فزیکي کیمیا (دوهم جلد)
ترمودینامیک

پوهنمل حبیب الله نوابزاده

Afghanic

ننگرهار طب پوهنځی

Pashto PDF
2015

Funded by
Kinderhilfe-Afghanistan

Physical Chemistry (Vol II)
Thermodynamics

Habibullah Nawabzada

Download: www.ecampus-afghanistan.org

ننګرهار طب پوهنځی

فزیکي کیمیا (دوهم جلد)

ترمودینامیک

پوهنمل حبیب الله نوابزاده

۱۳۹٤

فزیکي کیمیا (دوهم جلد) ترمودینامیک

Physical Chemistry (Vol II) Thermodynamics

پوهنمل حبیب الله نوابزاده ۱۳۹٤

Nangarhar Medical Faculty

Habibullah Nawabzada

Afghanic

Physical Chemistry (Vol II)

Thermodynamics

Funded by
Kinderhilfe-Afghanistan

ISBN 978-0747595823 -3

2015

بسم الله الرحمن الرحیم

فزيکي کيميا (دوهم جلد)

ترمودینامیک

پوهنمل حبیب الله نواب زاده

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

د کتاب نوم	فزيکي کيميا (دوهم جلد) ترمودیناميک
ليکوال	پوهنمل حبيب الله نواب زاده
خپرندوی	ننگرهار طب پوهنځی
ويب پاڼه	www.nu.edu.af
چاپ شمېر	۱۰۰۰
د چاپ کال	۱۳۹۴
ډاونلوډ	www.ecampus-afghanistan.org
چاپ ځای	افغانستان ټایمز مطبعه، کابل

دا کتاب د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کميټې په جرمني کې د Eroes کورنۍ يوې خيريه ټولنې لخوا تمويل شوی دی.
اداري او تخنيکي چارې يې په آلمان کې د افغانيک لخوا ترسره شوي دي.
د کتاب د محتوا او ليکنې مسؤليت د کتاب په ليکوال او اړونده پوهنځی پورې اړه لري.
مرسته کوونکي او تطبيق کوونکي ټولنې په دې اړه مسؤليت نه لري.

د تدريسي کتابونو د چاپولو لپاره له موږ سره اړيکه ونيسئ:
ډاکتر يحيی وردک، د لوړو زده کړو وزارت، کابل
تيليفون: ۰۷۵٦۰۱٤٦٤۰
ايميل: textbooks@afghanic.org

د چاپ ټول حقوق له مؤلف سره خوندي دي.

ای اس بي ان ۰ – ۸۱۷۵۲۵۷٦٦

د درسي کتابونو د چاپ پروسه

قدرمنو استادانو او ګرانو محصلينو!

د افغانستان په پوهنتونونو کې د درسي کتابونو کموالی او نشتوالی له لويو ستونزو څخه ګڼل کېږي. يو زيات شمير استادان او محصلين نوي معلوماتو ته لاس رسی نه لري، په زاړه ميتود تدريس کوي او له هغو کتابونو او چپترونو څخه ګټه اخلي چې زاړه دي او په بازار کې په ټيټ کيفيت فوتوکاپي کېږي.

تراوسه پورې مونږ د ننګرهار، خوست، کندهار، هرات، بلخ او کاپيسا د طب پوهنځيو او کابل طبي پوهنتون لپاره ۱۵٦عنوانه مختلف طبي تدريسي کتابونه چاپ کړي دي. د ننګرهار طب پوهنځی لپاره د ۲۰ نورو طبي کتابونو د چاپ چارې روانې دي. د يادونې وړ ده چې نوموړي چاپ شوي کتابونه د هيواد ټولو طب پوهنځيو ته په وړيا توګه ويشل شوي دي.

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

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

"د لوړو زده کړو او د ښوونې د ښه کيفيت او زده کوونکو ته د نويو، کره او علمي معلوماتو د برابرولو لپاره اړينه ده چې په دري او پښتو ژبو د درسي کتابونو د ليکلو فرصت برابر شي د تعليمي نصاب د ريفورم *لپاره له انګريزي ژبې څخه دري او پښتو ژبو ته د کتابونو او درسي موادو ژباړل اړين دي، له دې امکاناتو څخه پرته د پوهنتونونو محصلين او استادان نشي کولای عصري، نويو، تازه او کره معلوماتو ته لاس رسی پيدا کړي".*

د لوړو زده کړو د وزارت، پوهنتونونو، استادانو او محصلينو د غوښتنې په اساس په راتلونکې کې غواړو چې دا پروګرام غير طبي برخو لکه ساينس، انجنيري، کرهنې، اجتماعي علومو او نورو پوهنځيو ته هم پراخ کړو او د مختلفو پوهنتونونو او پوهنځيو د اړتيا وړ کتابونه چاپ کړو.

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

له ټولو محترمو استادانو څخه هيله کوو، چې په خپلو مسلکي برخو کې نوي کتابونه وليکي، وژباړي او يا هم خپل پخواني ليکل شوي کتابونه، لکچر نوټونه او چپټرونه ايډېټ او د چاپ لپاره تيار کړي. زمونږ په واک کې يې راکړي، چې په ښه کيفيت چاپ او وروسته يې د اړوندې پوهنځۍ استادانو او محصلينو په واک کې ورکړو. همدارنگه د يادو شويو ټکو په اړوند خپل وړانديزونه او نظريات زمونږ په پته له مونږ سره شريک کړي، تر څو په گډه پدې برخه کې اغيزمن گامونه پورته کړو.

د يادونې وړ ده چې د مولفينو او خپروونکو له خوا پوره زيار ايستل شوی دی، ترڅو د کتابونو محتويات د نړيوالو علمي معيارونو په اساس برابر شي، خو بيا هم کيدای شي د کتاب په محتوی کې ځينې تيروتنې او ستونزې وليدل شي، نو له درنو لوستونکو څخه هيله مند يو تر څو خپل نظريات او نيوکې مولف او يا مونږ ته په ليکلې بڼه راوليږي، تر څو په راتلونکې چاپ کې اصلاح شي.

د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کميټې او د هغې له مشر ډاکتر ايروس څخه ډېره مننه کوو چې د دغه کتاب د چاپ لگښت يې ورگړي دي دوی په تيرو کلونو کې هم د ننگرهار د طب پوهنځی د ٦٠ عنوانه طبي کتابونو د چاپ لگښت پر غاړه درلود.

په ځانگړي توگه د جې آی زيت (GIZ) له دفــتر او Center for International (CIM) Migration & Development چــې زما لپاره يې په تېرو پنځو کلونو کې په افغانستان کې د کار امکانات برابر کړی دي هم د زړه له کومې مننه کوم.

د لوړو زده کړو وزارت علمي معين ښاغلي پوهنوال محمد عثمان بابري، مالي او اداري معين ښاغلي پوهنوال ډاکتر گل حسن وليزي، د ننگرهار طب پوهنځی رييس ښاغلي ډاکترخالد يار، د ننگرهار طب پوهنځی علمي مرستيال ښاغلي ډاکتر همايون چارديوال، او استادانو څخه مننه کوم چې د کتابونو د چاپ لړۍ يې هڅولې او مرسته يې ورسره کړې ده. د دغه کتاب له مولف څخه مننندوی يم او ستاينه يې کوم، چې خپل د کلونو کلونو زيار يې په وړيا توگه گرانو محصلينو ته وړاندی کړ.

همدارنگه د دفتر له همکارانو حکمت الله عزيز، احمد فهيم حبيبی او سبحان الله څخه هم مننه کوم چې د کتابونو د چاپ په برخه کې يې نه ستړې کيدونکې هلې ځلې کړې دي.

ډاکتر يحيی وردگ، د لوړو زده کړو وزارت مشاور
کابل، جنوري ۲۰۱۵
د دفتر ټيليفون: ۰۷۵٦۰۱۴٦۴۰
ايميل: textbooks@afghanic.org
wardak@afghanic.org

فــهرســت

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

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

د فزیکي کیمیا د ترمودینامیک برخي د درسي کتاب (دBalwants لیکنه) د دویم جلد د لسو فصلونو ژباړه چي زما د لارښووني لاندي د محترم پوهنمل استاد حبیب الله نواب زاده په واسطه په پښتو ژبي سر ته رسیدلي ده دقیقاً مطالعه کړ او دهغه په باره کي خپل نظریات په لاندي توګه خلاصه کوم:

۱ – محترم استاد د دي علمي رتبې د ارتقاء له پاره واقعاً داسي علمي موضوع انتخاب کړي چي د نوموړي موضوع په باره کي تر اوسه د افغانستان په پوهنتونونو کي په پښتو ژبي کومه ژباړه یا تالیف موجود نه دي. زما په نظر دا یوه نوي ژباړه ده چي په پښتو ژبي سر ته رسیدلي ده او کیداي شي له دي ترجمي څخه د افغانستان د پو هنتونونو په مختلفو پوهنځیو کي د درسي کتاب او یا د درسي ممد په حیث ګټه واخیستل شي.

۲- څرنګه چي دا کتاب په عام فهمه روان ا و ساده پښتو ژبي ترجمه شوي نو له دي کبله لوستونکي کولي شي چي د مطالعي په وخت کي بي له کوم مشکله څخه د هغه له محتوا څخه په ښه توګه ګټه واخلي. د یادوني وړ دي چي نوموړي استاد د دي کتاب د ژباړي په دقت کي همیشه له ما سره مشوره کړي ده او زما مشوري ئې په نظر کي نیولي دي.

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

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

۵- په ژباړه کي د علمي ترمینالوجیو د وضاحت له پاره د هغو تعریفاتو او لغاتو څخه ګټه اخیستل شوي کوم چي د ژباړي د پوره روښانه کولو له پاره حتمي او ضروري ده.

۶- د دي ژباړي څخه د طبعي علومو په پوهنځیو کي د درسي کتاب او د زراعت، وترنري، طب او فارمسي په پوهنځیو کي د درسي ممد په حیث په ښه توګه استفاده کیداي شي.د دي څخه علاوه باید وویل شي چي محترم استاد حبیب الله نواب زاده یو فعال، زحمتکش، متجسس او وظیفه شناس شخص او د نیکو اخلاقو خاوند دي د استادانو او محصلانو سره نیکه رویه لري په خپلو درسي اموراتو کي موفق او خپلي محوله وظیفي په ښه توګه سر ته رسولي دي زه د رهنما استاد په حیث له ده څخه بشپړ رضایت لرم.

زه دغه ژباړه د محترم استاد د علمي رتبي د ارتقاء له پاره له پوهنملي علمي رتبي څخه پوهندوي علمي رتبي ته کافي بولـم او پیش نهاد کوم چي نوموړي استاد دي له ۱ / ٦ /۱۳۸۵ تیتي څخه ترفیع وکړي او په دي لارکي له لوي خداي څخه ورته لا موفقیتونه غواړم.

پوهاند دکتور محمد هاشم سهاک

سریزه :

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

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

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

په درناوي

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

سریزه

ددې لپاره چې د فزيکي کيميا موجوده جوړښت په ساده او واضحو الفاظوباندې ارائه کړو. نووايو چې ددغه کتاب ټول موضوعات په څلوروبرخوويشل شويدي. دغه موجوده کتاب (دترموديناميک دويم جلد) په لاندې دوو برخو ويشل شوي دي:

i) کلاسيک ترموديناميک

ii) Statistical (آماري) ترموديناميک.

دترموديناميک اصطلاح به 1840م کال کې دجولی (Joule) په واسطه معرفي شوی، کله چې هغه دا نظريه منځ ته راوړه چې حرکت له حرارت سره ارتباط لري او په لازمه بنياد سره انکشاف ورکړ شو بې لدې چې د تعادل په ثابت کې دسيستم په واسطه دمادې ميکروسکوپيک اجزا وکړنې ته مراجعه وشي. وروسته بيا Boltzmann اونورو احصايوي (آماري) ميخانيکي کوانتم ميتود اساس کېښود چې په هغه کې دترموديناميک تيوريکي قوانين اوطبقه بندي ښودل کيږي، چې هغه دکلاسيک ترموديناميک يا ترموديناميک يا احصايوی ميخانيک څخه عبارت دی. چې دا په کيميا، فزيک، بيولوژي او نوروساينسي مطالبو کې حياتی ارزښت لري.

دغه کتاب په دوه برخو چې (10) فصله لري، تدوين شوي دي. لومړی برخه ئې کلاسيک ترموديناميک او دويمه برخه ئې احصايوي ترموديناميک پورې اړه لري چې برجسته نقاط ئې به لاندې ډول توضيح شوي دي.

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

ii) **مرحله ايز سوالاته:** هغه سوالونه دي چې مختلفو عنوانونو سره ارتباط لري او دپوهنتونونو دآزموينې په سوالونو کې هم ليدل شوي دي چې دا ډول سوالونه په هرفصل درهربخش په آخر کې درج شوي دي چې دا سوالونه له شاګردانو سره ښه کومک دی ترڅو وکولای شي به صحيح شکل اوسرعت سره ئی تعقيب کړي.

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

زه په صادقانه ډول امېدواريم چې دغه کتاب به هم استادانو اوهم به شاګردانو ته کټور ثابت شي. زه به هر سالم انتقاد ته چې ددی کتاب داصلاح په ارتباط دملګرو شاګردانو او استادانو له خوا کيږي هرکلي ووايم . ددی کتاب په موضوعاتو کې به ځينی غلطي موجودې وي . زه په احترامانه ډول ددې کتاب له غلطيو څخه معذرت غواړم اوخپلو لوستونکوته وعده ورکوم چې ددوی مثبت وړانديزونه اونيکې هيلې به په راتلونکي چاپ کې په نظر کې ونيول شي او غلطيو څخه به ډډه وشي.

(مولف)

بسم الله الرحمن الرحیم

لومړی فصل

دترمودینامیك اساسی مفاهیم

1-1 سریزه:

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

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

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

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

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

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

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

تجربوی مشاهدی ددغو قوانینو اعتبار تقویه کوی. صرف د کلاسیک ترمودینامیك نقص دادی چی مونږ نشو کولای په مستقیم ډول د موادو دهیڅ ترمودینامیکی تابع مطلق قیمت محاسبه کړو. ددغه حکم لرې کول د پرمخ تللی میکروسکوپیك په وسیله چی statistical ترمودینامیکی نومیږی، کیږی. په میکروسکوپیك لیدنه کی زمونږ رسیده گی مقداری توضیحات دی کوم چی سیستم له اتومونو یا مالیکولونو څخه جوړ شوی دی . دهغوی سرعت، انرژی ، کتلی دجانبي مومنت حرکت اوداسی نور چی په دی مدت کی پیښیږی . میکروسکوپیك خاصیتونه په مستقیم ډول زمونږ ادراکونو سره نه دی تړل شوی. د statistical نقطی له نظره دکیمیاوی سیستمونو ترمودینامیکی کړنې په عالی توگه خبرتیا ورکوی.
روبی مونږ دمختلفو ترمودینامیکی قوانینو څرگندونه وکړه چی تقریباً په معمولی ترمودینامیکی څرگندونو استعمالونو ، تعریف او توضیح لپاره ځینې شرایطو ته ضرورت لری.

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

شرطی سیستم ، چی ترمودینامیك کی کارول شوی ، دمادی یو معین مقدار ته چی پوښل شوې سطحې په واسطه احاطه شوې وی اشاره کوو، دغه سطحې ممکن یوشان وی لکه یوتیا نکر چی احاطه شوی وی. دمتراکم شوی گاز یوه معینه کتله خیالی فرض کړی چی احاطه شوی وی.
لکه دمایع معینی کتلی جریان دنل په اوږدوکی چی جریانات تصور وشی. سرحدی سطحه دشکل یاحجم فکس یا برابرولوته ضرورت نه لری.
په ترمودینامیك کی زیات مسایل دانرژی په تبادله کی دخالت لری کوم چی د ورکونکی سیستم او نورو سیستمونو ترمنځ یا دسیستم او چاپیریال په منځ کی صورت نیسی، که توجه ورته ولرو ، چی سیستم کولای شی له خپل چاپیریال سره انرژی دمیخانیکی کار یا د حرارت دجریان په واسطه تبادله کړی ، ملاحظه کړو.

1-3 د سیستمونو ډولونه:

سیستمونه مختلف ډولونه لری چی په لاندی توگه توضیح کیږی.
i خلاص (باز) سیستم: که یو احاطه شوی سیستم له خپل چاپیریال سره انرژی اوکتله دواړه تبادله کړی دی ته باز (خلاص) سیستم وائی دمثال په ډول. د Zn او رقیق HCl تعامل په یو واز (سرخلاص) بیکر کی چی دلته تولید شوی هایدروجن له سیستم څخه پورته او چاپیریال ته ورکول کیږی. ځینی وخت حرارت هم چاپیریال ته جریان لری. بناءً انرژی او کتله دواړه به تبادله کی دخیل دی. چی له سیستم څخه چاپیریال ته جریان لری.
ii- تړلی سیستم : که یو احاطه شوی سیستم له خپل چاپیریال سره یواځی انرژی تبادله کړی دی سیستم ته تړلی سیستم وائي. دمثال په ډول یو سرتړلی تیوب کی چی مایع او بخارات په تعادل کی دی په نظر کی ونیسو که دې تیوب ته له چاپیریال څخه حرارت ورکړشي زیات بخارات پورته کیږی خو تیوب څخه وتلای نه شی چی دی سیستم ته تړلی سیستم وائی په دغه حالت کی حرارتی انرژی

دتیوب داخل ته انتقالیږي او زیات بخار تولیدیږی په دغه حالت کی دمادی مجموعی مقدار مساوی وی ځکه له تیوب څخه بخار نه خارجیږی.
iii- مجزا سیستم: که محاط شوی سیستم له خپل چاپیریال سره انرژی او کتلبه تبادله نه کړی دی ډول سیستم ته مجزا سیستم وایی. دمثال په ډول که په سر تړلی تیوب کی چی مایع او بخارات ئی په تعادل کی دی او داسی وسائل شی چی هیڅکله انرژی داخله یاتری خارج نه شی او کتله هم، دا سیستم چاپیریال سره تبادله کولای نه شی دی ډول سیستم ته مجزا سیستم وائی.
iv- متجانس سیستم: که سیستم سرتاسر په مکمل ډول یوشان وی دا متجانس سیستم بولي یو ګاز یا دګازاتو مخلوط ، یا خالصه مایع یا خالص جامد د دی ډول سیستم مثالونه دی.
v-غیر متجانس سیستم: که سیستم سرتاسر په مکمل ډول یوشان نه وی دی ته غیر متجانس سیستم وائی لکه دوه یا زیات فازه (Phas) جوړښت چی دیوی سطحی په واسطه جدا شوی وی لکه دمایع او بخاراتو مجموعی جوړښت یادوه مایع لکه (اوبه + بنزین) چی یو بل کی حل نه شی.
vi- ایدیال سیستم: په تیوریتکی طرزالعمل کی دا ډول سیستم مطرح دی. چی ورته ایدیال سیستم وائی.
vii- حقیقی سیستم: په تجربوی کار کی دا ډول سیستم مطرح دی چی ورته حقیقی وائی.

1-4 د سیستم حالت:

دیو سیستم ترمودینامیکی یا مکرسکوپیك حالت کولای شو چی د څلورو دملاحظی وړخواصو په واسطه سره په مکمل ډول چی متغیر حالت ئی بولی ، تعین کړو هغه عبارت دی له ترکیب ، فشار ، حجم او دتودوخي درجه، کله چی دغه خواص روښانه (واضح) شی مونږ ویلای شو چی د سیستم حالت معین شوی دی.
که سیستم متجانس او له یو ډول مواد و څخه جوړ شوی وي او جوړونه ئی صحیح وی په دی صورت کی د سیستم حالت، ددری متغیرو یعنی فشار ، حجم او حرارت درجې په واسطه تعین کیدای شی. په دی خاطر دمعینې کتلې دیو متجانس سیستم حالت، د درې متغیرو مربوطیت له یوبل سره ، دګاز دمعادلی $(PV = RT)$ په واسطه دي چی ورته دحالت معادله وائی. بناءً د یو متجانس سیستم حالت د دې دری متغیرو فشار ، حجم او د تودوخی درجې له جملې څخه دوه متغیره معلوم وی دریم ئی په پوره ډول معلوم کیدای شی. عموماً دوه متغیره چی فشار او د تودوخی درجه ده معلومه وی. دریم متغیر یعنی حجم محاسبه کیدای شی.
دیو غیر متجانس سیستم حالت چی له یوڅخه زیات مواد ولری هاله درست تعینیدای شی چی دې سیستم هریو فاز توضیح شی.
بناپردی د هر فاز لپاره ، دموجوده موادو د هریو مقدار او دوه نور متغیره په مستقل ډول روښا نه کیږی دسیستم دحالت معلومول تل دسیستم دلومړنی او وروستنی حالتونو د تغیر په نتیجه کی

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

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

1-5: د حالت توابع:

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

لومړی جدول . مختلفی ترمودینامیکی توابع

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

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

1-6 خواص او دحالت توابع:

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

نور متغیر لکه کتله یا Centr*ation هم انتخاب شی.

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

* مترجم concentration

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

او د x دثابت له پاره :

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

کله چی x او y دواړه تغیرو کړی:

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

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

که دفشار خاصیت وښودل شی پس

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

$\oint dp = 0$ .ii

.iii $\left\{\frac{\partial m}{\partial y}\right\} = \left\{\frac{\partial n}{\partial x}\right\}$ څرنګه چې $dp = Mdx + Ndy$ د P تفاضلي يعنی dp چې د(5) معادله په واسطه ئي ورکوی. ممکنه چې بيائي وليکو.

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

بناپردی

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

او

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

د دوځلی (ډبل) تقاضلی لپاره حکم دادی چې دتفاضلی عمليه بی مفهومه ده پس:

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

که چيری د يو لپاره تفاضلی وی.

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

دحالت معادله دهری مادی له پاره :

که p يو خاصيت يا د معادلی حالت وی او وسيعی ساحی يايوې نقطی ته متمرکز شوی وی په دی صورت کی دفشار هيڅ خاصيت نشی تعقيبدلی حتی که شديد يا بسيط وی. مګر که فشار Extensive يا Intensive خاصيت وی په دې صورت کی فوراً دفشار خاصيت تعقيب کيدای شی يعنی:

فرضاً z,y,x د سيستم دری خاصيتـــهوی له دې امله ليکلای شو:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1-7 د توابعو مسیر:

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

1-8: ترمودینامیکی پیښې:

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

د تودوخې درجه، فشار او حجم د ځای نیولو په اساس، د تغیر په وضعیت کی مختلفې پیښې رامنځ ته کیږی چی په لاندی ډول وی.

1- Isothermal پیښی: هغه پیښی چی ثابت حرارت لاندی اجرا کیږی. د isothermal پیښو په نامه یادیږی که یو ګاز ورو ورو متراکم کړشی فوراً حرارت تولید او فرار کوی ځکه د تودوخی درجه ثابته‌ساتل کیږی چی دغه پیښه یو isothermal پیښه ده . بناءً په isothermal پیښو کی دحرارت په جذبولو یا ورکولو سره حرارت ثابت پاتی کیږی. یعنی سیستم د دا ډول پیښی په جریان کی له خپل چاپیریال سره انرژی تبادله کوی. پس په isothermal پیښو کی $T = cans\tan t$ یا $\Delta T = 0$ وی.

ii. Isobaric پیښی: کومی پیښی چی دثابت فشار لاندی اجرا کیږی د ایزو باریکisobaric پیښو په نامه یادیږی په ایزوباریک isobaric پیښوکی $\Delta P = 0$ دی.

iii. Isometric یاisochoric پیښی: هغه پیښی چی د ثابت حجم لاندی سرته رسیږی د Isochoric پیښو په نامه یادیږی په دغه ډول پیښو کی $\Delta v = 0$ وی.

iv. Adiabatic پیښی : ادیاباتیک پیښی هغه وخت تعیندلای شی چی دسیستم په هیڅ یوه مرحله کی تودوخه داخله یا خارجه نه شی یعنی د ادیاباتیک پیښی ریاضیوی ښونه $dq = 0$ دی. دتیلو په یوه ماشین کی د تیلو د بخاراتو او د هوا مخلوط د سوزیدلو جریان یوه ادیاباتیکی پیښه ده. یا په مختصر ډول دیوی کړی ناګهانی خلاصیدل یوه ادیاباتیکی پیښه ده. یا په یوه جدا لوښی کی چی فشار څخه لری وی د سوړوالی ساتل هم یو ادیاباتیکی پروسه ده لکه ترموز.

V. Cyclic پیښې : یوه دورئی پیښه له هغی جملی څخه ده چی سیستم یو معین طرف ته تغیر وکړی او بیرته لومړی حالت ته راوګرځی بناءً په دورئی پیښو کی $\Delta H = 0$ ، $\Delta E = 0$

vi.رجعی پیښې: یوله هغو پیښو څخه دي چی کولای شو په سیستم کی له وروستی حالت څخه لومړی حالت ته راوګرځوو بی لدې چی نقصان ور ورسیږی او چاپیریال ئی په تولیداتو کی دایمی تغیر راولی یا په بل عبارت مونږ ویلای شو چی رجعی پیښی هغه پیښی دی چی ډیر ورو او مستقیماً کولای شی د ځای په اشغالولو سره بیرته وګرځی دیو سیستم دهری مرحلی په حالت کی چی ډیر جزئی تغیر د جوړیدو را منځ ته شوی ، صورت نیسی په حقیقت کی رجعی پیښی تل عایدات له ابتدائی مرحلی څخه ورستنی مرحلې طرف ته که کوچنۍ مرحله هم وي بیائې اوبې انتها تسلسل لري . د سیستم ډیرې کوچنۍ مرحله کی دتعادل حالت موجود دی او لایتناهی وخت لپاره ادامه لری چی دغه اصل په نظری لحاظ حقیقت لری.

vii. غیر رجعی پیښی: ممکن تعریف شوی وی خو یو یې دادی چی دا پیښی په هیڅ صورت له وروستی مرحلی څخه لومړی مرحلی ته نه راګرځی بی له دی چی له چاپیریال سره دتبادلی په نتیجه کی تغیر راشی نقصان پذیری دی. دغه پیښی غیر رجعی دی او د بی انتها وخت لپاره دی.

1-9 دسیستم خواصونه – Extensive او Intensive خواص.

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

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

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

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

1-10 ترمودنیامیکی تعادل:

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

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

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

سره کاملاً برابره شي.

ii. كيمياوي تعادل: يو سيستم ته هغه وخت وبلای شو چې كيمياوي تعادل كې دی چې وخت سره هلته تركيب كې تغير را نشي كيمياوي تعادل يو له هغو ديناميك څخه دی چې د مخې او شاته تعاملات (ښی او کينې خوا) په مساوي نسبتو پيښيږي. بناءً هلته د تعامل كوونكو او توليداتو په غلظتونو كې تغير نه راځي نو ځكه يو كيمياوي تعادل دی

iii. ميخانيكی تعادل: يو سيستم ته هغه وخت ويلای شی چی ميخانيكی تعادل کی دی چی د سيستم داخل ته د مادی جريان نه وی يعنی سرحد موجود وی. يا به بل عبارت دچاپيريال له طرف د سيستم داخل ته مكرسكوپيك حركتونه موجود نه وی ، دزمكی دجاذبی د تاثير په پام کی نلرلو سره ميخانيكی تعادل کی د سيستم په ټولو برخو کی درجه او فشار يو ډول وی.

1-11 د ترموديناميك د Zeroth قانون:

فرضاً A يو جسم دی چی سوړوالی ئي په لاس حس كيږی او B يوبل ډول جسم چی تودوالی يي حس شی كه دا دواړه يو بل سره وصل شی وروسته له كافی مقدار طولانی وخت څخه د دواړو د تودوخې درجه يوشان كيږی د A درجه لوړيږی او د B درجه كميږی نو A او B ته Thermal تعادل وائي كوم چی يو بل ته دی.

يا په مختصر ډول كه دغه منحيث د يو اصل قبول شی نو د ترموديناميك د Zeroth قانون په نامه مسمی شوی دی. كه A او B دريم جسم C سره Thermal تعادل کی وي(c) Thermometer سره نو A او B يو بل سره Thermal تعادل کی دی.

د پورتينو توضيحاتو په اساس كوم چی د تودوخی درجه د يو سيستم حالت دی پس A او B سره وصل شی د تودوخی درجه ئی يو شان قيمت اختياروی.

ستاسو د علميت آزموينت

1- توضيح كړی چی ترموديناميكی توابع د حالت توابع دی.

2- وښاياست چی دحالت توابع صحيح تفاضلی وركوی.

3- a كوم يو د سيستم له لاندی وركړ شو خواصو څخه Intensive او كوم Extensive دی

i. فشار ii. مخصوصه تودوخه iii. انتروپی iv . آزاده انرژی فی‌مول

b- توضيح كړی چی مولاريتی Intensive خاصيت دی.

4- كومه يوه د لاندی وركړ شو پيښو څخه رجعی او كومه غير رجعی ده . او ولی.؟

i. د ډيفوژن په واسطه د دوه ګازونو مخلوط كول. ii . په خالص حل كوونكی كې د منحلی مادی انحلال . iii. د يو ګاز انبساط ولو ډير كوچنی هم وی په دغه صورت کی داخلی فشار د بيرونی فشار پر ضد عمل دی . داپيښه څه ډول دی ؟ iv. د يخ (كنګل) ويلی كيدل بی لدې چی د تودوخی درجه لوړه شی.

5- توضيح كړی.

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

6- توضیح کړی چې د لاندې دو ترمنځ څه توپیردی.

i. دتړلی او خلاص سیستم.

ii. رجعي او غیر رجعي پیښې.

iii. isothermal او Adiabatic پیښې.

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

کوم سیستمونو کې چې نفوذ نه کیږي تعامل په معین شکل صورت نیسي په حقیقت کې کیمیاوي تعادل نه وي.

دوهم فصل

دترمودیناميك لومړی قانون

1-2مقدمه (سریزه)

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

$$W = J_q$$

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

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

1) دجسم جانیشینی x قوه = میخانیکی کار

$$W = F.ds$$

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

$$W = p.dv$$

3) سقوطی لوړوالی x دجسم وزن = جاذبوی کار

$$W = mgh$$

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

$$W = T.dA$$

5) مقدار د برق x دپوتنشیال برق = برقی کار

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

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

$$W = -\int pdv$$

2-2 د انرژی د تحفظ قانون:

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

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

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

2-3 د ترمودینامیك دلومړی قانون ریاضیوی بیان:

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

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

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

$$q = \Delta E + W$$

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

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

که کار یواځی انسباطی وی پس.

$$w = pdv$$

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

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

تغیر ΔE هم اندازه کیدای نشي. مگر دترمودینامیك دلومړي قانون په واسطه ئي محاسبه کولای شو.

2-4 دلومړي قانون د تفاضلي Differntial معادله:

که څه هم پورته 2 معادله د ترمودینامیکي محاسباتو لپاره مناسبه ده خو د تفاضلي معادله لاړياته مناسبه ده د حالت د ډیر کوچني تغیر لپاره لاندي معادله لیکوو.

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

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

ډیر کوچني تغیر د E قیمت کی دی = dE

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

3- معادله د ترمودینامیك دلومړي قانون تفاصلي معادله ده.

3- معادله د معینو حالاتو لاندی لیکلای شو لکه:

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

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

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

د نوموړي معادلي په اساس په مجزا سیستم کی اجرا شوی کار د داخلي انرژی له کموالي سره معادل دی

b. په تړلي سیستم یا دوراني پیښو کی د داخلي انرژی تغیر صفر دی.

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

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

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

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

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

یعنی لاسته راغلي مجموعي کار له هغه خالص حرارت سره معادل دی کوم چی تهیه شوی دی.

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

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

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

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

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

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

$$dE = -dE_{surr}$$

$$dE + dE_{surr} = 0$$ (تغیر صفروی)

یعنی خالص تغیرات په داخلي انرژۍ کې د سیستم او چاپیریال تر منځ یو بل سره اخیستل نشته یا په بل عبارت د سیستم لاسته راغلې انرژۍ له هغې انرژۍ سره معادل دی کوم چې چاپیریال له لاسه ورکړي. بناءً دسیستم انرژۍ جمع دچاپیریال انرژۍ په انتقال کې تحفظ شوی ده.

ستاسو د علمیت آزموینت

1. د ترمودینامیك د لومړي قانون حالت ، ریاضیوی حالت ئي هم ارائه کړي

2-5 داخلي انرژي :

پوهیږو چې هر جسم دیو مقدار انرژۍ په واسطه یوځای کړ شوی چې دې انرژۍ ته داخلي انرژي یا ذاتي انرژي وايي. د داخلي انرژۍ په واسطه دمالیکولو تشکل او حرکت یې په یو جسم کې صورت نیسي.

دنوموړو فکتورو شرکت د داخلي پوتنشیال انرژۍ او داخلي حرکي انرژۍ په نامه یاد شوی دی له دی خاطره داخلي انرژي د دوه ډولو انرژیو له مجموعي څخه عبارت ده یعنی.

داخلي حرکي انرژي + داخلي پوتنشیال انرژي = داخلي انرژي

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

دیو سیستم داخلي انرژي د تودوخي درجي ، حجم ، فشار او کیمیاوی ترکیب توپیرلرلو سره مربوط دی د یو سیستم د داخلي انرژۍ مطلق قیمت نشي معلوم کیدای مګر دیو سیستم د داخلي انرژۍ تغیر د تودوخي درجي ، حجم ، فشار او ترکیب تغیراتو سره تړلي دی چې مقداري اندازه ګیری ئي په تجربوی لحاظ معلوم کیدای شي. بناءً که E_1 او E_2 دیو سیستم دداخلي انرژۍ په ترتیب دابتدائي او وروستني حالت وی . پس د داخلي انرژۍ تغیر ΔE لاسته راځي یعنې.

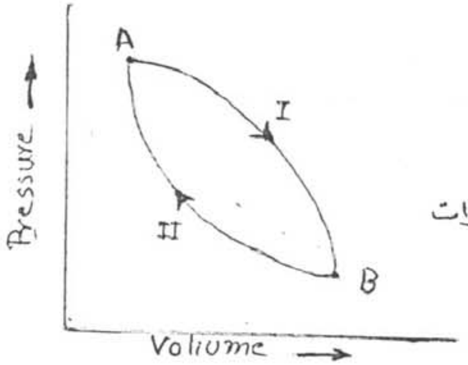
$$\Delta E = E_2 - E_1 ....7$$

د داخلي انرژۍ زیاتوالی دلالت په دی کوی چې $(+\Delta E)$ ده او د داخلي انرژۍ کموالی په دی دلالت ګوی چې $(-\Delta E)$ ده.

د سیستم د داخلي انرژۍ تغیر د ابتدائي او وروستني حالتونو څخه د مستقل مسیر یا میتود په واسطه معلومیږی کوم چې دتغیر سبب دی او په لاندی شکل (1-2 شکل) کې تصور کیدای شي فرضاً یو سیستم چې A حالت کې(1-2 شکل) وی معین فشار، حجم او معینه انرژي لري که دغه سیستم له A حالت څخه B حالت ته تغیر وکړي. سیستم په دی حالت کې د فشار حجم او انرژۍ معین قیمتونه لري. فرضاً مربوط انرژي په ΔE وښیو پس

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

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



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

(۳-۱ شکل) د داخلي انرژي تغیرات

که ΔE له $\Delta E'$ څخه زیاته $(\Delta E > \Delta E')$ وی سیستم بیرته یوخاص حالت ته راګرځیدلي چي انرژي ئی له لاسه ورکړي او هغه انرژي مساوی ده له $\Delta E - \Delta E'$ سره د پیښې د تکرار په صورت کي په مسلسل ډول انرژي حاصلیږي لدی چي انرژي ناپدیده شي بلکه په معادل مقدار د انرژي بل شکل ته اوړي یا په بل عبارت د ماشین حرکت ابدی احتمال ممکن دی چي دا د انرژي د تحفظ قانون او همدارنګه د ترمودینامیك دلومړي قانون خلاف دی بناپردی.

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

پس د یو سیستم د انرژي تغیر دترمودینامیکی له یو حالت څخه بل حالت ته یعنی صرف د لومړي او وروستنی حالاتو څخه معلومیږي. په هغه وارد شوی حدود کی چي تغیر صورت نیسی، مستقل مسیر پوری اړه لری داخلي انرژي د سیستم انتپلي پوری مربوط ده یعنی.

$$H = E + PV$$

انتلپی د یو سیستم ټوله انرژي چي په یو سیستم کی ذخیره شوی ده ښی.

ستاسو د علمیت آزموینت

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

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

څرنګه چي انرژي دحالت تابع ده نو په همدی خاطر قیمت یې دیوسیستم دلومړي او وروستنی حالاتو په واسطه تعین کیږي . بناءً د انرژي تغیر (ΔE) په یو سیستم کی د تودوخی درجې، فشار حجم او کیمیاوی ترکیب په واسطه مشخص کیږي او دیو کیمیاوی بې حرکته سیستم چي کتله یې معینه ده داخلي انرژي ئی د تودوخی درجې اوحجم یوه تابع ده د انرژي تغیر له پاره د تفاضلي معادله لاندی ورکړې ده.

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

مګر د ترمودینامیك دلومړي قانون پرمطابق

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

یا $\partial q = dE + pdv \text{.........} 11$ که صرف انبساطی کار اجرا شوی وی

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

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

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

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

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

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

$$dE = C_v\ \ dT$$

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

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

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

د $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ قیمت امکان لري چې په عمده تجربوی تدابیرو کې اندازه شي.

فرض کړي چې دګاز دوه بوتلونه دشیر دهن په واسطه وصل شوي وي او په حرارتي مجزا صندوق کې وي لومړی بوتل کې دفشار په واسطه ګاز داخل شوي وي او بل بوتل له ګاز څخه خالي شوي وي. کله چې شیر دهن خلاص شي له لومړي بوتل څخه دوهم بوتل ته دګاز جریان صورت نیسي. نوموړي تجربه د joule په واسطه اجرا شوی ده. نوموړي معلومه کړه چې دغه سیستم کې د تودوخي درجه تغیر نکوي لذا $\partial q = 0$ ده انسباطي کار هم نه اجرا کیږي نو $\partial w = 0$ ده.

لهذا د ترمودینامیك د لومړي قانون په کار وړلو سره:

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

که تودوخي درجه ثابت وي پس $dT = 0$ ده نو (12) معادله لاندی شکل لري.

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

له (13) او (14) معادله څخه مونږ لرو:

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

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

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

په ثابته د تودوخی درجه کی دګاز داخلی انرژی له حجم څخه مستقله ده.

(12) معادله د ایدیال ګاز لپاره ده ځکه دګاز داخلی انرژی په ثابته تودوخی درجه کی له فشار څخه مستقله وی. یعنی:

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

ستاسو د علمیت آزموینښت

1. د ایدیال ګاز ادیاباتیك انبساط له پاره وښیی چی:

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

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

2-7 حرارتی ظرفیت یا انتلپی (H):

په کیمیا کی عموماً عملیی په خلاص لوښی کی اجرا کیږی بناءً د ثابت فشار پیښې نسبت د ثابت حجم پیښوته زیاتی وی. که یواځی فشار ثابت وی او یواځی دفشار - حجم کار اجرا شی. دترمودینامیك لومړی قانون په لاندې ډول هم لیکلای شو.

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

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

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

د حرارت جذبیدل د دوه مختلفو مقدارونو په واسطه ورکول کیږی کوم چی د سیستم توابع دی هغه مناسبه ده چی د حالت نوی تابع یاد شی چی هغه له انتلپی څخه عبارت ده او دلاندی رابطی په واسطه ښودل شوی ده.

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

بناپردی (16) معادله په لاندی ډول هم لیکلای شو:

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

پس پیښه کی دحرارت جذبیدل دثابت فشار لاندی د انتلپی له تغیر سره معادل دی. که یواځی کار اجرا شوی وی دا دفشار - حجم کار (pdv) دی.

2-8 د H اصطلاح تفاضلی:

انتلپی د یو سیستم دحالت تابع ده په همدی خاطر تغیر په p ، v او T کی د انرژی په شان دی که حرارت T او فشار د P چی مناسب مستقل متغیر دی انتخاب شی پس.

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

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

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

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

$$H = E + pv$$

$$H_1 = E_1 + pv_1$$

$$H_2 = E_2 + pv_2$$

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

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

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

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

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

2-9 د H او C_p ترمنځ ارتباط:

د (19) معادله په مطابق

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

که فشار ثابت وی. $dp = 0$ ده پس

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

یا (د 18 رابطی په اساس)

$$dq_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \Rightarrow \partial q_p = (\partial H)_p$$

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

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

بنا په (19) معادله داسی لیکلای شو.

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

2-10 حرارتی ظرفیت:

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

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

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

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

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

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

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

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

که دواړه خوا په dT و ویشل شی لرو:

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

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

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

که فشار ثابت وی . حرارتی ظرفیت لاندی شکل لری.

