید چې لاندې معادله په نظر کې ولرو:

$$K + O + H = KOH \qquad \Delta H = XCals$$

د (iii) معادله ترتیب او پورته معادلو سره طرف په طرف جمع کوو:

$$KOH_{(aq)} = KOH + aq \qquad \Delta H = 14000Cals$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -68380Cals$$
$$K + H_2O + aq = KOH_{aq} + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad \Delta H = -48000Cals$$
$$K + \tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = KOH \qquad \Delta H = -102380Cals$$

پس د انهایدرس KOH د جوړېدو حرارت 102380Cal- دی.

اووم سوال: د Ethylen د جوړېدو حرارت د لاندې ارقامو څخه محاسبه کړی.

$$(i) \quad H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -65000Cals$$
$$(ii) \quad C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -97000Cals$$
$$(iii) \quad C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -340000Cals$$

حل:

مونږ باید چې لاندې ملاحظه ولرو:

$$2C + 4H = C_2H_4 \qquad \Delta H = XCals$$

د (iii) معادلې ترتیب بدلو، (i) او (ii) ضرب او بیا یې طرف په طرف جمع کوو.

www.ketabton.com

$$2CO_2 + 2H_2O = C_2H_4 + 3O_2 \qquad \Delta H = +340000Cals$$
$$2C + 2O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H = -194000Cals$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad \Delta H = -130000Cals$$
$$2C + 2H_2 = C_2H_4 \qquad \Delta H = +16000Cals$$

پس د Ethene د جوړېدو حرارت (16000) کالوري دی.

اتم سوال: د لاندې معادلې حرارت تعین کړئ؟

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(S)}$$

د $HCl_{(g)}$ ، $NH_3(g)$ او $NH_4Cl_{(S)}$ د جوړېدو حرارتونه په ترتیب 22.1- ، 11.0- او $-75.4 \,^{KCal}/_{mole}$ دی.

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(S)} \quad \Delta H = X\ Cals$$

د ورکړ شوارقامو څخه لاندې معادلې لیکلای شو:

$$(i) \quad H_{(g)} + Cl_{(g)} = HCl_{(g)} \qquad \Delta H = -22.1 \,^{KCal}/_{mole}$$
$$(ii) \quad N_{(g)} + 3H_{(g)} = NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -11.0 \,^{KCal}/_{mole}$$
$$(iii) \quad N_{(g)} + 4H_{(g)} + Cl_{(g)} = NH_4Cl \quad \Delta H = -75.4 \,^{KCal}/_{mole}$$

(i) او (ii) معادلې په بل ترتیب او (iii) ورسره طرف په طرف جمع کوو:

$$HCl_{(g)} = H_{(g)} + Cl_{(g)} \qquad \Delta H = -22.1 \,^{KCal}/_{mole}$$
$$NH_{3(g)} = N_{(g)} + 3H_{(g)} \qquad \Delta H = -11.0 \,^{KCal}/_{mole}$$
$$N_{(g)} + 4H_{(g)} + Cl_{(g)} = NH_4Cl \quad \Delta H = -75.4 \,^{KCal}/_{mole}$$
$$HCl + NH_3 = NH_4Cl \qquad \Delta H = -42.3 \,^{KCal}/_{mole}$$

پس د نوموړې معادلې د جوړېدو حرارت $-42.3 \,^{KCal}/_{mole}$ دی.

نهم سوال: د CO د جوړېدوحرارت له لاندې ارقامو څخه محاسبه کړی.

$$(i) \quad C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.000Cals$$
$$(ii) \quad 2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H = -136.000Cals$$

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه په نظر کې ولرو:

$$C + O = CO \qquad \Delta H = X\ Cals$$

که (ii) معکوس حالت ترتیب اوبه (2) یې تقسیم کړو او بیا (1) معادلې سره یې طرف په طرف جمع کړو نو لرو.

$$CO_2 = CO + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H = 68.000Cals$$
$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.000Cals$$
$$C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO \qquad \Delta H = -26.000Cals$$

پس د CO دجوړېدلو حرارت 26000Cals- دی.

www.ketabton.com

لسم سوال: په ثابت فشار او 300K تودوخې درجه کې د میتان د جوړېدلو انتلپی 7583KJ- ده. په ثابت حجم کې به یې انتلپی څومره وي که $\left(R = 8.3JK^{-1}mole^{-}\right)$ وي؟

حل: مونږ پوهیږو چې:

$$Q_v = \Delta H = \Delta E + P\Delta V$$
$$= \Delta E + \Delta nRT$$

څرنګه چې $\Delta H = -75.83KJ$ ، $R = 8.3JK^{-1}mole^{-1}$ او T=300K دی د میتان د جوړېدلو حرارتي کیمیاوی معادله په لاندې ډول ده.

$$C_{(S)} + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

کاربن جامد دی لذا. $\Delta n_{(g)} = 1 - 2 = -1$

که دغه قیمتونه پورته معادله کې وضع کړو لرو.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$
$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT = -75,83KJ - (-1)\left(8,3JK^{-1}mole^{-1}\right)(300K)$$
$$\Delta E = -75,83KJ + 2490J = -75,83KJ + 2,49KJ$$
$$\boxed{\Delta E = -73,34KJ}$$

یوولسم سوال: د H_2S او CS_2 د جوړېدلو حرارتونه له لاندې ارقامو څخه محاسبه کړئ؟

$$(i)\quad 2H_2 + O_2 = 2H_2O + 136000Cals$$
$$(ii)\quad S + O_2 = SO_2 + 71080Cals$$
$$(iii)\quad 2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 + 267000Cals$$
$$(iv)\quad CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2 + 253000Cals$$
$$(v)\quad C + O_2 = CO_2 + 96000Cals$$

جواب:- د $H_2S = 5580Cals$ د جوړېدو حرارت او د جوړېدو حرارت د $CS_2 = -14840Cals$ دی.

دولسم سوال:- د $PCl_5\,(S)$ د جوړېدلو حرارت له لاندې ارقامو څخه محاسبه کړئ.

$$2P_{(S)} + 3Cl_{2\,(g)} \longrightarrow 2PCl_{3(L)} \quad , \quad \Delta H = -66,11KJ$$
$$PCl_3 + Cl_{2(g)} \longrightarrow PCl_{5(S)} \quad , \quad \Delta H = -141,42KJ$$

جواب: $PCl_5 = -174,48$ د جوړېدلو حرارت

دیارلسم سوال: د نیشکر د بورې د جوړېدلو حرارت محاسبه کړئ. چې د هایدروجن، کاربن ، او نیشکر د بورې دسون حرارتونه په ترتیب 68.5- ، 94.4- او $-1350\,\frac{KCal}{mole}$ وي؟

جواب: $\Delta H = 535.2KCal$.

b- د تعامل حرارت:

اول سوال: د CO د سون حرارت له لاندې ورکړ شو حرارتي کیمیاوی معادلو څخه محاسبه کړئ؟

www.ketabton.com

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97000 Cals............(i)$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO_2 - 39000 Cals...........(ii)$$

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو.

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = X \cdot Cals$$

(i) معادله په 2 تقسیم او هم دوهمه معادله معکوس ترتیب او په 2 تقسیم بیا یې طرف په طرف جمع کوو.

$$\tfrac{1}{2}C + \tfrac{1}{2}O_2 = \tfrac{1}{2}CO_2 + 48500 Cals$$

$$CO_2 = \tfrac{1}{2}C + \tfrac{1}{2}CO_2 + 19500 Cals$$

$$CO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = 68000 Cals$$

دویم سوال: د هایدروجن ، ایتان او Ethene د سون حرارتونه په ترتیب 68.4 , 370.4 او 393.5 $\frac{Kcals}{mole}$ دی . د انرژی تغیرات محاسبه کړی کله چې Ethene په Ethane ارجاع شي.

حل: ورکړ شوی معادلې

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H_1 = 68.4 K\,Cals........(i)$$

$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H_2 = 370.4 KCals.......(ii)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H_3 = 393.5 K\,Cals.......(iii)$$

مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو.

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad \Delta H_4 = yCals$$

(i) او (iii) په خپل او (ii) معکوس ترتیب او بیا یې طرف په طرف جمع کړو لاسته راځي:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad \Delta H_4 = 91.5 KCals$$

پس $y = 91.5 KCals$

دریم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl + Ca$$

که د $CaCl_2$ د جوړېدلو حرارت $NaCl = 9770 Cals, 191000 Cals$ کالوري ده.

مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl + Ca \qquad \Delta H = X\ Cals$$

ورکړ شوی ارقام:

$$Ca + Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 \qquad \Delta H = 191000 Cals.......(i)$$

$$Na + \tfrac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow NaCl \qquad \Delta H = 97700...............(ii)$$

د (i) معادلې بل ترتیب.

$$-CaCl_2 \longrightarrow -Ca - Cl_2 \qquad \Delta H = +191000 Cals$$

(ii) معادله په (2) ضرب او بیا په ترتیب (i) معادله طرف په طرف ترې تفریق کوو:

www.ketabton.com

$$2Na \longrightarrow NaCl - Cl_2 \qquad \Delta H = 97700 Cals$$
$$\mp CaCl_2 \longrightarrow \mp Ca \mp Cl_2 \qquad \Delta H = -191000 Cals$$
$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl + Ca \qquad \Delta H = 4400 Cals$$

ځلورم سوال: د CS_2 د جوړېدلو حرارت محاسبه کړی. د S, C, CS_2 د سون حرارتونه په ترتیب $265100 Cals$ ، $94300 Cals$ او $71080 Cals$ دی.

حل: مونږ لاندې ملاحظه باید ولرو:

$$C + 2S \longrightarrow CS_2 \qquad \Delta H = X \cdot Cals$$
$$CS_2 + 3O_2 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 \qquad \Delta H = 265100 Cals ....(i)$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = 94300 Cals ....(ii)$$
$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad \Delta H = 71080 Cals ....(iii)$$

(i) معادله په بل ترتیب (ii) معادلې سره جمع او (iii) په (2) ضرب او طرف په طرف یې جمع کوو:

$$CO_2 + 2SO_2 \longrightarrow CS_2 + 3O_2 \qquad \Delta H = -265100 Cals$$
$$C + O_2 \longrightarrow O_2 \qquad \Delta H = 94300 Cals$$
$$2S + 2O_2 \longrightarrow 2SO_2 \qquad \Delta H = 142160 Cals$$
$$C + 2S \longrightarrow CS_2 \qquad \Delta H = -28640 Cals$$

<u>پنځم سوال</u>:- د لاندې تعامل حرارت تعین کړې؟

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_{6(g)}$$

ورکړ شوي ارقام

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(S)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} + 33700 Cals$$
$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2S_{(L)} \qquad + 68400 Cals$$
$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} + 37300 Cals$$

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_6 \quad , \Delta H = X \cdot Cals$$

پس (iii) معادله معکوس ترتیب او (i) او (ii) سره یې طرف جمع کوو:

$$2CO_2 + 3H_2O = C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 \quad , \Delta H = -37300 Cals$$
$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \quad , \Delta H = 33700 Cals$$
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \quad , \Delta H = 64800 Cals$$
$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \quad , \Delta H = 64800 Cals$$

<u>شپږم سوال</u> : لاندې تعامل

$$C_{(graphite)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{(g)} \quad , \Delta H = -110,55 Kj$$

www.ketabton.com

په 1atm فشار او 298K تودوخه کې اجرا شوی دی که د موادو ګرافیت حجم $5,3cm^3$ وي ΔE به څومره وي؟ فرض کړی چې د ایډیال ګاز حالت دی.

حل: مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

د ګرافیت مولر حجم $5,3cm^3$ دی او مونږ فرض کړی دی چې دا د آزاد شوي ګاز حجم دی لذا

$$\Delta n = 1/2\ ,\ \Delta H = -110,55Kg\ ,\ T = 298K^O$$

$$R = 8,3JK^{-1}mole^{-1}$$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$-110,55 = \Delta E + \frac{1}{2}\cdot 8,3\times\frac{298}{1000}$$

$$\Delta E = -110,55 - 1,237 = -111,787KJ$$

اووم سوال: د میتان د تجزې انتلپی په کاربن او هایدروجن باندې $1476,95KJ$ او همدارنګه ایتان د تجزې $2447,64KJ$ دی د C-C د رابطې انتلپی محاسبه کړی.

جواب: 232,2 KJ

اتم سوال: کله چې یو مول اوبه په $373K^o$ تودوخې درجه او یو اتموسفیر فشار کې په بخار تبدیلی شي 40,68KJ حرات جذبوي د اوبو مولار حجم $18Cm^3$ او د بخار حجم $30,60ml$ دی ددې پېښې ΔE محاسبه کړی.

جواب: $37,6\ ^{KJ}/_{mole}$

نهم سوال: که بنزین ، کاربن او هایدروجن د سون انتلپی په ترتیب Q_1 , Q_2 او Q_3 وي. بنزین د جوړېدلو انتلپی به څومره وي.

لسم سوال: د CS_2 د جوړېدلو انتلپی محاسبه کړی. د CS_2 ، C او S د سون انتلپی په ترتیب 1109,44 , 394,65 او $298,73\ ^{KJ}/_{mole}$ وي:

جواب: $-117,3KJ$

یوولسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$C_{(S)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$$

د لاندې تعاملاتو د ΔH قیمتونه ورکړ شوي دي.

$$C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad ,\Delta H = -94,1Kcals$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = -68,3Kcals$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}, \Delta H = -212,8Kcals$$

دولسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

ورکړی معادلې.

www.ketabton.com

$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2 - 47,8Kcals$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 68,4Kcals$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97Kcals$$
$$CH_3CHO + \tfrac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 28,2Kcals$$

جواب: $28,2Kcals$

ديارلسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$CaCl_2 + 2Na = Ca + 2NaCl + X\ Cals$$

د $CaCl_2$ او NaCl د جوړېدلو حرارت په ترتيب $97,7Kcals$ h, $191Kcals$ دی.

جواب: $X = 4400Cals$ د تعامل حرارت

څوارلسم سوال: په $298^\circ K$ تودوخه کې لاندې تعاملات او حرارتونه ورکړ شوي دی.

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = 1394,5KJ$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = -285,8KJ$$

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = -1559,8KJ$$

په $298^\circ K$ د $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)}$ تعامل د حرارت تغير تعين کړی.

جواب: $,\Delta H = -120,5KJ$

پنځلسم سوال: د $C_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$ تعامل حرارت په ثابت فشار او $25^\circ C$ تودوخه درجه کې $-110.5KJ$ دی ، که تعامل په ثابت حجم کې وي د تعامل حرارت به څومره وي؟

شپاړلسم سوال: د لاندې تعامل ΔH په $25^\circ C$ تودوخه کې محاسبه کړی.

$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$\Delta H = 241,74\ KJ/mole$ په $18^\circ C$ حرارت کې ، او مولاړ حرارتی ظرفيت $KJ^{-1}, mole^{-1}$ ورکړ شوی دی

$C_P(H_2) = 28,83KJ^{-1}mole^{-1},\ C_P(O_2) = 29,12KJ^{-1}mole^{-1},\ C_P(H_2) = 33,56KJ^{-1}mole^{-1}$

اوولسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$C_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$$

په $25^\circ C$ تودوخه او ثابت فشار کې يې حرارت $-110KJ$ دی . په ثابت حجم کې به يې څومره حرارت وي؟

C- د خنثی کولو حرارت:-

اول سوال: په $25^\circ C$ تودوخه او يو اتموسفير فشار کې د ميتابوريک اسيد خنثی کولو څخه چې د قوې قلوي پواسطه صورت نيسی. $10.000\ Kcals/mole$ حرارت آزاديږي د ميتا بوريک اسيد (HBO_2)

www.ketabton.com

د تجزیې ستندرد حرارت حساب کړی.؟

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

ورکړ شوی

$$HBO_{2(aq)} = BO_2^-{}_{(aq)} + H^+ \qquad ,\Delta H = X\cdot Cals..............(i)$$

$$HBO_{2(aq)} = OH^- = BO_2^- \qquad ,\Delta H = 10.000Cals.........(ii)$$

مونږ پوهیږو چې

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad ,\Delta H = 133.600Cals..................(iii)$$

که (iii) معادله له (ii) څخه تفریق او بیا ترتیب شي لیکلای شو.

$$HBO_{2(aq)} = BO_2^- + H^{\uparrow} \qquad ,\Delta H = -33600\, {}^{cals}/_{mole}$$

څرنګه چې نوموړی اسید یو قیمته دی لذا مالیکولی وزن او معادل وزن یې سره مساوي دی. دغه حرارت د خنثی کولو حرارت سره تعبیر کیږي.

<u>دوهم سوال:</u> د KOH رقیق محلول د خنثی کولو حرارت د 0,1 نارمله یو قیمته تیزاب محلول په واسطه 14200Cals دی. فرضاً اسید 25% دی او $N/_{10}$ محلول کې تجزیه شوی وی. د مونومړی اسید فی مول تجزیې حرارت محاسبه کړی. که د قوي اسید په واسطه د قوی قلوی د خنثی کولو حرارت 13700Cals ورکړ شوی وی.

<u>جواب:</u> د فی ګرام مول د تجزیې حرارت = $666.7cals$ دی.

<u>دریم سوال:</u> د NH_4OH او HF د خنثی کولو انتلپی ګانې ΔH په ترتیب $51.48KJ$ او $68.63KJ$ دی د نوموړو د تجزیې انتلپی ګانې محاسبه کړی، د لاندې تعامل لپاره.

$$H_2O_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} = 2H_2O \qquad \Delta H = -57.33KJ$$

جواب: د NH_4OH د تجزیې انتلپی =5,85KJ او د HF د تجزیې انتلپی −11,30K دی.

ځلورم سوال:- د $NaOH$ په واسطه د HCN د خنثی کولو حرارت $-12,13KJmole^{-1}$ دی. د HCN د آیونایز ΔH^0 محاسبه کړی.

حل: که تیزاب او قلوی دواړه قوی وي که د قوی اسید په واسطه د قوی قلوی د خنثی کولو حرارت د تعامل حرارت سره مساوی وی یعنی: $\Delta H^0 = -13,6Kcals$ یا $-55.90KJmole^{-1}$ دی پس:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0{}_{10nz} + \Delta H^0{}_{neutr}$$

$$-55,9 = \Delta H^0{}_{10nz} - 12,13$$

$$\Delta H^0{}_{10nz} = -55,9 + 12,13 = -43,77KJmole-1$$

www.ketabton.com

څلورم فصل

د ترموديناميک دويم قانون

4-1 د لومړي قانون محدوديت او د دويم قانون ضرورت:

لاندې دوه اصلي محدوديتونه چې لومړي قانون يې لري د دويم قانون په واسطه لري شول:

1) د ترموديناميك د لومړي قانون حالتونه چې انرژي له يو شكل څخه بل شكل ته اوړي او مجموعي انرژي ثابته پاتې كيږئ د انرژي جريان په مستقيم ډول نه ښودل كيږي. دويم قانون د پيشګويي لپاره معيار ټاكلی دی چې خوا پيښه خود به خوده واقع شوی كه خود بخوده نه ده واقع شوی.

2) د لومړي قانون ټول حالتونه چې د كار مختلف شكلونه كيدای شي په مكمل ډول په حرارت او په نظري لحاظ په مكمل ډول يو بل باندې اوړيدای شي، لاكن عملاً ملاحظه شوی چې صرف د حرارت مقداري كسراتو څخه پرته په دوراني پيښو كې نور په كار اړول شوی دی يعنې 100% تبديليدل يې امكان نه لري. دويم قانون د دغه اوښتون متوسطه محاسبه كول پيښې كړی ده.

4-2 د دويم قانون اظهارات:

دويم قانون كيدای شي په ډېرو لارو بيان شي لاكن ټول دغه اظهارات په منطقي لحاظ د يو بل معادل دی.

<u>د **Planck** بيان :-</u> ((غير ممكن دی چې داسې ماشين جوړ شي چې په دوراني ډول كار وكړي او حرارت په كار تبديل كړی بې لدې چې په محصولاتو كې له چاپيريال سره لږ تغير راشي)) له دی بيان څخه په نظر راځي چې هيڅ ماشين 100% موثريت نشي لرلای.

<u>د **Clausius** بيان:-</u> ((امكان نلري پخپله عامل ماشين د خارجي وسيلې له مساعدت څخه پرته په پيوسته ډول حرارت له يو جسم څخه بل جسم ته د تودوخې په ټيټه درجې كې چې جسم يې لري، انتقال كړي)) په ساده ډول د ترموديناميك لومړی قانون بيانوی چې انرژی له يو شكل څخه بل شكل ته انتقال كوي بې له دې چې لږ ضايع شي لاكن په هغه حد كې چې تبديل واقع كيږي په آرامه سره وي. د ترموديناميك دويم قانون بيانوی تقريباً د تبديل په حدود كې وي او بناءً د ماشين كار آئی (كار كردګي) ده. د انرژي نور ټول شكلونه كيدای شي په مكمل ډول په حرارت تبديل شي لاكن د حرارت مكمل تبديليدل د انرژي په نورو اشكالو غير ممكن دی لهذا اكثراً دويم قانون داسې هم بيان كيدای شي ((امكان نه لري چې حرارت بې له خسارې په كار تبديل شي))

د دويم قانون ډېر مفيد بيانات د ترموديناميكي مقاديرو حالتونه (انتروپي S) كيدای شي د انتروپي (S) تعريف د Car not كړی د فرض كولو په واسطه، آسانه انكشاف وركول كيدای شي د

www.ketabton.com

انتروپي S تغير له پاره ، په ثابته تودوخې درجه کې د سیستم د حالت محدود تغير د لاندې رابطې په واسطه ورکړ شوی دی.

$$\Delta S = \frac{S_{qrev}}{T} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

دويم قانون د مشاهداتو او تجربو بنياد دی. دغه قانون صرف په دوراني پېښو کې عملی (قابل اجرا) دی.

4-3 خود په خودي (اختياري) او غير خود بخودي تغيرات:

طبعي تغيرات خود بخودي او غير رجعي دی د مثال په ډول له تپې څخه ښکته خواته او به جريان لري مونږ نشوکولای په مستقيم ډول جريان معکوس کړو بلکه د يوې خارجي قوې پواسطه کيدای شي جريان صورت ونيسي. حرارت له ګرم جسم څخه سوړ جسم ته جريان لري. د پېښې د رجعت له پاره مثال، که حرارت له سوړ څخه ګرم ته رجعت ورکړي لکه يخچال پدې صورت کې سيستم ته بايد له بيرون څخه انرژي ورکړ شي. رجعي خودبخودي تغيرات د غير خود بخودي تغيراتو په نامه ياديږي غير خود بخودي تغيرات صرف هغه وخت جوړيدای شي چې له بيرون څخه انرژي ورکړ شي.
کله چې يو تغير له رجعت لاندې سرته رسيدلی وي اعظمي مقدار کار حاصليږي عملاً غير ممکن دی چې د حقيقي ماشين په واسطه له يو سيستم څخه اعظمي کار حاصل شي ځکه کسرات ددې سبب کيږي چې يو مقدار کم شي بر علاوه په ريښتيا رجعي تغيربايد بې نهايته ورو اجرا شي بناء عملي پيښې تل تر معين حد پورې رجعي وي حاصل شوی کار نسبت تيوريکي اعظمي مقدار کاوته لږ وي.

4-4 دوراني (کړيز) پيښې:

کله چې يو سيستم د يو سلسله تغيراتو له تکميليدو څخه وروسته اصلي حالت ته برګشت وکړي ويل کيږي چې دوره تکميل شوی ده پوهيږو چې دا کامله دوراني پيښه ده څرنګه چې داخلي انرژي صرف د سيستم له حالت څخه تعينږي. په دوراني پيښه کې د داخلي انرژي خالص تغير صفر دی.

يعني: $\Delta E = 0 = q - w$

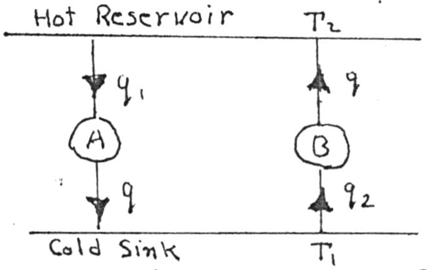
که تغيرات رجعت لاندې سرته رسيدلی وي دغه (Cycle) د رجعي دوران په نامه سره ياديږئ رجعي دوران يو خيالي (موهومي) دوران دی لاکن د معين مهم مناسبت په پر مخ بيولو کې ډېر مفيد دی. زيات معروفه دوراني پروسه (پيښه) د Carnot Cycle دوران دی.

4-5 د Carnot قضيه:

د ترموديناميك له دويم قانون څخه ډېر مهم عمومي استخراج دا دی ((ټول هغه رجعي حرارتي ماشينونه چې د يو شان تودوخې درجې په لړو کار کوي د دوی د کار کفايت (اندازه) مساوی دی)) په دې معنی هغه ماشين چې رجعي کار کوي صرف د تودوخې درجې منبع او نزول پورې مربوط دی د ماشين د کار کولو له روش او د کار آمد موادو له طبعيت څخه مستقل دی.

www.ketabton.com

د Carnot د قضيې ثبوت : فرضاً دوه رجعي حرارتي انجنونه د A او B دي چې د کار کولو کفايت (اندازه) يې مختلف دی. خو کار کول يې د تودوخې محدود شوی دوه مساوی T_1 او T_2 درجو کې صورت نيسي.



(۴-۱ شکل)

د Carnot د تفسي ثبوت :

فرضاً A ماشين په T_2 کې له ګرم مخزن څخه q_1 مقدار حرارت واخلی که W_A هغه مقدار کار وي چې ماشين q مقدار حرارت به کار اړولی وي نو په T_1 کې سوړ مخزن بايد $q_1 - W_A$ مقدار ورکړی وي

يعنې:

$$q_1 - W_A = q_A$$

فرضاً B ماشين په T_1 کې له سوړ مخزن څخه q_2 مقدار حرارت واخلی. که W_B هغه مقدار کار وي چې ماشين q مقدار حرارت په کار اړولی وی. نو په T_2 کې ګرم مخزن بايد $q_2 - W_B$ مقدار واخلی يعنې

$$q_2 - W_B = q_B$$

$$q_A > q_B$$

برعلاوه فرضاً دغه دوه رجعي ماشينونه يو بل سره وصل (جفت) شوی وی پس A ماشين په مستقيم ډول کار کوي يعنی د کار کولو په جريان کې له T_2 څخه حرارت اخلی او T_1 کې يې ورکوي او د B ماشين هم په رجعي مسير کې کار کوي يعنی د کار کولو په جريان کې له T_1 څخه حرارت اخلی او T_2 ته يې ورکوي چې په دې صورت کې په يو مکمل دورکې د حرارت او کار تغيرات واقع کيږي چې مختصراً په لاندې ډول ښودل شوی:

	ماشينونه A	ماشينونه B
په T_2 کې انتقال شوي حرارت	$+q$	$-q$
اجرا شوی کار	$+W_A$	$-W_B$
په T_1 کی انتقال شوی حرارت	$+q_A$	$-q_B$

د دغو دوه رجعي ماشينونو په واسطه د حرارت دور تکميل کيږئ دغه دواړه ماشينونه بيرته ابتدای حالتونو ته راګرځي بې له دې چې له بهر سره په توليد کې يې تغير راشي لکه چې ورکړ شوی.

$$q_B - q_A = \text{په } T_1 \text{ کې حاصل شوی حرارت}$$

$$W_A - W_B = \text{اجرا شوی کار}$$

www.ketabton.com

$$q_A = q - W_A$$

$$q_B = q - W_B$$

په T_2 کې حاصل شوی حرارت $= q - w_B - (q - W_A)$

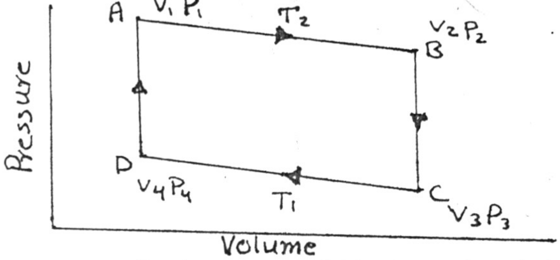
$$= q - w_B - q + W_A$$

اجرا شوی کار $= W_A - W_B$ ....(2)

بناپردی ددغسی فرضی رجعی ماشینونو جوړیدنه په دورانی وظیفه کی ، د T_2 د تودوخی په درجه کی دجذب شوی حرارت په مکمل ډول بیرته ورکول بی له دی چی نورو تغیراتو ته اجازه ورکړی دترمودینامیك له دویم قانون ، سره مخالف دی. بناءً له دی څخه نتیجه ګیری کیږی چی د A او B ماشینونه دکار کولو متفاوت کفایت (اندازه) نشی لرلای. د فرضیه ، دترمودینامیك له دویم قانون څخه مستقیماً پیروی دی.

Car not 4-6 کړی:

مونږ پورته ملاحظه کړه ټول هغه رجعی ماشینونه چی دمساوی لمیټ شوی تودوخی درجې په منځ کی کار کوی، دکارکولو مساوی کفایت لری. بناءً درجعی ماشین دعمل کرد محاسبه د دوه ورکړشو تودوخو درجو T_2 (منبع) او T_1 (sink تخلیه) په منځ کی صورت نیسی . مونږ ته ممکن دی چی همدا ډول ماشین انتخاب کړو. ددغه مقصد له پاره زیات مناسب پیشنهاد په 1824 کال کی د Car not په واسطه شوی دی. چی د Car not کړی څخه عبارت ده . ددغه متصور شوی کړی پینځی څلور مرحلی لری. فرضاً دایدیال ګاز یومول په یوه استوانه کی چی پستون ولری دڅلورو متوالی عملیو تر معرض لاندی عیار شوی دی. دپستون په واسطه چی پورته اوښکته حرکت ورکولای شو دګاز مختلف حجمونه د انبساط او انقباض لاندی حاصلیږی . دغه عملیات (4-2 شکل) کی ښودل (بیان) شویدی .



(۴-۲ شکل)

د Carnot کړۍ

1- عملیات:- ایزوترمی انبساط : فرضاً د A په نقطه کی دګاز حجم V_1 او موجود فشار P_1 وی. د تودوخی درجی T_2 Isothermal رجعی انبساط وکړی. د B په نقطه کی تغیرات دګاز حجم V_2 او فشار P_2 دی . د اول قانون په اساس $\Delta E = q - w$. څرنګه چی دګاز انبساط Isothermal دی نو $\Delta E = 0$ ده پس $q = w$ بناءً جذب شوی حرارت له اجرا شوی کار سره مساوی دی کوم چی دسیستم په واسطه په چاپیریال باندی کیږی.

فرضاً د q_2 د T_2 په تودوخی درجه کی دسیستم په واسطه جذب شوی حرارت وی او W_1 د سیستم په واسطه په چاپیریال باندی اجرا شوی کار وی پس:

$$q_2 = w_1 = RT_2 Ln\frac{v_2}{v_1} ....3$$

2. عملیات :- ادیاباتیك انبساط: که وروسته له Isothermal انبساط څخه ګازته ادیاباتیك انبساط V_2 څخه V_3 ورکړ شی له B نقطی څخه C نقطی ته . دترمودینامیك دلومړی قانون په اساس:

$$\Delta E = q - W$$

www.ketabton.com

ځکه انبساط ادیاباتیک دی) $\Delta E = -W, q = 0$

یا $\Delta E = \Delta Tc_v$ $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ د تعریف په اساس

$$-\Delta T.c_v = W$$

که دغه عملیاتو کی اجرا شوی کار د W_2 په واسطه وښودل شی.

$$W_2 = -\Delta T.C_V = -(T_1 - T_2)C_V$$

$$W_2 = (T_2 - T_1)C_V \text{..................}4$$

3-عملیات Isothermal تراکم:- که وروسته له Isothermal ادیاباتیک انبساط څخه نوموړی ګازته رجعی Isothermal تراکم د تودوخی په ټیټه درجه T_1 کی ورکړ شی له همدی امله حجم ئی V_3 څخه V_4 ته کمیږی یعنی له C نقطی څخه D ته ځی په دغه صورت یا حالت کی له چاپیریال څخه باید حرارت واخلی.

پس د ترمودینامیك دلومړی قانون په مطابق.

$$\Delta E = q - W$$

څرنګه چی تراکم (انقباض) Isothermal او رجعی ده بناپردی.

$$\Delta E = 0 \quad \text{یا} \quad q = w$$

که د تودوخی په T_1 درجه کی له چاپیریال څخه q_1 اخیستل شوی حرارت وی او W_3 په سیستم باندی اجرا شوی کار وی.

$$-q = W_3$$

په سیستم باندی اجرا شوی کار = له بهتر څخه اخستیل شوی حرارت

$$= RT_1 Ln\frac{V_4}{V_3}\text{................}5$$

4 عملیات: ادیاباتیك تراکم: وروسته له دری موثرو عملیاتو څخه که نوموړی ګاز په ادیاباتیک رجعی ډول ترمعرض لاندی راشی. داګاز بیرته اصلی حجم V_1 د تودوخی T_2 درجی ته راګرځی یعنی له D څخه A ته. دلته کار په سیستم اجرا کیږی فرضاً کار W_4- وی.

اوس د ترمودینامیك له لومړی قانون څخه په آسانه حاصلیږی.

$$-W_4 = -C_V(T_2 - T_1)\text{............}6$$

نوی جذب شوی حرارت q دګاز په واسطه جذب شوی حرارت په ټول دوران کی ورکوی یعنی.

$$q = q_2 + (-q_1) = RT_2 Ln\frac{V_2}{V_1} + RT_1 Ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$q = q_2 - q_1 = R(T_2 - T_1)Ln\frac{V_2}{V_1}\text{...........}7$$

www.ketabton.com

په ادياباتيك انبساط کې $\left(\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}\right)$ دی.خلاصه دګاز په واسط اجرا شوی کار (W) دلاندی رابطی په واسط ښودل شوی دی.

$$W = w_1 + w_2 + (-w_3) + (-w_4)$$ يا

$$w = RT_2 Ln\frac{v}{v_1} \text{Ln} + c_v(T_2 - T_1) + RT_1 Ln\, v\, \text{Ln} - c_v(T_2 - T_1)$$

$$w = RT_2 Ln\frac{v_2}{v_1} \text{Ln}\, RT_1 Ln\frac{v}{v_4}$$

په اديباتيك انبساط کې $\left(\frac{v_2}{v_1}=\frac{v_3}{v_4}\right)$

$$W = R(T_2 - T_1)\text{Ln}\frac{v_2}{v_1} \text{.............8}$$

له پورته (7) او (8) معادلو څخه معلوميږي چې:

$$w = q$$

بناءً په دورانی پيښه کې $q = w$ سره دی.

له (7) او (8) معادلو څخه اجرا شوی کار عبارت دی له:

$$W = R(T_2 - T_1)Ln\frac{v_2}{v_1} \text{.........}\quad 9$$

اوجذب شوی مقدار حرارت د تودوخی په لوړه درجه T_2 کې يعنی q_2.

$$q_2 = RT_2 Ln\frac{V2}{V1} \text{...............10}$$

که (9) او (10) معادلی طرف په طرف تقسيم او بيا منظمه شی نو ليکلای شو.

$$W = q_2\frac{T_2 - T_1}{T_2} \text{................11}$$

څرنګه چې $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ تل له (1) يو څخه کم دی، ځکه نو T_1 او T_2 صفر کيدای نشی. لهذا دحرارتی انجن کار آئی تل له يو (1) څخه کم وی. تراوسه پوری داسی انجن جوړشوی نه دی چې کار آئی مساوی يو (1) وی. د ترموديناميك دلومړی قانون په مطابق دسيستم په واسطه خالص جذب شوی حرارت معادل دی هغه کارته چې دسيستم په واسطه اجرا کيږی. پس

$$W = q_2 - q_1$$

لهذا سودمندی (کارآيی) عبارت دی له:

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \text{.................12}$$

$$\frac{W}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$ يا

www.ketabton.com

که د q_1 حرارت مقدار دومره کم وی چی دسنجش وړنه دی پورته معادله په بل شکل لیکلای شو.

$$\partial w = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\,\delta q_1 ....13$$

په مختصر ډول که $T_1 - T_2$ په رعایت چې دمحاسبی وړ نه دی ، (13) معادله په عمومی صورت لاندی شکل لری.

$$\partial w = \frac{\delta q}{T}\,dT ....14$$

4-7 د Car not د قضیبی اهمیت:

د Car not دقضیبی او د Car not دکړی زیات مهم اهمیت عبارت دی له:

(1) په کار باندی دحرارت انتقالیدلو کارآیی (کفایت) د Car not د کړی دکار کولو کفایت په لاندی رابطه کی افاده شوی دی.

$$\frac{w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

دحرارتی انرژی تحفظ په کار باندی اعظمی کارآیی ورکوی. بناءً دیو حرارتی انجن اعظمی کارآیی (کفایت یاعملکرد) دی.

(2) ترمودینامیك یا دکالوین د تودوخی درجه او (3) دانتروپی مفهوم.

4-8 دحرارتی انجن عملکرد:

یوماشین یا هغه انجن چی دحرارت اړولو استعداد په کار باندی لری. لومړی له یویْ حرارتی منبع څخه چی د تودوخی لوړه درجه لری د ټول جذب شوی حرارت یوه برخه په موثر کاربدلوّی او باقی ئی چاپیریال سره تبادله کوی یا sink ته ئی ورکوی لکه چی(4-2 شکل)کی ښودل شوی دی. لهذا دماشین یا انجن عملکرد داسی تعریف شوی "دماشین یا انجن په واسطه دجذب شوی حرارت کسر یا یوه برخه کولای شو په کارئی تبدیل کړو" ریاضیوی معادله ئی عبارت دی له .

$$\eta = \frac{\text{هغه حرارت چې په کار تبدیل شوی}}{\text{اخیستل شوی حرارت له منبع څخه}} ....14a$$

بناءً که q_2 دانجن په واسطه اخیستل شوی مجموعی مقدار دحرارت وی، q_1 هغه مقدار حرارت دی چی بیرته ئ ورکړی او W اجرا شوی کار دی، پس د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس:

$$q_2 - q_1 = w$$

څرنګه چی

$$\text{دماشین عملکرد} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{w}{q_2}$$

4-9 د Car not د کړی عملکرد:

له (11) معادله څخه دا صحیح ده چی:

$$w = q_2\,\frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

www.ketabton.com

یا

$$\frac{w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

یا

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} ....15$$

4-10 ترمودینامیك یا دکالوین د تودوخی درجه:

دایدیال گاز د تودوخی درجه (دمطلقه درجی په نامه مسمی شوی ده) دکیلو ساك – چارلس دقانون دانکشاف څخه مونږ پوهیږو. دیخ نیولو ټکی (o^oc) شماره گذاری شوی دی چی د مطلقی درجی له $(273,160^O)$ سره برابره ده د مطلقه 0° دسانتی گیرد له 16 ,273– سره مطابقت لری.

دایدیال گاز د تودوخی درجه ، اگر چه عمل کی په سختۍ سره (سکیل) کې ښودل کیږی . د ځینی خاصو مواد و لکه (سیماب ، گاز – الکهول او داسی نورو) غیر موثر انبساط ، د تودوخی د درجی دحدود د تغیراتوکې ثابت نه دی بناءً ، د ریفرنس پواسطه درجه تعریف شوی ده چی د ځینی ورکوونکی جسم کړنې داندك عدم قطعیت تابع دي.

په دغه شکل باندی W.Johnson Lord Kelvin 1848 کال کی بریالی شو نوموړی اظهار کړی چی د ترمودینامیك درجه. دتودوخی درجی اساس دی درجعی ماشین په کار کردگی (عملکرد) کی کوم چی د Car not د قضیی په مطابق دی او دکار کوونکی جسم له طبعیت څخه مستقل دی.

فرضاً رجعی ماشین په منځ د دوه ثابتو درجو چی یو ئی د حرارت منبع اوبله ئی Sink دتودوخي اخیستونکی وي عمل کړی وي. هر یوه منبع (مخزن) او Sink دکالوین په درجه معین شوی وی په رجعی دوران کی متناسب مقدار حرارت خارج یا داخلیږی . که په دغه حالت کی q_2 له منبع څخه انتقال شوی حرارت وی ، د T_2 او T_1 د تودوخی د درجو په مطابق د ترمودینامیك درجه دلاندی معادلی په اساس تعین کیږی.

$$\frac{-q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} ....16$$

بناپردی د تودوخی درجی دکارکوونکی جسم له طبیعت څخه په مستقله لار تعین شوی وی هغه داده چی مونږ خاصو موادو ته ضرورت نه لرو لکه د ترمودینامیك مواد .

صفر درجه ، مونږ ته دا امکان شته چی په ترمودینامیك درجه د صفر مقام استنتاج کړو، د (16) مې معادلې پواسطه په ترتیب حاصلولای شو:

$$\frac{-q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{-T_1}{T_2}$$

www.ketabton.com

$$1+\frac{q_1}{q_2}=1-\frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_2+q_1}{q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2}\text{................}17$$

که د T_1 په عوض مساوی (صفر) په دی رابطه کی وضع شی لاسته راځی.

(یعنی د ترمودینامیك درجه صفر ده) $\frac{q_2+q_1}{q_2}=1$

دصفر نقطی عمده تعریف دادی: دترمودینامیکی درجی صفر نقطه د تودوخی هغه درجه ده چی رجعی ماشین ئی دسوړوالی مخزن (sink) کی لری او کار آنی (کفایت) ئي 1 وی یعنی ماشین د دی توانائی ولری چی په مکمل ډول حرارت په کارتبدیل کړی.

فعلاً ، لکه چی مونږ رومبی پوه شو. په کارباندی دحرارت مکمل اوښتون هغه وخت ممکن دی چی دایدیال ګاز درجه د تودوخی درجه مطلقه صفر وی. بناپردی د ترمودینامیکی درجی صفر نقطه د ایدیال ګاز له درجی سره یوشان (مساوی) ده. دیوشان مطلقه دوه درجو د جوړنې په حواله په هریوحالت کي د درجی سایز (اندازه) باید مساوی وی. دیخ دانجماد ټکی په 273,16 درجوګی اجرا او بڼابر شوی دی. ځکه دواړه حالتونوکی یوشان درجی دی د ایدیال ګاز ، د تودوخی درجې سکیل اکثراً دکالوین په درجی ښودل شوی او سمبول ئی (K) دی.

د مطلقه صفر غیر قابل حصولی (بیحصولی):

له (14a) معادلی څخه ، دحرارت مکمل اوښتون په کار باندی ممکن دی که $\eta=1$ وی. لاکن دترمودینامیك له دوهم قانون سره تناقص دی. لهذا ممکن مونږ محاسبه کړی وی چی د ترمودینامیکی تودوخی درجه دمطلقه درجی صفر ده یا د هیڅ میخانیکی وسیلې په واسطه‌نشو کولای چی په دی عمل قادر شو همدا د مطلقه صفر غیر قابل حصولی ده چی د ترمودینامیك د دویم قانون پواسطه یو ضمنی مفهوم ده.

4-11 دماشین دکارآئی په رابطه عددی مسایل:

1- سوال: یو حرارتی انجن د $65^{\circ}c$ او $21^{\circ}c$ په منځ کی کارکوی دماشین کارآیی پیدا کړی.؟

حل: کارآیی

$$\eta=\frac{T_2-T_1}{T_2}$$

$$\eta=\frac{(273+65)-(273+21)}{(273+65)}=\frac{44}{338}$$

$$\eta=0,13017$$

www.ketabton.com

2- سوال: دبخار د انجن کار آیی چی $127^{\circ}c$ او $27^{\circ}c$ درجو کی کارکوي محاسبه کړی. اوهم داجرا شوی کار اندازه محاسبه کړی کوم چی په مکمل دوران کی ئی په $127^{\circ}c$ کې 10^3 کالوری حرارت اخیستلای وی.؟

حل:
$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{(273+127)-(273+27\ c)}{(273+127)} = \frac{100}{400} = 0,25$$

همدارنګه:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{w}{q_2} = 0,25$$
$$w = 0,25.q_2 = 0,25.10^3 = 250cals$$

3- سوال: د Car not انجن کی تهیه شوی حرارت $453,6kcals$ دی. د نوموړی انجن پواسطه څومره موثر کارسرته رسولای شو کوم چی د $0^{\circ}c$ او $100^{\circ}c$ په منځ کی کاروکړی.؟

حل :
$$\frac{w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},\ \ w = q_2\frac{T_2 - T_1}{T_2} = 453600\frac{373-273}{373}cals$$
$$w = \frac{453600\times100}{373}.4,184\ joules$$
$$w = 5,088.10^{+5}\ joules$$

4- سوال : اجرا شوی اعظمی کار په erg باندی محاسبه کړی ، د Isothermal او ترمودینامیکی رجعی انبساط د 5 موله ایدیال ګاز له پاره کوم چی له (2) اتموسفیره تر (15) اتموسفیره په $298k$ کې کار وکړی.

$$R = 8,314.\times10^7 erg, k^{-1}.mol^{-1}$$

(جواب $28,52kJ$)

5- سوال: دبخار دانجن اعظمی کار آیی محاسبه کړی که انجن د $110^{\circ}c$ او $25^{\circ}c$ په منځ کی کار وکړی دبخار د دیګ د تودوخی درجه $140^{\circ}c$ ته لوړه کړای شی انجن باید څومره کار وکړی په دی شرط چی د Sink د تودوخی درجه مساوی وساتل شی.؟

6- سوال: دحرارت انجن د $100^{\circ}c$ او $0^{\circ}c$ په منځ کی کار کوی. د نوموړی انجن کارآئی پیدا کړی.

7-سوال : یو حرارتی انجن د $130^{\circ}c$ او $42^{\circ}c$ په منځ کی کار کوی. ددی ماشین کارآئی پیدا کړی.

ستاسو د علمیت آزمویل

1- د ترمودینامیك دلومړی قانون محدودیت څه دی.؟

(جواب 1-4 ته مراجعه وشی.)-

2- a. دترمودینامیك د دویم قانون حالت او توضیح ئی؟

www.ketabton.com

b. ثبوت کړی چی د ټولو رجعی انجنونو دورانی عملکرد ، T_1 او T_2 مساوی محدود شوی تودوخی درجو په منځ کی مساوی کارآئی لری.
(جواب 2 – 4 او 5 – 4 مقالو یا تعریفو ته مراجعه وشی)

3- د Carnot دکړی په کمك سره د رجعی انجن کارآئی انکشاف بیان کړی کوم چی د T_1 او T_2 تودوخی درجو په منځ کی کار کوی.
(جواب 6 – 4 تعریف ته دی مراجعه وشی)

4- خود بخودی پیښې تعریف او د توضیح له پاره څلور مثالونه ورکړه.
5- د خود بخودی معیار کوم دي ؟ تفسیری ګذارش ورکړه چی یو خود بخودی تفسیر د داخلی انرژی له کموالی سره توام وی.

6- دخودبخودی پیښې کی څه په نظر کی نیول کیږی؟ په خودبخودی تعامل کی کوم دوه میلانه نافذ دی؟

7- خپل علمیت (دانش) و آزمایي.

a. بررسی او توضیح $dE = Tds - pdv$

i. د ترمودینامیك له لومړی قانون سره څومره صراحت لری؟

ii. دترمو دینامیك له دویم قانون سره څومره صلاحت لري.

www.ketabton.com

پنځم فصل

انتروپی Entropy

5-1 مقدمه:

دترمودینامیك لومړی قانون دانرژی دمعادلې یوحالت تعریف شوی. دترمودینامیك دویم قانون تراوسه په یوه بله تابع (انتروپی) بیان شوی دی . (په یونانی ژبه کی انتروپی تغیر تعبیر شوی دی) Clausius دغه تابع د (S) پواسطه ارائه کړی او car not دکړی په واسطه ئی انکشاف ورکړی دی په ساده روش سره انتروپی اظهار شوی ده چی هغه اندازی پوری مربوط ده لکه مقدار د فشار؛حجم او د تودوخی درجه دغه فکتورونه چی دموادو حالت تعریف کولای شی. کولای شو چی د Car not کړی څخه په استفادی انکشاف ورکړو.

