

فهرست مطالب :

۱- قوانین ترمودینامیک

۲- تعادل در سیستم های یک جزئی

۳- تعادل در سیستم های چند جزئی خالص

۴- محلول ها

۵- ریاکرام های فاز (روتائی)

۶- تعادل در سیستم های چند جزئی

تاریخ کویزها : یکشنبه: ۱۳، ۱۲، ۱۵ یکشنبه: ۲۹، ۲۸، ۱۴ سه شنبه: ۸، ۳، ۱۴

رفع اشکال : وقت صبحی : داخلی 5261 خانم حمی دزدی

Simchi @ Sharif.edu

مراجع: ۱. گسگل

Upadhyaya Problems in Metallurgical Thermodynamics and kinetics .2

فصل اول. قوانین ترمودینامیک

قانون اول: مفهوم این قانون، اصل بقای انرژی است. می‌گویند کار به گرما یا بالعکس تبدیل

می‌شود و ممکن است همراه با تغییر انرژی درونی نیز باشد.

$$\Delta U = Q - W$$

مجموع گرمای گرفته شده منهای کار انجام شده برابر با تغییرات انرژی داخلی سیستم است.

85. 11. 24

قانون اول ترمودینامیک:

$$\Delta E = q - W$$

1) $\Delta E = 0 \rightarrow q = W$ مثال: $T = \text{const.}$ - چرخه

2) $W = 0 \rightarrow \Delta E = q$ مثال: $V = \text{const.}$

3) $q = 0 \rightarrow \Delta E = -W$ مثال: Adiabatic

4) $\Delta E = q - W$

$dE = \delta q - \delta W$ q و W تابع مسیر E : تابع حالت

در مورد 2، $\Delta E = q$ (چطور؟) با صفر کردن W ، یک مسیر معین را در نظر گرفته ایم (مسیر ثابت)

در حالت کلی نمی توان تابعی به جای q در نظر گرفت که تابع مسیر نباشد، مگر در حالت خاص.

بعنوان مثال $q = \int c_v dT$ ، این رابطه برای حجم ثابت نوشته شده است.

برای فرایند هم فشار: کار انبساطی: PdV $dE = \delta q - PdV$



نزدیک به حالت تعادل یعنی: (برگشت پذیر)

$$W = \int P dV$$

P در این رابطه فشار گاز است. اگر فرایند سریع باشد، $P_{ext} \neq P_{int}$. اما در مسائل ما P_{ext} .

راداریم

$$\rightarrow \int dE_p = \int \delta q_p - P dV \Rightarrow E_2 - E_1 = \int \delta q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$\int \delta q_p = \Delta H \quad \text{انتالپی}$$

چون P ثابت است، از زیر انتگرال بیرون می آید.

نتیجه ← اگر در فشار ثابت، تغییری در سیستم اتفاق افتد، مقدار حرارت مبادله شده با تغییر معنوی

حرارتی (انتالپی) برابر است.

تذکره. c_p در صفر مطلق، صفر است.

قرارداد: $\Delta H_{298^\circ} = 0$ حالت استاندارد: $T = 298^\circ K$

85.11.24

P(4)

حالت استاندارد را تعریف می‌کنیم. (رواقت برای ΔH یک مبدأ قرار می‌دهیم. زیرا مقدار

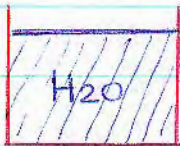
مطلق را نمی‌توان محاسبه کرد.

اگر نقطه‌ای شروع تغییر فرمایید، حالت استاندارد باشد، $\Delta H = H$

مثال: $H_2O : 25^\circ C \rightarrow 100^\circ C \quad \Delta H = H(100^\circ C)$

$H_2O : 35^\circ C \rightarrow 100^\circ C \quad \Delta H \neq H(100^\circ C)$

در مثال اول، محتوای انرژی آب را از $25^\circ C$ به $100^\circ C$ رسانده ایم.



q ، هم‌ارز ΔH است ولی با هم مساوی نیستند. زیرا مقداری

از q صرف گرم کردن ظرف و هوا شده است. $\uparrow \uparrow \uparrow q$ منبع حرارتی

از q صرف گرم کردن ظرف و هوا شده است.

در مورد تبخیر مایع: $H_2O(l) \xrightarrow{T=100^\circ C} H_2O(v)$

در این جا استحاله فیزی داریم. (در دمای ثابت) یا برای تغییر فاز آهن مثلاً $Fe \alpha \rightarrow Fe \gamma$

نیاز به افزایش محتوای انرژی است.

در ضمن انحلال نیز تغییر انتالپی ایجاد می‌کند. انحلال نمک در آب گرم‌تر است پس نمک در آب

سرد بیشتر حل می‌شود تا در آب گرم. $NaCl(s) \rightarrow NaCl(aq) + Q$

نکات مهم:

(1) انتالپی تابع حالت است. (2) انتالپی متغیری است جبروی. (کمیت مقارنی)

(3) از مورد دوم نتیجه می شود که واحد آن $\frac{kJ}{mol}$ است.

(4) علامت ΔH : $\Delta H > 0$: نواگیر $\Delta H < 0$: گرمازا $\Delta H = 0$

(5) انتالپی کمیتی است جمع پذیر. (Hess law)

(6) در صورتیکه استخوانه غازی نداشته باشیم، ΔH تابعی از دماست: $\Delta H = f(T)$

این تابعیت چگونه است؟ مثلاً یک مورد آن صحتوری بوردش است. برای روشن شدن

تابعیت آن کمیت های زیر را تعریف می کنیم:

$$C = \frac{\delta q}{T} \rightarrow \text{ظرفیت گرمایی}$$

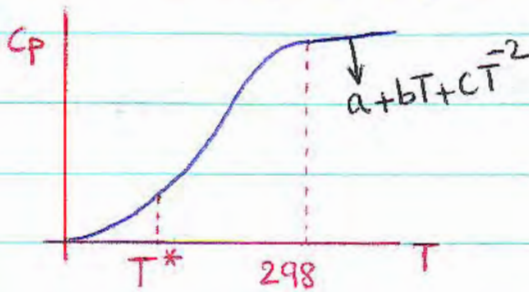
C تابعیت ΔH با T را نشان می دهد:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_p = \frac{dH}{dT} \quad (\text{هم فشار}) \\ C_v = \frac{dE}{dT} \quad (\text{هم حجم}) \end{array} \right. \quad \text{یا مشخص کردن مسیر فرایند:}$$

$$\rightarrow dH = C_p dT \rightarrow \int dH = \int C_p dT$$

نتیجه 1. مساحت زیر نمودار $C_p - T$ برابر است با ΔH .

نتیجه 2. C_p تابعی از دماست. $(C_p = f(T))$ این تابعیت چگونه است؟



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

a, b, c : ثابت تجربی

اگر $a = b = c = 0$ باشد، C_p عددی است ثابت. هم چنین در $T = 0^\circ K$ ، $C_p = 0$ است.

در نزدیکی صفر کلوین، رابطه‌ی فوق درست نیست و جمله‌ی aT^3 ایجاد می‌شود.

به شرط عدم تغییر فاز، ثابت فوق در محدوده‌های دمایی مختلف، متفاوت هستند. در نتیجه

C_p در محدوده‌های دمایی تعریف می‌شود. انترال $\int_{T_1}^{T_2} C_p dT = H_2 - H_1$ ، معین است.

$$\rightarrow H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \Delta H$$

(زیرا $C_p = 0$) $\rightarrow H_1 = 0$: اگر $T_1 = 0^\circ K$

$$C_p = \text{const.} \rightarrow \Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$



اگر H_1 را در دمای T_1 داشته باشیم، می‌توانیم H_2 را

بدست آوریم مگر آنکه نخواهیم ΔH را حساب کنیم.

اگر $T_1 = 0^\circ\text{K}$ باشد، H_1 صفر خواهد شد و بدین ترتیب، مبدأ صفر مطلق است. اما این کار

مشکل دارد: در نزدیکی $T = 0^\circ\text{K}$ ، رابطه‌ی C_p را نداریم. مثلاً در $T = 10^\circ\text{K}$ ، $C_p = aT^3$ است.

بعبارت دیگر باید چندین محدوده در نظر گرفت و برای هر محدوده نیز C_p مورد نظر را تعریف کرد.

در نتیجه نیاز به یک مبدأ مناسب داریم. بنا بر این حالت استاندارد را تعریف می‌کنیم. هم چنین مواد

دارای آلوتروپ‌های مختلفی هستند و در نتیجه حالت استاندارد برایشان فرق می‌کند. اما حالت

استاندارد را بطور تعریف می‌کنیم: پایدارترین حالت ماده در دمای مشخص و فشار یک جو یا

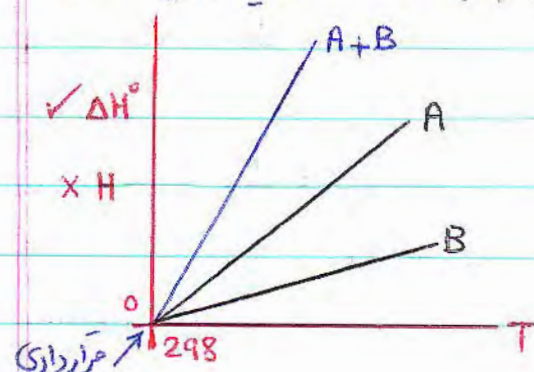
1 atm. (فشار ثابت است به C_p داریم)

همه مواد در هر دمای دارای آنتالپی می‌باشند. (گرما، حرارت) برای مواد یا اجزای حاصل

آنتالپی را در $T_1 = 298^\circ\text{K}$ و فشار 1 atm، صفر در نظر می‌گیریم. (بطور قراردادی) تا آنتالپی در

دماهای دیگر، بصورت نسبی درست آید. اگر ماده حاصل نباشد، آنتالپی آن صفر نیست. زیرا خودش

از چند جزء حاصل تشکیل شده است و یک گرمایی آزاد یا جذب شده است. و این گرمای ΔH را



می‌توان درست آورد. فرض: C_p ثابت است.

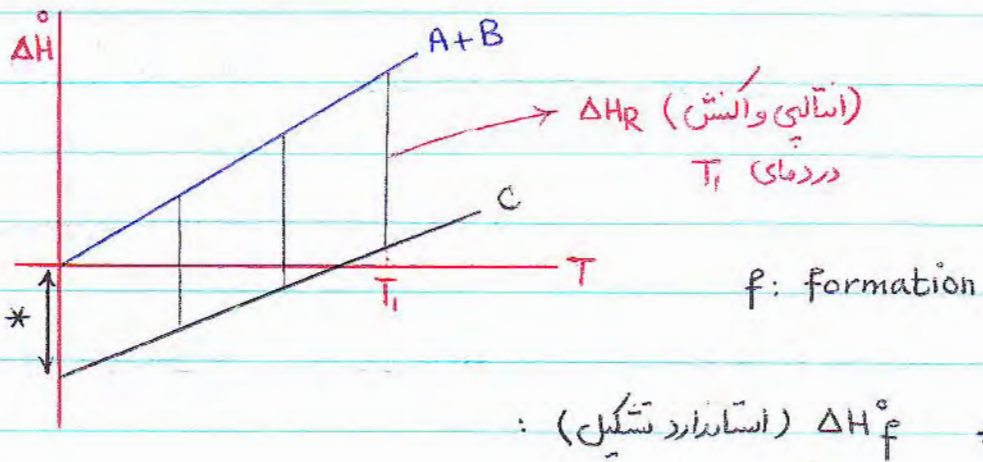
اگر گازهای A و B با هم واکنش بدهند، برای

A+B، جمع نمودارهای A و B را داریم.

اگر A و B واکنش دهند چگونه؟

فرض می‌کنیم واکنش $A + B \rightarrow C$ رخ دهد. C یک ماده ناخالص است بنابراین ΔH°

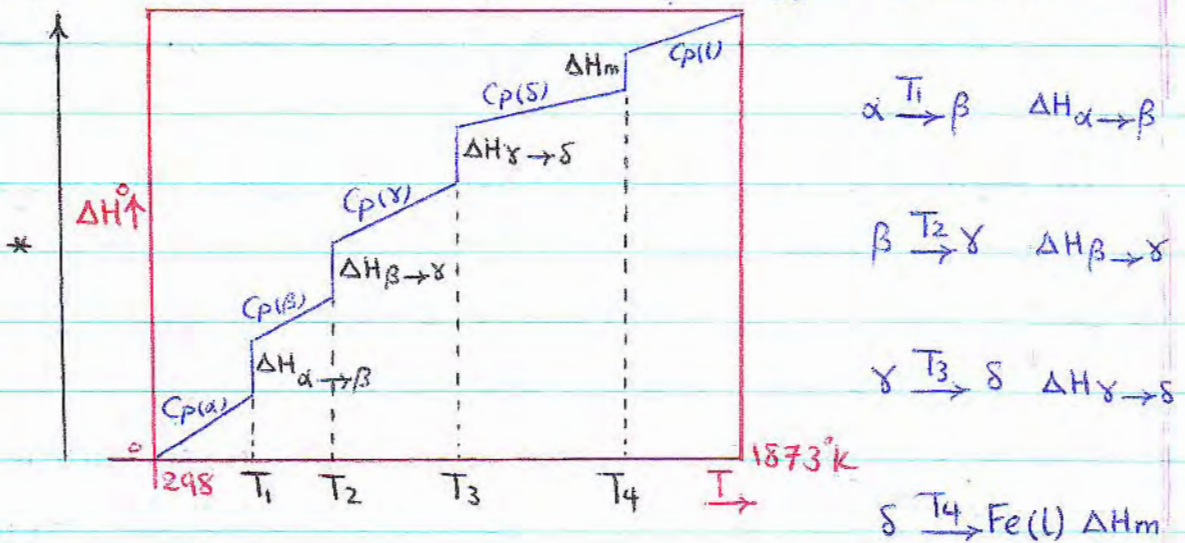
آن در $T = 298^\circ K$ صفر نیست مثلاً عددی است منفی. فرض می‌کنیم C_p برای C هم ثابت باشد.



ΔH حاصل از مواد خالص در دمای $T = 298^\circ$ و $P = 1 \text{ atm}$ (معمولاً منفی است).

ΔH_f° در $T = 298^\circ$ ، ورودی مستند است و معمولاً از ΔH° را در دمای T_2 می‌خواهند.

مثال. بطور شتابانیک، تغییرات انرژی استاندارد را برای گرم شدن آهن تا $1600^\circ C$ رسم کنید.



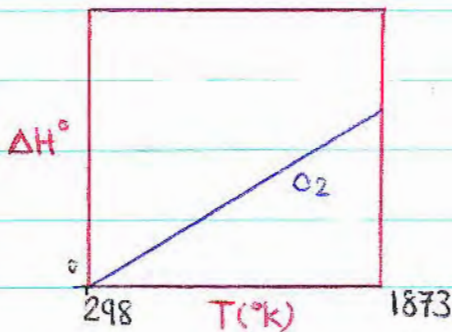
β: فاز مغناطیسی آهن است.

* حرارت محسوس (انتالی آهن) در دمای 1873°K:

برابری با مقدار * روی محور عمودی نمودار قبل.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Fe}, 1873}^{\circ} &= H_{\text{Fe}, 1873}^{\circ} - H_{\text{Fe}, 298}^{\circ} = \Delta H_{\text{Fe}(\alpha), T_1}^{\circ} + \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} + \\ &+ \Delta H_{\text{Fe}(\beta), T_2}^{\circ} + \Delta H_{\beta \rightarrow \gamma}^{\circ} + \Delta H_{\text{Fe}(\gamma), T_3}^{\circ} + \Delta H_{\gamma \rightarrow \delta}^{\circ} + \\ &+ \Delta H_{\text{Fe}(\delta), T_4}^{\circ} + \Delta H_{\text{m}}^{\circ} + \Delta H_{\text{Fe}(l), 1873}^{\circ} \\ &= C_p^{\alpha} (T_1 - 298) + \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} + C_p^{\beta} (T_2 - T_1) + \Delta H_{\beta \rightarrow \gamma}^{\circ} \\ &+ C_p^{\gamma} (T_3 - T_2) + \Delta H_{\gamma \rightarrow \delta}^{\circ} + C_p^{\delta} (T_4 - T_3) + \Delta H_{\text{m}}^{\circ} \\ &+ C_p^l (1873 - T_4) = \Delta H_{\text{Fe}, 1873}^{\circ} \end{aligned}$$

* تغییرات انتالی اکسید را از 298°K تا 1873°K را بطور شیب‌دار رسم کنید.



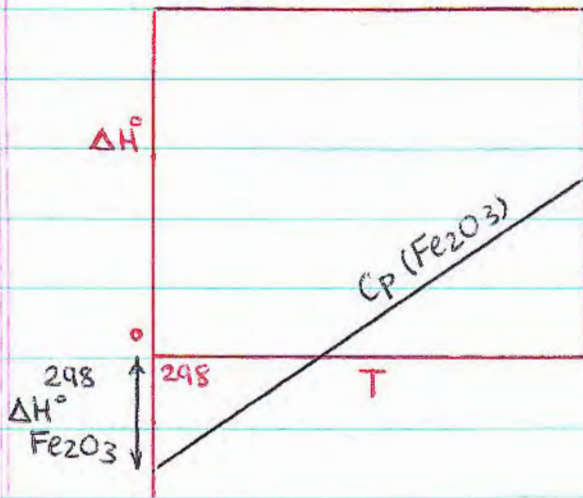
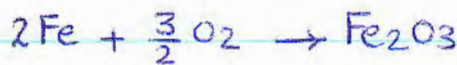
پایدارترین حالت: گاز

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{O}_2, 1873}^{\circ} &= H_{\text{O}_2, 1873}^{\circ} - H_{\text{O}_2, 298}^{\circ} \\ &= C_p^{\text{O}_2} (1873 - 298) \end{aligned}$$

* با فرض اینکه اکسید آهن پایدار بدون استخاله سازی است، حرارت ناشی از واکنش

آهن خالص و اکسژن خالص را در دمای مشخص محاسبه کنید و بطور شماتیک رسم کنید.

$$\Delta H^\circ_{Fe_2O_3, 298} = \underbrace{H^\circ_{Fe_2O_3, 298}}_{\text{ورودی مسئله}} - 2H^\circ_{Fe, 298} - \frac{3}{2}H^\circ_{O_2, 298}$$

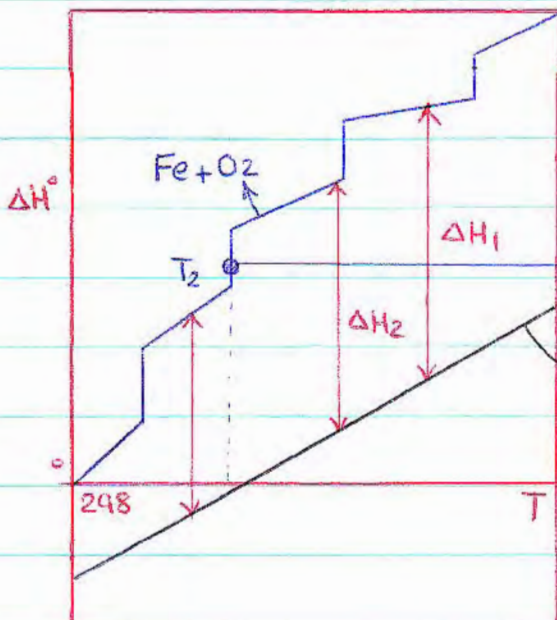


$$\Delta H^\circ_{Fe_2O_3, 1873} = \Delta H^\circ_{Fe_2O_3, 298}$$

$$+ C_p(Fe_2O_3)(1873 - 298)$$

چون ماده خالصی نیست.

* حرارت واکنش:



(فرض: خود Fe2O3 استخاله ندارد)

نیودار آبی رنگ: جیع نیودارهای Fe

و O2 با فرض عدم واکنش.

مقادیر مختلف ΔH1 و ΔH2 در 1873

نیودار بیانگر این است که این واکنش در

درجه حرارت های متفاوت ، انرژی های مختلفی آزاد می کند .

$$Q = \Delta H_R^\circ = \Delta H_{Fe_2O_3, T}^\circ - (2\Delta H_{Fe, T}^\circ + \frac{3}{2} \Delta H_{O_2, T}^\circ)$$

ملاحظه می شود ΔH_R (انتالپی واکنش) وابسته به دماست .

* آهن و اکسیژن خالص را در T_2 واکنش می دهیم و اکسید آهن (در دمای $1873^\circ K$ بدست

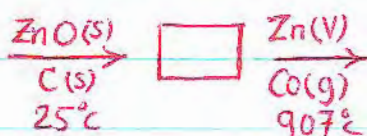
می آید . گرمای مبادله شده را بصورت شماتیک رسم کرده و محاسبه کنید .

مفهوم : گرمای آزاد شده طی واکنش ، باعث گرم شدن محصولات می شود . (دمای آدیاباتیک)

اگر طرف واکنش آدیاباتیک باشد .

ΔH° : واکنش در دمای T_2 انجام شده ، اما محصول (در دمای $1873^\circ K$ بدست آمده است .
(بیلین گرمای آزاد شده)

مثال - گرمای مورد نیاز برای تهیه Zn خالص به میزان 100Kg را بدست آورید .



$$\Delta H_{ZnO, 298}^\circ = -83.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{CO, 298}^\circ = -26.42 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_m(\text{Zn}) = 1.79 \text{ kcal/mol}$$

$$T_m = 420^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_v(\text{Zn}) = 27.3 \text{ kcal/mol}$$

$$T_b = 907^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{Zn, s}) = 5.35 + 2.4 \times 10^{-3} T$$

$$C_p(\text{Zn, l}) = 7.75$$

85.12.1

P(12)

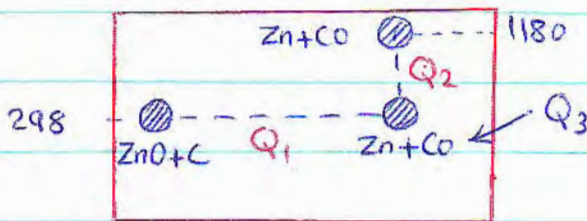
$$C_p(\text{Co}) = 6.8 + 0.98 \times 10^{-3} T - 0.11 \times 10^{-5} T^{-2} \quad M(\text{Zn}) = 65.38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

شکل واکنش بصورت زیر است:

واکنش دهنده ها در دمای 298 K هستند و فرآورده ها در دمای 1180 K. چون ΔH تابع

حالت است، فرض می کنیم واکنش در دمای 298 K انجام شده است و بعد محصولات

تا دمای 1180 K گرم شده اند.



$$Q_1 = \Delta H_{R, 298} = \Delta H_{\text{Zn}}^{\circ} + \Delta H_{\text{CO}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ZnO}}^{\circ} - \Delta H_{\text{C}}^{\circ} = 56.78 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

واکنش گرماگیر است در نتیجه برای گرم شدن محصولات نیاز به انرژی خارجی داریم؛ عبارتی Q_3

مقدار بزرگی است:

$$Q_2 = \Delta H_{\text{Zn}, 298 \rightarrow 1180}^{\circ} + \Delta H_{\text{CO}, 298 \rightarrow 1180}^{\circ}$$

$$= \left[\int_{298}^{693} C_p(\text{S}) dT + \Delta H_m + \int_{693}^{1180} C_p(\text{L}) dT + \Delta H_v \right]_{\text{Zn}} + \int_{298}^{1180} C_p(\text{CO}) dT$$

$$Q_3 = - (Q_1 + Q_2) \quad \text{این مقدار برای 1 mol است}$$

باید در عدد ضرب بشود:

$$100 \times 10^3 \text{ gr (Zn)} \times \frac{1 \text{ mol}}{65.38 \text{ gr}} = 1529.52 \text{ mol}$$

85.12.1

P(13)

مثال.

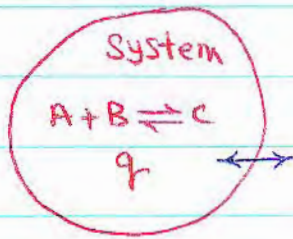
قوانین دوم و سوم ترمودینامیک :

از نواقص قانون اول این است که مسیر واکنش را نشان نمی دهد . مثلاً برای واکنش $A+B \rightleftharpoons C$

جهت انجام واکنش توسط قانون اول تعیین نمی شود . در نتیجه نیاز به معیاری داریم که جهت

واکنش را معین سازد . این تعریف بنیان قانون دوم است . یعنی مسیر واکنش چگونه است ؟

برگشت پذیر است یا برگشت ناپذیر (خود به خود یا غیر خود به خود) .



محیط

اگر فرایند برگشت ناپذیر یا خود به خود باشد

گرمای سیستم با محیط یکیان نخواهد بود .

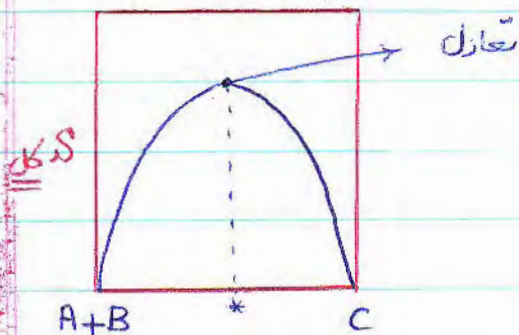
در مورد برگشت پذیر : $\frac{\delta q}{T} |_{sys} + \frac{\delta q}{T} |_{Env} = \Delta S_{کل} = 0$

برای خود به خود : $\frac{\delta q}{T} |_{sys} + \frac{\delta q}{T} |_{Env} = \Delta S_{کل} > 0$

در این نمودار ، محور افقی می تواند دما ، فشار

و ... باشد . بدین معنی که در T^* ، P^* و ...