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

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

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

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

$$C_p - C_v = R$$

2-11 مخصوصه حرارتی ظرفیت او حرارتی ظرفیت:

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

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

$$c = m.sp_q$$

2-12 مولي حرارتی ظرفیت:

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

ستاسو د علمیت آزمویل

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

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

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

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

3. دیوایدیال ګاز ادیاباتیك انبساط و ښایاست چی:

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

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

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

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

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

1- د آیدیال ګاز آزاد انبساط:

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

$$\Delta E = q - w$$

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

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

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

یا

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

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

$$E = f(v,T) \quad \text{یا} \quad E = f(p,T)$$

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

یا

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

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

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

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

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

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

الف. یواځی انرژی د حرارت یوه تابع ده.

$$E = f(T)$$

یا په بل عبارت:

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

ب:- کله چی د حرارت درجی ، فشار او حجم تغیر کړی وی لاندې مناسب حاصلیږی.

$$p.v = nRT$$

2- د ایدیال ګاز رجعی Isothermal انبساط

د یو ګاز رجعی انبساط دا مفهوم ورکوی چی د ګاز فشار د چاپیریال فشار سره مساوی دی چی دا د بې نهایته کوچنی توپیری ضرورتونو لپاره صحیح دی‌او هغه انبساط چی ډیرورو صورت نیسی ، شمیرل ئی جایز ګنی . کله چی د ایدیال ګاز رجعی انبساط واقع کیږی او هغه د Isothermal سره مطابق وی. چی دا پورته اظهارات Joule په تجربو سره خلاصه کړی دی. پس:

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

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

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

که کار یوائی انبساطی وی $\partial w = pdv$ دی او:

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

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

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

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

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

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

3- دکامل ګاز رجعی ادیاباتیك انبساط: کله چی دایدیال ګاز رجعی ادیاباتیك انبساط واقع شی $q = 0$ دی پس له لومړی قانون څخه لرو.

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

د رجعي پیښو له پاره دګاز فشار له خارجی فشار یعنی چاپیریال فشار سره مساوی دی یعنی

$$p_{surr} = p$$

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

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

څرنګه چی c_v ثابت ده انتیګرال ئي عبارت دی له:

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

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

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

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

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

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

له (30) او (31) معادله څخه یی لرو:

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

پس

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

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

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

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

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

$$= \delta q - pdv$$

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

$$dE = \delta qv$$

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

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

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

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

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

مگر:

$$E = f(v.T)$$

نو

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

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

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

یا

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

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

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

$(pv = RT)$ دیو مول لپاره

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

پس: $= c_v + R$

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

5- ښودلی شو چې:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

پس:

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

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

د تعریف په اساس

$$H = E + pv$$

$$E = H - pv$$

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

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

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

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

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

فرضاً $p = f(v,T)$

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

همدارنګه: $v = f(p.T)$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(40) او (41) معادلی حلقوی قاعده دي.

ستاسو دعلمیت آزمویل

1. وښئ چی.

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

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

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

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

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

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

3. د ایدیال گاز له پاره وښایاست چی:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

9- (a) لاندی رابطی ته انکشاف ورکړی.

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

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

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

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

حل

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

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

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

حل: اجرا شوی کار عبارت دی له :

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

او:

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

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

حل: مونږ پوهیږو چی:

$$q = \Delta E = w$$

$q = \Delta E + pdv$ (کار د گاز دانبساط پواسطه اجرا شوی

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

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

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

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

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

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

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

$$q = 1,377kj$$

خلورمه پوښتنه: که یو مول مایع او په ثابت فشار لاندې په $100°c$ کې په بخار تبدیلې شي . w,q او ΔE محاسبه کړې که د بخار حرارت $536 \ ^{cals}/_{gr}$ وی.؟

حل: د لومړی قانون په مطابق:

$$\Delta E = q - w$$

څرنګه چې $q = 536x18 = 9648 \quad ^{cal}/_{mol}$

په ثابت فشار کې :

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

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

پس

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

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

پس

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

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

پنځمه پوښتنه: د میتان ګاز (32) ګرامه یو سمپل یو (1) اتموسفیر فشار او $27°c$ حرارت لرې کله چې حرارت ورکړ شي دتودوخې درجه ئې $227°c$ ته لوړیږي. د تجربوی معادلې لپاره په ثابت فشار کې دمیتان مولار حرارتې ظرفیت $c_p = 3\left(2x10^{-2}\right)T \ cal \ dey^{-1}.mole^{-1}$ دی.

فرضاً قبول کړو چې دمیتان کړنه د غوښتنې په مطابق ده نو $\Delta E, q, W$ او ΔH د ایزوباریك رجعی پروسې په نظر کې نیولو سره ئې حساب کړې.

حل: څرنګه چې پیښه رجعي ایزوباریك ده نو $dp = 0$ دی. پس

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

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

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

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

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

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

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

شپږمه پوښتنه: د ایدیال یو مول ګاز په $27°c$ حرارت کی له 2 لیتره څخه 4 لیترو ته Isothermal رجعي انبساط کړی دی. پدی حالت کی $\Delta E, w, q$ او ΔH محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی $\Delta E = E_2 - E_1 = 0$ د Isothermal $E_2 = E_1$ دترمودینامیك د لومړی قانون پربناء

$$\Delta E = q - w$$

$$0 = q - w$$

$$q = w$$

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

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

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

$$W = 1729\ joule$$

$$q = w = 1729\ joule$$

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

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

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

اومه پوښتنه: د نایتروجن یومقدار حجم دیو اتمسفیر فشار او $100°c$ حرارت لرونکی دی که دا ګاز په ادیاباتیك ډول فشار ورکړ شی تودوخه ئی $400°c$ ته لوړیږي. لومړی فشار په څومره وی.؟

حل: مونږ پوهیږو چی:

(څرنګه چی نایتروجن دوه انومه دی) $\gamma = 1,4$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

او ادیاباتیك رجعي انبساط لپاره:

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

:

ورکړ شوی ارقام.

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

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

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

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

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

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

دپورتنیو قیمتونو په وضع کولو سره:

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

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

دلته $q = 0$ ځکه

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

همدارنګه:

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

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

حل: ورکړ شوی ارقام:

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

پوهیږو چی:

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

او

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

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

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

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

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

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

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

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

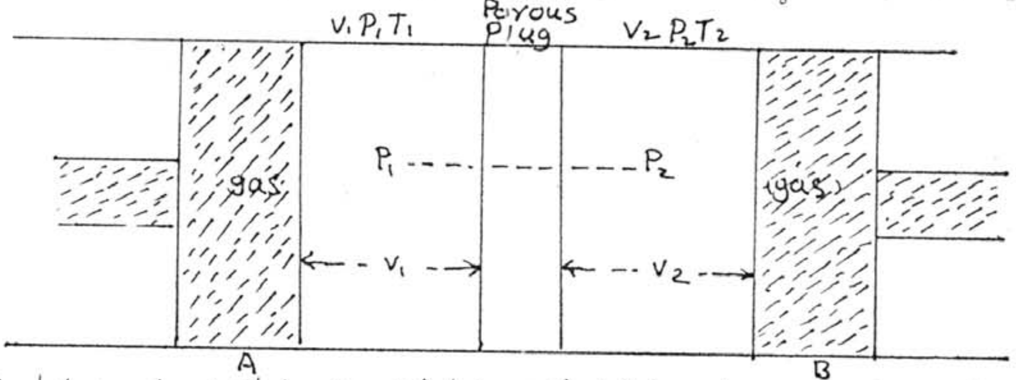
ثخه 50 ليتروته زيات شوي كه دغه عمل په $25^{\circ}c$ کې اجرا شوي وي، سرته رسيدلی کار (w)
حرارت (q) د انرژي تغيرات (ΔH) محاسبه کړی .؟

2-15 د آزاد انبساط حرارت:

کله چی يو جسم لوړ فشار لاندی وی او دخارجی کم فشار په مقابل کی انبساط وکړی دی ته آزاد انبساط وائی دمثال په ډول که يوه استوانه کی دزيات فشار په لرلو سره موجود وی د سرپوښ په خلاصيدو داګاز انبساط کوی. که د دغی پښتی چی ګاز انبساط ونکری نو داعمل دحرارت د تغير سره ممکن دی. يعنی حرارت ئی بايد چی کم شی. کله چی ديو کامل ګاز په ثابت حرارت کی حجم ئی تغير وکړی، انرژی ئی تغير نه کوی يا حرارت ئی ثابت وی يعنی $(\Delta H - 0)$ ده. چی په عمل کی ګاز ئي سرته رسوی په دغه رابطه دلومړی ځل له پاره Joule او Thomson تجربه سرته رسولی ده.

2-16 د اديابا‌تيك انبساط تجربوی ښودنه:

Joule –Thomson تجربه د porous plug له منځ څخه دګاز دفرار په منولو سره استواره ده کوم چی له لوړ فشار څخه چی ښئ خواته دی ټيټ فشارته چی کين خواته دی صورت نيسئ د plug د مقاومت موجوديت دثابت فشار په واردلو سره په کافی اندازه زيات تامين کيږی چی اکثراً دګاز په وتلو سره اجرا کيږی د ترمامتر ځای د plug هغه بل خواته دی چی د تودوخی د درجی توپير $(T_2 - T_1)$ ښئی چی دفشار د توپير $(p_2 - p_1)$ سره تعين کيږی. دغه دستګاه داسی جوړه شوی چی ګاز په اديابا‌تيك ډول انبساط کړی دی. دتجربی سيماتيك نمايش په لاندی شکل (2-2) کی ښودل شوی دی.



(۲-۲ شکل)

فرضاً ګاز د c له (porous plugs) له منځ څخه کينی خوا څخه ښئی خواته تير شی د A او B پستونونه په يو نسبت حرکت کوی او د p_1 او p_2 فشار ثابت وساتل شی پس ليکلای شو:

$p_1 v_1 =$ هغه کار چی په سيستم اجرا شوی

$p_2 v_2 =$ هغه کار چی د سيستم په واسطه اجرا شوی

$p_2 v_2 - p_1 v_1 =$ خالص کار چی د سيستم په واسطه اجرا شوی

څرنګه چی پيښه اديابا‌تيك ده پس $q = 0$ ده نو دترموديناميك دلومړی قانون په مطابق:

$$\Delta E = q - w$$
$$= q - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$
$$E_2 - E_1 = 0 - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

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

پس دکامل ګاز ادیاباتیك انبساط لپاره کله چې د porous plug له منځه وی $\Delta H = 0$ ده یا په بل عبارت دکامل ګاز انتلپی د ادیاباتیك انبساط په جریان کی ثابت پاتی کیږی .

د Joule - Thomson د تجربی نتیجه :

Joule Kelvin او Thomson د (2-2 شکل) په مطابق تجربه اجرا کړه کوم چی هغه د porous plug له منځ څه په لوړ فشار یو ګاز اجباراً ادیاباتیك ډول تیرکړ هغوی مشاهده وکړه چی په خلایا د بی نهایت ټیټ فشار په حدود کی د ګاز د حرارت درجه تنزل کوی دغه پیښه د (Thomson−Joule) اثر یا نتیجه بلل کیږی . هغه په زیات شمیر ګازاتو باندی تحقیق وکړ. دحرارت په مختلفو درجو کی نتایج محاسبه کړی دی چی په لاندی ډول دی.

i. دحرارت په کافی اندازه ټیټه درجه کی ټول ګازات سړیدونکی اثر لرل ښئی.

ii.دحرارت په عادی درجه کی له ټولو ګازاتو د هایدروجن او هلیم په شمول توقع کیږی چی سړیدونکی اثر وښئی. هایدروجن دکوټی په تودوخه کی د سړیدونکی په عوض تودیدونکی اثر ښئی.

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

iv. د تودوخی د درجی تنزل ، چی د اتموسفیر مختلفو فشارونو کی کمیږی، صورت نیسی حال دا چی د ګاز دحرارت ابتدائی درجه تری لوړه ده او د تودوخی په خاصه درجه کی صفر کیږی د تودوخی دغه خاصه درجه په کوم کی چی (Joule - Thomson) داثر تغیرات په نښه شوی د تودوخی د درجی زړه یادبرګشت درجی باندی مسمی شوی، په دغه درجه کی د دی په عوض چی سوړوالی وښیږی ګرمیدل ئی مشاهده کیږی او د تودوخی دا درجه نسبت مخکینی درجی ته لوړه ده.

د:کوټی د تودوخی درجی کی چی دهایدروجن د تودیدو حالت مشاهده شوی $-80^{\circ}c$ دی چی د برګشت. د درجی څخه لوړه ده. د هیلیم لپاره $-258^{\circ}c$ دی چی دا درجه اکثراً دسړیدلو اثر ښودل شوی دی. ددې معنی داده چی ځینی ګازونه د برګشت د تودوخی درجی څخه پورته ښودل کیږی کله چی د porous plug له منځ یادکنترول سرپوښ (value) څخه تیرشی. دسړیدو اثر ښودل کیږی.

د Joule - Thomson د تیوری نتیجه:

د سړیدلو اثر یو حقیقت دی چی د ګازی مالیکولونو په حرکی انرژی کی کموالی راځی دګازاتو په انبساط کی مالیکولونه له یوبل څخه جداکیږی. او کار سرته رسیږی.

دګازی مالیکولونو په منځ کی داخلی مالیکولی کشش له منځه وړی. د سیستم په واسطه دغه اجرا

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

د Thomson–Joule ضریب μ.

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

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

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

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

د Joule- Thomson د ضریب ریشه:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2-17 د Inversion د تودوخې درجه:

هرګاز د Inversion د تودوخې درجه لومړنۍ فشار لرې کله چې د ژول-تامسون ضریب $\mu = 0$ شي له دې درجې څخه پورته تودیدونکي اثر او له دې درجې څخه ښکته سړیدونکي اثر لري.

د Inversion د تودوخې درجه کولای شو تعین کړو لکه د هغه ګاز د تودوخې درجه چې نه حرارت ورکړشوی او نه سوړ کړشوی وی بلکه د آزاد انبساط په واسطه تعین کیږي لزوماً د حرارت په لوړه درجه کې دا ډول Inversion ښودل کیږي.

وروسته به دکامل ګاز د Inversion د تودوخې درجه توضیح او ښودل شي لکه $T_c = \frac{2a}{Rb}$ چې a او b دواندر والس ثابت دي.

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

له 45 معادلې څخه مونږ حاصلولای شو.

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

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

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

څرنګه چې E تابع ده او p ، v او T مستقل نه دي پس:

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

دایدیال ګاز له پاره پوهیږو چې:

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

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

یعنې د ایدیال ګاز له پاره کله چې د بخار د کنټرول د سوری په منځ کې انبساط وکړي لزوماً د تودوخې د درجې تغیر منځ ته نه راځي.

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

کمیږی چی محاسبه ئي د $PV = RT$ معادلی په اساس ده). بناپردی د $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T$ محصول

په پورته معادله کی تل منفی ده. د $\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T$ افاده په تجربوی لحاظ محاسبه کیدای شی. ځکه

$\left(\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right)_T$. افادی د pv برخه د p په مقابل کی یو نشیب ده چی په تیټ فشار او عادي تودوخی درجه کی په استثناء د هایدروجن او هیلیم نور د ټولو ګازاتو کی قیمت منفی ده مګر په لوړفشار کی دامثبت کیږی . بناپردی په ټیټ او معتدل فشار کی لرو:

منفی مقدار + منفی مقدار

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

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

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

$$= +tive\ quantity$$

(Cp یو مثبت مقدار یا کمیت ده

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

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

مثبت کمیت ده

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

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

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

2-19 د Joule - Thomson د اثر استعمال.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

یعنی

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

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

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

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

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

:

که ددې معادلې دواړه څوا تفاضلی د T په رعایت په ثابت فشار کی ونیول شی لرو:

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

47 معادله لاندی شکل هم لری.

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

که دامعادله په PT باندی تقسیم شی لاسته راځی:

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

که د 50 معادلی R/p قیمت په 48 معادلی کی وضع کړو لاسته راځی:

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

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

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

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

او

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

لذا:

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

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

له 51 معادلی څخه

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

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

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

که $\frac{2a}{RT} < b$ دی μ منفی ده.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مونږ لرو:

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

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

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

د 54 او 55 مغادلو څخه لرو:

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

او که 54 په 56 رابطی طرف به طرف تقسیم شی حاصلیږی

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

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

ستاسو د علمیت آزموینښت

a- د ژول- تامسون اثر څه دی.؟

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

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

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

2- وښایاست چی:

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

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

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

4- i. دهایدروجن د Inversion دتودوخی درجه $(-80^{\circ}c)$ ده. څرنگه ئي تعینولای شی.؟

ii. دگازاتو په مایع کیدو کی د Inversion او بحرانی تودوخی درجو دحالت اهمیت څرنگه وی؟

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

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

د ژول – تامسون اثر د عددی مسایلو په رابطه:

1- سوال : دسیمابویو کتله 1-atm فشار او $0\,^{\circ}c$ تودوخی لاندی ده که حجم ئی ثابت وساتل شی او د تودوخی درجه $10^{\circ}c$ ته لوړه کړای شی p محاسبه کړی چی $\alpha = 1{,}81.10^{-4}\ \deg^{-1}$ ، $\beta = 3{,}87\times10^{-6}\,atm^{-1}$ ، کله چی α مساوی انبساطی حجم او β ایزوترمال Isothermal تراکموالی وی.

حل: مونږ پوهیږو چی

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

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

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

$$\Delta p = \frac{1{,}81\times10^{-4}\times10}{3{,}87.10^{-6}} = 467.7\,atm$$

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

دموادو انبساطی حجم په لاندی ډول تعین کوو:

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

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

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

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

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

حل- مونږ پوهیږو چی : $T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{2\times0{,}246}{0{,}082\times2{,}67\times10^{-2}} = 224{,}72k$

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

یا $= 224,,72 - 273$

$= -48,28\ c$

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

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

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

حل :

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

$$= 0,0234$$

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

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

$$a = 0,1353\ Nm^{4}.mol^{-2}, \quad b = 0,039\times 10^{-3}\ m^{3}.mol^{-1}$$

او

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

حل:

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

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

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

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

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

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

$$\Delta H = -\left(\frac{2\times 0,1353 Nm^{4}.mol^{-2}}{0,082\times 300k} 39\times 10^{-3} m^{3}.mol^{-1}\right)\times 499\times 1,01.10^{+5}\ Nm^{-2}$$

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

دریم فصل

حرارتی کیمیا

3-1 سریزه

حرارتی کیمیا د حرارتی انرژی تغیرات تر بحث لاندی نیسی کوم چی کیمیاوی تعاملات د حرارتی انرژی دتغیر سره توام وی. دا په دی معنی چی په کیمیاوی تعامل کی تودوخه په تدریج زیاتیږی یا داجرا له پاره تودوخه جذبوی. دحرارت زیاتوالی یا جذبیدل په لاندی مواردو کی معلومیږی .

i. دشامله موادو مقدار ii. دشامله موادو فزیکی حالات. iii. د تودوخی درجه . iv. آیا تعامل د ثابت فشار یا ثابت حجم لاندی اجرا شوی دی.

Exothermic 3-2 او Endothermic تعاملات.

یو کیمیاوی تعامل چی د حرارت په آزادیدو سره توام وی دا ډول تعامل د Exothermic تعامل باندی مسمی شوی دی. او که چیری تعامل له بهر څخه حرارت جذب کړی دغه ډول تعامل ته Endothermic تعامل ویل شوی دی. د یو کیمیاوی تغیر په جریان کی که یو مقدار E آزاده یا جذب شوی وی د تعامل کوونکو موادو مقدار سره اړه لری. د انرژی ورکړول یا لاسته راتلل دکیمیاوی تعامل په جریان کی معمولاً دحرارت په شکل یا برقی انرژی یا فوتو انرژی په قسم وی. چی پورته حالات مشاهده شوی دی.

3-3 حرارتی کیمیاوی واحدات:

دحرارتی کیمیا داندازه ګیری له پاره لاندی واحدات قبول شوی دی.

1. په C.G.S کی کالوری Cal یا ګرام کالوری منل شوی ده چی یوه 1cal هغه مقدار حرارت دی چی د 1gr یو ګرام اوبو دحرارت درجه $1^{\circ}c$ لوړه کړی ($15^{\circ}c-16^{\circ}c$)

ii. په S.L کی دکالوری واحد کیلو کالوری ($k\ cal$) ده. دا په دی معنی ده چی دیو کیلو ګرام اوبو دحرارت درجه $1^{\circ}c$ لوړه وی اکثراً 1000 ګرام کالوری ($k.cal$) باندی ښودل کیږی.

3-4 . د تعامل حرارت او په حرارتی کیمیا کی نور استعمال شوی Terms ترمونه:

i. د تعامل حرارت: د تعامل حرارت دَ حرارتی ظرفیت (انتلپی) څخه عبارت دی کوم چی تعامل کی تغیر کوی. لکه چی یو شمیر تعامل کوونکی ، مالیکولونه تعامل کوی تکمیل ئی د لاندی معادلی په شان ښودل شوی دی.

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

محصولات   تعامل کوونکی

ریاضیوی شکل ئی

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

ابتدائي مواد   محصولات

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

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

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

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

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

د تعامل حرارت مربوط دی په.

a. د تودوخی درجه

b. دتعامل کوونکو او محصولاتو فزیکی حالت.

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

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

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

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

یا

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

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

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

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

یا

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

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

اتوم گرام دی.

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

$$S(r\underset{S}{\text{hom}}bic) + O_{2g} \longrightarrow SO_{2g} + 71,kcals$$

$$S(m\underset{S}{o}noclinic) + O_{2g} \longrightarrow SO_2 + 71,7kcals$$

$$C(d\underset{S}{i}amon) + O_{2g} \longrightarrow CO_2 + X\ kcals$$

$$\underset{(S)}{C(graphite)} + \underset{(g)}{O_2} \longrightarrow CO_2 + Y\ Kcals$$

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

$$\underset{(aq)}{HCl} + \underset{(aq)}{NaOH} = \underset{aq}{NaCl} + H_2O\ ,\ \Delta H = -13,7kcals.$$

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

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$A \xrightarrow{\hspace{4em}} B$$

تعامل کوونکی   محصولات

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

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

دمعادلوله يو ځای کيدو مونږ ليکلای شو.

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

کله چې ΔCp د محصولاتو دحرارتي ظرفيت دجمع حاصل دتعامل کوونکو دجمع حاصل څخه لږ وي يا په بل عبارت دتعامل په نتيجه کيږي، په حرارتي ظرفيت کې مجموعي زياتوالي وي. 2يمه معادلهKirchhoffs معادله ده که د پورته معادلې انتيګرال له T_1 څخه تر T_2 تودوخي درجو پورې ونيسو لرو:

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

د تودوخې درجو په کمه محدوده کې ΔCp ثابت وي پس

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

د تودوخې د درجې په زيات اختلاف کې ΔCp ثابت نه دی. په دې حالت کې Cp د تجربوي الجبري بيان په واسطه ورکول کيږي.

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

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

که دا قيمت د Kirccoffs,2 . معادله کې وضع او انتيګرال ونيول شي لاسته راځي

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

ΔH د انتيګرال نيولو ثابت دی. که تعامل په ثابت حجم کې صورت ونيسي پس د Kirccoffs معادلې (2) کولای شو چې په لاندې ډول وليکو:

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

د (3) معادلې په شان که انتيګرال ئې ونيول شي مونږ لرو:

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

ځرنګه چې په ثابت حجم کې د توليداتو او تعامل کوونکو په حرارتي ظرفيت ΔCp کې توپير دی. که ΔCp يا $\Delta c_v = 0$ وي، پس ، دتعامل حرارت او دتودوخې درجه تغير نه کوي. همدارنګه ΔCp ΔC_V هم تغير نه کوي. دجامداتو دمولار حرارتي ظرفيتونه عموماً له يوبل سره معادل دي. ځکه صرف جامداتو کې دتعاملاتو حرارتونه ظاهريږي او دتودوخې په درجه کې قابل محسوس تغير نه راځي.

ستاسو دعلميت آزموينې

a.1 لاندې اصطلاحات تعريف او مثالونو ئې ورکړئ:

i. دتعامل حرارت. ii. د جوړيدلو (تشکل) حرارت iii. دسون حرارت. iv. دخنثي کولو حرارت.

b. په کوم دليل دايومسلم حقيقت دی چې د قوي تيزابو او قوي قلوياتو دخنثي کولو حرارت سره تقريباً مساوي دی.؟

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

عددی مسایل د تعامل حرارت په ارتباط:

1.سوال: په ثابت فشار کی مولر حرارتی ظرفیتونه له پاره د CO_2, CO او O_2 په ترتیب 6,978,97 او 7 دی. ستندرد (معیاری) حرارت له پاره لاندی پروسه.

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

په $100^{o}c$ کی که اجرا شی. ΔH یی محاسبه کړی.

حل: له (2) معادلی څخه لرو:

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

دلته:

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

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

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

له بلی خوا څخه لرو:

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

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

که په دی معادله کی د ΔH_1 ، Δc_p ، T_2 او T_1 قیمتونه وضع شی لرو:

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

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

2- سوال: په $-25^{o}c$ تودوخه کی د SO_2 د تبخیر انتلپی محاسبه کړی. که همدغه کار په $-10^{o}c$ کی چی د جوش ټکی وی، اجراشی د انتلپی تغیرات $5950\,cal/mol$ ورکړ شوی وی مولر حرارتی ظرفیت ئی.

$C_p(L) = 20,6\,cal/mol$ او $C_p(g) = 9,3\,cal/mol$ وی.

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

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

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

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

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

3- سوال: ΔH_{298} حساب کړی لپاره د:

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

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

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

ځواب: 11,57 Kcal

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

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

حل: د Kirccoffs دمعادلې په مطابق:

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

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

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

3-6 دتعامل دحرارت نوسان دفشار په واسطه:

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

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

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

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

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

$$\Delta v = v_2 - v_1$$

څرنګه چی

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

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

د 7 او 8 معادلو په اساس ليکلای شو 8 قيمت 7 کې وضع کوو.

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

پس

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

که تعامل کوونکی او محصولات ايديال ګازات نه وي. پس دتعامل حرارت له فشار څخه مستقل نه دی لهذا Δv تابع دفشار دی نو دموادو دحرارتی انبساط ضريب پيدا کيږي لکه:

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

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

که دغه قيمت په (7) رابطه کې وضع شي لرو!

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

که د (12) معادلې انتيګرال ونيول شي:

$$\Delta H_p = \Delta H_{p} + \int_{p_0}^{p_a}\left[\Delta v - T\Delta(\alpha)\right]dp...........13$$

3-7 د تودوخې اعظمي هيجاني درجه:

که تعامل ډير سريع وي او مجموعي آزاد شوی حرارت د استفادې وړوي. دسيستم د تودوخې درجه لوړه وي. د Kirccoffs دمعادلې استعمالولو په مرسته د آزاد شوی حرارت د تودوخې درجه محاسبه کولای شو:

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

دثابت حجم د پيښو لپاره :

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

که د تودوخې دغه درجه په کافي اندازه لوړه شي او محصول دسون شعلې په نتيجه کې وي دغه د تودوخې اعظمي هيجاني درجې يا (توديدونکې شدت) په نامه ياديږي . معمولاً دتودوخې دغه درجه د ادياباتيك تودوخې اعظمي درجې په نامه ياديږي. څکه دا په دی پوری تړلې ده چې په پښبه کې دحرارت ضايعات نه واقع کيږي. ساده او مستقيمه طريقه د تودوخې اعظمي درجې اندازه کولو

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

3-8 ترمودینامیکی معادلی:

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

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

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

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

یا

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

3-9 ذاتی (باطنی) انرژی:

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

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

لاکن دتعریف په مطابق

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

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

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

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

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

کله چی په ثابت حجم کی تعامل سرته رسیږی په دی صورت کی کار په سیستم یا سیستم کار نه اجرا کوی ځکه حجم کی تغیرات نه راځی (نه انبساط کوی او نه انقباض) او که تعامل په ثابت فشار لاندی صورت ونیسی پدی حالت کی د سیستم په واسطه کار یا په سیستم کار اجرا کیږی. دغه حالت د ترمودینامیك د لومړی قانون په واسطه پرمخ بیول کیږی . لکه:

i. په ثابت حجم کی دتعامل حرارت: دترمودینامیك دلومړی قانون پرمطابق په داخلی انرژی کی تغیر راځی یعنی

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

په ثابت حجم کی $\Delta v = 0$ ده پس

$$\Delta E = q$$

لاکن $\Delta H, \Delta E$ سره ارتباط لری (تغیر په ثابت حرارت کی) لکه

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

ځرنګه چی حجم ثابت دی پس $\Delta v = 0$ ده او:

$$\Delta H = \Delta E$$

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

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

ii. په ثابت فشار کی دتعامل حرارت: پوهیږو چی:

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

فرضاً n_R دتعامل کوونکو ګازاتو دمولونوشمیر او n_p دګازی محصولاتو د مولونو شمیر وی دګاز دمالیکولو په شمیر کی زیاتوالی راځی . نو

$$\Delta n = n_p - n_R$$

که کامل ګاز وی. په ثابت فشار کی Δn موله چی حجم اشغالوی مساوي $v.\Delta n$ سره که v دکامل ګاز دیومول حجم وی. په ثابت فشار کی سیستم چی کار اجرا کوی مساوی دی له.

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

که $\boxed{pv = RT}$ قیمت چی سیستم کار سرته رسولی په (15) معادلی کی ئی وضع کړو مونږ لرو:

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

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

(دمالیکولونو په شمیر کی تغیر) $\times RT+$ په ثابت حجم کی د تعامل حرارت = په ثابت فشار کی دتعامل حرارت

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

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

د جامداتو او مایعاتو په حالت کی ، د Δv قیمت ناچیز دی نو له (15) معادلی څخه لیکلای شو.

$$\Delta H = \Delta E$$

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

3-11 مولر حرارتی ظرفیت په ثابت فشار (c_p) او ثابت حجم (c_v) حجم کی:

حرارتی ظرفیت هم (دی ته ورته) تعریف شوی چی (دیو ګرام موادو په واسطه دجذب شوی حرارت مقدار دی چی د تودوخی درجه ئی په اندازه $1^{\circ}c$ لوړه کړی). لاکن په کیمیا کی عموماً دموادو یوګرام مول په پام کی نیول کیږی. له دی خاطره چی د مولر حرارتی ظرفیت اصطلاح استعمال شوی ده. څرنګه چی مولر حرارتی ظرفیت له هغه مقدار حرارت څخه عبارت دی کوم چی یو مول جسم ئی جذب او د تودوخی درجه ئي $1^{\circ}c$ لوړه کړی. که چیری تعامل د ثابت حجم لاندی پرمخ لاړ شی دا مولر حرارتی ظرفیت په ثابت حجم C_V کې دی او که دثابت فشار لاندی تعامل پر مخ لاړشی دامولر حرارتی ظرفیت په ثابت فشار C_P کی دی.

(1858) Kirchhoffs دتعامل دحرارت نوسان مناسبت په حرارتی ظرفیت کی د تودوخی د درجی تغیر دفشار په نظر کی نیولو سره چی تعامل ثابت فشار لاندی اجرا شوی وی٬لاندی مناسبت ایجاد کړی دی.

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

کله چی ΔC_P = په ثابت فشار کی ، په مولر حرارتی ظرفیت کی تغیر سره

ΔH = ، په ثابت فشار کې دتعامل په حرارت کی تغیر سره .

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

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

کله چی ΔC_V = مساوی ده په ثابت حجم کی ، په مولر حرارتی ظرفیت کی تغیر سره.

ΔE = ، په ثابت حجم کې دتعامل د حرارت کی تغیر سره.

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

یعنی

$$C_P - C_V = R$$

له (17) او (18) معادلو څخه

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

یا

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

$$H - E = pv = RT$$

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

پس

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

ستاسو دعلمیت آزمویښت:

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

b. په ثابت فشار کی د بنزوئیك اسید دسون حرارت په $25°c$ کې $77100\,{cal}/{mol}$ کالوری ده په ثابت حجم کی به ئي قیمت څومره وی.؟

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

ځواب: $(769910cals)$

2. وښایاست چی:

.a

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

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

3-13 حرارتي کیمیاوي قوانین: د حرارتي کیمیا اساس د ترمودینامیك لومړی قانون یا د انرژی د تحفظ قانون دی. دوه مهم حرارتی کیمیاوي قوانین چې په ټولو حرارتي کیمیاوي محاسباتو کې چې اساس یې تجربوي ارقام دی ، تشکیلوي، که څه هم هلته په تجربوي لحاظ کیفیت یې کشف کول دي. دغه قانونه عبارت دی له:

i. Lavaisier-Laplace قانون

ii. د Hass قانون د ثابت حرارتي Summation

i. د Lavaisier-Laplace دغه قانون بیا نوي هغه مقدار حرارت چې د یو مرکب د تجزې په عناصرو کې کارول کیږي مساوي د هغه مقدار سره دی چې له عناصرو څخه د مرکب په جوړېدو کې آزادیږي یا بل عبارت که د عناصرو څخه د مرکب د جوړولو د تشکل حرارت X کالوري وي نو د مرکب د تجزې په عناصرو به X- کالوري وي. بناً حرارتي کیمیاوي معادله عبارت ده له:

تشکل $\quad C + O_2 = CO_2 + 94,3KCal$

تجزیه $\quad CO_2 = C + O_2 - 94,3KCal$

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

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

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

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

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

دوهمه طریقه

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

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

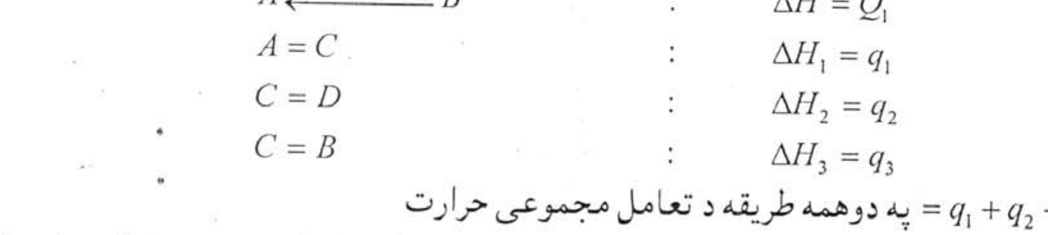
بنا پردې مجموعی ΔH کوم چې په دوهمه طریقه کې دوه مرحلو کې حاصلیږي $\left(-26 + (-68.3) = -94.3 KCal\right)$ مساوي دی له هغه ΔH سره کوم چې په اوله طریقه آزادیږي.

3-14 د Hess د قانون تیوریکی ریشه:

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

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

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



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

$A \rightleftharpoons B \quad : \quad \Delta H = Q_1$

$A = C \quad : \quad \Delta H_1 = q_1$

$C = D \quad : \quad \Delta H_2 = q_2$

$C = B \quad : \quad \Delta H_3 = q_3$

$= q_1 + q_2 + q_3 = Q_2$ په دوهمه طریقه د تعامل مجموعی حرارت

اوس له A څخه B ته تغیر تر بحث لاندې ونیسو چې یوه مرحله کې اجرا شوی Q_1 مقدار حرارت له تعامل څخه حاصل شي چې پورته بدل شوی نو که د Hess قانون صحیح وی

پس $Q_2 = Q_1$ وي

او که صحیح نه وي

مثبت قیمت $+ = Q_2 - Q_1$ یا $Q_2 > Q_1$

منفعتی حرارت $= Q_2 - Q_1$

بناً د پیښې په تکرار سره ، په مجزا سیستم کې غیر محدود حرارت حاصلیږي چې دا امکان نه لري او د انرژی دتحفظ د قانون په خلاف ده. بنا پردې Q_2 باید له Q_1 سره مساوي وي.

3-15 د Hess د قانون کارول (استعمال)

د Hess د قانون ډېر استعمال چې صحیح طرحه ده د حرارتي کیمیاوي معادلو جمع کول یا تفریق کول دی لکه د الجبري معادلو په شان د عامل د حرارتونو د تشخیص ریاضیوي میتود چې مستقیماً د تجربي په واسطه يې نشو تعین کولای. بنا پردې که وغواړو چې د کاربن او CO د سون حرارتونه تعین کړو په آسانه کیدای شي خو له عناصرو، څخه د CO په ترکیب کې قابل د اجرا نه ده چې د Hess د قانون د استعمال په واسطه د جوړلو حرارت پیدا شي لاکن، په آسانه کولای شو د محاسبې په واسطه دغه حرارت پیدا کړو چې لاندې ښودل شوی دی.

د کاربن مونو (CO) اکساید د جوړیدلو حرارت د کاربن او کاربن مونو اکساید د سون حرارتونه په ترتیب 96.K Cal او 68K Cal دی . ضروری حرارتي کیمیاوي معادلې عبارت دی له:

$$C + O_2 = CO_2 + 94.3\,K\,Cal \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(20)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 68.3K\,Cal \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(21)$$

که (21) معادله له (20) څخه تفریق شی مونږ لیکلای شو.

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 26\,K\;Cal$$

بناءً د کاربن مونو اکساید CO د جوړیدلو حرارت پیدا کړ چې 26 kCal دی.

د انتقال حرارت . د انتقال حرارت (Allotropic) شکلو څخه دی چې له یو شکل بل شکل ته تدریجی اوړی نو په مستقیم ډول د حرارت د تغیر اندازه ګیري امکان نه لري لاکن د Rhombic سلفر او Monoclinic سلفر د سون حرارت په آسانه محاسبه کولای شو یعني

$$S(r\,\text{hom}\,bic) + O_2(g) = SO_2(g) \quad , \Delta H = XCal\ldots.(1)$$

$$S(Monoclinic) + O_2(g) = SO_2(g) \; , \quad \Delta H = yCal\ldots..(2)$$

که (2) معادله له (1) څخه تفریق شی لرو:

$$S(Rho \quad) - S(mon \quad) = \quad , \; \Delta H = (x-y)Cal$$

په دې توګه له rhombic څخه monoclinic ته د انتقال حرارت $(x-y)\,cal$ دی.

په مختصر ډول ، د تعامل حرارت (په تیوریکی لحاظ د Hass د قانون په مطابق د تعامل حرارت د زیاتو نورو تعاملاتو محاسبه کولای شو.)

ستاسو د علمیت آزمویل

a) په ثابت حرارتي Summation کې د Hess قانون په یو مثال کې توضیح کړی.

b) وښایاست چې د Hessقانون ، د ترمودنیامیك د لومړي قانون یو خاص حالت دی.

3-16a د رابطې انرژي او د رابطې د ماتولو انرژي:

د اتومونو د رابطې انرژي هغه مقدار حرارت دی کوم چې اتومونه د گاز حالت کې د ماتولو له پاره ضرورت دی . د مثال په ډول په گاز حالت کې د میتان د مالیکول په جوړولو کې چې کوم مقدار حرارت ضرورت دی د ماتولو لپاره یې هم همدومره دی چې C او 4H په گاز حالت کې وي یعنې.

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g) \quad , \Delta H = 395K\,Cals$$

بنا پردې ، آزاد شوی حرارت له څلورو C-H رابطې د میتان مالیکول څخه د کاربن C او H اتومونه د گاز په حالت کې عبارت دی له:

$$\Delta H = -395K\ Cal$$

$$\text{رابطې انرژي}\ C-H = \frac{\Delta H}{4} = \frac{+395}{4} = 98.7Cals/mole$$

دغه 98.7K Cal انرژي چې آزاد شوی د C-H په جوړولو کې یو مول $6.02 \cdot 10^{23}$ رابطې موجودی دی، ضرورت دی.

بناءً دا صحیح ده کومه محاسبه شوی انرژي چې له اتومونو څخه د مالیکول په جوړولو کې ضرورت دی همدومره مقدار حرارت دا رابطې لري.

د رابطې انرژي اکثراً داسې تعریف شوی هغه مقدار انرژي ده چې د رابطې د ماتولو لپاره جذبیږي په دغه ادراك سره د رابطې انرژي ، ΔH باید (+) مثبت علامه ولري . بناء د C-H د رابطې انرژي اکثراً مونږ داسې لیکو $\Delta H = +98.7KCal$ په ځینو حالاتو کې د رابطې انرژي د رابطې د ماتولو انرژي په نامه یادیږي.

3-16*b* د رابطې انرژي او کیمیاوی (جوړښت) له حرارتي رقم څخه:

د رابطې انرژي هغه متوسط مقدار انرژي ده چې دمرکباتو یو مالیکول کې چې رابطې موجودې دی ،ددې رابطو ماتولو ته ضرورت ده د تجربې په واسطه معینه شوی ده چې د جوړیدلو او د سون حرارتونه په ایزومیتریك مرکباتو کې سره مساوي دی. د یوې رابطې د تشکل حرارت خصوصي ټیپ د ه چې.د خاصیت په زیاتیدو سره زیاتیږي بناءً د مرکب د سون حرارت د رابطې انرژي د علاوه کولو په واسطه محاسبه شوی دی. په معمولي توضیحح کولو سره د عضوی مرکباتو ساختمان احتمالي جوړښت دی د سون حرارت قیمت کوم چې د رابطې انرژي څخه محاسبه شوی له تجربوی قیمت سره مطاقبت لري. په دغه حالت کې دوه قیمتونه برابر دی چې تراکم شوی احتمالي ساختمان صحیح دی.

د دوه اتومه گازاتو په حالت کې ، د رابطې انرژي او د ماتولو انرژي سره ماسوي ده، د مثال په ډول د

$H_2 (H-H)$ د رابطې انرژي مساوي ده له هغې انرژي سره چې د هایدروجن د دواړو اتومونو ترمنځ رابطې د غوڅولو لپاره ضرورت ده . د څو اتومه مرکب په حالتکې، د رابطې انرژي متوسطه انرژي ده چې په جدا ډول د یو مرکب د یو مول رابطو ماتولو (غوڅولو) لپاره ضرورت ده.

