

فصل 6 - 1 : تعادل شیمیایی

① تعادل

تعادل ترمودینامیکی	$\frac{dQ}{dt} = 0$	$T_1 = T_2$	← دمای
	$\frac{dP}{dt} = 0$	$P_1 = P_2$	← مکانیکی
	$\frac{dn}{dt} = 0$	$n_1 = n_2$	← شیمیایی

② تعادل از نظر کیمی :



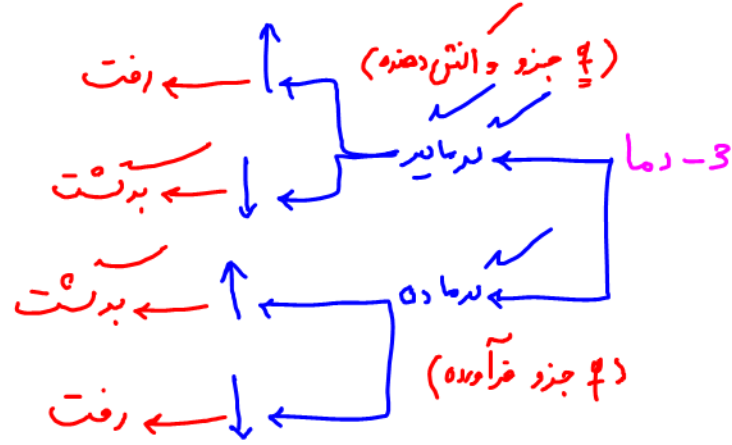
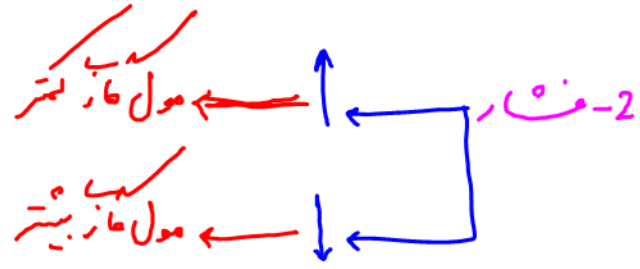
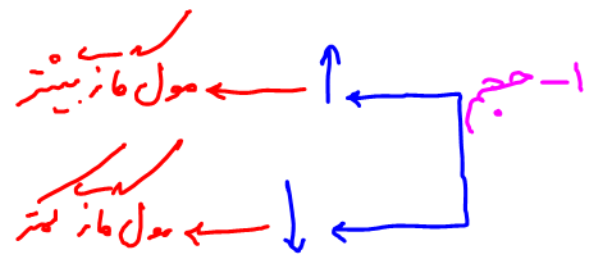
$$Q = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \xrightarrow{\text{at eq}} Q = K_c$$

K_{eq}	$\rightarrow K_c$ (غلظت)	$\Rightarrow$	$\begin{cases} K_p = K_c \left(\frac{c_0 RT}{P_0} \right)^{\Delta \nu} \\ K_p = K_x \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\Delta \nu} \\ K_x = K_c \left(\frac{c_0 RT}{P} \right)^{\Delta \nu} \end{cases}$
	$\rightarrow K_p$ (فشار)		
	$\rightarrow K_x$ (کسر مولی)		

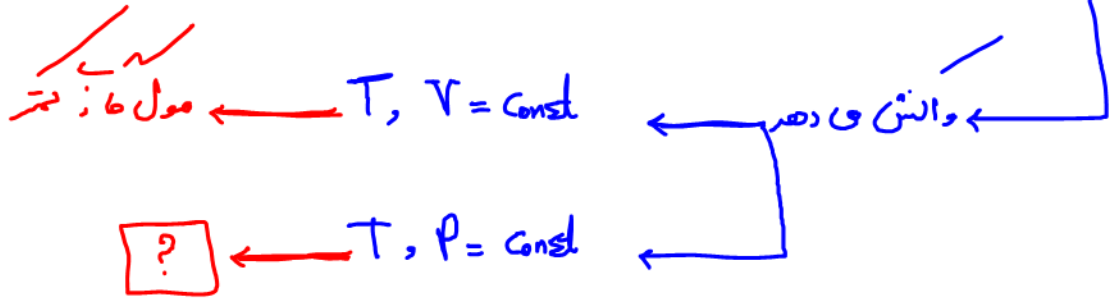
* c_0 و P_0 در واقع 1 هستند !!