تعادل برقرار می شود .



در جاییکه نمودار افقی می شود $dS = 0$ است یعنی حالت تعادل . dS برای سیستم و

محیط می باشد. اگر ΔS کل منفی شد، نتیجه می شود که واکنش انجام نمی شود.

بیان قانون دوم: $dS \geq 0$ (برای مجموع سیستم و محیط)

بیان ریاضی قانون دوم: $dS = \frac{\delta q}{T}$
 تابع مسیر \rightarrow
 تابع حالت \leftarrow

δq را بر T تقسیم می کنیم و تابع حالت ایجاد می شود. بنابراین:

dS کل می تواند معیاری برای تعادل باشد.

مفهوم ΔS منفی چیست؟ (برای کل سیستم)

بطور مختصر یعنی واکنش در آن جهت انجام نمی شود. مثلاً جسی در هوا به جای آنکه سقوط

کند به سمت بالا برود.

$S = f(T, P, n, V, U)$ S تابع متغیرهای حالت سیستم است:

نکات مهم برای استروپی:

1 - تابع حالت
 2 - کمیت مقیاری (وابسته به جرم)

3 - وابسته به متغیرهای حالت سیستم.

$$P = \text{cte} \rightarrow dS = \frac{\delta q_P}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

85.12.6

P(16)

این رابطه‌ای که برای S بدست آمد $(\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT)$ برای سیستم است.

برای محاسبه ΔH ما ΔH مواد حاصل در دمای $298^\circ K$ را بطور قراردادی صفر در نظر می‌گیریم.

اما برای S این کار را نمی‌کنیم. زیرا استروپی مشخصی بی‌نظمی سیستم است. مثلاً برای قلع

سفید و خاکستری، برای ΔH تفاوت زیادی برای این دو دیده نمی‌شود (در $T=298^\circ K$) اما در مورد

ΔS ، این دو تفاوت زیادی دارند. در نتیجه حتی برای مواد خلص نیز، استروپی در $298^\circ K$ صفر نیست.

قانون سوم ترمودینامیک: $T=0^\circ K \rightarrow S=0$

در نتیجه در صفر مطلق شبکه‌ها باید کاملاً منظم باشند یعنی نایجابی نداشته باشیم، ایزوتروپی و

Vacancy و ... نیز نداشته باشیم که با سرب می‌توان پذیرفت.

$$S(T) = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

اما تغییرات C_p ، از 0 تا T را چگونه بدست آوریم.

در دماهای بالا: $C_p = a + bT + cT^{-2}$ است و در نزدیکی صفر کلونین از قانون دی‌بی (Debye)

استفاده می‌کنیم: $C_p \cong aT^3$

$$S = \int_0^{T'} \frac{aT^3 dT}{T} + \int_{T'}^T C_p \frac{dT}{T} = \frac{1}{3} aT'^3 + \int_{T'}^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{3} C_p(T') + \int_{T'}^T C_p \frac{dT}{T}$$

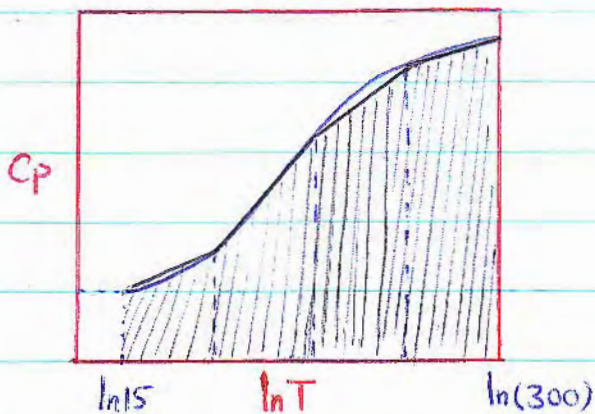
در نتیجه می‌توان S_{298} را حساب کرد. مثلاً می‌تواند 20°K باشد.

مثال. تغییرات ظرفیت گرمایی نقره در فشار ثابت بر حسب دما در جدول زیر داده شده است:

$T(^{\circ}\text{K})$	15	30	70	150	300
$C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right)$	0.16	1.14	3.9	5.48	6.10

مطلوبست انرژی استروپی استاندارد نقره (در پایین‌ترین حالت) در دمای 25°C .

حل. منحنی C_p بر حسب $\ln T$ را رسم می‌کنیم:



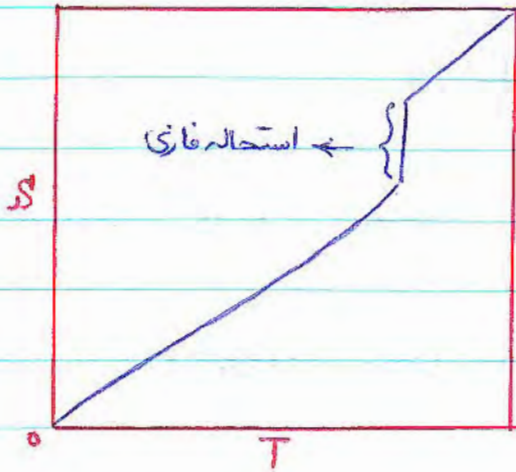
مثلاً نمودار بصورت روبرو خواهد شد:

$$25^\circ\text{C} \approx 300^\circ\text{K}$$

$$S_{300} = \frac{1}{3} (0.16) + \int_{15}^{300} C_p d \ln T$$

برای محاسبه‌ی انتگرال بالا از تقریب ذوزنقه استفاده می‌کنیم.

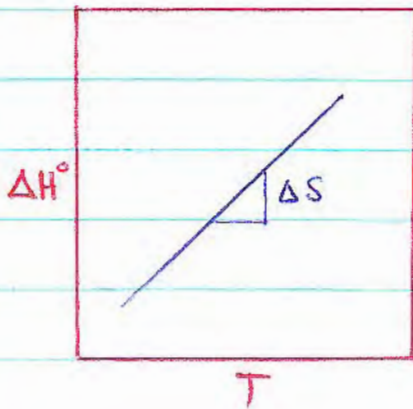
* می‌خواهیم مانند ΔH ، منحنی تغییرات ΔS را بر حسب T رسم کنیم:



$$\Delta S_{\text{Phase Transformation}} = \frac{\Delta H_{\text{P.T.}}}{T_{\text{P.T.}}}$$

قانون ریچارد و تروتون :

ریچارد :



برای ذوب، ΔS بین 8-16 تغییر می کند

و این تغییرات به شبکه کریستالی ربط دارد.

تروتون :

برای تبخیر، ΔS برابر است با $88 \frac{J}{K}$.

مثال - ثابت کنید برای جواز رزق مذاب در انجماد حتماً فوق تبخیر مورد نیاز است و نشان دهید

هر چه میزان فوق تبخیر زیاد شود، انرژی محرکه استحاله فازی افزایش می یابد.



فرض : در نقطه ذوب هستیم :

قانون دوم : $dS \geq 0$

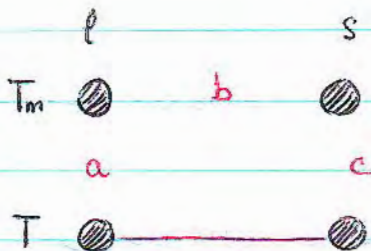
$$\Delta S = \Delta S(\text{sys.}) + \Delta S(\text{محیط})$$

در نقطه‌ی تعادل:

$$\Delta S_{\text{کل}} = -\frac{\Delta H_m}{T} + \frac{+\Delta H_m}{T} = 0$$

در نتیجه در نقطه‌ی ذوب جوانه‌ها مرتباً بوجود آمده و از بین می‌روند در نتیجه انجبار از $T = T_m$

شروع نخواهد شد. اگر به میزان T زیر دمای ذوب رفته باشیم:



$$\Delta S_{\text{sys.}} = \int_T^{T_m} C_p(l) \frac{dT}{T} - \frac{\Delta H_m}{T} + \int_{T_m}^T C_p(s) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{محیط}} = -\frac{1}{T} \left[\int_T^{T_m} C_p(l) dT - \frac{\Delta H_m}{T} + \int_{T_m}^T C_p(s) dT \right]$$

$$\Delta S_{\text{محیط}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-\Delta H}{T} \quad \text{چون دمای محیط ثابت و برابر T است}$$

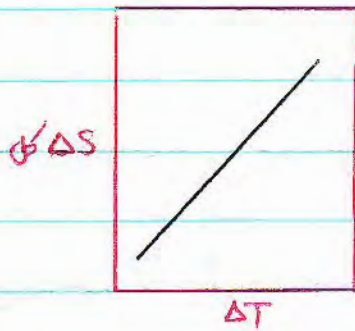
فرض: C_p ها مستقل از دما هستند:

$$\Delta S_{\text{کل}} = \ln \frac{T_m}{T} \left[\underbrace{C_p(l)}_+ - \underbrace{C_p(s)}_+ \right] - \frac{T_m - T}{T} \left[\underbrace{C_p(l)}_+ - \underbrace{C_p(s)}_+ \right] - \Delta H_m \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right)$$

معمولاً: $C_p(l) > C_p(s)$

این عدد مثبت خواهد شد. $\Delta S_{\text{کل}}$ منفی خواهد شد.

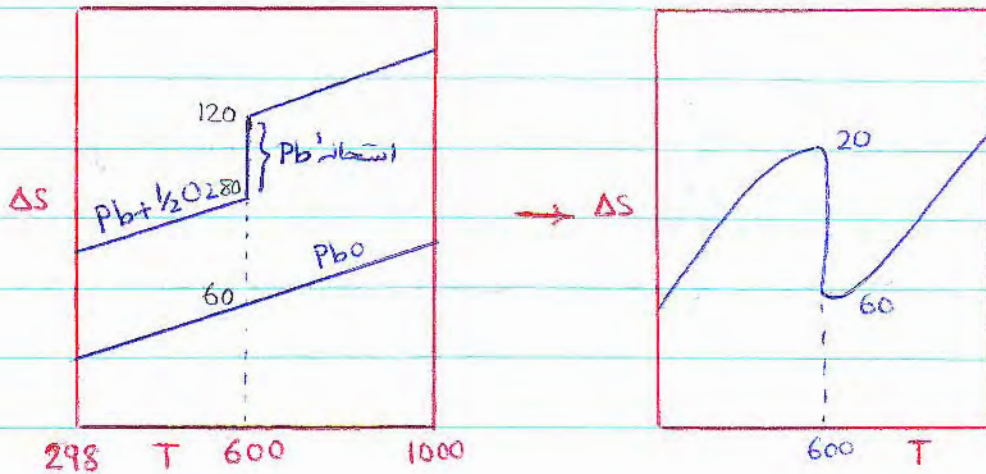
هر چه سرمای تحت انجام بیشتر باشد، سیستم بیشتر دمای دارد که خود به خود انجام شود.



مثال. تغییرات انتروپی و آکسایش اکسیژن سرب از دمای 298°K تا 1000°K را رسم کرده

$$T_m = 600^\circ\text{K}$$

و بصورت فرمودی معادلری آنرا بنویسید.



این ΔS اگر هم منفی شود دلیلی بر خود به خودی و آکسایش نیست زیرا این ΔS برای سیستم است.

$$\Delta S^\circ = \left(S_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} \right)_{\text{PbO}} - \frac{1}{2} \left(S_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} \right)_{\text{O}_2} - \left(S_{298}^\circ + \int_{298}^{600} C_{p(s)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_m^\circ}{T} + \int_{600}^T C_{p(l)} \frac{dT}{T} \right)_{\text{Pb}}$$

برای تعادل می‌توانیم از dS استفاده کنیم؛ عبارت دیگر:

می‌توانیم بعنوان معیار تعادل یا انجام پذیری واکنش‌ها از استروپی کل استفاده کنیم ولی محاسبه

استروپی کل مشکل است زیرا محیط را هم باید در نظر گرفت. برای رفع این مشکل و اینکه ما فقط

سیستم را بررسی کنیم از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

$$dS_{\text{محیط}} = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{dH}{T} \quad dS(\text{sys.}) + dS(\text{Env.}) \geq 0$$

$$\rightarrow dS(\text{sys.}) - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad \rightarrow dH - TdS \leq 0$$

$$\rightarrow dG = dH - TdS \quad \text{انرژی آزاد گیبس:}$$

تذکره 1. این رابطه فقط سیستم را در نظر دارد و کاری با محیط ندارد.

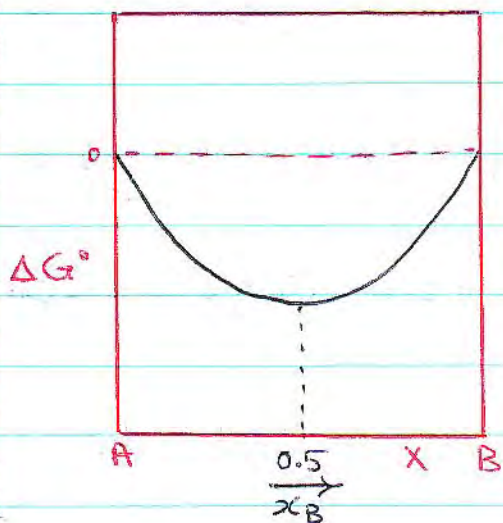
تذکره 2. این رابطه برای زمانی است که فشار ثابت باشد.

تذکره 3. واکنش زمانی خود به خود است که $\Delta G < 0$ باشد و اگر $\Delta G = 0$ شود، تعادلی است.

$$dG < 0: \text{ خود به خود} \quad dG > 0: \text{ انجام ناپذیر} \quad dG = 0: \text{ تعادل}$$

مثال. دو عنصر خالص A و B را در نظر می‌گیریم. می‌خواهیم این دو را در هم حل کنیم. تغییرات

انرژی آزاد را رسم کنید.



اگر حلالیت کامل باشد و مخلوط ایده آل

باشد، نمودار بصورت مقابل می تواند باشد.

بطوریکه تعادل در غلظت مساوی از آنها

بسیار آید.

نکات مهم:

1- ΔG تابع حالت سیستم است.

2- اگر به جای H از U استفاده می کردیم، انرژی آزاد هلمهولتز (A) بدست

می آمد. این کمیت وابسته به حجم است و باید حجم ثابت باشد در حالتیکه ایجاد

حجم ثابت در فرایندها غیر ممکن است. هم چنین اکثر فرایندها در فشار ثابت

انجام می شوند.

3- تغییرات G با دما و فشار:

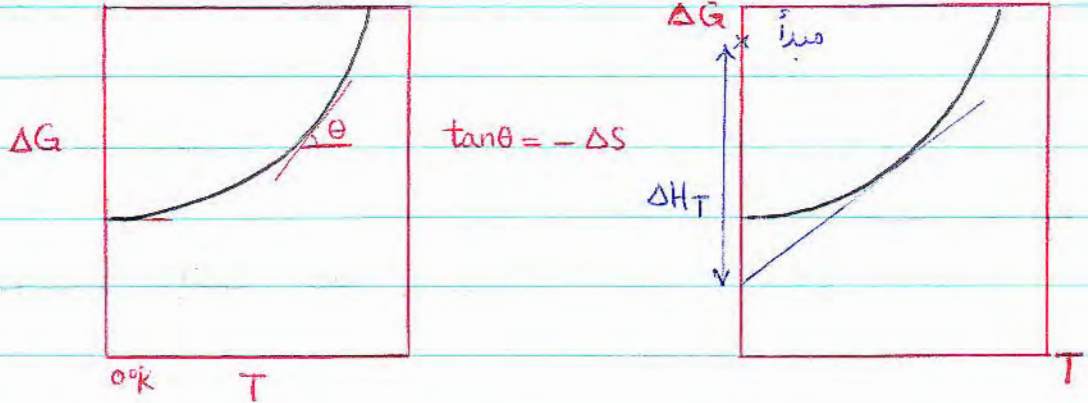
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

$$\frac{dG}{dT} = \cancel{\left(\frac{dH}{dT}\right)_P} - T \cancel{\left(\frac{dS}{dT}\right)_P} - dS = -dS$$

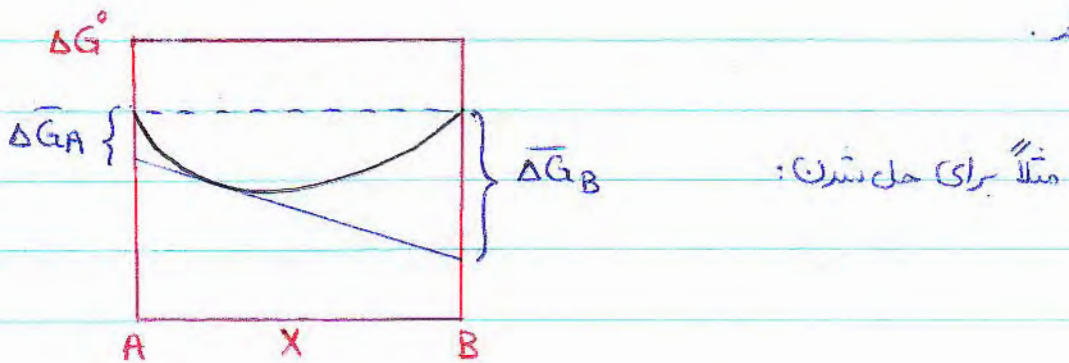
منفصوم فیزیکی این روابط: $\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \text{°K} \Rightarrow S \Rightarrow \text{°K} \Rightarrow T$

بجاری، در صفر مطلق، نمودار G بر حسب T دارای شیب صفر است.



شیب ← قدرتی ΔS عرض از مبدأ ← ΔH

در کلیه نمودارهای ترمودینامیکی، شیب‌ها و عرض از مبدأها بیانگر کمیت‌های ترمودینامیکی هستند.

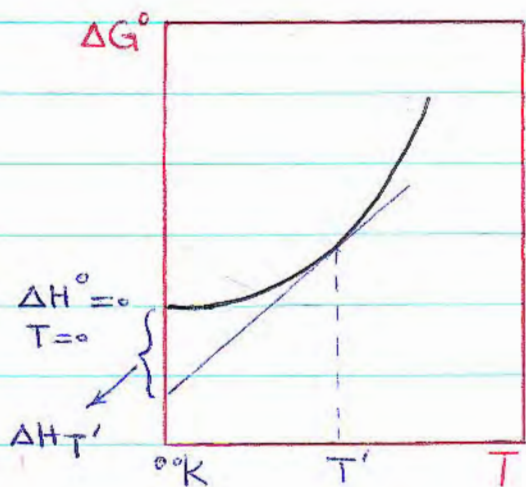


سوال - در صفر مطلق، ΔG صفر است یا نه؟

مثلاً برای واکنش: $A \rightarrow B$

$$\Delta G^\circ = G^\circ(B) - G^\circ(A) = (H_B^\circ - H_A^\circ) - T(S_B^\circ - S_A^\circ)$$

$$T \rightarrow 0^\circ K \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ$$



تغییرات نمودار G° با دما چگونه است؟

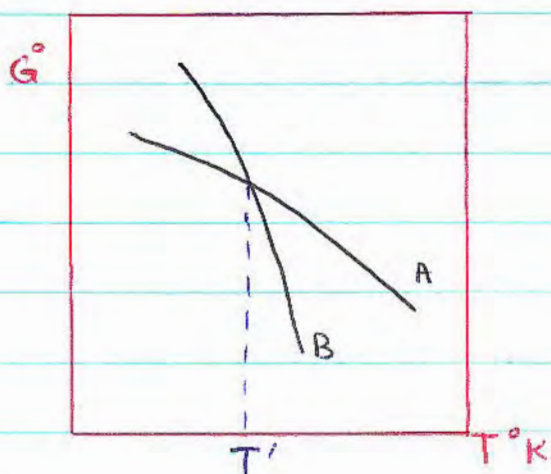
برای یک ماده خالص:

شیب نمودار برابر است با $-\Delta S$ ، و چون

ΔS با دما زیاد می شود، شیب نمودار منفی

است. اما ΔG° در نمودار قبلی، صعودی

است.



بالا تر از دمای T' ، B پایدارتر است چون

G° آن کمتر است. برای رسم دیاگرام های

فاز به همین صورت عمل می شود.

شیب نمودار ΔG° بر حسب P، حجم را می دهد و چون حجم منفی نداریم، این نمودار

همواره صعودی است.

برای واکنش های انجام شده در دمای ثابت:

برای مایع ← مایع با تغییر فشار و حجم، تغییر انرژی آزاد داریم و برای مایع ← گاز

نیز تغییر انرژی آزاد داریم، با این تفاوت که حجم گاز خیلی زیاد است.

درفازهای کندانس، یعنی مایع و جامد، تغییرات ΔG با فشار ناچیز است زیرا تغییرات حجم

ناچیز است.

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP \quad \Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP$$

برای فازهای کندانس ΔH و ΔS کوچکند و بنابراین ΔG کوچک است.

مثال. فرض کنیم تحت شرایطی توانستیم قطرات Al خالص را در دمای 600°C سرد کنیم. اگر

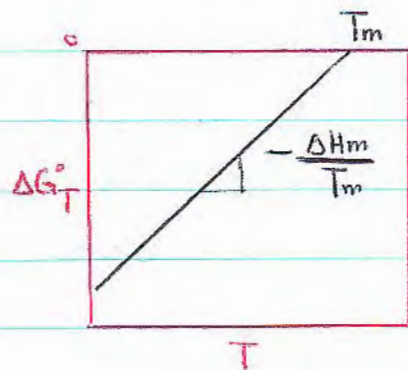
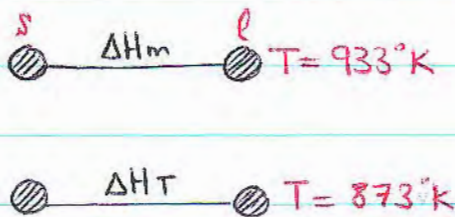
در این دما، انجماد قطرات Al شروع شود و بصورت انزو ترم خاتمه یابد، مطلوبست محاسبی

تغییرات انرژی آزاد سیستم با فرض اینکه C_p جامد و مایع تقریباً برابر است.

$$\Delta H_m^f = 2.312 \text{ Kcal/mol} \quad T_m = 660^\circ\text{C}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = [-\Delta H_m^\circ] - T \left[-\frac{\Delta H_m^\circ}{T_m} \right] = \Delta H_m^\circ \left[\frac{T}{T_m} - 1 \right]$$

C_p ها با هم برابر است



ΔG_T° همیشه منفی است (در غیر این صورت انجماد صورت نمی گیرد) در $T = T_m$ ، $\Delta G = 0$ است

فصل دوم. تعادل در سیستم های تک فازی (خالص):

هدف: 1- از لحاظ ترمودینامیکی بررسی کنیم که تعادل کجاست؟ (بر حسب متغیرهای سیستم)

2- اثر متغیرهای سیستم بر تعادل را مطالعه کنیم.

معیار تعادل:

$$dS = \Delta S_{env} + \Delta S_{sys} = 0 \quad 1- \text{انتروپی}$$

$$dG = 0 \quad 2- \text{انرژی آزاد}$$

انرژی آزاد بعنوان معیاری از تعادل مناسب تر است زیرا محاسبه آن ساده تر بوده و محیط را

هم در نظر نمی گیرد و فقط سیستم را بررسی می کند.

$$G = f(T, P, n_i, n_j, n_k, \dots)$$

G یک کمیت مقداری و تابع حالت است. در حالت تک فازی خالص n_i, n_j, n_k, \dots را

$$G = f(T, P) \quad \text{for 1 mol} \quad \text{برای این: در نظر نمی گیریم. بنابراین:}$$

$$dG = -SdT + VdP$$

یعنی رابطه ای بین معیار تعادل و متغیرهای سیستم (P و T).

اگر هر دو متغیر را با هم بخواهیم بررسی کنیم کار مشکل می شود. بنابراین معمولاً یکی را ثابت

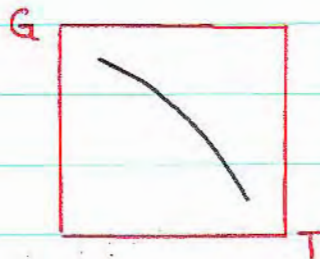
در نظر می گیرند. یعنی یک بار "دما ثابت" و بار دیگر "فشار ثابت". سپس آنرا برای T و P گسترش

می دهیم.

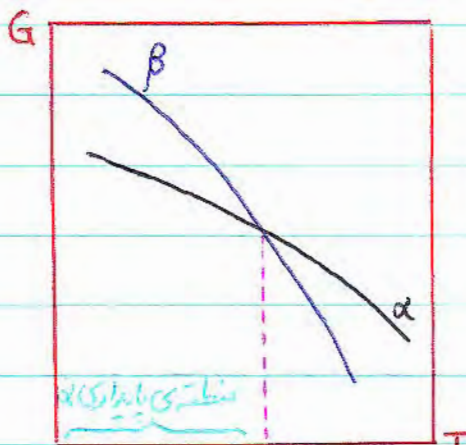
$$dG|_p = -SdT$$

فشار ثابت:

$$\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$



نمودار نزولی است زیرا با افزایش دما، S زیاد شده و $-S$ کم می شود.