مثال. د C-H د رابطې انرژي په لاندې تعامل کې محاسبه کړی.

$$CH_4 = Cg + 4H_{(g)} \qquad \Delta H = 394 K\,Cal / mole$$

حل: د ΔH قیمت (انرژی) باید له هغې انرژی سره برابره وي چې د C-H رابطې د ماتولو لپاره ضرورت ده پس د C-H درابطې متوسطه انرژي.

عبارت ده له:

$$\frac{394}{4} = 98.5 K\,Cal / mol$$

د رابطو د انرژیو ځیني متوسط قیمتونه چې تعامل کې دخیل دی د زیات کوشش په نتیجه کې پوهیدل کیږي . په لاندې جدول کې د زیاتو مرکباتو د رابطې انرژي ورکړ شوی ده.

Bond	Energy Kcal	Bond	Energy K Cal
H-H	103	I-I	36
C-C	80	H-Cl	102
O-H	110	Br-Br	46
Cl-Cl	57	H-I	71
C-O	80	H-Br	87
C=O	173	O-O	118

له پورتنی جدول څخه نتیجه اخیستل کیږي چې د یو عضوی مرکب د سون حرارت مساوي دی له هغو حرارتونو سره کوم چې د مرکب د اتومونو له سون او د مرکب په فارمولی جوړښت کې موجوده اتصالونه (رابطو) موجود دي . بنا پردې دا امکان شته چې د عضوی مرکب له سون څخه د هغه ساختمانی فورمول او د اتومونو جوړښت او اتصالونه واضح شي.

3-17. حرارتي کیمیاوی اندازه ګیري.

د اندازه ګیري په استعمال کې دوه مهم میتودونه شته، د حرارت تغیرات د کیماوی تعاملاتو سره تړلی دی.

a) *په محلول حالت کې تعاملات* : د تعاملاتو حرارتونه کوم چې په محلول حالت کې سرته رسیږي عموماً خنثی کول ، محلول جوړول ، رقیق کول، اوبول او داسې نور دي چې په معمولی کالوري متر باندې په آسانه سره محاسبه کولای شو.

د کالوري متر مختلف ډولونه استعمالیږي چې مربوطه مقصود پورې اړه لري او وروسته به توضیح شي.

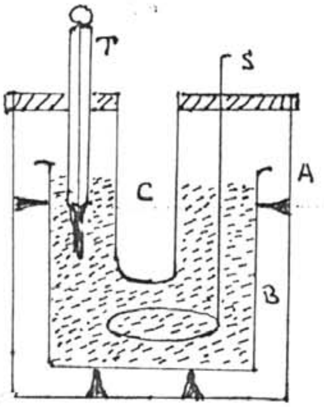
b) سون: سون د اکسیجن فشار لاندې سرته رسیږي. د سون پمپ د Berthelot په واسطه معرفی

شوی چې د مربطه مقصد لپاره استعمالیږي.

(1) د تعاملاتو د حرارتونو اندازه ګیري. د اوس حال لپاره یو ساده کالوري متر تعین شوی دی چې د تعامل حرارت اندازه کولو کې استعمالیږي کالوری متر په یو ځانګړې ظرف کې، چې د آزاد شوی حرارت د جذبولو لپاره اوبه لري، اینبودل شوی دی د دغه کالوري متر ساده ډول په (3-2 شکل) کې ښودل شوی دی.

د تعامل حرارت په عادی (معمولی) طریقه محاسبه کولای شو. دغه طریقې عبارت دی له (1) کالوري متر کې د اوبو د وزن څخه، (2) د تودوخي درجې له لوړوالي څخه، (3) د کالوري متري سیستم د حرارتي ظرفیت څخه.

په پورته تجربه کې د حرارت ورکېدلو د اشتباه اصلی منبع، د تشعشع په واسطه ده او په لاندې صورتونو کې حد اقل ته را کمیږي.



(۳-۲ شکل)

دکالوری متر ساده شکل

1) د کالوري متر د زیات حرارتي ظرفیت د جوړولو په واسطه

2) د کالوري متر د مایع د تودوخي درجه $(1^0 - 2^0)$ پورې د لابراتوار د تودوخي له درجې څخه کمه وساتل شي البته له تعامل څخه مخکې دا حالت وي او هغه په آخر کې $(2^0 - 3^0)$ څخه پورته وي.

3) دتعاملاتو د رسیدګی د انتخابولو پواسطه چې نسبتاً په سرعت اجرا کیږي.

له دغو اشتباهاتو څخه یې اجتناب وشي ادیاباتیك کالوري متر یا خلا دار کالوري متر ته ترجیح ورکړ شوی ده. د تعامل حرارت په لاندې ورکړې محاسبه کیږي.

محاسبه: فرضاً په T_1 تودوخه کې د سړو اوبو وزن W چې د کالوړي متر د اوبو د وزن سره معادل دی او په T_2 تودوخه کې د ګرمو اوبو وزن W_2 وي.

د سړو او بو او ګرمو اوبو د مخلوط تودوخه T_f وي . څرنګه چې ورك شوي حرارت مساوي حاصل شوی حرارت دی

لهذا.

$$(W + W_1)(T_f - T_1) = W_2 (T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{W_2 (T_2 - T_1)}{T_f - T_1} - W_1$$

د یو تعامل حرارت د جذب شوي حرارت سره معادل دی کوم چې دغه عمل دهغو اوبو فلزی ډولچه او ښورونکی په واسطه کیږي چې کالوري متر کې دی.

د خنثی سازی د حرارت د تشخیص لپاره چې تعامل مستقیماً صورت نیسی . د قلوی د اخیستلو په واسطه (فرضاً 100ml ، 1N چې حرارت یې T دی)او په علاوه کولو د معادل مقدار تیزاب (1N , 100 mlit حرارت T دی) په کالوري متر کې او د مخلوط د تودوخې درجه فرضاً T_3 وي.

لهذا په خنثی کولو کې 100ml , 1N قلوی آزاد شوی حرارت عبارت دی له:

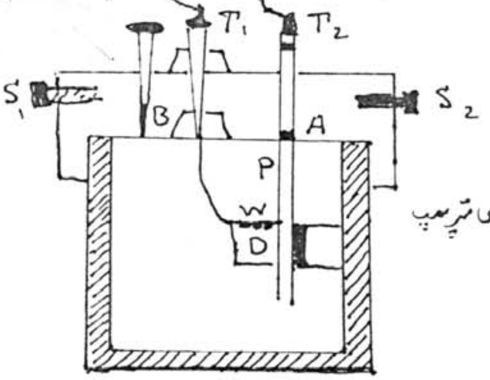
$$100ml\ ,\ Q=(W+200)(T_3-T) \text{ لپاره}$$

په دې رابطه کې W= په کالوري متر کې د اوبو معادل مقدار دی او.

T= د تیزاب او قلوي تودوخې درجه د مخلوط کولو په وخت کې، د 1000ml , 1N قلوی په خنثی کولوکې د آزاد شوی حرارت اندازه دي.

$$1000ml\ ,\ Q=(W+200)(T_3-T)\times 10 \text{ لپاره}$$

II. د سون د حرارت اندازه گیري: د عضوي کیمیا په قلمرو کې د حرارتي کیمیاوي‌پېښې د نقطې نظره ډېر مهم تعامل سون دی دغه تعامل د اکسیجن د موجودیت او فشار لاندې سرته رسیږي . دسون پمپ (1887) Berthelol په واسطه تهیه شوی چې په لاندې شکل کې ښودل شوی دی.



(۳-۳ شکل)

د سون پمپ یا کالوری ترپمپ

دا پمپ د توپك له فلز یا فولاد څخه جوړ شوی دی او په کافی اندازه پیړ دی چې د زیات فشار په مقابل کې مقاومت لري. داخلي برخه یې د پلاتین په واسطه پوښول یا میناکاري شوی ده او په زیات زحمت سره تهیه شوی دی او د سیم په واسطه چې نرم وینځل شوی سرب دی ښه ټینګ پیچول شوی دی د A او B د کانالو سر پوښونه سوری دی کولای شو د پیچول شوی میلی په واسطه وتړو چې S_1 او S_2 دی ددوی له جملې څه یو یې د اکسیجن پمپ سره وصل شوی دی د بل له منځ څخه د سون تولید شوی گاز فرار ته اجازه ورکوي د A کانال له پلاتینی تیوب P څخه عبارت دی کوم چې د پلاتین دیش (دیگی) D د برق جریان سره وصل شوی چې د اوسپنې ویر Wڅخه تیریږي د T_1 او T_2 د بطری سره وصل شوی دی.

پوهیږو مقدار مواد چې له سون څخه یې حرارت تولیدیږي ځای یې په پمپ کې تعین شوی دی او پمپ د فشار پواسطه د اکسیجن څخه ډك شوی دی او د برېښنا په واسطه اور اخلي .

د سون د تکمیل کېدو څخه وروسته (کله چې د کالوري متر د تودوخې د رجه ثابته پاتې شي) د کالوري مترد تودوخې د درجې لوړوالی یاداشت او آزاد شوی حرارت محاسبه کیږي.

ستاسو د علمیت ازموینښت:

1- a) د سون له حرارت څخه مقصد څه دی؟

b- په لابراتوار کې د عضوی مرکباتو د سون حرارت څومره تعین کولای شي؟

2- د رابطې انرژی حالت توضیح کړی . د رابطې انرژی او د رابطې د استحکام په منځ کې څه ارتباط دی؟

عددی مسایل د رابطې انرژی په اړه:

اول سوال: د C-H د رابطې د ماتولو لپاره $\Delta H = 99K\,Cal$ ضرورت ده. د C-C او C=C د رابطو انرژی له لاندې وړکړ شو ارقامو څه محاسبه کړی.

$$(i)\quad C_{(s)} = C_{(g)} \qquad : \Delta H = 170.94K\,Cal$$

$$(ii)\quad H_2(g) = 2H(g) \qquad : \Delta H_f = 104.2KCal$$

$$(iii)\quad 2C_{(s)} + 3H_2(g) = C_2H_6(g) \; : \Delta H_f = -20,5K\,Cal$$

$$(iv)\quad 2C_{(s)} + 2H_2(g) = C_2H_4 \qquad : \Delta H_f = 12.5K\,Cal$$

د a حل: د C-C د رابطې انرژی محاسبه:

مونږ ته لازمه ده چې له مورد نظر معادلې څخه یې حاصل کړو یعنې.

$$C_2H_6(g) = 2C + 6H(g)$$

د لاسته راغلې معادلې په حواله : ضرب شوی (i) په 2 او(ii)3 او همدغسې د یو په زیاتیدو او (iii) په تفریق کولو مونږ حاصلوو:

$$2C_{(s)} + 3H_2(g) = 2C(g) + 6H(g) \quad : \Delta H = 654,48KCal$$

$$_{-}2C_{(s)} + 3H_2(g) =_{-} C_2H_6(g) \quad : \Delta H = -20,3KCal$$

$$C_2H_6(g) = 2C(g) + 6(H) \quad : \Delta H = 674,78\,K\,Cal$$

په C_2H_6 کې یوه د C-C او (6) د C-H رابطې موجودې دی . پس د رابطو د ماتولو حرارت $\Delta H = 674.78K\,Cal$ دی.

د C-H د 6 رابطو انرژی مساوي ده له $6 \times 99 = 594K\,Cal$ پس د

$C - C = 674.78 - 594 = 80,78K\,Cal$ د رابطې انرژی.

b): د C=C د رابطې انرژی محاسبه.

د C=C رابطې د $C_2H_4(g)$ په مالیکول کې موجوده ده. د ښونې لپاره یې لاندې معادله ده.

له (i)، (ii) او (iv) رابطو څخه حاصلیږي.

$$2C_{(S)} + 2H_2 = 2C_{(g)} + 4H_{(g)} \quad : \Delta H = 550,28K\,Cal$$

$$2C_{(S)} + 2H_{2(g)} = C_2H_{4(g)} \quad : \Delta H_f = 12,5\,K\,Cal$$

$$C_2H_4 +_{(g)} = 2C_{(g)} + 4H_{(g)} \quad : \Delta H = 537,78K\,Cal$$

رابطو انرژی $C - H = 4 \times 99 = 396 K\,Cal$

د رابطې انرژی $C = C = 537,78 - 396 = 141,78 K\,Cal$

<u>2 سوال:</u> په $298 K^o$ کې له لاندې ورکړ شوي رقم څخه ، د O-H د باند (رابطې) انرژی محاسبه کړی.

$$(i) \quad H_2(g) = 2H_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 436,08 KJ$$

$$(ii) \quad O_2(g) = 2O_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 495,17 KJ$$

$$(iii) \quad H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O : \quad \Delta H = -241.84 KJ$$

حل: د O-H د باند انرژی د $H_2O(g)$ په مالیکول کې د دوه O-H رابطو له ماتولو څخه حاصلیږي.

$$H_2O_{(g)} \longrightarrow 2H_{(g)} + O_{(g)}$$

د (i) او (ii) معادلو په جمع کولو او د (iii) په تفریق سره لاندې معادله حاصلیږي.

$$H_2O_{(g)} = 2H_{(g)} + O_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 925,51 KJ$$

پس

$$\Delta H_{O-H} = \frac{1}{2}(925,51) = 462m76 KJ$$

<u>3 سوال:</u> له لاندې ورکړ شو کیمیاوي معادلو څخه ، د C-H او د C-C د رابطو محاسبه شوي انرژی کوم چې جذب شوي انرژی د ایتان Ethane تجزیه په ګازي اتومونو 584,6Kcal ده.

$$(i) \quad C_{(s)} + 2H_2 = CH_{4\ (g)} \quad : \quad \Delta H = -22,4 K.Cal$$

$$(ii) \quad H_2(g) = 2H_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 103 K.Cal$$

$$(iii) \quad C_{(S)} = C_{(g)} \quad : \quad \Delta H = 125 K.Cal$$

جواب:

د رابطې انژري $C - H \ = 88,35\ KCal / mole$

د رابطې انرژي. $C - C \ = 54,5\ KCal / mole$

<u>د رابطې د انرژی عددی مسایل د جوړښت د حرارت په رابطه یا د جوړښت انتلپی د رابطې انتلپی په اړه</u>

<u>اول سوال:</u> د رابطې انتلپی ګانې لپاره د (C=C) ، (C-C) او (C-H) رابطو په ترتیب $615,2\,^{KJ}/_{mole}$ ، $347,77\,^{KJ}/_{mole}$ او $413,478\,^{KJ}/_{mole}$ دی د بنزین د جوړښت انتلپی محاسبه کړی.

حل: بنزین د C_6H_6 دا ډول جوړښت : لري. په دې جوړښت کې C-C درې رابطې ، د C=C درې رابطې او C-H. 6 رابطې موجود دی په دې ترتیب د رابطې انتلپی لاندې قیمتونه لري چې د بنزین ΔH عبارت دی له:

$$\Delta H_1 = 3\Delta H(C-C) + 3\Delta H(C=C) + 6\Delta H(C-H)$$

$$= 3 \times 347,77 + 3 \times 6152 + 6 \times 413,478$$

$$= 5369.78\,^{KJ}/_{mole}$$

دویم سوال:- د آیودین I_2 د تصعید حرارت $\Delta H = 14,88K\,Cal/mole$ دی او د I-I د رابطې د تجزې (جدا کولو) انرژی $36,1^{KCal}/_{mole}$ ده د (I) د اتوم جوړولو حرارت محاسبه کړي.

حل: د تصعید حرارت هغه جذب شوي مقدار حرارت دی کوم چې یو ګرام مول مواد له جامد حالت څخه د کار په حالت بدلوي بې لدې چې مایع حالت څخه تېر شي.

څرنګه چې

$$I_{2(S)} \longrightarrow I_{2(g)} \quad , \quad \Delta H = 14,88\, ^{KCal}/_{mole} \qquad (1)$$

$$I_{2(g)} \longrightarrow 2I_{Atom\ (g)} \quad , \quad \Delta H = 36,1\, ^{KCal}/_{mole} \qquad (II)$$

د مونږ هدف د لاندې معادلې د جوړښت حرارت مطلوب دی.

$$\tfrac{1}{2} I_2(S) \longrightarrow I_{Atom}(g)$$

د (i) او (ii) معادلو د جمع کولو او دواړه خوا چې په (2) تقسیم یې مونږ لرو.

$$\tfrac{1}{2} I_2(S) \longrightarrow I_{atom}(g) \quad , \quad \Delta H = 25,49KCal$$

پس د I atom د جوړښت حرارت $25.49\, ^{KCal}/_{gm}$ دی.

دریم سوال: د $CH_3 - H$ د رابطې دجدا کولو انرژی $103\, ^{KCal}/_{mole}$ ده ا د CH_3 د جوړښت انرژی $17.889\, ^{Kcal}/_{mole}$ ده د CH_3 د جوړښت حرارت پیدا کړی د هایدروجن $H_{2(g)}$ مالیکول د H په اتومونو باندې $103\, ^{Kcal}/_{mole}$ انرژی ده.

جواب: د CH_3 د رادیکال د جوړښت حرارت $\Delta H = 33,611\, ^{KCal}/_{mole}$.

څلورم سوال: لاندې تعامل ملاحظه کړی.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$D_{(C-O)}$ محاسبه شوی. $\quad \Delta H = -802,24KJ$

$$D_{C-H} = 414,2KJ.mole^{-1} \quad D_{O_2} = 495KJ.mole^{-1}$$

$$D_{O-H} = 464,4KJmile^{-1}$$

جواب: $D_{C-O} = 795.72KJmole^{-1}$

پنځم سوال: د لاندې تعامل ΔH^o محاسبه کړی.

$$2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + C_{(groph)} \longrightarrow CH_3OH(g)$$

$D_{H_2} = 436KJ\,mole^{-1}$ $\quad D_{O_2} = 495KJmole$ ورکړ شوی.

$D_{C-O} = 315.5KJmole^{-1}$ $\quad C_{(groph)} = 712.96KJmole^{-1}$

$D_{O-H} = 464.4KJmole^{-1}$

جواب: $\Delta H^o = -226.05KJmole^{-1}$

د مختلفو ډولونو د حرارتي تغیراتو په ارتباط عددي مسایل:

a- د جوړښت حرارت:

اول سوال: د اند هایدرس Al_2Cl_6 د جوړښت حرارت له لاندې ترمودینامیکی معادلو څخه محاسبه کړی.

$(i)\quad 2Al + 6HCl_{(aq)} = Al_2Cl_{6(aq)} + 3H_2 \quad ,\Delta H = -240000Cal$

$(ii)\quad H_2 + Cl_2 = 2HCl \quad ,\Delta H = -44000Cal$

$(iii)\quad HCl + (aq) = HCl(aq) \quad ,\Delta H = 17500Cal$

$(iv)\quad Al_2Cl_6 + (aq) = Al_2Cl_6(aq) \quad ,\Delta H = -153700Cal$

حل: مونږ باید وښیو چې په $Al_2Cl_6 \longrightarrow 2Al + 3Cl_2$ کې $\Delta H = XCals$ ده د (iv) ترتیب، (iii) په 6 ضرب ، (ii) په 3 ضرب ، (i) په خپل حال سره جمع کوو:

$$Al_2Cl_6(aq) = Al_2Cl_6 + aq \qquad \Delta H = 153700Cal$$
$$2Al + 6HCl = Al_2Cl_{6(aq)} + 3H_2 \; \Delta H = -240000Cal$$
$$6HCl + aq = 6HCl \qquad \Delta H = 105000Cal$$
$$\underline{3H_2 + 3Cl_2 = 6HO \qquad \Delta H = -132000Cal}$$
$$2Al + 3Cl_2 = Al_2Cl_6 \qquad \Delta H = -113300Cal$$

بناً د Al_2Cl_6 د جوړښت حرارت $\Delta H = -113300Cal$ دی.

<u>دویم سوال</u>: د ایتایل الکهول د سون حرارت $33000Cl$– دی. که چېرې د H_2O ، CO_2 د جوړښت حرارتونه په ترتیب $94300Cal$– او $68.5Cal$– وي. د ایتایل الکهولو د جوښت حرارت محاسبه کړی.

حل: مونږ لیکلای شو.

$(i)\quad C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -33.0Cals$

$(ii)\quad C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.3Cals$

$(iii)\quad H_2 + O = H_2O \qquad \Delta H = -68.5Cals$

مونږ لاندې تعامل ملاحظه کوو.

$$2C + 3H_2 + O = C_2H_5OH \qquad \Delta H = X\,Cals$$

(i) معادله په ترتیب ، (ii) معادله په (2) ضرب ، (iii) معادله په (3) ضرب او طرف په طرف يې جمع کړو لرو.

$$2CO_2 + 3H_2O = C_2H_5OH + 3O_2 \qquad \Delta H = -33.000Cals$$
$$2C + 2O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H = -188.600Cals$$
$$\underline{3H_2 + 3O = 3H_2O \qquad \Delta H = -205.500Cals}$$
$$2C + 3H_2 + O = C_2H_5OH \qquad \Delta H = -361.1$$

<u>درېیم سوال</u>: د کاستیك سوډا د جوړولو حرارت له لاندې ورکړشوو ارقامو څخه محاسبه کړی.

$(i)\quad Na + water = NaOH_{(aq)} + \frac{1}{2}H_2 \quad , \Delta H = -98.000Cals$

$(ii)\quad H_2 + \frac{1}{2}O = H_2O \quad , \Delta H = -68.380Cals$

$(iii)\quad NaOH + water = NaOH_{(aq)} \quad , \Delta H = -13.300Cals$

مونږ باید لاندې تعامل ملاحظه کړو.

$$Na + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2 = NaOH \quad , \ \Delta H = X \ Cals$$

د (iii) معادلې ترتیبول ، او جمع کولو له پورته معادلو سره لرو.

$$NaOH_{(aq)} = NaOH + (aq) \qquad \Delta H = 13.00Cals$$

$$Na + H_2O + aq = NaOH(aq) + \frac{1}{2}H_2 \quad \Delta H = -98.000Cals$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -68.380Cals$$

$$Na + \frac{1}{2}O_2 = NaOH \quad \Delta H = -153.080Cals$$

بنا پر دې NaOH دجوړېدو حرارت مساوي $153.08Cals-$ دی.

<u>ځلورم سوال:</u> د ایتایل الکهول څخه د آیتایل استیت د جوړېدو حرارت محاسبه کړئ او استیك اسید د ایتایل الکهول د سون حرارت څخه لاسته راځي چې $34.000Cals-$ او د استیك اسید د سون حرارت $21.000Cals-$ او د ایتایل استیت $55.400Cals-$ حرارت دی.

حل: څرنګه چې د ایتایل استیت د جوړېدلو لپاره عناصر او مرکبات ورکړ شوی دی پس مونږ لاندې معادله ملاحظه کوو:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad , \ \Delta H = xCal$$

له ورکړ شوو ارقامو څخه لاندې معادلې لیکلای شو:

$$(i) \qquad C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -34.000Cals$$

$$(ii) \qquad CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -34.000Cals$$

$$(iii) \qquad CH_3COOC_2H_5 + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H = -55.400Cals$$

اوس د (iii) معادلو لاندې ترتیب لیکو او (i) او (ii) معادلې طرف په طرف ورسره جمع کوو:

$$4CO_2 + 4H_2O = CH_3COOC_2H_5 + 5O_2 \qquad \Delta H = 55.400Cals$$

$$C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -34.000Cals$$

$$CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -21.000Cals$$

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad \Delta H = 400Cals$$

پس له ایتایل الکهولو څخه د ایتایل استیت د لاسته راوړلو لپاره د استیك اسید په واسطه 400 کالوري حرارت ضرورت دی.

<u>پنځم سوال:</u> د بنزین د جوړېدو حرارت محاسبه کړی.که چېرې د بنزین کاربن او هایدروجن د سون حرارتونه په ترتیب $754300-$، 94380- او 68380- کالوري وي.

حل:

لاندې ورکړ شوي معادلې لیکلای شو:

$$(1) \qquad C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 = 6CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H = -754300Cals$$

$$(ii) \qquad C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94380Cals$$

$$(iii) \qquad H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -68380Cals$$

مونږ باید لاندې معادله ملاحظه کړو:

$$6C + 6H = C_6H_6 \qquad \Delta H = XCal$$

د (i) معادلې ترتیبول ، د (ii) معادلې ضربول په 6 باندې او د (iii) ضرب په (3) بیا یې طرف په طرف جمع کوو:

$$\begin{array}{ll} 6O_2 + 3H_2O = C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 & \Delta H = 754300Cals \\ 6C + 6O_2 = 6CO_2 & \Delta H = 6(-94380)Cals \\ 3H_2 + \frac{3}{2}O_2 = 3H_2O & \Delta H = 3(-68380)Cals \\ \hline 6C + 3H_2 = C_6H_6 & \Delta H = -17120Cals \end{array}$$

شپږم سوال: د انهایدرس KOH د جوړولو حرارت محاسبه کړئ که:

(i) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -68380Cals$

(ii) $K + H_2O + aq = KOH_{(aq)} + \frac{1}{2}H_2 \qquad \Delta H = -48000Cals$

(iii) $KOH + aq = KOH_{(aq)} \qquad \Delta H = -14000Cals$

مونږ باید چې لاندې معادله په نظر کې ولرو:

$$K + O + H = KOH \qquad \Delta H = XCals$$

د (iii) معادله ترتیب او پورته معادلو سره طرف په طرف جمع کوو:

$$\begin{array}{ll} KOH_{(aq)} = KOH + aq & \Delta H = 14000Cals \\ H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O & \Delta H = -68380Cals \\ K + H_2O + aq = KOH_{aq} + \frac{1}{2}H_2 & \Delta H = -48000Cals \\ \hline K + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2 = KOH & \Delta H = -102380Cals \end{array}$$

پس د انهایدرس KOH د جوړېدو حرارت 102380Cal- دی.

اووم سوال: د Ethylen د جوړېدو حرارت د لاندې ارقامو څخه محاسبه کړئ.

(i) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -65000Cals$

(ii) $C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -97000Cals$

(iii) $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -340000Cals$

حل:

مونږ باید چې لاندې ملاحظه ولرو:

$$2C + 4H = C_2H_4 \qquad \Delta H = XCals$$

د (iii) معادلې ترتیب بدلو، (i) او (ii) ضرب او بیا یې طرف په طرف جمع کوو.

$$2CO_2 + 2H_2O = C_2H_4 + 3O_2 \qquad \Delta H = +340000 Cals$$
$$2C + 2O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H = -194000 Cals$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad \Delta H = -130000 Cals$$
$$\overline{2C + 2H_2 = C_2H_4 \qquad \Delta H = +16000 Cals}$$

پس د Ethene د جوړېدو حرارت (16000) کالوري دی.

اتم سوال: د لاندې معادلې حرارت تعين کړئ؟

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(S)}$$

د $HCl_{(g)}$ ، $NH_3(g)$ او $NH_4Cl_{(S)}$ د جوړېدو حرارتونه په ترتيب 22.1- ، 11.0- او $-75.4\,{}^{KCal}/_{mole}$ دی.

حل: مونږ بايد لاندې ملاحظه ولرو:

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(S)} \quad \Delta H = X\ Cals$$

د ورکړ شوارقامو څخه لاندې معادلې ليکلای شو:

$$(i) \qquad H_{(g)} + Cl_{(g)} = HCl_{(g)} \qquad \Delta H = -22.1\,{}^{KCal}/_{mole}$$
$$(ii) \qquad N_{(g)} + 3H_{(g)} = NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -11.0\,{}^{KCal}/_{mole}$$
$$(iii) \qquad N_{(g)} + 4H_{(g)} + Cl_{(g)} = NH_4Cl \quad \Delta H = -75.4\,{}^{KCal}/_{mole}$$

(i) او (ii) معادلې په بل ترتيب او (iii) ورسره طرف په طرف جمع کوو:

$$HCl_{(g)} = H_{(g)} + Cl_{(g)} \qquad \Delta H = -22.1\,{}^{KCal}/_{mole}$$
$$NH_{3(g)} = N_{(g)} + 3H_{(g)} \qquad \Delta H = -11.0\,{}^{KCal}/_{mole}$$
$$N_{(g)} + 4H_{(g)} + Cl_{(g)} = NH_4Cl \quad \Delta H = -75.4\,{}^{KCal}/_{mole}$$
$$\overline{HCl + NH_3 = NH_4Cl \qquad \Delta H = -42.3\,{}^{KCal}/_{mole}}$$

پس د نوموړې معادلې د جوړېدو حرارت $-42.3\,{}^{KCal}/_{mole}$ دی.

نهم سوال: د CO د جوړېدوحرارت له لاندې ارقامو څخه محاسبه کړی.

$$(i) \qquad C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.000 Cals$$
$$(ii) \qquad 2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H = -136.000 Cals$$

حل: مونږ بايد لاندې ملاحظه په نظر کې ولرو:

$$C + O = CO \qquad \Delta H = X\ Cals$$

که (ii) معکوس حالت ترتيب اوبه (2) يې تقسيم کړو او بيا (1) معادلې سره يې طرف په طرف جمع کړو نو لرو.

$$CO_2 = CO + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H = 68.000 Cals$$
$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.000 Cals$$
$$\overline{C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO \qquad \Delta H = -26.000 Cals}$$

پس د CO دجوړېدلو حرارت 26000Cals- دی.

لسم سوال: په ثابت فشار او 300K تودوخې درجه کې د میتان د جوړېدلو انتلپی 7583KJ- ده. په ثابت حجم کې به یې انتلپی څومره وي که $\left(R=8.3JK^{-1}mole^{-}\right)$ وي؟

حل: مونږ پوهیږو چې:

$$Q_v=\Delta H=\Delta E+P\Delta V$$
$$=\Delta E+\Delta nRT$$

څرنګه چې $R=8.3JK^{-1}mole^{-1}$ ، $\Delta H=-75.83KJ$ او T=300K دی د میتان د جوړېدلو حرارتي کیمیاوی معادله په لاندې ډول ده.

$$C_{(S)}+2H_2(g)\longrightarrow CH_4(g)$$

کاربن جامد دی لذا. $\Delta n_{(g)}=1-2=-1$

که دغه قیمتونه پورته معادله کې وضع کړو لرو.

$$\Delta H=\Delta E+\Delta nRT$$
$$\Delta E=\Delta H-\Delta nRT=-75,83KJ-(-1)\left(8,3JK^{-1}mole^{-1}\right)(300K)$$
$$\Delta E=-75,83KJ+2490J=-75,83KJ+2,49KJ$$
$$\boxed{\Delta E=-73,34KJ}$$

یوولسم سوال: د H_2S او CS_2 د جوړېدلو حرارتونه له لاندې ارقامو څخه محاسبه کړی؟

(i) $2H_2+O_2=2H_2O+136000Cals$

(ii) $S+O_2=SO_2+71080Cals$

(iii) $2H_2S+3O_2=2H_2O+2SO_2+267000Cals$

(iv) $CS_2+3O_2=CO_2+2SO_2+253000Cals$

(v) $C+O_2=CO_2+96000Cals$

جواب:- د $H_2S=5580Cals$ د جوړېدو حرارت او د جوړېدو حرارت د $CS_2=-14840Cals$ دی.

دولسم سوال:- د $PCl_5(S)$ د جوړېدلو حرارت له لاندې ارقامو څخه محاسبه کړی.

$$2P_{(S)}+3Cl_{2(g)}\longrightarrow 2PCl_{3(L)}\quad,\quad \Delta H=-66,11KJ$$
$$PCl_3+Cl_{2(g)}\longrightarrow PCl_{5(S)}\quad,\quad \Delta H=-141,42KJ$$

جواب: $PCl_5=-174,48$ د جوړېدلو حرارت

دیارلسم سوال: د نیشکر د بورې د جوړېدلو حرارت محاسبه کړی. چې د هایدروجن، کاربن ، او نیشکر د بورې د سون حرارتونه په ترتیب 68.5- ، 94.4- او 1350- $\frac{KCal}{mole}$ وي؟

جواب: $\Delta H=535.2KCal$.

b- د تعامل حرارت:

اول سوال: د CO د سون حرارت له لاندې ورکړ شو حرارتي کیمیاوی معادلو څخه محاسبه کړئ؟

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97000 Cals .... (i)$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO_2 - 39000 Cals .... (ii)$$

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو.

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = X \cdot Cals$$

(i) معادله په 2 تقسیم او هم دوهمه معادله معکوس ترتیب او په 2 تقسیم بیا یې طرف په طرف جمع کوو.

$$\tfrac{1}{2}C + \tfrac{1}{2}O_2 = \tfrac{1}{2}CO_2 + 48500 Cals$$

$$CO_2 = \tfrac{1}{2}C + \tfrac{1}{2}CO_2 + 19500 Cals$$

$$CO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = 68000 Cals$$

دویم سوال: د هایدروجن ، ایتان او Ethene د سون حرارتونه په ترتیب 68.4 , 370.4 او 393.5 $\frac{Kcals}{mole}$ دی . د انرژی تغیرات محاسبه کړی کله چې Ethene په Ethane ارجاع شي.

حل: ورکړ شوی معادلې

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H_1 = 68.4 K Cals........(i)$$

$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H_2 = 370.4 KCals.......(ii)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H_3 = 393.5 K Cals.......(iii)$$

مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو.

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad \Delta H_4 = yCals$$

(i) او (iii) په خپل او (ii) معکوس ترتیب او بیا یې طرف په طرف جمع کړو لاسته راځي:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad \Delta H_4 = 91.5 KCals$$

پس $y = 91.5 KCals$

دریم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl + Ca$$

که د $CaCl_2$ د جوړېدلو حرارت $NaCl = 9770 Cals, 191000 Cals$ کالوري ده.

مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl + Ca \quad \Delta H = X\ Cals$$

ورکړ شوی ارقام:

$$Ca + Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 \qquad \Delta H = 191000 Cals.......(i)$$

$$Na + \tfrac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow NaCl \qquad \Delta H = 97700 .... (ii)$$

د (i) معادلې بل ترتیب.

$$-CaCl_2 \longrightarrow -Ca - Cl_2 \qquad \Delta H = +191000 Cals$$

(ii) معادله په (2) ضرب او بیا په ترتیب (i) معادله طرف په طرف ترې تفریق کوو:

$$2Na \longrightarrow NaCl - Cl_2 \qquad \Delta H = 97700 Cals$$
$$\mp CaCl_2 \longrightarrow \mp Ca \mp Cl_2 \qquad \Delta H = -191000 Cals$$
$$CaCl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl + Ca \qquad \Delta H = 4400 Cals$$

ځلورم سوال: د CS_2 د جوړېدلو حرارت محاسبه کړی. د CS_2، C، S د سون حرارتونه په ترتیب $265100 Cals$، $94300 Cals$ او $71080 Cals$ دی.

حل: مونږ لاندې ملاحظه باید ولرو:

$$C + 2S \longrightarrow CS_2 \qquad \Delta H = X \cdot Cals$$
$$CS_2 + 3O_2 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 \qquad \Delta H = 265100 Cals \ldots\ldots (i)$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = 94300 Cals \ldots\ldots (ii)$$
$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad \Delta H = 71080 Cals \ldots\ldots (iii)$$

(i) معادله په بل ترتیب (ii) معادلې سره جمع او (iii) په (2) ضرب او طرف په طرف یې جمع کوو:

$$CO_2 + 2SO_2 \longrightarrow CS_2 + 3O_2 \qquad \Delta H = -265100 Cals$$
$$C + O_2 \longrightarrow O_2 \qquad \Delta H = 94300 Cals$$
$$2S + 2O_2 \longrightarrow 2SO_2 \qquad \Delta H = 142160 Cals$$
$$C + 2S \longrightarrow CS_2 \qquad \Delta H = -28640 Cals$$

پنځم سوال:- د لاندې تعامل حرارت تعین کړې؟

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_{6(g)}$$

ورکړ شوي ارقام

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(S)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} + 33700 Cals$$
$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2S_{(L)} \qquad + 68400 Cals$$
$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} + 37300 Cals$$

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_6 \qquad , \Delta H = X \cdot Cals$$

پس (iii) معادله معکوس ترتیب او (i) او (ii) سره یې طرف جمع کوو:

$$2CO_2 + 3H_2O = C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 \qquad , \Delta H = -37300 Cals$$
$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \qquad , \Delta H = 33700 Cals$$
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad , \Delta H = 64800 Cals$$
$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad , \Delta H = 64800 Cals$$

شپږم سوال: لاندې تعامل

$$C_{(graphite)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{(g)} \qquad , \Delta H = -110,55 Kj$$

په 1atm فشار او 298K تودوخه کې اجرا شوی دی که د موادو گرافیت حجم $5,3cm^3$ وی ΔE به څومره وي؟ فرض کړی چې د ایدیال گاز حالت دی.

حل: مونږ پوهیږو چې:

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

د گرافیت مولر حجم $5,3cm^3$ دی او مونږ فرض کړی دی چې دا د آزاد شوي گاز حجم دی لذا

$$\Delta n = 1/2 \ , \ \Delta H = -110,55Kg \ , \ T = 298K^O$$

$$R = 8,3JK^{-1}mole^{-1}$$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$-110,55 = \Delta E + \frac{1}{2} \cdot 8,3 \times \frac{298}{1000}$$

$$\Delta E = -110,55 - 1,237 = -111,787KJ$$

اووم سوال: د میتان د تجزې انتلپی په کاربن او هایدروجن باندې $1476,95KJ$ او همدارنګه ایتان د تجزې $2447,64KJ$ دی د C-C د رابطې انتلپی محاسبه کړی.

جواب: 232,2 KJ

اتم سوال: کله چې یو مول اوبه په $373K^o$ تودوخې درجه او یو اتموسفیر فشار کې په بخار تبدیلی شي 40,68KJ حرات جذبوي د اوبو مولار حجم $18Cm^3$ او د بخار حجم $30,60ml$ دی ددې پېښې ΔE محاسبه کړی.

جواب: $37,6 ^{KJ}/_{mole}$

نهم سوال: که بنزین ، کاربن او هایدروجن د سون انتلپی په ترتیب Q_1 , Q_2 او Q_3 وي. بنزین د جوړېدلو انتلپی به څومره وي.

لسم سوال: د CS_2 د جوړېدلو انتلپی محاسبه کړی. د CS_2 ، C او S د سون انتلپی په ترتیب $1109,44$, $394,65$ او $298,73 ^{KJ}/_{mole}$ وي:

جواب: $-117,3KJ$

یوولسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$C_{(S)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$$

د لاندې تعاملاتو د ΔH قیمتونه ورکړ شوي دي.

$$C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad ,\Delta H = -94,1Kcals$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = -68,3Kcals$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}, \Delta H = -212,8Kcals$$

دولسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړی.

$$C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

ورکړی معادلې.

$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2 - 47,8Kcals$$
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 68,4Kcals$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97Kcals$$
$$CH_3CHO + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 28,2Kcals$$

جواب: $28,2Kcals$

دیارلسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړۍ.

$$CaCl_2 + 2Na = Ca + 2NaCl + X\ Cals$$

د $CaCl_2$ او NaCl د جوړېدلو حرارت په ترتیب $191Kcals$ h، $97,7Kcals$ دی.

جواب: $X = 4400Cals$ د تعامل حرارت

څوارلسم سوال: په $298^{\circ}K$ تودوخه کې لاندې تعاملات او حرارتونه ورکړ شوي دي.

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = 1394,5KJ$$
$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = -285,8KJ$$
$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(L)} \qquad ,\Delta H = -1559,8KJ$$

په $298^{\circ}K$ د $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)}$ تعامل د حرارت تغیر تعین کړۍ.

جواب: $,\Delta H = -120,5KJ$

پنځلسم سوال: د $C_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$ تعامل حرارت په ثابت فشار او $25^{\circ}C$ تودوخه درجه کې $-110.5KJ$ دی ، که تعامل په ثابت حجم کې وي د تعامل حرارت به څومره وي؟

شپاړلسم سوال: د لاندې تعامل ΔH په $25^{\circ}C$ تودوخه کې محاسبه کړۍ.

$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2(g)$$

په $18^{\circ}C$ حرارت کې ، $\Delta H = 241,74\ KJ/_{mole}$ او مولاړ حرارتي ظرفیت $KJ^{-1}, mole^{-1}$ ورکړ شوی دی

$C_P(H_2) = 28,83KJ^{-1}mole^{-1},\ C_P(O_2) = 29,12KJ^{-1}mole^{-1},\ C_P(H_2) = 33,56KJ^{-1}mole^{-1}$

اوولسم سوال: د لاندې تعامل حرارت محاسبه کړۍ.

$$C_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$$

په $25^{\circ}C$ تودوخه او ثابت فشار کې یې حرارت $-110KJ$ دی . په ثابت حجم کې به یې څومره حرارت وي؟

C- د خنثی کولو حرارت:-

اول سوال: په $25^{\circ}C$ تودوخه او یو اتموسفیر فشار کې د میتابوریك اسید خنثی کولو څخه چې د قوي قلوي پواسطه صورت نیسی. $10.000\ Kcals/_{mole}$ حرارت آزادیږي د میتا بوریك اسید (HBO_2)

د تجزي ستندرد حرارت حساب کړی.؟

حل: مونږ باید لاندې ملاحظه ولرو:

ورکړ شوی

$$HBO_{2(aq)} = BO_2^-{}_{(aq)} + H^+ \qquad ,\Delta H = X \cdot Cals..............(i)$$

$$HBO_{2(aq)} = OH^- = BO_2^- \qquad ,\Delta H = 10.000Cals.........(ii)$$

مونږ پوهیږو چې.