5-2 دانتروپی انکشاف د Car not له کړی څخه:

د Car not دکړی په مطابق کارآئی ورکوی لکه:

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} ....1$$

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} ....2$$

2. معادله کولای شو په عمومی شکل ولیکو لکه:

$$\frac{q_{rev}}{T} = Cons\tan t ....3$$

کله چی د تودوخی په T رجعی درجه کی پیښه سرته رسیدلی وی q_{rev} دجذب شوی یا آزاد شوی حرارت مقدار دی.

د $\frac{q_{rev}}{T}$ مقدار نمایش یو تعریف شوی مقدار یا دتابع حالت دی. یعنی دسیستم انتروپی تغیر دی.

که 2مه معادله (+) مثبته علامه وزکړي q_2 د سیستم په واسطه جذب شوی حرارت دی او که (-) منفی علامه ورکړي (q_1) د سیستم پواسطه له لاسه ورکړی حرارت دی. (2) معادله په بل شکل هم لیکل کیږی یعنی:

www.ketabton.com

$$\frac{-q_1}{T_1} = \frac{+q_2}{T_2}$$

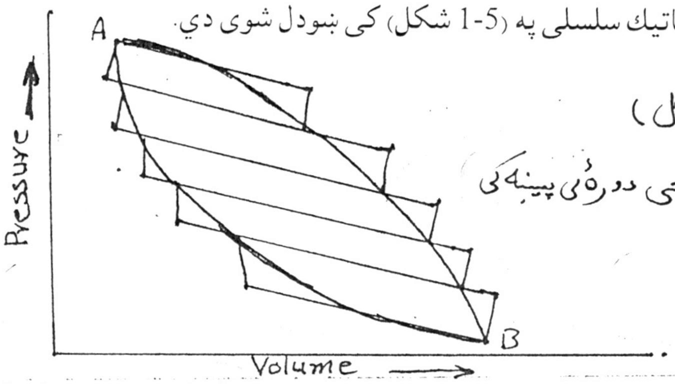
$$\frac{-q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

بناپردې کله چې Isothermal او ادياباتيك پيښه د Car not کړۍ کې په ډيره کراره سرته ورسيږي (رجعي) د $\frac{q}{T}$ برخه (نسبت) مساوي صفر دی پس

$$\sum_{Cycle} \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

ځيني دوراني (کړيز) پيښې که رجعي سرته ورسيږي کولای شو چې د Car not دکړيو په سلسلو کی يې شموليت وښيو . دکړيز (دوراني) پيښو په ملاحظه ، کوم تغير چې له A حالت څخه B حالت او بيرته A حالت ته رجعي سرته ورسيږي د ABA لار ممکن ملاحظه شوی دی چې د car not دکړيو په شمير کې شامل دی. دمثال په ډول Isothermal او اديا باتيك سلسلې په (5-1 شکل) کې ښودل شوی دي.



(۵-۱ شکل)

داسترويي تغير په رجعي دوره‌ئي پيښه کې

له A څخه پيل، غواړو په ټولو کړيو پرلپسې له A څخه B پورې سراسر مرور وکړو کولای شو چې ټولې لارې د لومړي دياګرام (طرح) په داخل کې لغوه کړو او له بيروني لار چې $zig - zig$ ده تعقيب کړو. په دغه روش سره زياتې کړۍ پريښودل کيږي طبعاً ټولې لارې د ABA منحنی دربرنيسي. بناءً هره رجعي کړۍ کولای شو چې په پام کې ونيسو اوبائي لغوه کړو دا د Car not دکړۍ بې شميره ساختګې کړۍ دی چې دهرې يوې لپاره هم د $\frac{q}{T}$ حاصل تقسيم مساوي صفر دی. يعنې:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

لهذا د $\widehat{ABC}$ د درجعي کړۍ له پاره کوم چې د Car not دکړۍ په سلسله کې شاملې دی، د پورتنی بيان په اساس مونږ کولای شو وليکو:

$$\sum q/_T = 0$$

د بې نهايته زياتو تغيراتو له پاره ، پورتنی معادلې په لاندې ډول ليکلای شو:

$$\sum_{Cycle} \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

www.ketabton.com

ځرنګه چې کړی په دوه مرحلو کې یعنی له A څخه تر B او بیرته B څخه تر A پوری ده پس په لاندی ډول ئی لیکلای شو:

$$\sum_{Cycle}\frac{q_{rev}}{T} = \sum_{A\to B}\frac{q_{rev}}{T} + \sum_{B\to A}\frac{q_{rev}}{T} = 0 \quad ....4$$

له (4) معادلې څخه هم داسی لیکلای شو:

$$\sum_{A\to B}\frac{q_{rev}}{T} = -\sum_{B\to A}\frac{q_{rev}}{T}$$

معلومدار چې د $\sum_{A\to B}\frac{\delta q_{rev}}{T}$ مقدار تعریف شوی (معین) دی. تغیرات دلاری مسیر څخه مستقـل دی صرف د سیستم ابتدائی او وروستنی حالتونو پوری اړه لری.

دتابع دغه حالت دانتروپی په نامه یاد شوی دی چې سمبول ئی S دی. که S_A د A حالت ابتدائی حالت انتروپی او S_B ، B وروستنی حالت انتروپی وښودل شی د انتروپی تغیر د Δs دی چې په لاندی رابطه کې ښودل شوی دی.

$$\boxed{\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T}} \quad ....5$$

دهر بی نهایت کوچنی تغیر له پاره، ښودلای شو:

$$\boxed{ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}} \quad ....6$$

دا مشکله ده چې د سیستم دانتروپی عمل توضیح شی، لاکن د انتروپی تغیر دسیستم د تغیر په جریان کې ممکن دی. چې مصلحتاً د (6) معادلې پواسطه توضیح شوی دي.

5-3 دانتروپی واحدات:

دانتروپی واحد (اندازه) Energy Temperature [-1] دی. عموماً انرژی په کالوری او انتروپی په کالوری فی درجه باندی ارائه شوی دی . یعنی ($cal.\deg^{-1}$) چې اکثراً دانتروپی واحد ښودل شوی دی $(e.u)$

ځرنګه چې انتروپی دموادو مقدار پوری اړه لری. په مساوی یا یوشان ډول په واضح توګه باید معین شوی وی بناءً مونږ دانتروپی واحد کالوری فی درجه فی مول یا کالوری فی درجه فی ګرام لرو.

5-4 دانتروپی تغیر دادیاباتیك پیښه کې صفر دی:

ځرنګه چې په ادیاباتیك پیښو کې سیستم نه حرارت اخلی او نه ئی له لاسه ورکوی لهذا ∂q او دانتروپی تغیر ds صفر دی. بناپردی مونږ ویلای شو چې ادیاباتیك پیښې Isoentropic دی.

5-5 درجعی پیښو له پاره دانتروپی تغیر په ایدیال ګاز کې:

مونږ پوهیږو چې دبی نهایته کوچنۍ رجعی پیښې له پاره دترمودینامیك دلومړی قانون معادله په بل ډول هم لیکلای شو:

---

q . یو مکمله تفاضلی نه ده نوځکه د δq په عوض dq نشو لیکلای.

www.ketabton.com

$$dE = \delta q - \delta w$$

که کار صرف انبساطی کار وی پس:

$$dE = \delta q - pdv$$

$$\frac{dE}{T} = \frac{\delta q}{T} - \frac{pdv}{T} \ldots\ldots\ldots.7$$

$$\frac{\partial q}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dv$$

$$ds = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dv\ldots\ldots\ldots 8 \qquad , \quad \frac{\partial q_{rev}}{T} = ds$$

که مونږ صرف دایدیال ګاز یو (1) مول فرض کړو.

$$dE = C_V dT$$

مولار حرارتی ظرفیت په ثابت حجم کی $= C_V$ کله چې $dE = C_V dT$ وي

او $PV = RT$ له دغو رابطو څخه په (8) معادله کی ئی قیمتونه وضع شی مونږ لرو:

$$ds = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{v}dv$$

$$\int ds = \int \frac{c_v e}{T}dT + \int \frac{R}{v}dv$$

د انتیګرال ثابت یعنی دتودوخی درجه په مطلق صفر کی انتروپی ده.

$$S = c_v.LnT + RLnv + \bar{S}_O \ldots\ldots 9$$

$$S_1 = c_v LnT_1 + RLnv_1 + S_O \ldots\ldots\ldots 10$$

$$S_2 = c_v LnT_2 + RLnv_2 + S_O \ldots\ldots\ldots\ldots 11$$

$$S_2 - S_1 = \Delta s = CvLn\frac{T_2}{T_1} + RLn\frac{V_2}{V_1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.12$$

په دغه معادله کی دحجم په عوض فشار هم وضع کولای شو چی $v, \frac{RT}{p}$ او C_V پواسطه $C_P - R$ دی پس:

$$\Delta s = C_p Ln\frac{T_2}{T_1} - RLn\frac{p_2}{p_1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.(13)$$

خصوصی حالتونه: دری خاص حالتونه د بحث مورد دی.

1. دثابت حجم له پاره (Isochoric) پیښی.یعنی $v_1 = v_2$ دی چی (12) معادله لاندی شکل لری.

$$\Delta S_V = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} \ldots\ldots\ldots.14$$

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

2.دثابت فشار له پاره (Isobaric) پیښی . یعنی $p_1 = p_2$ دی چی (13) معادله لاندی شکل لری:

www.ketabton.com

$$\Delta S_p = c_p Ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} ....15$$

3.دثابتي تودوخي درجې له پاره (Isothermal) پیښې یعنی $T_1 = T_2$ چې (12) او (13) معادلې لاندې شکل لري.

$$\Delta s = -RLn\frac{v_2}{v_1} = -RLn\frac{p_2}{p_1} ....16$$

(12) او (13) معادلې با اهمیته دي. چې دغه حالت لپاره رجعي ادیاباتیکي پیښې کولای شو پرمخ بوزو (انکشاف ورکړو) ځکه دهرې پیښې له پاره انتروپي ثابته پاتې کیږي یعنې $\Delta s = 0$ ده بناپردې له (12) معادلې څخه لرو:

$$0 = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} = -RLn\frac{v_2}{v_1}$$

$$c_v Ln\frac{T_2}{T_1} = -RLn\frac{v_2}{v_1} \Bigg] ....17$$

د (**14**) او (**15**) معادلو په باره کې ضمیمې یاد داشت:

1- نوموړې معادلې په جامد ، مایع او ګازې سیستمونو کې یو ډول قابل داجرا دې او دې ته الزام نه لري چې د سیستم طبعیت داسې جوړ کړي چې دوی انکشاف (پیشرفت) ورکړي

2- ثانیاً درجعي او غیر رجعي تغیراتو له پاره پخپل قوت پاتې دې لکه دانتروپي تغیر تعریف شوی چې دسیستم ابتدائي او وروستني حالتونو پورې اړه لري او دې پورې اړه نه لري چې سیستم کوم مسیر طې کړي دي.

5-6 دانتروپي د تغیر په رابطه عددي مسایل:

1. د Mg مولر حرارتي ظرفیت په ثابت فشار کې $(6,20 + 1,3\times10^{-3}T - 6,80\times10^{-4}T^{-2})$ ورکړ شوی دی.په انتروپي کې تزاید محاسبه کړې کله چې یو اتوم ګرام فلز ته حرارت ورکرشي په ثابت فشار کې ئې دتودوخې درجه له 27^oc څخه 127^oc ته لوړه شي.

حل: مونږ پوهیږو چې په ثابت فشار کې Δs عبارت دی له:

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = \int_{300}^{400} (\frac{6,20 + 1.3\times10^{-3}T - 6,8\times10^{-4}T^{-2}}{T})dT$$

$$\Delta s = \left[6,20Ln\frac{400}{300} - 1.3.10^{-3}(400-300) - 3.4.10^{-4}\right]\times\left[\frac{1}{400^2} - \frac{1}{300^2}\right]$$

$$\Delta s = 1.7487\, cal/\deg ree$$

www.ketabton.com

2- د (3) موله هایدروجن دانتروپی تزاید محاسبه کړی کوم چی دغه تغیرات له 300k په 0,1 اتموسفیر تر 1000k په یو اتموسفیر کی که $c_p = 7cal/\deg/mol.$ وي.

حل: دیومول گاز له پاره مونږ پوهیږو چی:

$$\Delta s = c_p Ln\frac{T_2}{T_1} - RLn\frac{p_2}{p_1}$$

$$= 3.7Ln\frac{1000}{300} - 3(2)Ln\frac{10}{1}$$

$$\Delta s = 11,469996\ cal/\deg ree$$

3- دانتروپی تغیر محاسبه کړی کله چی یومول کامل گاز په $27^{\circ}c$ تودوخه کی له 2 لیتره څخه 20 لیتره ته په ثابت یو اتموسفیر فشار کی تزاید وکړی.

حل: مونږ پوهیږو چی:

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + -\frac{R}{V}dv$$

$$\int ds = c_v\int\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

$$s_2 - s_1 = \Delta s = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} + TLn\frac{v_2}{v_1}$$

په ثابت فشار کی کله چی $T_1 = T_2$ وی پس.

$$\Delta s = RLn\frac{v_2}{v_1} = 2,303R\log\frac{20}{2}$$

$R = 2$

$v_1 = 2liter$

$v_2 = 20liter$

$$\Delta s = 2,303\times 2\times\log\frac{20}{2}$$

$$\Delta s = 4,606\ {cal}/{\deg}/{mol}$$

4- دایدیال گاز د 2 موله ترمودینامیکی انبساط انتروپی محاسبه کړی که حجم له 5liter څخه 50 لیترونه په 300k کی زیات شی.

$R = 8,314J\bar{k}.mol^{-1}$

حل: دیومول ایدیال گاز Isothermal رجعی انبساط لپاره لرو:

$$\Delta s = RLn\frac{v_2}{v_1}$$

د (2) مول گاز لپاره:

$$\Delta s = 2RLn\frac{v_2}{v_1} = 2R\times 2,303\log\frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = 2\times 8,314\times 2,303\times\log\frac{50}{5} = 38,29\,jk^{-1}$$

www.ketabton.com

5 په انتروپی کی تغیر محاسبه کړی کوم چی دایدیال ګاز 2 موله ړوبی حجم ئی 100 لیتره په 323k کې وی له حرارت ورکولو وروسته حجم ئی 150 لیتر په 423k کې کیږی.

$$R = 8,314\, jk^{-1}.mol^{-1} \quad ، \quad c_v = 32.97\, jk^{-1}mol^{-1}$$

حل: دیومول ایدیال ګاز له پاره مونږ پوهیږو چی:

$$\Delta s = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} + RLn\frac{v_2}{v_1}$$

پس د (2) مولو لپاره عبارت دی له:

$$\Delta s = 2c_v Ln\frac{T_2}{T_1} + 2RLn\frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = 2\times 2,303\left[c_v \log\frac{T_2}{T_1} + R\log\frac{v_2}{v_1}\right]$$

$$= 2\times 2,303\left(32,97\log\frac{423}{323} + 8,314\log\frac{150}{100}\right)$$

$$= 24,52\,JK^{-1}$$

6- د 2 مول ایدیال ګاز په Isothermal رجعی انبساط حالت کی د انتروپی تغیر محاسبه کړی چی په 303k کی حجم ئی له2 لیترو څخه 20 لیتروته زیات شی.؟

(جواب – 38,24)

7- د (3) دری موله ایدیال ګاز دانتروپی تغیر محاسبه کړی، کله چی په 323k کی ئی حجم 100 لیتره او له حرارت ورکولو وروسته په 373k کی ئی حجم 200 لیتره دی. ددغه ګاز له پاره د c_v قیمت $c_v = 29,29\ Jk^{-1}.mol^{-1}$ دی.

(جواب – $75,72Jk^{-1}$)

8- دلاندی تعامل له پاره دانتروپی تغیر محاسبه کړی

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

په $25^{\circ}c$ کی ورکړ شوی لاندی ستندرد انتروپی ګانی عبارت دی له:

$$H_{2(g)} = 31,211\ cal\ /\deg./mole$$

$$Cl_{2(g)} = 53,286\ cal/\deg/mole$$

$$Hcl_{(g)} = 44,617\ cal/\deg/mole$$

حل:

$$\Delta s = S_2HCl - (sH_2 + sCl_2)$$

$$= 2\times 44,617 - (31,211 + 53,286)$$

$$= 4,737\ cal/\deg/mole$$

9- دیومول ایدیال ګاز د رجعی Isothermal تراکم په جریان کی چی د تودوخی درجه $27^{\circ}c$ ده فشار له 1atm څخه 100atm ته زیاتیږی دانتروپی او آزاده انرژی تغیرات محاسبه کړی.؟

www.ketabton.com

$$R = 8,314\ jk^{-1}.mole^{-1}$$

حل: ځونږ پوهیږو چې د رجعی Isothermal فشار له پاره:

$$\Delta s = -RL_n \frac{p_2}{p_1}$$

$$= -8,314 \times 2,303\ \log \frac{100}{1}$$

$$= -8,314 \times 4,604 \qquad = -38,29428\ jk^{-1}.mole^{-1}$$

اکثراً

$$\Delta G = nRT\ Ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= 1 \times 8,34 \times 300 \times Ln100$$

$$= 1x8,314 \times 300 \times 2,303 \times 2$$

$$= 11488,2852\ jk^{-1}mole^{-1}$$

10- دانتروپی او آزادی انرژی تغیرات دیو (1) مول ایتان په 323k کی له 20 اتموسفیره څخه تر 200 اتموسفیره تراکم شی محاسبه کړی:

حل: مونږ پوهیږو چې د ایزوترمال Isothermal رجعی پیښې کی له پاره:

$$\Delta s = -RLn \frac{p_2}{p_1} = -8,314 \times 2,303 \log \frac{200}{20}$$

$$\Delta s = -19,147\ jk^{-1}.mol.$$

اکثراً

$$\Delta 6 = nRTLn \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8,314 \times 323 \times 2,303 \log \frac{200}{20}$$

$$\Delta 6 = 6184,527\ jk^{-1}mol^{-1}$$

5-7 دجهان دانتروپی تغیر په رجعی (غیر خودبخودی) او غیر رجعی په (خودبخودي) پیښنو کی:

فرضاً دتودوخی په ثابته درجه T کی ، د رجعی پیښې پواسطه یو سیستم دحالت تغیر تحمل کوی چی دحالت دغه تغیر له چاپیریال څخه د حرارت جذبولو (q_{rev}) پواسطه صورت نیسی د سیستم په انتروپی کی زیاتوالی راځی. (Δs_{sys}) دتعریف په مطابق د انتروپی تغیر دانبساط پواسطه باید چی وریې کړی.

$$\Delta s_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} \ldots\ldots\ldots 19$$

څرنګه چی دغه حرارت چاپیریال ئی له لاسه ورکوی. لهذا دچاپیریال دانتروپی تغیر . $\Delta s_{sur.}$ دانبساط په واسطه وی.

$$\Delta s_{sur} = -\frac{q_{rev}}{T} \ldots\ldots\ldots\ldots 20$$

www.ketabton.com

(منفی علامه دامفهوم لری چی چاپیریال حرارت له لاسه ورکړی). اوس (19) او (20) معادلې سره جمع کوو. دا صحیح ده چی د سیستم دانتروپی تغیر او چاپیریال دتغیر حاصل جمع د رجعی پیښې په جریان کی مساوی صفردی.

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} + (-\frac{q_{rev}}{T})$$

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{rev}}{T} = 0 ....21$$

اوس د تودوخی په ثابته درجه T کی دغیر رجعی پیښې په واسطه دحالت تغیر چی سیستم ئی یوشان تحمل کوی ملاحظه کوو. ځرنګه چی انتروپی دسیستم دحالت یوه تابع ده. دسیستم په انتروپی کی زیاتوالی باید یو شان وی. صرف نظر له مسلم امر نه، سره لدې چی د رجعی یا غیر رجعی په حدود کی تغیر راوړل شوی وی.

$$\Delta s_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} ....22$$

په غیر رجعی پیښه کی ، دسیستم پواسطه اجرا شوی کار باید لږ وی او لدې خاطره دسیستم په واسطه‌جذب شوی حرارت (q_{irr}) نسبت (q_{rev}) ته باید لږ وی.
دچاپیریال په واسطه دحرارت کمیدل ملاحظه کیږی چی په رجعی توګه بی نهایته ورو واقع شوی دی بناءً چاپیریال باید دانتروپی تغیر ورکړي وی لکه:

$$\Delta s_{sur} = -\frac{-q_{irr}}{T} ....23$$

د (22) او (23) معادلو له جمع ځخه مونږ لرو:

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{irr}}{T} ....24$$

ځرنګه چی $q_{irr} \langle q_{rev}$ پس

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{irr}}{T} \rangle 0$$

$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = 0$ د رجعی پیښې له پاره

$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} \rangle 0$ د غیر رجعی پیښې له پاره

د سیستم او چاپیریال دانتروپی مجموعی تغیر ته جهانی انتروپی تغیر وائی . چی په انتروپی کی دغه تغیر درجعی یا غیر رجعی پیښو په نتیجه کی راوړل کیږی لکه چی پورته پری بحث وشو.
دغیر رجعی پیښې دانتروپی تغیر په انبساط کی چی د چاپیریال دحرارت دلاسه ورکولو په واسطه صورت نیسی رجعت ئی بی نهایت زیات سایز (مقدار) حرارت ته ضرورت لری.
په طبیعت کی زیاتی پیښې غیر رجعی دی چی دجهان انتروپی د زیاتوالی په حال کی ده کله چی انتروپی اعظمی حالت ته ورسیږی پس موثر کار باید متوقف شی او ژوند مکمل آخر ته ورسیږی چی Calusius دجهان حرارتی مرګ یاد کړی (یانومولی) دی.

www.ketabton.com

5-8 دانتروپی تغیر دشکلی تغیر لپاره:

دانتروپی تغیر دشکلی تغیر سره ارتباط لری. له جامدڅخه مایع ته (ذوب) ، مایع په بخار (تبخیر عملیه) کرستل له یو شکل څخه بل شکل ته اړول ، سیستم په تعادل حالت کی ، دغه ټول دشکلی تغیر پیښی دی هغه حرارت چی دتراکم په اساس تهیه کیږی د Latent حرارت په نامه یاد شوی دی. دشکلی تغیر که سیستم رجعی انتقال کړی وی. د هریو ذوب یا تبخیر لپاره د پیښی د انتروپی تغیر لپاره باید لاندی معادله وی.

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

څرنګه چی دهرانتقال حرارت چی ثابت فشار لاندی سرته ورسیږی ، فقط انتلپی تغیر ده ، لهذا کولای شو چی ولیکو:

$$\Delta S\ trons = \frac{\Delta H_{trons}}{T}$$

د ذوب په حالت کی ، دانتروپی زیاتوالی عموماً د ذوب انتروپی په نامه یاد شوی دی چی د لاندی معادلی پواسطه ورکړ شوی دی.

$$\Delta s_f = \frac{\Delta H_f}{T}$$

ΔH_f د ویلی کیدو حرارت دی.

مختصراً د تبخیر د انتروپی تغیر

H_V د تبخیر حرارت دی.

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T}$$

9-5 عددی مسایل دشکلی تغیر لپاره دانتروپی د تغیر په رابطه:

1- سوال : اوبه په $100^{\circ}c$ کی خوټیږی او د latent د حرارت تبخیر په $100^{\circ}c$ کی $536\,{cal}/{g}$ دی د $10\,gm.mol$ اوبو د تبخیر د انتروپی تغیر محاسبه کړی.

حل: مونږ پوهیږو چی $\Delta s = \frac{m\Delta H_V}{T}$ دی

$$\Delta s = \frac{180\times 536}{373} = 258,651\,{cal}/_{\deg}/\,mole$$

$m = 10gm.mole = 10\times 18 = 180grams$ دلته او $T = 273+100 = 373k$

2-سوال: د انتروپی تغیر محاسبه کړی کله چی 1gr یخ داوبو په بخار تبدیل کړشی.

حل: دغه پیښه لاندی مراحل لری.

1- دیخ ذوب چی $o^{\circ}c$ تودوخه لری د تودوخی ورکولو څخه مایع کیږی خو د تودوخی درجه ئی $o^{\circ}c$ دی.

2- له $0^{\circ}c$ څخه تر $100^{\circ}c$ پوری حرارت ورکول کیږي تر تبخیریدو او بیا چی 100° تودوخه ولری په 100° کی په بخار تبدیل شی.

لهذا د انتروپی تغیر د 1gm یخ د ذوب په $o^{\circ}c$ کی عبارت دی له:

www.ketabton.com

i. $$\Delta s_f = \frac{\Delta Hf}{T} = \frac{80}{273} = 0,2931\,{}^{cal}\!/_{\deg/mol}$$

په صفر $o^{\circ}c$ دیخ د ذوب حرارت $80\,{}^{cal}\!/_{gr}$ دی.

ii. د انتروپی تغیر د 1gr اوبو چی په $o^{\circ}c$ تر $100^{\circ}c$ پوری حرارت ورکول کیږی.

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{m.s.dT}{T}$$

د حرارت دتعریف په اساس

$$\delta q_{rev} = m.s.dT$$ ظرفیت

$$S = \int_{273}^{373} \frac{msdT}{T} = ms\ln\frac{T_2}{T_1} = ms\ln\frac{373}{273}$$

$$S = 1+1+2,303\log\frac{373}{273} = 0,31216\,{}^{Cal}\!/_{\deg/gr}$$

iii) د یو ګرام اوبو چې د تودوخې درجه $100^{0}C$ په همدې درجه کې په بخار تبدیلی شي د انتروپی تغیر یې عبارت دی له:

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T} = \frac{540}{373} = 1.4472\,{}^{Cal}\!/_{\deg/gr}$$

(د یو ګرام اوبو د تبخیر پټ حرارت $540\,{}^{Cal}\!/_{\deg/gr}$ دی)

د انتروپی مجموعی تغیر مساوي دی له حاصل جمع د انتروپي تغیراتو په پورته درې مرحلو کې یعنې:

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_F + \Delta S_L + \Delta S_V = 0.2913 + 0.3121 + 1.4472$$

$$\Delta S_{Total} = 2.0534\,{}^{Cal}\!/_{\deg/gr}$$

دریم سوال:- 373K د اوبو یو مول بخار په 273K په یخ تبدیل شوی دی. د دغو پېښو انتروپی تغیرات محاسبه کړی. د یخ د ذوب او تبخیر حرارتونه په ترتیب 334,7 او $2259\,{}^{J}\!/_{gr}$ وي.

جواب: $156,44JK^{-1}$.

څلورم سوال:- د انتروپی تغیر محاسبه کړی که یو مول مایع اوبه چې د تودوخې درجه یې 373K وي په یو شان تودوخې درجې کې په بخار تبدیل شي فرضاً د اوبو د تبخیر حرارت $2259\,{}^{J}\!/_{gr}$ وي.

جواب: $109.04JK^{-1}$.

پنځم سوال: که په $0^{0}C$ کې یو مول یخ په اوبو ویلي شي په انتروپي کې تزاید محاسبه کړی د اوبو د ذوب پټ حرارت $80\,{}^{Cal}\!/_{gr}$ دی.

شپږم سوال:- د انتروپي مجموعي تغیر محاسبه کړی که په ثابت یو اتموسفیر فشار کې یو مول اوبه په بخار باندې رجعي ایزوترمان تبدیلې شي ورکړی شوی حالت.

www.ketabton.com

$$H_2O_L \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad , \quad \Delta H = 9720\, Cal/mole$$

اووم سوال:- په انتروپي کې زیاتولی محاسبه کړی کله چې یو مول یخ په 273K کې وي.او په 373K په بخار تبدیلې شي په یو اتموسفیر فشار کې د یخ د ذوب حرارت چې د تودوخې درجه یې 273K وي $334,7\, J/gr$ او په 373K کې د اوبود تبخیر حرارت $2259 JK^{-1}$ دی. د اوبو متوسط مخصوصه حرارت $4,184\, J/gr$ دی.

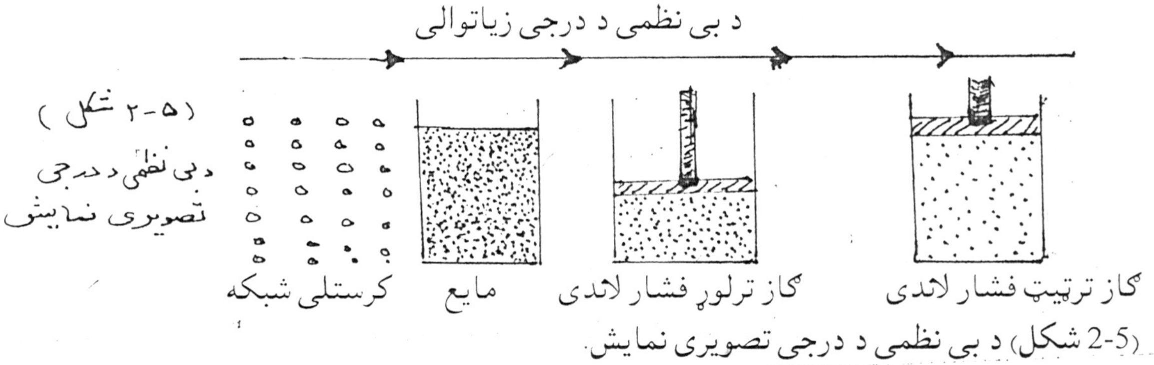
جواب:- $154,66 JK^{-1}$.

5-10 د انتروپي فزیکي مفهوم:

که په انتروپي کې تغیر په لاندې ډول وښودل شي لکه $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ نو دغه معادله د انتروپي تعریف رد وي دلته دوه جنبې په کار وړل کیږي تر څو د فزیکي مقاصدو لپاره یو تعریف ورکړي. مونږ پاید دا په بدلولو کې تر بحث لاندې ونیسو.

1. انتروپي د یو سیستم د مالیکولونو د بې نظمي یا بی ترتیبي درجه ده. د خودبخودی پیښود مشخصه حالت په لاندې مثالو کې ملاحظه کیږي. په یو متجانسه فلزي میله کې د حرارت جریان له ګرم څخه سوړ انجام ته، د یو ګاز نفوذ بل ګاز کې، د منحلې مادې انحلال په یو حل کوونکی کې او داسې نور، چې دا په مربوطه سیستم کې د مالیکلونو د بی نظمي یا بې ترتیب جوړېدنې سره یوځای دی. په ټولو دا ډول پیښو کې د انتروپي زیاتوالی پیښیږي بناءً د بی نظمي یا بې ترتیبي د اندازه ګیري په شان، ممکن د انتروپي رعایت شوی وي کوم چې په یو سیستم کې بهرته مالیکولونه تنظیم کیږي.

مونږ په فرضي ډول د بې نظمي یا بې ترتیبي مفهوم په یو سیستم کې د (5-2 شکل) پواسطه روښانه کولای شو. د ګاز په حالت کې چې فشار لږ وي مالیکولونه آزادنه حرکت کوي هر مالیکول د بې ترتیبي په جهت کې آزاد حرکت لري او معین مقام کې محدود نه وي.



(5-2 شکل) د بی نظمی د درجی تصویری نمایش.

دګاز دفشار د زیاتوالی سره یو شمیر مالیکولونه دی ته وا دار کیږی چی اجباراً حجم ئی کوچنی شی لهذا مالیکولونه یو جانس پیدا کوی چی محدوده ساحه کی راټول شی او دبی نظمی درجه نظر ړومبی حالت ته کمیږی او په سیستم کی دهغوی حکمروائی او نظم زیاتیږی . دمالیکولو دغه نظم

www.ketabton.com

دبین المالیکولی کشش په واسطه هم زیاتیږی چی دغه عمل زیات اوزیات نظم رامنځ ته کوی لکه چی فشار زیات شی. کله چی فشار په کافی اندازه لوړ شی او د تودوخی درجه بحرانی نقطی ته را ټیټه شی ګاز په مایع بدلیږی. په دی حالت کی مالیکولونه نظر ګاز حالت ته یوبل سره تړلی وی. دا مالیکولونه حتی ډیر زیات دعالی نظم حالت لری نسبت هغه ګاز ته چی لوړ فشار لاندی دی. دبین-المالیکولی قواو ډیر زیاتوالی مایع حالت کی وی چی دعالی نظم لرل حالت مطلب دی. کله چی د تودوخی درجه د انجماد نقطی ته ورسیږی مایع په جامد حالت بدلیږی . مالیکولونه ، اتومونه یا آیونونه په دی حالت کی معین ځای لری چی په دقت سره معینه کرستلی شبکه لری. دغه ذرات په معینه فاصله کی محدود حرکت لری صرف د دوی آزادی د اهتزازی یا وضعی حرکت لرل دی. په نهائی سربښت کی حتی د د دوی حرکات باید چی و دریږی سرانجام به Ok کی قاطعیت حکمفرما کیږی او په دی حالت کی ویلای شو چی بی نظمی صفر کیږی . دموادو د آزادی یا بی نظمی درجه له ګاز حالت څخه جامد حالت ته په تدریج تنزل کوی چی پدی حالت کی دانتروپی تغیر هم ورسره یوځای وی. یعنی د ګاز په حالت کی لوړه او جامد حالت کی انتروپی لږوی . ویلای شو چی په **Ok** جامد حالت کی انتروپی صفر ده.

2- د انتروپی احتمالی اندازه کول: خود بخودی پیښی له لږ احتمال څخه ډیر احتمال ته منشا اخلی مونږ باید تل په دی پوه وسو چی خود بخودی پیښی د انتروپی زیاتوالی سره یوځای وی. لهذا مونږ کولای شوچی د دغه ترمودینامیکی حالت په احتمال د انتروپی تابع تعین کړو. څرنګه چی دواړه انتروپی او ترمودینامیکی احتمال په پیښه کی همزمان زیاتوالی مومی مونږ کولای شو دتعامل حالت لکه اعظمی احتمالی حالت ترملاحظی یا رسیده ګی لاندی ونیسو. په دی معنی چی کله یو سیستم ته کینی خواته توجه وشی دتعادل حالت پخپله سرته رسیږی . Boltzmann په تجربی لحاظ دسیستم دحالت د انتروپی s او ترمودینامیکی احتمال (W) ترمنځ رابطه کوم چی دواړه په مساوی زمان کی زیاتیږی برقراره کړیده لکه:

$$S = k\ Lnw + constant$$

K د *Boltzamann* ثابت دی چی مساوی ده له

$$K = 1,380.10^{-16} erg\ \deg^{-1}.mole^{-1}$$

پلانك اصلاح او په لاندی ډول ئی بیان کړی دی :

$$S = k\ Lnw$$

دغه معادله *Boltzmann – Plank* معادلی په نامه یادیږی . Boltzmann د سیستم ترمودینامیکی احتمال ئي پیدا کړی دی لکه (د حالت واقعی احتمال نسبت احتمالی حالت په کوم کی چی هلته دمساوی انرژی اوحجم لپاره نظم تکمیل شوی ارائه کړ).

جامد په مطلقه ګازی تودوخه کی دنظم زیات حالت مفروض دی. لهذا $w = 1$ او $S = 0$ یعنی کرستلی جامد په مطلقه صفر کی صفر انتروپی لری.

3- انتروپی (Unavailable) انرژی اندازه ګیری ده. عموماً دیو جسم داخلی انرژی حرکی انرژی ته منسوب ده یعنی دمالیکولونو اهتزازی او دورانی انرژی ده. دترمودینامیك د دویم قانون په اساس

www.ketabton.com

دانرژۍ دغه مختلف شکلونه معادل نه دي او په مکمل ډول په موثر کارنه اوړي بي لدې چي دي ته رسیده کي وشي چي د دغو مختلفو داخلي انرژۍ کومه برخه سودمنده ده. ددغې انرژۍ یوه برخه تل Unavailable ده او انټروپي ددې Unavailable انرژۍ اندازه ده د تودوخي په في واحد سره ، یعني

$$Entropy = \frac{Unavailable}{Temperature} =$$

5-11 دماکسویل رابطه:

د انرژۍ ارتباط له فشار او حجم سره په Isothermal او اډیاباټیک پیښو کي دماکسویل رابطي باندي یاد شوي چي په لاندي ډول انکشاف ورکول شوي دي.

1- Isothermal پیښي کي $(dT = 0)$ دي

a. د تودوخي په ثابته درجه کي د انټروپي تغیر له حجم سره عبارت دی له:

$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dE + \delta w}{T}$ ، څرنګه چي $\delta_q = dE + \delta w$ دترمودینامیک دلومړي قانون په اساس، کار دبحث مورد دي صرف انساطي کار دی پس:

$$ds = \frac{dE + pdv}{T}$$

$$dE = T.ds - pdv$$

که پیښې Isothermal وي یعني د تودوخي درجه ثابته وي پس

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P$$

$$p = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \text{ ....25}$$

په ثابت حجم کي د تودوخي د درجي په پام کي لرلو سره تفاضلي عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T.\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial v_{\ \delta T}} \text{ ....26}$$

په ثابت حجم کي، پوهیږو چي

$$Tds = Cv.dT$$

$$ds = \frac{Cv}{T}dT$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{Cv}{T}$$

د حجم په پام کي لرلو سره ئي تفاضلي عبارت دی له:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T.\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial v}\right)_T \text{ ....27}$$

(26) ، (27) او (27a) معادلو له اتحاد څخه موږ لرو:

www.ketabton.com

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad ....28$$

28- معادله د انتروپی تغیر له حجم سره تعریف شوی ده.

دغه رابطه مونږ ته هرترمودینامیکی سیستم بیانوی چی د تودوخی په ثابته درجه کی دانتروپی تزاید دحجم د تزاید په فی واحد مساوی دی په ثابت حجم کی دفشار تزاید د تودوخی درجی د تزاید په فی واحد کی.

b. د تودوخی په ثابته درجه کی، د انتروپی تغیر له فشار سره.

مونږ پوهیږو د چی:

$$H=E+pv$$

$$dH=dE+pdv+vdp$$

$$(Tds=dE+pdv)$$

$$dH=Tds+vdp$$

که پیښنه Isothermal وی یعنی T ثابته دی پس:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T+v$$

$$v=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad ....29$$

په ثابت فشار کی، د تودوخی درجی په پام کی لرلو سره تفاضلی ئی عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial^2 H}{\partial p.\partial T}-\left[T\frac{\partial^2 S}{\partial p.\partial T}+\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial^2 H}{\partial p.\partial T}-\frac{T\partial^2 S}{\partial p.\partial T}-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad ....30$$

لاکن مونږ تل پوهیږو چی په ثابت فشار کی:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{Cp}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T.\partial p}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \quad ....31$$

اکثراً

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=C_P$$

دفشار په نظر کی لرلو سره تفاضلی عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial Cp}{\partial p}\right)_T \quad ....32$$

www.ketabton.com

د (30) ، (31) او (32 می) معادلو له اتحاد څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

یا

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T \text{..............}33$$

په ادیاباتیك پیښو کی (یعنی $dq = 0$ یا $ds = 0$ یا $dH = 0,$) دی

مونږ پوهیږو چی $dE = Tds - pdv$

لاکن په ثابت حجم کی $dv = 0$ ده

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) = T\text{...........}34$$

که انتروپی ثابته وی پس $ds = 0$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right) = -p\text{...........}35$$

که د (34) می معادلی په ثابته انتروپی کی ، دحجم په پام کی لرلو او 35 معادلې په ثابت حجم کې، د انتروپي په پام کې لرلو سره تفاضلي ونیول شي او نتایج ئی یوشان فرض شی لرو:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial s.\partial v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S, \frac{\partial_2 E}{\partial v.\partial s} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V}\text{..................}36$$

دابښئ چی د تودوخی درجی فی واحد زیاتوالی د حجم په زیاتوالی په یوشان انتروپیك پیښه کی مساوی ده دفشار د کموالی فی واحد دانتیروپی زیاتوالی په Isochoric پیښه کی.

لاکن $dH = Tds + vdp$

که فشار ثابت دی $dp = 0$ دی پس

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_P = T\text{..........}37$$

مختصراً که انتروپی ثابته وی پس $ds = 0$ ده.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V\text{..............}38$$

په ثابته انتروپی کی، دفشار په پام کی لرلو سره د (34) می معادلی او په ثابت فشارکی د انتروپی په پام کی‌لرلو سره د (35) می معادلی تفاضلی ونیول شی او نتایج ئی مساوی فرض کړشی پس لرو.

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P}\text{.............}39$$

www.ketabton.com

په ایزوترمیك پیښه کی، د تودوخی درجی څی واحد دفشار په زیاتوالی مساوی دی، په ثابت فشار کی د حجم زیاتوالی څی واحد د انتروپی زیاتوالی سره.

(28) مه ، 33 مه، 36 مه او 39 مه معادلی عموماً د Maxwell معادلو په نامه سره پیژندل کیږي.

5-12 د Maxwell د رابطی کارول:

1. ایدیال گاز له پاره ښودل کیږی چی $Cp - C_V = R$

مونږ پوهیږو چی

د تعریف په اساس. $C_P = \left(\frac{aH}{aT}\right)_P$

او

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

مونږ اکثراً پوهیږو چی دمتجانس سیستم انرژی E ، دمعین تشکل، ځانگړی قیمت دتابع دحجم او تودوخی درجی ده یعنی:

$$E = f(v.T)$$

پس

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \text{..........}40$$

یا

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \text{...........}41$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + c_v \quad , \quad \left[c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v\right]$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{...........}42$$

د تعریف څخه $H = E + pv$ لاکن

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (E + pv)}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad , \quad \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P = C_P$$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{...........}43$$

که له (43) معادلی څخه (42) مه معادله تفریق شی حاصلیږی:

$$C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{...........}44$$

که له (25) می معادلی څخه د p قیمت په دی معادله کی وضع دساده شی لرو:

www.ketabton.com

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = R$$

ځرنګه چې

$$PV = RT \qquad ، \; p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = R \text{ یا } v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R$$

بناپردې :

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P . v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R^2$$

$$p.v.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R^2$$

$$R.T.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{ap}{\partial T}\right)_V = R^2$$

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = R$$

یا

$$pv = RT$$

مختصراً د دایریدو پواسطه، د مناسبت سره لرو:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT$$

کولای شو چې انکشاف ورکړو:

$$Cp - c_V = \left[v - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \text{ ....45}$$

که له (29) معادلې څخه د v قیمت پدې رابطه کې وضع او خلاصه کړو لیکلای شو.

$$c_P - c_v = R$$

II دایدیال ګاز لپاره ښودل کیږي

$$c_P - c_v = R\left[1 + \frac{2a}{RTv_3}(v-b)^2\right]$$

د حقیقي ګاز لپاره، د داخلي انرژي تغیرات له حجم سره وي ځکه اجرا شوی کار د داخلي مالیکولي قواوو په مقابل کې اجرا شوی . لهذا مونږ د واندر والس معادلې استعمال لکه دلاندې معادلې حالت دی.

$$\left(p + \frac{a}{v_2}\right)(v-b) = RT$$

مونږ پوهیږو چې:

www.ketabton.com

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

لاکن مونږ پوهيږو چې:

دکامل ګاز لپاره $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0$ او دحقيقي ګاز لپاره $\left(\frac{aE}{av}\right)_T = \frac{a}{v^2}$

لهذا $c_p - c_v = p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

د حقيقي ګاز لپاره $p = \frac{RT}{v-b}$ پس

$$c_p - c_V = \frac{RT}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

د $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ارزيابي کول، مونږ د واندروالس دمعادلې تفاضلي نيسو، لاسته راځي

$$\left[p + \frac{a}{v^2} - (V-b)\frac{2a}{v^3}\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left[p + \frac{a}{v^2} - (\frac{2a}{v^3})\right]}$$

که صورت او مخرج کسر په $(v-b)$ ضرب او مختصر کړشي لرو:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R(v-b)}{RT - \left(\frac{2a}{v^3}\right)(v-b)^2}$$

يا

$$\frac{1}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T\left[1 - \frac{2a}{RTv^3}\right](v-b)^2}$$

دانکشاف ورکولو څخه ئې لرو

$$\frac{1}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left[1 + \frac{2a}{RTv^3}(v-b)^2\right]$$

قطع نظر لدې چې a^2 او د a لوړحالت، مونږ حاصلوو:

$$c_p - c_v = R\left[1 + \frac{2a}{RTV^3}(v-b)^2\right]$$

که ګاز په زيات کثافت نه وي اچول شوی يعنې ډېر شمير ماليکولونه سره لرې واقع . مونږ کولای شو چې د پورته معادلې له دوهمې برخې څخه صرف نظر وکړو پس:

$C_p - C_v = R$ ديوحاصل شوی ايډيال ګاز لپاره

www.ketabton.com

ادیاباتیك تبدیل:

دترمودینامیك دلومړی قانون په اساس ، مونږ لرو:

$$dE = \partial q - \partial w$$

دادیاباتیك پیښې لپاره $\partial q = 0$ پس

$$dE + \partial w = 0$$

دابښۍ چی که یو ګاز ته ادیاباتیك انبساط اجازه ورکړشی. د داخلی انرژی په بها (قیمت) کار اجرا کیږی چی دګاز داخلی انرژی کمیږی، بناءً د تودوخی درجه راکمیږی (دادیاباتیکی انبساط په جریان کی) لهذا مونږ نتیجه اخیستلای شو چی ادیاباتیکی انبساطي پیښې سوړوالی راولی او ادیاباتیکی تراکم تودوالی راولی ، ددغه دلیل لپاره دپارا مقناطیسی موادو ادیاباتیك مقناطیست لری کول د 1k تودوخی د درجی ، لاندی کارول شوی دی.

III. دانرژی دمعادلو ریشه:

مونږ پوهیږو دیو حقیقی ګاز د داخلی انرژی توپیر دثابت فشار او تودوخی درجه لاندی دحجم تغیر سره یوځای وی. مونږ لومړی دخالصو موادو د داخلی انرژی د تغیر لپاره عمومی رابطه پرمخ بیایو. لکه:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv.........1$$

د یو P.V.T سیستم لپاره چی دبی اندازه کوچنی رجعی تغیر د دوه تعادلی حالتونو لاندی واقع دی . د داخلی انرژی تغیر د $dE = Tds - pdv$ رابطی پواسطه لاسته راځی . د دغی رابطی لاندی حالت دی.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p$$

د ماکسویل د رابطی استعمالول

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

دغه قیمت که په پورته رابطه کی وضع شی.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p............ii$$

دی باندی پوه یو چی د انرژی لومړی معادله ده.

که داخلی انرژی په یو فشار کی معلومو . مونږ لرو:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right) dp.........iii$$

ړومبی لرو چی : $dE = Tds - pdv$ له دی رابطی لرو:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

د ماکسویل د رابطی $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ په پورته رابطی کی لرو:

www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T ,.............iv$$

دغه معادله رابنبی چی دانرژی دوهمه معادله ده.

د (iii) می او (iv) رابطو له یو ځای کیدو څخه لرو:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]dp$$

ممکن اظهار کړو چی دلته مونږ د انرژی دمعادلی استعمالو ته انکشاف ورکړی دی.

دماکسویل رابطه:

یوازی کولای شو د Tds معادله او برعکس استعمالول سرته ورسوو:

iv د ایدیال گاز لپاره ئی ښیو چی

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{R}{v}$$

څرنگه دایدیال گاز لپاره

$$pv = RT$$

$$p = \frac{RT}{v}$$

یا

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T Rv.............46$$

د $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ قیمت ماکسویل په رابطه کی وضع شی لرو:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

مونږ او:

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{R}{v}}.............47$$

V: د ترمودینامیك دمعادلی دحالت انشقاق (ریشه):

د (28) معادله او (25) معادلو اتحاد څخه مونږ لیکلای شو:

$$\boxed{P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T}...........48$$

د (29) او (33) له یو ځای کیدو څخه (مقایسه) مونږ لرو:

www.ketabton.com

$$\boxed{v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 49$$

(48) او (49) مه معادلی د ترمودینامیك دمعادلی حالت دی.