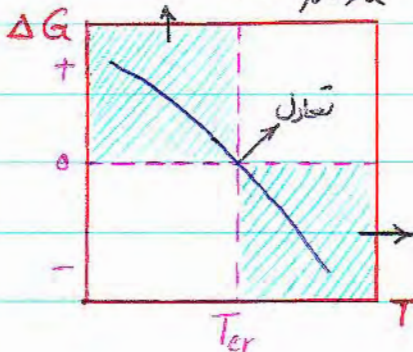
در استحالتهای غازی $\alpha \rightleftharpoons \beta$

در $T = T_{cr}$ ، تعادل داریم یعنی $G(\alpha) = G(\beta)$

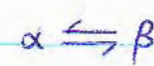
$T < T_{cr} \rightarrow G(\alpha) < G(\beta)$ پایدارتر α

$T > T_{cr} \rightarrow G(\alpha) > G(\beta)$ پایدارتر β

در ترمودینامیک غازی پایدارتر است که انرژی آزاد آن کمتر باشد. انجام پذیر $\beta \rightarrow \alpha$ $\Delta G > 0$



راه حل دوم:

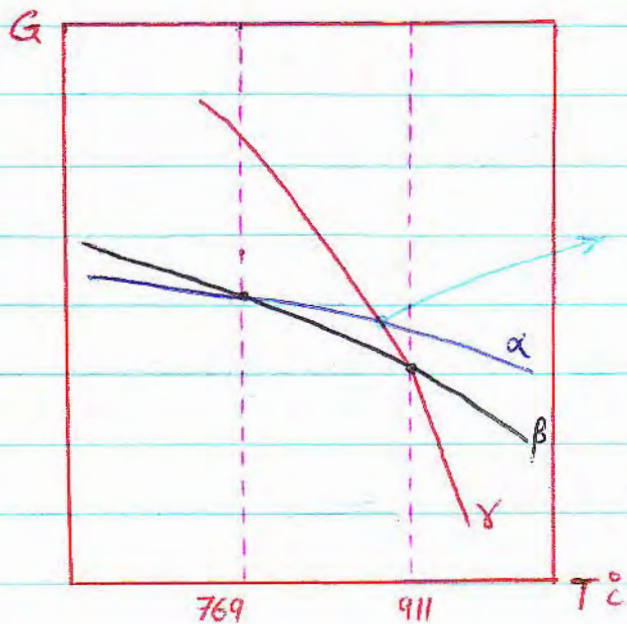


$$\Delta G = G(\beta) - G(\alpha)$$

مثال. سه فاز α ، β و γ آهن را در نظر بگیرید. استخوانه‌ی $\alpha \rightleftharpoons \beta$ و $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ در 911°C و 769°C است.

را در نظر بگیرید. با رسم منحنی‌های $G-T$ ، $\Delta G-T$ (در فشار ثابت) محدودده‌ی پایداری

هر فاز را مشخص کنید.



نقطه استخوانه فرضی $\alpha \rightleftharpoons \gamma$

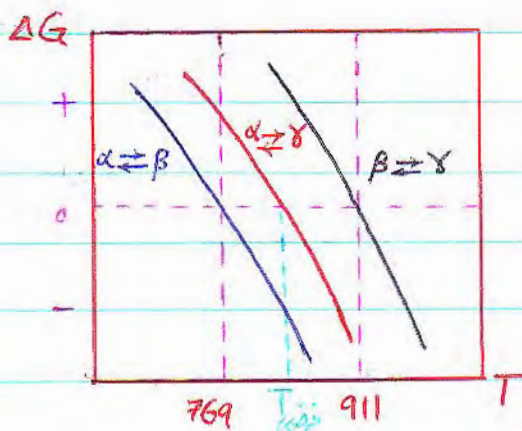
در منطقه‌ی $769-911$ این تعادل انجام

نمی‌شود زیرا $G(\beta)$ از هر دو G آنها پائین‌تر

است و β پایدارتر است.

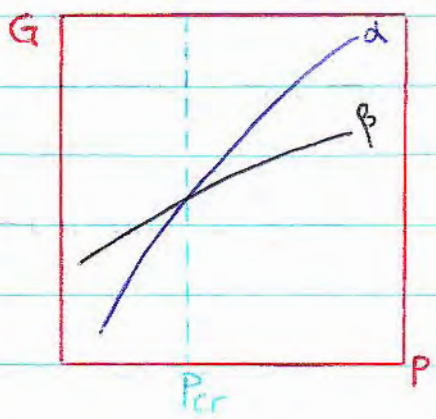
اما در شرایطی (شبه پایداری) می‌شود که در لاین سینتیکی فاز β فرم بگیرد و α به γ تبدیل شود.

مثلاً تصعید یک نوع از این فرآیندها است. $H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(v)$ بدون آنکه آب وجود آید.



دما ثابت: $dG|_T = V dP \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

چون T همواره مثبت است، پس نمودار $G-P$ همواره صعودی است.



- $P = P_{cr} : G_{\alpha} = G_{\beta}$ تعادل
- $P < P_{cr} : G_{\alpha} < G_{\beta}$ α پایدارتر
- $P > P_{cr} : G_{\alpha} > G_{\beta}$ β پایدارتر

وقتی $G_{\alpha} = G_{\beta}$ است، هر دو α و β پایدارترند یعنی دو فاز داریم.

مثلاً در نمودار روبرو (Cu-Ni) وقتی در منطقه

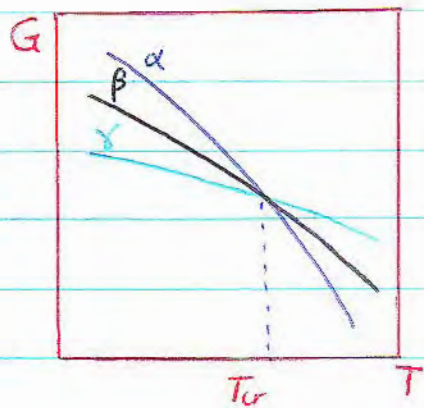


دو فاز $\alpha + \beta$ هستیم باینکه ترکیب شیمیایی

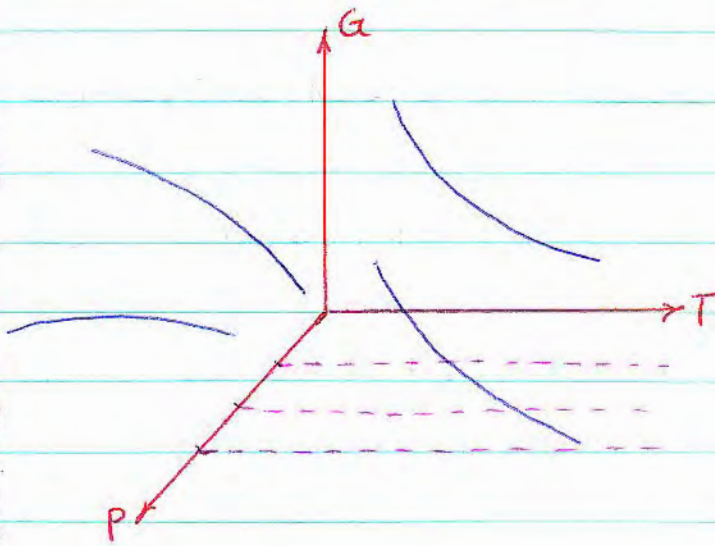
تغییری کند اما همواره $G_{\alpha} = G_{\beta}$ است. در نقطه

یونیک که سه فاز در تعادلند، در نمودار $G-T$ سه خط داریم که در یک نقطه هم دیگر را قطع

می کنند.



اگر P و T با هم تغییر کنند باید منحنی سه بصری G-T-P را رسم کرد:



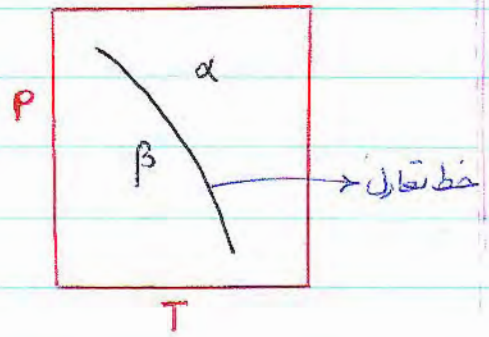
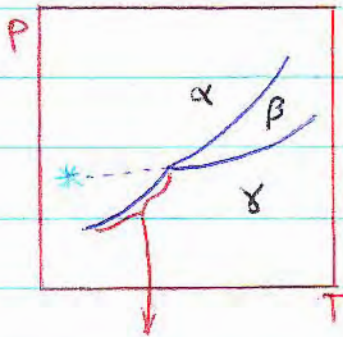
برای دو فاز α و β ، رویه های

سه بصری تعادل را رسم می کنیم.

محل برخورد دو رویه یک خم

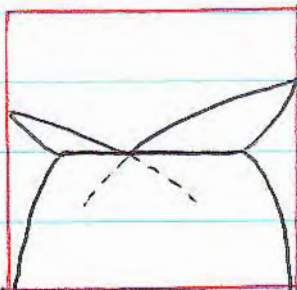
می شود این خم را در منحنی P-T

نمایش می دهیم:



تعادل بین α و β برای تعادل اگر T تغییر کند، فشار هم باید تغییر کند.

* خط β و α خارج از محدوده خودش تحت شرایطی ممکن است به جای α ، تعادل β و α بوجود آید. این شرایط غیر تعادلی است.



در دیاگرام زیر نیز بعضی مواقع منحنی را

ادامه می دهیم. مثل موقعی که سرد کردن

غیر تعادلی باشد.

85.12.15

P(31)

مثال. نمودار تعادلی آب بر حسب فشار و دما را رسم کنید و نمودارهای $G-P$ ، $G-T$

را در سه دما و سه فشار که مناطق تعادل تک فازی، دو فازی و سه فازی را نشان دهد.

حل در کتاب گسکل.

85.12.20

چگونه خطوط تعادل را رسم می‌کنیم؟

در تعادل $A \rightleftharpoons B$ داریم: $G_A = G_B \rightarrow dG_A = dG_B$

$$\rightarrow -S_A dT + V_A dP = -S_B dT + V_B dP \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

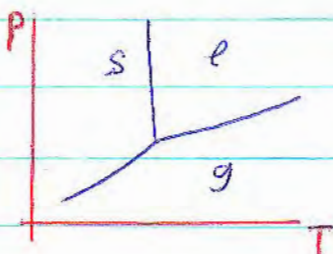
$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \text{معادله کلازیوس-کلاپیرون}$$

$$\text{فرض: } A(s) \rightleftharpoons A(l) \quad \Delta V > 0 \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right) > 0, \quad \Delta V < 0 \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right) < 0$$

برای آب و استخوانی $Fe(s) \rightleftharpoons Fe(l)$ و واکنش‌هایی از این قبیل، $\Delta V < 0$ است در نتیجه

شیب نمودار $P-T$ منفی است. برای آب، استخوانی انجماد - مذاب شدن، دارای $\Delta V < 0$ است

بنابراین شیب خط بین دو فاز l و s منفی است. چون برای فازهای گدازش، ΔV عددی



کوچک است در نتیجه شیب نمودار خیلی تند است و شبیه

به خط قائم است.



حال اگر فاز مایع داشته باشیم:

$$\Delta V = V_{\text{gas}} - V_{\text{cond.}} \approx V_{\text{gas}} \quad \rightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{gas}}}$$

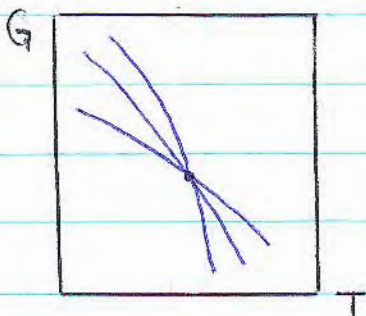
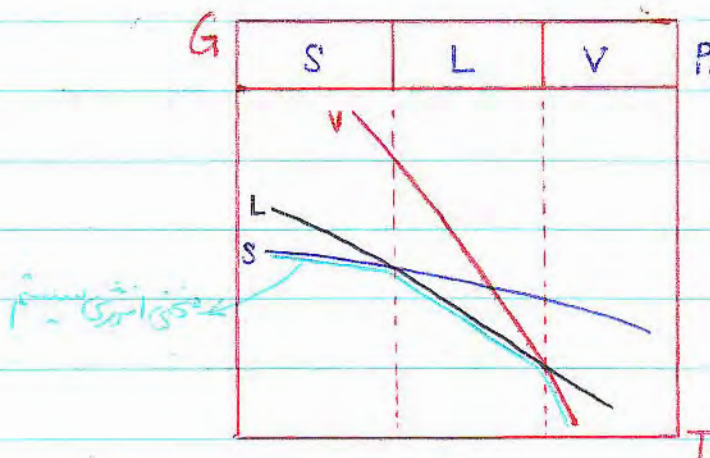
چون $\Delta H > 0$ است در نتیجه نمودار صعودی است و چون V بزرگ است، شیب نمودار

بین فازهای جامد و گاز و (مایع و گاز) خیلی تند است.

چون ΔH جامد به گاز بیش از ΔH مایع و گاز است، شیب نمودار بین فازهای جامد و گاز

از مایع و گاز بیشتر است.

رسم منحنی $G-T$ در فشار P_1 برای سه فاز S ، L و V :



با کم شدن فشار این سه منحنی با سرعت های متفاوت

پایین می آیند و ما به یک نقطه‌ی سه گانه خواهیم رسید.

مثال. با فرض اینکه روی از قانون تروتون پیروی می‌کند، فشار بخار روی را در 800°C حساب کنید.



$$T_b = 907^\circ\text{C}$$

کنید.

$$\text{if } T = T_b \rightarrow P = 1 \text{ atm}$$

$$P_v = f(T) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

$$T \neq T_b \rightarrow P = ?$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \times \frac{RT}{P}} \rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow \int d \ln P = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\rightarrow \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (T = T_b \rightarrow P = 1 \text{ atm})$$

$$\rightarrow 0 = -\frac{\Delta H}{RT_b} + C \quad \rightarrow \ln P = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right)$$

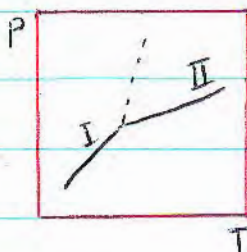
در نتیجه فشار بخار در هر دمایی بدست می‌آید. $T = 800^\circ\text{C} \rightarrow P = 0.35 \text{ atm}$

مثال. تغییر فشار بخار روی جامد و مایع بصورت زیر است:

$$(I) \quad \ln P = -\frac{15775}{T} - 0.755 \ln T + 19.25 \quad \text{جامد}$$

$$(II) \quad \ln P = -\frac{15246}{T} - 1.255 \ln T + 21.79 \quad \text{مایع}$$

مطلوبست: دمای نقطه‌ای سه گانه و تفاوت ظرفیت حرارتی روی جامد و مایع. (ΔC_p)



برای بدست آوردن نقطه‌ای سه گانه دو خط I و II را قطع

$$I = II \rightarrow T = 708^\circ\text{K}$$

می‌دهیم:

بر ΔC_p باید $\Delta H_{s \rightarrow l}$ را حساب کرد و بعد: $\frac{\partial \Delta H_{s \rightarrow l}}{\partial T} = \Delta C_p$

$$\Delta H_{s \rightarrow l} + \Delta H_{l \rightarrow v} = \Delta H_{s \rightarrow v} \rightarrow \Delta H_{s \rightarrow l} = \Delta H_{s \rightarrow v} - \Delta H_{l \rightarrow v}$$

$$\Delta H = RT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right) \rightarrow \Delta H_{s \rightarrow l} = 4400 + 41.53T \text{ J/mole}$$

$$\rightarrow \Delta C_p = 41.53$$

تعادل در سیستم های چند جزئی: (اجزای خالص)

در این فصل فرض بر این است که اجزای کندانس (مایع و جامد) خالص هستند ولی می توان

مخلوط گازها را داشت. دو حالت داریم:

1- زمانی که اجزای سیستم با هم واکنش نمی دهند؛ مثل $Ar + Cu$. البته آرگون از نوع

$$G_{sys} = \sum_{i=1}^n G_i$$

super pure است. ← مشابه سیستم های یک جزئی

2- زمانی که اجزای سیستم (یا حداقل دو جز) با هم واکنش دهند یا حالت تعادلی موجود باشد.

در این حالت اصل کلی زیر وجود دارد:

سیستم اگر به حالت تعادل نزدیک شود $\Delta G = 0$. فازهای پایدار انرژی کمتری دارند.

برای یافتن حالت تعادل بین اجزای سیستم و یا بررسی امکان انجام تحولات لازم است تغییر

انرژی آزاد محاسبه شود. $dG > 0$: انجام نشدنی $dG = 0$: تعادل

منظور از انجام نشدنی این است که در جهت (انجام نشدنی) خود به خود $dG < 0$:

عکس انجام نشدنی است. واکنش رو برور در نظریه گیریم: $Cu + \frac{1}{2} O_2 = CuO$

$$\Delta G = G_{CuO} - G_{Cu} - \frac{1}{2} G_{O_2}$$

چون انرژی کمی مقدار است

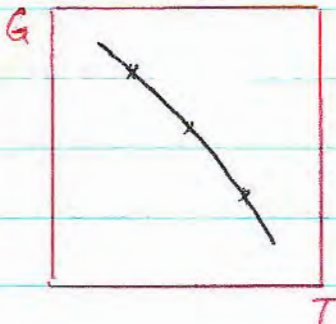
درفازهای گذاش، ΔG حین تابعی از فشار نیست چون تغییر حجم ناچیز است در نتیجه

فشار را ثابت می کنیم. اگر $T = \text{const}$. در نتیجه: $G = f(P)$. این P ، فشار

خبرتی است. در همان واکنش بالا اگر CuO تولید شود، فشار اکسیژن کاهش می یابد.

حالت استاندارد: پایدارترین حالت ماده در دمای T و فشار 1 atm .

"جزء گاز"



$$dG = -SdT + VdP \quad ; \quad G_T \leq T$$

$$T \text{ در دمای } \rightarrow dG/T = v dP$$

$$\text{فرض: گاز ایده آل} \rightarrow dG/T = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \rightarrow \int dG = \int RT \frac{dP}{P}$$

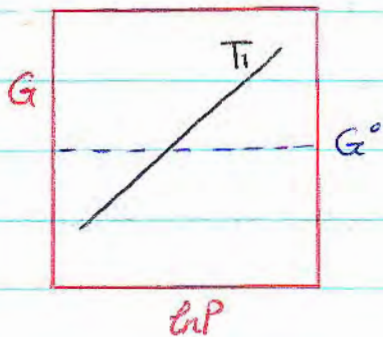
انتگرال نامعین: $G = RT \ln P + \text{const.}$

انتگرال معین: $\int_1^2 dG = RT \int_{1 \text{ atm}}^P d \ln P \rightarrow G - G^\circ = RT \ln \frac{P}{1}$

اگر حالت استاندارد را $P = 2 \text{ atm}$ قرار دهیم: $G - G_{2 \text{ atm}}^\circ = RT \ln \frac{P}{2}$

$\ln \frac{P}{1}$ بعد ندارد. واحد RT هم $\frac{\text{J}}{\text{mole}}$ است. مانند ΔG .

اگر دما تغییر کند شیب این خطوط و G° هم



تغییر می کند.

برای فازهای گنداش:

به جای فشار از اکتیویته استفاده می کنیم. $a = \frac{P}{P^\circ}$

P° : فشار بخار کل. اگر مس اکسید شود، فشار بخار آن

P : فشار جزئی بخار

تغییر می کند. از آنجاکه اجزاد گنداش خالص هستند، بنابراین G و P وابستگی زیادی ندارند

$$G \sim G^\circ \rightarrow \Delta G = 0$$

اصطلاحاً می گویند برای اجزاد خالص، $a = 1$ است $\leftarrow \ln a = 0$

برای همان واکنش اکسیداسیون مس داریم:

$$\Delta G = G_{CuO} - G_{Cu} - \frac{1}{2} G_{O_2} = (G_{CuO}^{\circ} + RT \ln a_{CuO}) - (G_{Cu}^{\circ} + RT \ln a_{Cu}) - \frac{1}{2} (G_{O_2}^{\circ} + RT \ln P_{O_2}^{\prime\prime}) = G_{CuO}^{\circ} - G_{Cu}^{\circ} - \frac{1}{2} G_{O_2}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{CuO}}{a_{Cu} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

چون $a_{CuO} = a_{Cu} = 1$

$$\rightarrow \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{0.5}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

K: ثابت تعادل. ΔG° زمانی صفر است که فشار جزئی اکسیژن 1 atm باشد.

مثال: آیا نیکل خالص در دمای $327^{\circ}C$ در محیط اکسیژن دار، اکسید می شود؟

$$\Delta G_T^{\circ} = -58413 + 1.74 \times 10^{-6} T^3 - 10^{-3} T^2 - 3.3 T \ln T + 44.65 T - 10^4 T^{-1}$$

اگر فشار O_2 ، 1 atm باشد؛ آنگاه $\Delta G = \Delta G^{\circ}$

$$\Delta G^{\circ}(600^{\circ}K) = -44285 \rightarrow \text{اکسید می شود}$$

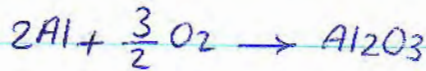
$$P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$$

آیا در هوا هم اکسید می شود؟

$$\rightarrow \Delta G = \Delta G^{\circ}(600^{\circ}K) + RT \ln \frac{1}{(P_{O_2})^{1/2}} = -40392 < 0$$

باز هم اکسید می شود.

مثال. فشار جزئی اکسیژن در تعادل زیر و دمای 1000°K بدست آورید.



$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -405760 - 3.75T \log T + 92.2T \quad \text{Cal/mole}$$

$$\Delta G^\circ(1000) = -324810 \quad \text{Cal/mole} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{چون تعادل داریم، } \Delta G = 0 \text{ است:}$$

$$\rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{1000}}{1000 \times R}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

$$\rightarrow K = 9.8 \times 10^7 = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2 \times \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{1}\right)^{1.5}} \quad \rightarrow P_{\text{O}_2} = 4.7 \times 10^{-6} \text{ (atm)}$$

یعنی اگر Al در محیطی با این مقدار کم اکسیژن (حلاً O_2) قرار گیرد، با هم اکسید می شود.

86.1.14



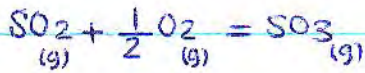
یادآوری:

اگر اجزا خالص و بصورت کندانس باشند، $\alpha = 1$ است. $K = \frac{a_C}{a_B \cdot a_A}$ ثابت تعادل

اگر اجزا بصورت مخلوط گازی باشند، $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

مثال 1. تعادل بین SO_2 ، O_2 و SO_3 را در نظر بگیرید. حالت تعادل را بر حسب T بدست آورید.

مثلاً غلظت SO_3 را در دماهای مختلف به شرط برقراری تعادل بدست آورید.



فرض: فشار کلی، 1 atm

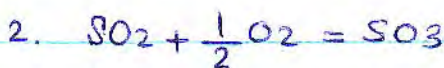
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \text{تعادل: } \Delta G = 0$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) ; K = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}$$

$$\rightarrow \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$1. P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2} = 1$$

به دو معادله‌ی دیگر نیز احتیاج داریم:



$$\begin{array}{ccc} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 1-x & \frac{1}{2}(1-x) & x \end{array}$$

$$n_t = \frac{3}{2} - \frac{x}{2} = \frac{1}{2}(3-x)$$

$$P_i = X_i P$$

$$X_{\text{SO}_2} = \frac{1-x}{\frac{1}{2}(3-x)}$$

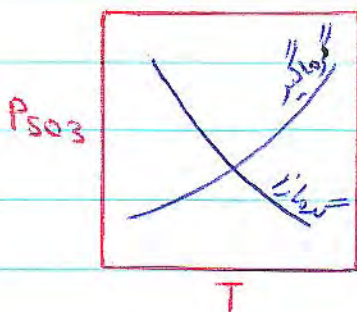
$$X_{\text{SO}_3} = \frac{x}{\frac{1}{2}(3-x)}$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{\frac{1}{2}(1-x)}{\frac{1}{2}(3-x)}$$

$$\rightarrow \frac{x}{(1-x)\left(\frac{1-x}{3-x}\right)^{0.5}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \rightarrow \frac{x^2}{(1-x)^2 \left(\frac{1-x}{3-x}\right)} = \exp\left(\frac{-2\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$\rightarrow \frac{x^2(3-x)}{(1-x)^3} = \exp\left(\frac{-2\Delta G^\circ}{RT}\right) ; P_{\text{SO}_3} = X_{\text{SO}_3} = \frac{x}{\frac{1}{2}(3-x)}$$

صورتی بودن یا نزولی بودن ($P_{\text{SO}_3} - T$) به گرماگیر بودن یا گرمازا بودن واکنش



بستگی دارد. این خطوط مربوط به تعادل است. یعنی در هر دمایی

فشار جزئی SO_3 به شرط تعادل بستگی می‌آید.

مثان 2. حالت تعادل بین گازهای متان و CO_2 را که با نسبت های یک به یک با هم مخلوط

شده اند در دمای 1000°K بدست آورید. فشار کل 1 atm است.



$$\Delta G_T^\circ = (239.82 - 22.25T \ln T - 109.15)T \quad (\text{J})$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow \ln K = \frac{\Delta G^\circ}{-RT}$$

$$T = 1000^\circ\text{K} \rightarrow \Delta G^\circ = -23027 \rightarrow \ln K = \frac{23027}{8.314 \times 1000}$$

$$\rightarrow K = 15.95 \quad K = \frac{\left(\frac{2x}{2(1+x)}\right)^4}{\left(\frac{1-x}{2(1+x)}\right)^2} = \frac{4x^4}{(1+x)^2(1-x)^2}$$

$$\rightarrow 15.95 = \frac{4x^4}{(1-x^2)^2} \rightarrow x = 0.8163$$

$$\rightarrow \begin{cases} P_{\text{H}_2} = 0.45 \text{ atm} \\ P_{\text{CH}_4} = 0.05 \text{ atm} \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_{\text{CO}} = 0.45 \text{ atm} \\ P_{\text{CO}_2} = 0.05 \text{ atm} \end{cases}$$

معادله و انت هوف :

این معادله ارتباط بین ثابت تعادل با دما را بیان می کند. (T و K)

سؤال . نمودار K-T صعودی است یا نزولی ؟

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

معادله گیبس - هلمهولتز :

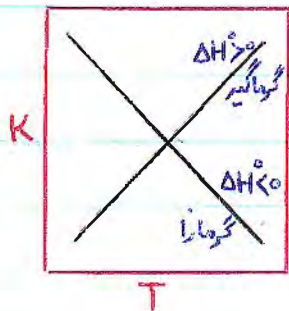
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$



در تعادل : $\Delta G = 0$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad : \text{Vant Hoff}$$

اگر واکنش گرماگیر باشد، با افزایش دما، K زیاد می شود



یعنی نمودار K-T صعودی است و بالعکس.