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad ,\Delta H = 133.600Cals..................(iii)$$

که (iii) معادله له (ii) څخه تفریق او بیا ترتیب شي لیکلای شو.

$$HBO_{2(aq)} = BO_2^- + H^\uparrow \qquad ,\Delta H = -33600\ ^{cals}/_{mole}$$

څرنګه چې نوموړی اسید یو قیمته دی لذا مالیکولی وزن او معادل وزن یې سره مساوي دی. دغه حرارت د خنثی کولو حرارت سره تعبیر کیږي.

دوهم سوال: د KOH رقیق محلول د خنثی کولو حرارت د 0.1 نارمله یو قیمته تیزاب محلول په واسطه 14200Cals دی. فرضاً اسید 25% دی او $N/_{10}$ محلول کې تجزیه شوی وی. د مونومری اسید فی مول تجزیې حرارت محاسبه کړی. که د قوي اسید په واسطه د قوی قلوی د خنثی کولو حرارت 13700Cals ورکړ شوی وی.

جواب: د فی ګرام مول د تجزې حرارت = $666.7cals$ دی.

دریم سوال: د NH_4OH او HF د خنثی کولو انتلپی ګاني ΔH په ترتیب $51.48KJ$ او $68.63KJ$ دی د نوموړو د تجزې انتلپی ګانې محاسبه کړی، د لاندې تعامل لپاره.

$$H_2O_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} = 2H_2O \qquad \Delta H = -57.33KJ$$

جواب: د NH_4OH د تجزې انتلپی =5,85KJ او د HF د تجزې انتلپی −11,30K دی.

څلورم سوال:- د $NaOH$ په واسطه د HCN د خنثی کولو حرارت $-12,13KJmole^{-1}$ دی. د HCN د آیونایز ΔH^0 محاسبه کړی.

حل: که تیزاب او قلوی دواړه قوی وي که د قوی اسید په واسطه د قوی قلوی د خنثی کولو حرارت د تعامل حرارت سره مساوی وی یعنی: $\Delta H^0 = -13,6Kcals$ یا $-55.90KJmole^{-1}$ دی پس:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0{}_{10mz} + \Delta H^0{}_{neutr}$$

$$-55,9 = \Delta H^0{}_{10mz} - 12,13$$

$$\Delta H^0{}_{10mz} = -55,9 + 12,13 = -43,77KJmole - 1$$

څلورم فصل

د ترمودینامیک دویم قانون

4-1 د لومړی قانون محدودیت او د دویم قانون ضرورت:

لاندې دوه اصلي محدودیتونه چې لومړی قانون یې لري د دویم قانون په واسطه لري شول:

1) د ترمودینامیك د لومړی قانون حالتونه چې انرژی له یو شکل څخه بل شکل ته اوړی او مجموعی انرژی ثابته پاتې کیږئ د انرژی جریان په مستقیم ډول نه ښودل کیږي. دویم قانون د پیشګویي لپاره معیار ټاکلی دی چې خوا پیښه خود به خوده واقع شوی که خود بخوده نه ده واقع شوی.

2) د لومړی قانون ټول حالتونه چې د کار مختلف شکلونه کیدای شي په مکمل ډول په حرارت او په نظرې لحاظ په مکمل ډول یو بل باندې اوړیدای شي، لاکن عملاً ملاحظه شوی چې صرف د حرارت مقداری کسراتو څخه پرته په دورانی پیښو کې نور په کار اړول شوی دی یعنې 100% تبدیلیدل یې امکان نه لري. دویم قانون د دغه اوښتون متوسطه محاسبه کول پیښې کړی ده.

4-2 د دویم قانون اظهارات:

دویم قانون کیدای شي په ډېرو لارو بیان شي لاکن ټول دغه اظهارات په منطقی لحاظ د یو بل معادل دی.

<u>د **Planck** بیان :-</u> ((غیر ممکن دی چې داسې ماشین جوړ شي چې په دورانی ډول کار وکړي او حرارت په کار تبدیل کړی بې لدې چې په محصولاتو کې له چاپیریال سره لږ تغیر راشي)) له دی بیان څخه په نظر راځي چې هیڅ ماشین 100% موثریت نشي لرلای.

<u>د **Clausius** بیان:-</u> ((امکان نلري پخپله عامل ماشین د خارجی وسیلې له مساعدت څخه پرته په پیوسته ډول حرارت له یو جسم څخه بل جسم ته د تودوخې په ټیټه درجې کې چې جسم یې لري، انتقال کړي)) په ساده ډول د ترمودینامیك لومړی قانون بیانوی چې انرژی له یو شکل څخه بل شکل ته انتقال کوي بې له دې چې لږ ضایع شي لاکن په هغه حد کې چې تبدیل واقع کیږي په آرامه سره وي. د ترمودینامیك دویم قانون بیانوی تقریباً د تبدیل په حدود کې وي او بناءً د ماشین کار آئی (کار کردګي) ده. د انرژی نور ټول شکلونه کیدای شي په مکمل ډول په حرارت تبدیل شي لاکن د حرارت مکمل تبدیلیدل د انرژی په نورو اشکالو غیر ممکن دی لهذا اکثراً دویم قانون داسې هم بیان کیدای شي ((امکان نه لري چې حرارت بې له خسارې په کار تبدیل شي))

د دویم قانون ډېر مفید بیانات د ترمودینامیکی مقادیرو حالتونه (انتروپی S) کیدای شي د انتروپی (S) تعریف د Car not کړی د فرض کولو په واسطه، آسانه انکشاف ورکول کیدای شي د

انتروپی S تغیر له پاره ، په ثابته تودوخې درجه کې د سیستم د حالت محدود تغیر د لاندې رابطې په واسطه ورکړ شوی دی.

$$\Delta S = \frac{S_{qrev}}{T} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

دویم قانون د مشاهداتو او تجربو بنیاد دی. دغه قانون صرف په دورانی پېښو کې عملی (قابل اجرا) دی.

4-3 خود په خودی (اختیاری) او غیر خود بخودی تغیرات:

طبعی تغیرات خود بخودی او غیر رجعی دی د مثال په ډول له تپی څخه ښکته خواته او به جریان لري مونږ نشوکولای په مستقیم ډول جریان معکوس کړو بلکه د یوې خارجی قوی پواسطه کیدای شي جریان صورت ونیسي. حرارت له ګرم جسم څخه سوړ جسم ته جریان لري. د پیښې د رجعت له پاره مثال، که حرارت له سوړ څخه ګرم ته رجعت ورکړی لکه یخچال پدې صورت کې سیستم ته باید له بیرون څخه انرژی ورکړ شي. رجعی خودبخودی تغیرات د غیر خود بخودی تغیراتو په نامه یادیږي غیر خود بخودی تغیرات صرف هغه وخت جوړیدای شي چې له بیرون څخه انرژی ورکړ شي. کله چې یو تغیر له رجعت لاندې سرته رسیدلی وي اعظمی مقدار کار حاصلیږي عملاً غیر ممکن دی چې د حقیقی ماشین په واسطه له یو سیستم څخه اعظمی کار حاصل شي ځکه کسرات ددې سبب کیږي چې یو مقدار کم شي بر علاوه په رینښتیا رجعی تغیرباید بې نهایته ورو اجرا شي بناء عملی پیښې تل تر معین حد پورې رجعی وي حاصل شوی کار نسبت تیوریکی اعظمی مقدار کاوته لږ وي.

4-4 دورانی (کړین) پیښې:

کله چې یو سیستم د یو سلسله تغیراتو له تکمیلیدو څخه وروسته اصلی حالت ته برګشت وکړي ویل کیږي چې دوره تکمیل شوی ده پوهیږو چې دا کامله دورانی پیښه ده څرنګه چې داخلی انرژی صرف د سیستم له حالت څخه تعینیږي. په دورانی پیښه کې د داخلی انرژی خالص تغیر صفر د ی .

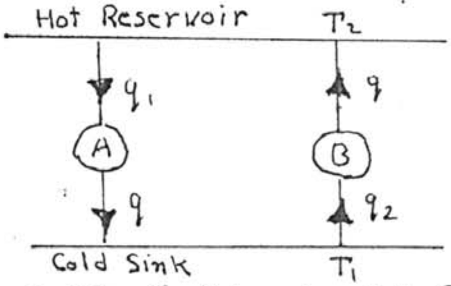
یعنې: $\Delta E = 0 = q - w$

که تغیرات رجعت لاندي سرته رسیدلی وي دغه (Cycle) د رجعی دوران په نامه سره یادیږئ رجعی دوران یو خیالی (موهومی) دوران دی لاکن د معین مهم مناسبت په پر مخ بیولو کې ډېر مفید دی. زیات معروفه دورانی پروسه (پیښه) د Carnot Cycle دوران دی.

4-5 د Carnot قضیه:

د ترمودینامیك له دویم قانون څخه ډېر مهم عمومی استخراج دا دی ((ټول هغه رجعی حرارتی ماشینونه چې د یو شان تودوخې درجې په لرو کار کوي د دوی د کار کفایت (اندازه) مساوی دی)) په دې معنی هغه ماشین چې رجعی کار کوي صرف د تودوخې درجې منبع او نزول پورې مربوط دی د ماشین د کار کولو له روش او د کار آمد موادو له طبعیت څخه مستقل دی.

د Carnot د قضيې ثبوت : فرضاً دوه رجعي حرارتي انجنونه د A او B دي چې د کار کولو کفايت (اندازه) يې مختلف دی. خو کار کول يې د تودوخې محدود شوی دوه مساوی T_1 او T_2 درجو کې صورت نيسي.



(۴-۱ شکل)

د Carnot د قضيې ثبوت :

فرضاً A ماشين په T_2 کې له ګرم مخزن څخه q_1 مقدار حرارت واخلی که W_A هغه مقدار کار وي چې ماشين q مقدار حرارت به کار اړولی وي نو په T_1 کي سوړ مخزن بايد q_1-W_A مقدار ورکړی وي

يعنې:

$$q_1-W_A=q_A$$

فرضاً B ماشين په T_1 کې له سوړ مخزن څخه q_2 مقدار حرارت واخلی. که W_B هغه مقدار کار وي چې ماشين q مقدار حرارت په کار اړولی وی. نو په T_2 کې ګرم مخزن بايد q_2-W_B مقدار واخلی

يعنې

$$q_2-W_B=q_B$$

$$q_A>q_B$$

برعلاوه فرضاً دغه دوه رجعي ماشينونه يو بل سره وصل (جفت) شوي وی پس A ماشين په مستقيم ډول کار کوي يعنی د کار کولو په جريان کې له T_2 څخه حرارت اخلی او T_1 کې يې ورکوي او د B ماشين هم په رجعي مسير کې کار کوي يعنی د کار کولو په جريان کې له T_1 څخه حرارت اخلی او T_2 ته يې ورکوي چې په دې صورت کې په يو مکمل دورکې د حرارت او کار تغيرات واقع کيږي چې مختصراً په لاندې ډول ښودل شوی:

	ماشينونه	
	A	B
په T_2 کې انتقال شوي حرارت	$+q$	$-q$
اجرا شوی کار	$+W_A$	$-W_B$
په T_1 کې انتقال شوی حرارت	$+q_A$	$-q_B$

د دغو دوه رجعي ماشينونو په واسطه د حرارت دور تکميل کيږئ دغه دواړه ماشينونه بيرته ابتدای حالتونو ته راګرځي بې له دې چې له بهر سره په توليد کې يې تغير راشي لکه چې ورکړ شوی.

$$\text{په } T_1 \text{ کې حاصل شوی حرارت} = q_B-q_A$$

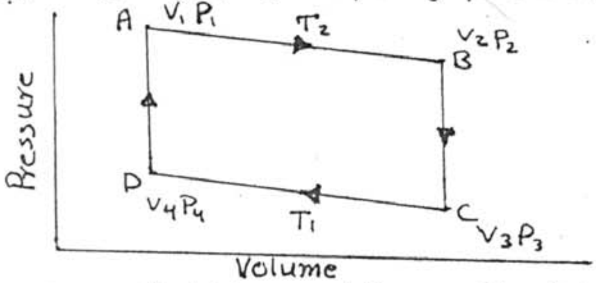
$$\text{اجرا شوی کار} = W_A-W_B$$

$$q_A = q - W_A$$
$$q_B = q - W_B$$
$$\text{په } T_2 \text{ کې حاصل شوی حرارت} = q - w_B - (q - W_A)$$
$$= q - w_B - q + W_A$$
$$\text{اجرا شوی کار} = W_A - W_B \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

بناپردې ددغسې فرضي رجعي ماشينونو جوړيدنه په دوراني وظيفه کې ، د T_2د تودوخې په درجه کې دجذب شوی حرارت په مکمل ډول بيرته ورکول بې له دې چې نورو تغيراتو ته اجازه ورکړي دترموديناميك له دويم قانون ، سره مخالف دی. بناءً له دې څخه نتيجه ګيرې کيږې چې د A او B ماشينونه دکار کولو متفاوت کفايت (اندازه) نشي لرلای. د فرضيه ، دترموديناميك له دويم قانون څخه مستقيماً پيروی دی.

Car not 4-6 کړی:

مونږ پورته ملاحظه کړه ټول هغه رجعي ماشينونه چې دمساوي لميټ شوی تودوخې درجې په منځ کې کار کوي، دکارکولو مساوي کفايت لري. بناءً درجعي ماشين دعمل کرد محاسبه د دوه ورکړشو تودوخو درجو T_2 (منبع) او T_1 (sink تخليه) په منځ کې صورت نيسي . مونږ ته ممکن دی چې همدا ډول ماشين انتخاب کړو. ددغه مقصد له پاره زيات مناسب پيشنهاد په 1824 کال کې د Car not په واسطه شوی دی. چې د Car not کړی څخه عبارت ده . ددغه متصور شوی کړی پينبې څلور مرحلې لري. فرضاً دايديال ګاز يومول په يوه استوانه کې چې پستون ولري دڅلورو متوالي عمليو تر معرض لاندې عيار شوی دی. دپستون په واسطه چې پورته اوښکته حرکت ورکولای شو دګاز مختلف حجمونه د انبساط او انقباض لاندې حاصليږي . دغه عمليات (4-2 شکل) کې ښودل (بيان) شويدي .



(۴-۲ شکل)

د Carnot کړی

1- عمليات:- ايزوترمي انبساط : فرضاً د A په نقطه کې دګاز حجم V_1 او موجود فشار P_1 وی. د تودوخې درجې T_2 Isothermal رجعي انبساط وکړی. د B په نقطه کې تغيرات دګاز حجم V_2 او فشار P_2 دی . د اول قانون په اساس $\Delta E = q - w$. څرنګه چې دګاز انبساط Isothermal دی نو $\Delta E = 0$ ده پس $q = w$ بناءً جذب شوی حرارت له اجرا شوی کار سره مساوي دی کوم چې دسيستم په واسطه په چاپيريال باندی کيږي.

فرضاً q_2 د T_2 په تودوخې درجه کې دسيستم په واسطه جذب شوی حرارت وی او W_1 د سيستم په واسطه په چاپيريال باندی اجرا شوی کار وی پس:

$$q_2 = w_1 = RT_2 Ln\frac{v_2}{v_1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

2. عمليات :- ادياباتيك انبساط: که وروسته له Isothermal انبساط څخه ګازته ادياباتيك انبساط V_2 څخه V_3 ورکړ شي له B نقطې څخه C نقطې ته . دترموديناميك دلومړی قانون په اساس:

$$\Delta E = q - W$$

(ځکه انبساط اديباتيك دی) $\Delta E = -W, q = 0$

د تعريف په اساس $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ يا $\Delta E = \Delta T c_v$

$$-\Delta T.c_v = W$$

كه دغه عملياتو كی اجرا شوی كار د W_2 په واسطه وښودل شي.

$$W_2 = -\Delta T.C_V = -(T_1 - T_2)C_V$$

$$W_2 = (T_2 - T_1)C_V ....4$$

3-عمليات Isothermal تراكم:- كه وروسته له Isothermal اديباتيك انبساط ځخه نوموړی ګازته رجعي Isothermal تراكم د تودوخي په ټيټه درجه T_1 كي وركړ شي له همدی امله حجم ئی V_3 ځخه V_4 ته كميږی يعني له C نقطی ځخه D ته ځی په دغه صورت يا حالت كی له چاپيريال ځخه بايد حرارت واخلی.

پس د ترموديناميك دلومړی قانون په مطابق.

$$\Delta E = q - W$$

خرنګه چی تراكم (انقباض) Isothermal او رجعي ده بناپردی.

$\Delta E = 0$ يا $q = w$

كه د تودوخي په T_1 درجه كی له چاپيريال ځخه q_1 اخيستل شوی حرارت وی او W_3 په سيستم باندی اجرا شوی كار وی.

$-q$	=	W_3
له بهتر ځخه اخستيل شوی حرارت	=	په سيستم باندی اجرا شوی كار

$$= RT_1 L\text{n}\frac{V_4}{V_3}.................5$$

4 عمليات: اديباتيك تراكم: وروسته له دری موثرو عملياتو ځخه كه نوموړی ګاز په اديباتيك رجعي ډول ترمعرض لاندی راشي. داګاز بيرته اصلی حجم V_1 د تودوخي T_2 درجی ته راګرځی يعني له D ځخه A ته. دلته كار په سيستم اجرا كيږی فرضاً كار $-W_4$ وی.

اوس د ترموديناميك له لومړی قانون ځخه په آسانه حاصليږی.

$$-W_4 = -C_V(T_2 - T_1)............6$$

نوی جذب شوی حرارت q دګاز په واسطه جذب شوی حرارت په ټول دوران كی وركوی يعنی.

$$q = q_2 + (-q_1) = RT_2 Ln\frac{V_2}{V_1} + RT_1 Ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$q = q_2 - q_1 = R(T_2 - T_1)Ln\frac{V_2}{V_1}...........7$$

په اديا باتيك انبساط كې $\left(\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}\right)$ دی.خلاصه دګاز په واسط اجرا شوی کار (W) دلاندی رابطی په واسط ښودل شوی دی.

$$W = w_1 + w_2 + (-w_3) + (-w_4)$$ يا

$$w = RT_2 Ln\frac{v}{v_1}\text{Ln} + c_v(T_2 - T_1) + RT_1 Ln\,\overset{v}{\text{L}}\text{n} - c_v(T_2 - T_1)$$

$$w = RT_2 Ln\frac{v}{v_1}\text{Ln}\, RT_1 Ln\frac{v}{v_4}$$

په اديا باتيك انبساط كې $(v_2/v_1 = v_3/v_4)$

$$W = R(T_2 - T_1)\text{Ln}\frac{v_2}{v_1} \ldots\ldots\ldots\ldots.8$$

له پورته (7) او (8) معادلو څخه معلوميږي چې:

$$w = q$$

بناءً په دوراني پيښه کې $q = w$ سره دی.

له (7) او (8) معادلو څخه اجرا شوی کار عبارت دی له:

$$W = R(T_2 - T_1)Ln\frac{v_2}{v_1} \ldots\ldots\ldots \quad 9$$

اودجذب شوی مقدار حرارت د تودوخې په لوړه درجه T_2 کې يعنې q_2.

$$q_2 = RT_2 Ln\frac{V2}{V1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots10$$

که (9) او (10) معادلې طرف په طرف تقسيم او بيا منظمه شي نو ليکلای شو.

$$W = q_2\frac{T_2 - T_1}{T_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.11$$

څرنګه چې $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ تل له (1) يو څخه کم دی، ځکه نو T_1 او T_2 صفر کيدای نشي. لهذا دحرارتي انجن کار آئی تل له يو (1) څخه کم وی. تراوسه پوری داسې انجن جوړشوی نه دی چې کار آئی مساوی يو (1) وی. د ترموديناميك دلومړی قانون په مطابق دسيستم په واسطه خالص جذب شوی حرارت معادل دی هغه کارته چې دسيستم په واسطه اجرا کيږي. پس

$$W = q_2 - q_1$$

لهذا سودمندی (کارآيي) عبارت دی له:

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..12$$

يا $$\frac{W}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

که د q_1 حرارت مقدار دومره کم وی چی دسنجش وړنه دی پورته معادله په بل شکل لیکلای شو.

$$\partial w = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\delta q_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

په مختصر ډول که $T_1 - T_2$ په رعایت چې دمحاسبی وړ . نه دی ، (13) معادله په عمومی صورت لاندی شکل لری.

$$\partial w = \frac{\delta q}{T}dT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 14$$

4-7 د Car not د قضیی اهمیت:

د Car not دقضیی او د Car not دکړی زیات مهم اهمیت عبارت دی له:

(1) په کار باندی دحرارت انتقالیدلوکارآیی (کفایت) د Car not د کړی دکار کولو کفایت په لاندی رابطه کی افاده شوی دی.

$$\frac{w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

دحرارتی انرژی تحفظ په کار باندی اعظمی کارآیی ورکوی. بناءً دیو حرارتی انجن اعظمی کارآیی (کفایت یاعملکرد) دی.

(2) ترمودینامیك یا دکالوین د تودوخی درجه او (3) دانتروپی مفهوم.

4-8 دحرارتی انجن عملکرد:

یوماشین یا هغه انجن چی دحرارت اړولو استعداد په کار باندی لری. لومړی له یوی حرارتی منبع څخه چی د تودوخی لوړه درجه لری د ټول جذب شوی حرارت یوه برخه په موثر کاربدلوی او باقی ئی چاپیریال سره تبادله کوی یا sink ته ئی ورکوی لکه چی(4-2 شکل)کی ښودل شوی دی. لهذا دماشین یا انجن عملکرد داسی تعریف شوی "دماشین یا انجن په واسطه دجذب شوی حرارت کسر یا یوه برخه کولای شو په کارئی تبدیل کړو" ریاضیوی معادله ئی عبارت دی له.

$$\eta = \frac{\text{هغه حرارت چی په کار تبدیل شوی}}{\text{اخیستل شوی حرارت له منبع څخه}} \ldots\ldots\ldots\ldots 14a$$

بناءً که q_2 دانجن په واسطه اخیستل شوی مجموعی مقدار دحرارت وی، q_1 هغه مقدار حرارت دی چی بیرته ئ ورکړی او W اجرا شوی کار دی، پس د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس:

$$q_2 - q_1 = w$$

څرنګه چی

$$\text{دماشین عملکرد} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{w}{q_2}$$

4-9 د Car not دکړی عملکرد:

له (11) معادله څخه دا صحیح ده چی:

$$w = q_2\frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

یا

$$\frac{w}{q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2}$$

یا

$$\eta=\frac{T_2-T_1}{T_2}\ ....15$$

4-10 ترمودینامیك یا دکالوین د تودوخی درجه:

دایدیال گاز د تودوخی درجه (دمطلقه درجې په نامه مسمی شوی ده) دکیلو ساك – چارلس دقانون دانکشاف څخه مونږ پوهیږو. دیخ نیولو ټکی ($o^o c$) شماره گذاری شوی دی چی د مطلقی درجی له ($273{,}160^o$) سره برابره ده د مطلقه $^o0$ دسانتی گیرد له 16 ,273– سره مطابقت لري.

دایدیال گاز د تودوخی درجه ، اگر چه عمل کی په سختئ سره (سکیل) کې ښودل کیږی . د ځینی خاصو مواد و لکه (سیماب ، گاز – الکهول او داسی نورو) غیر موثر انبساط ، د تودوخی د درجی دحدود د تغیراتوکې ثابت نه دی بناءً ، د ریفرنس پواسطه درجه تعریف شوی ده چی د ځینی ورکوونکی جسم کړنې داندك عدم قطعیت تابع دي.

په دغه شکل باندی 1848 W.Johnson Lord Kelvin کال کی بریالی شو نوموړی اظهار کړی چی د ترمودینامیك درجه. دتودوخی درجی اساس دی درجعی ماشین په کار کردگی (عملکرد) کی کوم چی د Car not د قضیی په مطابق دی او دکار کوونکی جسم له طبعیت څخه مستقـل دی.

فرضاً رجعی ماشین په منځ د دوه ثابتو درجو چی یو ئی د حرارت منبع اوبله ئی Sink دتودوخي اخیستونکی وي عمل کړی وي. هر یوه منبع (مخزن) او Sink دکالوین په درجه معین شوی وی په رجعی دوران کی متناسب مقدار حرارت خارج یا داخلیږی . که په دغه حالت کی q_2 له منبع څخه انتقال شوی حرارت وی ، د T_2 او T_1 د تودوخی د درجو په مطابق د ترمودینامیك درجه دلاندی معادلی په اساس تعین کیږی.

$$\frac{-q_2}{q_1}=\frac{T_2}{T_1}\ ....16$$

بناپردی د تودوخی درجی دکارکوونکی جسم له طبیعت څخه په مستقله لار تعین شوی وی هغه داده چی مونږ خاصو موادو ته ضرورت نه لرو لکه د ترمودینامیك مواد.

صفر درجه ، مونږ ته دا امکان شته چی په ترمودینامیك درجه د صفر مقام استنتاج کړو، د (16) مې معادلې پواسطه په ترتیب حاصلولای شو:

$$\frac{-q_2}{q_1}=\frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_1}{q_2}=\frac{-T_1}{T_2}$$

$$1+\frac{q_1}{q_2}=1-\frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_2+q_1}{q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 17$$

که د T_1 په عوض مساوی (صفر) په دی رابطه کی وضع شی لاسته راځی.

$$\frac{q_2+q_1}{q_2}=1$$ (یعنی د ترمودینامیك درجه صفر ده)

دصفر نقطی عمده تعریف دادی: دترمودینامیکی درجی صفر نقطه د تودوخی هغه درجه ده چی رجعی ماشین ئی دسوړوالی مخزن (sink) کی لری او کار آنی (کفایت) ئي 1 وی یعنی ماشین د دی توانائی ولری چی په مکمل ډول حرارت په کارتبدیل کړی.

فعلاً ، لکه چی مونږ رومبی پوه شو. په کارباندی دحرارت مکمل اوښتون هغه وخت ممکن دی چی دایدیال ګاز درجه د تودوخی درجه مطلقه صفر وی. بناپردی د ترمودینامیکی درجی صفر نقطه د ایدیال ګاز له درجی سره یوشان (مساوی) ده. دیوشان مطلقه دوه درجو د جوړښ په حواله په هریوحالت کي د درجی سایز (اندازه) باید مساوی وی. دیخ دانجماد ټکی په 273,16 درجوکی اجرا او برابر شوی دی. ځکه دواړه حالتونوکی یوشان درجی دی د ایدیال ګاز، د تودوخی درجې سکیل اکثراً دکالوین په درجی ښودل شوی او سمبول ئی (K) دی.

د مطلقه صفر غیر قابل حصولی (بېحصولی):

له (14a) معادلی څخه ، دحرارت مکمل اوښتون په کار باندی ممکن دی که $\eta=1$ وی. لاکن دترمودینامیك له دوهم قانون سره تناقص دی. لهذا ممکن مونږ محاسبه کړی وی چی د ترمودینامیکی تودوخی درجه دمطلقه درجی صفر ده یا د هیڅ میخانیکی وسیلې په واسطه‌نشو کولای چی په دی عمل قادر شو همدا د مطلقه صفر غیر قابل حصولی ده چی د ترمودینامیك د دویم قانون پواسطه یو ضمنی مفهوم ده.

4-11 دماشین دکارآئی په رابطه عددی مسایل:

1- سوال: یو حرارتی انجن د $65°c$ او $21°c$ په منځ کی کارکوی دماشین کارآیې پیدا کړی.؟

حل: کارآیی

$$\eta=\frac{T_2-T_1}{T_2}$$

$$\eta=\frac{(273+65)-(273+21)}{(273+65)}=\frac{44}{338}$$

$$\eta=0,13017$$

2- سوال: دبخار د انجن کار آیی چی $127^{\circ}c$ او $27^{\circ}c$ درجو کی کارکوي محاسبه کړی. اوهم داجرا شوی کار اندازه محاسبه کړی کوم چی په مکمل دوران کی ئی په $127^{\circ}c$ کې 10^{3} کالوری حرارت اخیستلای وی.؟

حل:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{(273+127)-(273+27\ c)}{(273+127)} = \frac{100}{400} = 0,25$$

همدارنګه:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{w}{q_2} = 0,25$$

$$w = 0,25.q_2 = 0,25.10^3 = 250cals$$

3- سوال: د Car not انجن کی تهیه شوی حرارت $453,6kcals$ دی. د نوموړی انجن پواسطه څومره موثر کارسرته رسولای شو کوم چی د $0^{\circ}c$ او $100^{\circ}c$ په منځ کی کاروکړی.؟

حل :

$$\frac{w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},\ \ w = q_2\frac{T_2 - T_1}{T_2} = 453600\frac{373-273}{373}cals$$

$$w = \frac{453600 \times 100}{373}.4,184\ joules$$

$$w = 5,088.10^{+5}\ joules$$

4- سوال : اجرا شوی اعظمی کار په erg باندی محاسبه کړی ، د Isothermal او ترمودینامیکی رجعی انبساط د 5 موله ایدیال ګاز له پاره کوم چی له (2) اتموسفیره تر (15) اتموسفیره په $298k$ کې کار وکړی.

$$R = 8,314.\times10^{7}erg, k^{-1}.mol^{-1}$$

(جواب $28,52kJ$)

5- سوال: دبخار دانجن اعظمی کار آیی محاسبه کړی، که انجن د $110^{\circ}c$ او $25^{\circ}c$ په منځ کی کار وکړی دبخار د دیګ د تودوخی درجه $140^{\circ}c$ ته لوړه کړای شی انجن باید څومره کار وکړی په دی شرط چی د Sink د تودوخی درجه مساوی وساتل شی.؟

6- سوال: دحرارت انجن د $100^{\circ}c$ او $0^{\circ}c$ په منځ کی کار کوی. د نوموړی انجن کارآئی پیدا کړی.

7-سوال : یو حرارتی انجن د $130^{\circ}c$ او $42^{\circ}c$ په منځ کی کار کوی. ددی ماشین کارآئی پیدا کړی.

ستاسو د علمیت آزموینه

1- د ترمودینامیك دلومړی قانون محدودیت څه دی.؟

(جواب 1-4 ته مراجعه وشی.)-

2- a. دترمودینامیك د دویم قانون حالت او توضیح ئی؟

b. ثبوت کړی چی د ټولو رجعی انجنونو دورانی عملکرد ، T_1 او T_2 مساوی محدود شوی تودوخی درجو په منځ کی مساوی کارآئی لری.
(جواب 2 – 4 او 5 – 4 مقالو یا تعریفو ته مراجعه وشی)

3- د Carnot دکړی په کمك سره د رجعی انجن کارآئی انکشاف بیان کړی کوم چی د T_1 او T_2 تودوخی درجو په منځ کی کار کوی.
(جواب 6 – 4 تعریف ته دی مراجعه وشی)

4- خود بخودی پیښې تعریف او د توضیح له پاره څلور مثالونه ورکړی.
5- د خود بخودی معیار کوم دي ؟ تفسیری گذارش ورکړه چی یو خود بخودی تفسیر د داخلی انرژی له کموالی سره توام وی.

6- دخودبخودی پیښې کی څه په نظر کی نیول کیږی؟ په خودبخودی تعامل کی کوم دوه میلانه نافذ دی؟

7- خپل علمیت (دانش) و آزمايي.

a. بررسی او توضیح $dE = Tds - pdv$

i. د ترمودینامیك له لومړی قانون سره څومره صراحت لری؟
ii. دترمو دینامیك له دویم قانون سره څومره صلاحت لري.

پنځم فصل

انتروپی Entropy

5-1 مقدمه:

دترمودینامیك لومړی قانون دانرژی دمعادلی یوحالت تعریف شوی. دترمودینامیك دویم قانون تراوسه په یوه بله تابع (انتروپی) بیان شوی دی . (په یونانی ژبه کی انتروپی تغیر تعبیر شوی دی) Clausius دغه تابع د (S) پواسطه ارائه کړی او car not دکړی په واسطه ئی انکشاف ورکړی دی په ساده روش سره انتروپی اظهار شوی ده چی هغه اندازی پوری مربوط ده لکه مقدار د فشار،حجم او د تودوخی درجه دغه فکتورونه چی دموادو حالت تعریف کولای شی. کولای شو چی د Car not کړی څخه په استفادی انکشاف ورکړو.

5-2 دانتروپی انکشاف د Car not له کړی څخه:

د Car not دکړی په مطابق کارآئی ورکوی لکه:

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad ....1$$

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} \quad ....2$$

2. معادله کولای شو په عمومی شکل ولیکو لکه:

$$\frac{q_{rev}}{T} = Cons\tan t \quad ....3$$

کله چی د تودوخی په T رجعی درجه کی پیښه سرته رسیدلی وی q_{rev} دجذب شوی یا آزاد شوی حرارت مقدار دی.

د $\frac{q_{rev}}{T}$ مقدار نمایش یو تعریف شوی مقدار یا دتابع حالت دی. یعنی دسیستم انتروپی تغیر دی.

که 2مه معادله (+) مثبته علامه وزکړي q_2 د سیستم په واسطه جذب شوی حرارت دی او که (-) منفی علامه ورکړي (q_1) د سیستم پواسطه له لاسه ورکړی حرارت دی. (2) معادله په بل شکل هم لیکل کیږی یعنی:

$$\frac{-q_1}{T_1} = \frac{+q_2}{T_2}$$

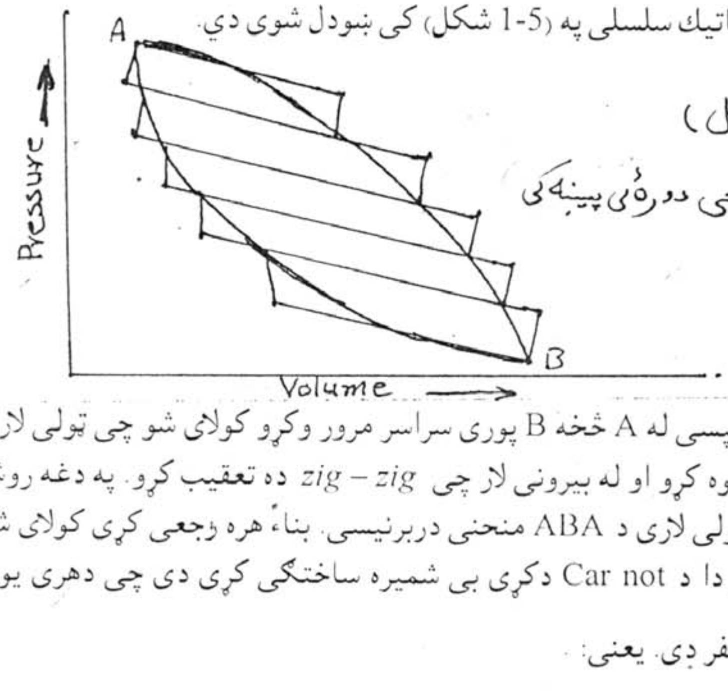
$$\frac{-q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

بناپردی کله چی Isothermal او ادياباتيك پيښه د Car not کړی کی په ډيره کراره سرته ورسيږی (رجعی) د $\frac{q}{T}$ برخه (نسبت) مساوی صفر دی پس

$$\sum_{Cycle} \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

ځينی دورانی (کړيز) پيښی که رجعی سرته ورسيږی کولای شو چی د Car not دکړيو په سلسلو کی يې شموليت وښيو . دکړيز (دورانی) پيښو په ملاحظه ، کوم تغير چی له A حالت څخه B حالت او بيرته A حالت ته رجعی سرته ورسيږی د ABA لاړ ممکن ملاحظه شوی دی چی د car not دکړيو په شمير کی شامل دی. دمثال په ډول Isothermal او اديا باتيك سلسلي په (5-1 شکل) کی ښودل شوی دي.



(۵-۱ شکل)

دانتروپی تغير په رجعی دورهٔی پيښه کی

له A څخه پيل، غواړو په ټولو کړيو پرليسی له A څخه B پوری سراسر مرور وکړو کولای شو چی ټولی لاری د لومړی دياګرام (طرح) په داخل کی لغوه کړو او له بيرونی لاړ چی $zig-zig$ ده تعقيب کړو. په دغه روش سره زياتی کړی پريښودل کيږی طبعاً ټولی لاری د ABA منحنی دربرنيسی. بناءً هره رجعی کړی کولای شو چی په پام کی ونيسو اويائی لغوه کړو دا د Car not دکړی بی شميره ساختګی کړی دی چی دهری يوی لپاره هم د $\frac{q}{T}$ حاصل تقسيم مساوی صفر دی. يعنی:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

لهذا د $\widehat{ABC}$ د درجعی کړی له پاره کوم چی د Car not دکړی په سلسله کی شاملی دی، د پورتنی بيان په اساس مونږ کولای شو وليکو:

$$\sum q/_{T} = 0$$

د بی نهايته زياتو تغيراتو له پاره ، پورتنی معادلې په لاندې ډول ليکلای شو:

$$\sum_{Cycle} \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

څرنګه چې کړی په دوه مرحلو کې یعنې له A څخه تر B او بیرته B څخه تر A پوری ده پس په لاندی ډول ئې لیکلای شو:

$$\sum_{Cycle} \frac{q_{rev}}{T} = \sum_{A\to B} \frac{q_{rev}}{T} + \sum_{B\to A} \frac{q_{rev}}{T} = 0..........4$$

له (4) معادلې څخه هم داسې لیکلای شو:

$$\sum_{A\to B} \frac{q_{rev}}{T} = -\sum_{B\to A} \frac{q_{rev}}{T}$$

معلومدار چې د $\sum_{A\to B} \frac{\delta q_{rev}}{T}$ مقدار تعریف شوی (معین) دی. تغیرات دلاری مسیر څخه مستقل دی صرف د سیستم ابتدائی او وروستنی حالتونو پوری اړه لری.

دتابع دغه حالت دانتروپی په نامه یاد شوی دی چې سمبول ئې S دی. که S_A د A حالت ابتدائی حالت انتروپی او S_B ، B وروستنی حالت انتروپی وښودل شی د انتروپی تغیر د Δs دی چې په لاندی رابطه کې ښودل شوی دی.

$$\boxed{\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T}} \quad ....5$$

دهر بی نهایت کوچنی تغیر له پاره، ښودلای شو:

$$\boxed{ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}} \quad ....6$$

دا مشکله ده چې د سیستم دانتروپی عمل توضیح شی، لاکن د انتروپی تغیر دسیستم د تغیر په جریان کې ممکن دی. چې مصلحتاً د (6) معادلې پواسطه توضیح شوی دي.

5-3 دانتروپی واحدات:

دانتروپی واحد (اندازه) Energy Temperature $^{-1}$ دی. عموماً انرژی په کالوری او انتروپی په کالوری فی درجه باندی ارائه شوی دی . یعنې $(cal.\deg^{-1})$ چې اکثراً دانتروپی واحد ښودل شوی دی $(e.u)$

څرنګه چې انتروپی دموادو مقدار پوری اړه لری. په مساوی یا یوشان ډول په واضح توګه باید معین شوی وی بناءً مونږ دانتروپی واحد کالوری فی درجه فی مول یا کالوری فی درجه فی ګرام لرو.

5-4 دانتروپی تغیر دادیاباتیك پیښه کې صفر دی:

څرنګه چې په ادیاباتیك پیښو کې سیستم نه حرارت اخلی او نه ئې له لاسه ورکوی لهذا ∂q او دانتروپی تغیر ds صفر دی. بناپردی مونږ ویلای شو چې ادیاباتیك پیښې Isoentropic دی.

5-5 درجعی پیښو له پاره دانتروپی تغیر په ایدیال ګاز کې:

مونږ پوهیږو چې دبی نهایته کوچنی رجعی پیښی له پاره دترمودینامیك دلومړی قانون معادله په بل ډول هم لیکلای شو:

---

q . یو مکمله تفاضلی نه ده نوځکه د δq په عوض dq نشو لیکلای.

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

که کار صرف انبساطی کار وی پس:

$$dE = \delta q - pdv$$

$$\frac{dE}{T} = \frac{\delta q}{T} - \frac{pdv}{T} \text{..........}7$$

$$\frac{\partial q}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dv$$

$$ds = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dv \text{..........}8 \qquad \frac{\partial q_{rev}}{T} = ds$$

که مونږ صرف دایدیال ګاز یو (1) مول فرض کړو.

$$dE = C_V dT$$

مولار حرارتی ظرفیت په ثابت حجم کی $= C_V$ کله چې $dE = C_V dT$ وي

او $PV = RT$ له دغو رابطو څخه په (8) معادله کی ئی قیمتونه وضع شی مونږ لرو:

$$ds = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{v}dv$$

$$\int ds = \int \frac{c_v e}{T}dT + \int \frac{R}{v}dv$$

د انتیګرال ثابت یعنی دتودوخی درجه په مطلق صفر کی انتروپی ده.

$$S = c_v.LnT + RLnv + \bar{S}_O \text{......}9$$

$$S_1 = c_v LnT_1 + RLnv_1 + S_O \text{.........}10$$

$$S_2 = c_v LnT_2 + RLnv_2 + S_O \text{............}11$$

$$S_2 - S_1 = \Delta s = CvLn\frac{T_2}{T_1} + RLn\frac{V_2}{V_1} \text{................}12$$

په دغه معادله کی دحجم په عوض فشار هم وضع کولای شو چی $v, \frac{RT}{p}$ او C_V پواسطه $C_P - R$ دی پس:

$$\Delta s = C_p Ln\frac{T_2}{T_1} - RLn\frac{p_2}{p_1} \text{...................}(13)$$

خصوصی حالتونه: دری خاص حالتونه د بحث مورد دی.