Vi: د T.d.s دمعادلو انشقاق (ریشه)

a. دخالص جسم انتروپی S کولای شو لکه دحرارت درجی او حجم تابع په شان تغیرو کړو.

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \ldots\ldots\ldots\ldots 50$$

که دواړه خوا په T ضرب کړو:

$$T.ds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \ldots\ldots\ldots\ldots 51$$

لاکن

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

او دماکسویل له معادلی څخه

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

که (51) معادله کی دغه قیمت وضع شی لرو:

$$T.ds = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \ldots\ldots\ldots\ldots 52$$

(52) په معادله که د T.ds لومړی معادله مسمی شوی ده.

b. دخالص جسم انتروپی لکه دحرارت درجی او فشار تابع په شان رعایت کړ شوی.

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \ldots\ldots\ldots\ldots 53$$

که دواړه خوا په T ضرب کړو لرو:

$$Tds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \ldots\ldots\ldots\ldots 54$$

څرنګه چی $Cp = T.\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)$ ده د ماکسویل له معادلی $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right) = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$ لرو. که دغه قیمتونه په (54) می معادله کی وضع شی حاصلیږی.

$$T.ds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dp \ldots\ldots\ldots 55$$

(55) معادله د T.ds دویمه معادله مسمی شوی ده.

vii. دکامل ګاز لپاره بنیو چی:

www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0$$

مونږ دماکسویل معادلې څخه پوهیږو چې:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\partial H = dE + pdv$$

$$\frac{dE + pdv}{dv} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{dE}{dv} + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{dE}{dv} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

څرنګه چې دکامل ګاز معادله $pv = RT$ ده

د $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ قیمت تعویض شوی دی $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$

$p = \frac{RT}{v}$ ده پس څرنګه چې $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{R}{v}\right) - p$

$$= p - p = 0$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 56$$

viii. Clapeyron دمعادلې انشقاق (ریښه):

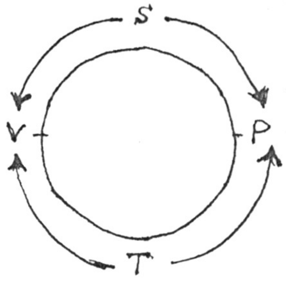
(دآزادی انرژی او تعادل په فصل کی په ملاحظه شی) صفحه (134)

دماکسویل درابطې لپاره دحافظې کلې:

دماکسویل رابطه دلاندې دیاګرام د (5-3 شکل) په کمك سره ممکن دی چې په یاد راوړل شی:

رابطه

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$



(۵-۳ شکل)

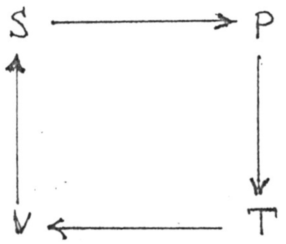
دماکسویل د رابطې حافظه یې دیاګرام په خاطر راوړی.

www.ketabton.com

(5-3شکل) دماکسویل درابطی حافظی دیاګرام په خاطر راوړی

له S څخه دساعت دعقرب دحرکت په جهت په ترتیب حرکت شروع له څلورو متغیرو څخه تیریږی او یوه مربع حاصلیږی لکه

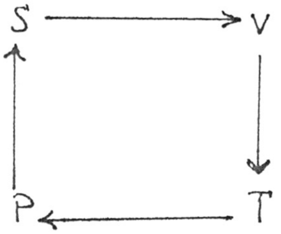
$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$



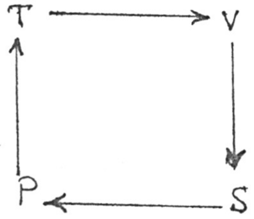
مختصراً ترتیب دڅلورو متغیرو ، چی له S شروع او دساعت دعقرب دحرکت په خلاف هم مربع حاصلیږی یعنی له S څخه V ته ، له V څخه T ته ، له T څخه p او له P څخه S ته لکه چی لاندی ښودل شوی (باید په منفی علامه وښودل شی)

پس

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$



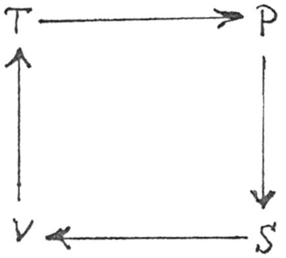
که له T څخه د ساعت دعقرب دحرکت په مطابق ، حرکت شروع شی لکه لاندی مربع حاصلیږی.



$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

او که خلاف دعقربك وی پایه په منفی علامه وښودل شی

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V$$

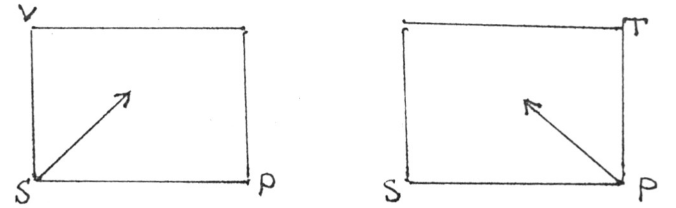


بناپردی دماکسویل داټولی څلور رابطی د (S,P,T,V) توابعو په څلور حالتونو کی لکه چی پورته ورکړشوی په خاطرو لرو:

دماکسویل رابطی کیدای شی دلاندی دیاګرام پواسطه هم وښودل شی

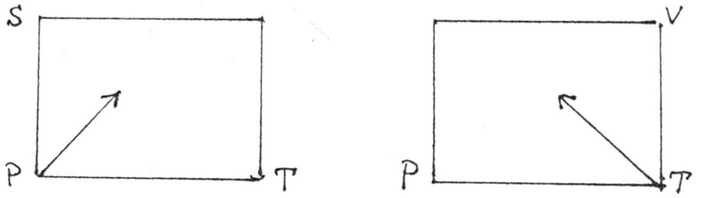
www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$



دماکسویل دویمه رابطه دپورته مربع څخه لاسته راغلی او ممکن ده چی په ثخنګ وثرخی یعنی

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$



ښئ خواته دغه منفی علامه له دی څخه ناشی ده چی په دغه حالت کی د تیر غیر متناظر جانشین نتیجه ارائه کوی. لاندی نقاط (شماری) دماکسویل د رابطی په رعایت سره یاد داشت شوی دی.

1. په یولږ نسبت سره د متغیرو دزیاتوالی مخنیوی کوی کوم چی یوه اندازه انرژی ورکوی.

2.دمتغیرو صرف کول ثابت دی.

3. که T له p سره په یو جزئی مشتقاتو سره په نظر راشی، علامه ئی مثبت ده.

پورته دماکسویل څلور مناسبتونه دسمپل تراکمی سیستم لپاره لیکل شوی دی. لاکن دماکسویل درابطی مشابه دبل سیستم لپاره هم لیکلای شو. دمثال په ډول دمقناطیسی سیستم لپاره کله چی په حجم کی مهم تغیر نه وی مونږ لیکلای شو لکه.

$$dE = Tds + BdM$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{B,V} = \left(\frac{\partial B}{\partial s}\right)_{M,V}$$

مختصراً دهغه سیستم لپاره چی مقناطیسی او سطحی تاثیراتو باندی دوچار (اخته) شوی وی لهذا Isoentropic پیښنی لپاره عبارت دی له.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{ASV} = \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_{MSV}$$

دخالص مقناطیس جسم لپاره دترمودینامیک دلومړی قانون په اساس یعنی $dE = Tds + pdv$ مونږ کولای شو ولیکو: $dE = Tds + BdM$

www.ketabton.com

M او T مستقل متغیرو (متحولین) په توګه انتخاب او استعمالول ئی په مناسبت کی عبارت دی له.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M$$

مونږ لومړی دانرژی معادله دپارا مقناطیس جسم لپاره حاصلوو.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial M}\right)_T - B = -T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \ ....i$$

مختصراً د $E = E(T_1M)$ لیکلو په واسطه او دپورته نتایجو په استعمالولو، مونږ لومړی د Tds معادله لیکو:

$$Tds = C_M dT - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M dM$$

مختصراً د B او T انتخابول لکه دمستقل متغیرو په توګه او لاندی قابل قیاس مرحلی، مونږ لاسته راوړو:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial B}\right)_T - B\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T = T\left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_B$$

دانرژی دویمه معادله $Tds = C_B dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB$ په کوم کی چی Tds معادله (i) په تودوخی درجه کی مقناطیسی خواصو سره ئی تعلق واضح کوی. دغه اثر لکه Magneto color caloric effect (د هغه ماشین چی په دننه کی ئی سون صورت نیسی) کالوریك اثر په شان دی. دمقناطیس موادو لپاره داندازه ګیری یو فهم (برداشت) دادی چی $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ تل منفی ده.

بناءً له

$$Tds = c_B dT + T + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB$$

څخه مشتق کیږی یا نتیجه اخیستل کیږی چی په مقناطیسی ساحه کی رجعی ایزوترمان زیاتوالی ددی سبب کیږی چی حرارت طرد او برعکس (منعکس کوی یی). اکثراً په دی دلالت کوی چی په مقناطیسی ساحه کی رجعی ادیاباتیك کمښت د تودوخی ددرجی دسقوط سبب کیږی. دغه پیښه زیاتره ځایو کی کارول شوی چی له 1.k څخه کمه د تودوخی درجه ئی حاصله کړی ده.

www.ketabton.com

دماکسویل رابطه اکثراً دتعامل دحرارت دمحاسبی لپاره استعمالیږی لکه برقئ حجره کی، او دتور جسم دتابش کثافت.

بناءً په ډیر مختصرډول دماکسویل درابطی استعمال دلاندی رابطو په انکشاف کی استعمالیږی.

i. په ترمودینامیکی مناسباتو کی چی په حرارتي ظرفیتونو اخته دی.

$$C_P + C_V = R$$ دکامل ګاز لپاره

$$C_P - C_V = R\left(1+\frac{2a}{R+v^2}\right)$$ دحقیقی ګاز لپاره

ii. د Tds معادله یعنی:

$$Tds = c_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad \text{او} \quad Tds = c_v dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

iii. د انرژی معادله یعنی:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{او}$$

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

iv د تعامل حرارت:

د حجری (Cev) لپاره د Gibbs - Helmholtz معادلی څخه دا حاصلیږی دغه معادله دماکسویل رابطی څخه مشتق شوی ده.

V. د تشعشع (تابش) دتعادل دانرژی کثافت یا

دتشعشعئ تعادل دانرژی کثافت: :-

ددی کتاب له حدود څخه پورته په تفصیل سره دبحث مورد ده چی مشتق شوی له لاندی معادلی څخه:

$$E = aT^4$$

په دی معادله کی a ثابت دی چی د جسم خواصو پوری مربوط دی دغه معادله ښئي چی دانرژی کثافت د تودوخی د درجی له څلورم توان سره متناسب ده.

ستاسو دعلمیت آزمویل

-I

a. انتروپی تعریف کړی. واحدات ئی کوم دی.؟ فزیکی اهمیت ئی توضیح کړی.

b. وښایاست چی انتروپی دحالت تابع ده.

c. څرنګه دترمودینامیك دویم قانون تصدیق او وښیی چی (د جهان خالصه انتروپی له زیاتوالی څخه ساتل کیږی.)؟

www.ketabton.com

2- ثابت فشار لاندی په رجعی او غیر رجعی سیستمونو کی دانتروپی دتغیر پشیرفت بیان (شرح) کړی؟ دجهان انتروپی زیاتیری روښانه یې کړی.

a-3 ووایاست چی زیاته انتروپی په کومو حالاتو کی چی ستاسو لاندی سوالونو ځواب کړی باید وی؟

i. دمقناطیسی اوسپنی ټوټه – یا دغیر مقناطیسی اوسپنې ټوټه.

ii. یومول ګاز چی یو لیتره لوښی کی وی او که دوه لیتره لوښی کی وی.

iii. په یو سیستم کی جامد یومول $CaCO_3$ که جامد یومول CaO او CO_2.

.b

i. وښایاست چی درجعی پیښې (بی نهایته کوچنی پښی) لپاره.

$$\Delta_{sys.} + \Delta_{sur} \rangle 0$$

ii. وښایاست چی ټولی ادیاباتیك پیښې Isotropic دی.

iii. دکائیناتو حرارتی مړینه څه دی.؟

c. کومی لاندی پیښې د انتروپی دکمښت سره توام (ضمیمه) دی.؟

i. دیخ ویلی کول.

ii. دمایع تبخیریدل.

iii. دګاز مایع کول.

d. وښایاست چی:

i. $$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{او} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_V}{T}$$

ii. $$C_P - C_V = R$$

iii. $$\Delta s = c_1 Ln\frac{T_2}{T_1} + RLn\frac{v_2}{v_1}$$

4. ثابت کړی چی

a, $$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_V = 1$$

b, $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = 1$$

www.ketabton.com

شپږم فصل

د GIBBS آزاده انرژی (GIBBS تابع - G) او د HELMAHOLTZ آزاده انرژی (دکار تابع - A)

6-1 د ترمودینامیکی توابعو لپاره ضروری مقدمه:

تردی ځایه پوری مونږ د څلورو ترمودینامیکی توابعو په باره کی زده کړه وکړه چی د تودوخی درجه (T) ، داخلی انرژی (E) انتلپی (H) او انتروپی (S) څخه عبارت دی.

د تودوخی درجه د ترمودینامیکی سیستم دحالت دمعادلی په فکس (صحیح) کولو کی کمك کوی. داخلی انرژی ډدی توانائي لری چی د ترمودینامیك دلومړی قانون ریاضیکی فورمول بندی کی استعمال شی. مګر مستقیماً په تعامل کی ورکړنه، نه ورکوی. انتروپی په دویم قانون کی استعمال شوی ده. دغه قانون تاکید وی چی په داخلی پیښنو کی انتروپی کمیدای نشی او کله چی انتروپی زیاتیږی داسی ښئی چی داجایز دی. لاکن دترمودینامیك دغه دوه قانونه لدې کیفیت څخه ئي محرموی چی ټول سیستمونه دتعادل په طرف ذاتی تمایل لری.

په زیاتو فزیکی – کیمیاوی پیښنو کی هیڅکله انرژی او هم انتروپی ثابته پاتی کیدای نشی مګر تغیرئی همزمان دی. بناءً زمونږ پرابلم معلوم دی. د تعین کولو لاره ئی چی څومره دغه دوه فکتوره یوبل باندی اثر لری ترڅو سیستم دتعادل نقطی ته حرکت وکړی. دغه پرابلم دُ دوه (new) نو یو ترمودینامیکی توابعو پواسطه چی آزاده انرژی او دکار توابعو څخه عبارت دی، حل کیدونکی دی.

6-2 آزاده انرژی یاد GIBBS تابع (G) او دکار تابع (A):

لکه په پورته مطالعه کی مشخص شوی یا چی ټولو سیستمونو کی بررسی کول د انتروپی تغیر آسانه نه دی ، ددی منظور لپاره متعددی "ترمودینامیکی توابع" ورته مرتب شوی دی کوم چی لږ بنیادنی او لږ عمومی نسبت انتروپی ته دی. لاکن هغه دځینو واقعی یا مفید پرابلمونو په مطالعه کی زیات سودمند او مناسب دی. له دغه دو مقادیرو دکارتابع (A) او د Gibbs تابع (G) څخه عبارت دی یعنی:

$$A = E - TS................1$$

$$G = H - TS................2$$

دکارتابع A اکثراً د Helmholtz تابع په نامه او Gibbs تابع (G) دآزادی انرژی یا د ترمودینامیکی پوتنشیال په نامه یادی شوی دي. دمعمول په مطابق E، داخلی انرژی ، S انتروپی او $H = E + pv$ د انتلپی څخه عبارت دي. ځکه دترکیب کوونکی وضعیت یا حالت دپورته ذکر شوو دوه معادلو یعنی د A او G توابع اکثراً ټول ترمودینامیکی متحولین یو شان طبقی (کتګوری) پوری اړه لری. بناءً صرف نظر دمسیر په پام کی لرلو سره په دوی کی تغیرات یعنی ΔA او ΔG صورت نیسی.

www.ketabton.com

6-3 دکیمیاوی تعامل ΔG او ΔA :

مونږ ΔG او ΔA اندازه او تربحث لاندی ئی له E او H سره کولای نشو او همداسی (s) هم . لاکن صرف ددی ډول تغیراتو سره په دغو توابعو کی اندازه کیدای شی.

بناءً په دغه مورد کی A او G اکثراً (د E ، H او S حالتونو کی معین شوی دی)

د ΔA او ΔG له تغیراتو سره دی چی مونږ هغه له (1) او (2) معادلو سره تربحث لاندی نیسو. بناپردی ، فرضاً دیو سیستم فارمونوته دتراکم په مطابق سره تغیر ورکړ شوی وی مونږ لرو:

i. د Isothermal پیښو لپاره : دمثال په ډول د تودوخی د درجی دثابت حالت لاندی پرمخ لاړشی (1) او (2) معادلی لرو په ($\Delta T = 0$)

$$\boxed{\Delta A = \Delta E - T\Delta s}...............3$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta s}..............4$$

له (3) او (4) معادلو څخه لرو:

$$\Delta G - \Delta A = \Delta H - \Delta E............5$$

دا د آزادی انرژی او کار د توابعو د داخلی ارتباط معادله ده.

ii.دثابتی تودوخی درجی او ثابت فشار لاندی پیښو لپاره: مونږ پوهیږو چی ثابت فشار لاندی ($\Delta P = 0$) دی. یعنی

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta v$$

($\Delta H - \Delta E$ مساوی قیمت $p\Delta v$)

$$\Delta H - \Delta E = p\Delta v$$

که په (5) معادله کی وضع کړو لرو:

$$\Delta G - \Delta A = P\Delta V$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta A + P\Delta V}.................6$$

6-4- دکار تابع (A) فزیکی اهمیت:

فرضاً د Isothermal لومړی تغیر (1) او وروستنی تغیرئی (2) وښودل شی‌نو لیکلای شو:

$$A_1 = E_1 - TS_1$$

$$A_2 = E_2 - TS_2$$

$$A_2 - A_1 = E_2 - TS_2 - E_1 + TS_1$$

$$\Delta A = E_2 - E_1 + T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta s.............7$$

Δs د انتروپی زیاتوالی ښئی او ΔA دګاز دتابع زیاتوالی ارائه کوی.

لاکن د تعریف پرښنا $\Delta s = \dfrac{q_{rev}}{T}$

$$q_{rev} = T\Delta s..........8$$

د 7 او (8) معادلو له مقایسې څخه لیکلای شو:

$$\Delta A = \Delta E - q_{rev}..........9$$

www.ketabton.com

مگر د ترمودینامیك دلومړی قانون په اساس.

$$\Delta E = q_{rev} - w_{rev}$$

$$= q_{rev} - w_{max} \quad , \quad (w_{rev} = w_{max})$$

$$-w_{max} = \Delta E - q_{rev} \ldots\ldots\ldots\ldots 10$$

د (9) او (10) معادلو څخه لیکلای شو:

$$\boxed{-\Delta A = W_{max} \text{ یا } W_{rev}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 11$$

$$-dA = \delta w_{max} \; or \; \partial w_{rev}$$

ځکه په هره پیښه کې چې د تودوخې درجه ثابته وي د A دتابع کموالي دحالت له تغیر سره چې کوم اعظمي کار لاسته راځي مساوي دي. په دغه کیفیت سره کوم چې توجیه شوی په دغه نوم د کار تابع ددي معادلې په واسطه د مقداري تعیندلو لپاره استعمال کیږي. روبې لومړی معادله د آزادي انرژي په نامه (*H.Von Helmholtz*) یادکړی ده. مگر فعلا دکار تابع په نامه سره یاده شوی ده لکه W کار ، Q حرارت او E دحالت توابع او داسې نوري. نوموړې د سیستمونو د ابتدائي او نهایي حالتونو پواسطه تعین کیږي.

5-6. دآزادي انرژي فزیکي اهمیت (**Gibbs**) تابع ، د ΔG استعمال دمختلفو ترمودینامیکي کړنو له پاره:

1. دشیکې د G اندازه کول یا له رجعت څخه دیو سیستم په واسطه ، په ثابت فشار ایزوترمال پیښه کې . لاسته راغلي موثرکار کې ، د آزادي انرژي دتعریف څخه مونږ لرو:

$$G = E + pv - Ts \qquad \qquad G = H - Ts$$

$$= E - Ts + pv \quad \text{یا} \quad H = E + pvr$$

$$A = E - Ts$$

$$G = A + pv \ldots\ldots\ldots\ldots 12$$

په دی رابطه کی A آزاده انرژي او G دحالت تابع ده.

کله چې مونږ یو تغیر په ثابت فشارکی له ابتدائي حالت چې په (1) او نهایي حالت ئي په (2) ښودل کیږي تر رسیده گی لاندي ونیسو ښودلای شو:

$$G_1 = A_1 + pv_1$$

$$G_2 = A_2 + pv_2$$

یا

$$G_2 - G_1 = A_2 - A_1 + p(v_2 - v_1)$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta A + p\Delta v} \ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

مگر په ثابته تودوخې درجه کې:

$$\Delta A = -W_{rev} \ldots\ldots\ldots \qquad \text{((1) معادله)}$$

$$\Delta G = -W_{rev} + p\Delta v$$

$$-\Delta G = W_{rev} - p\Delta v = W_{useful} \qquad \text{موثر کار}$$

www.ketabton.com

W_{rev} اعظمی کار دی لهذا

(W') انبساطی کار $-(W)$ مجموعی کار $= -\Delta G = -\Delta G$

(اعظمی کار)

14............قابل حصول کار $-\Delta G = W_{useful}$

$$\boxed{-\Delta G = W_{useful}}$$

$$dG = \delta W_{useful}$$

پس د آزادی انرژی کموالی یا د Gibbs تابع د تودوخی په ثابته درجه اوثابت فشار کی له هغه اعظمی موثر کار سره مساوی دی کوم چی په یوه پیښنه کی حاصلیږی.

بناپردی د مجموعی انرژی کسر (کموالی) کوم چی د استفادی وړ یوشان حرارتی موثرکار یا مفید کار لپاره په دننه کی بدلون صورت نیسی دسیستم د آزادی انرژی په نامه یاده شئوی ده.

اکثراً له (13) معادلی څخه صحیح ده، کله چی $\Delta v = 0$ وی یعنی $P\Delta V = 0$ ده یا انبساطی کار صفر وی پس $\Delta G = \Delta A$ سره ځکه په ثابت حجم کی دتعامل لپاره $\Delta G = \Delta A$ دی.

2- ΔG د خودبخودی پیښیی د اندازی میلان دی کوم چی پیښیږی د مونږ له تعریف څخه پوهیږو چی:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

انتروپی حالت انرژی حالت

دغه معادله ښيي چی د آزادی انرژی تغیر دوه حالته لری چی یو د انرژی حالت او بل ئی د انتروپی حالت دی او سرانجام لاندی معادلې ترې نتیجه ګیری کیږی:

i. کله چی $\Delta G = 0$ شی، $\Delta H = T\Delta s$ سره دغه حالت کی ΔH او Δs دواړه مثبت دی او د دوی میلان موجود نه وی یعنی حتی په سیستم کی هیڅ ډول خود بخودی تغیر موجود نه دی یا په بل عبارت سره سیستم تعادل کی دی.

ii. کله چی ΔG منفی وی هلته د خود بخودی تغیر میلان موجود دی یا واقع کیږی دکیمیاوي تعامل حالت به تولیدات $\Longleftarrow$ تعامل کوونکی وی.

تغیر له کینی خوا څخه ښۍ لورته واقع کیږی.

iii. کله چی ΔG مثبت وی بیا هم د خودبخودی تغیر میلان موجود دی او په رجعی مسیر کی له کین خوا ښۍ طرف ته پېښیږی.

3- مولر آزاده انرژی (G) د فراری میلان د اندازه کولو په شان ده . مونږ پوهیږو چی دتعامل لپاره.

$$dG = 0$$

څرنګه چی تعادل ساتل شوی دی ، په هغه شرط چی دواړه فازونه موجودی وی نو نهائی تغیر

$$\Delta G = 0$$

مونږ یو موجوده فعلی تعادل په نظر کی نیسو هغه په یو اتموسفیر فشار او $O^{\circ}c$ کی د اوبو او یخ ترمنځ تعادل دی. کیمیاوی معادله ئي عبارت دی له

$$H_2O_{(s)}.1.atm = H_2O_{(L)}1.atm$$

www.ketabton.com

ΔG اندازه ګیری د آزادی انرژی په زیاتوالی سره کله چی یومول یخ په یومول اوبو باندی تبدیل شی. که د اوبو جامد حالت کی مولل آزاده انرژی G_s او مایع حالت کی $G_{(L)}$ وی لیکلای شو:

$$\Delta G = G_{(L)} - G_{(s)}$$

څرنګه چی اتموسفیری فشار لاندی د ویلی کیدو ټکی صفر دی پس $\Delta G = 0$ او $G_1 = G_2$ سره ده.

په لوړفشار کی نومووړی پیښی میلان ښئی چی یو خود بخودی ده نو ΔG منفی دی یعنی.

$$\Delta G \langle 0 \ , \ G_1 \langle G_s ....15$$

په ټیټ فشارکی پیښه معکوسه ده له بلی خوا ، نوموړی پیښه دترمودینامیك له نظره غیر ممکن ده نوم ΔG مثبت ده یعنی.

$$\Delta G \rangle 0 \quad , \ \Delta G_L \rangle \Delta G_S ....16$$

بناپردی ، په عمومی ډول، دهریوجسم آزاده انرژی چی تربحث لاندی ونیول شي، دسیستم په هره برخه کی یوشان دی یعنی $\Delta G = 0$ ده. که دهرجسم آزاده انرژی دسیستم په هره برخه کی نظر نورو برخوته زیاته وی. دغه جسم میل لری چی په بطی ډول پخوانی ځای ته تیره شی. بناءً فراری میل لری.

4- مولل آزاده انرژی (G) دکیمیاوی پوتنشیال په توګه : پوهیږو چی په سیستم باندی اجرا شوی کار د تولیدی ظرفیتي فکتور او په پوتنشیال کی د تغیر په واسطه ورکول کیږی . بناءً.

کتله × جاذبوی پوتنشیال = دجاذبوی قوی مقابل کار

$$= g(h_2 - h_1) \times m$$

$$= mg(h_2 - h_1)$$

مختصراً دحرکت په لور دq تغیر دپوتنشیال له یوی نقطی P_1 څخه بلی نقطی P_2 ته.

$$q(\varphi_2 - \varphi_1)...........17$$

مختصراً په کیمیاوی سیستم کی ، مول ظرفیتی فکتور دی او تغیر په مولل آزاده انرژی که په پوتنشیال کی تغیر دی. که د A جسم n_A مولونه د مولل آزادی انرژی له یو حالته (G_1) د آزادی انرژی بل حالت G_2 ته یعنې اجرا شوی کار ته نقل شوی وی مساوی دی له.

$$= n_A(G_2 - G_1) = n_A.\Delta G$$

که د یو کیمیاوی مادی حرکت له یوځای څخه بل ځای ته آزاد وی. دابايد خود بخودی حرکت وی چی له لوړ څخه ټیټ کیمیاوی پوتنشیال لورته وی. په تعادل کی کیمیاوی پوتنشیال لزوماً دهرجسم لپاره چي دحرکت په لور آزاد وی، سرتاسر په ټول سیستم کی ثابت وی. کیمیاوي پوتنشیال د μ علامی پواسطه ښودل شوی دي.

ستاسو د علمیت آزمویل:

1. (a) د آزادی انرژی حالتونه ، دکار توابع او د دواړو ترمنځ توپیر توضیح کړی

(b) دکیمیاوی تعامل تغیر دآزادی انرژی لپاره وضاحت ورکړی او ددی اصطلاح اهمیت تفهیم کړی.

www.ketabton.com

2. (a وښایاست چې تغیر په آزاده انرژی کی دغیر انبساطی اجرا شوی کارسره مساوی دی.

(b وښایاست چې د آزادی انرژی کمښت د موثر یا مفید کار په اندازه دی.که پیښنه غیر رجعی پرمخ لاړه شی. لاندی کوم حالت د تابع دی.؟

$$\Delta G = \Delta A$$

(c دترمودینامیك دکړنی لپاره د ΔG استعمالول دمعیار په توګه توضیح کړی.

6-6 دکارتابع او د Gibbs تابع تغیر د تودوخی درجی او حجم له تغیر سره:

(i دکارتابع ،دترمودینامیك دلومړی قانون دتعریف په اساس

$$dE = \delta q - \delta w ....18$$

که په دغه رجعی پیښنه کی ، کار صرف په انبساطی کار محدود شوی وی پس:

$$\delta w = pdv \quad \text{او} \quad ds = \frac{\delta q}{T}$$

$$dE = Tds - pdv$$

یا

$$\boxed{Tds = dE + pdv} ....19$$

مګر $A = E - TS$ دتعریف په اساس $(Tds = dE + pdv)$

یا

$$dA = dE - Tds - SdT$$

$$dA = dE - \left(dE + PdV\right) - SdT$$

$$dA = -pdv - sdT ....20$$

که حجم ثابت وی پس $dv = 0$

$$(dA)_V = -SdT$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S} ....21$$

که حرارت ثابت دی $dT = 0$ پس له (20) معادلی څخه لرو:

$$dA = -pdV$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -p} ....22$$

(21) او (22) معادلې دکار متنوعې تابع دي چی په ترتیب سره دثابت حجم او ثابتې تودوخې درجې او برعکس کی ئی ارائه کوی.

(ii دآزادی انرژی تنوع د تودوخی درجی او حجم سره. مونږ پوهیږو چی.

$$G = H - TS = E + pv - Ts \qquad (H = E + pv)$$

$$dG = dE + pdv + vdp - Tds - SdT$$

www.ketabton.com

خرنګه چې $dE + pdv = Tds$

$$\boxed{dG = vdp - SdT} \quad ....23$$

که P ثابت وی پس $dp = 0$ ده له (23) معادلی څخه مونږ لرو

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S} \quad ....24$$

که د تودوخی درجه ثابته دی پس $dT = 0$ ده او (23) معادله حاصلیږی.

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V} \quad ....25$$

(24) معادله دآزادی انرژی (Gibbs تابع) یوبل ډول ده چې د تودوخی درجی اوثابت فشارکې یې او (25) معادله هم یوبل شکل یې دی چې په فشار او ثابتې تودوخی درجې کې ارائه کوی.

6-7 له فشار سره دآزادی انرژی دتغیر توضیح :

که مونږ مولار حجم (v) باندی پوه اوسو، دفشار تابع په توګه ، مونږ د آزادی انرژی تغیر فی مول دفشار له تغیر سره محاسبه کولای شو. دوه مختلف حالتونه د میتود له موءخذه سره توضیح کوو:

(i) دایدیال ګاز لپاره $p.v = nRT$ یادیومول لپاره $pv = RT$ له دی معادلی څخه د v قیمت $v = \frac{RT}{P}$ په (25) معادله کی وضع کوو:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}} \quad ....26$$

که فشار له P_1 ، P_2 ته تغیرو مومی او آزاده انرژی له G_1 څخه G_2 تغیرو خوری د پورته معادلی انتیګرال لرو:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

$$\boxed{G_2 - G_1 = \Delta G = RTLn\frac{P_2}{P_1}}$$

د n مول لپاره

$$\boxed{\Delta G = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = nRT\ Ln\frac{V_2}{V_1}} \quad ....26a$$

ځکه $p_1v_1 = P_2V_2$ یا $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$ مختصراً مونږ بنودلای شو

$$\boxed{\Delta A = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = nRT\ \ Ln\frac{V_1}{V_2}} \quad ....27$$

www.ketabton.com

دغه معادله هله د تطبیق وړ ده چې صرف د تودوخي په ثابته درجه کې تغیر پیښ شي او دایدیال ګاز لپاره ده. مګر قابل داجرا ده سره له دې چې پیښه رجعي ده یابل ډول.

لکه مونږ چې پوهیږو ، آزاده انرژي صرف دسیستم حالت پورې اړه لري اوله دی څخه مستقله ده چې د مسیر یالاری طبعیت څه ډول طی شوی دی.

(ii دمایع یاجامد لپاره په مایع یا جامد کې ، کله چې حجم ثابت پاتې شي اوفشار له منځني حالت څخه لوړ وي ، مونږ د (25) مې معادلې د انتیګرال نیولو پواسطه د آزادی انرژي تغیر اندازه کولای شو:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = V \int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\boxed{G_2 - G_1 = \Delta G = V(P_2 - P_1)} \qquad 28$$

ستاسو دعلمیت آزمویل

1- توضیح کړی چې "دورکړ شوی فشار او تودوخې په درجه کې چې یو سیستم په تعادل کې وی آزاده انرژۍ ئي اصغري ده ".

2. ثابت کړی چې $dG = vdp - sdT$ اوبل دایدیال ګاز لپاره $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P}$ دی.

6-8 عددی مسایل د A او G دتغیر په ارتباط سره له فشار په ثابت T کې یعنی (Isothermal پیښې).

1-4 موله یو ایدیال ګاز په $27°c$ کې ایزوترمال رجعی انبساط کړی دی چې لومړنی حجم ئی 2 لیتره او وروستنی حجم ئی 20 لیتره دی دکار دتابع تغیر او دپیښې اعظمی کار محاسبه کړی.؟

حل:

$$n = 4mole \qquad V_1 = 2lit.$$
$$T = 27 + 273 = 300k \qquad V_2 = 20lit.$$
$$R = 8,314\ joule$$

څرنګه چې

$$\Delta H = nRT\ Ln\frac{v_1}{v_2} = 2,303\ nRT\ \log\frac{2}{20}$$

$$= 4 \times 8,314 \times 300 \times \log\frac{1}{10}$$

$$= -22976\ joules$$

$$-\Delta A = W_{rev} = W_{max} (W_{rev} = W_{max})$$

$$-\Delta A = W_{max}$$

$$W_{max} = -\Delta A = -(-22976\ joule) = 22976\ joules$$

www.ketabton.com

دویم سوال. په $27^\circ c$ حرارت کی دیو مول گاز انبساط له $2atm$ څخه تر 1atm فشار پوری د آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی.

حل: مونږ پوهیږو چی:

$$\begin{cases} P_1 = 2 \\ P_2 = 1 \end{cases}$$

$$T = 27 + 273 = 300k$$

$$n = 1$$

$$\Delta G = 2,303 \times nRT \ \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300 \times \log \frac{1}{2}$$

$$\boxed{\Delta G = -1728,75 \ joule}$$

3- سوال: په $27^\circ c$ حرارت کی دایدیال گاز یو مول ایزوترمال له 4 لیتره څخه 40 لیتروته او دفشار په واردلو په تدریج تنزل او بیرته رجعت کوی. د دی پیښې q ، W . $\Delta G, \Delta H, \Delta H, \Delta H, \Delta E$ او Δs محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی پیښه ایزوترمال او رجعی ده پس:

$$\Delta A = nRT \ Ln \frac{v_1}{v_2} = 2,303nRT \ \log \frac{v_1}{v_2}$$

$V_1 = 4lit$ $\qquad T = 27 + 273 = 300k$ $\qquad n = 1$

$V_2 = 40lit$ $\qquad R = 8,314 Joule$ یا $1,987 \, cal / deg.mol$

پس

$$\Delta A = 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300 \times \log \frac{4}{40}$$

(i) $\qquad \Delta A = -5744,14 \ joule$

(ii) $\qquad W_{max} = -\Delta A = -(-5744,14) = 5744, \ Joule$

څرنګه چی پیښه ایزوترمال ده پس $dT = 0$ ده او $E = 0$ هم دی پس $\Delta E = 0$.

د ترمودینامیك دلومړی قانون په مطابق:

(iii) $\qquad q_{rev} = \Delta E + w = 0 + 5744,14 = 5744,14$

(iv) $\qquad \Delta H = \Delta E + p\Delta = 0 + p(0) = 0$

(v) $\qquad \Delta G = nRT \ Ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ Ln \frac{V_1}{V_2} = 2,303 \ nRT \ \log \frac{V_1}{V_2}$

$$\Delta G = 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300 \ \log \frac{4}{40}$$

$$\Delta G = -5744,14$$

(vi) $\qquad \Delta s = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5744,14}{300} = 19,15 JK^{-1}$

www.ketabton.com

4 سوال:- دایدیال گاز یومول په $27^\circ c$ تودوخه کی ایزوترمال غیر رجعی انبساط کړی دی. په همدی خاطر په فشارکی ئی له 50 اتموسفیره څخه 5 اتموسفیروته تنزیل کړی دی. په ترمودینامیکی مقادیرو یعنی $\Delta A, \Delta H, \Delta E$ ΔG او ΔS کی تغیر محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی نوموړی پیښه ایزوترمال او غیر رجعی ده نو ځکه $w = 0$ او $dT = 0$ دي. همدارنګه ګاز ایدیال دی نو د داخلی انرژی تغیر د تودوخی درجی سره صفر دی یعنی $\Delta E = 0$ د لومړی قانون په مطابق:

$$q = w + \Delta E = 0 + 0 = 0$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pv) = \Delta E + (nRT) \quad , \quad (pv = nRT)$$

څرنګه چی $R.n$ او T ثابت دی نو تغیرات ئی صفر دی یعنی $\Delta(nRT) = 0$ پس

$$\Delta H = 0 + 0 = 0$$

$$\Delta G = 2,303\ nRT\ \log_{10} \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300\ \log \frac{5}{50} = -5744\ joule$$

$$\Delta A = nRT\ Ln \frac{V_1}{V_2} = nRT\ Ln \frac{P_2}{P_1} = -5744 J$$

د تعریف په اساس

$$G = H - TS$$

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

$$\Delta S = -\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{0 - (-5744)}{300k}$$

$$\Delta S = 19,15\ JK^{-1}$$

5سوال:- په $27^\circ c$ تودوخه کی یو مول ګاز رجعی تراکم کوی چی فشار ئی له $0,5atm$ څخه 25 اتموسفیر ته لوړیږی، ΔA او ΔG ئي محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی پیښه په $27^\circ c$ کی ایزوترمال پرمخ ځی پس:

$$\Delta A = RT\ Ln \frac{P_2}{P_1} = 2,303 \times RT\ \log \frac{P_2}{P_1}$$

څرنګه چی

$$R = 1,987\ {}^{cal}\!/\!{}_{\deg}\!/\!{}_{mole} \qquad T = 273 + 27 = 300k$$

$$P_1 = 0,5atm \qquad P_2 = 25atm, n = 1$$

$$\Delta A = 2,303 \times 1,987 \times 300 \times \log \frac{25}{0,5} = 2341,51 cal$$

www.ketabton.com

$$\Delta A = \Delta G \qquad \Delta G = RT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = 2341,51\ cal$$ اکثراً

پورته محاسبه ښئ چې په رجعي تراکم کې. دکارپه تابع کې تغیر او Gibss تابع کې تغیر یو شان دي. په مستقیم ډول ΔG له لاندې رابطې څخه محاسبه کولای شو.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

ΔS له لاندې رابطې څخه محاسبه کوو:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta s$$
$$2341,51 = 0 - 300\Delta S$$

د ایدیال ګار لپاره

$\Delta E = 0$
$\Delta H = 0$ دي.

$$\Delta s' = -7,805 cals >$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s = 0 - 300(-7,805)$$
$$\Delta G = 2341,51 cals$$

6سوال:- په $27^{\circ}c$ تودوخه کې، د $CuSO_4.5H_2O$ دانحلال په پښنه کې سیماب $5,06mm$ او د اوبو دبخاراتو فشار $18,03mm$ دی. په دغه عملیه کې د آزادې انرژۍ تغیرات محاسبه کړۍ.

$$CuSO_4.3H_2O(5) + 2H_2O(L) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$$

حل: په آزاده انرژۍ کې تغیر د (26 a) معادلې څخه په لاس راوړو:

$$\Delta G = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = 2,303nRT\ \log\frac{P_2}{P_1}$$

څرنګه چې

$$n = 2, R = 1,987\,{}^{cal}/_{\deg.mol} \cdot T = 273 + 27 = 300k$$
$P_1 = 5,06mm$ (سیمابو) ، $P_2 = 18,03$

$$\Delta G = 2,303 \times 2 \times 1,987 \times 300\ \log\frac{18,03}{5,06}$$
$$\Delta G = 2745,6366 \times \log 3,56$$
$$\Delta G = 1492,0012\ cal$$

7-سوال :-دیوکیمیاوي تعامل لپاره ، په ترتیب د ΔH او ΔS قیمتونه $-22,6kcal$ او $45,2\,{}^{cal}/_{\deg}$ په $27^{\circ}c$ تودوخه کې دي.

په نومړو قیمتونو او د تودوخې درجه کې تغیرنه راځي. د دغه تعامل لپاره ΔG په څومره وي.؟

حل: مونږ پوهیږو چې:

www.ketabton.com

6-9 د G او H: (Gibbs او Helmholtz) د معادلو تر منځ رابطه:

په ثابت فشار کې، د تودوخې سره آزاده انرژی کې تغیر د (24) معادلې پواسطه اظهار شوی دی.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

څرنګه چې.

$$-\Delta S = -\left(Ss_2 - S_1\right) = -S_2 + S_1$$

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P$$

$$\boxed{-\Delta S = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (29)$$

لاکن د آزادی انرژی د تعریف په مطابق

$$\Delta\partial = \Delta H - T\Delta S$$

که په دغه رابطه کې د ΔS- قیمت له (29) څخه وضع کړو لرو.

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)_P}{\partial T}\right)_P$$

دا د (Gibbs-Helmholts) د معادلې یو شکل دی چې په مستقلانه ډول (1875)کال کې J.Williard Gibbs او په 1882 کال کې د H.Von Helmhottz په واسطه استنتاج شوی دی. دا د ترمودینامیك له معادلو څخه یوه زیاته موثره معادله ده. لکه د ترمودینامیك دواړه یعنی لومړی او د دویم قانون د ښودلو په شان ضروری جنبه لري.

د Gibbs-Helmholtz معادلې څخه انټګرال نیولی شو یعنی:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

که دمساوات دواړه خواوې په T^2 تقسیم کړو لرو:

$$\frac{\Delta G}{T^2} = \frac{\Delta H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{\Delta G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta\partial}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

www.ketabton.com

که د تودوخې درجه T_1 او T_2 ته محدوده شي او د آزادی انرژی (Gibbs تابع) تغیر ΔG_1 او ΔG_2 باندې وښودل شي د 31 معادلې انټیګرال نیول عبارت دی له:

$$\boxed{\frac{\Delta G_2}{T_2}-\frac{\Delta G_1}{T_1}=-\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{T^2}dT}\quad\ldots\ldots(32)$$

دغه د Gibbs-Helmholtz د معادلې انټیګرال نیول شوی حالت دی مختصراً له روښانه توضحاتو څخه لرو $A=E-T_S$ د لاندې بیان شوی معادله کې عملیه په ثابت حجم کې پر مخ لاړه شي لاسته راځي.

$$\Delta A=\Delta E+T\left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right)_V\quad\ldots\ldots(33)$$

6-10 د Gibbs-Helmholtz د معادلې استعمال:-

(i) د تعامل د حرارت محاسبه که یوې حجرې ته nF کولمب برق په رجعی طریقه ورکړ شي په آزاده انرژی کې یې باید کمښت سره مساوي وي پس.

$$-\Delta G=nE\ \ F$$

E د حجرې له e.m.f څخه عبارت ده.

د n ذخیره = n فرادی یا nF کولمب برقی جریان دی.

د ΔG قیمت د Gibbs-Helmholtz معادله کې (30 مه معادله) تعویض شوی دی.

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$-nE\ F=\Delta H+T\left(\frac{\partial(-nE\ F)}{\partial T}\right)_P$$

څرنګه چې n او F ثابت دی پس:

$$-nE\ F=\Delta H+Tn\cdot F\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$F=96500cb$$

$$\boxed{E=\frac{-\Delta H}{nF}-T\left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right)_P}\quad\ldots\ldots(34)$$

دغه معادله کولای شو چې د یو تعامل د حرارت لپاره د حجرې د تودوخې مختلفو درجو کې دولتاژی پیمایشاتو د محاسبې لپاره استعمال کړو.

(ii) د انټروپي د تغیر او انتلپي د تغیر محاسبه:

ΔH او ΔS د لاندې معادلې پواسطه سره رابطه لري.

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S\quad\ldots\ldots(35)$$

www.ketabton.com

او ΔG کولای شو د E د اندازه کولو څخه د لاندې معادلې پواسطه محاسبه کړو:

$$-\Delta G = nE\ F$$

او ΔH له (34) مې معادلې څخه محاسبه کیږي. ځکه ΔS په اسانه له پورته (35) معادلې څخه محاسبه کولای شو.

د Gibbs-Helmholtz د معادلې اشتقاق د Maxwells رابطې څخه

تصور به وکړو چې د دانیال په حجره کې تعامل تقریباً رجعی صورت نیسی، کوم چې د Zn او Cu الکترودنو لرونکی وي او په تیزابی کاپرسلفیت $CuSO_4$ محلول کې ډوب شوی وی. که مونږ په حجم کې تغیرات نادیده قبول کړو د حجرې د حالت پارامیتریك معادله عبارت ده له:

$$E = E(T \cdot Z)$$

له بلې خوا e.m.f لکه د تودوخې درجې او چارج تابع په شان تفهیم شوی ده د لومړی قانون په اساس مونږ لرو:

$$dE = TdS + E.d.z$$

dS د dz او dT په لحاظ بیان شوی مونږ لرو:

$$dE = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z dT = \left[E + T\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T\right]dz\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(i)$$

د $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$ برخه ورکړ شوی نسبت چې حرارت جذب شوی وي په هغه صورت کې چارج زیاتیږي چې ایزوترمال او رجعی وي. د ترمودینامیکی نسبت استعمالول راکوي:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T \cdot P} = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Z \cdot P}$$

په (i) معادله کې ، په ثابت چارج کې د حرارتی ظرفیت تعریف د لاندې نسبت پواسطه ارائه کیږي.

$$C_Z = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$$

$$dE = C_2 dT + \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_Z\right]dz$$

که الکترولیت مشبوع ساتل شوی وي. E صرف تابع د T ده او مونږ کولای شو پورتنی معادله په لاندې شکل ولیکو:

$$dE = C_2 dT + \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Sat}\right]dz\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(ii)$$

په برقی حجره کې، د چارج په ظرفیت کې ، یو اندازه د حرارت له تبادلې او یوه اندازه د برقی کار د تبادلې څخه لوړ والی راځی، چې معین شوی حجم کې د ایزوباریك تغیر لپاره مونږ پیدا کړی وه چې د انتلپی تغیر د داخلی انرژی تغیر سره مساوی دی یعنې.

www.ketabton.com

$$\Delta H = \Delta E$$

په (ii) معادله کې ددغه مناسبت استعمالول، د ایزوترمال حاصلوني لپاره مونږ لرو:

$$\Delta H = \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Sat} \right] \Delta Z$$

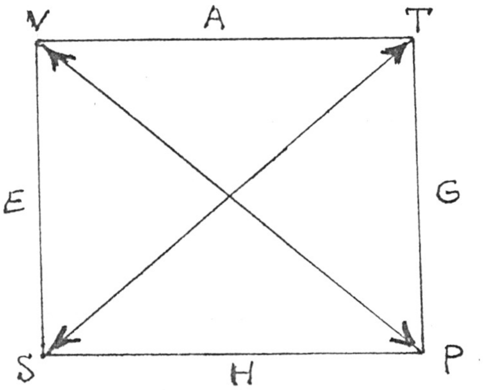
دغه د Gibbs-Helmholtz معادله ده. د Gibbs-Helmholtz د معادلې استعمال د تعامل د حرارت معلومولو لپاره دی چې یو یې د e.m.f د اندازه او د تودوخې د درجې پورې اړه لري. روښانه ده چې دغه اندازه ګیري ډېر په آسانه له کالوری متریك میتود سره برابره شوی ده برعلاوه د ΔH مثبت قیمت دا معنی لري چې تعامل Endo thermic دی یعنی حرارت جذب شوی دی که د ΔH قیمت منفی وی دا مفهوم لري چې تعامل Exothermic دی یعنې حرارت آزادیږي.