با استفاده از این رابطه می توان پیشرفت واکنش و حالت تعادل

را با تغییر T پیدا کرد.

مثال . ثابت تعادل احیای اکسید آهن FeO توسط CO ، در دمای 600°C برابر 0.9 و در

دمای 800°C برابر 0.535 است . آیا واکنش گرمازا است ؟ ثابت تعادل در 700°C چقدر است ؟

بله . چون با افزایش دما K کاهش یافته است .

$$\ln K \Big|_{T_1}^{T_2} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = -20108 \text{ J}$$

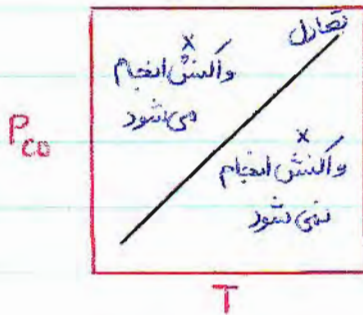
$$K(973^{\circ}\text{K}) \approx 0.7$$

با فرض اینکه ΔH° مستقل از دما است:

اگر با افزایش دما تعادل باقی بماند، P_{CO} صعودی است یا نزولی (بر حسب دما)؟

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{1 - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}$$

$$T \uparrow \rightarrow K \downarrow \rightarrow P_{\text{CO}} \uparrow$$



نمودار الینگهام: (Ellingham)

توسط این نمودار، واکنش‌های اکسیداسیون، احیاء شدن و سولفور شدن فلزات بررسی می‌شود.

بعبارتی شرایط لازم از جمله دما و... برای فلزات به منظور احیاء شدن و... مشخص می‌شود.

یک راه این است که برای هر واکنش ΔG را بدست آوریم. راه دوم نمودار الینگهام است.

مثلاً می‌خواهیم تعیین کنیم برای نورد گرم، آلانیز گاز ورودی چه باشد تا ورق اکسید نشود و یا

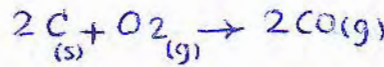
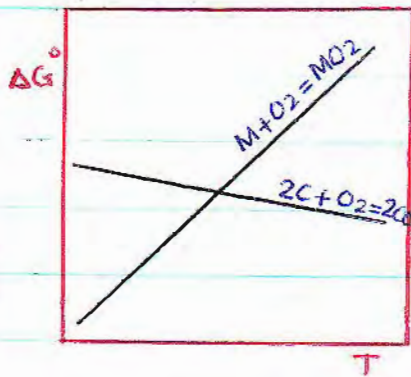
احیای سنگ آهن در شرکت ذوب آهن و فولاد.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta S^{\circ} T \quad \rightarrow \quad A + BT$$

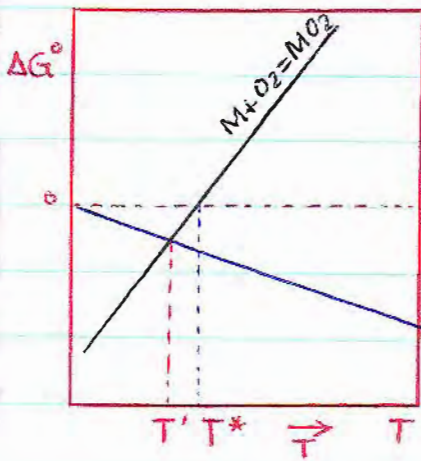
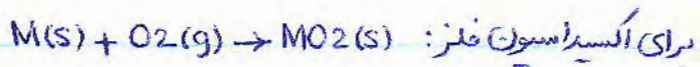
ΔH° و ΔS° تقریباً بارها تغییر نمی‌کنند. در واکنش‌هایی که ذکر شد طرف اول گاز وجود

دارد ولی در طرف دوم فازندانش. بنابراین $\Delta S^{\circ} < 0$ و $\Delta S^{\circ} > 0$. بنابراین نمودار فوق

صعودی است مگر در یک مورد زیر :



که در طرف دوم دو مول گازی موجود است.



اگر $\Delta G^\circ = 0$ باشد، چون $\Delta G = 0$ (تعادل) بنابراین:

$$\begin{matrix} K > 1 & P > 1 \\ K = 1 & P = 1 \\ K < 1 & P < 1 \end{matrix} \quad \ln K = 0 \rightarrow K = 1$$

یعنی در $P = 1^{atm}$ در تعادل است.

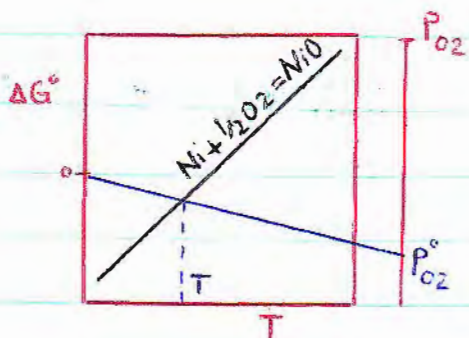
اگر در T' فشار تعادلی O_2 را بخواهیم، خط

فوق را رسم می‌کنیم تا محور P_{O_2} را قطع کند.

واکنش‌های اکسیداسیون گرمازا هستند. یعنی با کاهش دما، واکنش به سمت MO_2 پیش

می‌رود. پس در دماهای کوچکتر از T^* ، MO_2 پایدارتر است و در $T > T^*$ ، $M + O_2$.

روی خط هم تعادل داریم.



مثال.

اگر $P_{O_2}^\circ$ بیش از فشار محیط بود، Ni اکسید می‌شود.

معمولاً واکنش‌های احیا اهمیت بیشتری دارند.



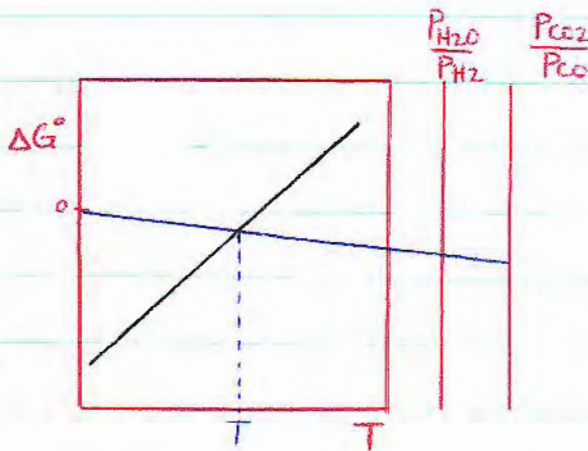
یعنی:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$



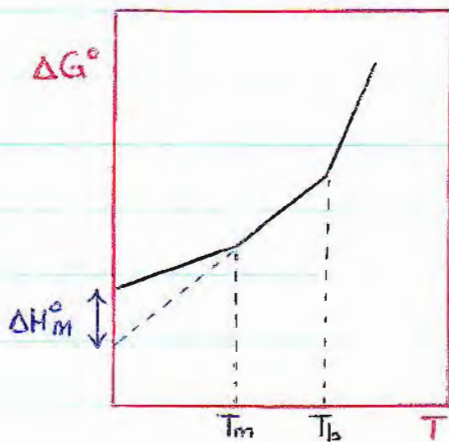
یعنی:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

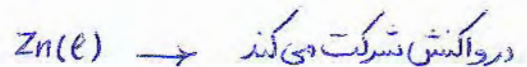
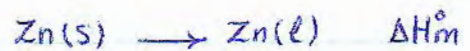


اگر استحاله فازی داشته باشیم نمودار

چگونه می‌شود؟ مثلاً برای روی، در دماهای پایین زوب می‌شود و در دماهای کمی بالاتر، تبخیر.

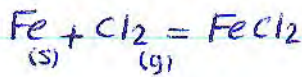


در T_m خواهیم داشت:



اگر درواکنش $\text{Zn}(s)$ ، آتالی ΔH° باشد،

درواکش $\text{Zn}(l)$ آتالی، $\Delta H^\circ - \Delta H_m^\circ$ است. یعنی عرض از مبدأ کاهش یافته و شیب زیاد می‌شود.



مثال. کلراسیون آهن را در نظر بگیرید.

در این جا FeCl_2 هم استحاله فازی دارد. در واقع برعکس حالت قبلی است. در اینجا

محصول واکنش استحاله می دهد درحالیکه در مثال قبلی واکنش دهنده استحاله فازی داشت.

وقتی FeCl_2 ذوب می شود برعکس حالت قبلی، نمودار نزول می کند چون عرض از مبدأ آن

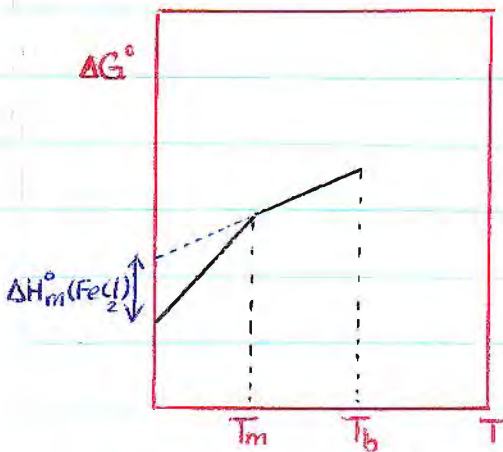
زیاده می شود. اما وقتی تبخیر می شود، بستگی به $\Delta H^\circ(v)$ دارد، که نمودار صعودی کند یا نزول

$$\Delta S = S_{\text{FeCl}_2(v)} - S_{\text{Cl}_2(v)} - S_{\text{Fe}}$$

وقتی FeCl_2 تبخیر می شود:

$$S_{\text{FeCl}_2(v)} = S_{\text{Cl}_2(v)}$$

$$\rightarrow \Delta S = -S_{\text{Fe}}$$



در این جا هم به عرض از مبدأ یا اندازه $\Delta H^\circ(v)$ اضافه می شود. اگر $\Delta H^\circ(v)$ خیلی بزرگ

باشد، نمودار نزول می کند. اگر $\Delta H^\circ(v)$ کمی بزرگ باشد، خط تقریباً صاف می شود و اگر

$\Delta H^\circ(v)$ کوچک باشد، شیب هم چنان مثبت است.

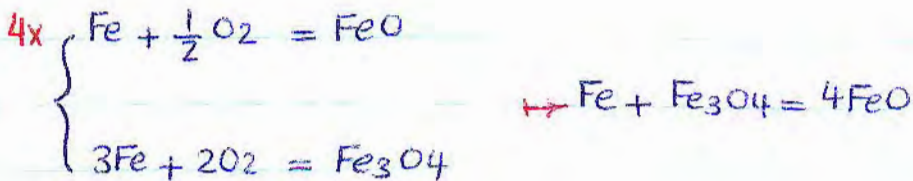
مثال. دو نوع از اکسیدهای آهن FeO و Fe_3O_4 هستند. آهن می تواند با هر یک از این

اکسیدها در تعادل باشد. منطقی پایبندی هر یک از این فازها مشخص کنید.

86.1.19

P(46)

$$\begin{cases} \Delta G^\circ(T) \text{ FeO} = -259600 + 62.55T \\ \Delta G^\circ(T) \text{ Fe}_3\text{O}_4 = -1091000 + 312.8T \end{cases}$$



$$\rightarrow 4(-259600 + 62.55T) = -1091000 + 312.8T$$

$$\rightarrow T^* = 840^\circ \text{K} \quad \text{مابای } 840^\circ \text{K} \text{ FeO پایدارتر است.}$$

در واقع ΔG واکنش بدست آمده بصورت $52600 - 62.6T$ است.

مثال. واکنش های اکسیداسیون Mg مایع، گاز و جامد بصورت زیر است:

$$\Delta G^\circ_{\text{I}} = -604000 - 5.36T \ln T + 142T \text{ (J)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{II}} = -759800 - 13.4T \ln T + 317T \text{ (J)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{III}} = -608100 - 44T \ln T + 112.8T \text{ (J)}$$

واکنش بصورت $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{MgO}(\text{s})$ است.

حل. ابتدا باید تشخیص دهیم، هر معادله برای کدام حالت Mg است. عرض از مبدا

معادله II از همه کمتر است پس مربوط به (g) Mg است. به همین ترتیب

معادله اول برای جامد و معادله سوم برای مذاب است.

برای نسبت آوردن دمای جوش، معادله دوم و سوم را مساوی هم قرار می دهیم:

$$T_b = 1372^\circ K$$

$$T_m = 972^\circ K$$

86.1.21 solution

فصل ۴: محلول ها:

تا اینجا مواد کندانس را خالص گرفتیم. حال اگر به جای مس بعنوان مثال، آلیاژ برنج (Cu-Zn)

داشته باشیم دیگر $a(Cu) \neq 1$ است. قبلاً $a(Cu) = 1$ چون درواکنش Cu خالص داشتیم و

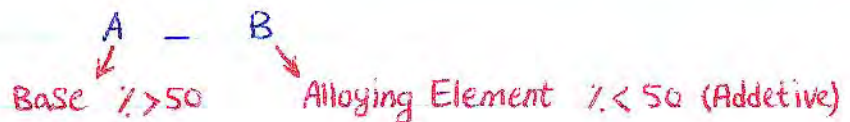
$X_{Cu} = 1$ بود. اما در اینجا اگر برنج 40% Cu و 60% Zn داشته باشیم، $X_{Cu} = 0.4$ است

و اکتیویتی آن دیگر 1 نیست.

یا مثلاً در مقایسه Iron - Steel - Cast Iron اکتیویتی آهن در هر یک

از این موارد فرق می کند.

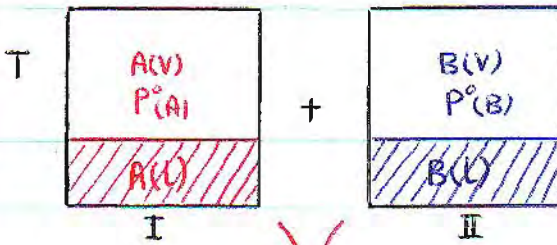
در این فصل ما حالت ساده را بررسی می کنیم: محلول های دوجزئی (Binary Solution)



مثال: برای ساختن آلیاژ A-B:

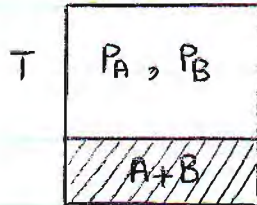
دمار ثابت و برابر T می گیریم. فرض: در ظرف ها خلأ است بنابراین $A(U)$ در تعادل

با A(g) است.



K: ثابت سینتیک

r_A : سرعت خروج اتم‌ها از سطح A (از مذاب به گاز)



$$r_A = K_A P_A^o$$

$$r_B = K_B P_B^o$$

آیا فشار بخار A در P_A^o یا فشار بخار A در $A+B$ (P_A) برابر است؟ خیر

$$r_A X_A = K_A P_A$$

$$r_B X_B = K_B P_B^o$$

(در محلول):

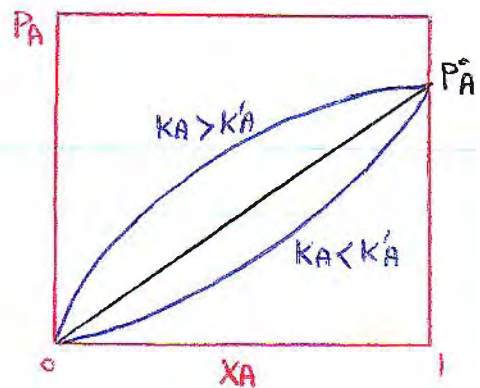
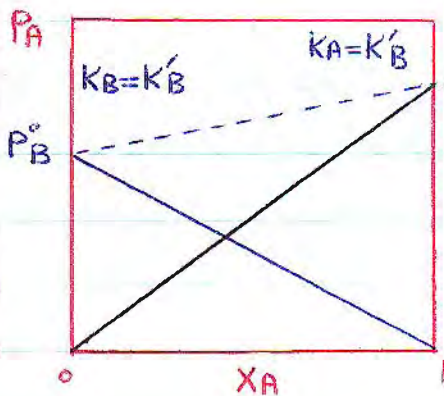
$$\Rightarrow K_A P_A^o X_A = K_A P_A$$

$$\rightarrow P_A = X_A P_A^o \left(\frac{K_A}{K_A} \right)$$

$$(P_A < P_A^o)$$

برای P_B هم به همین ترتیب.

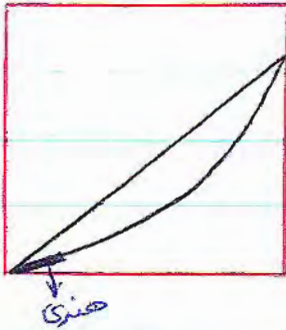
اگر $K_A = K_A^o$ باشد، یعنی اثری نبیند $A-B = A-A$:



K_A و K_A^o خود را یکی از X_A هستند. حالت $K_A < K_A^o$ انحراف منفی نسبت به حالت

ایده آل ($K_A = K_A^o$) است.

وقتی X_A نزدیک صفر است، $\frac{K_A}{K_A}$ تقریباً یک عدد ثابت است. در غیر این صورت



$\frac{K_A}{K_A}$ تابعی از X_A است.

این مورد مربوط به قانون هنری است.

مثال. فشار بخار مذاب مس و نیکل حاصل از محارلات زیر پیروی می‌کند:

$$\ln P_{Cu}^{\circ} = -\frac{40350}{T} - 1.21 \ln T + 23.79 \text{ (atm)}$$

$$\ln P_{Ni}^{\circ} = -\frac{51500}{T} - 2.01 \ln T + 32.40 \text{ (atm)}$$

فشار بخار آب با محتوی 50٪ وزنی مس را در دمای 1500°C حساب کنید. فرض: محلول ایده‌آل

$$P_S = P_{Cu} + P_{Ni} = X_{Cu} P_{Cu}^{\circ} + X_{Ni} P_{Ni}^{\circ} \quad M(Cu) = 64 \quad M(Ni) = 59$$

$$P_{Cu}^{\circ}(1773) = 3.3 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$$

$$P_{Ni}^{\circ}(1773) = 8.4 \times 10^{-6} \text{ (atm)}$$

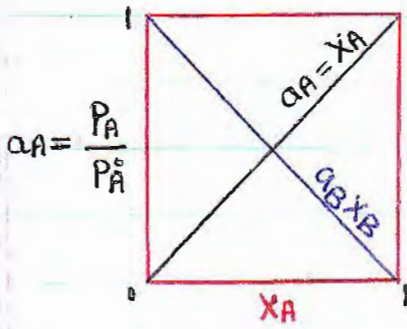
$$n_{Cu} \times M_{Cu} = n_{Ni} \times M_{Ni} \quad \Rightarrow \quad \frac{n_{Cu}}{n_{Ni}} = \frac{59}{64}$$

$$\Rightarrow \frac{n_{Cu}}{n_{Cu} + n_{Ni}} = \frac{59}{59 + 64} = 0.48 = X_{Cu} \quad \Rightarrow \quad X_{Ni} = 0.52$$

$$\Rightarrow P_S = 1.63 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$$

اگر در نمودار قبلی، محور عمودی را به جای P_A ، $\frac{P_A}{P_A^{\circ}}$ در نظر بگیریم، مستقل از اینکه فلز،

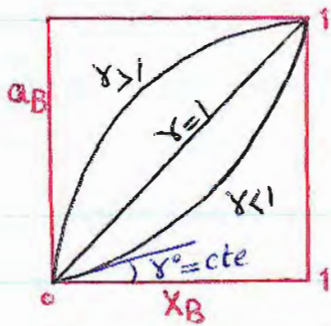
Cu باشد یا Fe و یا ... نمودار بصورت زیر می‌شود:



$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = X_B = 1 - X_A$$

(برای محلول ایده آل می باشد.) این خط قانون راوولت

است. برای محلول ایده آل یا راوولتی: $a_i = X_i$



راوولتی: $a_B = X_B$

غیر راوولتی: $a_B = f(X_B) = \gamma X_B$

γ : ضریب اکتیویته

$\gamma = f(X) \rightarrow \gamma = \gamma_0$ (قانون هنری) γ خود تابعی از X_B است.

مثال. فشار جزئی A در یک محلول دوجزئی A-B در 1000K بصورت زیر داده شده است:

X_A	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
$P_A \times 10^6$	5	4.4	3.75	2.9	1.8	1.1	0.8	0.6	0.4

حداکثر غلظت A که محلول از قانون هنری پیروی می کند را حساب کنید.

$$X_A = 1 \rightarrow P_A = P_A^0 = 5 \times 10^6 \text{ atm}, \quad a_A = \gamma X_A$$

$$\rightarrow \gamma = \frac{a_A}{X_A} = \frac{P_A}{P_A^0 X_A}$$

$$X_A = 0.2 \rightarrow \gamma = 0.4$$

چون $\gamma < 1$ است، انحراف منفی است.

$$X_A = 0.4 \rightarrow \gamma = 0.4$$

$$X_A = 0.5 \rightarrow \gamma = 0.45 \Rightarrow \max(X_A) = 0.4$$

کمیت‌های مولار جزئی :

هدف بررسی تغییرات انرژی آزاد در اثر ایجاد محلول است.

$$\text{جزئی} \leftarrow \dots + (\text{اثر جزد } J) + (\text{اثر جزد } i) = \text{تغییر انرژی آزاد}$$

تغییر انرژی آزاد حل شدن i

مولار \leftarrow به این خاطر که برای یک مول حساب می‌کنیم و هر میزان که در محلول است در

X_i ضرب می‌کنیم. $Q' : G', H', S', \dots$: کمیت‌های ترمودینامیکی وابسته به حجم

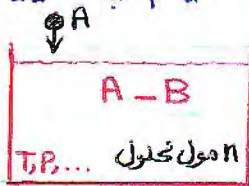
Q : برای یک مول (مولار) : G, H, S, \dots

$\dots, \bar{S}_i, \bar{H}_i, \bar{G}_i : \bar{Q}_i$: کمیت‌های جزئی (مولار جزئی)

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, n_k, \dots}$$

یک طرف بزرگ از آنیاز $A-B$ داریم. (T و P ثابت) یک مقدار با اندازه A از 1 mol

در محلول قرار می‌دهیم. انرژی آزاد (هر کمیت مقداری دیگر) سیستم چقدر تغییر می‌کند؟



$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B}$$

n_B در صورتی ثابت است که سیستم بزرگ باشد چون با اضافه شدن A ، هم n_A و هم n_B

تغییر می‌کند. اگر حجم اولیه بزرگ باشد : $\frac{\partial n_B}{\partial n_A} \approx 0$

$$Q' = G' : Q' = n_i \bar{G}_i + n_j \bar{G}_j + n_k \bar{G}_k + \dots \xrightarrow{\div n_{total}}$$

$$\rightarrow \overset{\text{مولا}}{G} = X_i \bar{G}_i + X_j \bar{G}_j + X_k \bar{G}_k + \dots \quad Q = G$$

$$\rightarrow G = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B \quad \text{،} \quad H = X_A \bar{H}_A + X_B \bar{H}_B$$

سؤال . \bar{Q} را چگونه حساب کنیم ؟

$$\text{،} \quad S = X_A \bar{S}_A + X_B \bar{S}_B$$

کاربرد . در تحول یوتکنیک $L \rightarrow A+B$ ، L بصورت مخلوط مذاب A و B است .

برای اینکه $G(L)$ را حساب کنیم ، باید از روابط بالا استفاده کرد .

$$G_{\text{مخلوط}}^{\circ} = X_A G_A^{\circ} + X_B G_B^{\circ} \quad \text{برای مخلوط مثل آهن و سرب :}$$

در رابطه G_A° به جای \bar{G}_A قرار گرفته است . چون مخلوط نشده است .

$$\Delta G_{\text{مخلوط}}^S = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B - G_M^{\circ} = X_A (\bar{G}_A - G_A^{\circ}) + X_B (\bar{G}_B - G_B^{\circ})$$

این روابط برای H و S هم درست است .
انرژی آزاد انحلال

وقتی مخلوط داریم G_A° درست نیست . زیرا حالت استاندارد برای پایدارترین حالت ماده

در حالت خالص تعریف شده است .

$$\rightarrow \Delta G^S = X_A \Delta \bar{G}_A + X_B \Delta \bar{G}_B$$

$$\Delta \bar{G}_A = \bar{G}_A - G_A^{\circ} \quad \text{تغییر انرژی آزاد انحلال A}$$

$$\Delta H^S = X_A \Delta \bar{H}_A + X_B \Delta \bar{H}_B \quad \text{،} \quad \Delta G^S = \Delta H^S - T \Delta S^S$$

86.1.26

P(53)

همه‌ی روابطی که تا الان داشتیم برای \bar{Q} نیز صادق است. از جمله رابطه‌ی گیبس -

$$\frac{\partial(\frac{\bar{G}}{T})}{\partial T} = -\frac{\bar{H}}{T^2} \quad \text{هلمهولتز:}$$

* فشار بخار مذاب خالص A، P_A° و برای B خالص، P_B° است. در حالت A-B

هر یک به P_A و P_B کاهش می‌یابند.