1. دثابت حجم له پاره (Isochoric) پیښیږي.یعنی $v_1 = v_2$ دی چی (12) معادله لاندی شکل لری.

$$\Delta S_V = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} \text{..........}14$$

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

2.دثابت فشار له پاره (Isobaric) پیښیږي . یعنی $p_1 = p_2$ دی چی (13) معادله لاندی شکل لری:

$$\Delta S_p = c_p Ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} ....15$$

3.دثابتې تودوخې درجې له پاره (Isothermal) پيښې يعنې $T_1 = T_2$ چې (12) او (13) معادلې لاندې شکل لري.

$$\Delta s = -RLn\frac{v_2}{v_1} = -RLn\frac{p_2}{p_1} ....16$$

(12) او (13) معادلي با اهميته دي. چې دغه حالت لپاره رجعي اديا باتيکې پيښې کولای شو پرمخ بوزو (انکشاف ورکړو) ځکه دهرې پيښې له پاره انتروپې ثابته پاتې کيږي يعنې $\Delta s = 0$ ده بناپردي له (12) معادلې څخه لرو:

$$0 = c_v Ln \frac{T_2}{T_1} = -RLn \frac{v_2}{v_1}$$

$$\left. c_v Ln \frac{T_2}{T_1} = -RLn \frac{v_2}{v_1} \right] ....17$$

د (14) او (15) معادلو په باره کې ضميمې ياد داشت:

1- نوموړې معادلې په جامد ، مايع او ګازي سيستمونو کې يو ډول قابل داجرا دي او دې ته الزام نه لري چې د سيستم طبعيت داسې جوړ کړي چې دوی انکشاف (پيشرفت) ورکړي

2- ثانياً درجعی او غير رجعي تغيراتو له پاره پخپل قوت پاتې دي لکه دانتروپې تغير تعريف شوی چې دسيستم ابتدائي او وروستنې حالتونو پورې اړه لري او دې پورې اړه نه لري چې سيستم کوم مسير طی کړی دی.

5-6 دانتروپې د تغير په رابطه عددي مسايل:

1. د Mg مولر حرارتي ظرفيت په ثابت فشار کې $(6,20 + 1,3\times10^{-3}T - 6,80\times10^{-4}T^{-2})$ ورکړ شوی دی.په انتروپې کې تزايد محاسبه کړې کله چې يو اتوم ګرام فلز ته حرارت ورکړشي په ثابت فشار کې ئې دتودوخې درجه له $27^{o}c$ څخه $127^{o}c$ ته لوړه شي.

حل: مونږ پوهيږو چې په ثابت فشار کې Δs عبارت دی له:

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = \int_{300}^{400} \left(\frac{6,20 + 1.3\times10^{-3}T - 6,8\times10^{-4}T^{-2}}{T}\right)dT$$

$$\Delta s = \left[6,20Ln\frac{400}{300} - 1.3.10^{-3}(400-300) - 3.4.10^{-4}\right]\times\left[\frac{1}{400^2} - \frac{1}{300^2}\right]$$

$$\Delta s = 1.7487\, cal/\deg ree$$

2- د (3) موله هایدروجن دانتروپی تزاید محاسبه کړی کوم چی دغه تغیرات له 300k په 0,1 اتموسفیر تر 1000k په یو اتموسفیر کی که $c_p = 7cal/\deg/mol.$ وي.

حل: دیومول گاز له پاره مونږ پوهیږو چی:

$$\Delta s = c_p Ln\frac{T_2}{T_1} - RLn\frac{p_2}{p_1}$$

$$= 3.7 Ln\frac{1000}{300} - 3(2) Ln\frac{10}{1}$$

$$\Delta s = 11,469996\ cal/\deg ree$$

3- دانتروپی تغیر محاسبه کړی کله چی یومول کامل گاز په $27^{\circ}c$ تودوخه کی له 2 لیتره څخه 20 لیتره ته په ثابت یو اتموسفیر فشار کی تزاید وکړی.

حل: مونږ پوهیږو چی:

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + -\frac{R}{V}dv$$

$$\int ds = c_v\int\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

$$s_2 - s_1 = \Delta s = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} + TLn\frac{v_2}{v_1}$$

په ثابت فشار کی کله چی $T_1 = T_2$ وی پس.

$$\Delta s = RLn\frac{v_2}{v_1} = 2,303R\log\frac{20}{2}$$

$$\Delta s = 2,303\times 2\times\log\frac{20}{2}$$

$$\Delta s = 4,606\ cal/\deg/mol$$

$R = 2$

$v_1 = 2liter$

$v_2 = 20liter$

4- دایدیال گاز د 2 موله ترمودینامیکی انبساط انتروپی محاسبه کړی. که حجم له 5liter څخه 50 لیترونه په 300k کی زیات شی.

$R = 8,314J\bar{k}.mol^{-1}$

حل: دیومول ایدیال گاز Isothermal رجعی انبساط لپاره لرو:

$$\Delta s = RLn\frac{v_2}{v_1}$$

د (2) مول گاز لپاره:

$$\Delta s = 2RLn\frac{v_2}{v_1} = 2R\times 2,303\log\frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = 2\times 8,314\times 2,303\times\log\frac{50}{5} = 38,29\,jk^{-1}$$

5 په انتروپي کې تغير محاسبه کړئ کوم چې دايډيال ګاز 2 موله ړوبې حجم ئې 100 ليتره په 323k کې وی له حرارت ورکولو وروسته حجم ئې 150 ليتر په 423k کې کيږی.

$R = 8,314\, jk^{-1}.mol^{-1}$ ، $c_v = 32.97\, jk^{-1}mol^{-1}$

حل: ديومول ايډيال ګاز له پاره مونږ پوهيږو چې:

$$\Delta s = c_v Ln\frac{T_2}{T_1} + RLn\frac{v_2}{v_1}$$

پس د (2) مولو لپاره عبارت دی له:

$$\Delta s = 2c_v Ln\frac{T_2}{T_1} + 2RLn\frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = 2\times 2,303\left[c_v \log\frac{T_2}{T_1} + R\log\frac{v_2}{v_1}\right]$$

$$= 2\times 2,303\left(32,97\log\frac{423}{323} + 8,314\log\frac{150}{100}\right)$$

$$= 24,52 JK^{-1}$$

6- د 2 مول ايډيال ګاز په Isothermal رجعي انبساط حالت کې د انتروپي تغير محاسبه کړئ چې په 303k کې حجم ئې له2 ليترو څخه 20 ليتروته زيات شي.؟

(جواب – 38,24)

7- د (3) دری موله ايډيال ګاز دانتروپي تغير محاسبه کړئ کله چې په 323k کې ئې حجم 100 ليتره او له حرارت ورکولو وروسته په 373k کې ئې حجم 200 ليتره دی. ددغه ګاز له پاره د c_v قيمت $c_v = 29,29\ Jk^{-1}.mol^{-1}$ دی.

(جواب – $75,72 Jk^{-1}$)

8- دلاندې تعامل له پاره دانتروپي تغير محاسبه کړئ

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

په $25^{\circ}c$ کې ورکړ شوی لاندې ستندرد انتروپي ګانې عبارت دی له:

$H_{2(g)} = 31,211\ cal\ /\deg./\,mole$

$Cl_{2(g)} = 53,286\ cal/\deg/\,mole$

$Hcl_{(g)} = 44,617\ cal/\deg/\,mole$

حل:

$$\Delta s = S_2HCl - (sH_2 + sCl_2)$$

$$= 2\times 44,617 - (31,211 + 53,286)$$

$$= 4,737\ cal/\deg/\,mole$$

9- ديومول ايډيال ګاز د رجعي Isothermal تراکم په جريان کې چې د تودوخې درجه $27^{\circ}c$ ده فشار له 1atm څخه 100atm ته زياتيږي دانتروپي او آزاده انرژی تغيرات محاسبه کړئ.؟

$$R = 8,314\ jk^{-1}.mole^{-1}$$

حل: ځونږ پوهیږو چې د رجعی Isothermal فشار له پاره:

$$\Delta s = -RL_n \frac{p_2}{p_1}$$

$$= -8,314 \times 2,303\ \log \frac{100}{1}$$

$$= -8,314 \times 4,604 \qquad = -38,29428\ jk^{-1}.mole^{-1}$$

اکثراً

$$\Delta G = nRT\ Ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= 1 \times 8,34 \times 300 \times Ln100$$

$$= 1x8,314 \times 300 \times 2,303 \times 2$$

$$= 11488,2852\ jk^{-1}mole^{-1}$$

10- دانتروپی او آزادی انرژی تغیرات دیو (1) مول ایتان په 323k کی له 20 اتموسفیره څخه تر 200 اتموسفیره تراکم شی محاسبه کړی:

حل: مونږ پوهیږو چې د ایزوترمال Isothermal رجعی پیښې کی له پاره:

$$\Delta s = -RLn \frac{p_2}{p_1} = -8,314 \times 2,303 \log \frac{200}{20}$$

$$\Delta s = -19,147\ jk^{-1}.mol.$$

اکثراً

$$\Delta 6 = nRTLn \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8,314 \times 323 \times 2,303 \log \frac{200}{20}$$

$$\Delta 6 = 6184,527\ jk^{-1}mol^{-1}$$

5-7 دجهان دانتروپی تغیر په رجعی (غیر خودبخودی) او غیر رجعی په (خودبخودي) پیښو کی:

فرضاً دتودوخی په ثابته درجه T کی ، د رجعی پیښې پواسطه یو سیستم دحالت تغیر تحمل کوی چې دحالت دغه تغیر له چاپیریال څخه د حرارت جذبولو (q_{rev}) پواسطه صورت نیسی د سیستم په انتروپی کی زیاتوالی راځی. (Δs_{sys}) دتعریف په مطابق د انتروپی تغیر دانبساط پواسطه باید چې وریې کړی.

$$\Delta s_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} ....19$$

څرنګه چې دغه حرارت چاپیریال ئی له لاسه ورکوی. لهذا دچاپیریال دانتروپی تغیر . $\Delta s_{sur.}$ دانبساط په واسطه وی.

$$\Delta s_{sur} = -\frac{q_{rev}}{T} ....20$$

(منفی علامه دامفهوم لری چی چاپیریال حرارت له لاسه ورکړی). اوس (19) او (20) معادلې سره جمع کوو. دا صحیح ده چی د سیستم دانتروپی تغیر او چاپیریال دتغیر حاصل جمع د رجعی پیښې په جریان کی مساوی صفردی.

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} + (-\frac{q_{rev}}{T})$$

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{rev}}{T} = 0 ....21$$

اوس د تودوخی په ثابته درجه T کی دغیر رجعی پیښی په واسطه دحالت تغیر چی سیستم ئی یوشان تحمل کوی ملاحظه کوو. څرنګه چی انتروپی دسیستم دحالت یوه تابع ده. دسیستم په انتروپی کی زیاتوالی باید یو شان وی. صرف نظر له مسلم امر نه، سره لدې چی د رجعی یا غیر رجعی په حدود کی تغیر راوړل شوی وی.

$$\Delta s_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} ....22$$

په غیر رجعی پیښه کی ، دسیستم پواسطه اجرا شوی کار باید لږ وی او لدې خاطره دسیستم په واسطهجذب شوی حرارت (q_{irr}) نسبت (q_{rev}) ته باید لږ وی.

دچاپیریال په واسطه دحرارت کمیدل ملاحظه کیږی چی په رجعی توګه بی نهایته ورو واقع شوی دی بناءً چاپیریال باید دانتروپی تغیر ورکړي وی لکه:

$$\Delta s_{sur} = -\frac{-q_{irr}}{T} ....23$$

د (22) او (23) معادلو له جمع څخه مونږ لرو:

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{irr}}{T} ....24$$

څرنګه چی $q_{irr} \langle q_{rev}$ پس

$$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{irr}}{T} \rangle 0$$

$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} = 0$ د رجعی پیښی له پاره

$\Delta s_{sys} + \Delta s_{sur} \rangle 0$ د غیر رجعی پیښی له پاره

د سیستم او چاپیریال دانتروپی مجموعی تغیر ته جهانی انتروپی تغیر وائی . چی په انتروپی کی دغه تغیر درجعی یا غیر رجعی پیښو په نتیجه کی راوړل کیږی لکه چی پورته پری بحث وشو.

دغیر رجعی پیښی دانتروپی تغیر په انبساط کی چی د چاپیریال دحرارت دلاسه ورکولو په واسطه صورت نیسی رجعت ئی بی نهایت زیات سایز (مقدار) حرارت ته ضرورت لری.

په طبیعت کی زیاتی پیښی غیر رجعی دی چی دجهان انتروپی د زیاتوالی په حال کی ده کله چی انتروپی اعظمی حالت ته ورسیږی پس موثر کار باید متوقف شی او ژوند مکمل آخر ته ورسیږی چی Calusius دجهان حرارتی مرګ یاد کړی (یانومولی) دی.

5-8 دانتروپی تغیر دشکلی تغیر لپاره:

دانتروپی تغیر دشکلی تغیر سره ارتباط لری. له جامدځخه مایع ته (ذوب) ، مایع په بخار (تبخیر عملیه) کرستل له یو شکل څخه بل شکل ته اړول ، سیستم په تعادل حالت کی ، دغه ټول دشکلی تغیر پیښی دی هغه حرارت چی دتراکم په اساس تهیه کیږی د Latent حرارت په نامه یاد شوی دی. دشکلی تغیر که سیستم رجعی انتقال کړی وی. د هریو ذوب یا تبخیر لپاره د پیښی د انتروپی تغیر لپاره باید لاندی معادله وی.

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

څرنگه چی دهرانتقال حرارت چی ثابت فشار لاندی سرته ورسیږی ، فقط انتلپی تغیر ده ، لهذا کولای شو چی ولیکو:

$$\Delta S\ trons = \frac{\Delta H_{trons}}{T}$$

د ذوب په حالت کی ، دانتروپی زیاتوالی عموماً د ذوب انتروپی په نامه یاد شوی دی چی د لاندی معادلی پواسطه ورکړ شوی دی.

$$\Delta s_f = \frac{\Delta H_f}{T}$$

ΔH_f د ویلی کیدو حرارت دی.

مختصراً د تبخیر د انتروپی تغیر

H_V د تبخیر حرارت دی.

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T}$$

9-5 عددی مسایل دشکلی تغیر لپاره دانتروپی د تغیر په رابطه:

1- سوال : اوبه په $100^\circ c$ کی خوټیږی او د latent د حرارت تبخیر په $100^\circ c$ کی $536\,{cal}/{g}$ دی د $10\,gm.mol$ اوبو د تبخیر د انتروپی تغیر محاسبه کړی.

حل: مونږ پوهیږو چی $\Delta s = \frac{m\Delta H_V}{T}$ دی

$$\Delta s = \frac{180 \times 536}{373} = 258,651\,{cal}/{\deg}/mole$$

دلته $m = 10gm.mole = 10 \times 18 = 180grams$ او $T = 273 + 100 = 373k$

2-سوال: د انتروپی تغیر محاسبه کړی کله چی 1gr یخ داوبو په بخار تبدیل کړشی.

حل: دغه پیښه لاندی مراحل لری.

1- دیخ ذوب چی $o^\circ c$ تودوخه لری د تودوخی ورکولو څخه مایع کیږی خو د تودوخی درجه ئی $o^\circ c$ دی.

2- له $0^\circ c$ څخه تر $100^\circ c$ پوری حرارت ورکول کیږي. تبخیریدي اوبو چی 100° تودوخه ولری په 100° کی په بخار تبدیل شی.

لهذا د انتروپی تغیر د 1gm یخ د ذوب په $o^\circ c$ کی عبارت دی له:

$$\Delta s_f = \frac{\Delta Hf}{T} = \frac{80}{273} = 0,2931 \, cal/\deg/mol \qquad .i$$

په صفر $o^{\circ}c$ دیخ د ذوب حرارت $80 \, cal/gr$ دی.

ii. د انتروپی تغیر د 1gr اوبو چی په $o^{\circ}c$ تر $100^{\circ}c$ پوری حرارت ورکول کیږی.

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{m.s.dT}{T}$$

د حرارت دتعریف په اساس

$$\delta q_{rev} = m.s.dT \text{ ظرفیت}$$

$$S = \int_{273}^{373} \frac{msdT}{T} = ms \ln \frac{T_2}{T_1} = ms \ln \frac{373}{273}$$

$$S = 1+1+2,303 \log \frac{373}{273} = 0,31216 \, Cal/\deg/gr$$

iii) د یو ګرام اوبو چې د تودوخې درجه 100^0C په همدې درجه کې په بخار تبدیلی شي د انتروپی تغیر یې عبارت دی له:

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T} = \frac{540}{373} = 1.4472 \, Cal/\deg/gr$$

(د یو ګرام اوبو د تبخیر پټ حرارت $540 \, Cal/\deg/gr$ دی)

د انتروپی مجموعی تغیر مساوي دی له حاصل جمع د انتروپي تغیراتو په پورته درې مرحلو کې یعنې:

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_F + \Delta S_L + \Delta S_V = 0.2913 + 0.3121 + 1.4472$$

$$\Delta S_{Total} = 2.0534 \, Cal/\deg/gr$$

دریم سوال:- 373K د اوبو یو مول بخار په 273K په یخ تبدیل شوی دی. د دغو پېښو انتروپی تغیرات محاسبه کړی. د یخ د ذوب او تبخیر حرارتونه په ترتیب 334,7 او $2259 \, J/gr$ وي.

جواب: $156,44 JK^{-1}$.

څلورم سوال:- د انتروپی تغیر محاسبه کړی که یو مول مایع اوبه چې د تودوخې درجه یې 373K وي په یو شان تودوخې درجې کې په بخار تبدیل شي فرضاً د اوبو د تبخیر حرارت $2259 \, J/gr$ وي.

جواب: $109.04 JK^{-1}$.

پنځم سوال: که په 0^0C کې یو مول یخ په اوبو ویلي شي په انتروپي کې تزاید محاسبه کړی د اوبو د ذوب پټ حرارت $80 \, Cal/gr$ دی.

شپږم سوال:- د انتروپي مجموعي تغیر محاسبه کړی که په ثابت یو اتموسفیر فشار کې یو مول اوبه په بخار باندې رجعي ایزوترمان تبدیلې شي ورکړی شوی حالت.

$$H_2O_L \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad , \quad \Delta H = 9720\, Cal/mole$$

اووم سوال:- په انتروپي کې زياتولی محاسبه کړی کله چې يو مول يخ په 273K کې وي.او په 373K په بخار تبديلې شي په يو اتموسفير فشار کې د يخ د ذوب حرارت چې د تودوخې درجه يې 273K وي $334,7\, J/gr$ او په 373K کې د اوبود تبخير حرارت $2259 JK^{-1}$ دی. د اوبو متوسط مخصوصه حرارت $4,184\, J/gr$ دی.

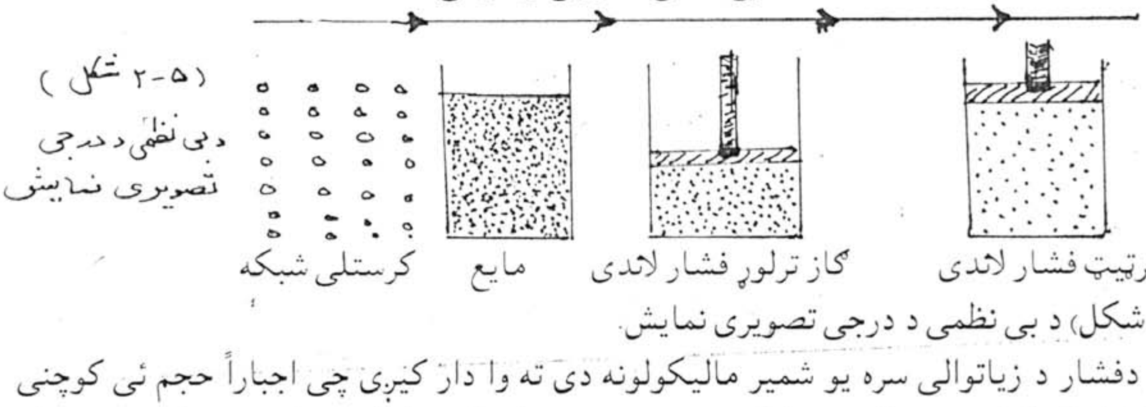
جواب:- $154,66 JK^{-1}$.

5-10 د انتروپي فزيکي مفهوم:

که په انتروپي کې تغير په لاندې ډول وښودل شي لکه $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ نو دغه معادله د انتروپي تعريف رد وي دلته دوه جنبې په کار وړل کيږي تر څو د فزيکي مقاصدو لپاره يو تعريف ورکړي. مونږ پايد دا په بدلولو کې تر بحث لاندې ونيسو.

1. انتروپي د يو سيستم د ماليکولونو د بې نظمي يا بی ترتيبي درجه ده. د خودبخودی پيښود مشخصه حالت په لاندې مثالو کې ملاحظه کيږي. په يو متجانسه فلزي ميله کې د حرارت جريان له ګرم څخه سوړ انجام ته، د يو ګاز نفوذ بل ګاز کې، د منحلې مادې انحلال په يو حل کوونکی کې او داسې نور، چې دا په مربوطه سيستم کې د ماليکلونو د بی نظمي يا بې ترتيب جوړېدنې سره يوځای دی. په ټولو دا ډول پيښو کې د انتروپي زياتولی پيښيږي بناءً د بی نظمي يا بې ترتيبي د اندازه ګيري په شان، ممکن د انتروپي رعايت شوی وي کوم چې په يو سيستم کې بهرته ماليکولونه تنظيم کيږي.

مونږ په فرضي ډول د بې نظمي يا بې ترتيبي مفهوم په يو سيستم کې د (5-2 شکل) پواسطه روښانه کولای شو. د ګاز په حالت کې چې فشار لږ وي ماليکولونه آزادنه حرکت کوي هر ماليکول د بې ترتيبي په جهت کې آزاد حرکت لري او معين مقام کې محدود نه وي.



(5-2 شکل) د بی نظمی د درجی تصويری نمايش.

دګاز دفشار د زياتوالی سره يو شمير ماليکولونه دی ته وا دار کيږی چی اجباراً حجم ئی کوچنی شی لهذا ماليکولونه يو جانس پيدا کوی چی محدوده ساحه کی راټول شی او دبی نظمی درجه نظر ړومبی حالت ته کميږی او په سيستم کی دهغوی حکمروائی او نظم زياتيږی . دماليکولو دغه نظم

دبین المالیکولی کشش په واسطه هم زیاتیږي چې دغه عمل زیات اوزیات نظم رامنځ ته کوی لکه چې فشار زیات شي. کله چې فشار په کافي اندازه لوړ شي او د تودوخې درجه بحراني نقطې ته را ټیټه شي ګاز په مایع بدلیږي. په دي حالت کې مالیکولونه نظر ګاز حالت ته یوبل سره نږدې وی. دا مالیکولونه حتی ډیر زیات دعالي نظم حالت لري نسبت هغه ګاز ته چې لوړ فشار لاندې دی. دبین-المالیکولي قواو ډیر زیاتوالي مایع حالت کې وی چې دعالي نظم لرل حالت مطلب دی. کله چې د تودوخې درجه د انجماد نقطې ته ورسیږي مایع په جامد حالت بدلیږي . مالیکولونه ، اتومونه یا آیونونه په دي حالت کې معین ځای لري چې په دقت سره معینه کرستلي شبکه لري. دغه ذرات په معینه فاصله کې محدود حرکت لري صرف د دوی آزادی د اهتزازي یا وضعيځ حرکت لرل دی. په نهائی سرښت کې حتی د د دوی حرکات باید چې و دریږي سرانجام به Ok کې قاطعیت حکمفرما کیږي او په دي حالت کې ویلای شو چې بی نظمی صفر کیږي . دمواد و د آزادي یا بي نظمی درجه له ګاز حالت څخه جامد حالت ته په تدریج تنزل کوي چې پدې حالت کې دانتروپي تغیر هم ورسره یوځای وی. یعنې د ګاز په حالت کې لوړه او جامد حالت کې انتروپي لږوی . ویلای شو چې په **Ok** جامد حالت کې انتروپي صفر ده.

2- د انتروپي احتمالي اندازه کول: خود بخودي پیښې له لږ احتمال څخه ډیر احتمال ته منشا اخلي مونږ باید تل په دي پوه وسو چې خود بخودي پیښې د انتروپي زیاتوالي سره یوځای وی. لهذا مونږ کولای شوچې د دغه ترمودینامیکي حالت په احتمال د انتروپي تابع تعین کړو. څرنګه چې دواړه انتروپي او ترمودینامیکي احتمال په پیښه کې همزمان زیاتوالي مومي مونږ کولای شو دتعامل حالت لکه اعظمي احتمالي حالت ترملاحظې یا رسیده ګی لاندې ونیسو. په دی معنی چې کله یو سیستم ته کیني خواته توجه وشي دتعادل حالت پخپله سرته رسیږي . Boltzmann په تجربي لحاظ دسیستم دحالت د انتروپي s او ترمودینامیکي احتمال (w) ترمنځ رابطه کوم چې دواړه په مساوی زمان کې زیاتیږي برقراره کړیده لکه:

$$S = k\ Lnw + constant$$

K د *Boltzamann* ثابت دی چې مساوی ده له

$$K = 1{,}380.10^{-16}\,erg\ \deg^{-1}.mole^{-1}$$

پلانك اصلاح او په لاندې ډول ئې بیان کړی دی :

$$S = k\ Lnw$$

دغه معادله *Boltzmann – Plank* معادلې په نامه یادیږي . Boltzmann د سیستم ترمودینامیکي احتمال ئې پیدا کړی دی لکه (د حالت واقعي احتمال نسبت احتمالي حالت په کوم کې چې هلته دمساوي انرژي اوحجم لپاره نظم تکمیل شوی ارائه کړ).

جامد په مطلقه ګازي تودوخه کې دنظم زیات حالت مفروض دی. لهذا $w = 1$ او $S = 0$ یعنې کرستلي جامد په مطلقه صفر کې صفر انتروپي لري.

3- انتروپي (Unavailable) انرژي اندازه ګیری ده. عموماً دیو جسم داخلي انرژي حرکي انرژي ته منسوب ده یعنې دمالیکولونو اهتزازي او دوراني انرژي ده. دترمودینامیك د دویم قانون په اساس

دانرژۍ دغه مختلف شکلونه معادل نه دي او په مکمل ډول په موثر کارنه اوړي بي لدې چي دي ته رسيده کي وشي چي د دغو مختلفو داخلي انرژۍ کومه برخه سودمنده ده. ددغې انرژۍ يوه برخه تل Unavailable ده او انتروپي ددي Unavailable انرژۍ اندازه ده د تودوخي په في واحد سره . يعني

$$Entropy = \frac{Unavailable}{Temperature} =$$

5-11 دماکسويل رابطه:

د انرژۍ ارتباط له فشار او حجم سره په Isothermal او اديباتيك پيښو کي دماکسويل رابطې باندي ياد شوي چي په لاندي ډول انکشاف ورکول شوي دي.

1- Isothermal پيښې کي $(dT = 0)$ دي

a. د تودوخي په ثابته درجه کي د انتروپي تغير له حجم سره عبارت دي له:

$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dE + \delta w}{T}$ ، څرنګه چي $\delta_q = dE + \delta w$ دترموديناميك دلومړي قانون په اساس، کار دبحث مورد دي صرف انساطي کار دي پس:

$$ds = \frac{dE + pdv}{T}$$

$$dE = T.ds - pdv$$

که پيښې Isothermal وي يعني د تودوخي درجه ثابته وي پس

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p - P$$

$$p = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \quad ....25$$

په ثابت حجم کي د تودوخي د درجي په پام کي لرلو سره تفاضلي عبارت دي له:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T.\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial v_{\ \delta T}} \quad ....26$$

په ثابت حجم کي، پوهيږو چي

$$Tds = Cv.dT$$

$$ds = \frac{Cv}{T}dT$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{Cv}{T}$$

د حجم په پام کي لرلو سره ئې تفاضلي عبارت دي له:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T.\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial v}\right)_T \quad ....27$$

(26)، (27) او (27a) معادلو له اتحاد څخه مونږ لرو:

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad ....28$$

28- معادله د انتروپی تغیر له حجم سره تعریف شوی ده.
دغه رابطه موږ ته هرترمودینامیکی سیستم بیانوی چی د تودوخی په ثابته درجه کی دانتروپی تزاید دحجم د تزاید په فی واحد مساوی دی په ثابت حجم کی دفشار تزاید د تودوخی درجی د تزاید په فی واحد کی.

b. د تودوخی په ثابته درجه کی، د انتروپی تغیر له فشار سره.

موږ پوهیږو د چی:

$$H = E + pv$$

$$dH = dE + pdv + vdp$$

$$(Tds = dE + pdv)$$

$$dH = Tds + vdp$$

که پیښه Isothermal وی یعنی T ثابته دی پس:

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

$$v = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad ....29$$

په ثابت فشار کی، د تودوخی درجی په پام کی لرلو سره تفاضلی ئی عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial p.\partial T} - \left[T\frac{\partial^2 S}{\partial p.\partial T} + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial p.\partial T} - \frac{T\partial^2 S}{\partial p.\partial T} - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad ....30$$

لاکن موږ تل پوهیږو چی په ثابت فشار کی:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{Cp}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T.\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \quad ....31$$

اکثراً

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

دفشار په نظر کی لرلو سره تفاضلی عبارت دی له :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial Cp}{\partial p}\right)_T \quad ....32$$

د (30) ، (31) او (32 می) معادلو له اتحاد څخه لرو:

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

یا

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T \text{...............33}$$

په ادیاباتیك پیښو کی (یعنی $dq = 0$ یا $ds = 0$ یا $dH = 0,$) دی

مونږ پوهیږو چی $dE = Tds - pdv$

لاکن په ثابت حجم کی $dv = 0$ ده

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) = T\text{...........34}$$

که انتروپی ثابته وی پس $ds = 0$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right) = -p\text{...........35}$$

که د (34) می معادلی په ثابته انتروپی کی ، دحجم په پام کی لرلو او 35 معادلې په ثابت حجم کې، د انتروپي په پام کې لرلو سره تفاضلي ونیول شي او نتایج ئی یوشان فرض شی لرو:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial s.\partial v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S, \frac{\partial_2 E}{\partial v.\partial s} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V}\text{..................36}$$

دابنیٔ چی د تودوخی درجی فی واحد زیاتوالی د حجم په زیاتوالی په یوشان انتروپیك پیښه کی مساوی ده دفشار د کموالی فی واحد دانتیروپی زیاتوالی په Isochoric پیښه کی.

لاکن $dH = Tds + vdp$

که فشار ثابت دی $dp = 0$ دی پس

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_P = T\text{..........37}$$

مختصراً که انتروپی ثابته وی پس $ds = 0$ ده.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V\text{..............38}$$

په ثابته انتروپی کی، دفشار په پام کی لرلو سره د (34) می معادلی او په ثابت فشارکی د انتروپی په پام کیلرلو سره د (35) می معادلی تفاضلی ونیول شی او نتایج ئی مساوی فرض کړشی پس لرو.

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P}\text{.............39}$$

په ایزوترمیك پیښه کی،د تودوخی درجی فی واحد دفشار په زیاتوالی مساوی دی، په ثابت فشار کی د حجم زیاتوالی فی واحد د انتروپی زیاتوالی سره.

(28) مه ، 33 مه، 36 مه او 39 مه معادلی عموماً د Maxwell معادلو په نامه سره پیژندل کیږی.

5-12 د Maxwell د رابطی کارول:

1. ایدیال گاز له پاره ښودل کیږی چی $Cp - C_V = R$

مونږ پوهیږو چی

د تعریف په اساس $C_P = \left(\frac{aH}{aT}\right)_P$

او

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

مونږ اکثراً پوهیږو چی دمتجانس سیستم انرژی E ، دمعین تشکل، ځانگړی قیمت دتابع دحجم او تودوخی درجی ده یعنی:

$$E = f(v.T)$$

پس

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \text{..........}40$$

یا

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \text{...........}41$$

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

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{...........}42$$

د تعریف څخه $H = E + pv$ لاکن

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (E+pv)}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad , \quad \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P = C_P$$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{...........}43$$

که له (43) معادلی څخه (42) مه معادله تفریق شی حاصلیږی:

$$C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \text{...........}44$$

که له (25) می معادلی څخه د p قیمت په دی معادله کی وضع دساده شی لرو:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = R$$

څرنګه چې

$$PV = RT \quad ، \; p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = R \text{ یا } v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R$$

بناپردی :

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P . v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R^2$$

$$p.v.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R^2$$

$$R.T.\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{ap}{\partial T}\right)_V = R^2$$

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = R$$

یا

$$pv = RT$$

مختصراً د دایریدو پواسطه، د مناسبت سره لرو:

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

کولای شو چې انکشاف ورکړو:

$$Cp - c_V = \left[v - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \;............45$$

که له (29) معادلې څخه د v قیمت پدې رابطه‌کې وضع او خلاصه کړو لیکلای شو.

$$c_P - c_v = R$$

II دایدیال ګاز لپاره بنودل کیږی

$$c_P - c_v = R\left[1 + \frac{2a}{RTv_3}(v-b)^2\right]$$

د حقیقی ګاز لپاره، د داخلی انرژی تغیرات له حجم سره وی څکه اجرا شوی کار د داخلی مالیکولی قواوو په مقابل کی اجرا شوی . لهذا مونږ د واندر والس معادلی استعمال لکه دلاندی معادلی حالت دی.

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

مونږ پوهیږو چی:

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

لاکن مونږ پوهیږو چی:

دکامل گاز لپاره $0 = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ او دحقیقی گاز لپاره $\frac{a}{v^2} = \left(\frac{aE}{av}\right)_T$

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

د حقیقی گاز لپاره $p = \frac{RT}{v-b}$ پس

$$c_p - c_V = \frac{RT}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

د $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ارزیابی کول، مونږ د واندروالس دمعادلی تفاضلی نیسو، لاسته راځی

$$\left[p + \frac{a}{v^2} - (V-b)\frac{2a}{v^3}\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left[p + \frac{a}{v^2} - (\frac{2a}{v^3})\right]}$$

که صورت او مخرج کسر په $(v-b)$ ضرب او مختصر کړشی لرو:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R(v-b)}{RT - \left(\frac{2a}{v^3}\right)(v-b)^2}$$

یا

$$\frac{1}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T\left[1 - \frac{2a}{RTv^3}\right](v-b)^2}$$

دانکشاف ورکولو څخه ئی لرو

$$\frac{1}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left[1 + \frac{2a}{RTv^3}(v-b)^2\right]$$

قطع نظر لدې چی a^2 او د a لوړحالت، مونږ حاصلوو:

$$c_p - c_v = R\left[1 + \frac{2a}{RTV^3}(v-b)^2\right]$$

که گاز په زیات کثافت نه وی اچول شوی یعنی ډیر شمیر مالیکولونه سره لری واقع . مونږ کولای شو چی د پورته معادلی له دوهمی برخی څخه صرف نظر وکړو پس:

ایدیال گاز لپاره $C_p - C_v = R$ دیوحاصل شوی

اد یاباتیك تبدیل:

دترمودینامیك دلومړی قانون په اساس ، مونږ لرو:

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

دادیاباتیك پیبنې لپاره $\partial q = 0$ پس

$$dE + \partial w = 0$$

دابنیئ چې که یو ګاز ته ادیاباتیك انبساط اجازه ورکړشي. د داخلي انرژي په بها (قیمت) کار اجرا کیږي چې دګاز داخلي انرژي کمیږي، بناءً د تودوخې درجه راکمیږي (دادیاباتیکي انبساط په جریان کې) لهذا مونږ نتیجه اخیستلای شو چې ادیاباتیکي انبساطي پیبنې سوړوالي راولي او ادیاباتیکي تراکم تودوالي راولي ، ددغه دلیل لپاره دپارا مقناطیسي موادو ادیاباتیك مقناطیست لرې کول د 1k تودوخې د درجې ، لاندې کارول شوي دي.

III. دانرژي دمعادلو ریشه:

مونږ پوهیږو دیو حقیقي ګاز د داخلي انرژي توپیر دثابت فشار او تودوخې درجه لاندې دحجم تغیر سره یوځای وي. مونږ لومړی دخالصو موادو د داخلي انرژي د تغیر لپاره عمومي رابطه پرمخ بیایو. لکه:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv.........1$$

د یو P.V.T سیستم لپاره چې دبې اندازه کوچنې رجعي تغیر د دوه تعادلي حالتونو لاندې واقع دي . د داخلي انرژي تغیر د $dE = Tds - pdv$ رابطې پواسطه لاسته راځي . د دغې رابطې لاندې حالت دي.

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

د ماکسویل د رابطې استعمالول

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

دغه قیمت که په پورته رابطه کې وضع شي.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p............ii$$

دې باندې پوه یو چې د انرژي لومړی معادله ده.

که داخلي انرژي په یو فشار کې معلومو . مونږ لرو:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right) dp..........iii$$

ړومبی لرو چې : $dE = Tds - pdv$ له دې رابطې لرو:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

د ماکسویل د رابطې $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ په پورته رابطې کې لرو:

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

دغه معادله رابنيي چې دانرژي دوهمه معادله ده.

د (iii) مې او (iv) رابطو له يو ځاى كيدو څخه لرو:

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

ممكن اظهار كړو چې دلته مونږ د انرژي دمعادلى استعمالو ته انكشاف وركړى دى.

دماكسويل رابطه:

يوازې كولاى شو د Tds معادله او برعكس استعمالول سرته ورسوو:

iv د ايديال ګاز لپاره ئى ښيو چې

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{R}{v}$$

څرنګه دايديال ګاز لپاره

$$pv = RT$$

$$p = \frac{RT}{v}$$

يا

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T Rv \ldots\ldots\ldots\ldots 46$$

د $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ قيمت ماكسويل په رابطه كې وضع شى لرو:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

مونږ او:

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{R}{v}} \ldots\ldots\ldots\ldots 47$$

V: د ترموديناميك دمعادلى دحالت انشقاق (ريشه):

د (28) معادله او (25) معادلو اتحاد څخه مونږ ليكلاى شو:

$$\boxed{P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T} \ldots\ldots\ldots 48$$

د (29) او (33) له يو ځاى كيدو څخه (مقايسه) مونږ لرو:

$$v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad \text{.................49}$$

(48) او (49) مه معادلی د ترمودینامیك دمعادلی حالت دی.

Vi: د T.d.s دمعادلو انشقاق (ریشه)

a. دخالص جسم انتروپی S کولای شو لکه دحرارت درجی او حجم تابع په شان تغیرو کړو.

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \text{..............50}$$

که دواړه خوا په T ضرب کړو:

$$T.ds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \text{............51}$$

لاکن

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

او دماکسویل له معادلی څخه

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

که (51) معادله کی دغه قیمت وضع شی لرو:

$$T.ds = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \text{...............52}$$

(52) په معادله که د T.ds لومړی معادله مسمی شوی ده.

b. دخالص جسم انتروپی لکه دحرارت درجی او فشار تابع په شان رعایت کړ شوی.

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \text{............53}$$

که دواړه خوا په T ضرب کړو لرو:

$$Tds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \text{............54}$$

څرنګه چی $Cp = T.\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)$ ده د ماکسویل له معادلی $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right) = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$ لرو. که دغه قیمتونه په

(54) می معادله کی وضع شی حاصلیږی.

$$T.ds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dp \text{...........55}$$

(55) معادله د T.ds دویمه معادله مسمی شوی ده.

vii. دکامل ګاز لپاره بنیو چی:

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

مونږ دماكسويل معادلې څخه پوهيږو چې:

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

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

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

$$\partial H = dE + pdv$$

$$\frac{dE + pdv}{dv} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{dE}{dv} + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{dE}{dv} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

څرنګه چې دکامل ګاز معادله $pv = RT$ ده

(د $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ قيمت تعويض شوی دی) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$

$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{R}{v}\right) - p$ څرنګه چې $p = \frac{RT}{v}$ ده پس

$$= p - p = 0$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0} \quad ....56$$

Clapeyron .viii دمعادلې انشقاق (ريشه):

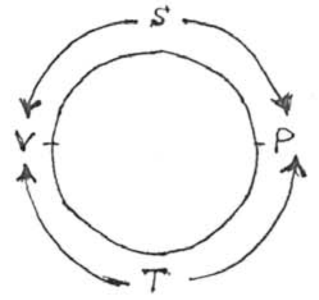
(دآزادی انرژی او تعادل په فصل کی په ملاحظه شی) صفحه (134)

دماكسويل درابطې لپاره دحافظې كلې:

دماكسويل رابطه دلاندی دياګرام د (5-3 شكل) په كمك سره ممكن دی چې په ياد راوړل شی:

رابطه

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



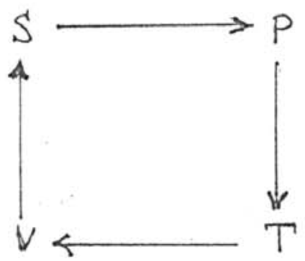
(۵-۳ شکل)

دماكسويل د رابطې حافظه یې دياګرام په خاطر راوړی.