③ تعادل از نظر کیمی (اصل لوشاتلیه) :





4- ماده شیمیایی واکنش ندهد (مثلاً N_2 ، گاز نجیب) ← هیچی نمیشه!!



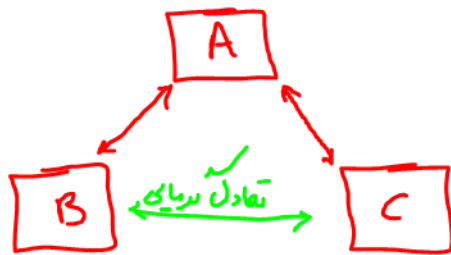
فصل 6-2: ترمودینامیک

① مفاهیم اولیه

- 1- سیستم (درستگاه/سامانه) ← چیز که مطالعه می‌کنند
 - 2- محیط ← هر چه باقی‌مانده (جز سیستم)
- جهان $\leftarrow +$

3- انواع سیستم ← باز ماده ✓ انرژی ✓ کمتر در حال جوش
 ← بسته ماده X انرژی ✓ دما سنج
 ← منزو (ایزوله) ماده X انرژی X آب جوش در مکان

(2) قانون صفرم ترمودینامیک



(3) قانون اول ترمودینامیک

$$\Delta E = q + w$$

$$dw = -p_{ext} \cdot dV$$

بدست پذیر؛ اندکی در حین تغییر، از هر فریم آن تغییرات عکس پذیرد ← فریم کوبی شبیه به هم هستند و عکس
 قابل تمیز دادن نیستند ← بدست پذیر
 هست
 کار در فرایندها بدست پذیر و ناپذیر:
 ← خلاف حالت بالا نیست

$$W_{irrev} > W_{rev} \quad \begin{cases} W_{rev} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ W_{irrev} = -P(V_2 - V_1) \end{cases}$$

(منظور w_{max} در هر دو است)

$$q = mc(T_2 - T_1) \rightarrow dq_p = mc_p dT$$

کرده :

$$\rightarrow \int dq = m \int C_p(T) dT \Rightarrow \boxed{C_p \approx \frac{1}{m} \frac{dq_p}{dT}}, \quad \boxed{C_v = \frac{1}{m} \frac{dq_v}{dT}}$$

(4) بررسی حالت خاص قانون اول :

1- حجم ثابت (هم حجم)

$$\left\{ \begin{array}{l} dV=0 \xrightarrow{dw=-P dV} dw=0 \rightarrow \boxed{W=0} \\ C_v \rightarrow \text{مستقل از دما} \rightarrow \boxed{q_v = n C_v \Delta T} \end{array} \right. \rightarrow \boxed{\Delta E = q_v = n C_v \Delta T}$$

2- فشار ثابت (هم فشار)

$$\left\{ \begin{array}{l} \boxed{W = -P \times \Delta V} \xrightarrow{PV=nRT} \boxed{W = -nR\Delta T} \\ C_p \rightarrow \text{مستقل از دما} \rightarrow \boxed{q_p = n C_p \Delta T} \end{array} \right. \rightarrow \boxed{\Delta E = q_p + W}$$

* آنتالپی :

$$H \equiv U + PV \xrightarrow{(E)} \boxed{q_p = H_2 - H_1 = \Delta H} \leftarrow \boxed{q_p = \Delta H}$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)} \xrightarrow{P_2=P_1} \boxed{\Delta H = \Delta E + P\Delta V} \xrightarrow{-W} \boxed{\Delta H = \Delta E - W}$$

$P_2 V_2 - P_1 V_1$

* برای جامدات و مایعات :

$$\Delta V \approx 0 \rightarrow \Delta H \approx \Delta E, \quad C_p \approx C_v$$

$$\downarrow$$

$$W=0$$

* و آتونه سوال سخت باشه !!