تغییر فشار از P_A° به P_A

$$\Delta \bar{G}_A = \bar{G}_A - G_A^\circ = \Delta G_I + \Delta G_{II} + \Delta G_{III}$$



تغییر انرژی آزاد گنداس P_A به مذاب A در محلول - تغییر مذاب خالص A با فشار بخار P_A°

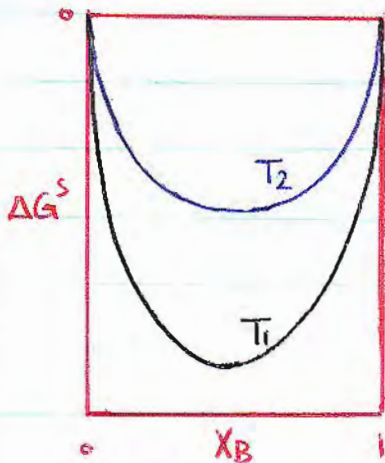
در واقع برای فرایند فوق، مسیر جدیدی تعریف می‌کنیم. ΔG_I و ΔG_{III} هر دو صفر هستند.

زیرا در شرایط تعادلی انجام می‌شوند.

$$\rightarrow \Delta \bar{G}_A = \Delta G_{II} = RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ} = RT \ln a_A$$

$$\rightarrow \Delta G^S = RT X_A \ln a_A + RT X_B \ln a_B$$

در نمودار $\Delta G^S - X_B$ ، حرجا min (برده شد، یعنی در آن غلظت تعادل وجود دارد)



$$\text{خالص: A} \rightarrow \Delta \bar{G}_A = 0 \quad \Delta \bar{G}_B = 0$$

پس ابتدا و انتهای نمودار در $\Delta G^S = 0$ خواهد بود.

در $X_B = 0$ و $X_B = 1$ شیب نمودار ∞ است.
($T_1 > T_2$)

86.1.26

P(54)

مثال. ΔG ، ΔH و ΔS اختلال یک محلول ایده آل را حساب کنید.

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

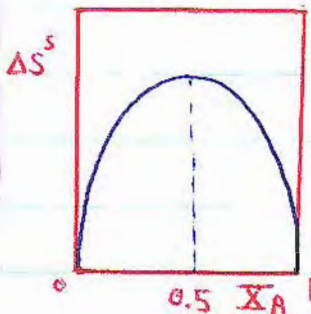
اگر نمودار $\Delta G^S - X_A$ را رسم کنیم، نقطه‌ی min در $X_A = 0.5$ قرار خواهد داشت.

$$\bar{\Delta H}_A = 0 \quad , \quad \bar{\Delta H}_B = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta H^S = 0$$

در این مورد از معادله‌ی گیبس همگونی استفاده می‌کنیم:

$$\frac{\partial(\frac{\bar{G}}{T})}{\partial T} = -\frac{\bar{H}}{T^2} \quad ; \quad \frac{\Delta \bar{G}_A}{T} = \frac{RT \ln a_A}{T} = R \ln a_A \quad \text{عربیّت}$$

$$\rightarrow \Delta S^S = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad \text{تابع دما نیست}$$



نقطه‌ی محم. در محلول‌های ایده آل، ΔH^S (اسالپی)

اختلال) صفر است.

* رابطه‌ی اخیر برای ΔS^S ؛ از طریق انتروپی آماری نیز

قابل اثبات است. بنابراین، این ΔS^S ، طریق‌ی چیده شدن یا Configuration بیان

می‌کند. و وابستگی به دما ندارد.

مثال 2. تغییر حجم ناشی از تشکیل محلول ایده آل دوجزئی را حساب کنید.

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_A \quad , \quad \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial P}\right)_T = \Delta \bar{V}_A = 0$$

86.1.26

P(55)

چون محلول ایده‌آل است، ΔG_A تابعی از فشار نیست.

در محلول‌های ایده‌آل ΔH^S و ΔV صفر است.

مثال 3. ب. 1 kg آهن در دمای 1600°C ، 40g کروم اضافه می‌کنیم. مطلوب است حجم

$$M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g} \quad M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g} \quad \text{مولی آلیاژ و چگالی آلیاژ}$$

$$\rho_{\text{Cr}} = 6.1 \frac{\text{g}}{\text{cc}} \quad \rho_{\text{Fe}} = 6.9 \frac{\text{g}}{\text{cc}}$$

$$V^{1S} = n_{\text{Fe}} \bar{V}_{\text{Fe}} + n_{\text{Cr}} \bar{V}_{\text{Cr}} \rightarrow V^S = X_{\text{Fe}} \bar{V}_{\text{Fe}} + X_{\text{Cr}} \bar{V}_{\text{Cr}}$$

$$\Delta \bar{V}_{\text{Fe}} = 0 \rightarrow \bar{V}_{\text{Fe}} = \bar{V}_{\text{Fe}}^0 = \frac{m}{\rho_{\text{Fe}}} \rightarrow X_{\text{Fe}} = 0.96 \quad X_{\text{Cr}} = 0.04$$

$$\rho^S = \frac{m_{\text{کل}}}{V_{\text{کل}}}$$

$$\rho^S = X_{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}} + X_{\text{Cr}} \rho_{\text{Cr}} \quad \text{برای چگالی آلیاژ می‌توان رابطه‌ی متقابل را نوشت:}$$

زیرا چگالی کمیت مقداری نیست.

86.1.28

معادله‌ی گیبس - دوهم:

اگر یک کمیت را برای یک جزء از محلول دو جزئی داشتیم، بتوان آن را برای جزء دیگر نیز

بدست آورد.

$$Q \quad \text{برای کمیت ترمودینامیکی} \quad \sum x_i d\bar{Q}_i = 0$$

$$\rightarrow \begin{cases} \sum x_i d\bar{G}_i = 0 \\ \sum x_i d\bar{H}_i = 0 \\ \sum x_i d\bar{S}_i = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \sum x_i \Delta\bar{G}_i = 0 \\ \sum x_i \Delta\bar{H}_i = 0 \\ \sum x_i \Delta\bar{S}_i = 0 \end{cases}$$

مثلاً برای انرژی آزاد داریم: $G = x_i \bar{G}_i + x_j \bar{G}_j + x_k \bar{G}_k + \dots$

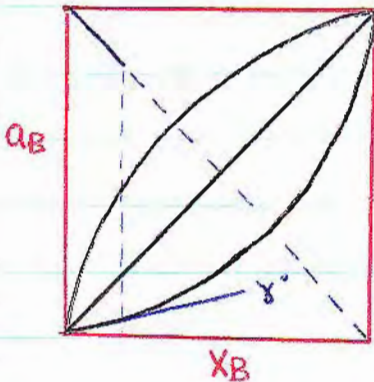
$$dG = (x_i d\bar{G}_i + x_j d\bar{G}_j + x_k d\bar{G}_k + \dots) + (\bar{G}_i dx_i + \bar{G}_j dx_j + \dots)$$

$$\rightarrow x_i d\bar{G}_i + x_j d\bar{G}_j + \dots = 0$$

$$\downarrow dG : \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{P,T,x}$$

مثال ۱. نشان دهید که در یک محلول دوجزئی اگر یک جز از قانون راؤولت پیروی کند،

جز دیگر از قانون هنری پیروی می‌کند.



$$a_A = x_A \quad (\gamma = 1)$$

مفهوم:

$$a_B = \underset{\substack{\circ \\ \downarrow \\ \text{ثابت}}}{\gamma} x_B$$

در همان محدوده‌ی راؤولتی بودن A، B از قانون هنری پیروی می‌کند.

$$x_A d\Delta\bar{G}_A + x_B d\Delta\bar{G}_B = 0 \rightarrow RT (x_A d\ln a_A + x_B d\ln a_B) = 0$$

$$\rightarrow x_A d\ln x_A + x_B d\ln \gamma x_B = 0 \rightarrow x_A d\ln x_A + x_B d\ln x_B + x_B d\ln \gamma = 0$$

$$\rightarrow d\ln \gamma = 0 \rightarrow \gamma = \gamma^\circ \quad \text{عدد ثابت}$$

اگر جز اول راؤولتی باشد، جز دوم هم می‌تواند راؤولتی باشد، به شرط آنکه $\gamma^\circ = 1$.

مثال 2. فرض کنید در یک آزمایش، a_A را در داخل یک محلول دو جزئی A-B در

رنج وسیعی اندازه گیری کرده ایم. روشی پیشنهاد کنید که بتوان a_B را در همان رنج محاسبه

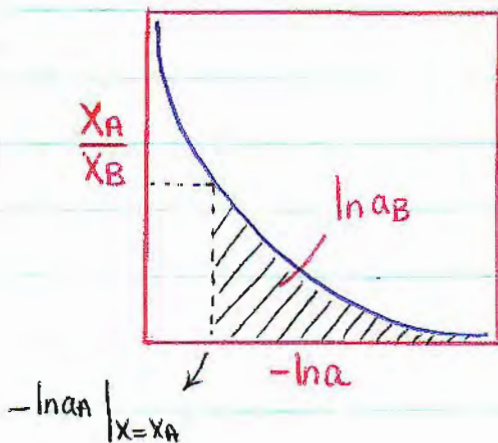
کرد.

$$RT(X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B) = 0 \rightarrow d \ln a_B = -\frac{X_A}{X_B} d \ln a_A$$

$$X_A \rightarrow 1 \Rightarrow a_A \rightarrow 1 \Rightarrow \ln a_A \rightarrow 0$$

خالص

$$X_A \rightarrow 0 \Rightarrow a_A \rightarrow 0 \Rightarrow \ln a_A \rightarrow -\infty \Rightarrow -\ln a_A \rightarrow +\infty$$



$$\int d \ln a_B = \int -\frac{X_A}{X_B} d \ln a_A$$

حدود انگرال گیری:

$$\ln a_B \Big|_{X=X_B} = -\frac{X_A}{X_B} \int_{\ln a_A \Big|_{X_A}}^{\ln a_A \Big|_{X_A=0}} d \ln a_A$$

مثال 3. در یک محلول دو جزئی A-B، تغییرات a_B بر حسب کسر مولی بصورت زیر

$$a_B = b X_B^3 \quad \text{است. مطلوبست محاسبه } a_A \text{ در } X_B = 0.4$$

$$\ln a_B = \ln b + 3 \ln X_B \rightarrow d \ln a_B = 0 + 3 d \ln X_B$$

$$\rightarrow X_A d \ln a_A + 3 X_B d \ln X_B = 0 \rightarrow \ln a_A = -3 \int \frac{X_B}{X_A} d \ln X_B + I$$

$$\rightarrow \ln a_A = -3 \int \frac{d X_B}{1-X_B} + I = 3 \ln(1-X_B) + I$$

\downarrow
 $\frac{d X_B}{X_B}$

$$\rightarrow \ln a_A = 3 \ln X_A + I \quad ; \quad X_A = 1 \rightarrow a_A = 1 \rightarrow I = 0$$

مثال 4. ضریب اکتیویته روی در مذاب Cd-Zn در دمای 435°C از معادله زیر

$$\log \gamma_{Zn} = 0.38 X_{Cd}^2 - 0.13 X_{Cd}^3 \quad \text{پیروی می کند.}$$

مطلوبست محاسبه اکتیویته Cd در 30٪ اسی Cd.

$$\ln \gamma_{Zn} = 2.3 \log \gamma_{Zn}$$

$$X_{Zn} d \ln \gamma_{Zn} + X_{Cd} d \ln \gamma_{Cd} = 0 \quad \text{نتیجه گیری گیبس - دوهم:}$$

$$\rightarrow d \ln \gamma_{Cd} = - \frac{X_{Zn}}{X_{Cd}} d \ln \gamma_{Zn} = - \frac{X_{Zn}}{1 - X_{Zn}} (1.748 X_{Cd} - 0.897 X_{Cd}^2) d X_{Cd}$$

$$\rightarrow d \ln \gamma_{Zn} = (1.748 X_{Cd} - 0.897 X_{Cd}^2) d X_{Cd}$$

$$\ln \gamma_{Cd} = - \int \frac{1 - X_{Cd}}{X_{Cd}} (1.748 X_{Cd} - 0.897 X_{Cd}^2) d X_{Cd} + I$$

$$= - \int (1 - X_{Cd}) (1.748 - 0.897 X_{Cd}) d X_{Cd} + I$$

$$= -1.748 X_{Cd} - 1.32 X_{Cd}^2 + 0.299 X_{Cd}^3 + I$$

$$X_{Cd} = 1, \gamma_{Cd} = 1 \rightarrow I \text{ بدست می آید}$$

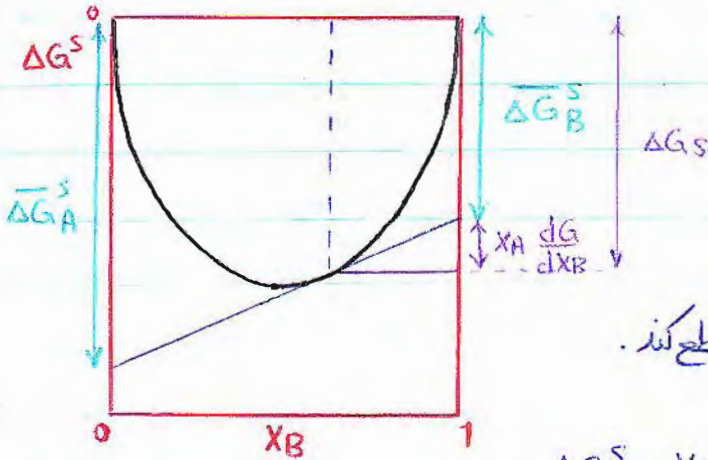
$$X_{Cd} = 0.3 \rightarrow \gamma_{Cd} \text{ بدست می آید.}$$

86. 2.4

P(59)

اگر ΔG^S (محلول) مشخص باشد، چگونه می توان ΔG انخلال A و B ($\Delta \bar{G}_A^S$ و

$\Delta \bar{G}_B^S$) را تعیین کرد؟



* در هر ترکیبی، معاسی برینودار

رسم می کنیم تا محورهای عمودی را قطع کند.

$$\Delta G^S = X_A \Delta \bar{G}_A^S + X_B \Delta \bar{G}_B^S$$

اثبات مطلب *

$$G^S = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B \quad dG^S = \bar{G}_A dX_A + \bar{G}_B dX_B + \underbrace{X_A d\bar{G}_A + X_B d\bar{G}_B}_{\text{گیس دوم}}$$

$$\Rightarrow \frac{dG^S}{dX_B} = \bar{G}_A \left(\frac{dX_A}{dX_B} \right) + \bar{G}_B = \bar{G}_B - \bar{G}_A \quad ; \quad \frac{dX_A}{dX_B} = -1$$

$$\Rightarrow X_A \frac{dG^S}{dX_B} = X_A \bar{G}_B - X_A \bar{G}_A$$

$\frac{dG^S}{dX_B}$: شیب معاسی رسم شده در X_B معین.

$$\Rightarrow \bar{G}_B = G^S + X_A \cdot \frac{dG^S}{dX_B}$$

مثال. در یک محلول دوجزئی که از قانون هنری پیروی می کند، داریم:

$$\Delta G^S = RT \left[X_A \ln \frac{X_A}{2} + X_B \ln X_B \right]$$

مطلوبست معاسیری $\Delta \bar{G}_A^S$ و $\Delta \bar{G}_B^S$

ترم اول معادله ی فوق مربوط به A و دوم مربوط به B است.

$$\overline{\Delta G}_B^S = RT \ln X_B \quad ; \quad \overline{\Delta G}_A^S = RT \ln \frac{X_A}{2}$$

از رابطی اثبات شده هم به همین نتیجه می‌رسیم.

* اگر $\overline{\Delta G}_A^S = RT \ln a_A$ باشد، ΔG^S برای کل محلول چقدر است؟

$$\Delta G^S = X_B \int_0^{X_A} \frac{\overline{\Delta G}_A^S}{X_B^2} dX_A$$

اثبات در کتاب!

اگر $\ln a_A = \alpha X_B^2$ باشد:

$$\Delta G^S = X_B \int_0^{X_A} \frac{RT \alpha X_B^2}{X_B^2} dX_A = X_B X_A RT \alpha$$

- معمولاً $\ln a_A$ را بر حسب تابعی می‌دهند، بعد ضریب اکتیویته‌ی جزئی دیگر و کلیه‌ی

کمیت‌های ترمودینامیکی محلول را می‌خواهند.

- اگر یکی از اطلاعات محلول دو جزئی معلوم باشد، بقیه‌ی کمیت‌ها بدست می‌آید.

- تپاهی روابط بالا برای ΔS نیز صادق است.

محلول‌های غیر ایده‌آل (حقیقی):

اصل. در دماهای بالا، محلول‌های حقیقی رفتار ایده‌آل از خود نشان می‌دهند. در حالت کلی

محلول‌ها غیر ایده‌آل هستند.

$$a_i = \gamma_i X_i$$

محلول ایده آل: $\Delta H^S = 0$ ، $\Delta S^S = \Delta S_{conf.}$ ، $\Delta G^S = -T\Delta S$

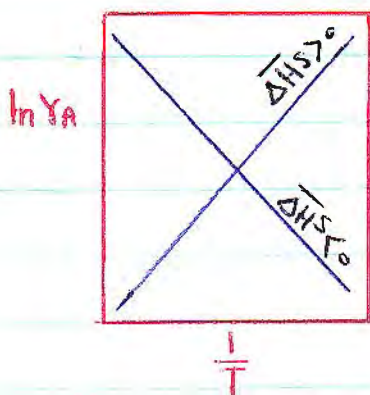
محلول حقیقی: $\Delta H^S \neq 0$ ، $\Delta G^S = \Delta H^S - T\Delta S^S$

درجه محلول‌هایی ΔH^S مثبت است؟

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_A^S}{T} \right) = - \frac{\Delta H_A^S}{T^2} \quad , \quad \Delta G_A^S = RT \ln a_A$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} (R \ln a_A) = \frac{-\Delta H_A^S}{T^2} \Rightarrow \frac{d(\ln \gamma_A)}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_A^S}{R}$$

X_A تابعی از دما نمی باشد نمودار $\ln \gamma_A$ بر حسب $1/T$ را رسم می کنیم



$\Delta H_S > 0$: با افزایش دما، $\ln \gamma_A$ کم می شود.

چون دما لحظه می خواهد به ابرسد، پس در

این حالت $\ln \gamma_A > 1$ است. (انحراف مثبت)

$\Delta H_S < 0$: با افزایش دما، $\ln \gamma_A$ افزایش می یابد تا به ابرسد. پس $\ln \gamma_A < 1$ بوده است.

در حالت $\Delta H_S > 0$ یعنی پیوندهای A-A و B-B از پیوند A-B قوی تر است چون

روافع، جذب انرژی رخ می دهد.

$\Delta H_S > 0$: تمایل به جدا شدن دارند. (A و B)

$\Delta H_S < 0$: تمایل به تشکیل آلیاژ دارند.

بین محلول‌های حقیقی و ایده‌آل، محلول‌های با قاعده قرار دارند. در محلول‌های حقیقی $\gamma = F(X)$ است. اگر بتوان F را تعریف کرد یعنی فرمول $\gamma = F(X)$ از رابطه‌ای خاص پیروی کند، محلول با قاعده است.

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 X_B + \frac{1}{2} \alpha_2 X_B^2 + \frac{1}{3} \alpha_3 X_B^3 + \dots$$

$$\ln \gamma_B = \beta_1 X_A + \frac{1}{2} \beta_2 X_A^2 + \frac{1}{3} \beta_3 X_A^3 + \dots$$

روابط بالا برای صدی محلول‌ها وجود دارد. برای محلول‌های با قاعده از حیدری سوم

به بعد صرف نظر می‌کنیم. (تعریف کرده‌اند)

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 X_B + \frac{1}{2} \alpha_2 X_B^2 \quad \text{با قاعده:}$$

$$\ln \gamma_B = \beta_1 X_A + \frac{1}{2} \beta_2 X_A^2$$

این رابطه را می‌توان ساده کرد: (گسیس - دوهم)

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

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0 \quad , \quad \alpha_2 = \beta_2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_A = \alpha X_B^2 \quad , \quad \ln \gamma_B = \alpha X_A^2 \quad \text{با قاعده:}$$

در روابط قبلی، لا تابعی از دما نبود. در اینجا چگونه؟

$\alpha = \frac{\Omega}{RT}$ است. که Ω عددی است ثابت.

مثال. ضریب اکتیویته‌ی جیوه در آلیاژی با 70 درصد ایتی فلج برابر 1.5 است.

مطلوبست محاسبه‌ی اکتیویته‌ی فلج در آلیاژ. (محلول با قاعده است: فرض)

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_{\text{Hg}} = \alpha X_{\text{Sn}}^2 \quad , \quad X_{\text{Sn}} = 0.7 \\ \ln \gamma_{\text{Sn}} = \alpha X_{\text{Hg}}^2 \quad , \quad X_{\text{Hg}} = 0.3 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \frac{\ln \gamma_{\text{Hg}}}{\ln \gamma_{\text{Sn}}} = \left(\frac{X_{\text{Sn}}}{X_{\text{Hg}}} \right)^2 \Rightarrow \gamma_{\text{Sn}} = 1.08$$

$$\Rightarrow a_{\text{Sn}} = 0.7 \times 1.08 = 0.75$$

مثال. در یک آلیاژ مس - روی (برنج) که رفتاری با قاعده دارد، $\Omega = -4600 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

است. مطلوبست محاسبه‌ی اکتیویته‌ی روی در آلیاژی محتوی 40٪ وزنی روی در

دما 1000°K .

$$\alpha = \frac{\Omega}{RT} = \frac{-4600}{1.987 \times 1000} = -2.315$$

$$\ln \gamma_{\text{Zn}} = \alpha X_{\text{Cu}}^2 \quad \ln \gamma_{\text{Zn}} = -2.315 (0.6)^2$$

$$a_{\text{Zn}} = \gamma_{\text{Zn}} \cdot X_{\text{Zn}} = 0.17$$

رصد وزنی \equiv درصد ایتی $\leftarrow M_{\text{Cu}} \approx M_{\text{Zn}}$
 $\begin{matrix} 64 & 65 \\ \uparrow & \uparrow \end{matrix}$

* ΔS° محلول‌های با قاعده مشابه محلول‌های ایده آل است.

محلول‌های با قاعده:

$$\ln \gamma_A = \alpha X_B^2$$

$$\ln \gamma_B = \alpha X_A^2$$

نکته مهم: ΔS^S برای محلول با قاعده = ΔS^S برای محلول‌های ایده‌آل.

$$\Delta S^S = \Delta S^{\text{ideal}} \quad ; \quad \Delta H^S \neq 0$$

پس اگر ΔG^S را بدانیم، ΔH^S بدست می‌آید. ($\Delta G^S = \Delta H^S - T\Delta S^S$)

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

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

$$\rightarrow \Delta H^S = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

$$= RT (X_A \alpha X_B^2 + X_B \alpha X_A^2)$$

$$\Rightarrow \Delta H^S = RT \alpha X_A X_B = \Omega X_A X_B$$

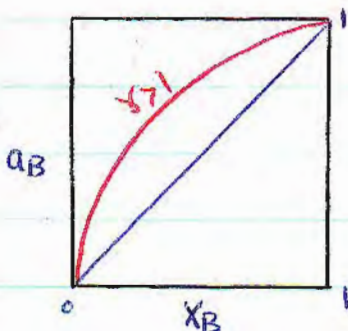
$$\Omega > 0 \rightarrow \Delta H^S > 0 \quad ; \quad \Omega < 0 \rightarrow \Delta H^S < 0$$

مطابق با رابطه $\Delta H^S = X_A \overline{\Delta H}_A^S + X_B \overline{\Delta H}_B^S$ و اینکه $\Delta H^S = X_A RT \ln \gamma_A + X_B RT \ln \gamma_B$

$$\overline{\Delta H}_A^S = \Omega X_B^2$$

داریم:

* میزان انحراف یا تفاوت محلول با قاعده با محلول ایده‌آل:



G^{XS} : میزان اختلاف ΔG^S یا ΔG^{ideal}

$$G^{XS} = \Delta G^S - \Delta G^{\text{ideal}}$$

رودل خورد دارد

$$S^{XS} = \Delta S^S - \Delta S^{ideal}$$

$$H^{XS} = \Delta H^S - \Delta H^{ideal}$$

بطور کلی Q^{XS} هم در تمام روابط ترمودینامیکی صدق می‌کند.

$$G^{XS} = H^{XS} - T S^{XS}$$

برای محلول‌های با قاعده:

$$S^{XS} = 0 \quad (\Delta S^S = \Delta S^{ideal})$$

$$G^{XS} = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) - RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

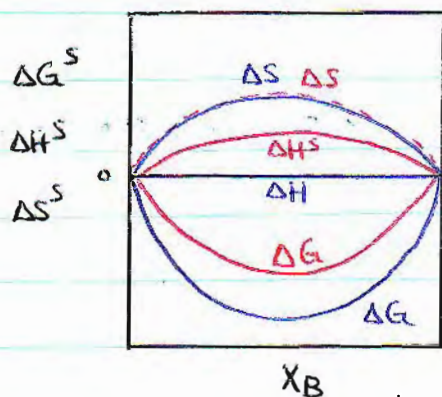
$$\rightarrow G^{XS} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) = \Delta H^S = -\alpha X_A X_B$$

$\alpha = \frac{\Omega}{RT}$ ، Ω عددی ثابت است. پس ΔH^S تابعی از دما نیست.

$$H^{XS} = G^{XS}$$

مثال. بطور شماتیکی ΔG^S ، ΔH^S و ΔS^S را بر روی محور کمیت ترمودینامیکی - غلظت

رسم کنید و باهم مقایسه کنید. (بر دمای ثابت)



— محلول با قاعده

— محلول ایده‌آل

ΔH^S با قاعده با فرض $\Omega > 0$ رسم شده است.