(3-5شکل) دماکسویل درابطی حافظی دیاګرام په خاطر راوړی

له S څخه دساعت دعقرب دحرکت په جهت په ترتیب حرکت شروع له څلورو متغیرو څخه تیریږی او یوه مربع حاصلیږی لکه

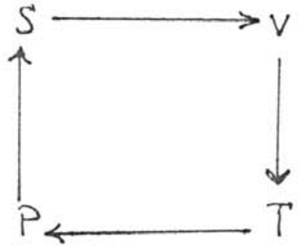
$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$



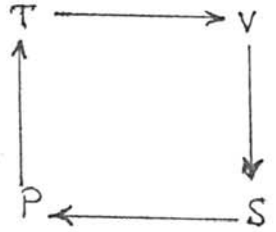
مختصراً ترتیب دڅلورو متغیرو ، چی له S شروع او دساعت دعقرب دحرکت په خلاف هم مربع حاصلیږی یعنی له S څخه V ته ، له V څخه T ته ، له T څخه p او له P څخه S ته لکه چی لاندی ښودل شوی (باید په منفی علامه وښودل شی)

پس

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



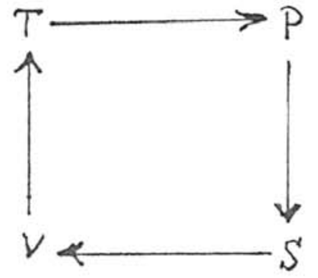
که له T څخه د ساعت دعقرب دحرکت په مطابق ، حرکت شروع شی لکه لاندی مربع حاصلیږی.



$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

او که خلاف دعقربك وی پایه په منفی علامه وښودل شی

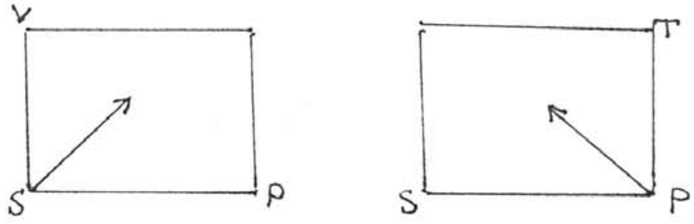
$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V$$



بناپردی دماکسویل داتولی څلور رابطی د (S,P,T,V) توابعو په څلور حالتونو کی لکه چی پورته ورکړشوی په خاطرو لرو:

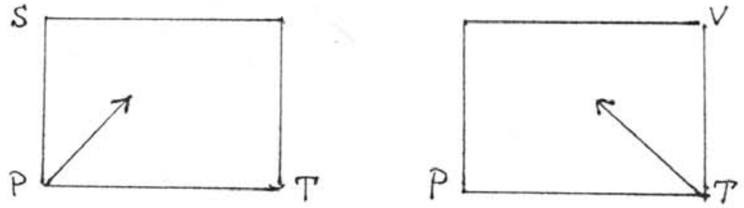
دماکسویل رابطی کیدای شی دلاندی دیاګرام پواسطه هم وښودل شی

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$



دماکسویل دویمه رابطه دپورته مربع څخه لاسته راغلې او ممکن ده چې په څنګ وګرځي یعني

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



ښئ خواته دغه منفي علامه له دې څخه ناشي ده چې په دغه حالت کې د تیر غیر متناظر جانشین نتیجه ارائه کوي. لاندې نقاط (شماري) دماکسویل د رابطې په رعایت سره یاد داشت شوي دي.

1. په یوله نسبت سره د متغیرو دزیاتوالي مخنیوی کوي کوم چې یوه اندازه انرژي ورکوي.
2. دمتغیرو صرف کول ثابت دي.
3. که T له p سره په یو جزئي مشتقاتو سره په نظر راشي، علامه ئې مثبت ده.

پورته دماکسویل څلور مناسبتونه دسمپل تراکمي سیستم لپاره لیکل شوي دي. لاکن دماکسویل درابطې مشابه دبل سیستم لپاره هم لیکلای شو. دمثال په ډول دمقناطیسي سیستم لپاره کله چې په حجم کې مهم تغیر نه وي مونږ لیکلای شو لکه.

$$dE = Tds + BdM$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{B,V} = \left(\frac{\partial B}{\partial s}\right)_{M,V}$$

مختصراً دهغه سیستم لپاره چې مقناطیسي او سطحي تاثیراتو باندې دوچار (اخته) شوي وي لهذا Isoentropic پیښې لپاره عبارت دي له.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{ASV} = \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_{MSV}$$

دخالص مقناطیس جسم لپاره دترمودینامیك دلومړي قانون په اساس یعني $dE = Tds + pdv$ مونږ کولای شو ولیکو: $dE = Tds + BdM$

M او T مستقل متغیرو (متحولین) په توګه انتخاب او استعمالول ئی په مناسبت کی عبارت دی له.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M$$

مونږ لومړی دانرژی معادله دپارا مقناطیس جسم لپاره حاصلوو.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial M}\right)_T - B = -T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \text{..................}i$$

مختصراً د $E = E(T_1M)$ لیکلو په واسطه او دپورته نتایجو په استعمالولو، مونږ لومړی د Tds معادله لیکو:

$$Tds = C_M dT - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M dM$$

مختصراً د B او T انتخابول لکه دمستقل متغیرو په توګه او لاندی قابل قیاس مرحلی، مونږ لاسته راوړو:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial B}\right)_T - B\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T = T\left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_B$$

دانرژی دویمه معادله $Tds = C_B dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB$ په کوم کی چی Tds معادله (i) په تودوخی درجه کی مقناطیسی خواصو سره ئی تعلق واضح کوی. دغه اثر لکه Magneto color caloric effect (د هغه ماشین چی په دننه کی ئی سون صورت نیسی) کالوریك اثر په شان دی. دمقناطیس موادو لپاره داندازه ګیری یو فهم (برداشت) دادی چی $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ تل منفی ده.

بناءً له $$Tds = c_B dT + T + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB$$

څخه مشتق کیږی یا نتیجه اخیستل کیږی چی په مقناطیسی ساحه کی رجعی ایزوترمان زیاتوالی ددی سبب کیږی چی حرارت طرد او برعکس (منعکس کوی یی). اکثراً په دی دلالت کوی چی په مقناطیسی ساحه کی رجعی ادیاباتیك کمښت د تودوخی ددرجی دسقوط سبب کیږی. دغه پیښه زیاتره ځایو کی کارول شوی چی له 1.k څخه کمه د تودوخی درجه ئی حاصله کړی ده.

دماکسویل رابطه اکثراً دتعامل دحرارت دمحاسبې لپاره استعمالیږي لکه برقیٔ حجره کې، او دتور جسم دتابش کثافت.

بناءً په ډیرْ مختصرډول دماکسویل درابطې استعمال دلاندې رابطو په انکشاف کې استعمالیږي.

i. په ټرمودینامیکي مناسباتو کې چې په حرارتي ظرفیتونو اخته دي.

$C_P + C_V = R$ دکامل ګاز لپاره

$C_P - C_V = R\left(1+\frac{2a}{R+v^2}\right)$ دحقیقي ګاز لپاره

ii. د Tds معادله یعنې:

$$Tds = c_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad \text{او} \quad Tds = c_v dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

iii. د انرژۍ معادله یعنې:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{او}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right) = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

iv د تعامل حرارت:

د حجرې (Cev) لپاره د Gibbs - Helmholtz معادلې څخه دا حاصلیږي دغه معادله دماکسویل رابطې څخه مشتق شوې ده.

V. د تشعشع (تابش) دتعادل دانرژۍ کثافت یا

دتشعشعۍ تعادل دانرژۍ کثافت: :-

ددې کتاب له حدود څخه پورته په تفصیل سره دبحث مورد ده چې مشتق شوې له لاندې معادلې څخه:

$$E = aT^4$$

په دې معادله کې a ثابت دی چې د جسم خواصو پورې مربوط دی دغه معادله ښئي چې دانرژۍ کثافت د تودوخې د درجې له څلورم توان سره متناسب ده.

ستاسو دعلمیت آزمویل

-I

a. انټروپي تعریف کړۍ. واحدات ئې کوم دي.؟ فزیکي اهمیت ئې توضیح کړۍ.

b. وښایاست چې انټروپي دحالت تابع ده.

c. څرنګه دترمودینامیك دویم قانون تصدیق او وښیې چې (د جهان خالصه انټروپي له زیاتوالي څخه ساتل کیږي.)؟

2- ثابت فشار لاندی په رجعی او غیر رجعی سیستمونو کی دانتروپی دتغیر پشیرفت بیان (شرح) کړی،دجهان انتروپی زیاتیږی روښانه‌ی کړی.

a-3 وواياست چی زیاته انتروپی په کومو حالاتو کی چی ستاسو لاندی سوالونه‌ځواب کړی باید وی؟

i. دمقناطیسی اوسپنی ټوټه – یا دغیر مقناطیسی اوسپنې ټوټه.

ii. یومول گاز چی یو لیتره لوښی کی وی او که دوه لیتره لوښی کی وی.

iii. په یو سیستم کی جامد یومول $CaCO_3$ که جامد یومول CaO او CO_2.

.b

i. وښایاست چی درجعی پینښې (بی نهایته کوچنی پښی) لپاره.

$$\Delta_{sys.} + \Delta_{sur} \rangle 0$$

ii. وښایاست چی ټولی ادیاباتیك پینښې Isotropic دی.

iii. دکائیناتو حرارتی مړینه څه دی.؟

c. کومی لاندی پیښې د انتروپی دکمښت سره توام (ضمیمه) دی.؟

i.دیخ ویلی کول.

ii.دمایع تبخیریدل.

iii.دگاز مایع کول.

d. وښایاست چی:

i. $$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{او} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_V}{T}$$

ii. $$C_P - C_V = R$$

iii. $$\Delta s = c_1 Ln\frac{T_2}{T_1} + RLn\frac{v_2}{v_1}$$

4. ثابت کړی چی

$$a, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_V = 1$$

$$b, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = 1$$

شپږم فصل

د GIBBS آزاده انرژی (GIBBS تابع - G) او د HELMAHOLTZ آزاده انرژی (دکار تابع - A)

1-6 د ترمودینامیکی توابعو لپاره ضروری مقدمه:

تردی ځایه پوری مونږ د څلورو ترمودینامیکی توابعو په باره کی زده کړه وکړه چی د تودوخی درجه (T) ، داخلی انرژی (E) انتلپی (H) او انتروپی (S) څخه عبارت دی.

د تودوخی درجه د ترمودینامیکی سیستم دحالت دمعادلی په فکس (صحیح) کولو کی کمك کوی. داخلی انرژی دِدی توانائي لری چی د ترمودینامیك دلومړی قانون ریاضیکی فورمول بندی کی استعمال شی. مګر مستقیماً په تعامل کی ورکړنه، نه ورکوی. انتروپی په دویم قانون کی استعمال شوی ده. دغه قانون تاکید وی چی په داخلی پیښو کی انتروپی کمیدای نشی او کله چی انتروپی زیاتیږی داسی ښئی چی داجایز دی. لاکن دترمودینامیك دغه دوه قانونه لدې کیفیت څخه ئي محرموی چی ټول سیستمونه دتعادل په طرف ذاتی تمایل لری.

په زیاتو فزیکی – کیمیاوی پیښو کی هیڅکله انرژی او هم انتروپی ثابته پاتی کیدای نشی مګر تغیرئی همزمان دی. بناءً زمونږ پرابلم معلوم دی. د تعین کولو لاره ئی چی څومره دغه دوه فکتوره یوبل باندی اثر لری ترڅو سیستم دتعادل نقطی ته حرکت وکړی. دغه پرابلم دُ دوه (new) نو یو ترمودینامیکی توابعو پواسطه چی آزاده انرژی او دکار توابعو څخه عبارت دی، حل کیدونکی دی.

2-6 آزاده انرژی یاد GIBBS تابع (G) او دکار تابع (A):

لکه په پورته مطالعه کی مشخص شوی یا چی ټولو سیستمونو کی بررسی کول د انتروپی تغیر آسانه نه دی ، ددی منظور لپاره متعددی "ترمودینامیکی توابع" ورته مرتب شوی دی کوم چی لږ بنیادئی او لږ عمومی نسبت انتروپی ته دی. لاکن هغه دځینو واقعی یا مفید پرابلمونو په مطالعه کی زیّات سودمند او مناسب دی. له دغه دو مقادیرو دکارتابع (A) او د Gibbs تابع (G) څخه عبارت دی یعنی:

$$A = E - TS................1$$

$$G = H - TS................2$$

دکارتابع A اکثراً د Helmholtz تابع په نامه او Gibbs تابع (G) دآزادی انرژی یا د ترمودینامیکی پوتنشیال په نامه یادی شوی دي. دمعمول په مطابق E، داخلی انرژی ، S انتروپی او $H = E + pv$ د انتلپی څخه عبارت دي. ځکه دترکیب کوونکی وضعیت یا حالت دپورته ذکر شوو دوه معادلو یعنی د A او G توابع اکثراً ټول ترمودینامیکی متحولین یو شان طبقی (کتګوری) پوری اړه لری. بناءً صرف نظر دمسیر په پام کی لرلو سره په دوی کی تغیرات یعنی ΔA او ΔG صورت نیسی.

6-3 دکیمیاوی تعامل ΔG او ΔA :

مونږ ΔG او ΔA اندازه او تربحث لاندی ئی له E او H سره کولای نشو او همداسی (s) هم . لاکن صرف ددی ډول تغیراتو سره په دغو توابعو کی اندازه کیدای شی.

بناءً په دغه مورد کی A او G اکثراً (د E ، H او S حالتونو کی معین شوی دی)

د ΔA او ΔG له تغیراتو سره دی چی مونږ هغه له (1) او (2) معادلو سره تربحث لاندی نیسو. بناپردی ، فرضاً دیو سیستم فارمونوته دتراکم په مطابق سره تغیر ورکړ شوی وی مونږ لرو:

i. د Isothermal پیښو لپاره : دمثال په ډول د تودوخی د درجی دثابت حالت لاندی پرمخ لاړشی (1) او (2) معادلی لرو په ($\Delta T = 0$)

$$\boxed{\Delta A = \Delta E - T\Delta s}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta s}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 4$$

له (3) او (4) معادلو څخه لرو:

$$\Delta G - \Delta A = \Delta H - \Delta E\ldots\ldots\ldots\ldots 5$$

دا د آزادی انرژی او کار د توابعو د داخلی ارتباط معادله ده.

ii.دثابتی تودوخی درجی او ثابت فشار لاندی پیښو لپاره: مونږ پوهیږو چی ثابت فشار لاندی ($\Delta P = 0$) دی. یعنی

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

($\Delta H - \Delta E$ مساوی قیمت $p\Delta v$)

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

که په (5) معادله کی وضع کړو لرو:

$$\Delta G - \Delta A = P\Delta V$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta A + P\Delta V}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 6$$

6-4- دکار تابع (A) فزیکی اهمیت:

فرضاً د Isothermal لومړی تغیر (1) او وروستنی تغیرئی (2) وښودل شی‌نو لیکلای شو:

$$A_1 = E_1 - TS_1$$

$$A_2 = E_2 - TS_2$$

$$A_2 - A_1 = E_2 - TS_2 - E_1 + TS_1$$

$$\Delta A = E_2 - E_1 + T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta s\ldots\ldots\ldots\ldots 7$$

Δs د انتروپی زیاتوالی ښئی او ΔA دګاز دتابع زیاتوالی ارائه کوی.

لاکن د تعریف پربنا $\Delta s = \dfrac{q_{rev}}{T}$

$$q_{rev} = T\Delta s\ldots\ldots\ldots\ldots 8$$

د 7 او (8) معادلو له مقایسې څخه لیکلای شو:

$$\Delta A = \Delta E - q_{rev}\ldots\ldots\ldots\ldots 9$$

مګر د ترمودینامیك دلومړی قانون په اساس.

$$\Delta E = q_{rev} - w_{rev}$$
$$= q_{rev} - w_{\max} \quad , \quad (w_{rev} = w_{\max})$$
$$-w_{\max} = \Delta E - q_{rev} \ldots\ldots\ldots\ldots 10$$

د (9) او (10) معادلو څخه لیکلای شو:

$$\boxed{-\Delta A = W_{\max} \quad \text{یا} \quad W_{rev}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 11$$
$$-dA = \delta w_{\max} \ or \ \partial w_{rev}$$

څکه په هره پیښه کې چې د تودوخی درجه ثابته وی د A دتابع کموالی دحالت له تغیر سره چی کوم اعظمی کار لاسته راځی مساوی دی. په دغه کیفیت سره کوم چی توجیه شوی په دغه نوم د کار تابع ددی معادلې په واسطه د مقداری تعیندلو لپاره استعمال کیږی. روبی لومړی معادله د آزادی انرژی په نامه (*H.Von Helmholtz*) یادکړی ده. مګر فعلا دکار تابع په نامه سره یاده شوی ده لکه W کار ، Q حرارت او E دحالت توابع او داسی نوری. نوموړی د سیستمونو د ابتدائی او نهایی حالتونو پواسطه تعین کیږی.

5-6. دآزادی انرژی فزیکی اهمیت (**Gibbs**) تابع ، د ΔG استعمال دمختلفو ترمودینامیکی کړنو له پاره:

1. دشیکې د G اندازه کول یا له رجعت څخه دیو سیستم په واسطه ، په ثابت فشار ایزوترمال پیښه کی . لاسته راغلی موثرکار کی ، د آزادی انرژی دتعریف څخه مونږ لرو:

$$G = E + pv - Ts \qquad \text{یا} \qquad G = H - Ts$$
$$= E - Ts + pv \qquad\qquad H = E + pvr$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad A = E - Ts$$

$$G = A + pv \ldots\ldots\ldots\ldots 12$$

په دی رابطه کی A آزاده انرژی او G دحالت تابع ده.

کله چی مونږ یو تغیر په ثابت فشارکی له ابتدائی حالت چی په (1) او نهایی حالت ئی په (2) ښودل کیږی تر رسیده ګی لاندی ونیسو ښودلای شو:

$$G_1 = A_1 + pv_1$$
$$G_2 = A_2 + pv_2$$

یا

$$G_2 - G_1 = A_2 - A_1 + p(v_2 - v_1)$$
$$\boxed{\Delta G = \Delta A + p\Delta v} \ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

مګر په ثابته تودوخی درجه کی:

$$\Delta A = -W_{rev} \ldots\ldots\ldots \qquad \text{((1) معادله)}$$
$$\Delta G = -W_{rev} + p\Delta v$$
$$-\Delta G = W_{rev} - p\Delta v = W_{useful} \qquad \text{موثر کار}$$

W_{rev} اعظمی کار دی لهذا

$-\Delta G =$ انبساطی کار (W') - مجموعی کار $(W) = -\Delta G$

(اعظمی کار)

$-\Delta G = W_{useful}$ قابل حصول کار 14

$$\boxed{-\Delta G = W_{useful}}$$

$$dG = \delta W_{useful}$$

پس د آزادی انرژی کموالی یا د Gibbs تابع د تودوخې په ثابته درجه اوثابت فشار کې له هغه اعظمی موثر کار سره مساوي دی کوم چې په یوه پیښه کې حاصلیږي.

بناپردی د مجموعی انرژی کسر (کموالی) کوم چې د استفادې وړ یوشان حرارتی موثرکار یا مفید کار لپاره په دننه کې بدلون صورت نیسی دسیستم د آزادی انرژی په نامه یاده شوی ده.

اکثراً له (13) معادلې څخه صحیح ده، کله چې $\Delta v = 0$ وی یعنی $P\Delta V = 0$ ده یا انبساطی کار صفر وی پس $\Delta G = \Delta A$ سره څکه په ثابت حجم کې دتعامل لپاره $\Delta G = \Delta A$ دی.

2- ΔG د خودبخودی پیښیې د اندازې میلان دی کوم چې پیښیږی د مونږ له تعریف څخه پوهیږو چې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

انتروپی حالت   انرژی حالت

دغه معادله ښيي چې د آزادی انرژی تغیر دوه حالته لری چې یو د انرژی حالت او بل ئی د انتروپی حالت دی او سرانجام لاندی معادلې ترې نتیجه ګیری کیږي:

i. کله چې $\Delta G = 0$ شی، $\Delta H = T\Delta s$ سره دغه حالت کې ΔH او Δs دواړه‌مثبت دی او د دوی میلان موجود نه وی یعنی حتی په سیستم کې هیڅ ډول خود بخودی تغیر موجود نه دی یا په بل عبارت سره سیستم تعادل کې‌دی.

ii. کله چې ΔG منفی وی هلته د خود بخودی تغیر میلان موجود دی یا واقع کیږي دکیمیاوي تعامل حالت به   تولیدات $\Longleftarrow$ تعامل کوونکی   وی.

تغیر له کینی خوا څخه ښی لورته واقع کیږی.

iii. کله چې ΔG مثبت وی بیا هم د خودبخودی تغیر میلان موجود دی او په رجعی مسیر کې له کین‌خوا ښی طرف ته پښیږي.

3- مولر آزاده انرژی (G) د فراری میلان د اندازه کولو په شان ده . مونږ پوهیږو چې دتعامل لپاره.

$$dG = 0$$

څرنګه چې‌تعادل ساتل شوی دی ، په هغه شرط چې دواړه فازونه موجودی وی نو نهائی تغیر

$$\Delta G = 0$$

مونږ یو موجوده فعلی تعادل په نظر کې نیسو هغه په یو اتموسفیر فشار او $O^{\circ}c$ کې د اوبو او یخ ترمنځ تعادل دی. کیمیاوی معادله ئي عبارت دی له

$$H_2O_{(s)}1.atm = H_2O_{(L)}1atm$$

ΔG اندازه ګیری د آزادی انرژی په زیاتوالی سره کله چی یومول یخ په یومول اوبو باندی تبدیل شی. که د اوبو جامد حالت کی مولل آزاده انرژی G_s او مایع حالت کی $G_{(L)}$ وی لیکلای شو:

$$\Delta G = G_{(L)} - G_{(s)}$$

څرنګه چی اتموسفیری فشار لاندی د ویلی کیدو ټکی صفر دی پس $\Delta G = 0$ او $G_1 = G_2$ سره ده.

په لوړفشار کی نوموړی پیښی میلان ښئی چی یو خود بخودی ده نو ΔG منفی دی یعنی.

$$\Delta G \langle 0 \ , \ G_1 \langle G_s ....15$$

په ټیټ فشارکی پیښه معکوسه ده له بلی خوا ، نوموړی پیښه دترمودینامیك له نظره غیر ممکن ده نوم ΔG مثبت ده یعنی.

$$\Delta G \rangle 0 \quad , \ \Delta G_L \rangle \Delta G_S ....16$$

بناپردی ، په عمومی ډول، دهریوجسم آزاده انرژی چی تربحث لاندی ونیول شی، دسیستم په هره برخه کی یوشان دی یعنی $\Delta G = 0$ ده. که دهرجسم آزاده انرژی دسیستم په هره برخه کی نظر نورو برخوته زیاته وی. دغه جسم میل لری چی په بطی ډول پخوانی ځای ته تیره شی. بناءً فراری میل لری.

4- مولل آزاده انرژی (G) دکیمیاوی پوتنشیال په توګه : پوهیږو چی په سیستم باندی اجرا شوی کار د تولیدی ظرفیتي فکتور او په پوتنشیال کی د تغیر په واسطه ورکول کیږی . بناءً.

کتله × جاذبوی پوتنشیال = دجاذبوی قوی مقابل کار

$$= g(h_2 - h_1) \times m$$

$$= mg(h_2 - h_1)$$

مختصراً دحرکت په لور دq تغیر دپوتنشیال له یوی نقطی P_1 څخه بلی نقطی P_2 ته.

$$q(\varphi_2 - \varphi_1)...........17$$

مختصراً په کیمیاوی سیستم کی ، مول ظرفیتی فکتور دی او تغیر په مولل آزاده انرژی که په پوتنشیال کی تغیر دی. که د A جسم n_A مولونه د مولل آزادی انرژی له یو حالته (G_1) د آزادی انرژی بل حالت G_2 ته یعني اجرا شوی کار ته نقل شوی وی مساوی دی له.

$$= n_A(G_2 - G_1) = n_A.\Delta G$$

که د یو کیمیاوی مادی حرکت له یوځای څخه بل ځای ته آزاد وی. دابايد خود بخودی حرکت وی چی له لوړ څخه ټیټ کیمیاوی پوتنشیال لورته وی. په تعادل کی کیمیاوی پوتنشیال لزوماً دهرجسم لپاره چی دحرکت په لور آزاد وی، سرتاسر په ټول سیستم کی ثابت وی. کیمیاوي پوتنشیال د μ علامی پواسطه ښودل شوی دي.

ستاسو د علمیت آزمویل:

1. (a) د آزادی انرژی حالتونه ، دکار توابع او د دواړو ترمنځ توپیر توضیح کړی.

(b) دکیمیاوی تعامل تغیر دآزادی انرژی لپاره وضاحت ورکړی او ددی اصطلاح اهمیت تفهیم کړی.

2. (a) وښایاست چی تغیر په آزاده انرژی کی دغیر انبساطی اجرا شوی کارسره مساوی دی؟

(b) وښایاست چې د آزادی انرژی کمښت د موثر یا مفید کار په اندازه دی. که پیښه غیر رجعی پرمخ لاړه شي. لاندی کوم حالت د تابع دی.؟

$$\Delta G = \Delta A$$

(c) دترمودینامیك دکړنی لپاره د ΔG استعمالول دمعیار په توګه توضیح کړی.

6-6 دکارتابع او د Gibbs تابع تغیر د تودوخی درجی او حجم له تغیر سره:

(i) دکارتابع ،دترمودینامیك دلومړی قانون دتعریف په اساس

$$dE = \delta q - \delta w \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 18$$

که په دغه رجعی پیښه کی ، کار صرف په انبساطی کار محدود شوی وی پس:

$$\delta w = pdv \quad \text{او} \quad ds = \frac{\delta q}{T}$$

$$dE = Tds - pdv$$

یا

$$\boxed{Tds = dE + pdv} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 19$$

مګر $A = E - TS$ دتعریف په اساس $(Tds = dE + pdv)$

یا

$$dA = dE - Tds - SdT$$

$$dA = dE - \left(dE + PdV\right) - SdT$$

$$dA = -pdv - sdT \ldots\ldots\ldots\ldots 20$$

که حجم ثابت وی پس $dv = 0$

$$(dA)_V = -SdT$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 21$$

که حرارت ثابت دی $dT = 0$ پس له (20) معادلی څخه لرو:

$$dA = -pdV$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -p} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 22$$

(21) او (22) معادلې دکار متنوعې تابع دي چی په ترتیب سره دثابت حجم او ثابتې تودوخې درجې او برعکس کی ئی ارائه کوی.

(ii) دآزادی انرژی تنوع د تودوخی درجی او حجم سره. مونږ پوهیږو چی.

$$G = H - TS = E + pv - Ts \qquad (H = E + pv)$$

$$dG = dE + pdv + vdp - Tds - SdT$$

$$dG = vdp - SdT \quad ....23$$

که P ثابت وي پس $dp = 0$ ده له (23) معادلې څخه مونږ لرو

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad ....24$$

که د تودوخې درجه ثابته دي پس $dT = 0$ ده او (23) معادله حاصلیږي.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad ....25$$

(24) معادله دآزادې انرژۍ (Gibbs تابع) یوبل ډول ده چې د تودوخې درجې اوثابت فشارکې یې او (25) معادله هم یوبل شکل یې دی چې په فشار او ثابتې تودوخې درجې کې ارائه کوي.

6-7 له فشار سره دآزادې انرژۍ دتغیر توضیح :

که مونږ مولار حجم (v) باندې پوه اوسو، دفشار تابع په توګه ، مونږ د آزادې انرژۍ تغیر فی مول دفشار له تغیر سره محاسبه کولای شو. دوه مختلف حالتونه د میتود له موءخذه سره توضیح کوو:

(i) دایدیال ګاز لپاره $p.v = nRT$ یادیومول لپاره $pv = RT$ له دې معادلې څخه د v قیمت $v = \frac{RT}{P}$ په (25) معادله کې وضع کوو:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad ....26$$

که فشار له P_1 ، P_2 ته تغیرو مومي او آزاده انرژي له G_1 څخه G_2 تغیرو خوري د پورته معادلې انتیګرال لرو:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

$$G_2 - G_1 = \Delta G = RTLn\frac{P_2}{P_1}$$

د n مول لپاره

$$\Delta G = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = nRT\ Ln\frac{V_2}{V_1} \quad ....26a$$

څکه $p_1v_1 = P_2V_2$ یا $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$ مختصراً مونږ ښودلای شو

$$\Delta A = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = nRT\ \ Ln\frac{V_1}{V_2} \quad ....27$$

دغه معادله هله د تطبیق وړ ده چی صرف د تودوخی په ثابته درجه کی تغیر پیښ شی او دایډیال ګاز لپاره ده. مګر قابل داجرا ده سره له دې چې پیښه رجعی ده یابل ډول.
لکه مونږ چی پوهیږو ، آزاده انرژی صرف دسیستم حالت پوری اړه لری اوله دی څخه مستقله ده چی د مسیر یالاری طبعیت څه ډول طی شوی دی.
(ii) دمایع یاجامد لپاره په مایع یا جامد کی ، کله چی حجم ثابت پاتی شی اوفشار له منځنی حالت څخه لوړ وی ، مونږ د (25) می معادلی د انتیګرال نیولو پواسطه د آزادی انرژی تغیر اندازه کولای شو:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = V\int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\boxed{G_2 - G_1 = \Delta G = V(P_2 - P_1)} \quad \text{..................}28$$

ستاسو دعلمیت آزمویل

1- توضیح کړی چی "دورکړ شوی فشار او تودوخی په درجه کی چی یو سیستم په تعادل کی وی آزاده انرژی ئي اصغری ده".

2. ثابت کړی چی $dG = vdp - sdT$ اوبل دایډیال ګاز لپاره $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P}$ دی.

6-8 عددی مسایل د A او G دتغیر په ارتباط سره له فشار په ثابت T کی یعنی (Isothermal پیښی).

1- 4 موله یو ایډیال ګاز په $27°c$ کی ایزوترمال رجعی انبساط کړی دی چی لومړنی حجم ئی 2 لیتره او وروستنی حجم ئی 20 لیتره دی دکار دتابع تغیر او دپیښی اعظمی کار محاسبه کړی.؟

حل:

$$n = 4mole \qquad V_1 = 2lit.$$
$$T = 27 + 273 = 300k \qquad V_2 = 20lit.$$
$$R = 8,314\ joule$$

څرنګه چی

$$\Delta H = nRT\ Ln\frac{v_1}{v_2} = 2,303\ nRT\ \log\frac{2}{20}$$
$$= 4\times 8,314\times 300\times\log\frac{1}{10}$$
$$= -22976\ joules$$
$$-\Delta A = W_{rev} = W_{max}\,(W_{rev} = W_{max})$$
$$-\Delta A = W_{max}$$
$$W_{max} = -\Delta A = -(-22976\ joule) = 22976\ joules$$

دویم سوال. په $27°c$ حرارت کی دیو مول گاز انبساط له $2atm$ څخه تر 1atm فشار پوری د آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی.

حل: مونږ پوهیږو چی:

$$\begin{cases} P_1 = 2 \\ P_2 = 1 \end{cases}$$

$$T = 27 + 273 = 300k$$

$$n = 1$$

$$\Delta G = 2,303 \times nRT \ \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300 \times \log \frac{1}{2}$$

$$\boxed{\Delta G = -1728,75 \ joule}$$

3- سوال: په $27°c$ حرارت کی دایدیال گاز یو مول ایزوترمال له 4 لیتره څخه 40 لیتروته او دفشار په واردلو په تدریج تنزل او بیرته رجعت کوی. د دی پیښی q ، W . $\Delta G, \Delta H, \Delta H, \Delta H, \Delta E$ او Δs محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی پیښه ایزوترمال او رجعی ده پس:

$$\Delta A = nRT \ Ln \frac{v_1}{v_2} = 2,303nRT \ \log \frac{v_1}{v_2}$$

$V_1 = 4lit$ $\quad T = 27 + 273 = 300k \quad n = 1$

$V_2 = 40lit$ $\quad R = 8,314 Joule$ یا $1,987 \, cal/\deg.mol$

پس

$$\Delta A = 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300 \times \log \frac{4}{40}$$

(i) $\quad \Delta A = -5744,14 \ joule$

(ii) $\quad W_{max} = -\Delta A = -(-5744,14) = 5744, \ Joule$

څرنګه چی پیښه ایزوترمال ده پس $dT = 0$ ده او $E = 0$ هم دی پس $\Delta E = 0$.

د ترمودینامیك دلومړی قانون په مطابق:

(iii) $\quad q_{rev} = \Delta E + w = 0 + 5744,14 = 5744,14$

(iv) $\quad \Delta H = \Delta E + p\Delta = 0 + p(0) = 0$

(v) $\quad \Delta G = nRT \ Ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ Ln \frac{V_1}{V_2} = 2,303 \ nRT \ \log \frac{V_1}{V_2}$

$$\Delta G = 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300 \ \log \frac{4}{40}$$

$$\Delta G = -5744,14$$

(vi) $\quad \Delta s = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5744,14}{300} = 19,15JK^{-1}$

4 سوال:- دایدیال گاز یومول په $27^{\circ}c$ تودوخه کی ایزوترمال غیر رجعی انبساط کړی دی. په همدی خاطر په فشارکی ئی له 50 اتموسفیره څخه 5 اتموسفیروته تنزیل کړی دی. په ترمودینامیکی مقادیرو یعنی $\Delta A, \Delta H, \Delta E$ ΔG او ΔS کی تغیر محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی نوموړی پیښه ایزوترمال او غیر رجعی ده نو ځکه $w=0$ او $dT=0$ دي. همدارنګه ګاز ایدیال دی نو د داخلی انرژی تغیر د تودوخی درجی سره صفر دی یعنی $\Delta E=0$ د لومړی قانون په مطابق:

$$q = w + \Delta E = 0 + 0 = 0$$

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

څرنګه چی $R.n$ او T ثابت دی نو تغیرات ئی صفر دی یعنی $\Delta(nRT) = 0$ پس

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

$$\Delta G = 2,303\ nRT\ \log_{10} \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2,303 \times 1 \times 8,314 \times 300\ \log \frac{5}{50} = -5744\ joule$$

$$\Delta A = nRT\ Ln \frac{V_1}{V_2} = nRT\ Ln \frac{P_2}{P_1} = -5744 J$$

د تعریف په اساس

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = -\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{0-(-5744)}{300k}$$

$$\Delta S = 19,15\ JK^{-1}$$

5سوال:- په $27^{\circ}c$ تودوخه کی یو مول ګاز رجعی تراکم کوی چی فشار ئی له $0,5atm$ څخه 25 اتموسفیر ته لوړیږی، ΔA او ΔG ئي محاسبه کړی.

حل: څرنګه چی پیښه په $27^{\circ}c$ کی ایزوترمال پرمخ ځی پس:

$$\Delta A = RT\ Ln \frac{P_2}{P_1} = 2,303 \times RT\ \log \frac{P_2}{P_1}$$

څرنګه چی

$$R = 1,987\ cal/\deg\ mole \qquad T = 273 + 27 = 300k$$

$$P_1 = 0,5atm \qquad P_2 = 25atm, n = 1$$

$$\Delta A = 2,303 \times 1,987 \times 300 \times \log \frac{25}{0,5} = 2341,51 cal$$

$\Delta A = \Delta G$ $\qquad$ اکثراً $\Delta G = RT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = 2341,51\ cal$

پورته محاسبه ښې چې په رجعي تراکم کی. دکارپه تابع کی تغیر او Gibss تابع کی تغیر یو شان دی. په مستقیم ډول ΔG له لاندی رابطی څخه محاسبه کولای شو.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

ΔS له لاندی رابطی څخه محاسبه کوو:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta s$$
$$2341,51 = 0 - 300\Delta S$$

د ایدیال گار لپاره

$\Delta E = 0$
$\Delta H = 0$ دی.

$$\Delta s = -7,805 cals >$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s = 0 - 300(-7,805)$$
$$\Delta G = 2341,51 cals$$

6سوال:- په $27\ ^\circ c$ تودوخه کی، د $CuSO_4.5H_2O$ دانحلال په پښه کی سیماب $5,06mm$ او د اوبو دبخاراتو فشار $18,03mm$ دی. په دغه عملیه کی د آزادی انرژی تغیرات محاسبه کړی.

$$CuSO_4.3H_2O(s) + 2H_2O(L) \longrightarrow CuSO_4 : 5H_2O(s)$$

حل: په آزاده انرژی کی تغیر د (26 a) معادلی څخه په لاس راوړو:

$$\Delta G = nRT\ Ln\frac{P_2}{P_1} = 2,303 nRT\ \log\frac{P_2}{P_1}$$

څرنگه چې

$T = 273 + 27 = 300k$ ، $n = 2, R = 1,987\ {}^{cal}/_{\deg.mol}$

$P_2 = 18,03$ ، (سیمابو) $P_1 = 5,06mm$

$$\Delta G = 2,303 \times 2 \times 1,987 \times 300\ \log\frac{18,03}{5,06}$$
$$\Delta G = 2745,6366 \times \log 3,56$$
$$\Delta G = 1492,0012\ cal$$

7-سوال: دیوکیمیاوی تعامل لپاره ، په ترتیب د ΔH او ΔS قیمتونه $-22,6kcal$ او $45,2\ {}^{cal}/_{\deg}$ په $27\ ^\circ c$ تودوخه کی دی.

په نوموړو قیمتونو او د تودوخی درجه کی تغیرنه راځی. د دغه تعامل لپاره ΔG په څومره وی.؟

حل: مونږ پوهیږو چې:

6-9 د G او H: (Gibbs او Helmholtz) د معادلو تر منځ رابطه:

په ثابت فشار کې، د تودوخې سره آزاده انرژي کې تغیر د (24) معادلې پواسطه اظهار شوی دی.

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

څرنګه چې.

$$-\Delta S = -\left(Ss_2 - S_1\right) = -S_2 + S_1$$

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P$$

$$\boxed{-\Delta S = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (29)$$

لاکن د آزادی انرژی د تعریف په مطابق

$$\Delta\partial = \Delta H - T\Delta S$$

که په دغه رابطه کې د ΔS- قیمت له (29) څخه وضع کړو لرو.

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)_P}{\partial T}\right)_P$$

دا د (Gibbs-Helmholts) د معادلې یو شکل دی چې په مستقلانه ډول (1875)کال کې J.Williard Gibbs او په 1882 کال کې د H.Von Helmhottz په واسطه استنتاج شوی دی. دا د ترمودینامیك له معادلو څخه یوه زیاته موثره معادله ده. لکه د ترمودینامیك دواړه یعنی لومړی او د دویم قانون د ښودلو په شان ضروری جنبه لري.

د Gibbs-Helmholtz معادلې څخه انټګرال نیولی شو یعنی:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

که دمساوات دواړه خواوې په T^2 تقسیم کړو لرو:

$$\frac{\Delta G}{T^2} = \frac{\Delta H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{\Delta G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta\partial}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

که د تودوخې درجه T_1 او T_2 ته محدوده شي او د آزادی انرژی (Gibbs تابع) تغیر ΔG_1 او ΔG_2 باندې وښودل شي د 31 معادلې انټیګرال نیول عبارت دی له:

$$\boxed{\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT} \quad \text{.............................}(32)$$

دغه د Gibbs-Helmholtz د معادلې انټیګرال نیول شوی حالت دی مختصراً له رومبنیو توضحاتو څخه لرو $A = E - T_S$ د لاندې بیان شوی معادله کې عملیه په ثابت حجم کې پر مخ لاړه شي لاسته راځي.

$$\Delta A = \Delta E + T\left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right)_V \quad \text{..................}(33)$$

6-10 د Gibbs-Helmholtz د معادلې استعمال:-

(i) د تعامل د حرارت محاسبه که یوې حجرې ته nF کولمب برق په رجعی طریقه ورکړ شي په آزاده انرژی کې یې باید کمښت سره مساوي وي پس.

$$-\Delta G = nE\ \ F$$

E د حجرې له e.m.f څخه عبارت ده.

د n ذخیره = n فرادی یا nF کولمب برقی جریان دی.

د ΔG قیمت د Gibbs-Helmholtz معادله کې (30 مه معادله) تعویض شوی دی.

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$-nE\ F = \Delta H + T\left(\frac{\partial(-nE\ F)}{\partial T}\right)_P$$

څرنګه چې n او F ثابت دی پس:

$$-nE\ F = \Delta H + Tn\cdot F\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$F = 96500cb$$

$$\boxed{E = \frac{-\Delta H}{nF} - T\left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right)_P} \quad \text{...........................}(34)$$

دغه معادله کولای شو چې د یو تعامل د حرارت لپاره د حجرې د تودوخې مختلفو درجو کې دولتاژی پیمایشاتو د محاسبې لپاره استعمال کړو.

(ii) د انتروپي د تغیر او انتلپي د تغیر محاسبه:

ΔH او ΔS د لاندې معادلې پواسطه سره رابطه لري.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{................................}(35)$$

او ΔG کولای شو د E د اندازه کولوڅخه د لاندې معادلې پواسطه محاسبه کړو:

$$-\Delta G = nE\ F$$

او ΔH له (34) مې معادلې څخه محاسبه کیږي. څکه ΔS په اسانه له پورته (35) معادلې څخه محاسبه کولای شو.