<u>حافظې طرحه یعنی د آزادی انرژی او د ماکسویل د روابطو لپاره ترمودینامیکی حافظه یې طرحه.</u>

مونږ ړومبی د ماکسویل روابط لرل چې حفظ کول یې ضرور نه دی د آزادو انرژیو حقیقی تفاضلې تغیرات یې یو شان دی دغه روابط په آسانه د یو نمونه یې دیاګرام پواسطه حاصلولای شو (6-2 شکل) دغه دیا ګرام یو مربع ده چې قطرونه یې د دوه طرفه تېر او څلور ضلعی یې د انرژیو پواسطه H , G , A او E د ساعت د عقربك د حرکت په مسیر ښودل شوی دی.

د Helmholtz انرژی په لوړه برخه کې ده کینی خوا دو کنچونه یې د دوه متحولو V او S پواسطه ښودل شوی او دوه ښې کنجونه یې د دوه Intensive پارامیترونو یعنی T او P پواسطه ښودل شوی دی چې په ملاحظه کولو سره د څلورو انرژیو هره یوه په مربع کې واضح دی چې د طبعی متغیرو پواسطه ارائه شوی دی د دیا ګرام تیرونه دوه طرفه ښوونه کوي چې په تفاضلی کې د آزادی انرژیو لپاره د الجبری علامې پواسطه معین شوی دی د تېر علامه که مثبت وي په دې دلالت کوي چې د ساعت د عقربك خلاف ده او که علامه یې منفی وي په دې دلالت کوي چې د ساعت د عقربك هم جهت حرکت دی. یعنې

$$dE = Tds - Pdv$$
$$dH = Tds + vdP$$
$$dA = -sdT - Pdv$$
$$dG = -sdT + vdP$$



(شکل ۲-۶)

ستاسو د علمیت آزمویل

1- (a) د Gibbs-Helmhohz معادلې مشتق مطلوب دی.

www.ketabton.com

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{dT}\right)_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

(b) Gibbs-Helmholtz د معادلې استعمال او غوښتنی کومې دي؟

(c) دترمودینامیك د لومړی او دوهم قانون استعمال سره له مشتق د Gibbs-Helmholtz معادلې.

(d) Gibbs-Helmholtz د معادلې مشتق د Maxwell له نسبتونو څخه.

6-11 عددی مسایل د Gibbs-Helmholtz د معادلې په رابطه

<u>اول سوال</u>: د دانیال حجرې لپاره ΔG محاسبه کړی.

په $27C^0$ کې $Zn / ZnSO_{4(Soln)} : CuSO_{4(Soln)} / Cu$

$$E = 1,10Volt \quad \text{او} \quad \left(\frac{dE}{dT}\right)_P = -510^{-5}\, Volts/\deg$$

حل څرنګه چې n=2 او F=96500cb پس.

$$\Delta G = -nE\,F$$
$$= -2 \times 1,10 \times 96500 = -212300 Volt.Cb$$
$$= -212300 Joul$$

څرنګه چې:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 2 \times 96500\left(-5 \times 10^{-5}\right)$$
$$= -9,65 Joules$$
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$
$$= -212300 + 300(-9,65) = -212300 - 2876$$
$$= -215176 Joule$$

<u>دویم سوال</u>: د حجرې e.m.f

$$Zn \mid ZnCl_{2(Sol)} : AgCl_{(S)} \mid Hg$$

(حجره کې تعامل) :

په $25C^0$ کې 1,005Volt و $Zn_{(S)} + 2AgCl_{(S)} = Zn^{2+} + 2Cl^- + Ag_{(S)}$

محاسبه کړی د حرارتي ظرفیت تغیر یا د تعامل حرارت په ورکړ شوی تودوخې درجه کې چې

$$\frac{\partial E}{\partial T} = -4 \times 10^{-4} \quad \text{دی .}$$

$$\Delta H = nf\left[E^0 - T\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P\right] Joules$$

$$= \frac{nF}{4,184}\left[E^0 - T\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P\right] colories$$

www.ketabton.com

ځرنګه چې $n = 2$ و T=273+25=298K ، F=96500cb او $E^0 = 1,005 Volt$

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P = -4\times10^{-4}\, Volt/\deg r$$

پس

$$\Delta H = \frac{2\times96500}{4,184}\left[1,005 - 298\left(-4\times10^{-4}\right)\right] = 51857,22 Cals$$

دریم سوال: د آزادي انرژی تغیر ΔG که پیښه په 303K او -138KJ په 313K او -135KJ کې اجرا شوی وی د انتروپی تغیر (ΔH) محاسبه کړی که پیښه په 308K کې همراهی شي.

حل: د Gibbs-Helmholtz د معادلې په مطابق

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G_1 = -138 KJ \quad , \quad \Delta G_2 = -135 KJ$$

$$T_1 = 303 K^0 \quad , \quad T_2 = 313 K^0$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \frac{-135-(-138)}{313-303} = \frac{3}{10} = 0.3 JK^{-1}$$

په 308K کې د آزادی انرژی تغیر باید په لاندې ډول وي یعنی:

$$\left(\frac{303+313}{2}\right) = 308$$

په 308 کې که دغه قیمت د Gibb-Hel معادله کې وضع شي لرو: $\Delta G = \frac{-135+(-138)}{2} = -137,5 KJ$

$$\Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$= -137,5 - (308\times0,3) = -229,9 KJ$$

څلورم سوال: د آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی که په 300K تودوخې درجه کې 2 موله اکسیجن له 1 atm څخه 100 atm فشار پواسطه متراکم شي؟

جواب: 11488,3J

پنځم سوال: د انتروپی تغیر چې تعامل په 22,6K cal- کې وي او انتروپی تغیر د مشابه تعامل لپاره په 45,2e.u- کې وي. د آزادی انرژی تغیر په $27C^0$ او $327C^0$ کې د تودوخې په کومه درجه کې تعامل خود بخودی دی.؟

6-12 د انرژی د تحفظ کار آیي (عملکرد)

پوهیږو چې:

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

www.ketabton.com

د ترمودینامیك د دویم قانون په مطابق، ممکنه نه وه چې په مکمل ډول انرژي په مفید کار تبدیله شي (واوړي)، له پورته معادلې څخه هم کولای شو مشتق ونیسو چې د انرژي د تحفظ کارآیي لږ ده نسبت فعلی ته (موجوده ته) یعنې:

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

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H}{\Delta H} - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

د انرژي د تحفظ کارآئي = حاصل شوی اجرا شوی کار / دانرژی مجموع

$$= \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

د انرژي د تحفظ کارآئي $= 1 - \dfrac{T\Delta S}{\Delta H}$

له بلې خوا

څرنگه چې تل په خود بخودی تغیر کې ΔS مثبت دی.

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - (\text{مقدار} +)$$

بناءً

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} < 1$$

که $\Delta S = 0$ وي (د سون په حجره کې) پس.

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 1$$

د انرژي د تحفظ کار آئي په مختلفو ماشینونو کې لاندې ورکړ شوی دی.

عملکرد	ماشین
30%	حرارتی انجن
40%	برق تر رڼا پورې (په گروپ کې رڼا)
70%	وچه حجره
100%	سون حجره

www.ketabton.com

اووم فصل

آزاده انرژی او تعادل

7-1 انتروپی او تعادل

د فزیکی کیمیاوی سیستم حرکت د تعادل په جهت وي چې د دوه فکتورونو په واسطه کنټرول کیږي یويې انتروپی دخالت لري او بل يې د سیستم انرژی ده، لکه چې مونږ پوهیږو، خودبخودی پیښې د تعادل په جهت جریان مومی کوم چې د انتروپی زیاتوالی سره توام وی د تعادل په نقطه کې، مخکې لدې چې تعادل برقرار شي انتروپی اعظمی ده له بلې خوا د خود بخودی پیښې تحول د تعادل په جهت وی چې د سیستم د انرژی له کموالی سره یوځای وي بناءً د تعادل په نقطه کې د سیستم انرژی اصغری ده. مونږ باید د حالت په پام کې لرولو سره د ترمودینامیکی تعادل لپاره لاندې دوه معیارونه په نظر کې ونیسو:

1- په ثابته انرژی کې سیستم د تعادل موقف کې ، انتروپی يې اعظمی ده یعنې.

$$\sum ds \geq 0$$

II. په ثابته انتروپي کې، سیستم د تعادل موقف کې انرژی اصغري ده یعنې: $\sum dE \leq 0$.

د ترمودینامیکي تعادل لپاره عمومي حالات:

د تعادل لپاره ډېر عمومی حالت د لاندې معادلو په واسطه ارائه شوی دی.

یا د بې نهایته کوچنی تغیر لپاره.

$$dE - Tds \leq -\partial w ....(2)$$

مونږ فعلاً ځینی خاص حالتونه سره یو ځای کوو.

1. ادیاباتیکی پیښې: د طبعی ادیاباتیکي پیښې لپاره کوم حالت چې موجود دی عبارت دی له:

$$ds > 0 ....(3)$$

دا په دې دلالت کوي چې حالت په دې قانع دی چې سیستم په تعادل کې دی.

$$dS \leq 0 ....(4)$$

مونږ پوهیږو چې ځیني بې نهایته کوچني تغیرات رجعی کیدای شي که چېرې د خارجی تغیراتو په جهت کې واقع شي. نوموړی تغیر رجعت کړی دی. دا معنی لري که تغیر $dS < 0$ وي. په دې دلالت کوي چې تعادل برقرار دی. او ds>0 وي. اکثراً تعادل ارائه کوي لاکن مونږ پوهیږو چې $T\Delta S - (dE + \delta w) \geq 0$ دی. څرنګه چې د ادیاباتیکي پیښو لپاره SQ = 0 ده ځکه معادله په $\Delta S \geq 0$ تبدیلیږي.

مونږ ته لازمه ده چې اوس دوه مختلف ډوله سیستمونه تر بحث لاندې ونیسو:

(1) حرارتي Isochoric–Isolated سیستم:

حرارتي Isolated-Isochoric سیستم د تعادل په حالت کې لاندې اختصاصي وضعیت مرتب کیږي.

www.ketabton.com

$$ds = 0 \ , \ dv = 0 \ , \ dE = 0................(5)$$

(2 حرارتی (Isolated-Isobaric) سیستم.

په حرارتی Isolated-Isobaric سیستم کې حالت د طبعی تغیر لپاره چې پېښ شي مقتضی میل یې دادی چې: لاندې اختصاصی وضعیت یې مرتب شي.

$$dH = 0 \ , \ ds = 0 \ , \ dP = 0..................(6)$$

ایزو ترمال پېښې:

د ایزوترمال پېښې په جریان کې ممکن انتلپی تغیر وکړی لاکن د تودوخې درجه ثابته پاتې کېږي. ځکه په تعادل کې له حالتونو څخه یو $dT = 0$ دی. ممکن سیستم په بعدی مرحله کې د ثابت حجم یا ثابت فشار لرونکی وي. بنا پردې ممکن سیستم دوه مختلف ډوله لاندې حالتونه ولري.

I) Isochoric سیستم.

سیستم په دغه ډول ټیپ کې ، د تعادل د ثبات حالت Helmholtz اصغری انرژی د کار تابع ته ضرورت لري. ځکه دغه حالت په لاندې اختصاصی وضعیت مرتب کېږي :

$$dT = 0 \ , \ dV = 0 \ , \ dH = 0.............(7)$$

Isobaric -2 سیستم:

سیستم په دغه ډول ټیپ کې د تعادل د ثبات حالت د Gibb's د انرژی اصغري قیمت ته ضرورت لري دغه حالت په لاندې اختصاصي وضعیت کې مرتب کېږي.

$$dT = 0 \ , \ dP = 0 \ , \ dG = 0....................(8)$$

د تعادل لپاره آزاده انرژی د معیار په توګه:

څلور تعریف شوی حالتونه یا معیار، د تعادل لپاره دتودوخې په ثابته درجه او فشار کې لاندې ورکړ شوی دی.

I) کله چې ړومبی وښودل شو چې د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې.

$$dG = -\delta W_{net}$$

II) ډېری کیمیاوی تجربې له لابراتوار څخه بهر اجرا کېږي کوم چې له سیستم څخه بهر دغه حالتونه دی کار نه ورکوی اوهم که پرې علاوه شي کارنه ورکوي غیر له عادي انبساطی انقباضي کار څخه. پس دغه حالتونه $\partial W_{net} = 0$ کېږي او د آزادې انرژی معیار ګرځي یعنې.

د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې.

$$dG = 0$$

پس مونږ ویلای شو چې د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې د سیستم په تعادل کې هیڅ تغیر نه راځي او آزاده انرژی ثابته پاتې کېږي.

III) مونږ اکثراً له تعریف څخه پوهیږو چې:

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

www.ketabton.com

مونږ ولیدل چې انټروپی کمیږي او انتلپی زیاتیږي چې دواړه له آزادی انرژی څخه تیتې دي بنا پر دي مونږ باید د تعادل حالت لپاره درې معیاره ولرو د ثابتې تودوخې درجې او فشار په شان. دتعادل په نقطه کې د سیستم آزاده انرژی G اصغری ده.

IV) مونږ اکثراً له تعریف څخه پوهیږو چې:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta s$$

مونږ مشاهده کړه چې انټروپی کمیږي او داخلی انرژی $(\Delta E+)$ زیاتیږي چې دواړه د کار له تابع څخه ټیټ حالت لري. بناءً د ثابتې تودوخې درجې او ثابت حجم کې د یو سیستم د کار تابع A په تعادل کې اصغري ده.

د فازونو په منځ کې تعادل:

د یوې پیښې د فاز تغیر یوه مرحله ده په کوم کې چې د ترمودینامیکی سیستم تغیرات له یو حالت څخه بل حالت ته د مختلفو فزیکی خواصو په وسیله صورت نیسی د جامدو موادو د فاز انتقال مایع حالت ته د یو مقطع او غوځ کوونکی اندازه په واسطه محسوس دی. کله چې تغیر ګازی فاز ته وي په کثافت کې یې ځانګړې تغیر راځي. یوازې د انتقالی فاز په باره کې ډېر زیات مناسب حالتونه د تودوخې درجې یا فشار د تغیراتو پواسطه کیدای شي. د کنګل ویلې کیدل د اوبو شکل ته او اوبه د اوبو د بخاراتو شکل ته د انتقالی فاز د فهم ښه مثالونه دی. خپله دحالت معادلې (د واندر والس معادله) وجود رضایت بخش توضیح اساس دی.

$$\left[P + \frac{a}{V^2}\right](V - b) = RT$$

ټول فازی انتقالات کاملاً درست دی کوم چې د اجزاؤ تر منځ د متقابل اثر یعنې د جذب قوی موجودی دی او په نتیجه کې سیستم جوړیږي او خپله حرارتي حرکت هم دی د جذب قوی مالیکولونه یو بل سره نږدی ساتي او د حالتونو حد برابر وی. حرارتی انرژی مالیکولونه په آزاد حرکت راولی او د بې ترتیبی سبب یې کیږي- که د جذب قوي له حرارتی انرژی څخه لوی وي په دې حالت کې اجزا وي ددې توان نه لري چې آزادانه او بلاخره له یو بل څخه ځان جدا کړی دغه رویداد په پلازما – ګاز -، ګاز – مایع او مایع – جامد فازی انتقالاتو کې وي. کوم انتقالات چې یاد شول لومړنی تنظیم یا ترتیب شوی فازی انتقلات یې بولی دغه لومړنی ترتیب شوی فازی انتقالات په انټروپی او حجم کې د جدا تغیراتو په واسطه برجسته شوی دی.

که چېرې له یوسیستم څخه حرارتی انرژی په یوی طریقی واخیستل شي د حالت په محدوده کې اجزا وی یې د تراکم په پیل کولو مبتلا کیږي. د سیستم دغه حرارتی حس د فزیکی خواصو له تغیر سره یوځای په واضح ډول ظاهریږي چې دا یو فازی بدلون (انتقال) دی. دغه فازی بدلون د دوهم ترتیب په نامه یاد شوی دی. دغه فازی بدلونونه په تدریجی ډول د تودوخې درجې یا فشار یا یو بل Intensive متحول د ناچیزه تغیراتو په حدود کې واقع کیږي.

www.ketabton.com

د مختلفو سیستمونو یا فازونو تفصیلی بحث د حاضر کتاب له محدودی څخه پورته دی نو ځکه مونږ ته لازم دی چې د P.V.T سیستمونو ته یې محدود کړو کوم چې دا د کیمیاوی تصنیف په چوکاټ کې دی یعنې یو کمپوننته (یو جزه) سیستم کې کیدای شي له یو فاز څخه زیات هم وجود ولری بناً ددغه فصل بحث بایدچې په لاندې مواردو کې وي.

I) آزاده انرژی او فازی تعادل

II) آزاده انرژی او کیمیاوی تعادل.

آزاده انرژی او فازی تعادل

فازی تعادل دا معنی لري چې د دوه یا زیاتو فازونو په منځ کې تعادل دی لکه مایع او بخار ، جامد او بخار او داسې نور تاسیسات. فرضاً یو تړلی سیستم چې په هغه کې کتله ثابته پاتې کیږي د دست ناخورده په شان، نه ماده چې یوه اندازه تغیرات په هغې کې واقع شوی دی.

د یو کمپوننته سیستم دتعادل لپاره لازمه شرطونه.

فرضاً، د یو ځانګړې جسم سیستم دوه فازونه لري لکه مایع او بخار په ثابته تودوخې درجه او ثابت فشار کې . که لږ مقدار د یو فاز بل فاز ته انتقال شي د آزادی انرژی په اساس تغیر باید صفر وي.

$$\Delta G = 0$$

د مثال په ډول فرضاً تعادل د مایع اوبو او بخار تر منځ وي $H_2O_{(Li)} \rightleftharpoons H_2O_{(V)}$ دغه تعادل به د طولانی (بې انتها) وخت له پاره برقرار وی او دواړه فازونه به موجود وي خو له یوه فاز څخه به بل فاز ته اجزا تریږي را تریږي په ثابته تودوخې درجه او ثابت فشار کې د تعادل حالت نه متاثره کیږي بناً د Gibbs د آزادی انرژی تغیر صفر دی.

$$\Delta G = 0$$

لاکن.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = G_V - G_L \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

GL = په مایع فاز کې مولر آزاده انرژی ده.

GV_1 = په بخار فاز کې مولر آنرژی ده.

بناً په تعادل کې .

$$\Delta G = G_V - G_L$$
$$0 = G_V - G_L$$
$$G_V = G_L$$

لذا په عمومی شکل.

$$G_1 = G_2 \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$
$$G_1 - G_2 = 0$$
$$\boxed{\Delta G = 0}$$

www.ketabton.com

لهذامونږ نتیجه ګیري کوو چې ځینی اجسام (مواد) چې دوه فازه او تعادل کې په ورکړ شوی فشار او تودوخې درجه کې وي په هر فاز کې مولر آزاده انرژی یې یو شان ته وي. بهترین مثالونه یې یو کمپوننته چې دوه یا درې فازه لري هغه د اوبو سیسم او د سلفر سیستم دی.

که چېرې د آزادی انرژی لپاره سیستم د دوه یا زیاتو کمپوننتونو لرونکی وي کیمیاوی پوتنشیال اړخ یې باید د هر کمپونت بررسی شي کیماوی پوتنشیال د هر کمپونت باید چې تعادل کې د هر فاز مساوی وی.

مثال یې دوه کمپوننته سیستم د سرب – نقرې سیستم دی همدارنګه د فزیکئ (فاز) تعادل په یو کمپوننته یا دوه کمپوننته سیستمونو کې. لازمه دی چې په دغه فصل کې د فاز رول توضیح شي

د آزادی انرژی جزیي مولل یا کیمیاوی پوتنشیال:

د کیمیاوی پوتنشیال حالت د لومړی ځل لپاره د Gibb's پواسطه ارائه شوی دی نوموړی وښودله چې ټول مواد میل لري د لوړ کیمیاوی پوتنشیال ناحیې څخه ټیټې کیمیاوی پوتنشیال ناحیې ته خود بخودی جریان ولري. مونږ پوهیږو چې لوړ برقی پوتنشیال ټیټ برقی پوتنشیال ته د خود بخودی جریان میلان لري. مختصراً دکتلی حرکت له لوړې سطحې څخه ټیټې سطح ته خود بخودی دی مثلاً له لوړ جاذبوی پوتنشیال څخه ټیټ یا کم جاذبوی پوتنشیال ته میل موجود دی په همدې ډول په یو سیستم که یو جسم میل لري له لوړ کیمیاوی پوتنشیال څخه ټیټ کیمیاوی پوتنشیال ته تر هغې پورې لاړ شي تر څو سیستم کې واحد حالت را منځ ته شي.

د تړلی سیستم مفهوم دادی چې د سیستم په کتله کې تغیر نه راځي استعمال یې د فزیکی مختلفو توابع په انشقاق (ریشه) کې شوی وی، په دغسې مواردو کې ، د تغیر حالت صرف د تودوخې د درجې او فشار تغیر کې رینبتینوالی ملاحظه کیږي د خلاص سیستم په مورد (حالت) کې دوه یا زیات مرکبات هلته دی چې اکثراً د مختلفو مرکباتو د مولونو د شمیر په تغیر سره کیدای شي لهذا د ترمودینامیك جامع خواص باید چې A,W,H,E او G د حرارت فشار او د مختلفو مرکباتو د مولونو د شمیر تابع وی کوم چې سیستم کې موجود دي.

که د سیستم د تودوخې درجه په T فشار په P وښودل شي او د جوړونکو د مولونو شمیر n_1 , n_2 , n_3,..........., n_j وي چې 1,2,3..........J جوړونکی دی خلاص سیستم کې آزاده انرژی G د تودوخې درجې ، فشار او د وجوړونکو د مولونو د شمیر تابع ده یعنې

$$G = f\left(T\ ,\ P\ ,\ n_1\ ,\ n_2\ ,\ n_3 \ldots\ldots\ldots nj\right)$$

که موجوعی مولونه په N وښیو لرو. (فرضاً)

$$n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots\ldots + nj = N$$

اوس مونږ کولای شو چې د آزادی انرژی تغیر dG ته انکشاف ورکړو:

www.ketabton.com

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T\cdot N}dp+\left(\frac{\partial G}{\partial nj}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2......nj$$

$$+\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj+\left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj$$

$$+..............................+\left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj...........(3)$$

د $\left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj$ قیمت د آزادی انرژی جز یې مولل نومیږي یا کیمیاوي‌پوتنشیال مورد نظر (j) کمپوننت پورې اړه لري. چې د μ_i یا G_i سمبول پواسطه ښودل شوی دی.

$$\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T\cdot P}n_i......nj...........3a$$

په (3) معادله کې کیمیاوی پوتنشیال μ برخه مونږ لیکلای شو.

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P\cdot N}dT\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T\cdot N}dP+\mu_1dn_1,\mu_2dn_2+......\mu_1dnj....$$

μ_2,μ_1 او μ_J په ترتیب سره 2،1 او J کمپوننتونو کیمیاوی پوتنشیال څخه عبارت دی په ثابته تودوخه درجه او فشار کې.

dP=0 او dT=0 دی پورته معادله لاندې شکل لري.

$$(dG)_{T\cdot P}=\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\mu_3dn_3+......\mu_1dnj......(4)$$

که سیستم معین وی او ترکیب کوونکی یې $n_1,n_2,n_3..........nj$ مولونو څخه چې په ترتیب 1،2،3 ......J دی، (4) معادلې د انتیګرال نیولو څخه مونږ لرو.

$$(G)_{T\cdot P\cdot N}=n_1\mu_1+n_2\mu_2+n_3\mu_3+................+nj\mu_J$$

بناءً په ثابته تودوخه درجه او فشار کې د سیستم آزاده انرژی مساوی دی له حاصل جمع د مخلوط د ټولو ګډون کونکو د هر جز تشکیل کوونکی په فی مول سره.

د (5) معادلې تفاضلی څخه مونږ لیکلای شو.

$$dG=\mu_1dn_1+n_1d\mu_1+\mu_2dn_2+n_2d\mu_2+........+\mu_Jdnj+n_Jd\mu_J$$

$$dG=\left(\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\mu_3dn_3+....+\mu_Jdnj\right)+\left(n_1d\mu_1+n_2d\mu_2+.....+njd\mu_J\right)......(6)$$

لاکن(4) معادله ښی که (6) معادله په ثابته تودوخه درجه او فشار کې وکارول شي لرو.

$$n_1d\mu_1+n_2d\mu_2+..............+njd\mu j=0........(7)$$

$$\sum n_1d\mu_1=0$$

پوهیږو چې نوموړی مناسبت Gibbs-duham معادلې څخه عبارت دی.

د کیمایوی پوتنشیال نوسان (تغیر) د تودوخې درجې په واسطه:

www.ketabton.com

که مونږ ترلی سیستم تربحث لاندې ونیسو په (3) معادله کې $dn_1, dn_2, ... dnj$ ټول صفر دی پس لاندې معادله حاصلیږي:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P \cdot N} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T \cdot N} dp ....(8)$$

مگر له تعریف څخه پوهیږو چې:

$$G = H - TS$$
$$= E + PV - TS$$
$$dG = dE + pdv + vdp - Tds - sdT$$

څرنگه چې: $\delta q = dE + pdv$ پس $dG = vdp - sdT$ او $\delta q = Tds$ یا $\frac{\delta q}{T} = ds$ نوځکه.

$dG = vdP - sdT ....(9)$ د dT ضریب یو شان فرض کول په (8) او (9) معادلو کې مونږ ته حاصلیږي.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P \cdot N} = -S ....(10)$$

د (10) معادلې تفاضلې نظر ni ته مونږ حاصلوو:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \cdot \partial ni} = \left(\frac{-\partial S}{\partial ni}\right)_{T \cdot P \cdot n_1 ....nj} = -\overline{S_1} ....(11)$$

$\overline{Si}$ د (i) کمپوننت جز یی مولل انتروپی ده.

اکثراً کیمیاوی پوتنشیال د تعریف پواسطه ارائه شوی:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial mo}\right)_{T \cdot P \cdot n_1 ....n1} = Gi = \mu i$$

ددې معادلې تفاضلې د تودوخې درجې په پام کې لرلو سره، مونږ ته لاسته راځي:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial ni \partial T} = \left(\frac{\partial \mu i}{\partial T}\right)_{P \cdot N} ....(12)$$

د (11) او (12) معادلو له مقایسې څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N.P} = \overline{Si} ....(13)$$

(13) معادله د (i) جوړونکو د کیمیاوی پوتنشیال نوسان (μi) د تودوخې درجې سره ورکوي.

د کیمیاوی پونتشیال نوسان د فشار په ذریعه:

مونږ په ترلی سیستم کې نیولی شوی مشتق لرو:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P \cdot N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T \cdot N}$$

له تعریف څخه اکثراً لرو.

www.ketabton.com

$$dG = VdP - SdT$$

په دغه معادله کې د dP ضریب عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T.N} = V$$

مشخص کول د ni په مقایسې سره:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P.\partial ni} = \left(\frac{\partial V}{\partial ni}\right)_{T.P.m.........n_j} = \overline{Vi} ....(14)$$

په دې رابطه کې $\overline{Vi}$ د i کمپوننت د حجم جزئی مولل دی. کمپوننت = ترکیب کوونکی (جز) اکثراً د کیمیاوي پوتنشیال تعریف د لاندې رابطې پواسطه شوی دی.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial ni}\right)_{T.P.m.........n_j} = \mu i$$

د فشار په مقایسی سره مشخص کول:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial ni \partial P}\right) = \left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot N} ....(15)$$

د (14) او (15) معادلو له مقاسیې څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot N} = \overline{Vi} ....(16)$$

نوموړی معادله د فشار په واسطی سره د (i) تشکیل کوونکی د μi کیمیاوی پوتنشیال نوسان (تغیر) ارائه کوی.

د ایدیال ګاز کیمیاوی پوتنشیال

د ایدیال ګاز لپاره لرو:

$$PV = nRT ....(17)$$

فرضاً د ایدیال ګازی سیستم وی چې په هغه مخلوط کې n_1, n_2......... شمېر مولونه د هر یو ګاز وي نو د مولونو مجموعی شمېر یې $n_T = n_1 + n_2 + n_3 + ...$ دی که (17) معادله کې یې د n قیمت ولیکو لرو:

$$PV = (n_1 + n_2 + ...)RT$$

$$V = (n_1 + n_2 + ...)\frac{RT}{P} ....(18)$$

د تودوخي درجه او فشار په ثابت ساتلو او ni په مشخص کولو سره له (18) معادلی څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial ni}\right)_{T \cdot P \cdot n_1 \cdot n_2} = \frac{RT}{P}$$

یا

$$\overline{Vi} = \frac{RT}{P}$$

www.ketabton.com

د (16) معادلې په اساس:

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot P} = \overline{Vi}$$

بنا پردې

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot P} = \frac{RT}{P}$$

که د ګاز دغه تشکل په ثابته تودوخې درجه کې ثابت وساتل شي نوموړې معادله په لاندې شکل لیکلای شو.

$$d\mu i = \frac{RT}{P} dp$$

$$d\mu i = RTdLnP \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

فرضاً Pi د ګازي مخلوط د موجوده جز، جزيې فشار وي. ددې ګازي مخلوط مجموعي فشار ته عبارت دی له:

$$Pi = mole\ Fraction \times P = \frac{ni}{n} \cdot P$$

که ددې معادلې لوګاریتم او تفاضلي ونیول شي حاصلیږي.

$\frac{ni}{n} =$ ثابت دی، $d(\ln Pi) = d(\ln p)$

که په (19) معادله کې د $\ln P$ قیمت وضع شي حاصلیږي. (مونږ حاصلوو)

$$d\mu i = RTd(\ln Pi) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

د (20) معادلې د انتیګرال څخه لرو:

$$\int d\mu i = \int RTd\ln Pi$$

$$\mu i = RT\ln Pi + K \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

دلته K د انتیګرال ثابت دی که دې معادله کې قیمتونه مشخص کړو مثلاً.

$Pi = 1atm$ ، ستندرد معیاری پوتنشیال $= \mu i = \mu i(P)$ دی له وضع کولو څخه لرو.

$$\mu\ i = RT(0) + K = 0 + K$$

یا

$$C = \mu\ i(P)$$

که دغه قیمت په (21) معدله کې وضع کړو لرو:

$$\mu i = RT\ln Pi + \mu\ i$$

یا

$$\mu i = \mu\ i(P) + RT\ln Pi \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (22)$$

که د i تشکیل کوونکو باندې پوه اوسو د غلظت په دې حالتونو (22) معادله لاندې شکل لري.

$$\boxed{\mu i = n\ i(C) + RT\ln \times i} \ldots\ldots\ldots (23)$$

www.ketabton.com

دلته μi د i تشکیل کوونکی کیمیاوی پوتنشیال ښودل شوی دی. کله چې په ثابته تودوخه درجه کې د تشکیل کوونکی غلظت واحد وي. که د i تشکیل کوونکی فرکشن په $Xi = \frac{ni}{n}$ وښودل شي (22) معادله په لاندې شکل لیکو:

$$\boxed{\mu i = \mu\, i(X)} + RT \ln X .... (24)$$

په دې رابطه کې $\mu\, i(X)$ د i تشکیل کوونکی کیمیاوی پوتنشیال ښودل شوی دی کله چې په ثابته تودوخه درجه او فشار کې مول فرکشن واحد وي.

د دوه جزه یا ډیرو جزو لپاره د سیستم د تعادل حالت

مونږ رومبی تفهیم شو چې یو جزه سیستم متعدد فازونه لري که چېرې هر فاز لرونکی د مساوی مولر آزادی انرژی ګانو وي، یا په بل عبارت دلته په سیستم کې د مولر آزادی انرژی مجموعی تغیر نه وي یعنی:

$$\Delta G = 0$$

لاکن که سیستم دوه یا زیات جزه (کمپوننته) وي په مختلفو خواصو کې لږ بدلون ته ضرورت لري. لذا هر نوی حالت د جزیی مولر آزادی انرژی (کیمیاوی پوتنشیال) تعارف دی. چې د μ سمبول پواسطه ښودل شوی دی. که چېرې مونږ د P فاز یو ترلی سیستم برسی کړو چې د a,b,c-p باندې وښودل شي او C کمپوننته ولري د 1,2,3-C باندې معرفی شوی و. جزیی‌مولر انرژی یا کیمیاوی پوتنشیال د مختلفو کمپوننتونو په P فاز کې په لاندې ډول ښودل شوی دی:

$$\mu_1(a)\ ,\ \mu_2(a) .... \mu n(a)$$
$$\mu_1(b)\ ,\ \mu_2(b) .... \mu n(b)$$
$$\mu_1(P)\quad \mu_2(P) .... \mu n(P)$$

که چېرې د مختلفو کمپوننتونو مولونو لږ مقدار dn په ثابته تودوخه درجه او فشار د تعادل په حالت کې له یو فاز څخه بل فاز ته انتقال شوی وي. د ټولو فازونو لپاره د μdn د ټولو حالتونو مجموعه باید صفر وي لکه په لاندې ډول:

$$\mu_1(a)\,dn_1(a) + \mu_1(b)\,dn_1(b) + ... \mu_1(P)\,dn_1(P)$$
$$\mu_2(a)\,dn_2(a) + \mu_2(b)\,dn_2(b) + ... \mu_2(P)\,dn_2(P)$$
$$\mu_c(a)\,dn_c(a) + \mu_c(b)\,dn_c(b) + ... \mu_c(P)\,dn_c = 0 .... (25)$$

که چېرې په یو تعادل کې مکمل سیستم ترلی وي د هر یو کمپوننت (جز) مجموعی کتله باید ثابته وی بناً.

$$dn_1(a) + dn_1(b) + ... dn_1(P) = 0$$
$$dn_2(a) + dn_2(b) + ... dn_2(P) = 0$$
$$dn_c(a) + dn_c(b) + ... dn_c(P) = 0 .... (26)$$

www.ketabton.com

کله چې (25) معادله د dn کمپوننتونو د ټولو تغیراتو با وجود صفر سره مساوی پاتي کیږي نو (26) معادله هم قابل د قبول ده. یعنی:

$$\mu_1(a) + \mu_1(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_1(P) = 0$$

$$\mu_2(a) + \mu_2(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_2(P) = 0$$

$$\mu_c(a) + \mu_c(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mu_c(P) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots(27)$$

بنا پردی په ثابته تودوخی درجه (T) او فشار (P) کې یو سیستم چې د مختلفو فازونو څو کمپوننته ولري دتعادل حالت ضرورت دی "دهر یو کمپونت کیمیاوی پوتنشیال په ټولو فازونو کې یو شان دی".

فلهذا په ثابته تودخه درجه (T) او فشار (P) کې یو سیستم چې د مختلفو فازونو د څو کمپوننتو نو لرونکی وي د فاز د رول د انکشاف ورکولو استعمال شوی دی. یعنی:

$$F = C - P + 2$$

ستاسو د علمیت آزموینت

1- د کیمیاوی پوتنشیال حالت توضیح کړی.

2- دتعریف په مرستې سره د مختلفو ترمودینامیکی توابعو، د لاندې نسبت:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

او کیمیاوی پوتنشیال (μ_1) په لاندې ممکنه ډول فشرده شوی دی ثبوت یې مطلوب دی.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T\cdot P\cdot n_2} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T\cdot V\cdot n_2} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{S\cdot V\cdot n}$$

په غیر متجانس سیستم کې تعادل (لومړنی ترتیب فاز مرحله یې تغیر) (Clapeyron Clousius)

Clapeyron (1834) خپل ورکړ شوی بیان ته یې وسعت ورکړ چې د تعادل تغیر (نوسان) د فشار او د تودوخې درجې سره د هر دوه فازه ورکړی جسم لپاره ریاضیکی معادله په لاندې ډول ده:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(28)$$

پدې رابطه کې.

$\Delta H =$ په (T) درجه تودوخه کې د فاز تغیر پټ (نامعلوم) مولر تودوخه ده.

$V_2 =$ په (2) دویم فاز کې د جسم مولر حجم دی.

$V_1 =$ په (1) لومړی فاز کې د جسم مولر حجم دی.

چې دا د Clapeyron-Clausius معادلې په تفاضلی کې غالباً زیات استعمالیږي او هر فاز په استعمال کې عملی ده.

وروستنی پورته معادله (28) د Clausius پواسطه په بل شکل تعدیل شوی او وضاحت ورکړ شوی دی لکه (32 او 33 معادلې)

www.ketabton.com

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta Hv}{RT^2}$$

د Clapeyron-Clausius معادله د لاندې معادلې له انتيګرال نيولو څخه حاصل شوی ده.

$$\boxed{\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta Hv}{4.576}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (29)$$

د مختلفو فازونو تعادل په کوم کې چې د دغې معادلې عملي کيدل ممکن دی:

(i) جامد- مايع (ذوب) تعادل د جامد ويلی کېدو په نقطه کې

(ii) مايع-بخار (تبخيريدل) تعادل د مايع د جوش په نقطه کې.

(iii) جامد-بخار (Sublimation) تعادل د جامد په Sublimatioon په نقطه کې.

(iv) جامد-جامد (انتقال) تعادل د انتقال په نقطه کې‌کوم چې د مواد و د Allotropic شکلولونه بدلون مومی.

د جامد ⇌ مايع د انتقال په حالت کې ، مونږ ليکلای شو:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T(V_L - V_S)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (30)$$

دلته V_L د مايع فاز مولرحجم دی په T درجه تودوخه او (P) فشار کې.

Vs د جامد فاز مولر حجم دی په مساوی درجه تودوخه او P فشار کې ΔH_f د ذوب مولر حرارت دی.

دمايع ⇌ بخار په حالت کې ، معادله عبارت دی له:

$$V_V >>> V_L$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(V_V - V_L)} \qquad V_V - V_L \cong V_V$$

په دې رابطه کې:

V_V = د جسم مولر حجم دی د بخار فاز په حالت کې.

V_L = د جسم مولر حجم دی د مايع فاز په حالت کې.

ΔH_V = د تبخير مولر حرارت دی.

جامد-بخار تعادل حالت کې (Sublimation)

د بخار ⇌ جامد معادله:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_S}{T(V_V - V_S)} = \frac{\Delta H_S}{TV_V} \ldots\ldots\ldots\ldots 30a$$

ځکه چې $V_V >>> V_S$ څه او $V_V - V_S \cong V_V$

پدې رابطه کې:

ΔH_S = د Sublimation مولر حرارت دی.

www.ketabton.com

$V_V =$ د جسم د بخار په فاز کې مولر حجم دی.
$V_S =$ د جسم په جامد فاز کي مولر حجم دی.
د جامد-جامد د انتقال د تعادل حالت

جامد β $\rightleftharpoons$ $\propto$جامد

معادله يې عبارت دی له:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_T}{T\left(V_\beta - V_\propto\right)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

په معادله کې:
$\Delta H_T =$ د انتقال مولر حرارت دی.
$V_\beta =$ په T درجه کې دانتقال د β شکل مولر حجم دی.
$V_\propto$ په T درجه تودوخه کې د انتقال د $\propto$ شکل مولر حجم دی.

ساده شوی شکل د Clapeyron-Clausius **معادلې د مایع-بخار فاز د تعادل لپاره**

Clausius فرض کړه چې د مايع مولر حجم د تودوخې درجه بايد دبحرانی نقطې څخه ډېر لږ ښکلته وی که د هغه له بخار سره مقايسه شي. بنا پردې ، هر حالت کې د Clapeyron-Clausius معادله يو بل شکل ته (30a معادله) اړول شوی ده يعنې:

څکه چې: $V_V >>> V_L$

$V_V - V_L = V_V$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \cdot V_V} = \frac{\Delta H_V P}{RT^2}$$

او $P \cdot V_L = RT$ یا $V_V = \frac{RT}{P}$ ده.

پس

څرنګه چې: $\left(\frac{d\left(\ln P\right)}{dT} = \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT}\right)$

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

پس : یا

$$\boxed{\frac{d\left(\ln P\right)}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (32)$$

دغه د Clapeyron-Clasisuis د معادلې تفاضلی شکل دی.

د Clapeyro-Clausius **د معادلې انتيګرالی شکل.**

کله چې د تبخير حرارت (ΔH_V) فرض شي او دتودوخې درجې څخه مستقل وي پس د پورته معادلې (32) انتيګرال د تودوخې د دوه درجو T_1 او T_2 تر منځ او همدارنګه د بخار فشار له P_1 څخه تر P_2 پورې ونيول شي مونږ لرو:

www.ketabton.com

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_V}{RT^2} dT$$

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

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_V}{R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2}\right]$$

$$2,303\log\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_V}{1,987}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2}\right] \qquad R = 1,987 cal\deg^{-1} mole^{-1}$$

$$\log\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_V}{4,576}\left[\frac{T_2\cdot T_1}{T_1 T_2}\right]\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(33)$$

دی معادله کې ΔH_V له تودوخی درجې څخه مستقل نیول شوی دی مګر عملی نه ده بناءً د محاسبې د آسانتیا لپاره د تبخیر د حرارت معنی ورکوي یا ترې اخیستل کیږي.

د ΔH_V محاسبه:

د ΔH_V قیمت د یو ګرافیکی میتود پواسطه له (32) معادلې څخه شوی دی لکه په لاندې ډول.

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

کله چې ΔH_V له T څخه مستقل دی انتیګرال یې عبارت دی له:

$$\int\frac{d\ln P}{dT} = \int\frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

$$\ln P = \frac{-\Delta H_V}{RT} + Cons\tan t$$

$$2,303\log P = \frac{-\Delta H_V}{1,987\cdot T} + Cons\tan t$$

$$\log P = \frac{-\Delta H_V}{4,576T} + Cons\tan t\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(34)$$

ظاهراً (34) معادله د یو مستقیم خط معادله ده. پس د LogP برخه د $\frac{1}{T}$ پر ضد (معکوس) دی باید چې محصول یې یو مستقیم خط وي د $\frac{-\Delta H_V}{4,565T}$ دامنی او د C جدا کولو سره. دغه معادله د ΔH_V قیمت پیدا کولو توان لري.

(34) معادله د اجرا وړ ده چې له حد څخه زیاته د تودوخی د درجې د تغیر اتو حدود یې محدود کړی دی. دا ځکه چې (34) معادله د ΔH_V ثابت د کیفیت پایه ده. لاکن په عمل کې ΔH_V د تودوخی د درجې تابع ده لکه چې لاندې ښودل شوی وي.

$$\Delta H = \Delta H_O + \propto T + \beta T^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

www.ketabton.com

دې معادله کې ΔH_O , $\propto$, β او نور د ورکړ شو مایعاتو ثوابت دی . که T^2 او د لوړ توان لرونکی تودوخی درجې حالتونه په پام کې ونه نیسو پس:
$\Delta H_V = \Delta H_O + \propto T$ که دغه قیمت د ΔH_V په (32) معادله کې وضع کړو او انتیګرال یې ونیسو لرو:

$$\int \frac{d(\ln P)}{dT} = \int \frac{\Delta H_V}{RT^2} = \int \frac{\Delta H_O + \propto T}{RT^2}$$

$$\ln P = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\propto}{R} \ln T + C(Constant)$$

$$2,303 \log P = -\frac{\Delta H_O}{RT} + \frac{\propto}{R} \ln T + C$$

$$\log P = A\frac{1}{T} + B \log T + C ....(35)$$

پدې معادله کې B، A او C ثوابت دی.

له (35) معادلې څخه ویلای شو چې د logP او $\frac{1}{T}$ تر منځ یو خطی ګراف نشته لکه چې عملاً په یو شمېر مایعاتو کې مشاهده شوی دی. مختصراً ځو نوری تجربه شوی غیر عملی معادلې چې د بخار - فشار او تودوخی درجې سره اړه لري او د منلو وړ دی ذکر کوو چې له هغې جملې څخه یوه داده:

$$\log P = \frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + ...(36)$$

د Clapeyron د معادلې ریشه (اشتقاق)

د Clapeyron معادله کیدای شي په نورو طریقو یې هم ریشه (مشتق) ونیول شي چې په عمومی صورت لاندې میتودونه ددې مقصد لپاره استعمال شوی دی.

a) د تعادل په حالت کې د آزادی انرژی له تغیر څخه:

یو جسم تر بحث لاندې نیسو چې د تعادل حالت کې دوه فازه ولري. که د تودوخی درجه او فشار بې نهایته کوچنی تغیر کړی وي او سیستم د نوی تعادل حالت لاندې راغلی وی.

په هر فاز کې د آزادی انرژی تغیر باید چې مساوی وی یعنې:

$$dG_A = dG_B$$

لاکن که غیر له انبساطی کار څخه، کار نه وي سرته رسیدلی پس:

$$dG_A = V_A dP - S_A dT$$

او

$$dG_B = V_B dP - S_B dT$$

په تعادل کې:

$$dG_A = dG_B$$

www.ketabton.com

$$V_B dP - S_B dT = V_A dP - S_A dT$$
$$V_A dP - V_B dT = S_A dP - S_B dT$$
$$dP\left(V_A - V_B\right) = dT\left(S_A - S_B\right)$$
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \text{..........................} (37)$$

پدې رابطه کې ΔS د انتروپی تزاید دی د یو مول لپاره چې یومول جسم له A فاز څخه B فاز ته اوړي نوځکه:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

پدې رابطه کې ΔH په T درجه تودوخه کې د فاز د تغیر مولر پټ حرارت دی لهذا که دغه قیمت په (37) معادله کې وضع شي د Clapeyron معادله حاصلیږي یعنې:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\left(\Delta V\right)} \text{..................} (38)$$

b) د ماکسویل له معادلې څخه:- د ماکسویل رابطه په لاندې ډول ارائه شوی ده.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \text{............................} (38a)$$

او داسې اظهار شوی ده متجانس تړلی سیستم چې داخلی فشار سره په تعادل کې وي د اجرا وړ ده (عملی ده) د جامع سیستم لپاره د بخار فشار صرف د تودوخی درجې سره اړه لري او له حجم څخه مستقل دی. لهذا $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ د $\frac{dP}{dT}$ پواسطه تعویض کیدای شي که S د ورکړ شوی جسم په انتروپی کې تغیر وي کله چې په ثابته تودوخی درجه کې ورکړ شوی مقدار له یو فاز څخه بل فاز ته اوړی او ΔV د حجم تزاید وي کوم چې د فاز په اوښتون کې همزمان صورت نیسی څرنګه چې دواړه ΔS او ΔV د نقل شوو موادو مقدار سره متناسب دی یعنې:

$\Delta S \approx$ د انتقال شویو موادو

$\Delta V \approx$ د انتقال شویو موادو

او پس $\frac{\Delta S}{\Delta V} = Constant$

بنا پردې $\frac{\Delta S}{\Delta V}$ په ورکړ شوي T درجې تودوخی کې ممکنه ده چې $(38a)$ معادله کې د $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ په عوض تعویض شي پس:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}} \text{....................} (39). \quad , \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

www.ketabton.com

د Clapeyron-Clausius د معادلې استعمال:

1) د مایع- بخار په تعادل کې د تبخیر حرارت $(L \rightleftharpoons V)$

(33) معادله د تبخیر د مولر حرارت دی د محاسبه کولو لپاره استعمالیدای شي. د مایع ΔH_V او که د تودوخې په دوه درجو کې د بخار فشار په قیمتونو باندې پوه شو چې دغه د حل شوی عددی مسئلو پواسطه تشریح شوی دی.

کولای شو چې د مایع د جوش په نقطه کې فشار محاسبه کړو، د (33) معادلې د انتیګرال نیولو څخه په یو فشار کې د مایع د جوش ټکی محاسبه کولای شو په دې هم پوهیدای شو چې په بل فشار کې د جوش ټکی پیشنی کړو.