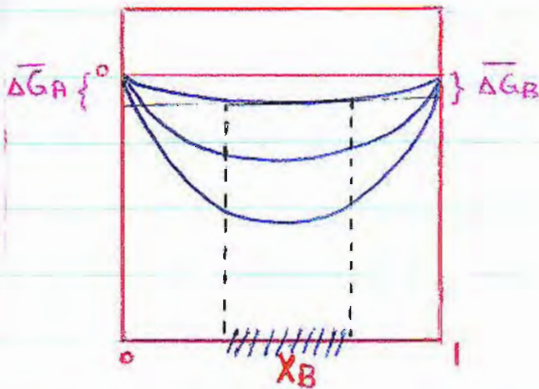
آیا منحنی ΔG^S برای محلول با قاعده می تواند خط راست شود؟

بله . با زیاد شدن ΔH^S ، خط قعر منحنی ΔG^S بالاتر می آید تا اینکه در یک منطقه ای از

خطات به خط صاف نزدیک شود . اگر در این منطقه هماس بر ΔG^S رسم کنیم تا روی محورهای

قائم ΔG_A و ΔG_B معلوم شود ، ملاحظه می گردد که در این منطقه ، $\Delta G_A = \Delta G_B$ ،

یعنی منطقه ای دوفازی .



این ΔH با درماتغییر می کند . (رواقع برای

$\Omega < cr$ دوفاز با هم وجود خواهند داشت .

تا این جا که منحنی $X_B - A_B$ را رسم می کنیم ، فرض بر این بود که یک فاز داریم یعنی انحلال یا

حلالیت کامل . و در این فازی یوتکتیک ، یوتکتوئید و ... نداشتیم در نتیجه Ω ثابت بود .

مثلاً اگر کربن به آهن اضافه شود ، در یک دمایی ممکن است چند فاز بوجود آید . اگر دوفاز خواهند

در تعادل باشند باید ΔG (جزئی) هر دو با هم مساوی باشد .

مثال . در مذاب آهن - آلومینیوم ، در دمایی $1600^\circ C$ داریم $\frac{cal}{mol}$

$$\bar{G}_{Al}^{XS} = -1200 + 2250 X_{Al}$$

فشار بخار آهن از رابطه زیر پیروی می کند . $\log P_{Fe} = -\frac{20150}{T} - 1.27 \log T + 13.98$ (mm-Hg)

مطلوبست محاسبه فشار بخار آهن در اکسیژن با درصد آبی 80٪

حل. چون محلول ایده آل نیست ابتدا باید γ_{Fe} را پیدا کرد؟

گیبس - روشم : $X_{Al} d\bar{G}_{Al}^{XS} + X_{Fe} d\bar{G}_{Fe}^{XS} = 0$

$$\bar{G}_{Fe}^{XS} = - \int \frac{X_{Al}}{X_{Fe}} d\bar{G}_{Al}^{XS} + I = - \int \frac{X_{Al}}{1-X_{Al}} (2250 dX_{Al}) + I$$

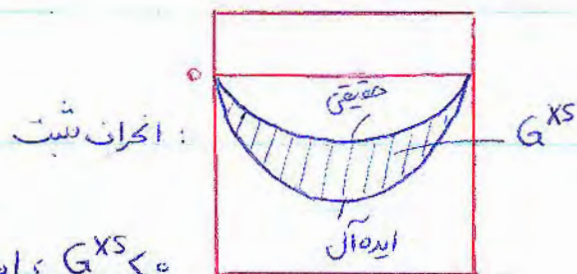
وقتی آهن خالص داریم ، $\bar{G}_{Fe}^{XS} = 0$ چون اختلال نداریم . $X_{Fe} = 1 \rightarrow \bar{G}_{Fe}^{XS} = 0$

$$X_{Fe} = 0.8 \rightarrow \bar{G}_{Fe}^{XS} = -515 \text{ cal/mol}$$

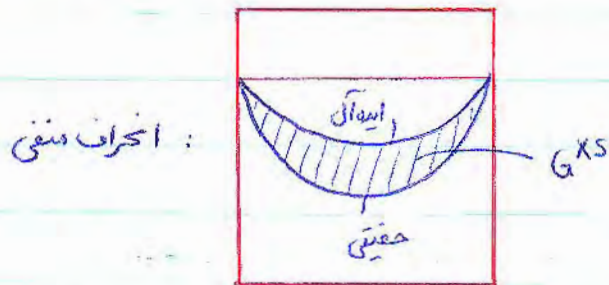
$$\bar{G}_{Fe}^{XS} = RT \ln \gamma_{Fe} \rightarrow \gamma_{Fe} = 0.871 \rightarrow a_{Fe} = 0.7 = \frac{P}{P^{\circ}}$$

رابطه به محلول ندارد که با ما داده باشد
یا نه

P° از رابطه محاسبه می شود : $P = 0.083 \text{ mm-Hg}$



$G^{XS} < 0$ ، انحراف منفی ($\gamma < 1$)



مثال . آنتیاری از مس و طلا (در دمای $600^{\circ}C$ تحت محیط آرگون آبیله می شود . قبل از اینکه

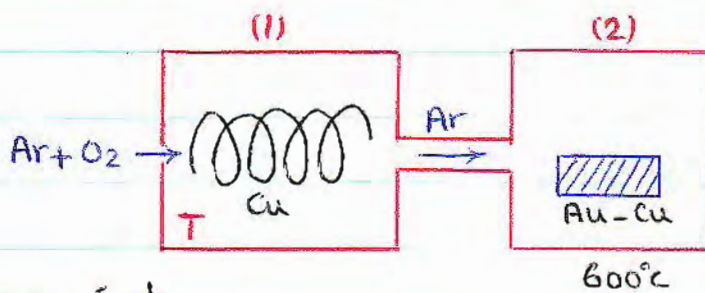
آرگون وارد محوطه شود از روی مس خالص عبور داده می شود تا اکسیژن آرگون حذف شود.

اگر رفتار محلول با غایبه باشد و $\Omega = -28280$ باشد، حد اکثر دمای لازم برای اکسید شدن

زرای Ar را حساب کنید بطوریکه آلیاژ 50 درصد اتمی اکسید نشود؟

$$\Delta G^\circ = -169000 - 7.12 \ln T + 12.3T \quad (\text{J})$$

ΔG° : اکسیاسیون مس (هم برای حالت محلول و هم برای حالت خالص)

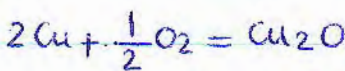


$$P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$$

در محفظه‌ی دوم باید فشار تعادلی اکسید وجود داشته باشد. در ابتدا a_{Cu} را باید حساب کرد.

$$\alpha = \frac{\Omega}{RT} = \frac{\ln \gamma_{\text{Cu}}}{X_{\text{Au}}^2} \quad \rightarrow \quad a_{\text{Cu}} = \gamma_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} = 0.189$$

از روی ΔG° ، K و اکسید را حساب می‌کنیم:



$$K = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}}^2 P_{\text{O}_2}^{0.5}} = \frac{1}{a_{\text{Cu}}^2 \times P_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad \rightarrow \quad P_{\text{O}_2} \text{ : بیشت می آید}$$

Au اکسید نمی‌شود. P_{O_2} در محفظه‌ی اول هم همین است. چون دو کوره به هم

متصلند؛ در محفظه‌ی اول $a_{\text{Cu}} = 1$ چون فاز خالص است. اما در کوره‌ی دوم مس

همراه Au بود. (محلول). در کوره‌ی اول، K را حساب کرده و در نهایت می‌آید.

$$T = 1026^\circ \text{K}$$

تبرین . در دمای 473°C ، سیستم Pb-Sn رفتاری با قاعده از خود نشان می دهد .

$$\log \gamma_{Pb} = -0.32 (1 - X_{Pb})^2 \quad \text{که در آن :}$$

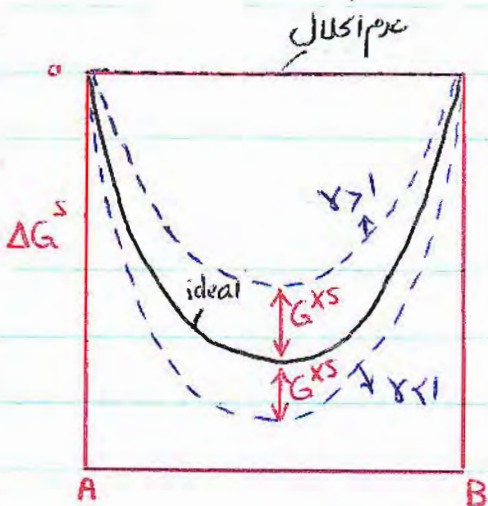
اگر یک مول سرب در دمای 25°C به مقدار زیادی از این آلیاژ با غلظت 50 درصداتی اضافه

شود (کسر مولی = 0.5) مطلوبیت محاسبی مقدار حرارت جذب شده ، تغییر انتروپی کل

در اثر انحلال و محاسبی α_{Pb} در 1000°K .

« دیاگرام های فانر »

اگر A و B در هم حلالیت نداشته باشند ، آنتیوتپی هر دو یک است و بنابراین ΔG^S



انحلال همیشه صفر است .

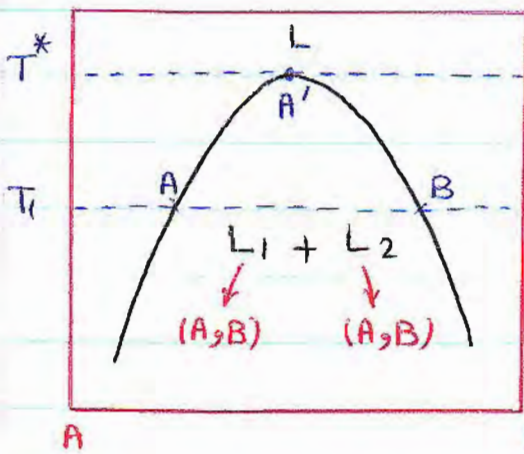
اگر A و B در هم حل شوند :

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

اگر دما کم شود نمودار چگونه تغییر می کند؟

با افزایش دما منحنی ها به سمت ایده آل می روند و با کاهش دما ، نمودارها به سمت بالا یعنی

$\Delta G^S = 0$ می روند .



در T^* دو فاز L_1 و L_2 با هم در حال تعادلند.

در نمودار $G^S - X$ ، در یک دمای خاص شیب

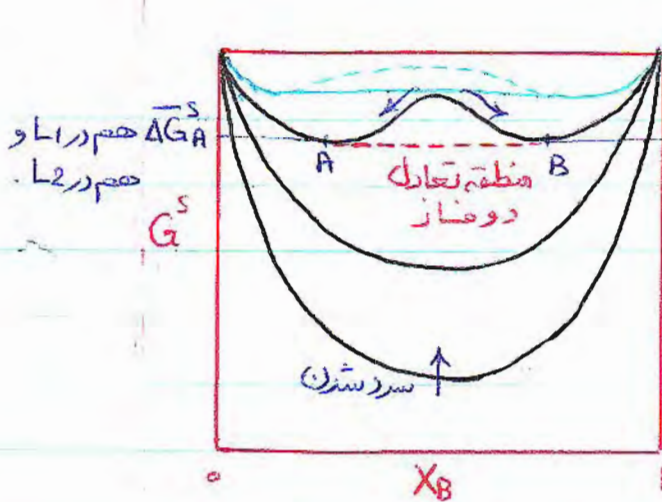
در آن ترکیب صفر خواهد شد چون باید G_A

با هم مساوی شود. در دماهای بالاتر نقطه‌ی

min دارای مشتق اول صفر است. اما در T^* مشتق اول و دوم صفر می‌شود. از T^* کمتر

مذاب شروع به جدا شدن می‌کند و در T_1 دو مذاب L_1 و L_2 در حال تعادل داریم.

سؤال . چرا انجم‌های B در L_1 به انجم‌های B در L_2 نفوذ نمی‌کند، با اینکه مقدار B در



L_1 و L_2 یکسان نیست؟

در محدوده‌ی A-B، با هر غلظتی تعادل

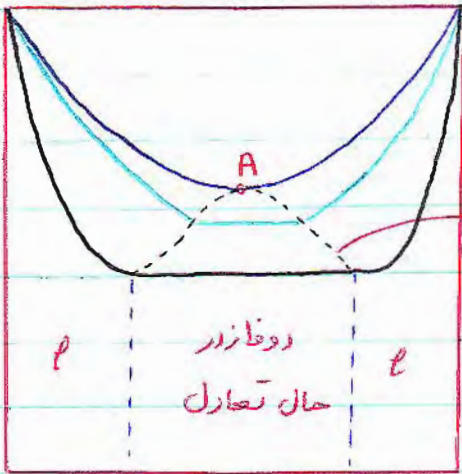
به نسبت min انرژی یعنی نقاط A و B می‌رود.

با سردتر شدن عرض منطقه‌ی تعادل بیشتر می‌شود

و این مطلب را از منحنی بالای صفحه نیز می‌توان فهمید.

در منطقه‌ی A-B چون منحنی افقی شده است، $\Delta G_A^S = \Delta G_B^S$ و این یعنی تعادل دو فاز.

حالا می‌خواهیم منحنی گرم کردن مذاب را بررسی کنیم:



در منفی دوم صفحی 70، اگر مقاس از

min اول بگذرد، از min دوم هم باید عبور

کند چون \bar{G} ما با هم مساوی است. منطقه‌ی شبه پایداری

در این نمودار: در A یعنی با گرم کردن مذاب،

خط صاف (منطقه‌ی تعادل) به قله می‌رسد و این مناسط است با نقطه‌ی A در نمودار اول

صفحی 70. (با افزایش دما، منطقه‌ی تعادل کوچکتر می‌شود.)

مثال. نمودار مقابل را در نظر بگیرید.



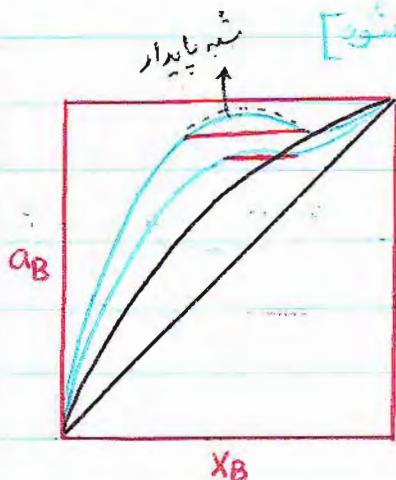
L از A و B تشکیل شده است.

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A = \bar{G}_A$$

↑
خالص: A

A در L بصورت مذاب است اما A خالص بصورت جامد است. (نیکی جامد است و دیگری

مذاب) => تغییر حالت استاندارد. [بعدها بحث می‌شود]



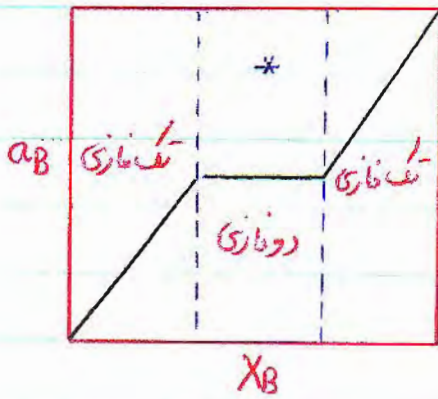
با کاهش دما از حالت ایده آل دور می‌شویم تا اینکه

به منطقه‌ی کوهان دار می‌رسیم. در این منطقه‌ی دو فاز

الکتیویته ثابت است چون \bar{G} ثابت است.

86.2.16

P(72)



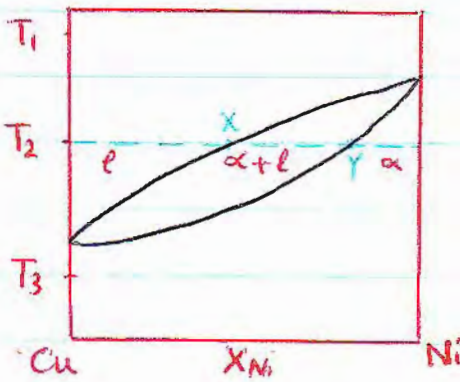
در مناطق چندفازی اکتیویته ثابت است چون

$$\bar{G}_i = RT \ln a_i \quad \text{ثابت است.}$$

با کاهش دما، این منطقه شروع به بزرگ شدن

می‌کند. (*)

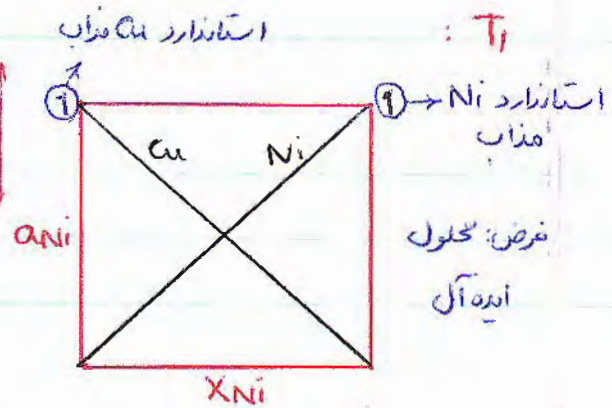
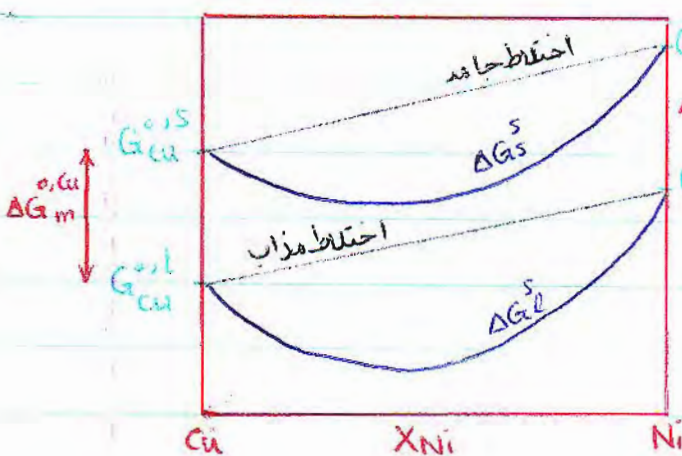
مثال.. در دماهای T_1 ، T_2 و T_3 نمودار تغییرات ΔG^S (اختلال) و a_{Cu} و



a_{Ni} را بر حسب X_{Ni} رسم کنید

در نمودار دوم، خطوط راست، اختلاط را

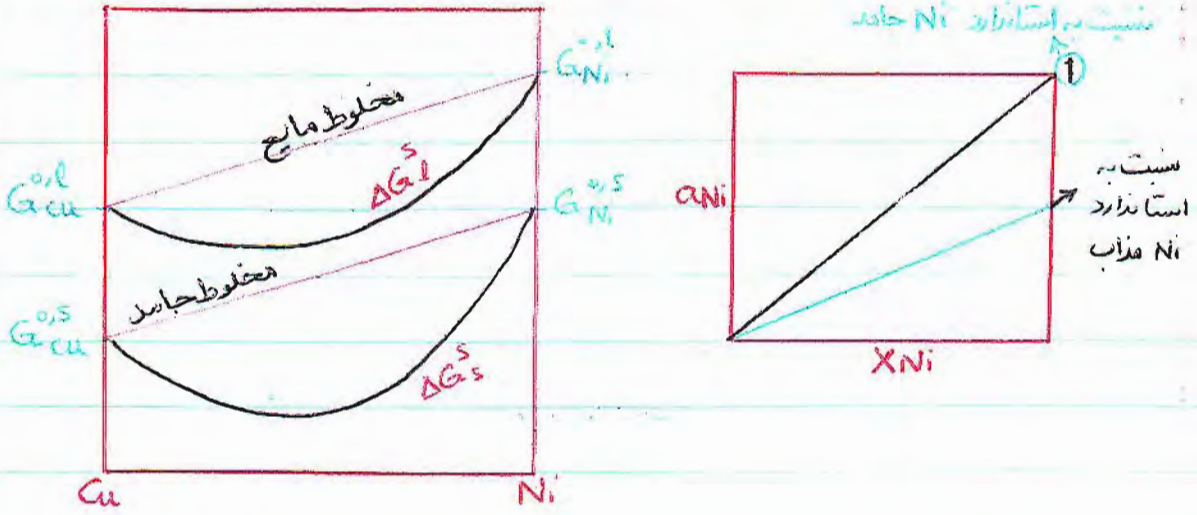
نشان می‌دهد.



در دمای T_1 ، محلول مذاب مس و نیکل پایدارتر است.

در نمودار $a-X_{Ni}$ ، حالت استاندارد مایع قرار داده شده است.

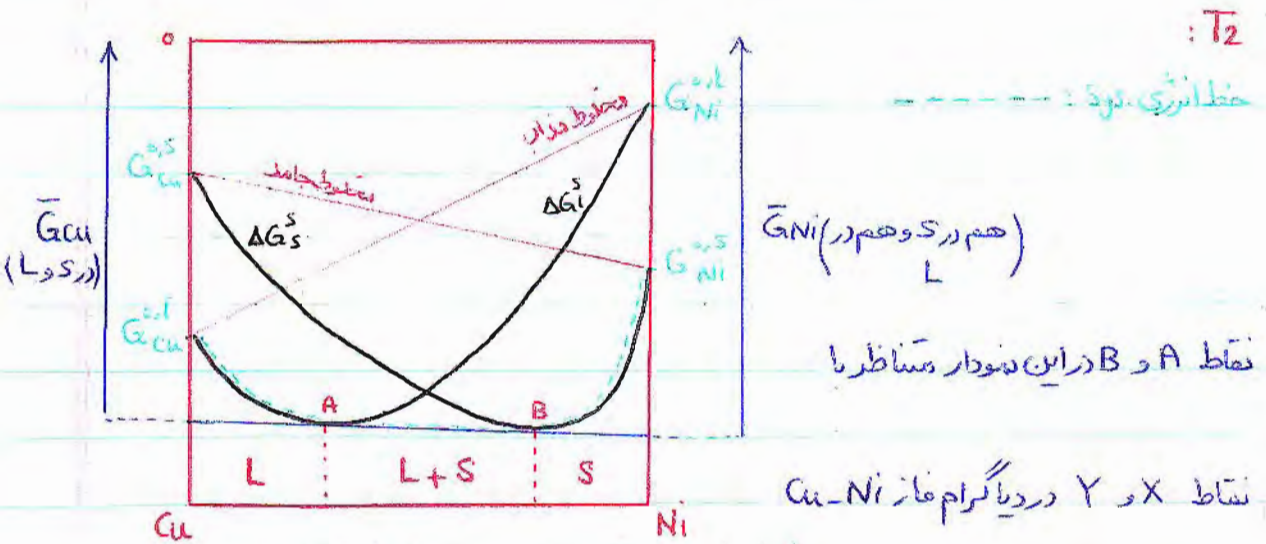
T_3 : حالت پایدار مس و نیکل، جامد است.



ملاحظه می‌شود که در T_3 ، محلول جامد پایدارتر است. در مقایسه با آلی: ΔG_S^S پائین

می‌آید و ΔG_L^S بالا می‌رود. پس در یک درجه حرارتی (T_2) این دو به هم برخورد می‌کنند.