د Gibbs-Helmholtz د معادلې اشتقاق د Maxwells رابطې څخه

تصور به وکړو چې د دانیال په حجره کې تعامل تقریباً رجعي صورت نیسي، کوم چې د Zn او Cu الکترودنو لرونکي وي او په تیزابی کاپرسلفیت $CuSO_4$ محلول کې ډوب شوی وي. که مونږ په حجم کې تغیرات نادیده قبول کړو د حجرې د حالت پارامیتریك معادله عبارت ده له:

$$E = E(T \cdot Z)$$

له بلې خوا e.m.f لکه د تودوخې درجې او چارج تابع په شان تفهیم شوی ده د لومړی قانون په اساس مونږ لرو:

$$dE = TdS + E.d.z$$

dS د dz او dT په لحاظ بیان شوی مونږ لرو:

$$dE = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z dT = \left[E + T\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T\right]dz................(i)$$

د $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$ برخه ورکړ شوی نسبت چې حرارت جذب شوی وي په هغه صورت کې چارج زیاتیږي چې ایزوترمال او رجعي وي. د ترمودینامیکي نسبت استعمالول راکوي:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T\cdot P} = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Z\cdot P}$$

په (i) معادله کې ، په ثابت چارج کې د حرارتي ظرفیت تعریف د لاندې نسبت پواسطه ارائه کیږی.

$$C_Z = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$$

$$dE = C_2 dT + \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_Z\right]dz$$

که الکترولیت مشبوع ساتل شوی وي. E صرف تابع د T ده او مونږ کولای شو پورتنۍ معادله په لاندې شکل ولیکو:

$$dE = C_2 dT + \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Sat}\right]dz..................(ii)$$

په برقي حجره کې، د چارج په ظرفیت کې ، یو اندازه د حرارت له تبادلې او یوه اندازه د برقي کار د تبادلې څخه لوړ والي راځي، چې معین شوی حجم کې د ایزوباریك تغیر لپاره مونږ پیدا کړی وه چې د انتلپي تغیر د داخلي انرژی تغیر سره مساوي دی یعنې.

$$\Delta H = \Delta E$$

په (ii) معادله کې ددغه مناسبت استعمالول، د ایزوترمال حاصلوني لپاره مونږ لرو:

$$\Delta H = \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Sat} \right]\Delta Z$$

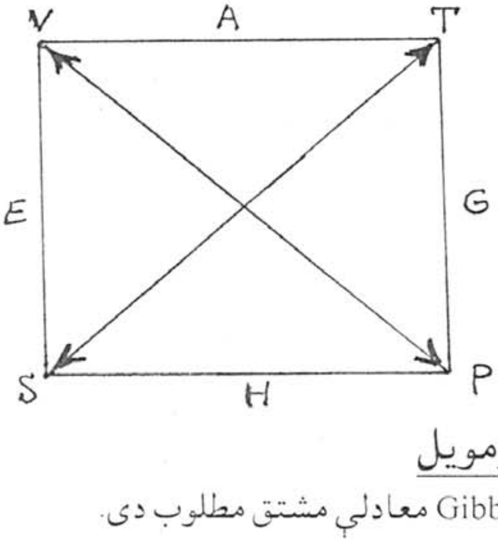
دغه د Gibbs-Helmholtz معادله ده. د Gibbs-Helmholtz د معادلې استعمال د تعامل د حرارت معلوملو لپاره دی چې یو یې د e.m.f د اندازه او د تودوخې د درجې پورې اړه لري. روښانه ده چې دغه اندازه ګیري ډېر په آسانه له کالوری متریك میتود سره برابره شوی ده برعلاوه د ΔH مثبت قیمت دا معنی لري‌چې تعامل Endo thermic دی یعنی حرارت جذب شوی دی که د ΔH قیمت منفی وی دا مفهوم لري چې تعامل Exothermic دی یعنې حرارت آزادیږي.

حافظې طرحه یعنې د آزادی انرژی او د ماکسویل د روابطو لپاره ترمودینامیکی حافظه یې طرحه.

مونږ ږومبی د ماکسویل روابط لرل چې حفظ کول یې ضرور نه دی د آزادو انرژیو حقیقی تفاضلې تغیرات یې یو شان دی دغه روابط په آسانه د یو نمونه یې دیاګرام پواسطه حاصلولای شو (6-2 شکل) دغه دیا ګرام یو مربع ده چې قطرونه یې د دوه طرفه تېر او څلور ضلعې یې د انرژیو پواسطه H , G , A او E د ساعت د عقربك د حرکت په مسیر ښودل شوی دی.

د Helmholtz انرژی په لوړه برخه کې ده کینی خوا دو کنچونه یې د دوه متحولو V او S پواسطه ښودل شوی او دوه ښې کنجونه یې د دوه Intensive پارامیترونو یعنی T او P پواسطه ښودل شوی دی چې په ملاحظه کولو سره د څلورو انرژیو هره یوه په مربع کې واضح دی چې د طبعی متغیرو پواسطه ارائه شوی دی د دیا ګرام تیرونه دوه طرفه ښوونه کوي چې په تفاضلی کې د آزادی انرژیو لپاره د الجبری علامې پواسطه معین شوی دی د تېر علامه که مثبت وي په دې دلالت کوي چې د ساعت د عقربك خلاف ده او که علامه یې منفی وي په دې دلالت کوي چې د ساعت د عقربك هم جهت حرکت دی. یعنې

$$dE = Tds - Pdv$$
$$dH = Tds + vdP$$
$$dA = -sdT - Pdv$$
$$dG = -sdT + vdP$$



(۲-۶ شکل)

ستاسو د علمیت آزمویل

1- (a) د Gibbs-Helmhohz معادلې مشتق مطلوب دی.

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

(b) Gibbs-Helmholtz د معادلې استعمال او غوښتنې کومې دي؟

(c) دترمودینامیك د لومړي او دوهم قانون استعمال سره له مشتق د Gibbs-Helmholtz معادلې.

(d) Gibbs-Helmholtz د معادلې مشتق د Maxwell له نسبتونو څخه.

6-11 عددی مسایل د Gibbs-Helmholtz د معادلې په رابطه

اول سوال: د دانیال حجرې لپاره ΔG محاسبه کړی.

په $27C^0$ کې $Zn / ZnSO_{4(Soln)} : CuSO_{4(Soln)} / Cu$

$$E = 1,10 Volt \text{ او } \left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -510^{-5} Volts/\deg$$

حل څرنګه چې n=2 او F=96500cb پس.

$$\Delta G = -nE\ F$$
$$= -2 \times 1,10 \times 96500 = -212300 Volt.Cb$$
$$= -212300.Joul$$

څرنګه چې:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96500\left(-5 \times 10^{-5}\right)$$
$$= -9,65 Joules$$
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$
$$= -212300 + 300(-9,65) = -212300 - 2876$$
$$= -215176.Joule$$

دویم سوال: د حجرې e.m.f

$$Zn \mid ZnCl_{2(Sol)} : AgCl_{(S)} \mid Hg$$

(حجره کې تعامل) :

په $25^{\circ}C$ کې 1,005Volt و $Zn_{(S)} + 2AgCl_{(S)} = Zn^{2+} + 2Cl^- + Ag_{(S)}$

محاسبه کړی د حرارتي ظرفیت تغیر یا د تعامل حرارت په ورکړ شوی تودوخې درجه کې چې

$$\frac{\partial E}{\partial T} = -4 \times 10^{-4} \text{ دی .}$$

$$\Delta H = nf\left[E^0 - T\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p\right] Joules$$

$$= \frac{nF}{4,184}\left[E^0 - T\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p\right] colories$$

خرنګه چې $n=2$ و T=273+25=298K ، F=96500cb او $E^0 = 1,005 Volt$

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P = -4\times10^{-4}\, Volt/_{\deg r}$$

پس

$$\Delta H = \frac{2\times96500}{4,184}\left[1,005 - 298\left(-4\times10^{-4}\right)\right] = 51857,22 Cals$$

دریم سوال: د آزادي انرژی تغیر ΔG که پیښبه په 303K -138KJ- په 303K او -135KJ- په 313K کې اجرا شوی وی د انتروپی تغیر (ΔH) محاسبه کړی که پیښبه په 308K کې همراهی شي.

حل: د Gibbs-Helmholtz د معادلې په مطابق

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G_1 = -138KJ \quad , \quad \Delta G_2 = -135KJ$$

$$T_1 = 303K^0 \quad , \quad T_2 = 313K^0$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \frac{-135-(-138)}{313-303} = \frac{3}{10} = 0.3JK^{-1}$$

په 308K کې د آزادی انرژی تغیر باید په لاندې ډول وي یعنی:

$$\left(\frac{303+313}{2}\right) = 308$$

$\Delta G = \frac{-135+(-138)}{2} = -137,5KJ$ په 308 کې که دغه قیمت د Gibb-Hel معادله کې وضع شي لرو:

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

$$= -137,5 - (308\times0,3) = -229,9KJ$$

خلورم سوال: د آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی که په 300K تودوخې درجه کې 2 موله اکسیجن له 1 atm خخه 100 atm فشار پواسطه متراکم شي؟

جواب: 11488,3J

پنځم سوال: د انتروپی تغیر چې تعامل په 22,6K cal- کې وي او انتروپی تغیر د مشابه تعامل لپاره په 45,2e.u- کې وي. د آزادی انرژی تغیر په $27C^0$ او $327C^0$ کې د تودوخې په کومه درجه کې تعامل خود بخودی دی.؟

6-12 د انرژی د تحفظ کار آیي (عملکرد)

پوهیږو چې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

د ترمودینامیك د دویم قانون په مطابق، ممکنه نه وه چې په مکمل ډول انرژي په مفید کار تبدیله شي (واوړي)، له پورته معادلې څخه هم کولای شو مشتق ونیسو چې د انرژي د تحفظ کارآیي لږ ده نسبت فعلي ته (موجوده ته) یعنې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H}{\Delta H} - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

د انرژي د تحفظ کارآیي = حاصل شوي اجرا شوي کار / دانرژي مجموع

$$= \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

له بلې خوا

د انرژي د تحفظ کارآیي $= 1 - \dfrac{T\Delta S}{\Delta H}$

څرنګه چې تل په خود بخودي تغیر کې ΔS مثبت دی.

$\dfrac{\Delta G}{\Delta H} = 1 -$ (مقدار +)

بناءً

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} < 1$$

که $\Delta S = 0$ وي (د سون په حجره کې) پس.

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 1$$

د انرژي د تحفظ کار آیي په مختلفو ماشینونو کې لاندې ورکړ شوي دي.

عملکرد	ماشین
30%	حرارتي انجن
40%	برق تر رڼا پورې (په ګروپ کې رڼا)
70%	وچه حجره
100%	سون حجره

اووم فصـــل

آزاده انرژی او تعادل

7-1 انتروپي او تعادل

د فزيکی کیمیاوی سیستم حرکت د تعادل په جهت وي چې د دوه فکتورونو په واسطه کنټرول کيږي يوېي انتروپي دخالت لري او بل يې د سيستم انرژی ده، لکه چې مونږ پوهيږو، خودبخودی پيښې د تعادل په جهت جريان مومی کوم چې د انتروپی زيـتوالی سره توام وی د تعادل په نقطه کې، مخکې لدې چې تعادل برقرار شي انتروپی اعظمی ده له بلې خوا د خود بخودی پيښې تحول د تعادل په جهت وی چې د سیستم د انرژی له کموالی سره يوځای وي بناءً د تعادل په نقطه کې د سيستم انرژی اصغری ده. مونږ بايد د حالت په پام کې لرولو سره د ترموديناميکی تعادل لپاره لاندې دوه معيارونه په نظر کې ونيسو:

I- په ثابته انرژی کې سيستم د تعادل مؤقف کې ، انتروپی يې اعظمی ده يعنې.

$$\sum ds \geq 0$$

II. په ثابته انتروپي کې، سيستم د تعادل موقف کې انرژی اصغري ده يعنې: $0 \leq \sum dE$.

د ترموديناميکي تعادل لپاره عمومي حالات:

د تعادل لپاره د هر عمومی حالت د لاندې معادلو په واسطه ارائه شوی دی.

يا د بې نهايته کوچنی تغير لپاره.

$$dE - Tds \leq -\partial w \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

مونږ فعلاً ځينی خاص حالتونه سره يو ځای کوو.

1. ادياباتيکی پيښې: د طبعی اديباتيکي پيښې لپاره کوم حالت چې موجود دی عبارت دی له:

$$ds > 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

دا په دې دلالت کوي چې حالت په دې قانع دی چې سيستم په تعادل کې دی.

$$dS \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

مونږ پوهيږو چې ځيني بې نهايته کوچني تغيرات رجعی کيدای شي که چيرې د خارجی تغيراتو په جهت کې واقع شي. نوموړی تغير رجعت کړی دی. دا معنی لري که تغير $dS < 0$ وي. په دې دلالت کوي چې تعادل برقرار دی. او $ds > 0$ وي. اکثراً تعادل ارائه کوي لاکن مونږ پوهيږو چې $T\Delta S - (dE + \delta w) \geq 0$ دی. څرنگه چې د اديباتيکي پيښو لپاره SQ = 0 ده ځکه معادله په $\Delta S \geq 0$ تبديليږي.

مونږ ته لازمه ده چې اوس دوه مختلف ډوله سيستمونه تر بحث لاندې ونيسو:

(1) حرارتي Isochoric–Isolated سيستم:

حرارتي Isolated-Isochoric سيستم د تعادل په حالت کې لاندې اختصاصي وضعيت مرتب کيږي.

$$ds = 0 \;,\; dv = 0 \;,\; dE = 0 ....(5)$$

(2) حرارتی (Isolated-Isobaric) سیستم.

په حرارتی Isolated-Isobaric سیستم کې حالت د طبعی تغیر لپاره چې پیښ شي مقتضی میل یې دادی چې: لاندې اختصاصی وضعیت یې مرتب شي.

$$dH = 0 \;,\; ds = 0 \;,\; dP = 0 ....(6)$$

ایزو ترمال پېښې:

د ایزوترمال پېښې په جریان کې ممکن انتلپی تغیر وکړی لاکن د تودوخې درجه ثابته پاتې کیږي. ځکه په تعادل کې له حالتونو څخه یو $dT = 0$ دی. ممکن سیستم په بعدی مرحله کې د ثابت حجم یا ثابت فشار لرونکی وي. بنا پردې ممکن سیستم دوه مختلف ډوله لاندې حالتونه ولري.

I) Isochoric سیستم.

سیستم په دغه ډول ټیپ کې ، د تعادل د ثبات حالت Helmholtz اصغری انرژی د کار تابع ته ضرورت لري. ځکه دغه حالت په لاندې اختصاصی وضعیت مرتب کیږي :

$$dT = 0 \;,\; dV = 0 \;,\; dH = 0 ....(7)$$

2- Isobaric سیستم:

سیستم په دغه ډول ټیپ کې د تعادل د ثبات حالت د Gibb's د انرژی اصغري قیمت ته ضرورت لري دغه حالت په لاندې اختصاصي وضعیت کې مرتب کیږي.

$$dT = 0 \;,\; dP = 0 \;,\; dG = 0......................(8)$$

د تعادل لپاره آزاده انرژی د معیار په توګه:

څلور تعریف شوی حالتونه یا معیار، د تعادل لپاره دتودوخې په ثابته درجه او فشار کې لاندې ورکړ شوی دی.

I) ګټه چې ړومبی ونبودل شو چې د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې.

$$dG = -\delta W_{net}$$

II) ډېری کیمیاوی تجربې له لابراتوار څخه بهر اجرا کیږي کوم چې له سیستم څخه بهر دغه حالتونه دی کار نه ورکوی اوهم که پرې علاوه شي کارنه ورکوي غیر له عادي انبساطی انقباضي کار څخه. پس دغه حالتونه $\partial W_{net} = 0$ کیږي او د آزادې انرژی معیار ګرځي یعنې.

د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې.

$$dG = 0$$

پس مونږ ویلای شو چې د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې د سیستم په تعادل کې هیڅ تغیر نه راځي او آزاده انرژی ثابته پاتې کیږي.

III) مونږ اکثراً له تعریف څخه پوهیږو چې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

مونږ وليدل چې انتروپي کميږي او انتلپي زياتيږي چې دواړه له آزادی انرژی څخه تيتی دي بنا پر دې مونږ بايد د تعادل حالت لپاره درې معياره ولرو د ثابتې تودوخې درجې او فشار په شان. دتعادل په نقطه کې د سيستم آزاده انرژی G اصغری ده.

IV) مونږ اکثراً له تعريف څخه پوهيږو چې:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta s$$

مونږ مشاهده کړه چې انتروپي کميږي او داخلی انرژی $(\Delta E+)$ زياتيږي چې دواړه د کار له تابع څخه ټيټ حالت لري. بناءً د ثابتې تودوخې درجې او ثابت حجم کې د يو سيستم د کار تابع A په تعادل کي اصغري ده.

د فازونو په منځ کې تعادل:

د يوې پيښې د فاز تغير يوه مرحله ده په کوم کې چې د ترموديناميکی سيستم تغيرات له يو حالت څخه بل حالت ته د مختلفو فزيکی خواصو په وسيله صورت نيسی د جامدو موادو د فاز انتقال مايع حالت ته د يو مقطع او غوځ کوونکی اندازه په واسطه محسوس دی. کله چې تغير گازی فاز ته وي په کثافت کې يې ځانګړې تغير راځي. يوازې د انتقالی فاز په باره کې ډېر زيات مناسب حالتونه د تودوخې درجې يا فشار د تغيراتو پواسطه کيدای شي. د کنگل ويلې کيدل د اوبو شکل ته او اوبه د اوبو د بخاراتو شکل ته د انتقالی فاز د فهم ښه مثالونه دی. خپله دحالت معادلې (د واندر والس معادله) وجود رضايت بخش توضيح اساس دی.

$$\left[P + \frac{a}{V^2}\right](V - b) = RT$$

ټول فازی انتقالات کاملاً درست دی کوم چې د اجزاؤ تر منځ د متقابل اثر يعنې د جذب قوی موجودی دی او په نتيجه کې سيستم جوړيږي او خپله حرارتي حرکت هم دی د جذب قوی ماليکولونه يو بل سره نږدی ساتي او د حالتونو حد برابر وی. حرارتی انرژی ماليکولونه په آزاد حرکت راولی او د بې ترتيبی سبب يې کيږي- که د جذب قوی له حرارتی انرژی څخه لوی وي په دې حالت کې اجزا وي ددې توان نه لري چې آزادانه او بلاخره له يو بل څخه ځان جدا کړی دغه رويداد په پلازما – گاز -، گاز – مايع او مايع – جامد فازی انتقالاتو کې وي. کوم انتقالات چې ياد شول لومړنی تنظيم يا ترتيب شوی فازی انتقلات يې بولی دغه لومړنی ترتيب شوی فازی انتقالات په انتروپي او حجم کې د جدا تغيراتو په واسطه برجسته شوی دی.

که چېرې له يوسيستم څخه حرارتی انرژی په يوی طريقی واخيستل شي د حالت په محدوده کې اجزا وی يې د تراکم په پيل کولو مبتلا کيږي. د سيستم دغه حرارتی حس د فزيکی خواصو له تغير سره يوځای په واضح ډول ظاهريږي چې دا يو فازی بدلون (انتقال) دی. دغه فازی بدلون د دوهم ترتيب په نامه ياد شوی دی. دغه فازی بدلونونه په تدريجی ډول د تودوخې درجې يا فشار يا يو بل Intensive متحول د ناچيزه تغيراتو په حدود کې واقع کيږي.

د مختلفو سیستمونو یا فازونو تفصیلي بحث د حاضر کتاب له محدودی څخه پورته دی نو ځکه مونږ ته لاژم دی چې د P.V.T سیستمونو ته یې محدود کړو کوم چې دا د کیمیاوی تصنیف په چوکاټ کې دی یعنې یو کمپوننته (یو جزه) سیستم کې کیدای شي له یو فاز څخه زیات هم وجود ولری بناءً ددغه فصل بحث بایدچې په لاندې مواردو کې وي.

I) آزاده انرژی او فازی تعادل

II) آزاده انرژی او کیمیاوی تعادل.

آزاده انرژی او فازی تعادل

فازی تعادل دا معنی لري چې د دوه یا زیاتو فازونو په منځ کې تعادل دی لکه مایع او بخار ، جامد او بخار او داسې نور تاسیسات. فرضاً یو تړلی سیستم چې په هغه کې کتله ثابته پاتې کیږي د دست ناخورده په شان، نه ماده چې یوه اندازه تغیرات په هغې کې واقع شوی دی.

د یو کمپوننته سیستم دتعادل لپاره لاژمه شرطونه.

فرضاً، د یو ځانګړې جسم سیستم دوه فازونه لري لکه مایع او بخار په ثابته تودوخې درجه او ثابت فشار کې . که لږ مقدار د یو فاز بل فاز ته انتقال شي د آزادی انرژی په اساس تغیر باید صفر وي.

$$\Delta G = 0$$

د مثال په ډول فرضاً تعادل د مایع اوبو او بخار تر منځ وي $H_2O_{(Li)} \rightleftharpoons H_2O_{(V)}$ دغه تعادل به د طولانی (بې انتها) وخت له پاره برقرار وی او دواړه فازونه به موجوډ وي خو له یوه فاز څخه به بل فاز ته اجزا تریږي را تریږي په ثابته تودوخې درجه او ثابت فشار کې د تعادل حالت نه متاثره کیږي بناءً د Gibbs د آزادی انرژی تغیر صفر دی.

$$\Delta G = 0$$

لاکن.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = G_V - G_L \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

GL = په مایع فاز کې مولر آزاده انرژی ده.

GV_1 = په بخاز فاز کې مولر آنرژی ده.

بناءً په تعادل کې .

$$\Delta G = G_V - G_L$$
$$0 = G_V - G_L$$
$$G_V = G_L$$

لذا په عمومی شکل.

$$G_1 = G_2 \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$
$$G_1 - G_2 = 0$$
$$\boxed{\Delta G = 0}$$

لهذامونږ نتیجه ګیري کوو چې ځینی اجسام (مواد) چې دوه فازه او تعادل کې په ورکړ شوی فشار او تودوخې درجه کې وي په هر فاز کې مولر آزاده انرژی یې یو شان ته وي. بهترین مثالونه یې یو کمپوننته چې دوه یا درې فازه لري هغه د اوبو سیسم او د سلفر سیستم دی.

که چېرې د آزادی انرژی لپاره سیستم د دوه یا زیاتو کمپوننتونو لرونکی وي کیمیاوی پوتنشیال اړخ یې باید د هر کمپوننت بررسی شي کیماوی پوتنشیال د هر کمپوننت باید چې تعادل کې د هر فاز مساوی وی.

مثال یې دوه‌کمپوننته سیستم د سرب – نقرې سیستم دی همدارنګه د فزیکئ (فاز) تعادل په یو کمپوننته یا دوه کمپوننته سیستمونو کې. لاژمه دی چې په دغه فصل کې د فاز رول توضیح شي

د آزادی انرژی جزیي‌مولل یا کیمیاوی پوتنشیال:

د کیمیاوی پوتنشیال حالت د لومړی ځل لپاره د Gibb's پواسطه ارائه شوی دی نوموړی وښودله چې ټول مواد میل لري د لوړ کیمیاوی پوتنشیال ناحیې څخه ټیټې کیمیاوی پوتنشیال ناحیې ته خود بخودی جریان ولري. مونږ پوهیږو چې لوړ برقی پوتنشیال ټیټ برقی پوتنشیال ته د خود بخودی جریان میلان لري. مختصراً دکتلی حرکت له لوړې سطحې څخه ټیټې سطح ته خود بخودی دی مثلاً له لوړ جاذبوی پوتنشیال څخه ټیټ یا کم جاذبوی پوتنشیال ته میل موجود دی په همدې ډول په یو سیستم که یو جسم میل لري له لوړ کیمیاوی پوتنشیال څخه ټیټ کیمیاوی پوتنشیال ته تر هغې پورې لاړ شي تر څو سیستم کې واحد حالت را منځ ته شي.

د ټولی سیستم مفهوم دادی چې د سیستم په کتله کې تغیر نه راځي استعمال یې د فزیکی مختلفو توابع په انشقاق (ریشه) کې شوی وی، په دغسې مواردو کې ، د تغیر حالت صرف د تودوخې د درجې او فشار تغیر کې رینتینوالی ملاحظه کیږي د خلاص سیستم په مورد (حالت) کي دوه یا زیات مرکبات هلته دی چې اکثراً د مختلفو مرکباتو د مولونو د شمیر په تغیر سره کیدای شي لهذا د ترمودینامیك جامع خواص باید چې A,W,H,E او G د حرارت فشار او د مختلفو مرکباتو د مولونو د شمېر تابع وی کوم چې سیستم کې موجود دي.

که د سیستم د تودوخې درجه په T فشار په P وښودل شي او د جوړونکو د مولونو شمېر n_1 , n_2 , n_3,............, n_J وي چې $1,2,3.........J$ جوړونکی دی خلاص سیستم کې آزاده انرژی G د تودوخې درجې ، فشار او د وجوړونکو د مولونو د شمېر تابع ده یعنې

$$G = f\left(T\ ,\ P\ ,\ n_1\ ,\ n_2\ ,\ n_3 .... nj\right)$$

که موجموعی مولونه په N وښیو لرو. (فرضاً)

$$n_1 + n_2 + n_3 + ...+nj = N$$

اوس مونږ کولای شو چې د آزادی انرژی تغیر dG ته انکشاف ورکړو:

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T\cdot N}dp+\left(\frac{\partial G}{\partial nj}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2......nj$$

$$+\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj+\left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj$$

$$+..............................+\left(\frac{\partial G}{\partial n_I}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj...........(3)$$

د $\left(\frac{\partial G}{\partial n_I}\right)_{T\cdot P}dn_1,n_2,n_3......nj$ قیمت د آزادی انرژی جز یې مولل نومیږي یا کیمیاوی‌پوتنشیال مورد نظر (j) کمپوننت پورې اړه لري. چې د μ_i یا G_i سمبول پواسطه ښودل شوی دی.

$$\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T\cdot P}n_i......nj...........3a$$

په (3) معادله کې کیمیاوی پوتنشیال μ برخه مونږ لیکلای شو.

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P\cdot N}dT\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T\cdot N}dP+\mu_1dn_1,\mu_2dn_2+......\mu_1dnj....$$

μ_2,μ_1 او μ_i په ترتیب سره 2،1 او J کمپوننتونو کیمیاوی پوتنشیال څخه عبارت دی په ثابته تودوخه درجه او فشار کې.

dP=0 او dT=0 دی پورته معادله لاندې شکل لري.

$$(dG)_{T\cdot P}=\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\mu_3dn_3+......\mu_1dnj......(4)$$

که سیستم معین وی او ترکیب کوونکی یې $n_1,n_2,n_3..........nj$ مولونو څخه چې په ترتیب 1،2،3 ....J دی، (4) معادلې د انتیګرال نیولو څخه مونږ لرو.

$$(G)_{T\cdot P\cdot N}=n_1\mu_1+n_2\mu_2+n_3\mu_3+................+nj\mu_i$$

بناءً په ثابته تودوخه درجه او فشار کې د سیستم آزاده انرژی مساوی دی له حاصل جمع د مخلوط د ټولو ګډون کونکو د هر جز تشکیل کوونکی په فی مول سره.

د (5) معادلې تفاضلی څخه مونږ لیکلای شو.

$$dG=\mu_1dn_1+n_1d\mu_1+\mu_2dn_2+n_2d\mu_2+........+\mu_jdnj+n_jd\mu_j$$

$$dG=\left(\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\mu_3dn_3+....+\mu_jdnj\right)+\left(n_1d\mu_1+n_2d\mu_2+.....+njd\mu_j\right)......(6)$$

لاکن(4) معادله ښی که (6) معادله په ثابته تودوخه درجه او فشار کې وکارول شي لرو.

$$n_1d\mu_1+n_2d\mu_2+...............+njd\mu j=0........(7)$$

$$\sum n_1d\mu_1=0$$

پوهیږو چې نوموړی مناسبت Gibbs-duham معادلې څخه عبارت دی.

د کیمایوی پوتنشیال نوسان (تغیر) د تودوخې درجې په واسطه:

که مونږ تړلی سیستم تربحث لاندې ونیسو په (3) معادله کې $dn_1, dn_2, ...dnj$ ټول صفر دی پس لاندې معادله حاصلیږي:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P \cdot N} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T \cdot N} dp....................(8)$$

مگر له تعریف څخه پوهیږو چې:

$$G = H - TS$$
$$= E + PV - TS$$
$$dG = dE + pdv + vdp - Tds - sdT$$

څرنگه چې: $\delta q = dE + pdv$ پس $dG = vdp - sdT$ او $\delta q = Tds$ یا $\frac{\delta q}{T} = ds$ نوځکه.

$dG = vdP - sdT...........(9)$ د dT ضریب یو شان فرض کول په (8) او (9) معادلو کې مونږ ته حاصلیږي.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P \cdot N} = -S..........(10)$$

د (10) معادلې تفاضلي نظر ni ته مونږ حاصلوو:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \cdot \partial ni} = \left(\frac{-\partial S}{\partial ni}\right)_{T \cdot P \cdot n_1 ....nj} = -\overline{S_1}.................(11)$$

$\overline{Si}$ د (i) کمپوننت جز یی مولل انتروپی ده.

اکثراً کیمیاوی پوتنشیال د تعریف پواسطه ارائه شوی:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial mo}\right)_{T \cdot P \cdot n_1 ....n1} = Gi = \mu i$$

ددې معادلې تفاضلي د تودوخې درجې په پام کې لرلو سره، مونږ ته لاسته راځي:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial ni \partial T} = \left(\frac{\partial \mu i}{\partial T}\right)_{P \cdot N} ....(12)$$

د (11) او (12) معادلو له مقایسې څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N.P} = \overline{Si}...............(13)$$

(13) معادله د (i) جوړونکو د کیمیاوی پوتنشیال نوسان (μi) د تودوخې درجې سره ورکوي.

د کیمیاوي پوتنشیال نوسان د فشار په ذریعه:

مونږ په تړلی سیستم کې نیولی شوی مشتق لرو:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P \cdot N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T \cdot N}$$

له تعریف څخه اکثراً لرو.

$$dG = VdP - SdT$$

په دغه معادله کې د dP ضريب عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T.N} = V$$

مشخص کول د ni په مقايسې سره:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P.\partial ni} = \left(\frac{\partial V}{\partial ni}\right)_{T.P.m.........n_j} = \overline{Vi}.................(14)$$

په دې رابطه کې $\overline{Vi}$ د i کمپوننت د حجم جزئی مولل دی. کمپوننت = ترکيب کوونکی (جز)
اکثراً د کيمياوي پوتنشيال تعريف د لاندې رابطې پواسطه شوی دی.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial ni}\right)_{T.P.m.........n_j} = \mu i$$

د فشار په مقايسی سره مشخص کول:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial ni \partial P}\right) = \left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot N} ....(15)$$

د (14) او (15) معادلو له مقاسيې څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot N} = \overline{Vi}.............(16)$$

نوموړی معادله د فشار په واسطی سره د (i) تشکيل کوونکی د μi کيمياوی پوتنشيال نوسان (تغير) ارائه کوی.

د ايديال گاز کيمياوی پوتنشيال

د ايديال گاز لپاره لرو:

$$PV = nRT...................(17)$$

فرضاً د ايديال گازی سيستم وی چې په هغه مخلوط کې n_1, n_2.......... شمېر مولونه د هر يو گاز وي نو د مولونو مجموعی شمېر يې ....+ $n_T = n_1 + n_2 + n_3 +$ دی که (17) معادله کې يې د n قيمت وليکو لرو:

$$PV = (n_1 + n_2 + ...)RT$$

$$V = (n_1 + n_2 + ...)\frac{RT}{P}.................(18)$$

د دوخي درجه او فشار په ثابت ساتلو او ni په مشخص کولو سره له (18) معادلی څخه لرو:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial ni}\right)_{T \cdot P \cdot n_1 \cdot n_2} = \frac{RT}{P}$$

يا

$$\overline{Vi} = \frac{RT}{P}$$

د (16) معادلې په اساس:

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot P} = \overline{Vi}$$

بنا پردې

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_{T \cdot P} = \frac{RT}{P}$$

که د ګاز دغه تشکل په ثابته تودوخی درجه کې ثابت وساتل شي نوموړې معادله په لاندې شکل لیکلای شو.

$$d\mu i = \frac{RT}{P} dp$$

$$d\mu i = RTdLnP \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

فرضاً Pi د ګازي مخلوط د موجوده جز، جزيې فشار وي. ددې ګازی مخلوط مجموعی فشار ته عبارت دی له:

$$Pi = mole\ Fraction \times P = \frac{ni}{n} \cdot P$$

که ددې معادلې لوګاریتم او تفاضلی ونیول شي حاصیلیږي.

ثابت $= \frac{ni}{n}$ دی، $d(\ln Pi) = d(\ln p)$

که په (19) معادله کې د $\ln P$ قیمت وضع شي حاصلیږي. (مونږ حاصلوو)

$$d\mu i = RTd(\ln Pi) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

د (20) معادلی د انتیګرال څخه لرو:

$$\int d\mu i = \int RTd\ln Pi$$

$$\mu i = RT\ln Pi + K \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

دلته K د انتیګرال ثابت دی که دې معادله کې قیمتونه مشخص کړو مثلاً.

$Pi = 1atm$ ، ستندرد معیاری پوتنشیال $= \mu i(P)$ $\mu i =$ دی له وضع کولو څخه لرو.

$$\mu\ i = RT(0) + K = 0 + K$$

یا

$$C = \mu\ i(P)$$

که دغه قیمت په (21) معدله کې وضع کړو لرو:

$$\mu i = RT\ln Pi + \mu\ i$$

یا

$$\mu i = \mu\ i(P) + RT\ln Pi \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (22)$$

که د i تشکیل کوونکو باندې پوه اوسو د غلظت په دې حالتونو (22) معادله لاندې شکل لري.

$$\boxed{\mu i = n\ i(C) + RT\ln \times i} \ldots\ldots\ldots (23)$$

دلته μi د i تشکیل کوونکی کیمیاوی پوتنشیال ښودل شوی دی. کله چې په ثابته تودوخه درجه کې د تشکیل کوونکی غلظت واحد وي. که د i تشکیل کوونکی فرکشن په $Xi = \frac{ni}{n}$ وښودل شي (22) معادله په لاندې شکل لیکو:

$$\boxed{\mu i = \mu\, i(X)} + RT \ln X \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(24)$$

په دې رابطه کې $\mu\, i(X)$ د i تشکیل کوونکی کیمیاوی پوتنشیال ښودل شوی دی کله چې په ثابته تودوخه درجه او فشار کې مول فرکشن واحد وي.

د دوه جزه یا ډیرو جزو لپاره د سیستم د تعادل حالت

مونږ رومبی تفهیم شو چې یو جزه سیستم متعدد فازونه لري که چیرې هر فاز لرونکی د مساوی مولر آزادی انرژی ګانو وي، یا په بل عبارت دلته په سیستم کې د مولر آزادی انرژی مجموعی تغیر نه وي یعنی: $\Delta G = 0$

لاکن که سیستم دوه یا زیات جزه (کمپوننته) وي په مختلفو خواصو کې لږ بدلون ته ضرورت لري. لذا هر نوی حالت د جزیی مولر آزادی انرژی (کیمیاوی پوتنشیال) تعارف دی. چې د μ سمبول پواسطه ښودل شوی دی. که چیرې مونږ د P فاز یو ترلی سیستم برسی کړو چې د a,b,c-p باندې وښودل شي او C کمپوننته ولري د 1,2,3-C باندې معرفی شوی و. جزیی‌مولر انرژی یا کیمیاوی پوتنشیال د مختلفو کمپوننتونو په P فاز کې په لاندې ډول ښودل شوی دی:

$$\mu_1(a)\ ,\ \mu_2(a)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu n(a)$$
$$\mu_1(b)\ ,\ \mu_2(b)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu n(b)$$
$$\mu_1(P)\quad \mu_2(P)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu n(P)$$

که چیرې د مختلفو کمپوننتونو مولونو لږ مقدار dn په ثابته تودوخه درجه او فشار د تعادل په حالت کې له یو فاز څخه بل فاز ته انتقال شوی وي. د ټولو فازونو لپاره د μdn د ټولو حالتونو مجموعه باید صفر وي لکه په لاندې ډول:

$$\mu_1(a)\,dn_1(a) + \mu_1(b)\,dn_1(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu_1(P)\,dn_1(P)$$
$$\mu_2(a)\,dn_2(a) + \mu_2(b)\,dn_2(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu_2(P)\,dn_2(P)$$
$$\mu_c(a)\,dn_c(a) + \mu_c(b)\,dn_c(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu_c(P)\,dn_c = 0\ldots\ldots\ldots(25)$$

که چیرې په یو تعادل کې مکمل سیستم ترلی وي د هر یو کمپوننت (جز) مجموعی کتله باید ثابته وی بناءً.

$$dn_1(a) + dn_1(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots dn_1(P) = 0$$
$$dn_2(a) + dn_2(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots dn_2(P) = 0$$
$$dn_c(a) + dn_c(b) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots dn_c(P) = 0\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(26)$$

کله چې (25) معادله د dn کمپوننتونو د ټولو تغیراتو با وجود صفر سره مساوي پاتې کیږي نو (26) معادله هم قابل د قبول ده. یعنی:

$$\mu_1(a)+\mu_1(b)+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu_1(P)=0$$
$$\mu_2(a)+\mu_2(b)+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu_2(P)=0$$
$$\mu_c(a)+\mu_c(b)+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mu_c(P)=0\ldots\ldots\ldots\ldots(27)$$

بنا پردی په ثابته تودوخی درجه (T) او فشار (P) کې یو سیستم چې د مختلفو فازونو څو کمپوننته ولري دتعادل حالت ضرورت دی "دهر یو کمپونت کیمیاوی پوتنشیالُ په ټولو فازونو کې یو شان دی".

فلهذا په ثابته تودخه درجه (T) او فشار (P) کې یو سیستم چې د مختلفو فازونو د څو کمپوننتو نو لرونکی وي د فاز د رول د انکشاف ورکولو استعمال شوی دی. یعنی:

$$F=C-P+2$$

ستاسو د علمیت آزموینت

1- د کیمیاوی پوتنشیال حالت توضیح کړی.

2- دتعریف په مرستې سره د مختلفو ترمودینامیکی توابعو، د لاندې نسبت:

$$dG=-SdT+VdP+\mu_1dn_1+\mu_2dn_2$$

او کیمیاوی پوتنشیال (μ_1) په لاندې ممکنه ډول فشرده شوی دی ثبوت یې مطلوب دی.

$$\mu_1=\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T\cdot P\cdot n_2}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T\cdot V\cdot n_2}=\left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{S\cdot V\cdot n}$$

په غیر متجانس سیستم کې تعادل (لومړنی ترتیب فاز مرحله یې تغیر) (Clapeyron Clousius)

Clapeyron (1834) خپل ورکړ شوی بیان ته یې وسعت ورکړ چې د تعادل تغیر (نوسان)د فشار او د تودوخې درجې سره د هر دوه فازه ورکړی جسم لپاره ریاضیکی معادله په لاندې ډول ده:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T(V_2-V_1)}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(28)$$

پدې رابطه کې.

$\Delta H=$ په (T) درجه تودوخه کې د فاز تغیر پټ (نامعلوم) مولر تودوخه ده.

$V_2=$ په (2) دویم فاز کې د جسم مولر حجم دی.

$V_1=$ په (1) لومړی فاز کې د جسم مولر حجم دی.

چې دا د Clapeyron-Clausius معادلې په تفاضلی کې غالباً زیات استعمالیږي او هر فاز په استعمال کې عملی ده.

وروستنی پورته معادله (28) د Clausius پواسطه په بل شکل تعدیل شوی او وضاحت ورکړ شوی دی لکه (32 او 33 معادلې)

$$\frac{d(\ln P)}{dT}=\frac{\Delta Hv}{RT^2}$$

د Clapeyron-Clausius معادله د لاندې معادلې له انتیګرال نیولو څخه حاصل شوی ده.

$$\boxed{\log\frac{P_2}{P_1}=\frac{\Delta Hv}{4.576}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2}\right)}\ldots\ldots\ldots\ldots(29)$$

د مختلفو فازونو تعادل په کوم کې چې د دغې معادلې عملي کیدل ممکن دی:

(i) جامد- مایع (ذوب) تعادل د جامد ویلی کېدو په نقطه کې

(ii) مایع-بخار (تبخیریدل) تعادل د مایع د جوش په نقطه کې.

(iii) جامد-بخار (Sublimation) تعادل د جامد په Sublimatioon په نقطه کې.

(iv) جامد-جامد (انتقال) تعادل د انتقال په نقطه کې‌کوم چې د مواد و د Allotropic شکلولونه بدلون مومی.

د جامد $\rightleftharpoons$ مایع د انتقال په حالت کې، مونږ لیکلای شو:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_f}{T(V_L-V_S)}\ldots\ldots\ldots\ldots(30)$$

دلته V_L د مایع فاز مولرحجم دی په T درجه تودوخه او (P) فشار کې.

Vs د جامد فاز مولر حجم دی په مساوی درجه تودوخه او P فشار کې ΔH_f د ذوب مولر حرارت دی.

دمایع $\rightleftharpoons$ بخار په حالت کې، معادله عبارت دی له:

$$V_V>>>V_L$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_V}{T(V_V-V_L)}\qquad V_V-V_L\cong V_V$$

پهٔدې رابطه کې:

$V_V=$ د جسم مولر حجم دی د بخار فاز په حالت کې.