2) د جامد – بخار $(S \rightleftharpoons V)$ په تعادل کې Subllimation حرارت:

د یو جسم د Sublimation مولر حرارت محاسبه د (30a) د معادلې له استعمال څخه پلاس راځي.

3) د جامد-مایع $(S \rightleftharpoons L)$ په تعادل کې د ذوب حرارت : (30) معادله د ذووب د حرارت د محاسبې لپاره کارول کیږي کوم چې د بخار فشار له رقم څخه د تودوخې په مختلفو درجو کې حاصلیږي.

4) د جامد –جامد په تعادل کې د انتقال حرارت: (31) معادله د جامد د انتقال حرارت د پیدا کولو لپاره استعمالیږي.

5) د Clapeyron-Clausius معادله د مالیکولی K_b , K_F ثوابتو د محاسبه کولو لپاره استعمال کیدای شي.

ستاسو د دانش آزمویل

1. د Clapeyron-Clausius معادلې د استعمال دوه مورده توضیح کړی.
2. د مایع-بخار په تعادل کې د Clapeyron-Clausius معادلې حالت او په کار وړل توضح کړی.

د Clapeyron-Clausius د معادلې په رابطه عددی مسایل

1سوال: د ضرورت وړ فشار په -1^0C کې یخ انجماد محاسبه کړی تر څو یخ جوړ‌شي؟

د یخ مخصوصه حجم $1,091 \, cm^3/gr$ دی.

حل: د Clausius Clapeyron د معادلې په اساس.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Ht}{T \Delta V}$$

ورکړ شوی چې: $dT = -1^0C$, $\Delta V = V_2 - V_1$

$V_2 = 1 =$ د اوبو مخصوصه حجم ، $\Delta V = -1,091 = -0,091 \, Cm^3/gr$

www.ketabton.com

$$\Delta Ht = 80Cal = 80\times 4,2\times 10^7\ ergs/gr$$

$$T = 273 + 0 = 273A^0$$

$$1Cal = 4,2\cdot 10^7\ ergs/gr$$

د یخ د انجماد ټکی $= 0^0C$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$dP = \frac{\Delta Ht\cdot dT}{T(V_2 - V_1)} = \frac{80\times 4,2\cdot 10^7\times(-1)}{273(-0,091)}\ dyn\cdot cm^3$$

$$dP = 135,2\quad atmospheres$$

$$1atm = 10^6\ dyns/cm^2$$

یعنې فشار باید $135,2atm$ ته زیات شي تر څو به -1^0C کې یخ منجمد شي یا جوړ شي.

<u>2 سوال:-</u> په یو (1) اتموسفیر فشار او 0^0C تودوخه د اوبو د انجماد په نقطه کې تغیر پیدا کړي $dT = ?$ په داسې حال کې چې (د اوبو مخصوصه حجم $1,091\ cm^3/gr$ دی)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Ht}{T\Delta V}$$

$$dT = \frac{T\Delta V}{\Delta Hf}\cdot dP$$

$$T = 0 + 273 = 273A^0$$

$$\Delta Hf = 80\ Cal/gr = 80\times 4,2\times 10^7\ erg/gr$$

$$\Delta V = 1 - 1,091 = -0,091\ cm^3/gr$$

$$dP = 1atm = 1\times 10^6\ dynes/cm^2$$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$dT = \frac{273\cdot(-0,091)\times 10^6}{80\times 4,2\cdot 10^7} = -0,0079C^0$$

پس د انجماد په ټکی کې $0,0079C^0$ کموالی راځي.

<u>3سوال:-</u> په 77,371 سانتي متر اتموسفیر فشار کې د اوبو د جوش ټکی $100,5C^0$ دی او په 74,650 سانتی متره کې $99,5C^0$ دی په $100C^0$ حرارت کې د یو ګرام بخار حجم محاسبه کړی که پټ حرارت د جوش (د جوش په نقطه کې د تبخیر حرارت) $537\ Cal/gr$ وي.

حل: د Clapeyron-Clausius د معادلې په مطابقه:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

www.ketabton.com

ورکړ شوی :

$$dT = 100,5^0C - 99,5^0C = 1^0C$$

$$dP = 77,371 - 74,650 = 2,721cmHg$$

$$= 2,721 \times 13,6 \times 981 \, {}^{dynes}\!/_{cm^2}$$

$$T = 100^0 + 273 = 373A^0$$

$$\Delta H = 537 \, {}^{Cal}\!/_{gr} \times 4,2 \times 10^7 \, {}^{erg}\!/_{gr}$$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{TdP} \cdot dT = \frac{537 \times 4.2 \times 10^7 \times 1}{373 \times \backslash 2.721 \times 13.6 \times 981}$$

$$\boxed{\Delta V \cong 1665ml}$$

4 سوال: د یخ ویلی کیدو حرارت (ΔHf) $79.8 \, {}^{cal}\!/_{gr}$ دی د اوبو مخصوصه حجم $1.0001 \, {}^{ml}\!/_{gr}$ او په 0^0C کې د یخ حجم $1,0907 \, {}^{ml}\!/_{gr}$ دی . د یخ د ذوب نقطه m.p کې د تغیر نسبت او هم په فشار یې پیدا کړی.

حل: د Clapeyron-Claousius د معادلې په اساس لرو:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta Hf}$$

ورکړ شوی:

$$T = 273K, \; V_3V_2 = (1.0001 - 1.0907)$$

$$= -0.0906 \, {}^{ml}\!/_{gr}$$

$$\Delta Hf = 79,8 \, {}^{Cal}\!/_{gr}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{273K\,({}^{-}0.0906)\,{}^{ml}\!/_{gr}}{79.8\,{}^{Cal}\!/_{gr}} = -0.30994 \, {}^{\deg\ CAl}\!/_{ml}$$

$$\frac{dT}{dP} = -0.30994 \times 0.42$$

$$= -0.0075^0 / atm$$

$$0.0242 \deg .cal^{-1}.ml = 1atm$$

د $\frac{dT}{dP}$ منفی قیمت ښئ چې د یو اتموسفیر زیاتوالی له امله $0.0075C^0$ د یخ د ذوب ټکی کې کموالی راځي دا ولې.؟ دا ځکه چې د یخ کثافت له اوبو څخه کم دی او د اوبود پاسه شنا کوي.

www.ketabton.com

حجم 1ml دی د $\frac{dT}{dP}$ نسبت محاسبه کړی:

حل: د Clapeyron-Clausius د معادلې څخه په استفادې سره لرو:

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T\left(V_V-V_L\right)}{\Delta H_V}$$

د T, V_L, V_V او ΔH_V قیمتونه راکړ شوی دی:

$$V_V=1664\, ml/gr\ V_L=1\, ml/gr\ ,\ \Delta H_V=539\, Cal/gr\ ,T=273+100=273K^0$$

د $\frac{dT}{dP}$ په ځای $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ په نظر کې نیسو:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P}=\frac{T\left(V_V-V_L\right)}{\Delta H_V}=\frac{373(1664-1)^{\deg .ml}/gr}{539\, Cal/gr}=1150.83\ \deg .ml/Cal$$

څرنګه چې: $76cmHg=1atm=0.0242\deg cal^{-1}\cdot ml$ دی پس:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P}=1150,83\times 0.0424=27,85atm^{-1}$$

$$\text{په فشار}=\frac{27,85}{76}=0.36cm^{-1}$$

لهذا 1cm د داخلی فشار زیاتوالی 76cm فشار ورکوي چې د جوش نقطه یې د $0.37^{\circ}C$ په اندازه زیاتیږي. په 77Cm فشار کې د اوبو د جوش نقطه $100+0.37=100.37^{\circ}C$ دی.

<u>6 سوال:-</u> یو اتموسفیر فشار لاندې د ایتر د جوش ټکی $33.5^{\circ}C$ دی. څو درجې تودوخه باید ورکړ شي تر څو 1 ګرام تبخیر شي که د تبخیر حرارت 760mm لاندې $88,4\ cal/gr$ وی. $R=1,987Cal$ او $M_{C_2H_5-OH}=74$.

(جواب: 305.9K)

<u>7 سوال:</u> د پارافین موم د یوسمپل د ذوب حرارت په $51^{\circ}C$ او یو اتموسفیر فشار کې $36\ Cal/gr$ دی. دویلی کېدو په نقطه کې د حجم زیاتوالی $0.14\ ml/gr$ دی. د نوموړی سمپل د ذوب ټکی به (11) اتموسفیره فشار لاندې څو درجې وی.؟

(جواب: 324,3K)

<u>8 سوال:</u> د ذوب په نقطه کې تغیر محاسبه کړی کوم چې د فشار 100atm په حدود کې وي. د ویلی کیدلو په جریان کې د حجم تغیر $-1,63\cdot 10^{-3}liter$ دی، مول او ΔH دذوب

www.ketabton.com

$R = 8,314 \, J/K.mole$ وي.　　,　　$60,26 \, J/mole$

9 سوال:- د ایتر د تبخیر حرارت $334,7 \, J/gr$ او د جوش ټکی یې 308.6K دی په 750mmHg کې یې د جوش ټکی په څومره وي.؟

(جواب: 307,69)

10 سوال:- اوبه په څو درجو په جوش راشي که د فضا په داسې محل کې حرارت ورکړ شي چې فشار 528mmHg وي؟

$\Delta H_V = 2282,4 \, J/gr$ دی.

(جواب: 80.90K)

آزاده انرژي او کیمیاوي تعادل:

هغه وخت یو کیمیاوی تعامل ته ویلای شو چې د تعادل په حالت کې دی. چې دواړه خوا تعاملات مساوی وي یا په بل عبارت د تعادل حالت، دور کړ شوی تودوخې درجې او فشار کې ساکن په نظر راشي د تعامل کوونکو او تولیداتو معین مقدارنو، د تعادل ثابت، د آزادی انرژی پر بنا د تودوخی درجه او د فشار تغیرات ثابت وي چې په لاندې دول توضیح کیږي.

د تعادل د ثابت پر مخ وړل یا د کتلې دعمل قانون

یو تړلی سیستم تر بحث لاندې نیسو، فرضاً په ورکړ شوی تودوخې درجې او فشار کې تعادل بر قرار وي لکه لاندې تعامل:

$$aA + bB + cC + \ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftharpoons mM + nN + \ldots\ldots\ldots$$

فرضاً یو بې نهایته کوچنی تغیر سیستم کې پیښ شي، دغه تغیر، د A او B مولونو dn_B, dn_A په کاروړل شوی وي او د M او N.... مولونو dm_M ، dm_N جوړ شوی وي. د آزادی انرژی تغیر له تعامل سره همزمان وي.

پس د (5) معادلې په اساس:

$$\Delta G_{(T \cdot P)} = G_{\text{Products}} - G_{\text{Reactants}}$$
$$= (\mu_{Mdm} + \mu_{Ndn} + \ldots\ldots) - (\mu_A d_{na} + \mu_B d_{nB} + \ldots\ldots\ldots\ldots) \ldots\ldots\ldots\ldots (40)$$

دلته μ د تشکیل کوونکو کیمیاوي پوتنشیال ښودل شوی دی.

لاکن د تړلی سیستم په تعادل کې ΔG له صفر سره مساوي دی. بناءً

$$(\mu_M d_{mM} + +\mu_N d_{mN} + \ldots\ldots\ldots\ldots) - (\mu_A d_{nA} + \mu_B d_{nB} + \ldots\ldots\ldots) = 0 \ldots\ldots\ldots (40a)$$
$$(\mu_M d_{mM} + +\mu_N d_{mN}) = (\mu_A d_{nA} + \mu_B d_{nB} + \ldots\ldots\ldots) \ldots\ldots\ldots\ldots (41)$$

لاکن

$$d_{nA} \approx a \;,\; d_{nB} \approx b \;,\; d_{mM} \not\approx m \;,\; d_{mN} \approx n$$ دی

لهذا پورته (41) معادله د تعادل لپاره لازمه شرط دی او مونږ ته دا امکان را کوي چې ولیکو.

www.ketabton.com

$$\Delta G = (m\mu_M + n\mu_N + ...) - (a\mu_A + b\mu_B + ...) = 0$$

مونږ پدې پوهیږو چې یو مخلوط (مایع یا ګازي) کې کیمیاوي پوتنشیال د ځینی تشکیل کوونکو ورکول شوی دی.

لکه:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a..............(42)$$

دی معادله کې μ^0 په ستندرد حالت کې د ورکړ شوی جسم د کیمیاوي پوتنشیال د فعالیت واحد دی او a په مخلوط کې فعالیت دی. که د μ قیمت له (42) معادلې څخه په (40a) معادلې کې تعویض شي مختصراً لیکلای شو:

$$\frac{RT \ln a_M^m \times a_N^n \times ....}{a_A^a \times a_B^b \times ....} = (a\mu^0{}_A + b\mu^0{}_B + ...) - (m\mu^0 M + n\mu^0 N + ...)$$

$$\frac{RT \ln a_M^m \times a_N^n \times ....}{a_A^a \times a_B^b \times ....} = -\Delta G^0..................(43)$$

څرنګه چې په ورکړ شوی تودوخې درجې او فشار کې د ورکړی سیستم ΔG^0 ثابته ده R او T دواړه ثابت دی لهذا (43) معادله په لاندې شکل لیکلای شو:

$$\frac{a_M^m \times a_N^n \times ....}{a_A^a \times a_B^b \times ....} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = K(Cons\tan t)........(44)$$

دې معادله کې K ثابت دی چې د تعامل د تعادل ثابت په نامه یادیږي دغه توضیحات د کیمیاوي تعادل قانون یا د کتلې د عمل قانون څخه عبارت دی.

د ایزوترم تعامل (Vant Hoff Isotherm):

J.H.Vant Hoff په 1846م کال کې په کیمیاوي تعاملاتو کې د آزادې انرژی تغیر مطالعه کړی دی نوموړی د آزادې انرژی تغیر او د تعادل ثابت په منځ کې نسبت ته انکشاف ورکړ دی.

$$aA + bB + ... \longrightarrow mM + nN + ...(45)$$

دا د یو متجانس مخلوط په ډول دی لهذا د تعامل کوونکو د مخلوط آزاده انرژی مساوي دی. د آزادو انرژیګانو د جز یې مولر و مجموع سره یعنې د مختلفو برخه لرونکو کیمیاوي پوتنشیالونه په ثابته تودوخه درجه، فشار او ترکیب کې سره مساوي دی پس:

$$G_R = a\mu A + b\mu B + ..., ...(46)$$

(Reactants) تعامل کوونکي؛

مختصراً د محصولاتو آزاده انرژی تل د پرخه لرونکی د محصول د کیمیاوي پوتنشیال له مجموع سره مساوي ده:

لهذا:

$$G_P = m\mu_M + n\mu_N + ...(47)$$

www.ketabton.com

د (46) او (47) د معادلو دغه اظهارات د تعامل په ټولو مرحلو کې د اجرا وړ دي، لهذا د آزادې انرژۍ تزايد د تعامل سره يو ځای وي چې په ثابته تودوخې درجې او فشار کې پورته بنودل شوی دی لکه چې ورکړ شوی دی.

$$\Delta G_{T \cdot P} = G_{\text{Products}} - G_{\text{Reactants}}$$
$$= (m\mu_M + n\mu_N + \dots\dots\dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots\dots)\dots\dots\dots(48)$$

لاکن

$$\mu = \mu^0 + RT\ln a \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$ (42 معادله دی)

که په (48) معادله کې د ورکړ شو مختلفو اجزاو د کيمياوي پوتنشيالونو قيمتونه وضع شي مونږ لرو:

$$\Delta G = \left[m\left(\mu^0{}_M + RT\ln a_M\right) + n\left(\mu^0{}_N + RT\ln a_A\right) + \dots\right]$$
$$-\left[a\left(\mu^0{}_A + RT\ln a_A\right) + b\left(\mu^0{}_B + RT\ln a_B\right) + \dots\right]\dots(49)$$

له تنظيم کولو څخه مونږ ليکلای شو.

$$\Delta G = \left(m\mu^0{}_M + n\mu^0{}_N + \dots\right) - \left(a\mu^0{}_A + b\mu^0{}_B + \dots\right) + RT\ln\frac{(a_M)^m \times (a_N)^n}{(a_A)^a \times (a_B)^b}\dots\dots\dots(50)$$

لومړی د نوموړی تعامل ښيی خواته د آزادی انرژۍ د تغير تعبير (بيان) دی چې محصولات او تعامل کوونکی ټول هر يو په مربوطه‌ستندرد حالتونو کې دی. دغه تعبير د (ΔG) پواسطه ارائه شوی دی.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln J\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots(51)$$

دی رابطه کې J د محصولاتو او تعامل کوونکو د تعامل خارج قسمت نماينده ګي کوي يعنې.

$$J = \frac{(a_M)^m \times (a_N)^n + \dots\dots\dots}{(a_A)^a \times (a_B)^b \times \dots\dots\dots}$$

(51) معادله د Vant Hoff ايزوترم تعامل عمومی شکل دی.

د آزادی انرژۍ تغير په کم مقدار ورکړ شوی غلظت کې ښودل شوی دی کوم چې تعامل کوونکو ترکيب سيستم او تودوخې درجه کې ښيئ. که تعامل يو ګازی متجانس تعامل وی په دې صورت کې د هر جز فعاليت د جز يې فشار پواسطه مد نظر نيول کيږي يعنې:

$$J = \frac{P_M^m \times P_N^n \times \dots}{P_A^a \times P_B^b \times \dots\dots}$$

د آزادی انرژۍ او د تعادل ثابت په منځ کې رابطه (نسبت)

د رجعی تعامل د تعادل مرحله په پام کې يا تر بحث لاندې نيسو، پس $(\Delta G = 0)$ ده او د تعادل ثابت J=K دی نو (51) معادله لاندې شکل ځانته نيسی.

$$0 = \Delta G^0 + RT\ln K\dots\dots\dots\dots(51a)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

www.ketabton.com

که د تعادل ثابت د فشار حالت کې وي په Kp باندي ښورل کيږي.

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT \ln K_p} ....(51b)$$

که د تعادل ثابت د غلظت په حالت کې و په Kc باندې ښودل کيږي يعنې:

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT \ln Kc} ....(51c)$$

د Vant Hoff معادله يا Isochore:

J.H.Vant Hoff د تعادل د ثابت نوسان (تغير) د تودوخې درجې سره د شرحې په منظور مشتق ونيو چې په لاندې ډول دی:

څرنګه چې 51b معادله لرو:

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp..................(51b)$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln Kp$$

$$\frac{1}{R} = \frac{d\left(\Delta G^0\right)}{TdT} = -\frac{d\left(\ln Kp\right)}{dT}................(52)$$

د Gibbs-Helmoltz د معادلې په مطابق:

$$\frac{-\Delta H^0}{T^2} = \frac{\partial}{dT}\left(\Delta G^0 / T\right)$$

$$\frac{-\Delta H^0}{RT^2} = \frac{1}{R}\frac{d\left(\Delta G^0 / T\right)}{\partial T}...............(53)$$

د (52) او (53) معادلو له مقايسې څخه مونږ ته حاصليږي.

$$\boxed{\frac{d\left(\ln kp\right)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}}..............(54)$$

پوهيږو چې دغه د وانت هوف معادله او د هغه رابطه(مناسبت) دی چې په هر کيمياوي او فزيکی تعادل کې په دقت سره د اجرا وړ دی. دی رابطه کې ΔH^0 په ثابته فشار کې د تعامل د انتلپی تغير دی کوم چې تعامل کوونکی او محصولات په معياري حالتونو کې وي (يعنې هر يو په $25^0 c$ تودوخه کې د (1) اتموسفير فشار کې جزی برخه لري)

په تجربی لحاظ مو مشاهده وکړه چې د انتلپی تغير ΔH د يو کيماوی تعامل سره جُخت د تعامل کوونکو يا محصولاتو له جز يي فشار سره ډېر کوچنی توپير لري- لهذا ΔH^0 له ΔH سره تقريباً مساوي قبول شي کله چې ΔH د انتلپی د تغير لپاره مساوي وي که څه هم د تعامل کوونکو يا محصولاتو جزيې فشار وي بنا پردې د وانت هوف معادله بايد لاندې ډول وي.

$$\boxed{\frac{d\left(\ln Kp\right)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}...............(55)$$

د Vant Hoff د معادلې انتيګرال:

www.ketabton.com

که د حرارتي ظرفیت ΔH تغیر له تودوخې درجې څخه مستقل وي، د وانت هوف د معادلې انټیګرال د T_1 او T_2 تودوخو درجو په منځ کې ونیسو او د تعادل ثابتونه یې په ترتیب $(Kp)_1$ او $(Kp)_2$ دی مونږ لرو:

$$\int_{KP_1}^{KP_2} d\left(Lnp\right) = \frac{\Delta H}{R}\int_{KP_1}^{KP_2}\frac{dT}{T^2}\ldots\ldots\ldots\ldots(56)$$

$$\ln\frac{(Kp)_1}{(Kp)_2} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)\ldots\ldots\ldots\ldots(57)$$

څرنګه چې د $\ln X = 2,303\log_{10}^{X}$ او $R = 1.987 Cal\deg^{-1}$ سره مساوي دی نو لیکلای شو.

$$\log\frac{Kp_2}{Kp_1} = \frac{\Delta H}{4.576}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)\ldots\ldots\ldots\ldots(57a)$$

که د تعادل ثابت د غلظت په حالت کې وي (Kc) پس لرو:

$$Kp = Kc\left(RT\right)^{\Delta n}$$

ځکه:

$$\ln Kp = \ln Kc + \Delta n\ln R + \Delta n\ln T = \ln\left(Kc\left(Rt\right)^{\Delta n}\right)\ldots\ldots\ldots(58)$$

که د (58) معادلې دواړه خواوې څخه د تودوخې درجې په رعایت سره تفاضلې ونیسو مونږ لرو:

$$\frac{d\left(\ln Kp\right)}{dT} = \frac{d\left(\ln Kc\right)}{dT} + \frac{\Delta n}{T}$$

تر له (54) معادلې څخه لرو:

$$\frac{d\left(\ln Kp\right)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

نو ځکه لیکلای شو:

$$\frac{d\left(\ln Kc\right)}{dT} + \frac{\Delta n}{T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

یا

$$\frac{d\left(\ln Kc\right)}{dT} = \frac{\Delta H^0 - \Delta n\left(RT\right)}{RT^2}$$

کله چې په ټیټ فشارکې ګاز ایدیال وي مونږ لرو:

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta nRT$$

پس:

$$\boxed{\frac{d\left(\ln Kc\right)}{dT} = \frac{\Delta E^0}{RT^2}}\ldots\ldots\ldots\ldots(59)$$

له فشار سره د تعادل د ثابت نوسان (تغیر) :

مونږ پوهیږو چې:

www.ketabton.com

$$\ln Kp = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

دی رابطه کې Kp د تعادل ثابت او ΔG^0 په ستندرد حالتونو کې په آزاده انرژی کې تغیر دی. دې پورته معادلې تفاضلی نیول د تودوخې په ثابته درجه کې د مجموعی فشار سره ، مونږ ته حاصلیږي.

$$\left[\frac{\partial \ln Kp}{\partial P}\right]_T = \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial\left(\Delta G^0\right)}{\partial P}\right]_T = 0 ....(60)$$

پدې خاطر چې ΔG^0 د سیستم له فشار څخه مستقله ده.

ستاسو د علمیت آزموینت

1) د کیمیاوي تعامل د آزادی انرژی د تغیر حالت مشتق ونیسی او ددغه حالت اهمیت توضیح کړی.
2) دوانت هوف د ISochor حالت مشتق ونیسی.
3) د کتلی د عمل قانون د ترمودینامیکی استنتاج کړ نه مطلوب دی.
4) لاندې معادلاتو ته انکشاف ورکړې:

i) $$Kp = Kc\left(RT\right)^{\Delta n}$$

ii) $$\Delta G^0 = -RT\ln Kp$$

iii) $$\frac{d\ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

iv) $$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right] = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

v) $$\frac{d\ln Kc}{dT} = \frac{\Delta E^0}{RT^2}$$

د Vant Hoff د معادلې په رابطه عددی مسایل:

1-سوال:-

د $\left(C_2H_2 + H_2\right) \rightleftharpoons C_2H_4$ د تعامل لپاره په 0^0C او 25^0c تودوخه کې په ترتیب د K قیمتونه 1.95 او 1.26 محاسبه شوی دی د ΔG^0 قیمت محاسبه کړی.

حل:

مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

د 0^0C لپاره یا $273K$ لپاره.

$$\Delta G^0 = -\left(2,303\right)\left(1,987Cal.\deg^{-1}\right)\times 273\deg\times\log 1.95$$

$$\Delta G = -362.2Cal$$

www.ketabton.com

د 25^0c یا $298K$ لپاره

$$\Delta G^0 = -(2.303)(1.987CAl\ \deg^{-1})\times 298\deg\times\log 1.26$$

$$\Delta G^0 = -136.9cal$$

2- سوال:- د لاندې تعامل لپاره د Gibbs آزاده انرژی $-22.8Kcalmole^{-1}$ په 25^0c کې د K محاسبه کړی.

$$H_2(g)+Cl_2(g)\longrightarrow 2HCl(g)$$

حل: څرنګه چې $\Delta G^0 = -2,303RT\log K$ ، $\Delta G^0 = -22,8Kcal\ mole^{-1}$ ورکړ شوی او $T = 273+25 = 298K$ دي. که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو له محاسبې وروسته لرو:

$$\log K = 33,44$$

$$K = 2,75\cdot 10^{33}$$

ورکړ شوی معادله ښه یې چې 2 موله HCl حاصل شوی دی. بناءً د ΔG^0 قیمت دوه برابر دی چنانچه ورکړی شوی قیمت فی مول دی.

3- سوال: د $\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Cl_2\longrightarrow 2HCl$ تعامل لپاره د Gibb's معیاري آزاده انرژی $-22,8K.Calmole^{-1}$ په 25^0 تودوخه کې د K ثابت محاسبه کړی.

حل: د کتلې د عمل د قانون مطابق د پورته معادلې دوه شکله دی. مونږ کولای شو چې په وروستنی حالت کې د K قیمت، د لومړی حالت د قیمت جذر المربع سره مساوي دی. یعنې:

$$K = (2,75\cdot 10^{33})^{1/2}$$

4- سوال: د لاندې تعامل د تعادل ثابت محاسبه کړی؟

$$\tfrac{1}{2}N_2+\tfrac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

په $25C^0$ تودوخه کې $\Delta H^0 = -46,11KJmole^{-2}$ او په 1000K کې د آزادی انرژی د تابع قیمت $\Delta H^0 = 101JK^{-1}mole^{-1}$ دی.

(جواب: $K = 5,46\times 10^{-4}$)

5- سوال: د $2H_2+O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ تعامل د تعادل ثابت په 2000K د 1atm جزیي فشار په لرلو $1,55\times 10^7$ دی د نوموړی تعامل د آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی که 2 موله هایدروجن H_2 په 0,1atm یو مول O_2 په $0,1atm$ او د اوبو بخارات 1 atm فشار ولري.

حل: - مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G = -RT\ln K_p + RT\ln\frac{[PH_2O]^2}{(PH_2)^2(PO_2)}$$

$$= -1,987\times 2000k\ln(1,55\times 10^7)+2000k+1,987\ln\frac{1}{(0,1)^2(0,1)}$$

www.ketabton.com

$$= -1,987 \times 2000\left(\ln 1,55 \times 10^7 - \ln 10^{+3}\right)$$

$$= -1,987 \times 2000\left(\ln \frac{1,55 \times 10^7}{10^3}\right) = -1,987 \times 2000\left(\ln 1,5 \times 10^4\right)$$

$$= -38,320 cal$$

$$\boxed{\Delta G = -38,32 Kcal}$$

پس د آزادی انرژی تزاید په دې تعامل کې 38,32Kcal- دی.

6- سوال: په $2000c^0$ تودوخه او اتموسفيري فشار کې د

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

تعامل د تعادل ثابت $1,07 \times 10^2$ دی. د آزادی انرژی تغیر به څومره وي که پدې تعامل کې (1) ګرام مول CO_2 ، (1) ګرام مول CO او $\left(\frac{1}{2}\right)$ ګرام مول O_2 په ذکر شوی تودوخه او فشار کې سره تعامل وکړي.

حل: مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \times \left(P_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Delta G = -1,987 \times 2273\left(\ln 1,07 \times 10^2\right)$$

$$\Delta G = -1,987 \times 2273 \log\left(1,07 \times 10^2\right)$$

$$\Delta G = -21246,367 Cal$$

پس ددې تعامل د انرژی تغیر 21246,367- دی.

7- سوال: په 298K تودوخه کې د $\underset{g}{H_2} + \underset{g}{Cl_2} \rightleftharpoons \underset{g}{2HCl}$ تعامل لپاره د آزادی انرژی تغیر $95,4 Kjmole^{-1}$ دی. ددې تعامل لپاره د تعادل ثابت محاسبه کړی.

ستاسو نتیجه به څرنګه راوباسي چې د آزادی انرژی کیفیت منفی دی.

جواب: $(-2745,63 cal)$

8- سوال: د یو تعامل لپاره ΔG^0 محاسبه کړی که تودوخه 300K او $K_p = 100$ وي.

(جواب: $-2745,63 Cal$)

خود بخودی تعاملات:

هغه تعاملات په نظر کې نیول شوی چې عملی شوی دی. د مثال په ډول د هایدروجن (ګاز) او اکسیجن (ګاز) په منځ کې تعامل چې اوبه (مایع) جوړیږي په معمولی تودوخې درجه کې یوه عملی پیښه ده. لاکن تعامل هغه وخت سر ته رسیږي چې زیات مقدار قوی انرژی، برقی جرقه ګازی مخلوط ته ورکړ شي او محصول حاصلیږي یعنې د ضرورت وړ فعالی انرژی له ورکولو څخه وروسته دغه

www.ketabton.com

غوښتنه سرته رسیږي مونږ دغه یو خود بخودي تعامل نومولی دی.
یو خود بخودی تعامل چې ډېر زیات معرفی شوی د ضرورت بر بناء یو ځل بیا یې ذکر کوو هغه د هایدروجن او اکسیجن ګازي خود بخودی تعامل دی چې د کوټې د تودوخې درجه کې د یوې برقي جرقې پواسطه چې مخلوط ته ورکول کیږي سرته رسیږي دا تعامل یو اکزوترمیك تعامل دي.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(L) \quad , \quad \Delta H = -286,2KJ......(1)$$

د اکزوترمیك او اندوترمیك خودبخودي تعاملات ځینی مثالونه لاندې ذکر شوي دی. کاربن (ګرافیت) ته چې اور ولګول شي تقریباً مکمل سون صورت نیسي او CO_2 حاصلیږي چې دا یو اکزوترمیك تعامل دی.

$$C_{(s)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad , \quad \Delta H = -393.5KJ..........(2)$$

نایتروجن مونو اکساید (نایتریك اکساید) په آسانی سره اکسیجن سره ترکیب کیږي او نایترجن دای اکساید ورکوي چې د دا هم یو اکزوترمیك تعامل دی.

$$NO(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \quad , \quad \Delta H = -56,52KJ....................(3)$$

نوموړی تعامل ړومبی ندی معرفی شوی.
د میتان او اکسیجن مخلوط، د اورلګولو پواسطه یو خودبخودي تعامل دی چې CO_2 او H_2O حاصلیږي.
چې دغه تعامل هم اکزوترمیك دی.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(L) \quad , \quad \Delta H = -890.3KJ..........(4)$$

پورتنی تعاملات چې معرفی شول په آنی ډول بې له خارجی مرستې څخه سرته رسیږي بناءً د تعریف په اساس دغه خودبخودي تعاملات دی.
1) که د کوټې د تودوخې درجې په حالت کې یو مقدار اوبه بیکر کې وې مشاهده کیږي چې پخپله به بخار بدلیږي چې دا خودبخودي عمل دی او اندوترمیك پېښه ده. ځکه له چاپیریال څخه حرارت جذبوي
د ΔH علامه مثبت ده یعنې.

$$H_2O(L) \longrightarrow H_2O(g) \quad , \quad \Delta H \approx +40,58KJ..............(5)$$

که مونږ د تبخیر یو خالی لوی لوښی کې لږ مقدار اوبه واچو تقریباً په آنی ډول تبخیر کیږي.
(ii) که مونږ یو مقدار مالګه لکه، NH_4Cl ، KCl یا KNO_3 د کوټې د تودوخې په درجه اوبو کې واچوو په آسانی سره پکې حل کیږي دغه پېښه اندوترمیك ده ځکه د سیستم د تودوخې درجه کمیږي.

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow[\Delta]{} CO(g) + H_2(g) \quad , \quad \Delta H = +131.38LK............(6)$$

نوموړی تعامل اندوترمیك دی مګر خودبخودی پېښه (جریان) ده چې دغه موضوع پورته ذکر شوې ده.
(iv) د HgO تجزیه په Hg او O_2 یو اندوترمیك تعامل دی لاکن پېښه خودبخودي ده.

www.ketabton.com

$$2HgO(s)\xrightarrow[\Delta]{}2Hg(s)+O_2(g) \quad , \quad \Delta H=+90,79KJ..........(7)$$

(V) مختصراً د Ag_2O تجزیه کله چې حرارت ورکړ شي O_2 او Ag حاصلیږي او تعامل اندوترمیك دی مګر پیښه (جریان) خودبخودي ده.

$$Ag_2O(s)\xrightarrow[\Delta]{}2Ag(s)+\tfrac{1}{2}O_2(g) \quad , \quad \Delta H=+30,54KJ..........(8)$$

د $CaCO_3$ تجزیه چې $600^{\circ}C$ تودوخه درکړ شي دا یو بل مثال یې دی. یعني:

$$CaCO_3(s)\longrightarrow CaO(s)+CO_2(g) \quad , \quad \Delta H=+177,8KJ.............(9)$$

د یوې پیښې یا جریان محرکه قوه.

هغه میلان چې د جریان په طرف واقع کیږي د محرکه قوي په نامه سره یادیږي واضح دی چې ذکر شوی تعریف د جریان د محرکې قوې کې ارائه شوی، د لاندې دوه فکتورونو د نتیجې څخه معلوم شوی دی.

i) د یو سیستم میلان د انرژی له اصغري حالت څخه حاصلیږي.

ii) د یو سیستم میلان د تصادفاتو (بې ترتیبي) له اعظمي حالت څخه حاصلیږي.

فرضاً یو جریان تر څېړنې لاندې نیسو:

$$A\longrightarrow B$$

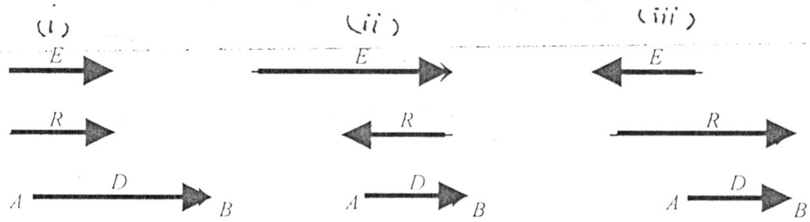
فرضاً د میلان پیشرفت د اصغري انرژی په جهت د E پواسطه وښودل شي، R د میلان پیشرفت د اعظمي بې ترتیبي په جهت او D محرکه قوه دی کوم چې د پورته (2) فکتورونو څخه ناشي دی مونږ ته لاندې امکانات میسر دی.

(1) د E او R میسر (جهت) یو طرف دی یعنې د تعامل سره یو ځای وی پس: $D=E+R$

(ii) د E او R جهتونه سره مخالف دی. E>R ده پس $D = E - R$

(iii) د E او R جهتونه سره مخالف دی خو E<R څخه په $D = R - E$

نوموړی افاده په لاندې دیاګرام کې ښودل شوی ده.

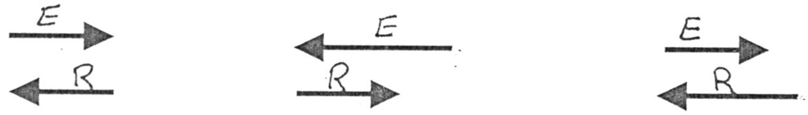


E او R د یوې پیښې یا جریان سره هم جهته نو ځکه محرکه قوه ډېره زیاته ده یعنې $D=(E+R)$

E او R د یوې پیښې یا جریان سره مخالف دي لاکن E غالب دی پس محرکه قوه $D=(E-R)$ دی له اول حالت څخه کم دی.

E او R د یوې پیښې یا جریان سره مخالف دی لاکن R غالب دی پس محرکه قوه $D=(R-E)$ دی له اول حالت څخه کم دی

www.ketabton.com



E او R مخالفه ده، لاکن R غالب دی جریان (پیښبه) صورت نه نیسي او نه واقع کیږي.

E او R مخالف دی، لاکن E غالبه ده جریان (پیښبه) نه واقع کیږي. (صورت نه نیسي)

E او R متضاد (مقابل)، د یو بل دې خو میلان یې سره مساوي دی چې دا د تعادل حالت دی. دلته په جریان (پروسه) کې د خالص تغیر برداشت مطلب نه دی.

مثالونه ددې درې ډوله تعاملاتو لاندې توضیح شوی دی.

(1) د اوبو تبخیر: پوهیږو چې د اوبو تبخیر کې ΔH مثبت دی.

$H_2O(L) \longrightarrow H_2O(g)$ مثبت دی $\Delta H > 0(+)$

د نوموړی تعامل پیښیدل خودبخودي دی. د انرژی فکتور یې مخالف دی مګر د بې ترتیبې فکتور یې د تعامل سره یوځای دی. څرنګه چې پوهیږو تعامل خودبخودي دی نتیجه یې داده چې د بې ترتیبې فکتور یې غالب دی.

(2) په اوبو کې د NH_4Cl حلېدل، حلیدل د NH_4Cl په اوبو کې لاندې ډول دی.

$NH_4Cl(s) + eq \longrightarrow NH_4Cl(eq)$ مثبت دی. ΔH

پوهیږو چې دا عملیه پخپله پېښیږي، همدارنګه دغه حالت، د انرژی فکتور یې مخالف دی حالانکه چې د بې ترتیبې فکتور یې د جریان سره یو ځای (همراه) دی. معلومدار چې د بې ترتیبې فکتور د انرژی له فکتور څخه بر لاسه دی.

(3) د هایدروجن او اکسیجن په منځ کې تعامل د هایدروجن او اکسیجن دغه ترکیب.

$H_2(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$ یې منفی دی. ΔH

همدارنګه کله چې په مناسب ډول دا تعامل شروع شي خودبخودی عمل یې لوړیږي، په دغه حالت کې دانرژی فکتور یو ځای (همراه) دی د بې ترتیبې فکتور سره مګر تعامل سره مخالف دی. معلوم چې د انرژی فکتور بر لاسه دی د بې ترتیبی له فکتور څخه.

(4) د HgO تجزیه، د سیمابو د اکساید تجزیه د حرارت ورکولو پواسطه کیږي.

$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(L) + O_2(g)$ مثبت دی = ΔH

خودبخودی ارتقاء کوي، پدغه حالت کې ، د انرژی فکتور مخالف (مقابل) دی د بې ترتیبي فکتور سره او همراه (یو ځای) دی جریان سره (جریان سره هم جهت دی) بناپردې د بې ترتیبې فکتور بر لاسه دی د انرژی له فکتور څخه همدارنګه د Ag_2O او $CaCO_3$ تجزیه هم همدا شان واقعیت لري.

www.ketabton.com

د خودبخودی بهېنې لپاره معیار:

تر مودینامیك کې د یو سیستم بې ترتیبې یا بې نظمی د انتروپی په برخو کې بیان شوی ده چې د S پواسطۀ ښودل شوی او د انتروپی تغیر ΔH باندې ښودل شوی دی.

د انتروپی یا بې نظمي تزاید د ΔH علامه مثبته ورکوي او که تنقیص وکړي د ΔH علامه منفی ورکوي.

$T\Delta S$ فکتور د سیستم د بې نظمی سنجش شوی مقدار دی د تودوخې په یوه درجه کې مطلقه درجې(سکېل) د تودوخې د درجې د زیاتوالی په صورت کې د مالیکولونو حرکت زیات او له همدې خاطره د سیستم بې نظمي زیاتیږي. دغه علت څه دی چې د انتروپی په تغیر کې T ولی له ΔS سره مرسته کوي؟

یو سیستم په مقداري ډول د بې نظمي د حاصلولو سپك ښئ. د یو سیستم د انرژی فکتور د ΔH پواسطه اندازه شوی دی. مثلاً د سیستم د انتلپی تغیر محرکه قوه د دغو ددو فکتورونو نتیجه ده (یعنې ΔH او ΔS) چې د ΔG پواسطه ښودل شوی دی. دغه د یوې پېښې (جریان) د آزادی انرژی تغیر په نامه یاد شوی دی او د لاندې معادلې پواسطه ورکول کیږي.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$....................(10) (د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې)

دغه متعادله د Gibbs-Helmholtz د معادلې ساده شکل دی.

د یو تعامل د آزادی انرژی تغیر ΔG او هم د یو کیمیاوي تعامل څخه د استفادې وړ موثر کار عملاً (د ΔG قیمت د کیمیاوي تعامل د زیاتوالی پواسطۀ په یوه کیمیاوي حجره کې حاصل شوی دی) اندازه شوی دی. د ΔG قیمت حاصل کیدای شي کله چې په یوه کیمیاوي حجره کې کیمیاوي تعامل زیاتوالی وموميږ او هم د حجرې $E.M.F$ اندازه کولای شو.

د پوتنشیال انرژی تغیر، یعنې د انتلپی تغیر کوم چې خودبخودی تعامل یې معین کوي.

د خود بخودي تعامل لپاره معیار

د (10) مې معادلې د ΔG په حالتونو څیړنه کوو. باید واضح شي چې د خودبخودي تعامل لپاره د ΔG قیمت منفی دی. څکه منفی قیمت اخلی چې (10) مه معادله کې لاندې حالتونه باید وي.

(i) ΔH بایدمنفی وی او $T\Delta S$ باید مثبت وي. بناءً د ΔH منفی علامه د $T\Delta S$مثبت علامه عملاً تعامل کې دواړه میل لري چې تزاید وکړي.

(ii) که ΔH منفی او $T\Delta S$ هم منفی وی. لازمه دی چې $(-T\Delta S)$ فکتور علامه مثبت قیمت ولري. په هر یو ددې حالاتو کې د تعامل سرته رسیدل (اجرا کیدل) د هغه فکتور په واسطه چې نظر بل ته زیات وي لازم دی چې معین شي. که د انرژی فکتور زیات (مسلط) وي

www.ketabton.com

یعنې، د ΔH عددی قیمت نسبت $T\Delta S$ته زیات دی تعامل اجرا کیږي چې پدې صورت کې د ΔG قیمت یا علامه منفی کیږي مګر که د انتروپی فکتور غالب وي یعنې د $T\Delta S$ عددی قیمت د ΔH له عددی قیمت څخه زیات وي توقع کیږي چې تعامل اجرا نه شي بیا د ΔG قیمت مثبت دی.

(iii) که ΔH مثبت او $T\Delta S$ منفی قیمت ولري تعامل اجرا کیږي پدې شرط چې د انتروپی فکتور برلاسي وي. یعنې $T\Delta S$ عدداً د ΔH له عدد څخه لوی وي. په دغه حالت کې د ΔGقیمت منفی او تعامل صورت نیسیي. لاکن که د انتروپی فکتور برلاسي نه وي یعنې $T\Delta S$ عدداً د ΔH له عدد څخه کوچنی وي په دې حالت کې ΔG مثبت او تعامل صورت نه نیسي.

که یو فکتور هم بر لاسه نه وي یعنې دواړه فکتورونه عدداً یو بل سره مساوي وي $\Delta H = T\Delta S$ په دې حالت $\Delta G = 0$ کیږي چې پدې صورت کې تعامل د تعادل حالت لري یعنې په هیڅ یو طرف ته تعامل نه اجرا کیږي. (ظاهراً)

یا په مختصر ډول:

که ΔG منفی وی جریان خودبخودی دی یعنې کیدونکی دی.

که ΔG مثبت وي مستقیماً د معادلې پواسطه جریان نشو ښودلای ځکه چې رجعت صورت نیسي.

که ΔG صفر وي سیستم د تعادل حالت لري هیڅ یو طرف ته میلان نشته دا باید په یاد ولرو کله چې ΔG د تشخیص حالت لاندې د تعامل لپاره د معیار په توګه عملاً وکارول شي د حد د درجه بندي کولو یا د تعامل د میخانیکیت معلومات نه ورکوي.

د تعامل په اجرا کیدو د تودوخې درجې اثر:

د تودوخې درجه، په یو سیستم کې د بې نظمي د درجې $T\Delta S$ د څوچنده زیاتیدو مهم فکتور دی جې د یو خود بخودي تعامل په کنترولولو کې مهم رول ادا کوي له لاندې توضیحاتو څخه دا یقینی شوی ده.

(i) د تودوخې په لوړه درجه کې د انتروپی فکتور برلاسی (غالب) دی مونږ پوهیږو چې:

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

د اندوترمیك تعامل په حالت کې ΔH تل مثبت دی ځکه دانرژی فکتور له تعامل سره همراهی‌نه کوي (همرا نه وي). که ΔS مثبت وي (بې نظمی تزاید کړی دی) پس $T\Delta S$ زیاتوالی لوی حد طرف ته کوي بناءً $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ د تودوخې درجې په کافی اندازه لوړوالی کې منفی کیږي دا ولې؟ اندوترمیك تعاملات د تودوخې د درجې په زیاتوالی کې تعامل اجرا کیږي.

(ii) د تودوخې په ټیټه درجه کې د انرژی فکتور ΔH برلاسي وي. د اګزوترمیك تعامل په حالت کې، ΔH تل منفی دی. بناءً له تعامل سره همرا (یو ځای) وی. که دتودوخې په ټیټه درجه کې کوم تعامل واقع کیږي نو $T\Delta S$ به یې ډېر کوچنی وی لذا $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ؛

www.ketabton.com

لوړ منفي قیمت لري. دغه ولې؟ اکزوترمیك تعاملات د تودوخې درجې په کموالی سره اجرا کیدی شي.

د خوډبخودي (غیر رجعی) او ترمودینامیکی تعادل (رجعی) معیار:

غیر رجعي تعاملات خودبخودی یا ترمودینامیکی اجرا کېدونکی تعاملات دي چې د سیستم او چاپیریال په انتروپی کې خاص تزاید صورت مومی، یو بل ته یې ورکوي، دا عملیه په غیر رجعی ډول پر مخ ځي که د سیستم او چاپیریال په انتروپی کې کوم خاص تغیر نه وي دا عملیه رجعی ده یعنې سیستم دتعادل په حالت کې پاتې شوې دی.

هله یو سیستم ته ویلای شو چې د تعادل په حالت کې دی چې د مشاهدې وړ خواصو کې یې (V , P او T) کې د زمان په تېریدو سره تغیر را نه شي یعنې $dP = dV = dT = 0$

په یوه رجعی پیښه کې د انتقال جریان د تعادل په موثر حالت کې باقی پاتې کیږي رجعی وضعیت د ترمودینامیکی تعادل یو حالت دی، د رجعی پېښې (جریان) لپاره.

$$q_{rev} = Tds = dE + W$$

د غیر رجعی د پیښې لپاره

$$q_{irr} = \left(dE + W\right)_{irr} < Tds$$

د ددې دواړو مناسبتونو له ترکیب څخه مونږ لرو:

$$dE + W \leq Tds$$

$$Tds - dE - W \geq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

کله چې مساوات برقرار وي رجعی انتقال یا د تعادل حالت دی په غیر رجعی تغیر کې غیر مساوات برقرار وي.