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \xrightarrow{PV=nRT}$$

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

* اگر در فرآیند گاز مصرف شه :



(5) انواع آنتالپی :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(P) - \sum \Delta H_f^\circ(R)$$

(i) آنتالپی تشکیل :
(ΔH_f°)

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{bond}^\circ(R) - \sum \Delta H_{bond}^\circ(P)$$

(ii) آنتالپی پیوند :
(ΔH_{bond}°)

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}, \quad dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr} \geq 0$$

(6) آنتروپی و قانون دوم :

$$\Delta S_r^\circ = \sum \Delta S_f^\circ(P) - \sum \Delta S_f^\circ(R)$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad : \quad \text{م دما} \star$$

$$\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad : \quad \text{م دما} \star$$

$$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad : \quad \text{م حجم} \star$$

(7) انرژی آزاد و خود به خود بودن

$$G \equiv H - T \times S \longrightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(P) - \sum \Delta G_f^\circ(R)$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ خود به خود

* شرط خود به خود بودن :

$\Delta G > 0 \rightarrow$ غیر خود به خود

$\Delta G = 0 \rightarrow$ تعادل

ΔH	-	+	-	+
ΔS	+	-	-	+
ΔG	(-)	(+)	(?)	

باید بررسی شود!!
 خود به خود
 غیر خود به خود

رابطه تعادل و ترمودینامیک :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

at eq $\Delta G_r = 0 \rightarrow$

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

صل 7 - محلول



مجموع برهمکنش $A-B$ $>$ $B-B + A-A$

① تبیه، تبیه راحل می کند

② غلظت

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$x_i \% = x_i \times 100$$

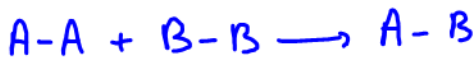
همان دبیرستان $PPm, PPb \rightarrow$

$$\begin{cases} C_i = \frac{n_i}{V_t} \text{ (واقع در محلول)} \\ F_i = \frac{n_i}{V_t} \text{ (قبل از انحلال)} \end{cases}$$

$$m_i = \frac{n_i}{w_{\text{محلول}}}$$

$$N_i = C_i \times \text{غلظت}$$

③ انواع محلول :



محلول ایده آل : A , B سیال به هم شبیه هستند

$$\Delta E_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta S_{mix} > 0$$

$$\Delta G_{mix} < 0$$

ساده و ایده آل

★ خواص محلول ایده آل :

$$P_i = x_i \times P_i^*$$

1- قانون رانجنر :

قانون رانجنر خاص

$$\Delta T = T_b - T_b^* = m \times K_b$$

2- صعود نقطه جوش :

$$\Delta T = T_f - T_f^* = -m \times K_f$$

3- نزول نقطه انجماد :

$$PV = nRT \rightarrow P = \left(\frac{n}{V} \right) \times RT$$

مولاریته

$$P = x = CRT$$

4- قانون اسمز :

$$\Delta V_{mix}, \Delta E_{mix}, \Delta H_{mix} > 0$$

محلول حقیقی $\leftarrow$ انحراف + $\leftarrow P > P_{idl}$

$$\Delta V_{mix}, \Delta E_{mix}, \Delta H_{mix} < 0$$

$\leftarrow$ انحراف - $\leftarrow P < P_{idl}$



$A, B_{(vap)} \quad y_A, y_B$

x_A, x_B

$$P_A^* > P_B^*$$

$$y_A > y_B$$

$$x_B > x_A$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_i = x_i \times P_i^* \\ (P_i = y_i \times P_t) \end{array} \right\} \rightarrow y_i = \frac{x_i \times P_i^*}{P_t}$$

$$y_i = \frac{x_i \times P_i^*}{P_t}$$

④ تعقیب (فرض : A فرارنده)

(5) محلول الکترولیت : معمولی نه در اند حل شدن آفتاب هم می شوند؛ ضریب تفلیت $i =$ (ضریب وانت هوف)

$$P_A = x_A \times P_A^* \longrightarrow P_A = i \times x_A \times P_A^*$$

$$\Delta T_b = i \times m \times K_b$$

$$\Delta T_f = -i \times m \times K_f$$

$$\pi = i \times C R T$$

$$i = 1 - \alpha + \alpha \nu \quad \leftarrow \quad \alpha =$$

$$\frac{\text{تعداد ذرات تفلیت}}{\text{کل تعداد ذرات}}$$

$\xrightarrow{i \text{ mol}} \nu$

* درجه تفلیت