پس در این بین از یک منطقه دوفازی عبور خواهیم کرد. (ΔG^S حالتی کرده و تعادل داریم)



است. بین A و B، ΔG^S می‌خواهد زیاد شود و مانند قبل می‌خواهد گوهان (بجای کند). بنابراین

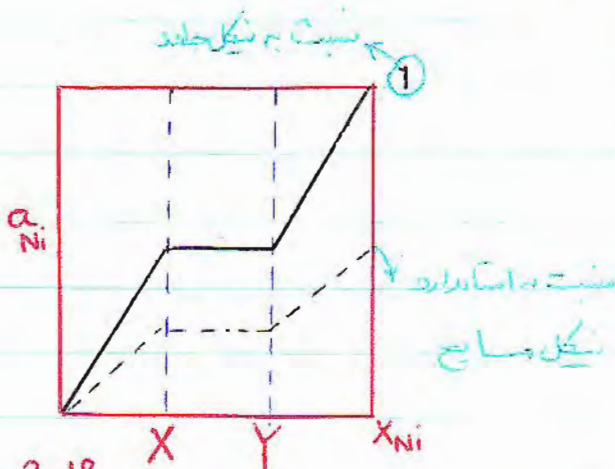
حالت \min انرژی خط مماس بین A و B است. مفهوم خط راست مماس بر دو منحنی

86. 2.16

P(74)

این است که \bar{G}_i ($i = Ni, Cu$) هم در حالت مذاب و هم در حالت جامد برابر است چون

تغیارات مذاب و جامد داریم. (منطقه‌ی دوغازی)



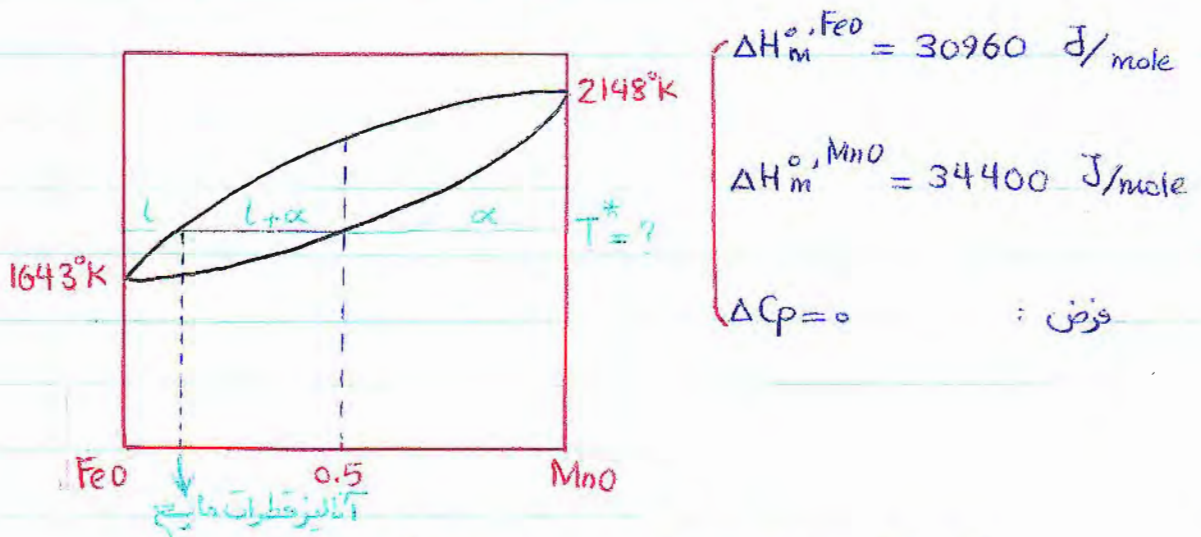
بنابراین اکتیویته در دمای T_2 :

86. 2.18

مثال. FeO و MnO تشکیل مخلوط‌های مذاب و جامد با رفتار ایده‌آل می‌دهند. اگر

مخلوط جامدی از این دو اکسید را در درصدهای مولی یکسان حرارت دهیم، دمای که اولین

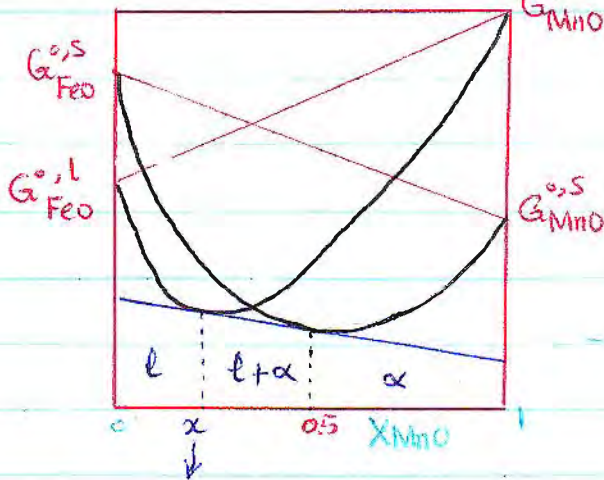
قطرات مایع بوجود می‌آید را حساب کنید. آنالیز این قطرات چیست؟



مخلوط ایده‌آل: $a_i = X_i \quad (\gamma = 1)$

با حل این مسئله می‌توان معادله‌ی خطوط لیکوییدوس و سلیدوس را درست آورد.

جامد و مذاب با هم در تعادلند:



$$\bar{G}_{FeO}^s = \bar{G}_{FeO}^l$$

خط مماس هم از منحنی ل و هم از منحنی

s می‌گذرد.

آنالیز قطرات مذاب

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{G}_{FeO}^s &= G_{FeO}^{o,s} + RT \ln a_{FeO}^{(s)} \\ \bar{G}_{FeO}^l &= G_{FeO}^{o,l} + RT \ln a_{FeO}^{(l)} \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow G_{FeO}^{o,l} - G_{FeO}^{o,s} = RT \ln \frac{a_{FeO}^{(s)}}{a_{FeO}^{(l)}} \Rightarrow \Delta G_m^o(FeO) = RT \ln \frac{a_{FeO}^{(s)}}{a_{FeO}^{(l)}}$$

این معادله، معادله‌ی خط تسلیم و سست است. (a_i خود تابعی از غلظت است که به

دما ربط داده شده است.)

$$\Delta G_m^o(FeO) = \Delta H_m^o(FeO) - T \Delta S_m^o(FeO) \stackrel{\Delta p=0}{=} \Delta H_m^o(FeO) \left(1 - \frac{T}{T_m(FeO)}\right)$$

[در $T = T_m$ ، $\Delta G_m^o = 0$ صفر است]

$$\Delta H_m^o, FeO \left(1 - \frac{T}{T_m^{FeO}}\right) = RT \ln \frac{0.5}{X_{FeO}^{(l)}}$$

$$\Delta H_m^o, MnO \left(1 - \frac{T}{T_m^{MnO}}\right) = RT \ln \frac{0.5}{X_{MnO}^{(l)}}$$

همین کار را برای MnO

انجام می‌دهیم:

$$\left\{ \begin{aligned} X_{FeO}^{(l)} + X_{MnO}^{(l)} &= 1 \\ X_{FeO}^{(s)} + X_{MnO}^{(s)} &= 1 \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow T^* = 1889^\circ K \quad X_{FeO}^{(l)} = 0.671$$

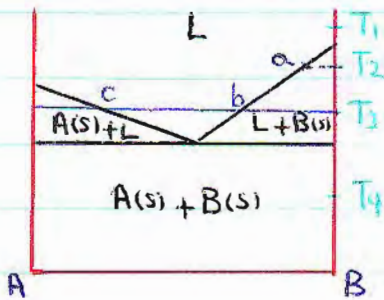
تبرین: مس و نیکل دارای خلالت کامل در حالت جامد و مایع هستند. با فرض

اینکه محلول ایده آل باشد، معادله خطوط لیکوئیدوس و سالییدوس را بر حسب X_{Ni}

$(\Delta C_p \neq 0)$

بیست آورید.

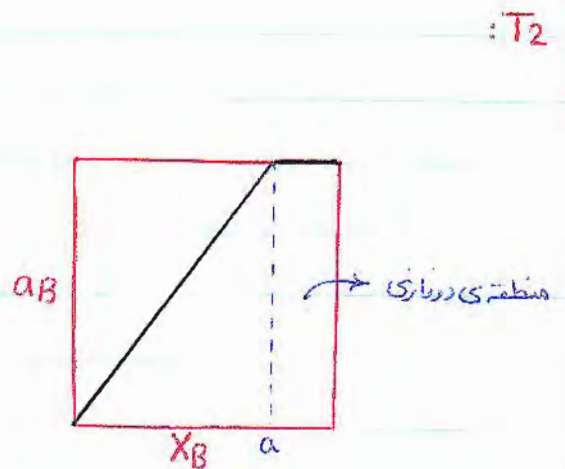
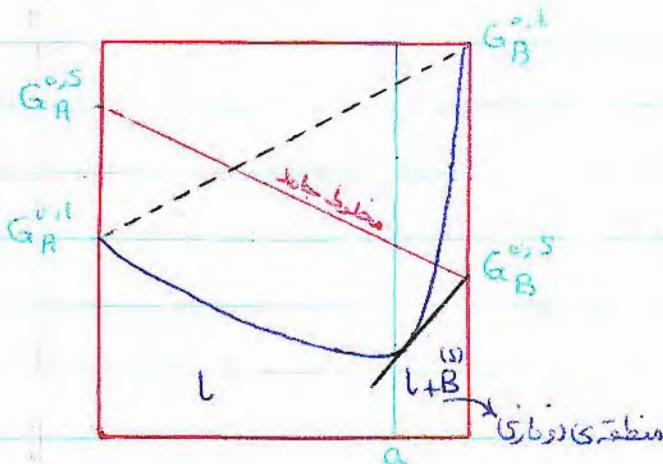
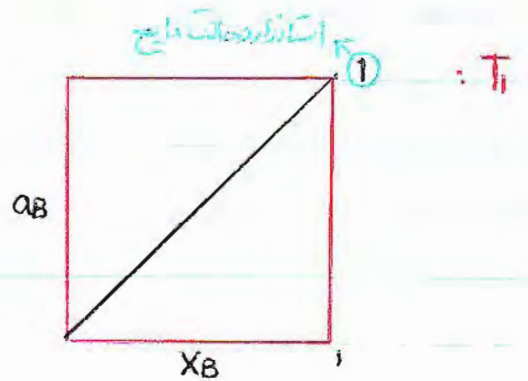
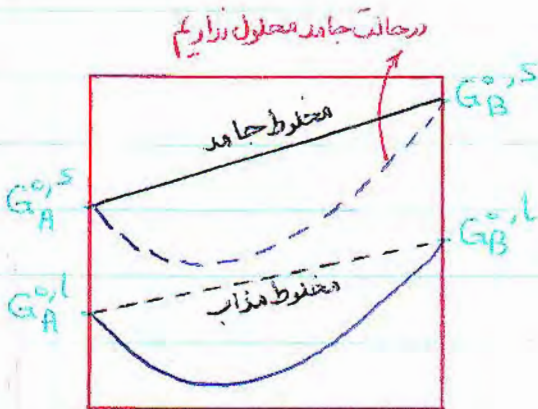
دیاگرام های دارای تحول یوتکتیک:



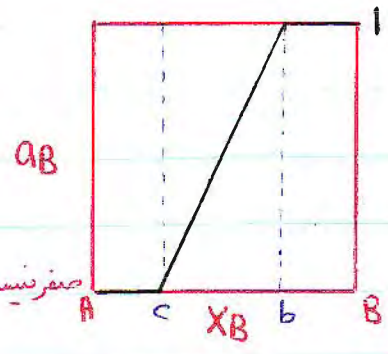
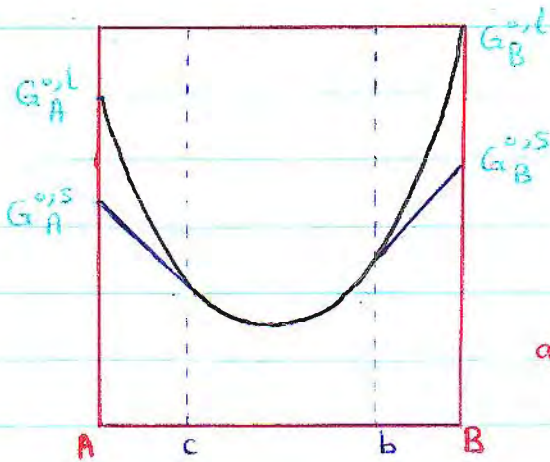
این دیاگرام خلالت کناری ندارد و در

حالت مذاب دارای خلالت کامل بوده

و در حالت جامد محلول نهی شوند ($A1-S1$)

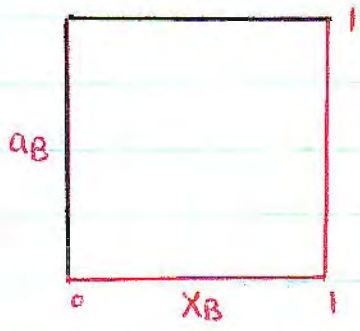
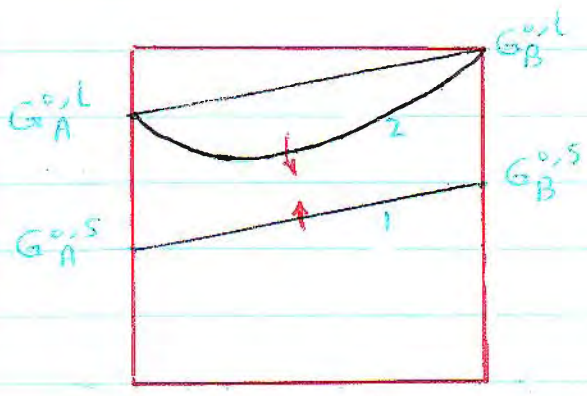


:T₃

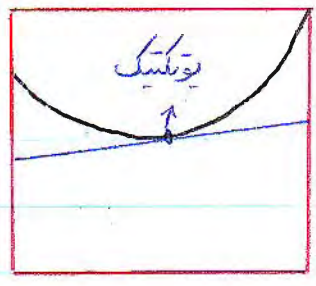


صفر نیست $a_B \neq 0$

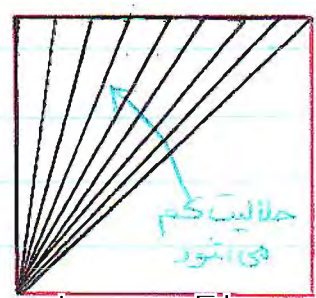
:T₄



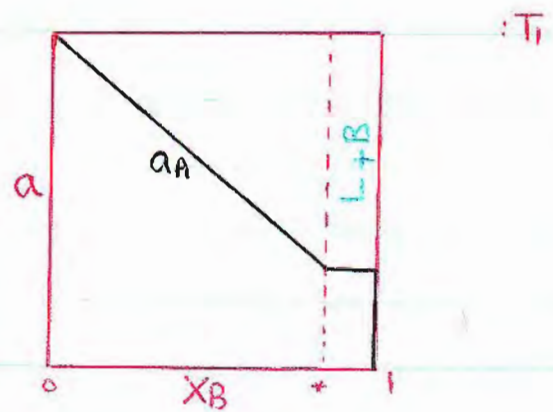
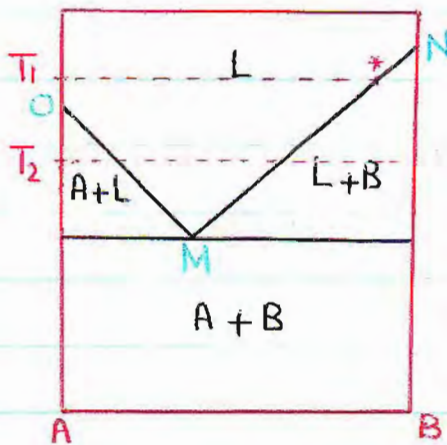
در نقطه‌ای یونیک، خط 1 و منحنی 2 بر هم مناس می‌شوند.



* تذکر. در نمودار اکتیویته:



هدف: پیدا کردن معادله‌ی خطوط تعادلی است.

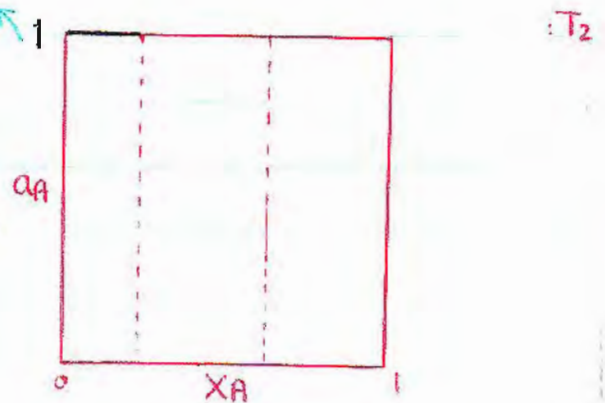


نسبت به استاندارد خالص

OM: $\bar{G}_A^{(L)} = G_A^{(S)} = G_A^\circ \quad (T_2)$

: دردمای T_2

$$G_A^{\circ,S} = G_A^{\circ,L} + RT \ln a_A^{(L)}$$



$$\Rightarrow G_A^{\circ,L} - G_A^{\circ,S} = -RT \ln a_A^{(L)} \Rightarrow \Delta G_{m,A}^\circ = -RT \ln a_A^{(L)}$$

$$\Delta G_{m,A}^\circ = \Delta H_{m,A}^\circ - T \Delta S_{m,A}^\circ \quad ; \quad a_A = \gamma_A \cdot X_A$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{محلول ایده‌آل} : \ln X_A^{(L)} = -\frac{\Delta H_{m,A}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{m,A}^\circ}{R} \\ \text{محلول باقاعدگی} : \ln X_A^{(L)} = -\frac{\Delta H_{m,A}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{m,A}^\circ}{R} - \alpha(1-X_A)^2 \end{cases}$$

برای B هم دردمای T_2 ، روابط مشابهی نویسیم تا معادله‌ی خط MN بدست

آید. بعد دو معادله‌ی خط MN و OM را باهم قطع می‌دهیم. محل تلاقی نقطه

یونیک راهی دهد.

86.2.23

P(79)

مثال. ریآگرام فاز گادسیم - بیسموت دارای یوتکتیک است. با فرض اینکه گادسیم و

بیسموت در حالت جامد انحلال نداشته باشند اما در حالت مذاب حلالت کامل داشته

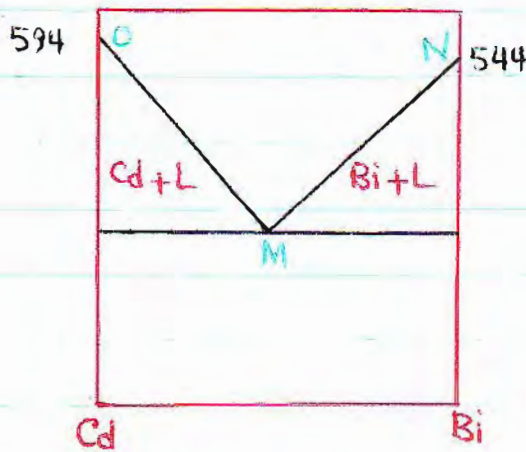
باشند، دما و ترکیب نقطه یوتکتیک را بیست آورید. (رقمها در محلول مذاب ایده آل است)

$$T_m^{Bi} = 544^\circ K \quad \Delta H_m^{Bi} = 10900 \frac{J}{mole}$$

$$T_m^{Cd} = 594^\circ K \quad \Delta H_m^{Cd} = 6400 \frac{J}{mole}$$

$$C_p(Bi): \begin{cases} S \rightarrow 18.8 + 22.6 \times 10^{-3} T \\ L \rightarrow 20 + 6.15 \times 10^{-3} T + 21.1 \times 10^{-5} T^{-2} \end{cases}$$

$$C_p(Cd): \begin{cases} S \rightarrow 22.2 + 12.3 \times 10^{-3} T \\ L \rightarrow 29.7 \end{cases}$$

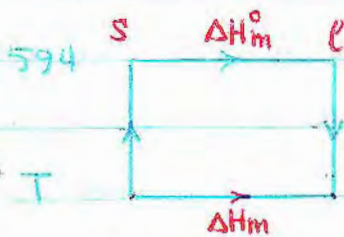


: OM

$$\bar{G}_{Cd}^{(L)} = \bar{G}_{Cd}^{(S)} = G_{Cd}^{oS}$$

$$\bar{G}_{Cd}^{(L)} = G_{Cd}^{oL} + RT \ln a_A$$

$$\Rightarrow \Delta G_m^o, A = -RT \ln a_A = \Delta H_m^o - T \Delta S_m^o$$



: برای Cd

$$\Delta H_m = \int_T^{594} C_{p,Cd(S)} dT + \Delta H_m^o + \int_{594}^T C_{p,Cd(L)} dT$$

$$\Delta S_m = \int_T^{594} \frac{C_{p(S),Cd}}{T} dT + \frac{\Delta H_m^o}{594} + \int_{594}^T \frac{C_{p(L),Cd}}{T} dT$$

هسین کار برای B_i هم انجام می دهیم:

$$\Delta G_{m,Bi}^{\circ} = 16560 - 23.79T - 1.21T \ln T + 8.225 \times 10^{-3} T^{-2} - 10.55 \times 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta G_{m,Bi}^{\circ} = -RT \ln X_{Bi} \quad \text{محلول ایده آل است} \quad a_{Bi} = X_{Bi}$$

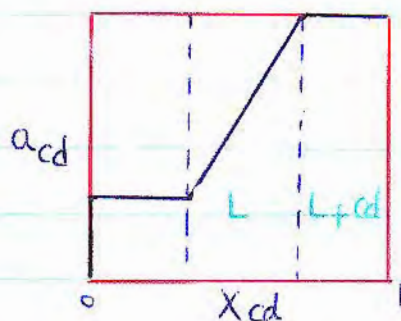
$$\Rightarrow \ln X_{Bi} = -\frac{\Delta G_{m,Bi}^{\circ}}{RT} \quad \text{و} \quad \ln X_{cd} = -\frac{\Delta G_{m,cd}^{\circ}}{RT}$$

$$\ln X_{cd} = -\frac{495}{T} - 4.489 + 0.9 \ln T - 7.397 \times 10^{-4} T$$

بالاترین دارن دو معادله ی خط MN و OM ترکیب نقطه ی یوتکتیک پیدا می شود:

$$T_u = 406^{\circ}K$$

$$X_{cd} = 0.55$$



مثال. طلا و Si تشکیل یک یوتکتیک ساده در دمای $636^{\circ}K$ با ترکیب $X_{Si} = 0.186$

می دهد. اثری مزاج یوتکتیک را نسبت به:

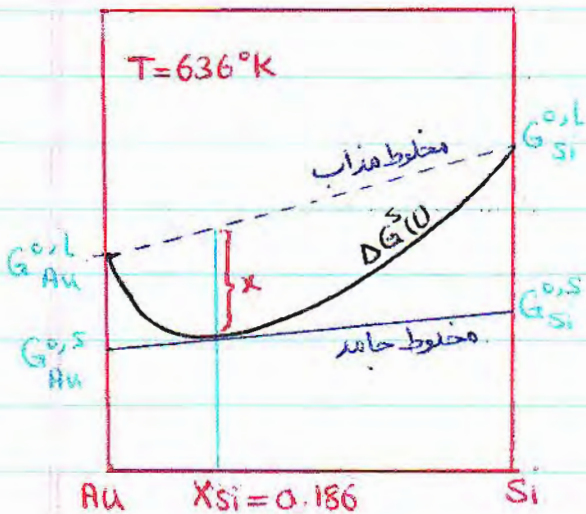
(الف) مزاج مخلوط شده ی Si و طلا

(ب) جامد مخلوط شده ی Si و طلا حساب کنید.

فرض. در حالت مزاج مخلوط کامل است (حلالیت کامل) و در حالت جامد حلالیت ندارد.

$\Delta H_{m,Au}^{\circ} = 12760$; $T_{m,Au} = 1336^{\circ}K$; $\Delta H_{m,Si}^{\circ} = 50630$, $T_{m,Si} = 1683$

نمودار G-X را رسم می‌کنیم:



چون منحنی مخلوط مذاب در نقطه‌ی یوتکتیک

بر خط مخلوط جامد محاس است، پس اختلاف

انرژی آنها صفر است.

اما برای اختلاف انرژی مخلوط مذاب و مخلوط

مذاب باید x را پیدا کرد.

$$G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)$$

$$G = X_{Au} \bar{G}_{Au} + X_{Si} \bar{G}_{Si} \quad \& \quad \bar{G}_{Au} (\Delta \bar{G}_{Au}) = RT \ln a_{Au} = -\Delta G_m^{\circ, Au}$$

پس بازدهی $RT \ln a$ با هم فرق می‌کنند.

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta G^{\circ} + RT \ln a \quad \& \quad G \text{ مخلوط} = X_{Au} G_{Au}^{\circ} + X_{Si} G_{Si}^{\circ}$$

\Rightarrow اختلاف = -11300 ج

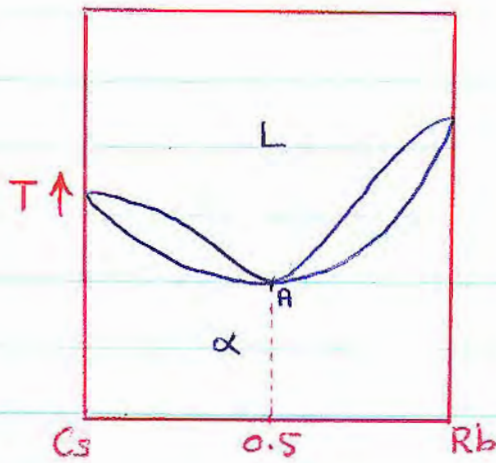
مثال . Cs و Rb مخلوط‌های مذاب و جامد در تمام محدوده‌ی انجلا می‌دهند که

min آن‌ها در $X=0.5$ است. اگر فرض شود مخلوط‌ها ایده‌آل است، انرژی آزاد

86.2.23

P(82)

انحلال جامد رابر در دمای 282°K و $X=0.5$ حساب کنید

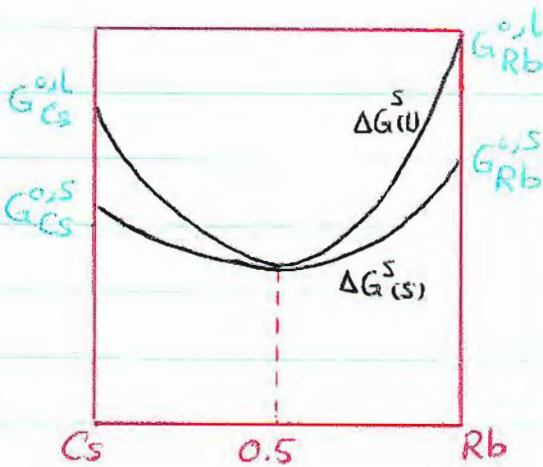


$$T_{m,Rb} = 312^\circ\text{K}$$

$$T_{m,Cs} = 302.8^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_{m,Rb} = 2197 \text{ J/mole}$$

$$\Delta H_{m,Cs} = 2090 \text{ J/mole}$$



نمودار $G-X$ بصورت زیر می شود:

در A: هر دو زیر نقطه‌ای دوشان هستند.

$$\Delta G^S = (\text{تغییر انرژی آزاد ذوب}) + (\text{حل شدن اتم‌ها در یکدیگر})$$

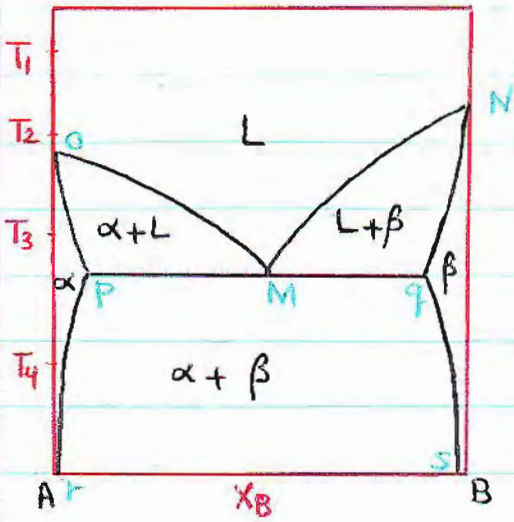
$$= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - (X_A G_m^{\circ,A} + X_B G_m^{\circ,B})$$

$$G_m^{\circ,A} = \Delta G_m^{\circ,A} : \text{انرژی آزاد ذوب A}$$

در مثال قبلی، در جامد انحلال نداشتیم و یک خط راست می شد. اما در اینجا، در حالت

جامد هم محلول داریم.