څرنگه چې ټول غیر رجعی تغیرات خودبخودی دی، په دې معنی چې غیر مساوات د یو جریان د پېښېدلو شرط یا حالت را کوي.(11) معادله میخانیکی او غیر میخانیکي کارونه ارائه کوي. که سیستم یوازې د (P-V) کار باندې اخته شي پس معادله لاندې شکل ځانته نیسي.

$$Tds - dE - PdV \geq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

د انتروپی په لحاظ خودبخودی معیار

یو سیستم داسې انحصار لاندې چې انتروپی یې ثابته پاتې شي (ایزودینامیك پیښه dE=0) ده او دلته میخانیکی کار نه اجرا کیږي (ایزوکوریك تغیر dv=0) پس معادله تبدلیږي په

$$\left(Tds\right)_{E,V} \geq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

په Isolated سیستم کې ایزودینامیك او ایزوکوریك پیښو لپاره د انتروپی تغیر باید مثبت وي یا انتروپی باید تزاید وکړي که جریانونه یا پیښې خودبخودی واقع شي ټولې پیښې چې طبعی یا خودبخودی واقع کیږي د انتروپی له خاص تزاید سره یو ځای وی. د جهان انتروپی پرلپسې د

www.ketabton.com

زياتېدو په حال کې ده. دغه پېښې يا جريانات ميل لري تر هغې پورې دوام ولري تر څو يې تعادل بر قرار شي او انټروپي اعظمي قيمت اختيار کړي. په لړ کوښښ سره د سيستم د حالت تغير چې تعادل لاندې دی، د دغو حالتونو په قيمت کې يې کموالی راځي.

د انرژی په لحاظ خودبخودی معيار

په (12) معادله که مونږ $dV = ds = 0$ وضع کړو پس

$$\left(-dE\right)_{V,S} \geq 0$$

$$\left(dE\right)_{V,S} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(14)$$

بناءً د غير رجعی يا خودبخودی پيښې لپاره د سيستم داخلی انرژی په ثابت حجم او ثابته انټروپی کې لزوماً کميږي په نتيجه کې د تعادل په حالت کې انرژی اصغري قيمت لري.

د کار د تابع په لحاظ خودبخودی معيار: په (12) معادله کې د dE په عوض dA+Tds+sdT وضع شي مونږ لرو:

$$\cancel{Tds} - dA - \cancel{Tds} - sdT - PdV \geq 0$$

$$-dA - sdT - PdV \geq 0$$

د ثابت حجم او ثابتې تودوخې درجې په وضع کولو سره لاندې حالتونه ورکوي.

$$\left(-dA\right)_{T \cdot V} \geq 0$$

يا

$$\left(dA\right)_{T \cdot V} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(15)$$

بناءً په ثابت فشار P او حرارت (T) کې، غير رجعی جريان (پيښه) کې د کار تابع کميږي او په تعادل کې اصغري قيمت لري.

د Gibbs's د آزادی انرژی تابع په لحاظ خودبخودي معيار: څرنګه چې:

$$dG = dH - Tds - sdT$$

$$dG = dE + PdV + VdP - Tds - sdT$$

$$dE = dG + Tds + sdT - PdV - VdP$$

که د dE دغه قيمت په (12) معادله کې وضع شي حاصليږي.

$$\cancel{Tds} - dG - \cancel{Tds} - sdT + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{PdV} \geq 0$$

$$-dG - sdT + VdP$$

کله چې د تودوخې درجه او فشار ثابت وي.

$$\left(-dG\right)_{T \cdot P} \geq 0$$

$$\left(dG\right)_{T \cdot P} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(16)$$

بناءً په ثابت P او T کې د غير رعی جريان (پيښې) لپاره په کوم کې چې صرف (P-V) کار اجرا شوی وی د Gibbs آزاده انرژی کميږي او په تعادل کې اصغري قيمت ته رسيږي.

www.ketabton.com

د انتلپی په لحاظ خود بخودي معيار: څرنګه چې

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dE = dH - PdV - VdP$$

که د dE دغه قيمت په (12) معادله کې وضع شي حاصليږي.

$$Tds - dH + PdV + vdP - PdV \geq 0$$

$$Tds - dH + vdP \geq 0$$

$$(-dH)_{S \cdot P} \geq 0$$

$$(dH)_{S \cdot P} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

بناءً پردې، په ثابت P او S کې ، په غير رجعی جريان (پيښې) کې انتلپي لزوماً کميږي او تعادل کې اصغري قيمت ته رسيږي.

د رجعی او غير رجعي جرياناتو لپاره حالات صرف ميخانيکی کار (P-V کار) اخته کيدل دی چې په لاندې خلاصه شوي جدول کې ورکړي شوي دی.

جدول: د رجعی او غير رجعی جرياناتو (پيښې) لپاره معيار.

صرف د P-V کار متضمن دی.

د رجعی پيښو لپاره	د غير رجعی پېښو لپاره
$(ds)_{E \cdot V} = 0$	$(ds)_{E \cdot V} > 0$
$(dE)_{V \cdot S} = 0$	$(dE)_{V \cdot S} < 0$
$(dA)_{T \cdot V} = 0$	$(dA)_{T \cdot V} < 0$
$(dG)_{P \cdot T} = 0$	$(dG)_{P \cdot T} < 0$
$(dH)_{S \cdot P} = 0$	$(dH)_{S \cdot P} < 0$

د معيار محدوديت. سره لدې چې ورکړ شوی جريان (پيښه) يا تعامل عملي ترموديناميکی وي يا نه وي معيار صرف په اټکل کولو کې مرسته کوي لاکن دغه معيار د تعامل نسبت په کوم کې چې صورت نيسي نشي اټکل کولای.

www.ketabton.com

اتم فصل

د ترموديناميک دريم قانون

د ترموديناميك لومړى قانون د انرژۍ د تابع حالت تعريفوي. د ترموديناميك دويم قانون د انتروپى مفهوم (اصطلاح) ارائه کوي. د ترموديناميك دريم قانون. د انتروپى محدود قيمت مطرح كوي چې په لاندې ترتيب (ډول) Nernst د حرارت تيوري څخه کلي نتيجه گيري شوې ده.

8-1 (a) د Nernst حرارتي دليل:

د Richard د Electro motive force (e.m.f) گلواينك حجرو باندې د كاركولو په جريان کې تشخيص يا پيدا کړ چې ΔG او ΔH له يو بل سره د تماس په صورت کې پدې منجر كيږي چې د تودوخې درجه ټيټه کړي رياضوي فورمول يې عبارت دى له.

$$\lim_{T\to 0}\left(\Delta G-\Delta H\right)=0$$

Nernst فرض کړ چې د ټولو تراکم (منقبض) شويو سيستمونو لپاره د ΔS محدودول (Limit) صفر دي او Richard خپله مشاهده په لاندې ډول توضيح کړه:

د Gibbs-Helmholtz د معادلې ملاحظه كول يعنې:

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G-\Delta H=T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \qquad \text{..............................(1)}$$

کله چې T=0 وي. (1) معادله لاندې شكل لري.

$$\Delta G=\Delta H$$

$$\Delta G-\Delta H=0 \qquad \text{..............................(2)}$$

Nernst (1906) فرض کړ چې د $\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)$ قيمت نږدې صفر دى کله چې مطلقه تودخه صفر ته ټيټه شي دغه د Nernst حرارتي دليل دى. رياضيوي استدلال يې په لاندې ډول دى.

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)=\lim_{T\to 0}\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}=0 \qquad \text{..........................(3)}$$

څرنگه چې:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P=-\Delta S \quad , \quad (dG=VdV-sdT) \qquad \text{...............(4)}$$

www.ketabton.com

او (Kirchoff معادله) $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = -\Delta C_P$

همدا ډول د Nernst فرضيې مربوط کول له ΔS او ΔC_P سره پلانك (1912) په رياضوي شکل کې يې فورمول بندي کړ لکه:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P$$

$$= \lim_{T\to 0}(\Delta S) = \lim_{T\to 0}(\Delta C_P) = 0$$

8-1 (b) د ترموديناميك دريم قانون: (6) معادله ښيئ چې د انتروپي تغير او د تعامل ظرفيتي تغير ميل لري چې د تودوخې په صفر درجه کې صفر شي. پس نوموړې بيان کړ چې ((د مطلقه حرارت د تودوخې په صفر درجه کې د هر خالص کامل کرستلي جسم انتروپي صفر ده)) همدغه د ترموديناميك دريم قانون دی چې بيا د Lewis او Randall پواسطه لاندې توضيح شوی دی.

(هر جسم مثبته انتروپي لري چې په مطلقه صفر کې انتروپي صفر کيږي. دغه حالت په کامل کرستلي جسم کې دی)) د دريم قانون رياضوي ښوونه عبارت دی له:

$$\lim_{T\to 0} S_0 = 0$$

محاسبه شوی دی چې کامل کرستل د مطلقه تودوخې په صفر درجه کې ډېره لږه انرژی لري يعنې د (کامل نظم) په حالت کې بې نظمي صفر ده نو ځکه انتروپي يې صفر ده.

8-2 د دريم قانون کارول:

I. د مطلقه انتروپيو (انتروپي ګانو) محاسبه : مونږ پوهيږو چې په ثابت فشار کې د انتروپي نوسان د تودوخې درجې سره عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dS = -\frac{C_P}{T}dT$$

$$\int_0^T ds = -\int_0^T \frac{C_P}{T}dT$$

$$S_T - S_0 = -\int_0^T \frac{C_P}{T}dT = \int_0^T C_P\ d(LnT)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

کله چې S_T او S_O د تجربې لاندې کرستلي جامد جسم انتروپي ګانې په ترتيب سره په T درجه د تودوخې او مطلقه صفر درجه کې دي. د ترموديناميك د دريم قانون پر اساس ليکلای شو:

$$S_0 = 0$$

www.ketabton.com

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = \int_0^T C_P d(\ln T)$$

$$= \int_0^T C_P d(2.303 \log_{10} T)$$

پس د تودوخې په T درجه کې د جامد جسم انتروپي عبارت دی له:

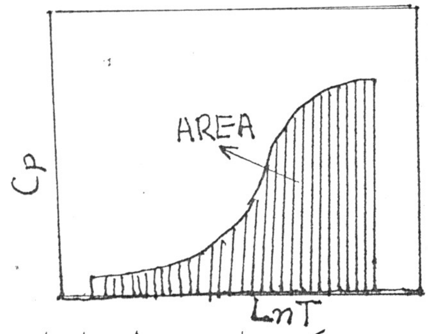
$$S_T = \int_0^T C_P d(\ln T)$$

$$= \int_0^T C_P d(2.303 \log_0 T) \text{..........................} (8)$$

د $\int_0^T C_P d(\ln T)$ یا د $\int_0^T C_P d(2,303 \log_{10}^T)$ قیمت په ګرافیکی ښودنه کې محاسبه کولای شو.

د A ګراف د $C_P V_S \ln T_1$ یا $C_P V_S 2,303 \log_{10}^T$ دی چې د مطلقه صفر درجې سره طرح او فوق‌العاده طرح انرژی شوی دی کوم چې د (8-1 شکل) کې ښودل کیږي د ګراف لاندې ساحه د جسم په T درجه تودوخه کې د S_T د ضرورت وړ قیمت ورکوي.

د غه میتود زمونږ د میل مطابق د تودوخې په ټیټو درجو کې د مایعاتو او ګازاتو د مطلق انتروپیګانو د محاسبې لپاره د وسعت (پراخوالی) پیدا کړی دی. په هر حالت کې فرض شوی چې د جامد موادو کرستل حالت کې چې د تودوخې درجې مطلقه صفر وی انتروپي یې صفر ده. د جسم (مجموعی مطلقه. (8-1 شکل) د مطلقې (خالصې) انتروپي تعینول له حرارتي اندازه ګیري څخه.)



(۸-۱ شکل)

انتروپي په ورکړ شوی حالت او ورکړ شوی تودوخې درجې کې عبارت دی له حاصل جمع د ټولو تغیراتو چې مطلوب جسم یې باید طی کړی نوموړی جسم یې له ورکړی شوی حالت او ورکړ شوی تودوخې درجې له شروع کېدو څخه کوم چې جامد کرستل په مطلقه صفر کې قرار لري، حاصلوي د مطلقه انتروپي د تعریف په ملاحظې په 25^0C تودوخه او اتموسفري فشار لاندې د یو ګاز مطلقه انتروپي قبوله شي چې هومره اندازه ده کوم چې جامد په مطلقه صفر کې قرار لري. دا باید قبوله شي چې په مطلقه تودوخه کې ګاز د جامد په شان وي موجوده ګازي حالت مختلف رجعی تغیرات

www.ketabton.com

تحمل کوي. بناءً د ګاز مطلقه (خالصه) انتروپي د نومورو تغیراتو د انتروپي ګانو د حاصل جمع سره مساوي ده چې لاندې ورکړ شوي دی.

1. کرستل ته تودوخه ورکول له صفر مطلقه څخه تر ویلي کېدو ټکی پوري (T_F) تودوخه ورکول.
2. د ذوب په نقطه کې بدلون جامد حالت څخه مایع حالت ته T_F.
3. د ذوب له ټکی څخه چې مایع وي تودوخه ورکول تر جوش ټکی پورې (T_b)
4. تودوخه ورکول د جوش نقطه کې تر څو په بخار (ګاز) بدلون ومومی.
5. تودوخه ورکول له جوش ټکی څخه تر د ضرورت ور تودوخې درجې پورې (T).

څرنګه چې مطلقه انتروپی (S_T) د یوه ګاز په 25^0C کې $(298K^0)$ دی او دا مساوي ده له حاصل جمع د انتروپي ګانو کوم چې پورته ذکر شوې یعنې:

$$S_T = \int_0^{T_F} C_P(S)d(\ln T) + \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{Tb} C_P(L)d(\ln T) + \frac{\Delta H_V}{T_b} + \int_{Tb}^{298} C_P(g)d(\ln T)...............(9)$$

په دې رابطه کې:

$C_P(S)$ = په جامد حالت کې د جسم حرارتي ظریف دی. ΔH_F د ویلی کېدو مولر پټ (بحراني) حرارت. ΔH_V = د تبخیر مولر پټ (بحراني) حرارت. $C_P(L)$ = په مایع حالت کې د جسم حرارتي ظرفیت. او $C_P(g)$ = په ګاز حالت کې د جسم مولر حرارتي ظرفیت دي.

د مختلفو حالتونو د انتروپي تغیرات د حرارتي ظرفیت انتیګرال نیولو د ارقامو څخه په ګرافیکي ډول ارزیابي شوی دی لکه چې پورته توضیح شو. مختصراً د مایع مطلقه انتروپي ګانې محاسبه شوی دی په دې فرض سره چې مایع په مطلقه صفر کې د جامد په شان وي.

$$S = \int_0^{T_m} \frac{C_P(S)}{T}dT + \frac{\Delta H_F}{T_m} + \int_{T_m}^{T} \frac{C_P(L)}{T}dT.........(10)$$ دې معادله کې

T_m = د جامد د ویلې کېدو ټکی دی. ΔH_F = د ویلې کېدو په نقطه کې د ذوب حرارت دی.
$C_P(S)$ = د جامد مولر حرارتي ظرفیت دی. $C_P(L)$ = د مایع مولر حرارتي ظرفیت دی.

د مختلفو حالتونو د انتروپي تغیرات د (10 معادلې) له انتیګرال نیولو څخه په ګرافیکي ډول ارزیابي شوې دی لکه چې پورته توضیح شو.

II د کیمیاوي تعاملاتو سره جُخت (یوځای) د معیاري انتروپي د تغیراتو محاسبه:

د معیاري انتروپي تغیر د کیمیاوي تعاملاتو سره خجت. له مطلقه انتروپي ګانو څخه په آساني سره محاسبه کیږي په 25^0C تودوخه او یو اتموسفیر فشار لاندې کومې انتروپي چې محاسبه شوې د معیاري انتروپي په نامه یادې شوې دی چې په S^0 سره ښودل یشوې (1- جدول) دی.

مساله:- په 25^0C تودوخه کې د لاندې تعامل انتروپي تغیر محاسبه کړی.

www.ketabton.com

$$Ag_2O(S) \longrightarrow 2Ag(S) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

ورکړ شوی:

$$S^0 Ag = 42,67 JK^{-1}mole^{-1}$$
$$S^0 Ag_2O = 121.75 JK^{-1}mole^{-1}$$
$$S^0 O_2 = 205,01 JK^{-1}mole^{-1}$$

حل:

$$\Delta S^0 = S^0_{\text{Products}}$$
$$\Delta S^0 = \left(2 \times 42,67 + \frac{1}{2} \times 205,01\right) - 121,75$$
$$\Delta S = 66,09 JK^{-1}moleh - 1$$

1- جدول: په 25^0C کې د عناصرو او مرکباتو معیاري مطلقه انتروپی ګانې (ΔS^0)

مطلقه انتروپی	مواد	مطلقه انتروپی $(JK^{-1}mole^{-1})$	مواد
222,96	*Chlorine(g)*	130,60	*Hydrogen(g)*
245,34	*Bromine(g)*	191,62	*Nitrogen(g)*
260,22	*Iodine(g)*	205,01	*Oxygen(g)*
153,97	*Bromine(L)*	186,22	*Hydrogen Chlorid(g)*
116,73	*Iodin(S)*	199,15	*Hydrogen Bromide(g)*
96,11	*Silver Chorode(S)*	206,27	*Hydrogen Iodide(g)*
107,15	*Silver Bromide(S)*	2,43	*Corbon(Diamond)*
115,47	*Silver Iodide*	5,69	*Corbon(Graphite)*
72,38	*Sodium Choride(S)*	70,29	*Water(L)*
82,62	*Potasium Choride(S)*	129,46	*Ammonia(g)*

III- د تعاملاتو د معیاري آزادي انرژی تغیراتو محاسبه:

Gibb's-Helmholtz معادلې ورکړې.

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

که ټول تعامل کوونکی او محصولات په دغو معیاري حالتونو کې وي پس:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔH^0 د معیاري انتلپی تغیر دی چې د زیاتو تعاملاتو لپاره په تجربوي لحاظ تعین کیدای شي.
ΔS^0 د یو تعامل لپاره له معیاري جدولونو څخه حاصلولای شو. پس ΔG^0 په آسانی سره محاسبه

www.ketabton.com

کيږي.

IV- د تعامل د تعادل ثابت محاسبه:

مونږ پوهيږو چې:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

ځکه ΔG^0 پورته محاسبه شوی ده. پس K د تعادل ثابت محاسبه کيږي.

8-3 د دریم قانون اعتبار (اهمیت) یعنې $S_0 = 0$

د مکمل جامد انتروپی په O^0K کې صفر ده چې ثابته شوی ده په واسطه د (I) د تعادل ثابت له انتروپی څخه په کوم چې تودوخې سره وصل (یوځای) شوې ده. دغه قیمت د تجربوي نتایجو توافق سره ترلی ده پدې لحاظددې کتاب د پورته ذکر شویو نتیجو تابع دی.

(II) د دریم قانون په اساس د مکمل آماري توافق په رعایت انتروپی ګانې محاسبه شوې دی.

(III) د موادو Enantiotropic شکلونو انتروپی ګاني، مستقیما یا په غیر مستقیم ډول په مکمل توافق کې محاسبه شوې دی. د مثال په ډول یو جامد د β او $\propto$ *Enantiotropic* شکلونو په بڼونې سره لرو:

$$Form\ \beta \rightleftharpoons \propto Form$$

په ټیټه درجه کې شکل   په لوړه درجه کې شکل

د تودوخې په لوړه درجه کې د $\propto$ فارم انتروپی، د تودوخې په څو درجو کې د تغیر له مرحلې له ټکې څخه پورته په دوه طریقو محاسبه کیدای شي. د β فارم حرارتي ظرفیت د تغیر د مرحلې د تودوخې درجې څخه ښکته جوړیدای شي. پس انتروپی د تودوخې په دغو درجو کې محاسبه کولای شو کوم چې د هغې طرح کولو پواسطه چې د C_P او T د ساحې د انحنا داندازه ګیري څخه حاصلیږي د دریم قانون په اساس:

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_P d\left(\ln T\right)$$

څرنګه چې $S_0 = 0$ ده پس:

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_P d\left(\ln T\right)$$

د تغیر د مرحلې انتروپی چې لاسته راغلې د $\propto$ فارم انتروپی سره چې تودوخې د تغیر درجه کې ده اضافه شوې ده. د $\propto$ فارم د انتروپی د محاسبه کولو دویمه طریقه د تغیر د مرحلې په نقطه کې ده چې په سرعت سره د تغیر مرحله کې سړه شي ځکه چې باثباته حالت باقي پاتې کيږي. حرارتي ظرفیت کولای شو چې د تودوخې درجې د ډیر ټیټ والی په صورت کې چې د تغیر د مرحلې د تودوخې درجې نورمال حالت څخه پورته ده، تغین کړو او د $\propto$ فارم انتروپی وروسته لدې چې

www.ketabton.com

مستقیماً ګذارش لاسته راشي بیا حاصلولای شو. د دغو دوه طریقو پواسطه چې انتروپي ګاڼې محاسبه کیږي سره مکمل توافق لري.

په (1937) کال کې Eastmen او HcGavock په ډېر عالی دقت سره اندازه ګیري کړېده چې د Rhombic سلفر او د ډېر سوړ شوی Monoclinic سلفر حرارتي ظرفیت د یو شان کالوري متر کې له 13 څخه 368K پورې دي. West د Rhombic سلفر حرارتي ظرفیت له 298K څخه د تغیر د مرحلې پورې او د تغیر د مرحلې حرارت تر Monoclinic سلفر پورې اندازه ګیري کړ چې لاندې نتایج ترې حاصلیږي.

د Rhombic او Monoclinic سلفر انتروپی:

د Rhombic سلفر له پاره د $C_p d \ln T$ انتیګرال عبارت دی له:

$$S_{368}(R\,\mathrm{hom}\,bic) - S_0(r\,\mathrm{hom}\,bic) = 8,810 \pm 0,05$$

$$\text{(تغیر مرحله) د انتقال مرحله } \Delta S = \left(\frac{96,0}{368,5}\right) = 0,261 \pm 0,002$$

$$S_{368}(monoclinic) - S_0(r\,\mathrm{hom}\,bic) = 9,07 \pm 0,05$$

د Monoclinic سلفر لپاره د $C_p d \ln T$ انتیګرال عبارت دی له:

$$S_{368,5}(monoclinc) - S_0(monoclinic) = 9,04 + 0,01 cal/\deg$$

د پورته قیمتونو په لیدنې سره ملاحظه کیږي چې د مجموعې انتروپی توپیر (Monoclinic368,5K) سلفر (S) او (rhombic ok) سلفر S د تجربوي غلطي با وجود د (Monoclinic 368,5K) سلفر S او (rhombic OK) سلفر (S) سره مساوي ده.

(IV) د درېم قانون په رابطه $S_0 = 0$ دی یعنې د کامل کرستل په 0K کالوین او ټولو فشارونو کې انتروپي یې صفر ده.

د درېم قانون اهمیت:

1. حرارتي ظرفیت صفر ته میل لري کله چې $T \longrightarrow \overset{\circ}{O}K$

مونږ رومبی توضیح کړ چې په ثابت فشار کې د انتروپي تغیر عبارت دی له:

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_P \frac{dT}{T} = \int_0^T C_P d(\ln T)$$

که چېرې $T \to O$ وکړی انتیګرال د نوموړی معادلې محدود دي ځکه چې C_P صفر ته میل لري یعنی $T \longrightarrow 0$ یا په بل عبارت انتیګرال یې له یو بل څخه لرې دی په یوه طریقه مونږ ښودلای شو چې $C \to 0$ چنانچه $T \to 0$.

2. **Co-efficient انبساط**. د تودوخې په ټیټه درجه کې د حرارتي انبساط تر بحث لاندې نیول. مونږ پوهیږو چې د Co-efficient انبساطي حجم په لاندې ډول تعریف شوی دی.

www.ketabton.com

$$\propto = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

مګر د Maxwells د رابطې په اساس:

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

پس

$$\propto = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

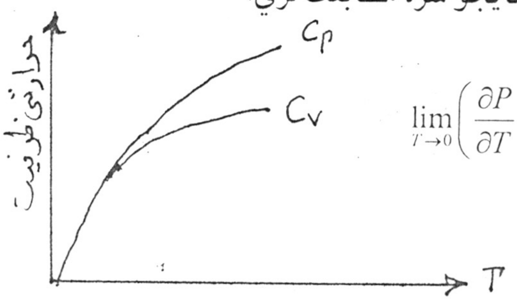
مګر د دریم قانون په اساس، د تودوخې په ټیټه درجه کې د P د ټولو قیمتونو لپاره Isothermal جریان (پیښه) کې د انتروپي تغیرات له منځه ځي بنا پر دې:

کله چې $T \to 0$ پس $\propto \to 0$:

بنا پر دې د تودوخې په ټیټه درجه کې د Co-efficient انبساط د محو کېدو میل لري. دغه نتیجه له دریم قانون څخه منشی اخلي چې له تجربوي نتایجو سره مطابقت لري.

مختصراً مونږ کولای شو چې وښیو.

$$\lim_{T \to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$



(د Cp او Cv د جدائی شکل)

3- د C_P او C_V جدايي.

ړومبنی توضیحات لرو چې:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= TV \propto \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

لکه چې پورته توضیح شوی چې $T \to 0$ پس $\propto \to 0$ دغه ددې معنی لري چې $(C_P - C_V) \to 0$ پس $T \to 0$ دغه تشخیص د تجربې په مطابق، لکه چې په شکل کې ښودل شوی دی صورت نیولی دی.

4- د ایدیال ګاز انحطاط: پوهیږوو چې:

$$S - S_0 = C_V \ln T + R \ln V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$S = C_V \ln T + R \ln V - S_0$$

څرنګه چې $T \to 0$ پس $S \to -\propto$

www.ketabton.com

دغه په فزیکي لحاظ امکان نه لري پس د تودوخې په ټیټه درجه کې ایدیال ګاز له (1) معادلې څخه اطاعت نکوي د ایدیال ګاز د انحراف دغه کړنه پردې دلالت کوي چې د ایدیال ګاز د انحطاط، کوم چې ګاز زیاتیږي T کمیږي.

5. **د مطلقه صفر بې ثباتي**: فرض به کړو چې د دوه مخزنونو په منځ کې د Carnot ماشین دی چې یو مخزن په مطلقه صفر کې او بل یې د تودوخې په محدوده درجه (T) کې برقرار ساتي د دوراني جریان (پینښي) لپاره، پوهیږو چې:

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

لاکن مونږ کولای شو چې ولیکو:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}$$

په وسیله د

$$\Delta S_{12} = \frac{Q}{T}$$

Q جذب شوی حرارت دی د تودوخې په T درجه کې د ادیاباتیك پروسې لپاره $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ او د دریم قانون پواسطه $\Delta S_{34} = 0$ بنا پر دې.

$$dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{12} \neq 0$$

مګر د ترمودینامیك د دویم قانون دغه نقصان، دا مطالبه لري چې د دغې بې ثباتي له امله مونږ نشو کولای د Carnot یو ماشین تهیه کړو چې ذخیرې د مخزن ته منفرد استعمال شي مثلاً امکان نلري چې په مطلقه صفر باندې موفق شو.

8-4 د دریم قانون استثناآت:

مطلقه انتروپي ګانې حتی د کالوري متري پواسطه هم محاسبه کیدای شي د دریم قانون په مطابق:

$$ST = \int_0^T C_P d(\ln T)$$

یا دسپکتروسکوپیك له معلوماتو څخه

د زیاتو موادو انتروپي ګانې په دغه دوه طریقو محاسبه شوی دی چې ښه توافق هم پکې ملاحظه کیږي او په (2) جدول کې ښودل شوی دی. لاکن د ډېرو موادو لکه H_2, D_2O ، H_2O ، NO ،CO) او D_2) کالوري میتریك انتروپي نسبت سپکتروسکوپیك انتروپي ته لږ لاسته راغلی دغه توپیر واقعیت لري چې په مطلقه صفر کې باقیمانده انرژي ده کوم چې د بحث مورد لاندې نه ده راغلې او کله چې په کالوري میتریك ډول کې انتروپي محاسبه کیږي دغه توپیر ملاحظه کیږي. دغه باقیمانده انتروپي د سیستم په غیر متعادل حالتونو کې وجود لري دغه استثنا یې توپیرونه په اساس کې توضیح شوی دی چې په جامداتو کې د تودوخې په کافي اندازه ټیټو درجو کې صفر ته

www.ketabton.com

نږدې انتروپی نه وي. يعنې $\lim T \to 0 \, , \, S \neq 0$ چې په دې حالت کې لږ باقيمانده انتروپی وجود لري دغه باقيمانده انتروپی د (Boltzmann Planck) معادلې پواسطه آمار (اعداد) ورکوي- لکه.

$$S=K \ln w$$

پدې رابطه کې S باقيمانده انتروپی او W احتمالی خاص حالت دی.

له دغې معادلې څخه انتروپی محاسبه شوی ده. په سپکتروسکوپيکی او کالوري متريکی طريقو چې د موادو انتروپی ګانې محاسبه شوی توپير يې تقريباً سره مساوي وي.

2- جدول: د مختلفو موادو انتروپی ګانې چې د مختلفو طريقو په واسطه اندازه شوی دي.

مواد	د انتروپی سپکترسکوپيکی محاسبه $JK^{-1}mole^{-1}$	د انتروپی کالوري ميتريکی محاسبه $JK^{-1}mole^{-1}$
A	129,0	128,7
N_2	153.0	153,6
Cl_2	215.4	215,6
O_2	170,0	170,0
HCl	173,2	172,6
CH_4	152,9	152,7
NH_3	184,0	184,7
CO_2	198,8	198,9
CO	160.1	155,5
NO	182,8	179,8
H_2O	194,7	185,3
D_2O	130,5	191,8
H_2	144,7	124,1
D_2		141,6

ستاسو د علميت آزمويل.

1. a) د Nernst د حرارتي تيوري توضيح کړی. د ترموديناميك دريم قانون څومره د سر مشق په توګه فورمول بندي کيدای شي؟

b) د ترموديناميك د دريم قانون حالت.

c) د ترموديناميك دريم قانون په تجربوي لحاظ څومره صحت لري.

2. د ترموديناميك د دريم قانون په کمك سره د موادو مطلقه انتروپی څومره تعين کولای شي؟

3. د کامل کرستلي جامداوتو ثبوت:

www.ketabton.com

$$\lim t\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P=\left[\frac{\partial(\Delta H)}{dT}\right]_V=0$$

8-5 د ترمونيامیك د دريم قانون په رابطه عددي مسايل.

1. مسئله: په 25^0C تودوخه کې د میتایل کلوراید (CH_3-Cl) مطلقه انتروپی محاسبه کړی. $M.P=175,44K$ او $B.P=248,94K$ او د ذوب مولار حرارت $=6430.0J$ او د تبخير حرارت 215,35J دی.

حل:- په 25^0C تودوخه کې د میتایل کلوراید د گاز مطلقه انتروپی د دریم قانون پواسطه محاسبه يې ممکنه ده یعنې:

د انتروپی تغير لپاره د تودوخې درجې تغیر له 0 څخه تر 175,44K پورې مساوي دی له:

$$\Delta S_1=\int_0^{175,44}C_p(S)\,d(\ln T)$$

د ΔS_1 قیمت په گرافیکی ډول حاصل شوی. $77,31k^{-1}mole^{-1}$ دی د ذوب انتروپی یعنې ΔS_2.

$$\Delta S_2=\frac{\Delta Hf}{Tf}=\frac{6430}{175,44}=36,65JK^{-1}mole^{-1}$$

د انتروپی تغير د تودوخې درجې د تغير لپاره له 175,44 څخه تر 248,94K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_3=\int_{175,44}^{248,94}C_p(1)\,d(\ln T)$$

د ΔS_3 قیمت چې په گرافیکی توگه حاصل شوی دی. $26,09JK^{-1}mole^{-1}$ د تبخير انتروپی: $\Delta S_4=\frac{\Delta HV}{Tb}=\frac{215,35}{248,94}=86,51JK^{-1}mole^{-1}$ د انتروپی تغير د تودوخې درجې د تغير لپاره له 248,94K څخه تر 298و15 پورې عبارت ده له:

$$\Delta S_4=\rightarrow\int_{248,94}^{298,15}C_p(g)\,d(\ln T)$$

د ΔS_5 قیمت چې په گرافیکی میتود حاصل شوی $6,87.JK^{-1}mole^{-1}$ دی پس په 25^0C تودوخه کې مجموعی مطلقه انتروپی د میتایل کلوراید گاز عبارت دی له:

$$\Delta S_t=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3+\Delta S_4+\Delta S_5$$

$$\Delta S_t=77.31+36.65.+26.09+86.51+6.87$$

$$\Delta S_t=233,43JK^{-1}/mole$$

2. مسئله : په N.T.P کې د 28gr نایتروجن انتروپي محاسبه کړئ.

حل: 28gr نایتروجن انتروپي کې دا معنی لري چې یو (1) مول نایتروجن په 0^0C او یو اتموسفیر فشار کې قرار لري نو ځکه مونږ د نایتروجن مولار انتروپي په 0^0C کې پیدا کوو چې د دریم قانون

www.ketabton.com

په مطابق محاسبه کیږي د نایتروجن کرستلین او ښتون له یو فارم څخه بل ته 35,61K ضرورت دی. مولار د تغیر (انتقال) حرارت یې 228,9J دی په 63,14K کې په مایع بدلیږي (د ذوب نقطه) په 77,37K په جوش راځي د ذوب مولار حرارت یې $739,8JK^{-1}$ د تبخیر حراژت یې $5573JK^{-1}$ دی.

د انتروپي تغیر د تودوخې درجې د تغیر لپاره له (0) څخه تر 35,61K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_1 = \int_{0.}^{35.61} C_p d(\ln T)$$

په ګرافیکی میتود چې د ΔS_1 قیمت حاصل شوی .د انتروپي تغیر د تودوخې درجې د تغیر لپاره له 0 څخه تر 35,61K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_1 = \int_0^{35,61} C_p d(\ln T)$$

په ګرافیکي میتود چې د ΔS_1 قیمت حاصل شوی $27,16JK^{-1}mole^{-1}$ دی. د انتقال (تغیر) انتروپي یعنې:

$$\Delta S_2 \frac{\Delta H_{Tron}}{T_{Trans}} = \frac{228,9}{35,61} = 6,4$$

د تودوخې د تغیر له 35,61 څخه تر 63,14K پورې مساوي ده له:

$$\Delta S_3 = \int_{35,61}^{63,14} C_p d(\ln T)$$

په ګرافیکی میتود چې د ΔS_3 قیمت حاصل شوی 23,28 دی.

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_F}{T_F} = \frac{739.8}{63.14} = 11.40$$ (د ذوب انتروپي)

د انتروپي تغیر د تودوخې درجې د تغیر لپاره له 63.14K څخه 77.32K پورې مساوي ده له:

$$\Delta S_5 = \int_{63,14}^{77,32} C_p d(\ln T)$$

په ګرافیکی میتود چې د ΔS_5 قیمت حاصل شوی 11,41 دی.

د $$\Delta S_6 = \frac{\Delta Hv}{Tv} = \frac{5573.33}{77.32} = 72.13$$ (د تبخیر انتروپي)

د انتروپي تغیر د تودوخې درجې د تغیر لپاره له 77.32K څخه تر 273 پورې مساوي ده له:

$$\Delta S_7 = \int_{77.32}^{273} C_p d(\ln T)$$

په ګرافیکی میتود چې د ΔS_7 قیمت محاسبه شوی 19,20 دی.

د نایتروجن انتروپي له 0^0C څخه تر 273K پورې عبارت دی له:

www.ketabton.com

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$$
$$\Delta S_t = 27,16 + 6,4 + 23,28 + 11,4 + 11,41 + 72,13 + 19,20$$
$$\Delta S_t = 170,98 JK^{-1} mole^{-1}$$

3. مسئله:- د لاندې تعامل د ستندردې (معیاري) انتروپی تغیر (ΔS^0) محاسبه کړی.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

که $S^0(O_2) = 205JK^{-1}$ او $S^0(N_2) = 191,6JK^{-1}$ او $S^0(NO) = 210,45JK^{-1}$ وي.

حل: د نوموړی تعامل د ستندردې انتروپی تغیر (ΔS^0) عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0 = (2 \times 210,43) - (191,6 + 205)$$
$$\Delta S^0 = 420,90 - 396,6 = 24,30 JK^{-1} mole^{-1}$$

4. مسئله: د $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ د تعامل د معیاري انتروپی تغیر محاسبه کړی که $S^0(C) = 5,69J$ ، $S^0(H_2O) = 70,29J$, $S^0(CO) = 197,9J$ او $S^0(H_2) = 130,6J$ دی.

حل: دستندرد د انتروپی تغیر (ΔS^0) عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S$$
$$\Delta S^0 = (197,9 + 130,6) - (5,69 + 70,29)$$
$$\Delta S^0 = 250,52 JK^{-1} mole^{-1}$$

5- مسئله:- په 25^0C کې د $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ تعامل د Gibbs ستندرد تابع (د آزادی انرژی تغیرات) ΔG^0 او د تعادل ثابت محاسبه کړی. که $\Delta H^0 = -282,84KJ$ وي.

حل:- پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

د ΔG^0 قیمت هاله پیدا کیدای شي چې د ΔS^0 قیمت لاسته راشي یعنې:

$$\Delta S^0 = S_P^0 - S_R^0$$

له جدول څخه $S^0(CO_2) = 213,8JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S(CO) = 197,JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S(O_2) = 205,JK^{-1}mole^{-1}$.

$$\Delta S^0 = 213,8 - \left(197,9 + \frac{1}{2}x205\right)$$
$$\Delta S^0 = -86,6 JK^{-1} mole^{-1}$$

پس $T = 273 + 25 = 298$

www.ketabton.com

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -282,84 - \left[298 + (-86,6)\right]$$

$$\Delta G^0 = -257033,2JK^{-1}mole^{-1}$$

او د تعادل ثابت عبارت دی له:

$$\Delta G = -RT\ln K = -2,303RT\log K$$

$$\log K = -\frac{2647,42}{2,303x8,314x298} = -1,5376$$

پس

$$K = 0,3448$$

6. د $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ تعامل معياري آزادي انرژی تغيرات او د تعادل ثابت محاسبه کړی که په 25^0C کې $\Delta H^0 = -92,05KJ$ وي.

7. په لاندې تعامل کې د تعادل د ثابت قيمت محاسبه کړی.

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

$\Delta H^0 = 51,88KJ$

جواب:- K=0,345

8. له عناصرو څخه د HCl د تشکل انټروپی محاسبه کړی. که $S^0(HCl) = 186,6JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S^0(H_2) = 130,6JK^{-1}mole^{-1}$ او $S^0(Cl_2) = 227.JK^{-1}mole^{-1}$ وي. جواب:- $7,8JK^{-1}mole^{-1}$.

9. له اکسيجن او هايدروجن څخه، په 298K حرارت کې د اوبو د بخاراتو د تشکل انټروپی تغيرات محاسبه کړی. که $S^0(H_2) = 130,6JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S^0(O_2) = 205,1JK^{-1}mole^{-1}$ او $S^0H_2O = 188,72JK^{-2}mole^{-1}$ وي.

جواب:- $-44,43JK^{-1}mole^{-1}$

10. د C او O_2 مطلقه انټروپی ګانې په OK^0 تودوخه کې صفر دی په همدې تودوخه کې د CO مطلقه انټروپی به څو دی؟

جواب: صفر

د معياري انټروپی ګانو او د معياري آزادي انرژی ΔG^0 تغير.

د ترموديناميک د دريم قانون په اساس په مطلقه صفر درجه کې د کامل کرستل انټروپی صفر ده به مطلقه صفر کې کرستلی حالت کاملاً هدايت شوی فرض کيږي هماغه شان ته چې د تودوخې درجه لوړيږي، ماليکولی حرکت يې مرتب او انټروپی (بې نظمې) په زياتېدو پيل کوي. د انټروپی زياتوالی په ترموديناميک کې د لاندې رابطې پواسطه تعبير شوی دی.

www.ketabton.com

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} ....(11)$$

په دې رابطه کې q_{rev} حرارتي انرژي ده چې په T درجه تودوخې کې سیستم ته رجعی ډول کې علاوه شوې ده. بناء د مختلفو موادو انتروپي ګانې د تودوخې په مختلفو درجو کې (په مطلقه صفر کې انتروپی صفر ده) د جذب شوی مجموعی حرارت د تعین کېدو پواسطه حل کېدای شي چې له مطلقه صفر څخه د T درجې حرارت د ورکولو پواسطه لوړېږي څرنګه چې معلومه ده د انتروپی واحد کالوري فی درجه یا $Cal.\deg re^{-1}$ دی. معیاري انتروپی ګانې S^0 (په 25^0C تودخه او یو اتموسفیر فشار کې) د ځینو موادوپه دغه طریقو حاصل شوي دي چې په (1) جدول کې ورکړ شوی دی.

مونږ کولای شو د (1) جدول په استعمالولو سره د انتروپی تغیرات د مختلفو تعاملاتو سره جخت اټکل کړو بې لدې چې اتفاقي فکتورونه $(T\Delta S)$ د یو تعامل ورکړ شوی وي یا نه وي.

مونږ کولای شو چې د دغې نقطې د روښانه کولو لپاره یو څو مثالونه تر بحث لاندې ونیسو.

فرضاً د لاندې تعاملاتو د میل لرلو څخه پوه یو بې لدې چې د اتفاقي فکتورونو پواسطه صورت ونیسي یا یې ونه نیسي.

$$(1) \quad Ag_2O(g) \longrightarrow 2Ag(S)+\frac{1}{2}O_2(g)\,,\ \Delta H + 30,54KJ$$

$$(2) \quad N_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)\,,\ \Delta H = +179,9KJ$$

$$(3) \quad 2CO(g)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)\,,\ \Delta H = -565,7KJ$$

1) لومړی تعامل اندوترمیك دی ځکه ΔH یې مثبت دی. بناءً د انرژی فکتور د تعامل خلاف دی.

د اتفاقي فکتورو د پوهېدو په استثناد ، مونږ ته د انتروپی د تغیر محاسبه د تیر فصل د (1) جدول په کمك سره چې پکې ارقام ورکړ شوی دی اجازه راکوي د معیاري انتروپی (ΔS^0) تغیر د یو (1) تعامل عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S_{\text{تعامل کوونکي}} - S_{\text{محصولات}}$$

$$= \left(2x42,67+\frac{1}{2}x205,01\right)-121,75$$

$$= 66,09J\deg ree^{-1}mole^{-1}$$

څرنګه چې د انتروپی تغیر مثبت دی، هلته بې نظمي زیاتوالی مومی لکه د تعامل د جریان په شان چې د کین خوا څخه ښی خوا ته صورت نیسي. بناءً د انتروپی له نقطې نظره تعامل عملی یا قابل اجرا دی.

www.ketabton.com

(II) دویم تعامل هم اندوترمیك دی . د انرژی فکتور، د تعامل سره په خلاف کې دی د معیاري انتروپی (ΔS^0) تغیر د تعامل لپاره عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0$$
$$= (2x210,45) - (191,62 + 205,01)$$
$$= 24,27 J \deg re^{-1} mole^{-1}$$

څرنګه چې د انتروپی تغیر مثبت دی تعامل د انتروپی له نقطې نظره د اجرا وړ دی.

(III) دریم تعامل اکزوترمیك دی . ځکه ΔH یې منفی دی‌بناءً تعامل د انرژی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ دی. د بې نظمې یا د اتفاقي فکتور به یې څه وی؟ معیاري انتروپی (ΔS^0) تغیر د تعامل عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0$$
$$= (2x213,8) - (2x197 + 2x205,01)$$
$$= -173,22 J \deg^{-1} mole^{-1}$$

تعامل د انتروپی د کموالی سره یو ځای دی بناءً تعامل د انتروپی له نقطې نظره د اجرا وړ نه دی.
له پورتنیو توضحاتو څخه معلومیږي چې دوه لومړنی تعاملات د انرژی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ نه دی مګر د انتروپی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ دی وروستنی تعامل د انرژی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ دی مګر د انتروپی له نقطې نظره د اجرا وړ نه دی سره لدې هم د تعامل د واقع کېدو میل موجود دی مګر ،نه یواځې د انرژی فکتور او نه یواځې د انتروپی فکتور پواسطه کنترول شوی دی بلکه د تعامل د آزادی انرژی (ΔG) د تغیر کنترول شوی دی چې د

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

معادلې پواسطه ورکول کیږي بې لدې چې پورته تعامل صورت ونیسي یا یې ونه نیسي طبعاً د ΔG علامې پورې اړه لري کوم چې د ΔH او $T\Delta S$ فکتورونو علامو پورې تړلې ده. چې عددي قیمتونه یې څه ډول دی. که ورکړ شوی حالت مجموع (ΔG) منفی شي دقیقاً تعامل صورت نیولی دی، لاکن، که د ΔG قیمت مثبت شي تعامل صورت ندی نیولی، د تودوخې درجه، د $T\Delta S$ فکتور عددي قیمت سره کنترول کیږي چې په ټولو تعاملاتو کې مهم رول بازي کوي.

د معیاري آزادي انرژی تغیر (ΔG^0)

د یو تعامل د معیاري آزادي انرژی تغیر هم د یو تعامل د آزادی انرژی د تغیر په شان تعین کیږي کوم چې تعامل د تعامل کوونکو او محصولاتو په 25^0C تودوخه او یو اتموسفیر فشار حالت کې وي پس مونږ لیکلای شو.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 ....(12)$$

www.ketabton.com

پدې رابطه کې ΔH^0 د معياري انتلپی تغير دی (يعني د تعامل ستندرد حرارت) او ΔS^0 په T درجه تودوخه کې د تعامل د معياري انتروپی تغير دی د تعاملاتو د معياري انتلپی تغيرات کولای شو چې محاسبه کړو ړومبی ارقام په جدول کې درج شوی دی همدارنګه د معياري انتروپی تغيراتو قيمتونو د (8 فصل) 1. جدول کې درج دی. بناءً د تعامل د ΔG^0 قيمت محاسبه ممکنه ده.
که ΔG^0 منفی وی، (په ستندرد حالت کې) تعامل د اجرا وړ دی که مثبت وي تعامل نه اجرا کيږي که صفر وی تعامل د تعادل حالت کې دی بناءً دا معنی لري چې د تعامل اجرا کېدل يا نه اجرا کېدل (په ستندرد حالت کې) اټکل کړو.
1 مسئله:- د لاندې تعامل د ستندردې آزادې انرژی ΔG^0 تغيرات محاسبه کړی. که که تعامل په ستندرد حالت کې اجرا شي.

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^0=-282,84KJ$$

حل : څرنګه چې:

$$\Delta G^0=\Delta H^0-T\Delta S^0 \text{ ده}$$

$$\Delta S^0=S^0-S^0=S_{CO_2}-\left[S^0CO+\frac{1}{2}S^0O_2\right]$$

1. جدول کې د $CO_2=213,8$ د $CO=197,9$ او $O_2=205,02$ ژول في درجه فی مول ورکړ شوی دی پس لرو:

$$\Delta S^0=S^0{}_{CO_2}-\left[S^0\left(CO+\frac{1}{2}S^0O_2\right)\right]$$

$$\Delta S^0=213,8-\left(197,9+\frac{1}{2}x205,02\right)$$

$$=-86,6JK^{-1}mole^{-1}$$

که دغه قيمتونه په پورته رابطه کې وضع کړو لرو:

$$\Delta G^0=-282,84-\left[298x(-86,6)\right] \qquad T=298$$

$$\Delta G^0=-282,84+25806,8$$

$$\Delta G^0=-282840+25806,8$$

بناءً د ستندرد آزادی انرژی تغير $\Delta G^0=-257033,2J$ دی.
څرنګه چې د ΔG^0 قيمت منفی دی، تعامل په ستندرد حالت کې د اجرا وړ دی.
2 مسئله: د لاندې تعامل د ستندرد آزادی انرژی $(\Delta \mathbf{G}^0)$ تغيرات محاسبه کړی او هم وواياست چې په ستندرد حالت کې تعامل د اجرا وړ دی که نه؟
حل:

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}I_2(g)\longrightarrow HI(g) \qquad \Delta H^0=+25,95KJ$$

www.ketabton.com

یا $\Delta H^0 = 25950J$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

د $HI = 206,3K^{-1}moel^{-1}$ ستندرد انتروپی ، $H_2 = 130,3JK^{-1}mole^{-1}$ ستندرد انتروپی او د $I_2 = 116,7JK^{-1}mole^{-1}$ ستندرد انتروپی دي (له 1 جدول څخه)

پس

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0 = S^0(HI) - \left[S^0 \tfrac{1}{2} H_2 + S^0 \tfrac{1}{2} I_2\right]$$

$$\Delta S = 206,3 - \left[\tfrac{1}{2} \cdot 103,3 + \tfrac{1}{2} \cdot 116,7\right] = +82,7JK^{-1}mole^{-1}$$

او

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 25950 - (298x82,7)$$

$$\Delta G^0 = 1305,4 = 1,3054\ {KJ}/{K.mole}$$

څرنګه چې د ΔG قیمت مثبت دی ، په ستندرد حالت کې تعامل نه اجرا کیږئ.

⊛ 11-8 د مرکباتو د تشکل ستندرد آزاده انرژی

د مرکب تشکل ستندرد آزاده انرژی، د انرژی د تغیر په شان په Kcal مول سره تعریف شوی ده کوم چی په ستندرد حالت(25^0C تودوخه او 1 اتموسفیر فشار) کی مرکب وی او په ستندرد حالت (25^0C او اتموسفیر فشار) له عناصرو څخه جوړشی . دغه انرژی په $\Delta G^0{}_f$ سره ښودل شوی ده.

دجوړیدو ستندرد آزادی انرژی ګانی عموماً د جوړیدو ستندرد انتروپیو او د ستندرد انتروپی تغیراتو له قیمتونو څخه معین کیږی چی د لاندی معادلی پواسطه صورت نیسی.

$$\Delta G^0{}_f = \Delta H^0{}_f - T\Delta S^0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

د مختلفو مرکباتو د جوړیدو حاصل شوی قیمتونه په 3 جدول کی ورکړ شوی دی.

⊛ له 6-8 څخه تر 15-8 پوری مربوطه کتاب کی نښته ممکن شمیرنه کی اشتباه شوی وي. (ترپا هڅکی)

www.ketabton.com

3 – جدول په 25^0C کې د جوړېدو ستندرد آزادي انرژي ګاني.

مواد	ΔG^0_f KJ mole^{-1}	مواد	ΔG^0_f KJ mole^{-1}
$H_2O_{(g)}$	-228.6	$H_2O_{(L)}$	-237.20
$CO_{(g)}$	-137.27	$CH_3\text{-}OH_{(L)}$	-166.23
$CO_{2(g)}$	-394.38	$C_2H_5\text{-}OH_{(L)}$	-174.76
$HCl_{(g)}$	-95.27	$CH_3COOH_{(L)}$	-392.50
$N_2O_{(g)}$	+104.18	$H\text{-}COOH_{(2)}$	-346.01
$NO_{(g)}$	+86.61	$C_6H_{6(L)}$	+124.51
$NO_{2(g)}$	+51.92	$NaCl_{(S)}$	-384.04
$N_2O_{4(g)}$	+97.90	$AgCl_{(S)}$	-109.70
$NH_{3(g)}$	-16.65	$AgBr_{(S)}$	-95.81
$H_2S_{(g)}$	-33.01	$Ag_2O_{(S)}$	-10.83
$SO_{2(g)}$	-300.36	$HgO_{(S)}$	-58.32
$SO_{3(g)}$	-357.77	$CuO_{(S)}$	-127.19
$CH_{4(g)}$	-50.79	$Cu_2O_{(S)}$	-146.48
$C_2H_{6(g)}$	-32.88	$PbSO_{4(S)}$	-811.27
$C_2H_{4(g)}$	+68.11	$CaSO_{4(S)}$	-1320.55
$C_3H_{8(g)}$	-23.47	$CaCO_{3(S)}$	-1128.88
$C_2H_{2(g)}$	+209.2	$BaSO_{4(S)}$	-1465.23
$C_6H_{6(g)}$	+129.7	$BaCO_{3(S)}$	-1135.53

www.ketabton.com

3- مساله:

د $H_2O_{(L)}$ د جوړیدو ستندرد آزاده انرژی محاسبه کړی که د $H_2O_{(L)}$ د جوړیدو ستندرد انتروپی $\Delta H^0_f = 285.85\ JK^{-1}$، $H_{2(g)} = 130.5\ JK^{-1}$، $O_2 = 205.5 JK^{-1}$ او د $H_2O_{(L)} = 70.3\ JK^{-1}$ فی مول وي؟

حل: د اوبو د جوړیدلو معادله په ستندرد حالت کی لیکلای شو:

$$\Delta H^0{}_f = -285.85\ KJ \Rightarrow -285850\ J$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$$

همدارنګه

$$\Delta S^0 = S^0_{\text{محصولات}} - S^0_{\text{تعامل کونکی}}$$

$$= 70.3 - \left[130.5 + \frac{1}{2}(205.0)\right]$$

$$= 70.3 - [130 + 102.5] = -162.7\ JK^{-1} mole^{-1}$$

او

$$\Delta G^0_f = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -285850 - [289 \times (162.7)]$$

$$\Delta G^0 = -237365.4 J = -237.3654\ KJ$$

4- مساله د NH_3 تشکل د لاندی کیمیاوی معادلی پواسطه ښودل شوی دی.

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \longrightarrow NH_{3(g)}$$

ددی تعامل ستندرده انتروپی $\Delta H^0_f = -46.19\ KJ$ ده، $N_2 = 191.6\ JK^{-1} mole^{-1}$ د $H_2 = 130.5\ JK^{-1}\ mole^{-1}$ او د $NH_3 = 192.5 JK^{-1} mole^{-1}$ دی . د NH_3 د جوړیدو ستندرد آزاده انرژی $(\Delta G^0{}_f)$ محاسبه کړی.

حل:

www.ketabton.com

$$\Delta H_f^o = -46.19KJ = -46190J$$

$$\Delta S^o = S^o_{\text{محصولات}} - S^0_{\text{تعامل کونکی}} = S^o NH_3 - \left(\frac{1}{2} S^o{}_{N_2} + S^o{}_{H_2}\right)$$

$$\Delta S^O = 192.5 - \left(\frac{1}{2} \times 191.6 + \frac{3}{2} \times 130.5\right)$$

$$\Delta S^0 = -99.05 JK^{-1}$$

$$T\Delta S^O = 298(-99.05) = -29516.9J$$

$$\Delta G_f^O = \Delta H_f^O - T\Delta S^O$$

$$\Delta G_f^O = -46190 - (29516.9)$$

$$\Delta G_f^O = -16673.1J$$

پس د امونیا NH_3 د تشکل ستندرد آزاده انرژی $\Delta G^0{}_f = 16.67KJ$ ده.

ددغو قیمتونو په استفادی کولای شو چی د هر تعامل لپاره دآزادی انرژی (ΔG^0) تغیر محاسبه کړو. دا باید په یاد ولرو چی تعامل لپاره لاندی معادله صدق کوی.

$$\Delta G^0 = \Delta G^0{}_{f\,\text{محصولات}} - \Delta G^0{}_{f\,\text{تعامل کونکی}}$$:

د ΔG^0 په پوهیدلو سره ، بی لدی چی تعامل د اجرا وړ دی که نه دی ، اټکل کولای شو که د ΔG^0 قیمت منفی وی تعامل په ستندرد حالت کی د اجرا وړ دی او که قیمت مثبت وی تعامل ستندرد حالت کی صورت نه نیسی.

فرضاً $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ تعامل د آزادی انرژی تغیر ستندردحالت کی محاسبه ضرورت وی او د CO، H_2O او CO_2 د تشکل آزاده انرژی ګانی په ترتیب سره- 394.38KJ, -228.60, -137.27 فی مول وی او د H_2 قیمت صفر وی په پام کی نیسو.

د نوموړی تعامل د آزادی انرژی تغیر د لاندی رابطی پواسطه ښودل شوی دی.

$$\Delta G^o = \left[(\Delta G_f^o)_{CO_2} + (\Delta G_f^o)H_2\right] - \left[(\Delta G_f^o)_{CO} + (\Delta G_f^o)_{H_2O}\right]$$

$$\Delta G^o = [-1394.38 + 0] - [-137.27 + (-228.60)]$$

$$\Delta G^o = -28.51KJ$$

5- مساله : د لاندی تعامل د ستندرد آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی.

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O$$

www.ketabton.com

او ووایاست بی لدی چی دغه تعامل اجرا شی په 25^0C تودوخه او 1 اتموسفیر فشار کی ممکن دی؟ که د NO, NH_3 اوH_2O د جوړیدو ستندرد آزاده انرژی ګانی په ترتیب سره 16.65- ,86.61 او273.20 KJ- فی مول وی . او د اکسیجن صفر وی .

حل:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{F} - \Delta G^0_{F}$$

تعامل کونکی مجصولات

$$\Delta G^O = [4 \times 86.61 + 6 \times (-61.65) + 0]$$
$$\Delta G^O = 1010.02 KJ$$

څرنګه چی ΔG^0 قیمت منفی دی ، تعامل په ستندرد حالت کی د اجرا وړدی.

www.ketabton.com

نهم فصل

احصایوی ترمودینامیک

مونږ په مختلفو فصلونو کی کلاسیك ترمودینامیك توضیح کړ، په دغه کلاسیك ترمودینامیك کی یو اندازه خواص بی له کوم موئخذ څخه مستقیماً میکروسکوپیك (Microscopic) جوړښت ملاحظه کړ. د کلاسیکی ترمودینامیك قوانین مونږ قادروی چی له مفهومه ډك روابط (مناسبات) د مکروسکوپیك (Macroscopic) تغیر لکه ، فشار، حجم، داخلی انرژی انتروپی او د تودوخی درجی ته پراختیا ورکړو. مکروسکوپیك تغیر زمونږ د احساس پواسطه مشاهده کیدای شی. لاکن په اختصاصی ډول د اتومونو، مالیکولونو مقامونه سرعتونه متغیر فکتورونه په یکنواخت صورت سره کوم چی د سیستم تشکیل کوونکی دی مشاهده کولای نشو. دغه تغیر د میکروسکوپیك تغیر په نامه یادشوی دی. دسیستم د مکروسکوپیك او میکروسکوپیك تغیرو تر منځ ارتباط د احصایوی میخانیك پواسطه اټکل کیدای‌شی. دلته د زیات شمیر لرونکی اجزاو (الکترونونه، نیکلونونه، اتومونه، مالیکولونه) د سیستمونو پواسطه یو اندازه مکروسکوپیك خواص لکه فشار کی چی په دغه حالت کی احصایوی وسطی حد یادشوی دی بی له کوم موئخذ څخه چی مالیکولی حرکت ئی په تفصیل سره ارائه کړی‌وی توضیح شوی دی. څرنګه چی د کلاسیك ترمودینامیك سیستمونو احصایوی میتودونه عملی دی چې یو لاسته راغلی یې احصایوی تر مودینامیك یا کلاسیك احصایوی. میخانیك دی.

دغه موضوع اصل دی چی د Gibb`s, Boltzmann, Max will او Fowler د کارونو د طرحو پلوی کوی . د کوانتم میخانیك په ظهور سره او د Dirac, Einsten, Fermi او Base د اطلاعي یا بصیرت ته نوی بُعد ورکړی دی. Dirac, Einstein, Fermi او Base دغه موضوع ته زیاتوالی ورکړی دی دلته د دغه مبحث مفهوم یا عمومی تصور توضیح شوی دی چی عبارت دی له:

I د چارچ **Quantization**: دالکترون چارچ(e^-) او د پروتون چارچ (e^+) دی. په مکروسکوپیك سیستم کی په صحیح توګه تل د الکترون چارچ $e = 9.6 \times 10^{-19}$ cb دی.

www.ketabton.com

ii د ذرئي تشعشع په لحاظ: پلانك فرض کړ چې تشعشع د ذراتو طبعیت ارائه کوی بناءً تشعشع د ذراتو خواص لکه انرژی (E)او مومنتم (P) ښئ. د ذری انرژی (E) د فوتون په نامه یادیږی چی د لاندی فورمول پواسطه محاسبه کیږی.

$$E = h \times \nu$$

پدی رابطه کی h دپلانك ثابت ($h = 6.6 \times 10^{-27}$ erg · sec) او ν فریکونسی څخه عبارت دی د ذری مومنتم د $p = \frac{E}{C}$ مساوی چی مومنتم $p = (m \times v)$ او انرژی $E = mc^2$ سره مساوی ده. پدی رابطه کی E د ذری انرژی (فوتون) او c له سرعت څخه عبارت دی.

الکترون هغه ذره ده چی د هستی چاپیر په ځانګړی مدار کی چرلی. د الکترون دغه چرلیدل د حاشیوی مومنت (mw = mvr) کوم چی له ټول شمیر الکترون ضرب د $\frac{h}{2\pi}$ سره مساوی دی ، لری یعنی:

$$mw = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

پدی رابطه کی w حاشیوی سرعت، v سرعت او r د مدار شعاع دی.

iii د موجی تشعشع په لحاظ : په یو تناسب سره طبعیت میل لری که ذره تشعشعی طبعیت لری پس موجی طبعیت هم لرلای شی چی De Brogloe معادله ښئ. د De Broglie معادله دوګانګی خاصیت د ذری ارائه کوی (ذروی او موجی خاصیت) . د الکترون ذره هم همدا خاصیت لری چی د De Broglie معادلی پواسطه توضیح کیږی دغه معادله عبارت دی له:

$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{h}{p}$$

پدی رابطه کی m د الکترون کتله ، u د الکترون سرعت ، h د پلانك ثابت ($h = 6.6 \times 10^{-27}$ erg · sec) او λ د الکترونی موج، د موج طول دی. د موجی طبعیت ښودنه صرف دموج سره باید وی، موج د لاندی معادلی پواسطه ورکړل شوی دی.

www.ketabton.com

$\Psi=\exp\left[-i\left(wt-kx\right)\right]$ پدی رابطه کی Ψ جانبی فریکونسی ، k ثابت دی لکه د $\frac{2\pi}{\lambda}$ په شان.

iv دعدم قطعیت اصل: کلاسیك ترمودینامیك په نړی کی رول لوبوی چی مونږ په ورځنی ژوندانه کی ورسره مواجه یو . لاکن کله چی عملاً د اتوم اجزاو پیژندل شوه اهمیت ئی کم شو د اتوم اجزا متحرکی اجزا دی او دوګانه سلوك لری ، په یو شان طرز ، الکترون هم دوګانه (دوه ګونی) سلوك لری لکه موجی خاصیت .

د بوږ د نظر په اساس: کیدای شی د الکترون په دقیق موقعیت او مومنتم همزمان پوه شو ، لاکن وروسته Heisen berg توضیح کړ چی د بور دغه نظریه او اظهار د عدم قطعیت (نامعلوم) اصل دی ځکه دا امکان نلری چی د الکترون موقعیت او مومنتم همزمان په دقیقه توګه و ښودل شی په ریاضیکی توګه لیکلای شوچی:

$$\Delta X \quad \times \quad \Delta P \quad \geq \quad \frac{h}{4\pi}$$

پدی رابطه کی ΔX دالکترون نامعلوم موقعیت دی ، ΔP د الکترون نامعلوم مومنتم دی او h د پلانك ثابت دی .

V دفاز فضا او کوانتم حالات: دیوی ذری حالت فاز پوری اړه لری فرضی دوه بعده سطحه د فاز فضا ښئ چی هر نقطه باندی دوه فرضی فضائی بعده(طول او عرض) دی او دا دفاز د حد په نامه سره یادیږی. د مرمی مسیر یا لار د نقطو د تعقیب کولو پواسطه جوړیږی چی په سطحه کی دی او دا د فاز مسیردی.

عموماً یو سیستم د شپږ (6) بُعده فازی فضا پواسطه توضیح کیږی .ممکنه نده چی په سطح کی هره فضا رسم شی . لهذا دهری سطحی فضا په سمبولیك ډول د µ په توری ښودل شوی ده . د کوانتم حالتونو شمیر په دوه بُعده فضاکی دلاندی رابطی پواسطه ورکول شوی دی.

$$n = \frac{total\ area}{\Delta X \times \Delta P} = \frac{total\ area}{h}$$ (دعدم قطعیت په مطابق)

عموماً $\Delta X \cdot \Delta P = h$

مختصراً، په شپږ (6) بُعده فازی فضاکی د موجود حالتونو شمیر د لاندی رابطی پواسطه ښودل شوی دی.

www.ketabton.com

$$n = \frac{\text{مجموعی شپږ حده حجم}}{\Delta x.\Delta y.\Delta z.\Delta p_x.\Delta P_y.\Delta p_z} = \frac{Total 6 - Dimensional\ Volume}{\Delta x.\Delta y.\Delta z.\Delta p_x.\Delta P_y.\Delta p_z}$$

vi د انرژی Quantization : دیو سیستم حالت د فزیکی مقادیرو د قیمتونو د معین ساتلو پواسطه مشخص کیږی. د محافظه شوی سیستم لپاره مجموعی انرژی یو ډول مقدار (کمیت) دی. د اجزاو (ذرو) د انرژی قیمتونه ، په احتیاط سره د استفادی وړ دی د نوموړو محاسبه د مستقل وخت په پام کی لرلو سره د شرودینګر د معادلی پواسطه کیږی.

$$V^2\psi + \frac{2m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

پدی معادله کی m = دذری (جز) کتله ، ψ = د موجی تابع مستقل وخت ، V = د سیستم پوتنشیال انرژی ، E = د Eign انرژی ده.

دشرودینګردمعادلی په حالتونو کی، د انرژی قیمتونه د سیستم د انرژی له میزان کولو (Level) څخه تعین شوی چی د کوانتم د حالتونو په نامه سره یاد شوی دی. دغه حالتونه د متحد شوو کوانتم نمبرونو پواسطه ارائه شوی دی.د شرودینګر د معادلې د حل کولو په باره کی مونږ باید د V دوه قیمتونه ولرو د eign انرژی E مساوی قیمت لپاره د انرژی Level (مدار) هغه بل اړخ مخ په انحطاط (تنزل). دی اندازه ګیری ئی د تنزل خراب والی په نامه یادیږی. د شرودینګر د معادلی دحل کیدو لپاره د انرژی ورکړشوی قیمت مستقل نمبروی .

د هایدروجن په اتوم کی . د الکترون موقعیت د انرژی په یوه سویه کی ورکړکیږی چی د لاندی معادلی پواسطه د محاسبی وړده .

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2}$$

دی معادله کی n د اصلی کوانتم نمبر دی او قیمتونه ئی تام یعنی ... ,3 ,2 ,1 دی.

دهایدروجن اتوم کی . الکترون د انرژی په ټیټه سویه کی (n = 1) کی واقع دی چی دورانی حرکت لری. د انرژی نوری سویی یی د تحریکی حالتونو په نامه یادیږی.

د هایدروجن د اتوم د انرژی نوری سویی مخ په زوال دی . د شرودینګر د معادلی مختلف حلونه مشخص دی چی د اصلی کوانتم نمبر (n) . اوربیتالی یا فرعی کوانتم نمبر(l) چی د 0 (صفر) او n-1 په مینځ کی قیمتونه لری، د مقناطیسی کوانتم نمبر (m) او د spin جانبی مومنت کوانتم نمبر(s) پواسطه کیږی.

www.ketabton.com

د ℓ خاص قیمت لپاره د m ټول قیمتونه د 1- او 1+ په منځ کی دی د n , l او m خاص قیمتونو لپاره د S دوه قیمتونه دی یعنی ($\pm$ ½) د n امی انرژی سویی مجموعی د انرژی تنزل $2n^2$ دی چی محاسبه ئی لاندی ورکړشوی ده.

پوهیږو چی خاص قیمت د ℓ لپاده ، د m قیمتونه عبارت دی له:

-1, -1 -1, -1 -2,...-1, 0.1, ...1 -1,...2ℓ + 1

د n خاص قیمت لپاره ℓ له 0 (صفر) نه تر n -1 قیمتونه لری. همدارنګه د n, ℓ او m خاص قیمتونو لپاره S دوه قیمته لری. لهذا په انرژی کی مجموعی تنزل د لاندی فورمول پواسطه ورکړ شوی دی.

$$2\sum_{l=0}^{n-1}(2\ell+1) = 2\left[1+3+5+\ldots\ldots(2n-1)\right] = 2n^2$$

مګر اتومونه له یو څخه زیات الکترونونه لری چی د دغو د وضعیت لپاره د پاولی د پرنسیب استثنائی حالت څخه په محاسبه کی کار اخیستل کیږی. دغه پرنسیب وائي:

((داسی دوه الکترونونه نشته چی په څلورو کوانتم نمبرونو کی سره یو شان (مساوی) وی.))

لهذا لږ تر لږه دغه الکترونونه په یوه کوانتم نمبر کی سره توپیر لری. د مثال په ډول د He اتومی نمبر 2 دی چی د انرژی یوه اصلی سویه (n-1) لری. د دی دوه الکترونو کوانتم نمبرونه ئی $n=1$، $\ell = 0$ ، $m = 0$ او $S = \pm½$ دی. په دغه دوه الکترونود K قشر ډکیږی. د K قشر به چی $n = 1$ وی تنزل ئی $2 \times 1^2 = 2$ دی. په دورانی جدول کی وروستني وریسی (بعدی) عناصرچی لیتیم (اتومی نمبر 3) بریلیم (اتومی نمبر 4) بورون (اتومی نمبر 5)، کاربن (اتومی نمبر 6)، نایترجن (اتومی نمبر 7)، اکسیجن (اتومی نمبر 8) فلورین (اتومی نمبر 9) او نیون (اتومی نمبر 10) دی. د دغو عناصرو دورونه ئی له L قشر څخه په تدریج صعودی ډول ډکیږی. د L قشر لپاره کوم چی $n = 2$ دی degeneracy (تنزل) ئی $2\times2^2 = 8$ دی.

Viii د جانبی مومنت Quantization: پوهیږو په هغو سیستمونو چی کروی Symmetric پوتنشیال نافذ وی لکه د کولمب پوتنشیال ، جانبی مومنت ئی محافظه شوی دی ، لهذا په ټولو سیستمونو کی د کوانتم حالتونه د جانبی مومنت پواسطه معین کیږی . د یوی ذری قیمت لپاره (یا دسیستم د ذراتو لپاره) لاندی افاده ورکړ شوی ده.

$$J = \sqrt{j(j+1)h}$$

www.ketabton.com

دی رابطه کی j یو صحیح عدد یا نیم عدد دی.

$$j=\begin{bmatrix} 0,1,2,........(photon \quad or \quad boson \\ \frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2}........elctron \quad or \quad Pernion \end{bmatrix}$$

دوباره د ترکیب کوونکو هری خوا جانبی مومنت (مثلاً د Z په جهت) صرف لاندی قیمتونه لرلای شی.

$$j_z = j_z^o h$$

پدی رابطه کی J_Z هم تام اوهم نیم قیمتونه اخیستلای شی چی یواځی لاندی قیمتونه دی.

$$Jz = j,\ j-1,\ j-2,..........-j+2,\ -j+1,\ -j$$

د ا معنی لری چی د تام مومنت وکتور په فضاکی جریانات (پیښبی) ، د یو مخروط د سطحی په امتدادچی راس ئخه قاعدی پوری مکمل دوران سره وی. د یو سیستم د ذراتو جانبی مومنتم (دحرکت مقدار) او Spin دواړه او د دغو خاصو ذراتو اوربیتال او جانبی مومنتم د L او S سمبول پواسطه ارائه شوی دی.

پس:

$$J = L + S$$

L او S کوانتایز شوی دی یعنی: $L=\sqrt{\ell(\ell+1)h}$ کله چی L تام قیمت وی او $L_z = mh$ وی د m قیمتونه عبارت دی له:

1, 1-1, 1-2, ...0, -1+2, -1+1, -1

مختصراً $S=\sqrt{S(S+1)h}$ دی.

کله چی S تام یا نیم قیمتونه واخلی نو $S_z = S_z \cdot h$ پس لاندی قیمتونه S_z اخلی

S, S-1, S-2, ...-S+2, -S+1, -S

د یو سیستم میکرو سکوپیك متغیر (متحول) د یو سیستم دحالت د مشخص کولو لپاره استعمالیږی.

انتروپی او احتمالات

پوهیږو چی انتروپی په یو سیستم کی بی نظمی ارائه کوی څرنګه چی تعادل تقریباً د بی نظمی حالت دی نو انتروپی یې اعظمی ده چی دغه اظهارات د انتروپی او ترمودینامیکی احتمالاتو تر منځ ارتباط افاده کوی . ریاضیکی ښوونه یې په لاندیډول دی.

$$S = f(\Omega_0)....................i$$

www.ketabton.com

پدی رابطه کی :

Ω_0 = د سیستم د حصول وړ حالتونو مجموعی شمیر دی. f = د سیستم د آزادی د درجو شمیر دی. S = د سیستم انتروپی ده.

پوهیږو چی انتروپی extensive مقدار ده. پدی معنی چی که S_1 او S_2 د دوه سیستمونو انتروپی ګانی وی. د (دمتحد شوی سیستم) دا دواړه سیستمونه چی سره وصل شی انتروپی یې عبارت دی له

$$S_0 = S_1 + S_2 \ldots\ldots\ldots\ldots ii$$

له بلی خوا احتمالات ئي سره ضربیږی پس لیکلای شو:

$$\Omega_0 = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \ldots\ldots\ldots\ldots iii$$

د (i)، (ii)، (iii) معادلو له یوځای کیدو څخه لیکلای شو :

$$S = K_B \ln \Omega \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots iv$$

دی رابطه کی K_B د Boltzmann's ثابت دی او نوموړی معادله، Boltzmann، د انتروپی تعریف ښئی.

د میکروسکوپیك **component** احتمالی حرکت

ددی لپاره چی د میکروسکوپیك کمپوننت احتمالی حرکت څخه نتیجه واخیستل شی مونږ ته لازمه ده چی د دغه مکروسکوپیك سیستم میخانیکی آمار (ارقام) و کار ؤ چی اساس یې دری لاندی مفاهیم دی.

(i) احتمال مستقیماً متناسب دی له Ω (دحصول وړ حالت) سره.

(i i) د انتروپی د حصول وړ حالتونو د شمیر پوری اړه لری. یعنی :

$$S = K_B L_n \Omega$$

$$\Omega = \exp \cdot (S/K_B)$$

(iii) د سیستم په انتروپی کی تغیر او په داخلی انرژی E کی تغیرات، د ذراتو شمیر N او حجم پوری اړه لری چی د لاندی رابطی پواسطه ارائه کیږی:

$$\Delta S = \frac{1}{T}(\Delta E + p\Delta V - \mu \Delta N)$$

www.ketabton.com

پدی رابطه کی P فشار، μ کیمیاوی پوتنشیال، او T د تودوخی مطلقه درجه په سیستم کی دی.

فرض به کړو چی د A_δ میکروسکوپیک سیستم د AL لوی مخزن سره متقابل اثر لری او فرضاً د A_δ سیستم له ساکن جهان څخه جدا جوړ شوی دی. دحصول وړ حالتونو شمیر د A_δ او A_L په ترتیب سره Ω_δ او Ω_L وی.

پس جوړ شوی سیستم د حصول وړ حالتونو شمیر Ω_0 عبارت دی له :

$$\Omega_0 = \Omega_\delta \cdot \Omega_L$$

مونږ غواړو چی د میکرو سکوپیک سیستم احتمال مشخص کړو په یو معین حالت کی $(\Omega_\delta = 1)$ د احتمال مطابق د لاندی رابطی پواسطه ورکړل شوی دی.

$$P_\delta \,\alpha\, \Omega_0 = \Omega_\delta \cdot \Omega_L = 1 \cdot \Omega_L = e^{Ln\Omega_L} = e^{S_L/KB} \ldots\ldots\ldots\ldots (i)$$

په S حالت کی د میکروسکوپیک سیستم لپاره د ځینی متقابل اثر لرلو پیښیدل چه د A_δ او A_L په منځ کی دی د A_δ سیستم د A_L مخزن سره د انرژی حجم او د مالیکولونو شمیر په ترتیب $\Delta V, \Delta E$ او ΔN وی وضع شی نو د A_L انتروپی په لاندی رابطه کی ښودل کیږی

$$S_L = S_L^O - \frac{1}{T}(\Delta E + P\Delta V - \mu\ \Delta\ N)$$

دی رابطه کی S^0_L د متقابل اثر څخه وړمبی د A_L انتروپی ده. د S_L دغه قیمت په پورته(i) معادله کی وضع شی لرو:

$$P_\delta = C_O e^{-\beta(\Delta E + P\Delta V - \mu\ \Delta N)}$$

دی رابطه کی C_o ثابت دی او $\beta = \frac{1}{K_B T}$.

تصرفی عدد

د مکروسکوپیک سیستم کړنه تعین شوی پواسطه د(i) دموجوده جوړونکو اجزاو د طیف حالاتو څخه (ii) تصرفی عدد په هر حالت کی د اجزاو متوسط عدد باندی دلالت کوی.

www.ketabton.com

لومړی د کوانتم میخانیك وظیفه ده. تصرفی عدد لومړی د آماری (عددی) میخانیك وظییفه (کار) دی دلته تصرفی عدد د بحث مورد دی چی په $\bar{n}$ بنودل شوی دی.

تصرفی عدد: $\bar{n}$ د لاندی معادلی پواسطه ورکړ شوی دی.

$$\bar{n} = \sum_{n} P_s \cdot n$$

پدی رابطه کی P_s چی د لاندی توزیعی احتمالی معادلی پواسطه ښودل شوی دی :

$$P_s = C \ exp\left[-\beta \ n \ (\varepsilon_s - \mu)\right]$$

$$C = \left[\sum_{(n')} exp\left[-\beta \ n'(\varepsilon_s - \mu)\right]\right]^{-1}$$

بنا پر دی که دغه قیمتونه په پورته معادله کی وضع شی تصرفی عدد عبارت دی له:

$$\bar{n} = \left[\sum_{n} e^{-\beta n}(\varepsilon - \mu)\right]^{-1} \sum_{n} e^{-\beta n(\varepsilon_s - \mu)_n}$$

مختصراً که مونږ $\beta(\varepsilon_s - \mu) = X$ وضع کړو معادله لاندی شکل لری.

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n} e^{-nx}}{\sum_{n} e^{-nx}} = \frac{\left[\frac{\partial}{\partial X}\right]\sum e^{-nx}}{\sum_{n} e^{-nx}} = -\frac{\partial}{\partial X} Ln\left[\sum e^{-nX}\right] .... \ i$$

پس د $\bar{n}$ د تعین کولو پرابلم فعلاً تبدیل کړشوی په مجموع د $\sum_{n} e^{-nX}$.

معلوم دار چی د n لږ لیمیټ صفروی کله چی لیمیټ لوړوی د اجزاو اعظمی شمیر یوازی د کوانتم حالت کارول دی چی دغه له دوه امکاناتو څخه منشی اخلی:

1) ذرات د پاولی استثنائی قاعدی څخه اطاعت کوی چی په ورکړشوی حالت کی له یوی

www.ketabton.com

ذری څخه زیاتی نشی اشغالولای . دغه اجزا (ذری) د Fermions په نامه یادی شوی دی چی دوی د Fermi-Derac (F-D) له آمار څخه اطاعت کوی.

2) هغه ـــ په احتوا شوی حالت کی د اجزاؤ شمیر پوری نه دی مقید شوی. دغه اجزاؤ (ذرات) ته bosons ویل شوی او یاد شوی د Bos-Einstein (B-E) له آمار څخه د (1) قیمت لپاره n کیدای شی 0 یا 1 وی پس:

$$\sum_{n=0}^{1} e^{-nX} = 1 + e^{-X}$$

$$\bar{n}_{F-D} = -\frac{\partial}{\partial X} Ln(1+e^{-X}) = \frac{e^{-X}}{1+e^{-X}} = \frac{1}{e^{X}+1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(ii)$$

که 2 وی n له 0 څخه تر α پوری ده یعنی:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nX} = 1 + e^{-X} + e^{-2X} \ldots\ldots\ldots\ldots(iii)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nX} = \frac{1}{1-e^{-X}} \quad , \quad X > 0$$

$$\bar{n}_{B-E} = -\left[\frac{\partial}{\partial X} Ln(1-e^{-X})^{-1}\right]$$

$$n_{B-E} = \frac{\partial}{\partial X} Ln(1-e^{-X}) = \frac{e^{-X}}{1-e^{-X}}$$

$$\bar{n}_{B-E} = \frac{1}{e^{X}-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(iv)$$

د (ii) او(iv) د معادلو له یوځای کیدو څخه لرو:

$$n = \frac{1}{e^{\beta}(\varepsilon-\mu)+K}$$

د K = +1 د fermions لپاره او K = -1 د Bosons لپاره (داسانتیا لپاره دε_S پر ځای ε لیکل کیږی)

د فاصل حد تابع:

پدې کې شك نشته چې د یو سیستم د احتمالی پوهې په لرلو سره تصرفی اعداد کولای شو، وسطی قیمت د هر خاصیت (انرژی، فشار، انتروپی) لپاره په سیستمونو کې استعمال کړو. لاکن دغه محاسبات ډېر سنګین

www.ketabton.com

دی. ځکه د کوانتم حالتونو علاوه زيات شمېر تر مونه شامل دی. بر علاوه مکرراً د هر خاصيت د محاسبې او هم مطالعی لپاره ميل لرو دغه محاسبات د يو سيستم د هر ترموديناميکی خاصيت (انرژی، فشار، انتروپی) لپاره کيدای شي او په آسانی سره د بل Term په پوهيدو سره جوړ شي لکه د فاصل حد تابع د فاصل حد تابع رياضوي طرح يعنې پټ فزيکی اهميت نه لري. پوهيږو چې کلاسيکی توزيعی تابع په لاندې شکل وليکو:

$$n_i = g_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \ldots\ldots\ldots\ldots (i)$$

يا

$$n_i = e^{\beta\mu}\left(g_i e^{-\beta C_i}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (ii)$$

د β قيمت $\beta = (K_B T)^{-1}$ دی.

څرنګه چې د اجزا ؤ (ذراتو) مجموعی شمېر N دی يعنې:

$N = \sum_i ni$ دی پس:

$$N = e^{\beta\mu} \sum g_1 \cdot e^{-\beta E_o} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (iii)$$

د (ii) او (iii) معادلو د يو ځای کېدو څخه احتمالاً پيدا کولای شو چې ذره په (i) سويه (Level)د انرژۍ کې ځای لري او د لاندې معادلې پواسطه مشخص کيږي.

$$P_1 = \frac{ni}{N} = \frac{g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_1 g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (iv)$$

د $\sum_i g_1 \cdot e^{-\beta E_i}$ برخه د فاصل حد تابع په نامه ياد او د Z سمبول په واسطه ښودل شوی دی يعنې:

$$Z = \sum_i g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_i} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (V)$$

لذا د انرژی د توزيع د دوامی لپاره ليکلای شو:

$$Z = \int_0^\infty D(E) e^{-\beta\varepsilon_i} dE \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (Vi)$$

لاکن له (iii)او (iv) معادلو څخه حاصليږي:

$$e^{\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{Z}$$

د نه خرابېدونکی يو سيستم لپاره لرو:

$$Z = \sum e^{-\beta\varepsilon_i}$$

او

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon_i} dE$$

بنا پر دې د فاصل حد تابع د لاندې رابطې پواسطه تعين کيږي.

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon_i} dE$$

www.ketabton.com

د فاصل حد تابع د سیستم د ترمودینامیکی خواصو د محاسبې لپاره استعمالیږي د دغو ترمودینامیکی خواصو محاسبه ددې کتاب له حدودو څخه ما فوق (پورته) ده.

ستاسو د علمیت آزموینت

1) څرنګه چې د یو سیستم داخلی انرژی مضاعف ده، د حالاتو کثافت هم مضاعف دی. ددې سیستم د آزادی درجې شمېر څو دی؟ سیستم میکرسکوپیک یا مکرسکوپیک دی؟

ځواب:- 2 میکروسکوپیک

2) د ترمودینامیك په دریم قانون کې، د Boltzmann تابع د انتروپی واردلو سره استعمال کړی؟

3) د هر $\mu = -2{,}0 e.v$ په $27^0 C$ تودوخه کې یو سیستم تر بحث لاندې ونیسي.
د کوم فکتور پواسطه د استفادې وړ حالتونو زیاتوالی شمېر سرته رسوي کله چې د لږ انرژی دوه ذري پرې علاوه شي. ځواب: $1{,}5 \cdot 10^{67}$

4) د استفادې وړ څلور حالتونو کې درې ذرې همزمان لرو، د لارو (طریقو) شمېر پیدا کړی. په کوم کې چې دغه ذرات یې سرته رسوي او اطاعت وکړي له: (i) کلاسیك آرمار څخه (ii) F-D آرمار څخه او (iii) BE آرمار څخه.

ځواب: $64 = i$, $4 = ii$, $20 = iii$

5) د یو سیستم د فاصل حد تابع د لاندې رابطې پواسطه ورکول شوی ده.

$$LnZ = \propto T^4 V$$

پدې رابطه کې $\propto$ ثابت، T د تودوخې مطلقه درجه او V حجم دی، داخلی انرژئ، فشار او انتروپی محاسبه کړی.

ځواب: $P = KBAT^5$ $E = 4K_B \propto T^5 V_6$ ، $S = 5K_B \propto T^4 V$ (

www.ketabton.com

لسم فصل

د پوښتنو ټولګه د جوابونو سره

د پوښتنو لنډ جوابونه (لنډ جوابه پوښتني)

1 پوښتنه: د ترموديناميك په بر رسی کې کوم شيان دخيل دي يا (دخالت) لري.؟

ځواب: (i) فشار , (ii) حجم , (iv) داخلی انرژی , (v) انتروپی.

2 پوښتنه: کوم شيان (فکتورنه) د ترموديناميك په بررسی کې دخالت نه لري.؟

ځواب: (i) د مادي اتومی جوړښت، (ii) د تعامل Kineticies حرکات)

3 پوښتنه: له کومه د ترموديناميك دري قانونه مشتق (ايجاد) شوی دی؟

ځواب: (i) د Human له تجربي او تجربوی مشاهداتو (ii) مکروسکوپيك مقادير لکه، فشار.حجم، تودوخې درجه، داخلی انرژی او انتروپی.

4 پوښتنه: تړلی سيستم څه ډول دی.؟

ځواب: هغه سيستم دی چې انرژی له چاپيريال سره تبادله شي خو کتله نه تبادله کيږي.

5 پوښتنه خلاص سيستم څه ډول دی.؟

ځواب: هغه ډول سيستم دی چې له جاپيريال سره انرژی او کتله تبادله کړی.

6 پوښتنه: د سيستم د ترموديناميك حالت د تعينولو لپاره کوم متغيرونه (متحولين) ضروری دی؟

ځواب: (i) ترکيب يا کتله (ii) فشار ، (iii) حجم (iv) د تودوخې درجه.

7 پوښتنه د حالت توابع وښاياست.؟

ځواب: E , S , H , G, μH

8 پوښتنه : د توابع مسير وښاياست؟

ځواب: W , q

9 پوښتنه : ځينی Intensive خواص وښاياست؟

ځواب: تودوخې درجه فشار غلظت، سطحی کشش، کثافت او داسې نور.

10 پوښتنه : ځنی Extensive خواص وښاياست.

ځواب: کتله ، حجم ، داخلی انرژی او نور.

11 پوښتنه: د ترموديناميك لومړی قانون د رياضيوی يقين والی کوم دی.

ځواب: $q = \Delta E + W$

12. پوښتنه: د يو جسم داخلی انرژی د څه لپاره ده؟

ځواب: د يو حسم داخلی انرژی حقيقت لري چې د ماليکولونو استحکام او د حرکث سبب کيږي.

www.ketabton.com

13 پوښتنه: د یو سیستم د داخلی انرژی او انتروپی تر منځ رابطه کومه ده؟

ځواب: $H = E + PV$

14 پوښتنه: مولار حرارتي ظرفیت په ثابت فشار یا ثابت حجم کې څه دی؟

ځواب:

$$Cv = \frac{q_v}{dT} = \left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_V = \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} CvdT$$

$$Cp = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P$$

15 پوښتنه: د ایدیال ګاز لپاره د ترمودینامیک کوم شروط دی؟

ځواب: $(i)\ PV = RT\ ,\ (ii)\ \Delta E = 0\ ,\ (iii)\ \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T = 0\ ,\ (iv)\ \left[\frac{\partial E}{\partial P}\right]_T = 0$

16 پوښتنه: واندروالس ثابت په ترم کې د تودوخې د برګشت درجه (T_1) کومه ده؟

ځواب: $Ti = \frac{2a}{Rb}$

17 پوښتنه: د واندروالس د Term په ثابت کې د Boyles's د تودوخې د درجې قیمت څه دی؟

ځواب: $Tb = \frac{a}{Rb}$

18 پوښتنه: د هایدروجن د برګشت د تودوخې درجه په تیورتیکی لحاظ له $Ti = \frac{2a}{Rb}$ معادلې چې محاسبه شي $-48^\circ C$ ده. مګر کله چې عملاً مشاهده شي $-80^\circ C$ ده. دا ولې؟

ځواب: دا واقعیت لري، د a د ثابت استثنایي ټیټ قیمت دی. او دغه Case (حالت) کې د هلیم سره مشابهت لري.

19 پوښتنه: کوم فکتورونه دی چې د Joule-Thomson نشان او عظمت Effect پورې اړه لري؟

ځواب: د Joule-Thomson ، effect نشان او عظمت پورې د ګاز حالت مربوط دی هغه د تودوخې درجه او فشار دی.

20 پوښتنه: د واندروالس د ثابت په Terms کې د بحرانی تودوخې درجې قیمت څو دی؟

ځواب: $Tc = \frac{8a}{27Rb}$

21 پوښتنه: اکزوترمیك تعامل کوم تعامل دی؟

ځواب: کله چې په تعامل کې انرژی آزاده شي یعنې $\Delta H = -Ve$ منفی وي.

22 پوښتنه: اندوترمیك تعامل، کوم تعامل دی.؟

ځواب: کله چې تعامل کې انرژی جذب شي یعنې $\Delta H = +Ve$ مثبت وي.

23 پوښتنه: د انرژی کوم ډول کیمیاوي تغیر کې خارجیږي.؟

ځواب: عموماً (حرارت)

www.ketabton.com

24 پوښتنه : د انرژي کوم قسم (ډول) د کیمیاوي تغیر په جریان کې جذبیږي.؟

ځواب: 1. حرارتي 2. برقي 3. عکاسي (فوتو)

25 پوښتنه: حرارتي ظرفیت یا انتلپي په ریاضوي توګه ولیکلی.؟

ځواب: H=E+PV یا $q = \Delta Hp$ یا $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

26 پوښتنه: د کامل ګاز په رجعي ادیاباتیك انبساط کې ، د حالت توابعو سره کوم ارتباط لري؟

ځواب:

$$(i) \qquad Cv \log\frac{T_2}{T_1} = R \log\frac{V_1}{V_2}$$

$$(ii) \qquad Cp \log\frac{T_2}{T_1} = R \log\frac{P_2}{P_1}$$

$$(iii) \qquad Cp - Cv = R$$

27 پوښتنه: د کامل ګاز په رجعي Isothermal انبساط کې ، د حالت توابعو سره کوم ارتباط لري؟

ځواب:

$$(1) \qquad q = 2,303nRT \log\frac{V_2}{V_1} \qquad\qquad (2) \qquad q = 2,303nRT \log\frac{P_1}{P_2}$$

$$(3) \qquad \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right] = 0 \qquad \text{یا} \qquad (\Delta E)_T = 0$$

28 پوښتنه: د تعامل د حرارت تغیر، د تودوخې درجې سره کوم ارتباط لري؟

ځواب:

$$(1) \qquad \left[\frac{\partial(\partial E)}{\partial T}\right]_P = \Delta Cp \qquad (ii) \qquad \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp(T_2 - T_1)$$

$$(iii) \qquad \left[\frac{\partial(\partial E)}{\partial T}\right]_V = \Delta Cv \qquad (iv) \qquad \Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta Cv(T_2 - T_1)$$

29 پوښتنه: د یو مرکب د جوړیدو حرارت د تعامل له حرارت سره څه اړه لري؟

ځواب: اندازه د دواړو مساوي ده.

30 پوښتنه: د خودبخودي جریاناتو کرکتر کوم دی؟

ځواب: 1) غیر رجعي 2) $\Delta S > \frac{Q}{T}$ $\Delta S > 0$ 3) یعنې $\Delta S = +Ve$ مثبت قیمت لري.

$\Delta G = -Ve$ منفي قیمت لري.

31 پوښتنه: د غیر خودبخودي جریاناتو کرکتر کوم دی؟

:

www.ketabton.com

ځواب: 1) رجعي دي 2) $\Delta S < 0$ يعنې $\Delta G = -ve$ منفي قيمت لري. 3) د واقع کيدو يې طبعي ميل نشته 4) $\Delta H = +ve$ قيمت لري. 5) $\Delta G = +ve$ قيمت لري.

32 پوښتنه: څنګه کولای شو ترموديناميکي معادله کيمياوي معادلې سره مشابه کړو.

ځواب: 1) په علاوه کولو سره 2) په تفريق کولو سره 3) په ضرب کولو سره 4) په تقسيم کولو سره.

33: پوښتنه: د يو تعامل انتلپي د جوړيدو له حرارت سره څه ارتباط لري؟

ځواب: د تعامل انتلپي د تشکل له حرارت سره مساوي ده.

34: پوښتنه: د قوي اسيد خنثی کول د قوي قلوي پواسطه سره چې کيږي د حرارت قيمت يې څو وي؟

ځواب: 13,7 Kcal

35: پوښتنه: حرارتي کيميا له کومو قوانيو سره ارتباط لري؟

ځواب: 1) Lavoisier-Laploce قانون سره 2) د Hess. S قانون د حرارت ثابت جمع بندي سره 3) د Kirchoff 's معادلې سره. 4) د ترموديناميک لومړی قانون سره.

36: پوښتنه: په تړلی لوښي کې د H_2 تعامل په Cl_2 سره چې HCl جوړيږي ΔH او ΔE څه ارتباط لري؟

ځواب: اکثر ΔH او ΔE بايد سره مساوي وي. ($\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ او $0 = \Delta V$ دی)

37: پوښتنه: په مجزا سيستم کې، کار او حرارت څه ارتباط لري.

ځواب: په دا ډول سيستم کې کار او حرارت دواړه صفر دي.

38: پوښتنه: خلاص سيسم تعريف کړی؟ = 5 پوښتنه

ځواب: که يو سيستم له چا پيريال سره کتله او انرژی تبادله کړی دی ډول سيستم ته واز يا خلاص سيستم وايي.

39: پوښتنه: تړلی سيستم تعريف کړی؟ = 4 پوښتنه

ځواب: که سيستم يوازی انرژي له چاپيريال سره تبادله کړی دی ته تړلی سيستم وايي.

40: پوښتنه: مجزا سيستم تعريف کړئ؟

ځواب: که سيستم له چاپيريال سر انرژی او کتله تبادله نه کړی دی ډول سيستم ته مجزا سيستم وايي.

41 پوښتنه: د ايديال ګاز په Isotheral انبساط کې د داخلی انرژی تغير بايد څه ډول وي؟

ځواب: $\Delta E = 0$ ده.