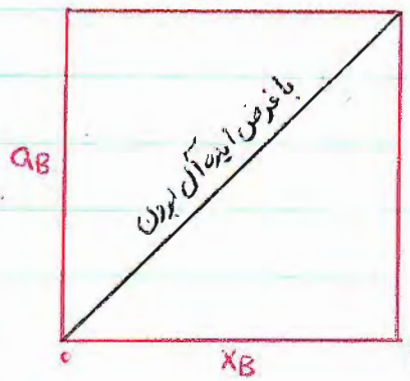
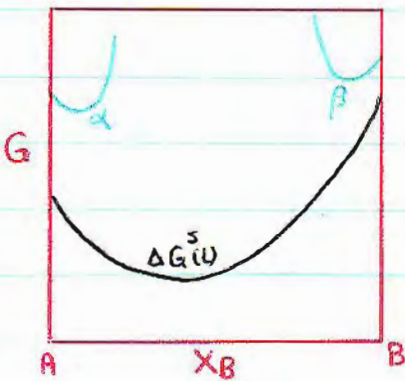
دیاگرام فاز یوتکتیک با حلالیت کماری:



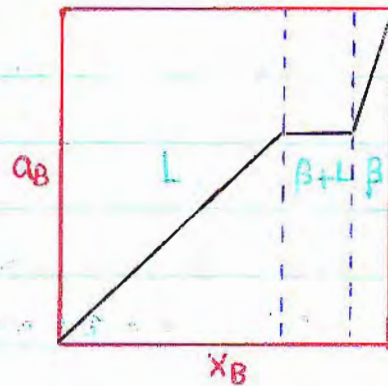
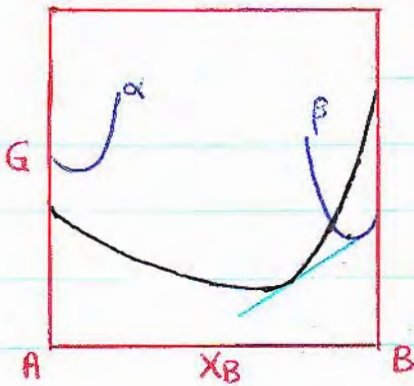
هدف: یافتن معادله کلیدی خطوط:

$$OM - MN - Nq - OP - Pr - qs$$

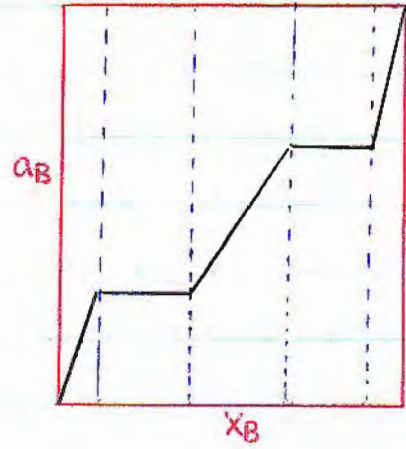
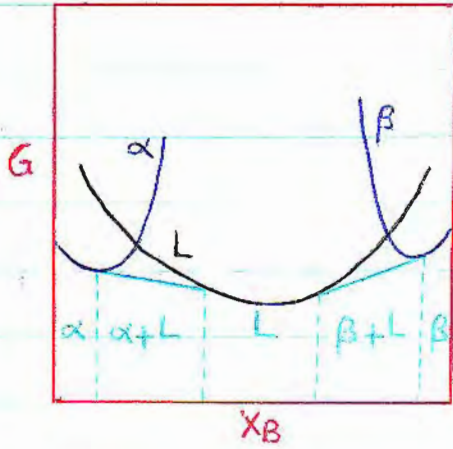
T_1 : مذاب همگن پایدار است.



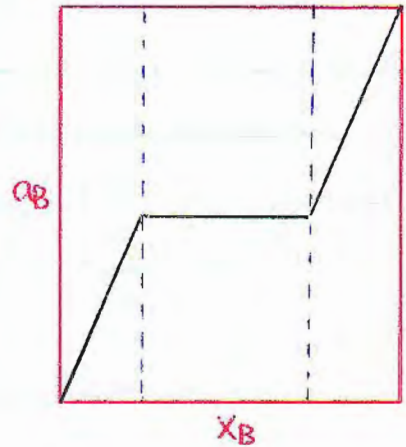
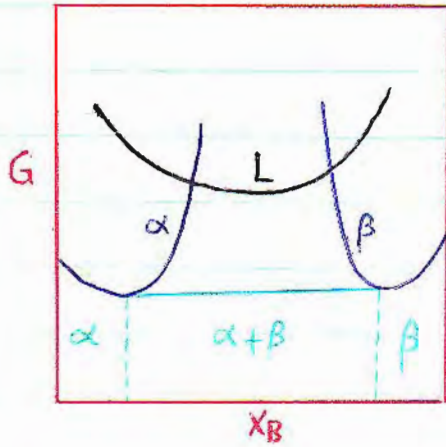
T_2 : چون زیر نقطه ذوب B است، نمودار β پائین آمده و با ΔG^s برخورد می کند.



T_3 : نمودارهای α و β زیر L آمده اند:



T_4 : منحنی مذاب بالاتر از α و β است.



معادله‌ی خطوط:

$L + \alpha: \quad \bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^L$

$$G_A^{o,S} + RT \ln a_A^{(S)} = G_A^{o,L} + RT \ln a_A^{(L)}$$

$$\Rightarrow \Delta G_m^{o,A} = RT \ln \frac{a_A^{(S)}}{a_A^{(L)}} \quad \xrightarrow{\text{ideal}} \quad \Delta G_m^{o,A} = RT \ln \frac{X_A^{(S)}}{X_A^{(L)}}$$

$$\begin{cases} X_A^{(L)} + X_B^{(L)} = 1 \\ X_A^{(S)} + X_B^{(S)} = 1 \end{cases}$$

برای B هم به همین ترتیب:

$$\alpha + \beta: \quad \bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta \quad \text{and} \quad \bar{G}_B^\beta = \bar{G}_B^\alpha$$

$$X_A^\alpha + X_B^\alpha = 1 \quad \text{and} \quad X_A^\beta + X_B^\beta = 1$$

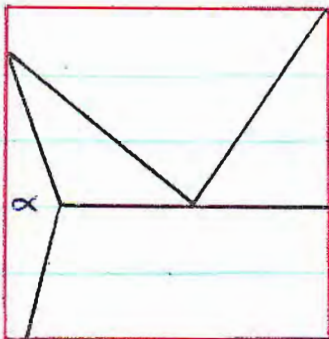
$$\Rightarrow G_A^{\circ, S} + RT \ln a_A^{(\alpha)} = G_A^{\circ, S} + RT \ln a_A^{(\beta)} \Rightarrow a_A^{(\alpha)} = a_A^{(\beta)}$$

and: $a_B^{(\alpha)} = a_B^{(\beta)}$ پس در منطقه‌ی دوپازی جامد، a_i ها با هم مساوی اند.

اگر ایده آل باشد، $a_A = X_A$ و $a_B = X_B$. اگر یکی ایده آل باشد، دیگری را توی است.

ملاحظه می شود که کلاً در این جایی توان ایده آلیتی داشت.

تذکره.



$$a_B^\alpha = a_B^\beta = 1 \Rightarrow a_B^\alpha = 1$$

$$X_B = \frac{1}{X_B}$$

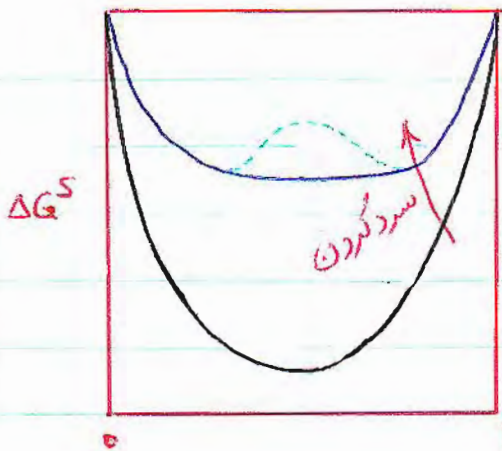
در منطقه‌ی نقص انحلال در حالت مذاب، در نمودار با تحول مونوتکتیک:

$$a_A^{(l_1)} = a_A^{(l_2)}$$

مثال. مذاب همگن دوپازی A و B را در دمای T در نظر بگیرید که $(\Omega > 0)$. محلول با غلظت

است. دمای بحرانی که در آن نقص انحلال بوجود می آید و یا مذاب به دو جامد شکسته می شود

و این حساب را حساب کنید.



$$\Delta G^S = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT\alpha X_A X_B \quad ; \quad \Omega = RT\alpha$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G^S}{\partial X^2} = 0 : \quad RT \left[\frac{1}{X_A} + \frac{1}{X_B} - 2\alpha \right]$$

$$\frac{\partial^3 \Delta G^S}{\partial X^3} = 0 : \quad \alpha = 2$$

α تابعی از X است. شرط اینکه مشتق سوم صفر باشد، $\alpha = 2$ است. از این

هم $X = 0.5$ نتیجه می‌شود.

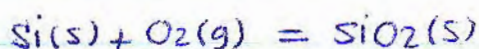
$$RT\alpha = \Omega \quad \Rightarrow \quad T_{cr} = \frac{\Omega}{2R}$$

اگر $\Omega < 0$ باشد، T_{cr} بی‌معنی می‌شود.

در واقع علت اینک با کاهش دما، نمودار به سمت بالا می‌رود، همین است که $\Omega > 0$.

پس اگر $\Omega < 0$ باشد، با کاهش دما، نمودار ΔG^S پائین‌تری رود.

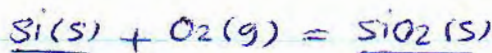
فصل 6. تعادل در سیستم‌های چند جزئی (مخلوط‌ها):



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

$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2(s)}}{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{O}_2}}$$

اگر Si و SiO_2 بصورت مخلوط باشند:



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

ΔG° این دو واکنش با هم مساوی نیست چون برخی اجزا مخلوط هستند در واقع ΔG°

بستگی به حالت استاندارد دارد که خالص باشد یا مخلوط.

قبلاً استاندارد، برای مواد خالص و پایدار تعریف می‌شد. اما حالا، در مخلوط‌ها استانداردی

دیگر داریم که می‌خواهیم آنرا بدست آوریم.

استانداردهای مختلفی را تعریف می‌کنیم:

باغظت سروکار داریم

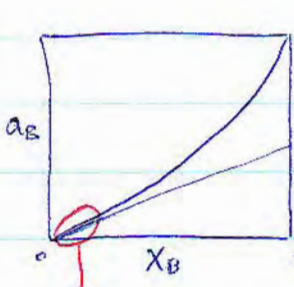
1- استاندارد راولتی

2- استاندارد هنری

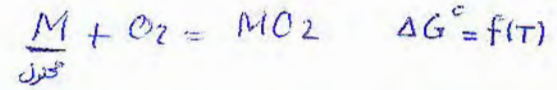
3- استاندارد درصدوزنی مثل کربن در فولاد به میزان 0.8 درصدوزنی

3- استاندارد درصدوزنی

Thermodynamic [1] 85.2.30



خالص B → 1/γ



$k = \frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot P_{O_2}}$

استاندارد رانولت (R)

در محدوده $0 < a < 1$

* منطقی قانون هنری داریم $\gamma = \gamma^\circ$

وقتی خلط کم است چرا نسبت B خالص بچشم γ° در نقطه ثابت است استاندارد هنری می بینیم

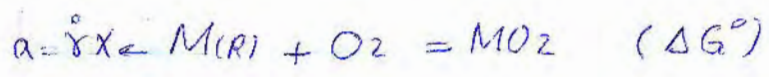
کجا بر همگی یک عملیات است در * رابط در نظر بگیریم در $\gamma^\circ = 1$ می شود و نیاز

به فریب اکتیویته نداریم. در نتیجه اکتیویته $\frac{1}{\gamma^\circ}$ می شود. نسبت استاندارد رانولت $\frac{1}{\gamma^\circ}$ می شود

در استاندارد هنری (h) فریب اکتیویته هنری برابر است: $a_H = X_H (\gamma^\circ = 1)$

رابطه استاندارد رانولت: $a = \gamma X$ با تغییر استاندارد اثر می بینیم تغییر می کند. مثل زوب

فقرات زیر نظر از زوب



مقایسه استاندارد هنری و استاندارد رانولت: $\Delta G^\circ = ?$

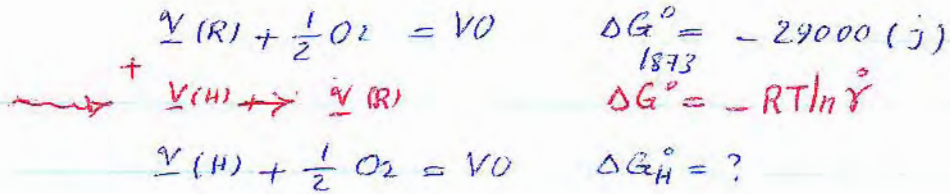
$\downarrow RT \ln \frac{a_H}{a_R} = RT \ln \left(\frac{\gamma X}{X} \right) = RT \ln \gamma$

$M(R) \rightarrow M(H) \quad \Delta G^\circ = RT \ln \gamma$

Ex 2

مسئله - تغییر انرژی آزاد گیبس در واکنش در دمای 1600°C برابر 29 KJ/mole است -

مطلوبست تغییر انرژی آزاد گیبس در واکنش در دمای 1600°C در صورتی که $\gamma = 0.14$ باشد.

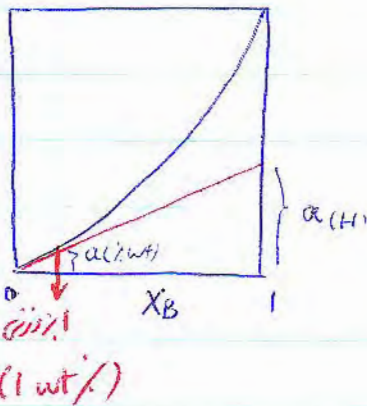


$$\Delta G^\circ_{\text{H}} = -29000 \text{ J} - (8.314)(1873) \ln 0.14 = +30.61 - 29$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{H}} = 1616 \text{ J}$$

در این مسئله انرژی اتمی لان $a_{\text{H}} = X_{\text{H}}$. بنابراین با مقادیر انرژی و استاندارد انرژی

استاندارد! در صورتی:



$$X_A = \frac{\frac{\%wtA}{M_A}}{\frac{\%wtA}{M_A} + \frac{\%wtA + 100}{M_B}}$$

در این صورت با توجه:

$$\%wtA \ll 100$$

$$\Rightarrow X_A = \frac{\%wtA \cdot M_B}{100 \cdot M_A}$$

$$X_B = \frac{\%wtB \cdot M_A}{100 \cdot M_B}$$

P(3)



مثلاً ΔG° آهن در 1873°K را با فرض اینکه 1% wt است

$$M(Fe) = 56 \frac{g}{mole} \quad M(V) = 51 \frac{g}{mole}$$



R \rightarrow 1% wt

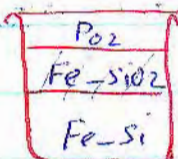
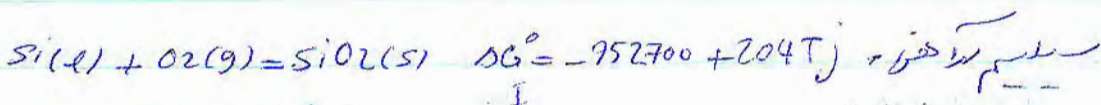
$$\Delta G^\circ = RT \ln \left(\gamma_{M_A} \frac{\%wt}{100 M_B} \right)$$

مثلاً: فرض کنید ΔG° آهن از مناسبت این فرمول محاسب می‌شود

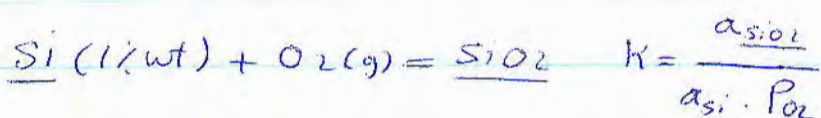
$$\log \gamma_{Si} = - \frac{6230}{T} + 0.37$$

گرمز آهن - سیلیسیم در دمای 1600°K در حالت تعادل با $FeO-SiO_2$ (سیلیسیم)

این نوع از سیلیسیم با دانه‌ها و ناخالصی‌ها هم قشری از آهن در حالت تعادل محاسب می‌شود



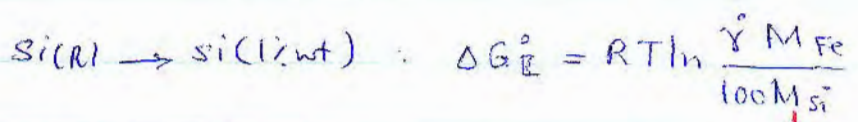
در آن P_{O_2} و Si در آهن



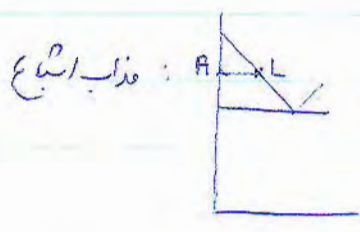
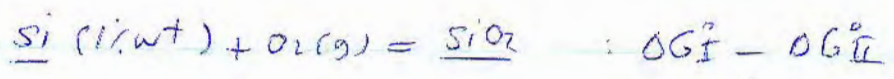
$a_{Si} = \%wt Si$: $\overset{Cr}{\text{در مایه آهن}}$ $a_{SiO_2} = 1$ چون در حالت اشباع است P_{O_2}

$$P_{O_2} = \frac{1}{K \cdot \%wt Si}$$

حس تعزیراتنا در مایه آهن است a_{Si} $\overset{\circ}{\text{در مایه آهن}}$



$$\gamma_{Si} \Big|_{1873} = 1.1 \times 10^{-3} \Rightarrow \Delta G^\circ_E =$$



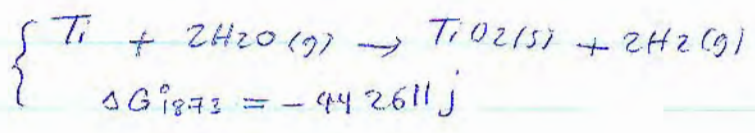
$$a_{Si} = a_{Al} = 1$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

مشکل: فعالیت $Fe-Ti$ در مقابل Ti با درجه اشباع H_2-H_2O در برابر

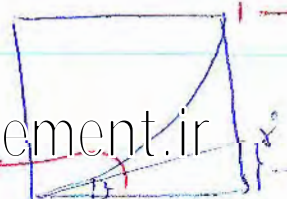
در نسبت $P_{H_2} < P_{H_2O}$ 5.77×10^{-5} در $1600^\circ C$ $\overset{\circ}{\text{در مایه آهن}}$ Ti



$$R: K = \frac{a_{TiO_2} \cdot P_{H_2}^2}{a_{Ti} \cdot P_{H_2O}^2} \Rightarrow a_{Ti} = 1.362 \times 10^{-4} ; K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$\frac{a_{Ti}(l, wt\%)}{a_{Ti}(l)} = \left(\frac{\gamma M_{Fe}}{100 M_{Ti}}\right)^{-1} \Rightarrow \frac{1}{1.362 \times 10^{-4}} = \left(\frac{\gamma M_{Fe}}{100 M_{Ti}}\right)^{-1}$$

$$\rightarrow \gamma = 0.012$$

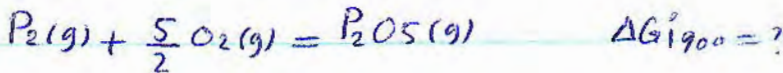
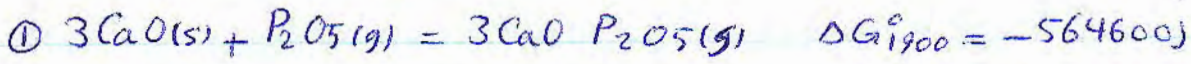


فعالیت را با γ $\overset{\circ}{\text{در مایه آهن}}$ Ti γ $\overset{\circ}{\text{در مایه آهن}}$

است γ $\overset{\circ}{\text{در مایه آهن}}$

آهن ۱-

$T = 1900^{\circ}K$ $P_{O_2} = 10^{-10} \text{ atm}$



حنگامیکه ذرات آهن - فسفر در دمای $1900^{\circ}K$ با جادو CaO و $3CaO \cdot P_2O_5(g)$ در

توازن است، فشار جزئی اکسیژن 10^{-10} atm و a_P در آهن نسبت به استاندارد $1\% \text{ wt}$ ،

20 می باشد، مطلوب است کالسی ΔG_{1900}° .

$\Delta G_{1900}^{\circ} = -RT \ln \frac{P_{P_2O_5}}{P_{P_2} (P_{O_2})^{5/2}}$ حل

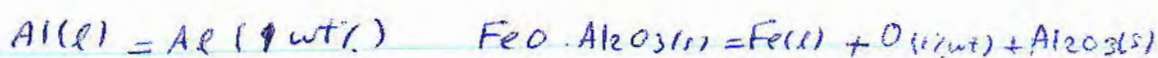
①: $K = \frac{1}{P_{P_2O_5}} \Rightarrow P_{P_2O_5} = 7.18 \times 10^{-16} \text{ atm}$

②: $K = \frac{a_P}{P_{P_2}^{1/2}} \Rightarrow P_{P_2} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ atm} \Rightarrow \Delta G_{1900}^{\circ} = -567440 \text{ J}$

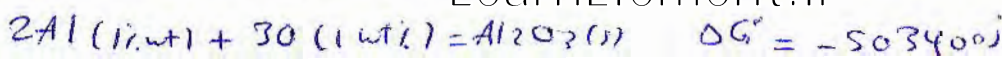
تمرین 2- ذرات آهن در پودری آلومینا در حال تعادل با Al در دمای $1600^{\circ}C$

فشار جزئی اکسیژن $3 \times 10^{-12} \text{ atm}$ می باشد. فشار جزئی اکسیژن را مقایسه کنید با فشار استاندارد $1\% \text{ wt}$

$FeO \cdot Al_2O_3$ در تعادل با ذرات آلومینا در پودری آهن a_{Al} را بیابید، استاندارد $1\% \text{ wt}$

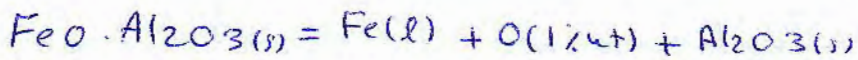


$\Delta G^{\circ} = -43100 - 32.26T \text{ J}$ $\Delta G^{\circ} = 46230 - 54.33T \text{ J}$



3.1

حل ترین 2



$$\Rightarrow a_{O_2}(\%wt) = 0.0577$$

$a_{Fe(l)} \sim 1$: چون در همه آلیاژها و Al در همه در آن کم است.

$$\Rightarrow \text{بر اساس ارجحیت: } P_{O_2} = 5.18 \times 10^{10} \text{ atm}$$

$$\Rightarrow \text{از اساس آخر: } a_{Al} = 6.9 \times 10^{-6}$$

توازن فازهای گسیل:

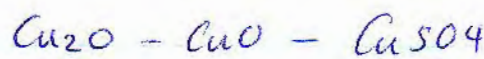
درجه آزادی را مشخص می کند. تعداد متغیرهای گرمی برای تغییر را در درجه آزادی

$$F = C + 2 - P$$

↓ ↓
تعداد اجزا تعداد فازها

تعداد درجه آزادی

مثال: در تعداد مس با اکسید و سولفور، فازهای زیرتکیلی مسور:



مطلوبست درجه آزادی سیستم و تعداد معادلات مستقل.

$$C = N - R$$

↓ ↓
تعداد اجزا تعداد روابط مستقل



کتابخانه درایم - Cu_2O - CuO - CuSO_4 : جز O_2

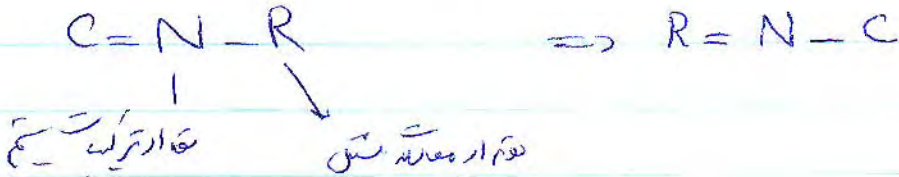
$$\boxed{\begin{matrix} C=3 \\ P=4 \end{matrix}}$$

$$F = C + 2 - P$$

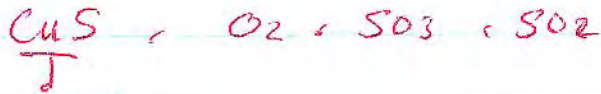
کتابخانه درایم در مقدار C

سولفور

$$\Rightarrow F = 3 + 2 - 4 = 1$$



~~NOT~~



از مقدار C به مقدار معده سولفور