42 پوښتنه: د يو مول ايديال ګاز په Isothermal $T°K$ کې انبساط وکړي د کار اجرا مطلوب ده؟

ځواب:

$$W = 2,303RT\log\frac{V_2}{V_1}$$

www.ketabton.com

43 پوښتنه: Isothermal رجعی کړی لپاره انتروپی مجموعې تغیر مطلوب دی.

ځواب: $\Delta S_{Sys} + \Delta S_{Sur} = 0$

44 پوښتنه: د رجعی تعامل یا کړی لپاره ترمودینامیکی حالات څه دی؟

ځواب: کمیږی (انتروپی) S $\Delta S < 0$ (1)

1. $\Delta S < 0$ ده یعنې G (آزاده انرژی) زیاتیږي.
2. $\Delta G > 0$ ده یعنې G (آزاده انرژي) زیاتیږي.
3. $\Delta H > 0$ ده یعنې H (حرارتي ظرفیت) زیاتیږي.

45 پوښتنه: د غیر رجعی تعامل لپاره تر مودینامیکی حالات څه دی؟

ځواب: $\Delta S > 0$ (i) $\Delta G < 0$ (ii) $\Delta H < 0$ (iii)

46 پوښتنه : د Gibbs's آزاده انرژی مطلوب ده.

ځواب: $G = H - Ts$ یا $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

47 پوښتنه: د ترمودینامیك د دویم قانون بیان مطلوب دی؟

ځواب: حرارتي انرژي نشو کولای کاملاً په کار تبدیل کړو بې لدې چې کوم تغیر په کې راشي.

48 پوښتنه: د هیجان اعظمی تودوخې درجه څه شی ده؟

ځواب: د تودوخې درجه کوم چې په کافي اندازه لوړه وی او د تشکل په تولید کې شعله (لمبه) تولید شي د تودوخې همدې درجې ته د هیجان اعظمی تودوخې درجه یا ګرم کونکی یا شدت یا ادیاباتیکی د تودوخې اعظمي درجه وایي.

49 پوښتنه: د لاندې جریاناتو لپاره ریاضیکی شروط کوم دی.

(1) Isothermal (2) ادیاباتیك (3) ایزوبار (4) ایزوکوریك Isochric.

ځواب: (1) T = Const یا dT = 0 (2) Q = Constant یا dQ = 0

(3) P = Constant یا dP = 0 (iv) V=Costant یا dV=0

50 پوښتنه: له حرارتي آلوده ګي څخه څه پوه شوی یاست؟

ځواب: پوهیږو چې د یو حرارتي انجمن کار آیي تل له یو څخه لږ وي پدې معنی چې ځینی موثر کار اجرا کوي مګر اکثره انرژی چاپیریال ته له لاسه ورکړی انرژي د چاپیریال انرژی سره جمع کیږي او حرارتي الوده ګی منځ ته راځي. سیانسدانان عقیده لري چې د موتر او نورو ماشینونو پواسطه د حرارت ورکولو ادامه پدی منجر کیږي چې کره (ځمکه) ګرمه شي. یعنې د اتموسفیر د تودوخې په درجه کې زیاتوالی راځي. که یوه درجه لوړه شي قطبي یخ ویلی کیږي او فجیع نتایج رامنځ ته کیږي.

51 پوښتنه: Intensive او Extensive متغیر کوم دی؟

ځواب: Intensive متغیر (عموماً د تودوخې درجه، فشار- غلظت) دی د سیستم له سایز څخه قیمت یې مستقل دی. Extensive متغیر عموماً (کتله، سطح مساحت، حجم) دی. چې دوی د سیستم د سایز سره متناسب قیمت لري.

www.ketabton.com

52 پوښتنه: د متغیرو د حالت توابعو څخه مو څه مفهوم واخیست؟
ځواب: د متغیر یا تابع حالت د سیستم حالاتو د تغیر پورې اړه لري او هغه تغیر پورې اړه نه لري چې پرې وارد شوی وی تقریباً له ابتدایي حالتڅخه وروستنی حالت پورې).
53 پوښتنه: برقی کار څنګه واقع کیږي؟
ځواب: برقي کار هغه وخت په سیستم کې اجرا کیږئ چې د ایونونو تر منځ تعامل صورت ونیسی.
54 پوښتنه: څه وخت میخانیکی کار صورت نیسي؟
ځواب: میخانیکی کار د سیستم تغیراتو پورې اړه لري کله چې په موجود حجم له بیرون څخه فشار وکارول شي میخانیکی کار په ګازي سیستم کې اهمیت لري.
55 پوښتنه: څه وخت به یو سیستم داسې کارسرته ورسوي چې له جذب شوی حرارت سره (چې سیستم یې جذبوي) مساوي وي؟
ځواب: د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس.

$$\Delta E = q + W$$

که $\Delta E = 0$ شي یعنې هغه وخت ممکن دی چې سیستم کې داسې تغیر وي چې د سیستم داخلی انرژی ثابته پاتې شي.

$$0 = q + W$$
$$-W = q$$

(-W) دا مفهوم لري چې د سیستم پواسطه کار اجرا شوی دی.
56 پوښتنه: د W او q . (+) مثبت او (-) منفی علامې څه مفهوم لري؟
ځواب:

+q= هغه حرارت دی چې د سیستم پواسطه جذب شوی دی.
-q= هغه حرارت دی چې د سیستم پواسطه آزادیږي.
+W= هغه کار دی چې په سیستم باندې اجرا شوی دی.
-W= هغه کار دی چې د سیستم په وسیله اجرا شوی دی.

57 پوښتنه: د کیمیاوي تعامل مهمه جنبه څه ده؟
ځواب: د کیمیاوي تعاملاتو یوه مهمه جنبه د انرژی تغیرات دی کوم چې تعامل سره همزمان وي. دانرژی دغه تغیرات د تودوخې، رڼا، برق، میخانیکی کار او نورو په شکلونو کې وي. د انرژی دغه تغیرات د کیمیاوي تعامل انرژتیك تغیراتو په نامه یادیږي.
58. پوښتنه: داخلی انرژی څه شی دی؟
ځواب: هر جسم د یو معین مقدار انرژی پواسطه سره وصل شوی دی کوم چې د جسم کیمیاوي طبیعیت، د تودوخې درجه، فشار او حجم پورې اړه لري. دغې انرژی ته داخلی انرژي یا ذاتی انرژی وایي او په E سره ښودل کیږي.

www.ketabton.com

59. پوښتنه: د کیمیاوي پیښو (جریانات) په مختلفو ډولونو کې د انتلپی تغیراتو د حالت نومونه مطلوب دی؟

ځواب:

1. د تشکل (جوړېدو) د حرات انتلپی.
2. د سون حرارت (تودوخه)
3. د خنثی کولو حرارت.
4. د حل کولو حرارت (د محلول حرارت)
5. د هایدریشن حرارت او داسي نور.

60 پوښتنه: د حرارت مناسبت د Sublimation (تصعید)، ذوب او د تبخیر انتلپی په منځ کې مطلوب دی.

ځواب: دتصعید پیښته په یوه مرحله کې مستقیماً له جامد حالت څخه د بخار حالت ته تغیر دی. ځینی تغیرات په دوه مرحلو کې صورت نیسي. (1) په لومړی مرحله کې جامد په مایع حالت بدلون مومی. په دغه مرحلو کې د انتلپی تغیر د ویل کېدو انتلپی ΔH_f او په دویمه مرحله کې مایع په بخار بدلون مومی . د دغې مرحلې انتلپی د تبخیر انتلپی ΔH_V څخه عبارت دی. Hass د قانون په اساس ، د تصعید د مجموعی انتلپی تغیر مساوي ده. انتلپی تغیر په دوه مرحلو کې . او د لاندې رابطې پواسطه ارائه کیږي.

$$\Delta H_{Sub} = \Delta H_f + \Delta H_v$$

61 پوښتنه: د Hass 's قانون څخه نتیجه حاصلیږي چې حرارتي. کیمیاوي معادلې څو ځلې منقسم شوي یا علاوه یا تفریق شوی دی لکه د لاندې الجبري معادلې په شان:

د رابطې: $\sum \Delta H^0{}_{Productsw} - \sum \Delta H^0$ تعامل کونکی

تولیدات

62 پوښتنه: د رابطې انرژی څه مفهوم لري؟ څنګه کولای شو چې د د زیاتو تعاملاتو د انتلپی تغیر د تعین کولو لپاره یې وکاروو؟

ځواب: د رابطې انرژی داسې تعریف شوی ده ((د هغه مقدار انرژي معادل E انرژی ده چې د یو مرکب د یو مول د روابطو د ماتولو لپاره ضرورت ده)) په اندوترمیک پیښو کې د اتومونو ترمنځ د روابطو، تړول، همدارنګه په اکزوترمیک پیښو کې د اتومونو ترمنځ د روابطو جوړیدل انرژی ته ضرورت لري له ترمو-کیمیاوي ارقامو څخه د مختلفو روابطو انرژي محاسبه کولای شو. دمثال په ډول په میتان CH_4 کې د C-H د رابطې انرژي د انتلپی د تشکل څخه محاسبه کیدای شي د میتان په ګازي حالت کې د C-H د رابطې انتلپی $166{,}3KJmole^{-1}$ ده یعنې:

$$C_{(g)} + 4H_{(g)} \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H = -166{,}3KJ$$

www.ketabton.com

بناء پردې ، مونږ باید د C-H د رابطې د ماتولو په ځلور موله په پام کې ولرو. یعني:

$$\text{د رابطې انرژي}\ (C-H)E = \frac{1663}{4} = 416KJmole^{1}$$

63 پوښتنه: د رابطې د ایجاد او تجزیې انرژۍ تر منځ کوم مناسبت موجود دی؟

ځواب: د رابطې د جوړېدو انرژي هغه مقدار انرژۍ ده کوم چې د یو مول د یو مرکب یا مالیکول د ماتولو لپاره ضرورت ده. حال داچې د تجزیې وړ انرژي هغه مقدار انرژي ده چې د یو دوه اتومه مالیکول د رابطې د ماتولو لپاره ضرورت ده

64 پوښتنه: د استحکام او نظم د روابطو تر منځ کوم عمومي مناسبت شته؟

ځواب: عموماً: د نظم رابطه د استحکام رابطې څخه زیاته ده او په روابطو کې د استحکام حالت په درې ګوني، دوه ګوني او یوه ګوني رابطې کې چې د کاربن اتومونو تر منځ موجوده ده په لاندې ډول دی.

$$C \equiv C > C = C > C - C$$

65 پوښتنه: په ستندرد حالت کې د یو عنصر د انتلپی قیمت څومره دی؟

ځواب: د قرار داد په مطابق د عنصر انتلپی په ستندرد حالت (یو اتموسفیر فشار $25^\circ C$ تودوخه) کې صفر قبول شوی دی.

66 پوښتنه: په ترمو کیمیاوي تعاملاتو کې د تعامل کوونکو او تولیداتو د فزیکی حالاتو د ذکر کولو توضیح ولې ضروري ده؟

ځواب: - په ترمو – کیمیاوي تعاملاتو کې د تعامل کوونکو او محصولاتو د فزیکی حالاتو ذکر کول ځکه ضروري دی چې دجسم په هر فزیکی حالت کې د یو معین مقدار انرژۍ پواسطه متحد شوی دی د مثال په ډول د جسم جامد حالت یو معین مقدار انرژۍ لري، کله چې جسم په مایع حالت بدلون ومومي دا حالت هم معین مقدار انرژۍ لري، خو د مایع حالت انرژي د جامد حالت له انرژۍ څخه زیاته ده او دا د ویلې کېدو د انتلپی له امله.

67 پوښتنه: د لاندې تعاملاتو د ΔS علامه وښایاست د جوابونو لپاره خپل دلایل ووایاست؟

$$(i) \qquad MgCO_3(S) \longrightarrow MgO(S) + CO_2(g)$$

$$(ii) \qquad 2H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow N_2H_4(i)$$

ځواب: د انتروپی زیاتوالی پدې دلالت کوي چې د جسم د بې نظمی درجه زیاتیږي په (1) تعامل کې یو مول جامد جسم تجزیه کیږي په یو مول جامد او یو مول ګاز محصول باندې بناءً ΔS باید مثبت وی (یعني $0 <$ تعامل کوونکو $S -$ محصولاتو $S = \Delta S$) په (2) دویم تعامل کې 3 موله ګازات تعامل کوي او یو مول مایع محصول لاسته راځي. څرنګه چې په مایع حالت کې بې نظمی نسبت ګازی حالت ته کمه ده پس ΔS منفی ده.

68 پوښتنه: آیا په لاندې حالاتو کې د یو سیستم د مجموعی انرژۍ ظرفیت باید زیات یا کم شي؟

www.ketabton.com

(1) که سیستم کار اجرا کړي (2) د چاپیریال سره د حرارتي انتقال (3) له بهر څخه په سیسم باندې کار وشي او (4) د داخلي فشار په خلاف سیستم کار سرته ورسوي.

ځواب:

(I) که سیتسم کار سرته ورسوي و انرژي يې کميږي پس د مجموعي انرژی په مقدار کې کمښت راځي.

(II) سیستم چاپیریال ته حرارت انتقالوي بناءً سیستم له ځانه انرژی د حرارت په شکل له لاسه ورکوي پس د سیستم مجموعي انرژی په مقدرا کې کمښت راځي.

(III) که له بهر څخه په سیستم کار اجرا شي په انرژی کې يې زياتوالی راځي. بناٴ د سيستم د مجموعي انرژي په مقدار کې زياتوالی راځي.

(IV) که سیستم د داخلي فشار مخالف کار سرته ورسوي طبعاً انرژی له لاسه ورکوي نو ځکه د سیستم د مجموعي انرژی مقدار کې کمښت راځي.

69 پوښتنه: د ایزوترمال، ادیا باتیك او دوراني پیښو و حالت وضعیت مطلوب دی؟

ځواب:

په دوراني پيښو کې $\Delta E = 0$ ده

په ایز ترمال پيښو کې $\Delta T = 0$ ده.

په ادیاباتیك پيښو کې $q = 0$ ده.

70 پوښتنه: د خودبخودي او غیر خود بخودي تعاملاتو معیارونه کوم دی؟

ځواب: د خود بخودي تعامل لپاره ΔG = منفي قیمت ، ΔH = منفي قیمت، ΔS = مثبت قیمت او د غیر خود بخودي تعامل لپاره ΔG =مثبت قیمت، ΔH = مثبت قیمت او ΔS = منفي قیمت وي د Δ H او Δ S د قیمتونو په اساس لاندي محاسبه کولای شو.

په ترتیب سره په $\Delta G = 0$ منفي قیمت او مثبت قیمت وي $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

71 پوښتنه: د انتروپی تغیر به د (I) ادیا باتیك پیښو، (II) رجعي او غیر رجعي پیښو لپاره څه وي؟

ځواب: - (I) $S = 0$ دی. (II) د رجعي پیښې لپاره $ds = \frac{q_{rev}}{T}$ او

(II) د غیر رجعي پېښې لپاره $ds = \frac{-q_{rev}}{T}$ دی.

72 پوښتنه: په ثابت فشار او ثابت حجم کې د تعامل حرارت څه دی؟

ځواب: (1) $\Delta H = H_{\text{تولیدات}} - H_{\text{تعامل کوونکی}}$ ، اکثراً. $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ کله چې (V) ثابت وي $\Delta V = 0$ ده پس:

$$\Delta H = \Delta E$$

www.ketabton.com

ΔH = پـه ثابت فشار کې د تعامل حرارت دی. او ΔE = په ثابت حجم کې د تعامل حرارت دی.

متنوع عددی مسایل

1 پوښتنه: د لاندې تعامل ΔH محاسبه کړی. که د C-H د رابطې انرژي $415\,KJ/mole$ او C-Cl د رابطې انرژی. $326KJmole^{-1}$ وي.

$$H-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}-Cl \longrightarrow C(g)+2H(g)+2Cl(g)$$

ځواب: مونږ ښودلای شو چې:

ΔH تعامل = $\sum\Delta H$ محصولات - $\sum\Delta H$ تعامل کوونکو

$$\Delta H = \Delta H_F(c)+2\Delta H_F(H)+2\Delta H_F(Cl)-\Delta H_F CH_2Cl_2 ....(1)$$

ځرنګه چې...... $2H+2Cl+C=CH_2Cl_2$ .... کیږي پس

$$(1) \qquad C-H \longrightarrow C+H, \quad \Delta H_1 = 415KJmole^{-1}$$

$$(2) \qquad C-Cl \longrightarrow C+Cl, \quad \Delta H_2 = 326KJmoleh-1$$

$$\Delta H_F = 2(415)+2(326) = 830+652$$

او

$$\Delta H_F = 1482KJmole^{-1} ....(2)$$

که دغه قیمت په (1) معادله کې وضع کړو لرو:

$$\Delta H = \Delta H_F(C)+2\Delta H_F(H)+2\Delta H_F(Cl)-\Delta HLFCH_2Cl_2$$

$$\Delta H = 0+2\cdot 0-1482$$

$$\Delta H = -1482KJmole^{-1}$$

د ΔH منفی قیمت ښئ چې د رابطې ماتول یو اکزوترمیك پیښه ده.

2 پوښتنه: د لاندې تعامل د انتلپی تغیر مطلوب ده.

$N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3 - 92{,}38KJ$ په 298K

که $R = 8{,}3143mole^{-1}K^{-1}$ او $\Delta H = -92{,}38KJ$ په 298K وي.

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta ng)RT ....(1)$$

Δng = د ګازي محصولاتو مولونه- د ګازی تعامل کوونکو مولونه یعنې:

$$\Delta ng = 2-(1+3) = -2$$

که قیمتونه په (1) معادله کې وضع کړو. لرو:

www.ketabton.com

$$-92,38 = \Delta E + (-2)(8,3143)(298)$$
$$\Delta E = -87,42KJ$$

3 پوښتنه: که یو مول یخ په 273K او یو اتموسفیر فشار کې په مایع بدلون وموسی انتروپی به یې څومره وي؟

ځواب:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta Hf}{T} = \frac{6025Jmole^{-1}}{273K} = 22,1Jmole^{-1}K^{-1}$$

4 پوښتنه: په 373K کې یو مول مایع اوبه په بخار باندې $40,8KJmole^{-1}$ حرارت ته ضرورت لري د نوموړې پیښې د انتروپی تغیر محاسبه کړی. یعنې:

$$\Delta S = ?$$

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

څرنګه چې په ستندرد حالت یعنې 273K (د اوبو د جوش ټکی) کې د انتقال د تعادل حالت دی لهذا 0 $\Delta G^0 = 0$, $\Delta H = \Delta H^0 = 40,8KJmole^{-1}$ دی دا قیمتونه په پورته معادله کې وضع کوو.

$$0 = 40,8 - 373\ \Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = \frac{40,8}{373} = 1094Jmole^{-1}K^{-1}$$

5 پوښتنه: په 0^0C کې یخ او اوبه په تعادل کې دی او ΔH یې $+6\,K\,Jmoel^{-1}$ دی د نوموړې پیښې.

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

یعنې د یخ بدلون په مایع باندې ΔS محاسبه کړی.

ځواب:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T} = \frac{6000Jmole^{-1}}{373K}$$

$$\Delta S_f = 21,97Jmole^{-1}K^{-1}$$

6پوښتنه: د $Ag_2O(S) \longrightarrow 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)K^{-1}$ تعامل $\Delta H = 30,56KJmole^{-1}$ او په یو اتموسفیر کې $\Delta S = 0.066KJK^{-1}mole^{-1}$ ده که $\Delta G = 0$ وي د تودوخې درجه محاسبه کړی. اکثراً اټکل ددې تعامل مستقیماً (1) د تودوخې په همدې درجه (II) د همدې تودوخې درجه څخه ښکته دی.

ځواب:

www.ketabton.com

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta H = T\Delta S$$
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30{,}56KJmole^{-1}}{0{,}066KJmole^{-1}K^{-1}}$$ $\Delta G = 0$ دی
$$T = 463{,}1K$$

لذا د تودوخې دغه درجه 463,1K کله چې $\Delta G = 0$ وي تعامل په تعادل کې دی یعنې د دواړو خواو تعاملاتو سرعتونه سره مساوي دی.

که T له دغې تودوخې درجې څخه ټیټه وي ، ΔG , ΔH , ΔS قیمتونه مثبت دی پس تعامل خودبخودی دی.

7- پوښتنه: د ΔH او ΔS له لاندې قیمتونو څخه ووایاست چې آیا په 298 K کې تعاملات خودبخودی یا غیر خودبخودی دی.؟

A تعامل:

$$\Delta H = -10{,}5 \cdot 10^3 mole^{-1} \qquad \Delta S = +31{,}0JK^{-1}mole^{-1}$$

B تعامل:

$$\Delta H = -11{,}7 \times 10^3 Jmole^{-1} \quad , \quad \Delta S = -105JK^{-1}mole^{-1}$$

ځواب: څرنګه چې

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = -10{,}5 \times 10^3 Jmole^{-1} - 298K \times 31Jmole^{-1}K^{-1}$$
$$\Delta G = -19{,}738 \times 10^3 Jmole^{-1}$$

څرنګه چې $\Delta G < 0$ منفی قیمت لري پس په 298K کې دا تعامل غیر خودبخودی دی.

ii : دویم تعامل لپاره:

$$\Delta G = -11{,}7 \cdot 10^3 J\ mole^{-1} - 298K\left(-105JK^{-1}mole^{-1}\right)$$
$$\Delta B = 19{,}59Jmole^{-1}$$

څرنګه چې $\Delta G > 0$ مثبت قیمت لري په 298K کې دا تعامل غیر خود بخودی دی.

8 پوښتنه: په لاندې تعامل کې د تعادل ثابت K څومره دی. که د تودوخې درجه 400K دی؟

$$2NOCl_{(g)} \longleftrightarrow 2NO(g) + cl_2(g)$$

$\Delta H = 77{,}2KJmole^{-1}$, $\Delta S = 122JK^{-1}mole^{-1}$ په 400K کې.

ځواب:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$
$$= 77{,}2KJmole^{-1} - 400K\left(122JK^{-1}mole^{-1}\right)$$
$$= 28400Jmole^{-1}$$

www.ketabton.com

له بلې خوا. $\Delta G^0 = -2,303RT \log K$

$$\log K = \frac{-\Delta G^0}{2,303RT} = \frac{-28400 Jmole^{-1}}{2,303 \times 8,31 JK^{-1}mole^{-1} \times 400K}$$

$$K = Anti\log(-3,70) = Anti\log(-4+0,30)$$

$$K = Anti\log 0,30 \times 10^{-4}$$

$$K = 1,995 \times 10^{-4}$$

9 پوښتنه: د لاندې تعامل په پام کې نیولو سره.

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

په 700K کې د انتلپی او انتروپی تغیراتو ΔG محاسبه کړی که $\Delta H = -113,0 KJmole^{-1}$ او $\Delta S = -145 JK^{-1}mole^{-1}$ وي.

ځواب:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -113,0 - 700(-145)$$

$$\Delta G = -11,5 KJmole^{-1}$$

10 پوښتنه: د لاندې تعادل په 298K کې، که $K = 1,8 \times 10^{-7}$ وي د لوموړی تعامل ΔG^0 په څومره وي؟

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log K$$

$$= -2,303 \times 8,31 JK^{-1}mole^{-1} \times 298K\left(\log 1,8 \times 10^{-7}\right)$$

$$= -2,303 x 8,31 JK^{-1} x 298K (0,0384 - 7)$$

$$\Delta G = 39,73 KJmole^{-1}$$

11پوښتنه: انتلپی تعین کړی او ښایاست چې په ثابت فشار کې د انتلپی تغیر د هغه تعامل لپاره چې په ګازي حالت کې وي د $\Delta H = \Delta E + (\Delta n_{(g)})RT$ رابطې پواسطه ورکول کیږئ.

12 پوښتنه: د Hess's قانون بیان کړی.

13 پوښتنه: د یو کیمیاوي تعامل لپاره ΔH او ΔS مثبت دی . د کوم حالت لاندې توقع کیږي چې تعامل خودبخودی دی.؟

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

په 298K کې $\Delta H = -92,32 KJmole^{-1}$ دی. د داخلی انرژي تغیر قیمت به په 298K چې $R = 8,314 JK^{-1}mole^{-1}$ وي پیدا کړی.

ځواب: پوهیږو چې $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ او

www.ketabton.com

تعامل کوونکی $-\sum \Delta G^0$ محصولات $\sum \Delta G^0$ $\Delta G_f =$

(دتعامل کوونکو د جوړېدو ستندرد انرژی مجموعه) (د محصولاتو د جوړېدو د آزادی ستندرد انرژی مجموعه) د جوړېدو ستندرد آزاده انرژی

په ساده طریقه:

$$\Delta G = G_{\text{محصولات}} - G_{\text{تعامل کوونکو}}$$

که محصولاتو G<G تعامل کوونکو وي تعامل به خود بخودی پر مخ لاړ شي.

په بل عبارت د خودبخودی تعامل لپاره $\Delta G < 0$ منفی قیمت لري. ΔH او $T\Delta s$ مثبت دی لاکن $T\Delta s > \Delta H$ ځکه $(\Delta G = \Delta H - T\Delta s)$.

پس تعامل خودبخودی پر مخ ځي که $\Delta G < 0$ او $\Delta H < T\Delta s$ دی. له بلې خوا پوهیږو چې:

$$\Delta H = \Delta E + \left(\Delta n_{(g)}\right) RT$$

که پدې رابطه کې یې قیمتونه وضع شي لرو:

$$\left.\begin{aligned} \Delta ng &= 2-4 \\ &= -2 \\ K &= 298 \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &-92,38 = \Delta E + (-2x8,314x298) \\ &\Delta E = -97355,144 Jmole^{-1} \end{aligned}$$

14 پوښتنه: د Gibb's انرژی تعریف کړی. په آزاده انرژی کې تغیر نسبت خودبخودی ته څومره دی لاندې تعامل په پام کې ونیسي.

$$M_2O_{(s)} \longrightarrow 2M_{(S)} + \frac{1}{2} O_2(g)$$

$$\Delta H = 30 KJmole^{-1}$$

$$\Delta S = 0,07 KJK^{-1}mole^{-1}\,(1atm)$$

د تودوخې هغه درجه محاسبه کړی کوم چې تعامل خودبخودی یا غیر خودبخودی‌وي؟

ځواب: پوهیږو چې:

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

د خودبخودی تعامل لپاره $\Delta G < 0$ ده دلته $\Delta H = 30 KJmole^{-1}$ او $\Delta H = 0,07 KJK^{-1}mole^{-1}$

او T=? ده پس.

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{یا} \quad T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

د قیمتونو په وضع کولو سره:

www.ketabton.com

$$T > \frac{30KJmole^{-1}}{0,07KJK^{-1}mole^{-1}}$$

$$T > 42,85K$$

پس که د تودوخې درجه له 42,85K څخه لوړه وي تعامل خودبخودی او که له دې درجې څخه ټيټه وی تعامل غير خودبخود دی.

15 پوښتنه: د لاندې تعامل لپاره د ستندرد داخلی انرژی تغير محاسبه کړی. په 298K کې:

$$OF_{2(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2HF_{(g)}$$

د نوموړو مرکباتو د جوړېدو ستندرد انتلپی ګانې عبارت دی له:

$$OF_2 = 23KJmole^{-1} \ , \ H_2O = -241,8KJmole^{-1} \ , \ HF = -268,6KJmole^{-1}$$

ځواب: - پوهيږو چې:

$$\Delta H^0 = \sum H^0 - \sum H^0$$

تعامل کوونکي محصولات

$$= O)2(-268,6) - [23 + (-241,8)]$$

$$= -537,2 + 218,8$$

$$\Delta H^0 = -318,4KJ$$

او

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta n_{(g)} RT$$

که دغه قيمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$\begin{cases} \Delta H^0 - 318,4KJ \\ \Delta n = 3 - 2 = 1mole \\ R = 8,314KJmole^{-1} \\ T = 298K \end{cases}$$

$$-318,4 = \Delta E^0 - 1(8,314)(298)$$

$$\Delta E^0 = -320,9KJ$$

16 پوښتنه: د $A_{(S)} \longrightarrow B_{(S)} + C_{(S)}$ تعامل په نظر کې ونيسي په O^0K کې ؛ د انتروپی تغير په څو وی. که ټول مواد کامل کرستل وي. ؟ ستاسو مقنع ځواب مطلوب دی. په 1atm او 298K کې د انتروپی تغير محاسبه کړی د موادو خالص انتروپی ګانې په لاندې ډول دی.

$C = 152JK^{-1}mole^{-1}$ او $B = 302JK^{-1}mole^{-1}$, $A = 130JK^{-1}mole^{-1}$.

ځواب: دترمودیناميك د دريم قانون پر اساس په OK کې د کامل کرستل جسم انتروپي مساوي صفر ده.

پوهيږو چې:

www.ketabton.com

$$\Delta S^0 = \sum S^0 - S^0$$
$$= (203+152)-130 = 225JK^{-1}mole^{-1}$$

17 پوښتنه: په 25^0C تودوخه او 1atm فشار کې د H_2 او Br_2 د تجزيې انرژۍ ګانې په ترتيب 436 او $190KJmole^{-1}$ دي. د HBr د تجزيې انرژۍ محاسبه مطلوب ده د جوړېدو مشابه حالت انتلپي $-36KJmole^{-1}$ ده.

جواب: مونږ لرو چې:

$$HBr_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + Br_{(g)} \qquad \Delta H = ?$$

او

$$\Delta H^0 = \sum H^0 - \sum H^0$$
$$= (436+190)-(-36) = 662KJmole^{-1}$$

په 25^0C تودوخه او 1atm فشار حالت کې $\Delta H = \Delta H^0$ دي.

18 پوښتنه: لاندې حالات توضيح کړی.

(i) د عنصر مطلقه انتروپی

(ii) د جوړېدو انتلپی

19 پوښتنه: د $2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$ ، په 298K کې د تعادل ثابت محاسبه کړی.
$\Delta H^0 = 77,2KJmol^{-1}$ ، $\Delta S^0 = 122JK^{-1}mole^{-1}$, $R = 8,314JK^{-1}mole^{-1}$.

ځواب:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$
$$= 77200Jmole^{-1} - 2198(122JK^{-1}mole^{-1})$$
$$= 40844Jmole^{-1}$$

له بلې خوا لرو:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K = -2,303RT\log K$$

که پدې معادله کې د ΔG^0 ، R او T قيمتونه وضع کړو لرو:

$$\log K = -\frac{40844}{2,303x8,314x298} = -7,1583$$

$$K = 6,94x10^{-8}$$

20 پوښتنه: د رابطې د جوړېدو او ماتېدو ترمنځ د انرژۍ توپير، د هر يو لپاره د يو مثال په مرسته توضيح مطلوب ده؟

21 پوښتنه: د ترموديناميك د لومړی قانون حالت کې وښاياست چې: $q_V = q_p + \Delta n_{(g)}RT$ ،

22 پوښتنه: د تبخير انتلپی تعريف مطلوب دی او منفی کيدای شي؟

www.ketabton.com

23 پوښتنه: د ډېرو خودبخودي جرياناتو لپاره د $\Delta H, \Delta G$ او ΔS علامې وښاياست؟

24 پوښتنه: لاندې سيستمونه تعريف کړی 1- مجزا سيستم (II) ايزوترمال سيستم (III) اديباتيك سيستم:

25 پوښتنه: په 27^0C تودوخه کې د ايديال ګاز يو مول ايزوترمال او رجعی انبساط له 4 lit څخه 40lit ليترو ته کړی دی او بېرته د مقابل فشار له امله په تدريج کمېږي د نوموړی پيښې q ، W ، ΔE ، ΔH , ΔG او ΔS. محاسبه کړی.

جواب: څرنګه چې پيښه ايزوترمال ده پس:

$$dT = 0\ ,\ E = 0\ \ ,\ \Delta E = 0$$

د ترموديناميك د لومړی قانون په اساس.

$$(1) \qquad q_{rev} = \Delta E + W = 0 + 5744 = 5744J$$

د سوال په اساس

$$(2) \qquad \Delta H = \Delta E + P\Delta V = 0 + 0 \cdot 0 = 0$$

$$(3) \qquad \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = 2,303nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = 2,303 \cdot 1 \cdot 8,314 \times 300 \times \log 440$$

$$\Delta G = -5744J$$

$$(4) \qquad \Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5744}{300} = 19,m015JK^{-1}$$

26پوښتنه: د ايديال يو مول ګاز په 27^0C کې ايزوترمال انبساط کړی دی نو څکه فشار يې له 50 اتموسفير څخه 5 اتموسفيرو ته تنزيل کړی دی. د ΔE ، ΔH ، ΔG او ΔS ترموديناميکی مقادير محاسبه کړی.

ځواب: څرنګه چې دا پيښه ايزوترمال او غير رجعی ده نو $dT = 0$ او $W = 0$ ده له بلې خوا ګاز ايديال دی د داخلی انرژی تغير او د تودوخې درجې تغير صفر دی يعنې: $\Delta E = 0$ ده نو د لومړی قانون په اساس.

$$q = \Delta E + W = 0 + 0 = 0$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta(nRT)\ ,\ \ pv = nRT$$

څرنګه چې n ، R او T ثابت دی يعنې: $\Delta(nRT) = 0$

پس:

$$\Delta H = 0 + 0 = 0$$

او

www.ketabton.com

$$\Delta G = 2,303nRT\log\frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = 2,303\cdot 1\cdot 8,314\cdot 300\log_{10}{}^{\frac{5}{50}}$$

$$\Delta G = -5,744J$$

لاکن د تعریف په اساس $G = H - Ts$ ده.

او

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{0-(-5,744)}{300}$$

$$\Delta S = 19,15JK$$

27 پوښتنه: په 27^0C کې د يو مول گاز رجعی تراکم کې له 0,5 اتموسفير څخه هر 25 اتموسفير پورې ΔG محاسبه کړی.

ځواب: څرنگه چې داپيښه ايزوترمال ده نو:

$$\Delta G = RT\ln\frac{P_2}{P_1} = 2341,51cal$$

په دغه رجعی تراکم کې دا ښئ چې د کار او Gibb's توابع يو شان دی په غير مستقيم ډول ΔG د لانديې رابطې پواسطه محاسبه کولای شو.

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

او ΔS د لاندې رابطې څخه حاصلوو:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S$$

(د ايديال گاز لپاره $\Delta E = 0$)

$$\Delta S = -7,805Cals$$

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

مکرراً

$$\Delta G = 0 - 300(-7,805)$$

$$\Delta G = 2341,51cals$$

پس ملاحظه کيږي چې په دواړو طريقو نتيجه يو شان ده.

28پوښتنه: په 27^0C تودوخې درجه کې د $CuSO_4\ .\ 5H_2O$ د تجزيې فشار 5,06mmHg او د اوبو د بخار فشار 18,03mmHg دی. د لاندې تعامل لپاره د آزادی انرژی تغير محاسبه کړی.

$$CuSO_4\ .\ 3H_2O_{(S)} + 2H_2O_{(L)} \longrightarrow CuSO_4\ .\ 5H_2O$$

ځواب: د آزادی انرژي تغير د لاندې رابطې څخه لاسته راځي.

$$\Delta G = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} = 2,303nRT\log\frac{P_2}{P_1}$$

www.ketabton.com

څرنګه چې:

$P_1 = 5,06mmHg \quad , T = 273 + 27 = 300K \qquad R = 1,987\, cal/\deg.mole \quad n = 2$

دی پس: $P_2 = 18,03mmHg$

$$\Delta G = 2x1,987x300x\log\frac{108,03}{5,06}$$

$$\Delta G = 1492,0012cal$$

29 پوښتنه: په 27^0C کې د یو کیمیاوي تعامل لپاره د $\Delta H = -22,6\, KCal/\deg$ او $\Delta S = -45,2\, cal/\deg$ دی. دغه قیمتونه د تودوخې درجې سره تغیر نه کوي. د نوموړی تعامل د ΔG قیمت به څو وي؟

ځواب: پوهیږو چې:

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

$$\Delta G = -22,6Kcal - 300(-45,2)$$

$$\Delta G = -22,6Kcal + 13560cal$$

$$\Delta G = -9,040Kcal$$

30 پوښتنه: د ترمودینامیك له لومړی، دویم او دریم قانون څخه کوم مفاهیم ظاهریږي.

ځواب: د ترمودینامیك لومړی قانون د انرژي تابع حالت معین کوی. د ترمودینامیك دوم قانون د انتروپی مفهوم ورکوي. دریم قانون صرف د انتروپی د قیمت حد مطرح کوي. د Nernst حرارتي تیوري کلی نتیجه څخه پیروي کوي.

31 پوښتنه: په 25^0C $(298K)$ کې د لاندې تعامل د انتروپی تغیر محاسبه کړی.

$$Ag_2O_{(S)} \longrightarrow 2Ag_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)}$$

$$S^0Ag = 42.67JK^{-1}mole^{-1}$$

$$S^0Ag_2O = 121,75JK^{-1}mole^{-1}$$

دی. $S^0O_2 = 205,01JK^{-1}mole^{-1}$

ځواب: د یو تعامل د انتروپی ستندرد تغیر (ΔS^0) عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 \ - \ S^0$$

$$\Delta S^0 = 2(42,67) + \frac{1}{2}(205,01) - 121,75$$

$$\Delta S^0 = 66,09JK^{-1}mole^{-1}$$

32 پوښتنه: د ΔG^0 څخه څرنګه د تعادل ثابت محاسبه کولای شو؟

ځواب: د تعادل ثابت له لاندې رابطې څخه محاسبه کولای شو.

www.ketabton.com

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

څرنګه چې ΔG^0 رومبی محاسبه شوی نو د تعادل ثابت محاسبه کیدای شي.

33 پوښتنه: د یو جسم ستندرد مطلقه انټروپی څه دی؟

ځواب: د یو جسم ستندرد مطلقه انټروپی (S^0) په ستندرد حالت $(1atm.298K)$ کې جسم انټروپی ده.

34 پوښتنه: د ΔS^0 او ΔG^0 په ارتباط عددی مسایل.

د لاندې تعامل د ستندرد انټروپی تغیر محاسبه کړی.

$$N_{2(g)} + O_2 \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

که:

$SN_2 = 191,6JK^{-1}mole^{-1}$, $S^0O_2 = 205JK^{-1}mole^{-1}$ او $S^0NO = 210,45JK^{-1}mole^{-1}$ وي.

$$\Delta S^0 = S^0 \quad - \quad S^0$$

$$\Delta S^0 = 2(210,45) - [191,60 + 205]$$

$$\Delta S^0 = 420,90 - 396,60$$

$$\Delta S^0 = 24,30JK^{-1}mole^{-1}$$

35 پوښتنه: د ګالوین په صفر درجه تودوخې کې د کامل کرستلی جسم انټروپی څومره ده.

ځواب: صفر

36 پوښتنه: د ایدیال ګاز لپاره $\left\{\frac{\partial E}{\partial V}\right\}_T = 0$ او $\left\{\frac{\Delta H}{\partial P}\right\}_T = 0$ امکان لري.؟

ځواب: هو

37 پوښتنه: دا ممکنه ده چې د ایدیال ګاز لپاره ادیاباتیک انبساط د یوه نری (کوچنی) سوری له منځه څخه تېر شي او $\Delta H = 0$ وي؟

ځواب: هو

38 پوښتنه: د ایدیال ګاز د مخصوصه حرارت د تعبیر حالت (1) په ثابت حجم کې (2) په ثابت فشار کې مطلوب دی؟

ځواب:

$$\begin{cases} i) \quad Cv = \left\{\frac{\partial E}{\partial P}\right\}_V = T\left\{\frac{\partial S}{\partial T}\right\}_V \\ ii) \quad Cp = \left\{\frac{\partial H}{\partial T}\right\}_P = T\left\{\frac{\partial S}{\partial T}\right\}_P \end{cases}$$

39 پوښتنه: د دوه ایدیال مایعو انټروپی به په مخلوط حالت کې زیاتوالی ومومی؟

ځواب: هو

www.ketabton.com

40 پوښتنه: په یوه کیمیاوي تعامل کې د آزادی انرژي تغیر د کومې رابطې پواسطه محاسبه کیږي؟

ځواب: $\partial G = -RT\ln Kp + RT\ln Qp$

41 پوښتنه: د کیمیاوي تعادل ترمودینامیکی معیار څه دی؟

ځواب: $(\partial G)_{P.T} = 0$

42 پوښتنه: په لاندې جریاناتو (تعاملات) کې به ΔS مثبت یا منفی وی؟

$a)\quad H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$

$b)\quad H_2O_{(L)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$

$C)\quad 2H_{2(g)} + N_{2(g)} \longrightarrow N_2H_{4(L)}$

ځواب: (a) او (b) کې مثبت او C کې منفی دی.

43 پوښتنه: د لاندې اصطلاحاتو قیمتونه ولیکی؟

$i)\quad S_T = ?$ $\qquad iii)\quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = ?$

$ii)\quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = ?$ $\qquad iv)\quad \Delta S_{fus}$

V) په $0^0 K$ کي د ټولو کامل کرستلی جامداتو انتروپی

Vi) د تودوخې صفر درجې ته نږدې د Cp او Cv قیمتونه

Vii) د عنصر خالصه یا مطلقه انتروپی څه ده؟

Viii) د یو تعامل د انتروپي تغیر تل کیدای شي صفر وي؟

ix) د یو سیستم د بې نظمی اندازه S ده. د لاندې تعاملاتو لپاره د ΔS اټکل مطلوب دی.

$a)\quad H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$

$b)\quad H_2O_{(L)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$

$C)\quad NaCl_{(L)} \longrightarrow NaCl_{(S)}$

ځوابونه:

$1)\quad S_0 + \int_0^T \frac{Cp}{T}dT \qquad II)\quad \Delta S \qquad III)\quad \lim_{T\to 0}\frac{Cp}{T}$

$IV)\quad \frac{\Delta H_{fus}}{T_F} \qquad V)\quad Zero(o) \quad Vi)\quad Cp \to 0, Cv \to 0$

$VII)\quad Zero(00) \qquad VIII)$ نه

(IX) په (a) او (C) تعاملاتو کې ΔS. منفی او په (b) تعامل کې ΔS مثبت ده.

44 پوښتنه: څه معنی لري چې یو سیستم د تعادل حالت کې دی؟

www.ketabton.com

ځواب: یو سیستم ته هغه وخت ویلای شو ترمودینامیکی تعادل کې دی چې د متغیرو د حالت قیمتونه په ټول مدت کې د سیستم بیرون سره ثابت پاتې شي هلته درې عمده معیارونه دی.

- حرارتی تعادل: د سیستم د تودوخې درجه له بهر سره یو شان ثابته باید پاتې شي.
- میخانیکی تعادل: د سیستم میخانیکی خواص له بهر سره باید ثابت پاتې شي یعنې د سیستم هره برخه میخانیکي کار سرته نه رسوي
- کیمیاوي تعادل: د سیستم کیمیاوي جوړښت باید ثابت پاتې شي بې له کوم کیمیاوي تغیر سره په غیر متجانس سیستم کې د متغیرو حالت، د هر فاز باید ثابت پاتې شي.

45 پوښتنه: د ترمودینامیکی جریاناتو حالت او وضعیت مطلوب ده.

ځواب:

(1) په Isothermal جریاناتو کې $\Delta T = 0$ ده

(2) په ادیاباتیك جریاناتو کې $\Delta q = 0$ ده

(3) په ایزوباریك جریاناتو کې $\Delta P = 0$ ده

(4) په Isocharic جریاناتو کې $\Delta V = 0$ ده

(5) په دورانی (حلقوی) جریاناتو کې $\Delta E = 0$ او $\Delta H = 0$ دی.

د ځیلواکی په هیله

پوهنمل حبیب الله "نواب زاده"

www.ketabton.com

Publishing Medical Textbooks

Honorable lecturers and dear students!

The lack of quality textbooks in the universities of Afghanistan is a serious issue, which is repeatedly challenging students and teachers alike. To tackle this issue we have initiated the process of providing textbooks to the students of medicine. For this reason, we have published 156 different medical textbooks from Nangarhar, Khost, Kandahar, Herat, Balkh and Kapisa medical colleges and Kabul Medical University. Currently we are working to publish 20 more medical textbooks for Nangarhar Medical Faculty. It should be mentioned that all these books have been distributed among the medical colleges of the country free of cost. All published medical textbooks can be downloaded from www.ecampus-afghanistan.org

The Afghan National Higher Education Strategy (2010-1014) states:

"Funds will be made available to encourage the writing and publication of textbooks in Dari and Pashtu. Especially in priority areas, to improve the quality of teaching and learning and give students access to state – of – the – art information. In the meantime, translation of English language textbooks and journals into Dari and Pashtu is a major challenge for curriculum reform. Without this facility it would not be possible for university students and faculty to access modern developments as knowledge in all disciplines accumulates at a rapid and exponential pace, in particular this is a huge obstacle for establishing a research culture. The Ministry of Higher Education together with the universities will examine strategies to overcome this deficit."

The book you are holding in your hands is a sample of a printed textbook. We would like to continue this project and to end the method of manual notes and papers. Based on the request of Higher Education Institutions, there is the need to publish about 100 different textbooks each year.

As requested by the Ministry of Higher Education, the Afghan universities, lecturers & students want to extend this project to the non-medical subjects e.g. Science, Engineering, Agriculture, Economics, Literature and Social Science. It should be remembered that we publish textbooks for different colleges of the country who are in need.

I would like to ask all the lecturers to write new textbooks, translate or revise their lecture notes or written books and share them with us to be published. We will ensure quality composition, printing and distribution to the medical colleges free of charge. I would like the students to encourage and assist their lecturers in this regard. We welcome any recommendations and suggestions for improvement.

www.ketabton.com

It is worth mentioning that the authors and publishers tried to prepare the books according to the international standards but if there is any problem in th e book, we kindly request the readers to send their comments to us or the authors in order to be corrected for future revised editions.

We are very thankful to **Kinderhilfe-Afghanistan** (German Aid for Afghan Children) and its director Dr. Eroes, who has provided fund for this book. We would also like to mention that he has provided funds for 60 other medical textbooks in the past three years which are being used by the students of Nangarhar and other medical colleges of the country. Dr. Eroes has made funds available for 20 additional books which are being printed now.

I am especially grateful to **GIZ** (German Society for International Cooperation) and **CIM** (Centre for International Migration & Development) for providing working opportunities for me during the past five years in Afghanistan.

In our ministry, I would like to cordially thank Academic Deputy Minister, Prof. M Osman Babury and Deputy Minister for Administrative & Financial Affairs Prof. Dr. Gul Hassan Walizai, Dean of Nangarhar Medical Faculty Dr. Khalid Yar as well as Academic Deputy Dr. Hamayoon Chardiwal, for their continued cooperation and support for this project.

I am also thankful to all those lecturers that encouraged us and gave us all these books to be published and distributed all over Afghanistan. Finally I would like to express my appreciation for the efforts of my colleagues Hekmatullah Aziz, Fahim Habibi and Subhanullah in the office for publishing books.

Dr Yahya Wardak
Advisor & CIM-Expert at the Ministry of Higher Education
Kabul/Afghanistan, January, 2015
Office: 0756014640
Email: textbooks@afghanic.org

www.ketabton.com

Book Name Physical Chemistry (vol II) Thermodynamics
Author Habibullah Nawabzada
Publisher Nangarhar Medical Faculty
Website www.nu.edu.af
No of Copies 1000
Published 2015
Download www.ecampus-afghanistan.org
Printed at Afghanistan Times Printing Press

This Publication was financed by German Aid for Afghan Children, a private initiative of the Eroes family in Germany.

Administrative and Technical support by Afghanic.

The contents and textual structure of this book have been developed by concerning author and relevant faculty and being responsible for it. Funding and supporting agencies are not holding any responsibilities.

If you want to publish your textbooks please contact us:

Dr. Yahya Wardak, Ministry of Higher Education, Kabul

Office 0756014640

Email textbooks@afghanic.org

All rights reserved with the author.

Printed in Afghanistan 2015

ISBN 817525766 – 0

www.ketabton.com