$V_L=$ د جسم مولر حجم دی د مایع فاز په حالت کې.

$\Delta H_V=$ د تبخیر مولر حرارت دی.

جامد-بخار تعادل حالت کې (Sublimation)

د بخار $\rightleftharpoons$ جامد معادله:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_S}{T(V_V-V_S)}=\frac{\Delta H_S}{TV_V}\ldots\ldots\ldots\ldots 30a$$

څکه چې $V_V>>>V_S$ څه او $V_V-V_S\cong V_V$

پدې رابطه کې:

$\Delta H_S=$ د Sublimation مولر حرارت دی.

$V_V =$ د جسم د بخار په فاز کې مولر حجم دی.
$V_S =$ د جسم په جامد فاز کې مولر حجم دی.
د جامد-جامد د انتقال د تعادل حالت
جامد $\beta \rightleftharpoons \propto$ جامد
معادله یې عبارت دی له:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_T}{T\left(V_\beta - V_\propto\right)} \quad (31)$$

په معادله کې:
$\Delta H_T =$ د انتقال مولر حرارت دی.
$V_\beta =$ په T درجه کې دانتقال د β شکل مولر حجم دی.
$V_\propto$ په T درجه تودوخه کې د انتقال د $\propto$ شکل مولر حجم دی.

ساده شوی شکل د Clapeyron-Clausius **معادلې د مایع-بخار فاز د تعادل لپاره**

Clausius فرض کړه چې د مایع مولر حجم د تودوخې درجه باید دبحرانی نقطې څخه ډېر لږ ښکلته وی که د هغه له بخار سره مقایسه شي. بنا پردې ، هر حالت کې د Clapeyron-Clausius معادله یو بل شکل ته (30a معادله) اړول شوی ده یعنې:

څکه چې: $V_V >>> V_L$ ، $V_V - V_L = V_V$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \cdot V_V} = \frac{\Delta H_V P}{RT^2}$$

او $P \cdot V_L = RT$ یا $V_V = \frac{RT}{P}$ ده.

پس

څرنګه چې: $\left(\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT}\right)$

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

پس : یا

$$\boxed{\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}} \quad (32)$$

دغه د Clapeyron-Clasisuis د معادلې تفاضلی شکل دی.

د Clapeyro-Clausius **د معادلې انتیګرالی شکل.**

کله چې د تبخیر حرارت (ΔH_V) فرض شي او دتودوخې درجې څخه مستقل وي پس د پورته معادلې (32) انتیګرال د تودوخې د دوه درجو T_1 او T_2 تر منځ او همدارنګه د بخار فشار له P_1 څخه تر P_2 پورې ونیول شي مونږ لرو:

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_V}{RT^2} dT$$

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_V}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_V}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right]$$

$$2,303\log\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_V}{1,987}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right] \qquad R = 1,987 cal \deg^{-1} mole^{-1}$$

$$\log\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_V}{4,576}\left[\frac{T_2 \cdot T_1}{T_1 T_2}\right] ....(33)$$

دی معادله کې ΔH_V له تودوخی درجې څخه مستقل نیول شوی دی مګر عملی نه ده بناءً د محاسبې د آسانتیا لپاره د تبخیر د حرارت معنی ورکوي یا ترې اخیستل کیږي.

د ΔH_V محاسبه:

د ΔH_V قیمت د یو ګرافیکی میتود پواسطه له (32) معادلې څخه شوی دی لکه په لاندې ډول.

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

کله چې ΔH_V له T څخه مستقل دی انتیګرال یې عبارت دی له:

$$\int\frac{d\ln P}{dT} = \int\frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

$$\ln P = \frac{-\Delta H_V}{RT} + Cons\tan t$$

$$2,303\log P = \frac{-\Delta H_V}{1,987 \cdot T} + Cons\tan t$$

$$\log P = \frac{-\Delta H_V}{4,576T} + Cons\tan t ....(34)$$

ظاهراً (34) معادله د یو مستقیم خط معادله ده. پس د LogP برخه د $\frac{1}{T}$ پر ضد (معکوس) دی باید چې محصول یې یو مستقیم خط وي د $\frac{-\Delta H_V}{4,565T}$ دامنی او د C جدا کولو سره. دغه معادله د ΔH_V قیمت پیدا کولو توان لري.

(34) معادله د اجرا وړ ده چې له حد څخه زیاته د تودوخی د درجې د تغیر اتو حدود یې محدود کړی دی. دا ځکه چې (34) معادله د ΔH_V ثابت د کیفیت پایه ده. لاکن په عمل کې ΔH_V د تودوخی د درجې تابع ده لکه چې لاندې ښودل شوی وي.

$$\Delta H = \Delta H_O + \propto T + \beta T^2 + ...$$

دي معادله کې ΔH_O , $\propto$, β او نور د ورکړ شو مایعاتو ثوابت دی . که T^2 او د لوړ توان لرونکی تودوخی درجې حالتونه په پام کې ونه نیسو پس:

$\Delta H_V = \Delta H_O + \propto T$ که دغه قیمت د ΔH_V په (32) معادله کې وضع کړو او انتیګرال ونیسو لرو:

$$\int \frac{d(\ln P)}{dT} = \int \frac{\Delta H_V}{RT^2} = \int \frac{\Delta H_O + \propto T}{RT^2}$$

$$\ln P = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\propto}{R}\ln T + C\,(Constant)$$

$$2,303\log P = -\frac{\Delta H_O}{RT} + \frac{\propto}{R}\ln T + C$$

$$\log P = A\frac{1}{T} + B\log T + C \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (35)$$

پدې معادله کې B، A او C ثوابت دی.

له (35) معادلې څخه ویلای شو چې د logP او $\frac{1}{T}$ تر منځ یو خطی ګراف نشته لکه چې عملاً په یو شمېر مایعاتو کې مشاهده شوی دی. مختصراً څو نوری تجربه شوی غیر عملی معادلې چې د بخار - فشار او تودوخی درجې سره اړه لري او د منلو وړ دی ذکر کوو چې له هغې جملې څخه یوه داده:

$$\log P = \frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

د Clapeyron د معادلې ریشه (اشتقاق)

د Clapeyron معادله کیدای شي په نورو طریقو یې هم ریشه (مشتق) ونیول شي چې په عمومی صورت لاندې میتودونه ددې مقصد لپاره استعمال شوی دی.

a) د تعادل په حالت کې د آزادی انرژی له تغیر څخه:

یو جسم تر بحث لاندې نیسو چې د تعادل حالت کې دوه فازه ولري. که د تودوخی درجه او فشار بې نهایته کوچنی تغیر کړی وي او سیستم د نوی تعادل حالت لاندې راغلی وی.

په هر فاز کې د آزادی انرژی تغیر باید چې مساوی وی یعنې:

$$dG_A = dG_B$$

لاکن که غیر له انبساطی کار څخه، کار نه وي سرته رسیدلی پس:

$$dG_A = V_A dP - S_A dT$$

او

$$dG_B = V_B dP - S_B dT$$

په تعادل کې:

$$dG_A = dG_B$$

$$V_B dP - S_B dT = V_A dP - S_A dT$$
$$V_A dP - V_B dT = S_A dP - S_B dT$$
$$dP\left(V_A - V_B\right) = dT\left(S_A - S_B\right)$$
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(37)$$

پدې رابطه کې ΔS د انتروپی تزاید دی د یو مول لپاره چې یومول جسم له A فاز څخه B فاز ته اوړي نوځکه:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

پدې رابطه کې ΔH په T درجه تودوخه کې د فاز د تغیر مولر پټ حرارت دی لهذا که دغه قیمت په (37) معادله کې وضع شي د Clapeyron معادله حاصلیږي یعنې:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\left(\Delta V\right)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(38)$$

b) د ماکسویل له معادلې څخه:- د ماکسویل رابطه په لاندې ډول ارائه شوی ده.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(38a)$$

او داسې اظهار شوی ده متجانس تړلی سیستم چې داخلی فشار سره په تعادل کې وي د اجرا وړ ده (عملی ده) د جامع سیستم لپاره د بخار فشار صرف د تودوخی درجې سره اړه لري او له حجم څخه مستقل دی. لهذا $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ د $\frac{dP}{dT}$ پواسطه تعویض کیدای شي که S د ورکړ شوی جسم په انتروپی کې تغیر وي کله چې په ثابته تودوخی درجه کې ورکړ شوی مقدار له یو فاز څخه بل فاز ته اوړی او ΔV د حجم تزاید وي کوم چې د فاز په اوښتون کې همزمان صورت نیسی څرنګه چې دواړه ΔS او ΔV د نقل شوو موادو مقدار سره متناسب دی یعنې:

$\Delta S \approx$ د انتقال شویو موادو

$\Delta V \approx$ د انتقال شویو موادو

او پس $\frac{\Delta S}{\Delta V} = Constant$

بنا پردې $\frac{\Delta S}{\Delta V}$ په ورکړ شوي T درجې تودوخی کې ممکنه ده چې $(38a)$ معادله کې د $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ په عوض تعویض شي پس:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\cdot\Delta V}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(39), \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

د Clapeyron-Clausius د معادلې استعمال:

1) د مایع- بخار په تعادل کې د تبخیر حرارت $\left(L \rightleftharpoons V\right)$

(33) معادله د تبخیر د مولر حرارت دی د محاسبه کولو لپاره استعمالیدای شي. د مایع ΔH_{v} او که د تودوخې په دوه درجو کې د بخار فشار په قیمتونو باندې پوه شو چې دغه د حل شوی عددی مسئلو پواسطه تشریح شوی دی.

کولای شو چې د مایع د جوش په نقطه کې فشار محاسبه کړو، د (33) معادلې د انتیګرال نیولو څخه په یو فشار کې د مایع د جوش ټکی محاسبه کولای شو په دې هم پوهیدای شو چې په بل فشار کې د جوش ټکی پیشنی کړو.

2) د جامد – بخار $\left(S \rightleftharpoons V\right)$ په تعادل کې Subllimation حرارت:

د یو جسم د Sublimation مولر حرارت محاسبه د (30a) د معادلې له استعمال څخه پلاس راځي.

3) د جامد-مایع $\left(S \rightleftharpoons L\right)$ په تعادل کې د ذوب حرارت : (30) معادله د ذووب د حرارت د محاسبې لپاره کارول کیږي کوم چې د بخار فشار له رقم څخه د تودوخې په مختلفو درجو کې حاصلیږي.

4) د جامد –جامد په تعادل کې د انتقال حرارت: (31) معادله د جامد د انتقال حرارت د پیدا کولو لپاره استعمالیږي.

5) د Clapeyron-Clausius معادله د مالیکولی K_b ، K_f ثوابتو د محاسبه کولو لپاره استعمال کیدای شي.

ستاسو د دانش آزمویل

1. د Clapeyron-Clausius معادلې د استعمال دوه مورده توضیح کړی.
2. د مایع-بخار په تعادل کې د Clapeyron-Clausius معادلې حالت او په کار وړل توضح کړی.

د Clapeyron-Clausius د معادلې په رابطه عددی مسایل

1سوال: د ضرورت وړ فشار په $-1^{0}C$ کې یخ انجماد محاسبه کړی تر څو یخ جوړ شي؟

د یخ مخصوصه حجم $1,091\,cm^{3}/gr$ دی.

حل: د Clausius Clapeyron د معادلې په اساس.

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta Ht}{T\Delta V}$$

ورکړ شوی چې: $dT=-1^{0}C$ ، $\Delta V=V_{2}-V_{1}$

$V_{2}=1=$ د اوبو مخصوصه حجم ، $\Delta V=-1,091=-0,091\,Cm^{3}/gr$

$$\Delta Ht = 80Cal = 80\times 4,2\times 10^7 \, {ergs}/{gr}$$

$$T = 273+0 = 273A^0$$

$$1Cal = 4,2\cdot 10^7 \, {ergs}/{gr}$$

د یخ د انجماد ټکی $=0^0C$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$dP = \frac{\Delta Ht\cdot dT}{T(V_2-V_1)} = \frac{80\times 4,2\cdot 10^7\times(-1)}{273(-0,091)} dyn\cdot cm^3$$

$$dP = 135,2 \quad atmospheres$$

$$1atm = 10^6 \, {dyns}/{cm^2}$$

یعنې فشار باید $135,2atm$ ته زیات شي تر څو به -1^0C کې یخ منجمد شي یا جوړ شي.

<u>2 سوال:-</u> په یو (1) اتموسفیر فشار او 0^0C تودوخه د اوبو د انجماد په نقطه کې تغیر پیدا کړی $dT=?$ په داسې حال کې چې (د اوبو مخصوصه حجم ${1,091cm^3}/{gr}$ دی)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Ht}{T\Delta V}$$

$$dT = \frac{T\Delta V}{\Delta Hf}\cdot dP$$

$$T = 0+273 = 273A^0$$

$$\Delta Hf = 80 \, {Cal}/{gr} = 80\times 4,2\times 10^7 \, {erg}/{gr}$$

$$\Delta V = 1-1,091 = -0,091 \, {cm^3}/{gr}$$

$$dP = 1atm = 1\times 10^6 \, {dynes}/{cm^2}$$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$dT = \frac{273\cdot(-0,091)\times 10^6}{80\times 4,2\cdot 10^7} = -0,0079C^0$$

پس د انجماد په ټکی کې $0,0079C^0$ کموالی راځي.

<u>3سوال:-</u> په 77,371 سانتي متر اتموسفیر فشار کې د اوبو د جوش ټکی $100,5C^0$ دی او په 74,650 سانتی متره کې $99,5C^0$ دی په $100C^0$ حرارت کې د یو ګرام بخار حجم محاسبه کړی که پټ حرارت د جوش (د جوش په نقطه کې د تبخیر حرارت) ${537Cal}/{gr}$ وي.

حل: د Clapeyron-Clausius د معادلې په مطابقه:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

ورکړ شوی :

$$dT = 100,5^0C - 99,5^0C = 1^0C$$

$$dP = 77,371 - 74,650 = 2,721 cmHg$$

$$= 2,721 \times 13,6 \times 981 \, {dynes}/{cm^2}$$

$$T = 100^0 + 273 = 373A^0$$

$$\Delta H = 537 \, {Cal}/{gr} \times 4,2 \times 10^7 \, {erg}/{gr}$$

که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{TdP} \cdot dT = \frac{537 \times 4.2 \times 10^7 \times 1}{373 \times \backslash 2.721 \times 13.6 \times 981}$$

$$\boxed{\Delta V \cong 1665 ml}$$

<u>4 سوال:</u> د یخ ویلی کیدو حرارت (ΔHf) $79.8 \, {cal}/{gr}$ دی د اوبو مخصوصه حجم $1.0001 \, {ml}/{gr}$ او په 0^0C کې د یخ حجم $1,0907 \, {ml}/{gr}$ دی . د یخ د ذوب نقطه m.p کې د تغیر نسبت او هم په فشار ئې پیدا کړی.

حل: د Clapeyron-Claousius د معادلې په اساس لرو:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta Hf}$$

ورکړ شوی:

$$T = 273K,\ V_3V_2 = (1.0001 - 1.0907)$$

$$= -0.0906 \, {ml}/{gr}$$

$$\Delta Hf = 79,8 \, {Cal}/{gr}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{273K(^-0.0906) \, {ml}/{gr}}{79.8 \, {Cal}/{gr}} = -0.30994 \, {\deg \ CAl}/{ml}$$

$$\frac{dT}{dP} = -0.30994 \times 0.42$$

$$= -0.0075^0 / atm$$

$$0.0242 \deg .cal^{-1}.ml = 1atm$$

د $\frac{dT}{dP}$ منفی قیمت ښئ چې د یو اتموسفیر زیاتوالی له امله $0.0075C^0$ د یخ د ذوب ټکی کې کموالی راځي دا ولې؟ دا ځکه چې د یخ کثافت له اوبو څخه کم دی او د اوبود پاسه شنا کوي.

حجم 1ml دی د $\frac{dT}{dP}$ نسبت محاسبه کړی.

حل: د Clapeyron-Clausius د معادلې څخه په استفادې سره لرو:

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T\left(V_V-V_L\right)}{\Delta H_V}$$

د T,V_L,V_V او ΔH_V قیمتونه راکړ شوی دی:

$$V_V=1664\,{}^{ml}\!/_{gr}\;V_L=1\,{}^{ml}\!/_{gr}\;,\;\Delta H_V=539\,{}^{Cal}\!/_{gr}\;,T=273+100=273K^0$$

د $\frac{dT}{dP}$ په ځای $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ په نظر کې نیسو:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P}=\frac{T\left(V_V-V_L\right)}{\Delta H_V}=\frac{373\left(1664-1\right)^{\deg.ml}\!/_{gr}}{539\,{}^{Cal}\!/_{gr}}=1150.83\,{}^{\deg.ml}\!/_{Cal}$$

څرنګه چې: $76cmHg=1atm=0.0242\deg cal^{-1}\cdot ml$ دی پس:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P}=1150,83\times0.0424=27,85atm^{-1}$$

$$\text{په فشار}=\frac{27,85}{76}=0.36cm^{-1}$$

لهذا 1cm د داخلی فشار زیاتوالی 76cm فشار ورکوي چې د جوش نقطه یې د $0.37^{\circ}C$ په اندازه زیاتیږي. په 77Cm فشار کې د اوبو د جوش نقطه $100+0.37=100.37^{\circ}C$ دی.

<u>6 سوال:</u>- یو اتموسفیر فشار لاندې د ایتر د جوش ټکی $33.5^{\circ}C$ دی. څو درجې تودوخه باید ورکړ شي تر څو 1 ګرام تبخیر شي که د تبخیر حرارت 760mm لاندې $88,4\,{}^{cal}\!/_{gr}$ وی. $R=1,987Cal$ او $M_{C_2H_5-OH}=74$

(جواب: 305.9K)

<u>7 سوال:</u> د پارافین موم د یوسمپل د ذوب حرارت په $51^{\circ}C$ او یو اتموسفیر فشار کې $36\,{}^{Cal}\!/_{gr}$ دی. دویلی کېدو په نقطه کې د حجم زیاتوالی $0.14\,{}^{ml}\!/_{gr}$ دی. د نوموړی سمپل د ذوب ټکی به (11) اتموسفیره فشار لاندې څو درجې وی.؟

(جواب: 324,3K)

<u>8 سوال:</u> د ذوب په نقطه کې تغیر محاسبه کړی کوم چې د فشار 100atm په حدود کې وي. د ویلی کیدلو په جریان کې د حجم تغیر $-1,63\cdot10^{-3}liter$ دی، مول او ΔH دذوب

$R = 8,314 J/K.mole$ وي. ، $60,26 J/mole$

9 سوال:- د ايتر د تبخير حرارت $334,7 J/gr$ او د جوش ټکی یې 308.6K دی به 750mmHg کې یې د جوش ټکی به څومره وي.؟

(جواب: 307,69)

10 سوال:- اوبه په څو درجو په جوش راشي که د فضا په داسې محل کې حرارت ورکړ شي چې فشار 528mmHg وي؟

$$\Delta H_V = 2282,4 J/gr$$ دی.

(جواب: 80.90K)

آزاده انرژی او کیمیاوي تعادل:

هغه وخت یو کیمیاوی تعامل ته ویلای شو چې د تعادل په حالت کې دی. چې دواړه خوا تعاملات مساوی وي یا په بل عبارت د تعادل حالت، دور کړ شوی تودوخې درجې او فشار کې ساکن په نظر راشي د تعامل کوونکو او تولیداتو معین مقدارنو، د تعادل ثابت، د آزادی انرژی پر بنا د تودوخې درجه او د فشار تغیرات ثابت وي چې په لاندې دول توضیح کیږي.

د تعادل د ثابت پر مخ وړل یا د کتلې دعمل قانون

یو تړلی سیستم تر بحث لاندې نیسو، فرضاً په ورکړ شوی تودوخې درجې او فشار کې تعادل بر قرار وي لکه لاندې تعامل:

$$aA + bB + cC + \ldots\ldots\ldots\ldots \rightleftharpoons mM + nN + \ldots\ldots\ldots$$

فرضاً یو بې نهایته کوچنی تغیر سیستم کې پیښ شي، دغه تغیر، د A او B مولونو dn_A, dn_B په کاروړل شوی وي او د M او N.... مولونو dm_M ، dm_N جوړ شوی وي. د آزادی انرژی تغیر له تعامل سره همزمان وي.

پس د (5) معادلې په اساس:

$$\Delta G_{(T\cdot P)} = G_{\text{Products}} - G_{\text{Reactants}}$$
$$= (\mu_{Mdm} + \mu_{Ndn} + \ldots\ldots) - (\mu_A d_{na} + \mu_B d_{nB} + \ldots\ldots\ldots\ldots)\ldots\ldots\ldots\ldots(40)$$

دلته μ د تشکیل کوونکو کیمیاوي پوتنشیال ښودل شوی دی.

لاکن د تړلی سیستم په تعادل کې ΔG له صفر سره مساوي دی. بناءً

$$(\mu_M d_{mM} + + \mu_N d_{mN} + \ldots\ldots\ldots\ldots) - (\mu_A d_{nA} + \mu_B d_{nB} + \ldots\ldots\ldots) = 0\ldots\ldots\ldots(40a)$$
$$(\mu_M d_{mM} + + \mu_N d_{mN}) = (\mu_A d_{nA} + \mu_B d_{nB} + \ldots\ldots\ldots)\ldots\ldots\ldots\ldots(41)$$

لاکن

$$d_{nA} \approx a \;,\; d_{nB} \approx b \;,\; d_{mM} \not\approx m \;,\; d_{mN} \approx n$$ دی

لهذا پورته (41) معادله د تعادل لپاره لازمه شرط دی او مونږ ته دا امکان را کوي چې ولیکو.

$$\Delta G=\left(m\mu_M+n\mu_N+......\right)-\left(a\mu_A+b\mu_B+..........\right)=0$$

مونږ پدې پوهیږو چې یو مخلوط (مایع یا ګازي) کې کیمیاوي پوتنشیال د ځینی تشکیل کوونکو ورکول شوی دی.

لکه:

$$\mu=\mu^0+RT\ln a..............(42)$$

دی معادله کې μ^0 په ستندرد حالت کې د ورکړ شوی جسم د کیمیاوي پوتنشیال د فعالیت واحد دی او a په مخلوط کې فعالیت دی. که د μ قیمت له (42) معادلې څخه په (40a) معادلې کې تعویض شي مختصراً لیکلای شو:

$$\frac{RT\ln a_M^m\times a_N^n\times..........}{a_A^a\times a_B^b\times..........}=\left(a\mu^0{}_A+b\mu^0{}_B+........\right)-\left(m\mu^0M+n\mu^0N+....\right)$$

$$\frac{RT\ln a_M^m\times a_N^n\times..........}{a_A^a\times a_B^b\times..........}=-\Delta G^0................(43)$$

څرنګه چې په ورکړ شوی تودوخې درجې او فشار کې د ورکړی سیستم ΔG^0 ثابته ده R او T دواړه ثابت دی لهذا (43) معادله په لاندې شکل لیکلای شو:

$$\frac{a_M^m\times a_N^n\times..........}{a_A^a\times a_B^b\times..........}=-\frac{\Delta G^0}{RT}=K\left(Cons\tan t\right)........(44)$$

دې معادله کې K ثابت دی چې د تعامل د تعادل ثابت په نامه یادیږي دغه توضیحات د کیمیاوي تعادل قانون یا د کتلې د عمل قانون څخه عبارت دی.

د ایزوترم تعامل (Vant Hoff Isotherm):

J.H.Vant Hoff په 1846م کال کې په کیمیاوي تعاملاتو کې د آزادې انرژی تغیر مطالعه کړی دی نوموړی د آزادې انرژی تغیر او د تعادل ثابت په منځ کې نسبت ته انکشاف ورکړ دی.

$$aA+bB+..........\longrightarrow mM+nN+........(45)$$

دا د یو متجانس مخلوط په ډول دی لهذا د تعامل کوونکو د مخلوط آزاده انرژی مساوي دی. د آزادو انرژیګانو د جز یې مولر و مجموع سره یعنې د مختلفو برخه لرونکو کیمیاوي پوتنشیالونه په ثابته تودوخه درجه، فشار او ترکیب کې سره مساوي دی پس:

$$G_R=a\mu A+b\mu B+....,..................(46)$$

(Reactants) تعامل کوونکې؛

مختصراً د محصولاتو آزاده انرژی تل د پرخه لرونکی د محصول د کیمیاوي پوتنشیال له مجموع سره مساوي ده:

لهذا:

$$G_P=m\mu_M+n\mu_N+.............(47)$$

د (46) او (47) د معادلو دغه اظهارات د تعامل په ټولو مرحلو کې د اجرا وړ دی. لهذا د آزادی انرژی تزاید د تعامل سره یو ځای وي چې په ثابته تودوخې درجې او فشار کې پورته بنودل شوی دی لکه چې ورکړ شوی دی.

$$\Delta G_{T\cdot P} = G_{\text{Products}} - G_{\text{Reactants}}$$
$$= (m\mu_M + n\mu_N + ...) - (a\mu_A + b\mu_B + ...).........(48)$$

لاکن

$$\mu = \mu^0 + RT\ln a\ ....$$ (42 معادله دی)

که په (48) معادله کې د ورکړ شو مختلفو اجزاو د کیمیاوي پوتنشیالونو قیمتونه وضع شي مونږ لرو:

$$\Delta G = \left[m\left(\mu^0{}_M + RT\ln a_M\right) + n\left(\mu^0{}_N + RT\ln a_A\right) + ...\right]$$
$$-\left[a\left(\mu^0{}_A + RT\ln a_A\right) + b\left(\mu^0{}_B + RT\ln a_B\right) + ...\right]....(49)$$

له تنظیم کولو ځخه مونږ لیکلای شو.

$$\Delta G = \left(m\mu^0{}_M + n\mu^0{}_N + ...\right) - \left(a\mu^0{}_A + b\mu^0{}_B + ...\right) + RT\ln\frac{(a_M)^m \times (a_N)^n}{(a_A)^a \times (a_B)^b}.........(50)$$

لومړی د نوموړی تعامل ښی خواته د آزادی انرژی د تغیر تعبیر (بیان) دی چې محصولات او تعامل کوونکی ټول هر یو په مربوطه‌ستندرد حالتونو کې دی. دغه تعبیر د (ΔG) پواسطه ارائه شوی دی.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln J.....................(51)$$

دی رابطه کې J د محصولاتو او تعامل کوونکو د تعامل خارج قسمت نماینده ګي کوي یعنې.

$$J = \frac{(a_M)^m \times (a_N)^n + ...}{(a_A)^a \times (a_B)^b \times ....}$$

(51) معادله د Vant Hoff ایزوترم تعامل عمومی شکل دی.

د آزادی انرژی تغیر په کم مقدار ورکړ شوی غلظت کې ښودل شوی دی کوم چې تعامل کوونکو ترکیب سیستم او تودوخې درجه کې ښیې. که تعامل یو ګازی متجانس تعامل وی په دې صورت کې د هر جز فعالیت د جز یې فشار پواسطه مد نظر نیول کیږي یعنې:

$$J = \frac{P_M^m \times P_N^n \times ....}{P_A^a \times P_B^b \times .....}$$

د آزادی انرژی او د تعادل ثابت په منځ کې رابطه (نسبت)

د رجعی تعامل د تعادل مرحله په پام کې یا تر بحث لاندې نیسو، پس $(\Delta G = 0)$ ده او د تعادل ثابت J=K دی نو (51) معادله لاندې شکل ځانته نیسی.

$$0 = \Delta G^0 + RT\ln K............(51a)$$
$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

که د تعادل ثابت د فشار حالت کې وي په Kp باندي ښورل کيږي.

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT\ln K_p} \ldots\ldots\ldots\ldots (51b)$$

که د تعادل ثابت د غلظت په حالت کې و په Kc باندي ښودل کيږي يعنې:

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT\ln Kc} \ldots\ldots\ldots\ldots (51c)$$

د Vant Hoff معادله يا Isochore:

J.H.Vant Hoff د تعادل د ثابت نوسان (تغير) د تودوخې درجې سره د شرحې په منظور مشتق ونيو چې په لاندې ډول دی:

څرنګه چې 51b معادله لرو:

$$\Delta G^0 = -RT\ln Kp \ldots\ldots\ldots\ldots (51b)$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln Kp$$

$$\frac{1}{R} = \frac{d\left(\Delta G^0\right)}{TdT} = -\frac{d\left(\ln Kp\right)}{dT} \ldots\ldots\ldots\ldots (52)$$

د Gibbs-Helmoltz د معادلې په مطابق:

$$\frac{-\Delta H^0}{T^2} = \frac{\partial}{dT}\left(\Delta G^0 / T\right)$$

$$\frac{-\Delta H^0}{RT^2} = \frac{1}{R}\frac{d\left(\Delta G^0 / T\right)}{\partial T} \ldots\ldots\ldots\ldots (53)$$

د (52) او (53) معادلو له مقايسې څخه مونږ ته حاصليږي.

$$\boxed{\frac{d\left(\ln kp\right)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}} \ldots\ldots\ldots\ldots (54)$$

پوهيږو چې دغه د وانت هوف معادله او د هغه رابطه(مناسبت) دی چې په هر کيمياوي او فزيکی تعادل کې په دقت سره د اجرا وړ دی. دی رابطه کې ΔH^0 په ثابته فشار کې د تعامل د انتلپی تغير دی کوم چې تعامل کوونکی او محصولات په معياري حالتونو کې وي (يعنې هر يو په 25^0c تودوخه کې د (1) اتموسفير فشار کې جزی برخه لري)

په تجربی لحاظ مو مشاهده وکړه چې د انتلپی تغير ΔH د يو کيماوی تعامل سره جُخت د تعامل کوونکو يا محصولاتو له جز يي فشار سره ډېر کوچنی توپير لري- لهذا ΔH^0 له ΔH سره تقريباً مساوي قبول شي کله چې ΔH د انتلپی د تغير لپاره مساوي وي که څه هم د تعامل کوونکو يا محصولاتو جزيې فشار وي بنا پردې د وانت هوف معادله بايد لاندې ډول وي.

$$\boxed{\frac{d\left(\ln Kp\right)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} \ldots\ldots\ldots\ldots (55)$$

د Vant Hoff د معادلې انتيګرال:

که د حرارتي ظرفیت ΔH تغیر له تودوخې درجې څخه مستقل وي، د وانت هوف د معادلې انټیګرال د T_1 او T_2 تودوخو درجو په منځ کې ونیسو او د تعادل ثابتونه یې په ترتیب $(Kp)_1$ او $(Kp)_2$ دی مونږ لرو:

$$\int_{KP_1}^{KP_2} d(Lnp) = \frac{\Delta H}{R}\int_{KP_1}^{KP_2}\frac{dT}{T^2}\text{.....................}(56)$$

$$\ln\frac{(Kp)_1}{(Kp)_2} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)\text{..............}(57)$$

څرنګه چې د $R = 1.987 Cal\deg^{-1}$ او $\ln X = 2,303\log_{10}^{X}$ سره مساوي دی نو لیکلای شو.

$$\log\frac{Kp_2}{Kp_1} = \frac{\Delta H}{4.576}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)\text{..............}(57a)$$

که د تعادل ثابت د غلظت په حالت کې وي (Kc) پس لرو:

$$Kp = Kc(RT)^{\Delta n}$$

ځکه:

$$\ln Kp = \ln Kc + \Delta n\ln R + \Delta n\ln T = \ln\left(Kc(Rt)^{\Delta n}\right)\text{..........}(58)$$

که د (58) معادلې دواړه خواوې څخه د تودوخې درجې په رعایت سره تفاضلې ونیسو مونږ لرو:

$$\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{d(\ln Kc)}{dT} + \frac{\Delta n}{T}$$

تر له (54) معادلې څخه لرو:

$$\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

نو ځکه لیکلای شو:

$$\frac{d(\ln Kc)}{dT} + \frac{\Delta n}{T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

یا

$$\frac{d(\ln Kc)}{dT} = \frac{\Delta H^0 - \Delta n(RT)}{RT^2}$$

کله چې په ثابت فشار کې ګاز ایدیال وي مونږ لرو:

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta nRT$$

پس:

$$\boxed{\frac{d(\ln Kc)}{dT} = \frac{\Delta E^0}{RT^2}}\text{................}(59)$$

له فشار سره د تعادل د ثابت نوسان (تغیر) :

مونږ پوهیږو چې:

$$\ln Kp = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

دی رابطه کې Kp د تعادل ثابت او ΔG^0 په ستندرد حالتونو کې په آزاده انرژی کې تغیر دی. دې پورته معادلې تفاضلی نیول د تودوخې په ثابته درجه کې د مجموعی فشار سره ، مونږ ته حاصلیږي.

$$\left[\frac{\partial \ln Kp}{\partial P}\right]_T = \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial\left(\Delta G^0\right)}{\partial P}\right]_T = 0 \quad \text{...............}(60)$$

پدې خاطر چې ΔG^0 د سیستم له فشار څخه مستقله ده.

ستاسو د علمیت آزموینښت

1) د کیمیاوي تعامل د آزادی انرژی د تغیر حالت مشتق ونیسی او ددغه حالت اهمیت توضیح کړی.
2) دوانت هوف د ISochor حالت مشتق ونیسی.
3) د کتلی د عمل قانون د ترمودینامیکی استنتاج کړ نه مطلوب دی.
4) لاندې معادلاتو ته انکشاف ورکړې:

(i $$Kp = Kc\left(RT\right)^{\Delta n}$$

(ii $$\Delta G^0 = -RT\ln Kp$$

(iii $$\frac{d\ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

(iv $$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right] = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

(v $$\frac{d\ln Kc}{dT} = \frac{\Delta E^0}{RT^2}$$

د Vant Hoff د معادلې په رابطه عددی مسایل:

1-سوال:-

د $C_2H_4 \rightleftharpoons \left(C_2H_2 + H_2\right)$ د تعامل لپاره په 0^0C او 25^0c تودوخه کې په ترتیب د K قیمتونه 1.95 او 1.26 محاسبه شوی دی د ΔG^0 قیمت محاسبه کړی.

حل:

مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

د 0^0C لپاره یا $273K$ لپاره.

$$\Delta G^0 = -\left(2,303\right)\left(1,987Cal.\deg^{-1}\right)\times 273\deg\times\log 1.95$$

$$\Delta G = -362.2Cal$$

د 25^0c یا $298K$ لپاره

$$\Delta G^0 = -(2.303)(1.987 CAl\ \deg^{-1}) \times 298 \deg \times \log 1.26$$

$$\Delta G^0 = -136.9 cal$$

2- سوال:- د لاندې تعامل لپاره د Gibbs آزاده انرژی $-22.8 Kcalmole^{-1}$ په 25^0c کې د K محاسبه کړی.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

حل: څرنګه چې $\Delta G^0 = -2,303 RT \log K$ ، $\Delta G^0 = -22,8 Kcal\ mole^{-1}$ ورکړ شوی او $T = 273 + 25 = 298K$ دي. که دغه قیمتونه په پورته معادله کې وضع کړو له محاسبې وروسته لرو:

$$\log K = 33,44$$

$$K = 2,75 \cdot 10^{33}$$

ورکړ شوی معادله ښه يې چې 2 موله HCl حاصل شوی دی. بناءً د ΔG^0 قیمت دوه برابر دی چنانچه ورکړی شوی قیمت فی مول دی.

3- سوال: د $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ تعامل لپاره د Gibb's معیاري آزاده انرژی $-22,8 K.Calmole^{-1}$ په 25^0 تودوخه کې د K ثابت محاسبه کړی.

حل: د کتلې د عمل د قانون مطابق د پورته معادلې دوه شکله دی. مونږ کولای شو چې په وروستنی حالت کې د K قیمت، د لومړی حالت د قیمت جذر المربع سره مساوي دی. یعنې:

$$K = (2,75 \cdot 10^{33})^{1/2}$$

4- سوال: د لاندې تعامل د تعادل ثابت محاسبه کړی؟

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$$

په $25C^0$ تودوخه کې $\Delta H^0 = -46,11 KJmole^{-2}$ او په 1000K کې د آزادی انرژی د تابع قیمت $\Delta H^0 = 101 JK^{-1}mole^{-1}$ دی.

(جواب: $K = 5,46 \times 10^{-4}$)

5- سوال: د $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ تعامل د تعادل ثابت په 2000K د 1atm جزیي فشار په لرلو $1,55 \times 10^7$ دی د نوموړی تعامل د آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی که 2 موله هایدروجن H_2 په 0,1atm یو مول O_2 په $0,1atm$ او د اوبو بخارات 1 atm فشار ولري.

حل: - مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{[PH_2O]^2}{(PH_2)^2 (PO_2)}$$

$$= -1,987 \times 2000k \ln(1,55 \times 10^7) + 2000k + 1,987 \ln \frac{1}{(0,1)^2 (0,1)}$$

$$= -1,987 \times 2000\left(\ln 1,55\times 10^{7} - \ln 10^{+3}\right)$$

$$= -1,987 \times 2000\left(\ln \frac{1,55\times 10^{7}}{10^{3}}\right) = -1,987\times 2000\left(\ln 1,5\times 10^{4}\right)$$

$$= -38,320cal$$

$$\boxed{\Delta G = -38,32Kcal}$$

پس د آزادی انرژی تزاید په دې تعامل کې 38,32Kcal− دی.

6- سوال: په $2000c^{0}$ تودوخه او اتموسفیري فشار کې د

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

تعامل د تعادل ثابت $1,07\times 10^{2}$ دی. د آزادی انرژی تغیر به څومره وي که پدې تعامل کې (1) ګرام مول CO_2 ، (1) ګرام مول CO او $\left(\frac{1}{2}\right)$ ګرام مول O_2 په ذکر شوی تودوخه او فشار کې سره تعامل کړی وي.

حل: مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G = -RT\ln K_p + RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}\times\left(P_{O_2}\right)^{1/2}}$$

$$\Delta G = -1,987\times 2273\left(\ln 1,07\times 10^{2}\right)$$

$$\Delta G = -1,987\times 2273\log\left(1,07\times 10^{2}\right)$$

$$\Delta G = -21246,367Cal$$

پس ددې تعامل د انرژی تغیر 21246,367- دی.

7- سوال: په 298K تودوخه کې د $\underset{g}{H_2} + \underset{g}{Cl_2} \rightleftharpoons 2\underset{g}{HCl}$ تعامل لپاره د آزادی انرژی تغیر $95,4Kjmole^{-1}$ دی. ددې تعامل لپاره د تعادل ثابت محاسبه کړی.

ستاسو نتیجه به څرنګه راوباسي چې د آزادی انرژی کیفیت منفی دی.

جواب: $(-2745,63cal)$

8- سوال: د یو تعامل لپاره ΔG^{0} محاسبه کړی که تودوخه 300K او $K_p = 100$ وي.

(جواب: $-2745,63Cal$)

خود بخودی تعاملات:

هغه تعاملات په نظر کې نیول شوی چې عملی شوی دی. د مثال په ډول د هایدروجن (ګاز) او اکسیجن (ګاز) په منځ کې تعامل چې اوبه (مایع) جوړیږي په معمولی تودوخې درجه کې یوه عملی پیښه ده. لاکن تعامل هغه وخت سر ته رسیږي چې زیات مقدار قوی انرژی،برقی جرقه ګازی مخلوط ته ورکړ شي او محصول حاصلیږي یعنې د ضرورت وړ فعالی انرژی له ورکولو څخه وروسته دغه

غوښتنه سرته رسیږي مونږ دغه یو خود بخودي تعامل نومولی دی.
یو خود بخودی تعامل چې ډېر زیات معرفی شوی د ضرورت بر بناء یو ځل بیا یې ذکر کوو هغه د هایدروجن او اکسیجن ګازي خود بخودی تعامل دی چې د کوټې د تودوخې درجه کې د یوې برقي جرقې پواسطه چې مخلوط ته ورکول کیږي سرته رسیږي دا تعامل یو اکزوترمیك تعامل دي.

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(L) \quad , \quad \Delta H = -286,2KJ......(1)$$

د اکزوترمیك او اندوترمیك خودبخودي تعاملات ځینی مثالونه لاندې ذکر شوي دی. کاربن (ګرافیت) ته چې اور ولګول شي تقریباً مکمل سون صورت نیسي او CO_2 حاصلیږي چې دا یو اکزوترمیك تعامل دی.

$$C_{(s)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad , \quad \Delta H = -393.5KJ..........(2)$$

نایتروجن مونو اکساید (نایتریك اکساید) په آسانی سره اکسیجن سره ترکیب کیږي او نایترجن دای اکساید ورکوي چې د دا هم یو اکزوترمیك تعامل دی.

$$NO(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \quad , \quad \Delta H = -56,52KJ...................(3)$$

نوموړی تعامل ړومبی ندی معرفی شوی.
د میتان او اکسیجن مخلوط، د اورلګولو پواسطه یو خودبخودي تعامل دی چې CO_2 او H_2O حاصلیږي.
چې دغه تعامل هم اکزوترمیك دی.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(L) \quad , \quad \Delta H = -890.3KJ..........(4)$$

پورتنی تعاملات چې معرفی شول په آنی ډول بې له خارجی مرستې څخه سرته رسیږي بناءً د تعریف په اساس دغه خودبخودي تعاملات دی.
I) که د کوټې د تودوخې درجې په حالت کې یو مقدار اوبه بیکرکې وې مشاهده کیږي چې پخپله به بخار بدلیږي چې دا خودبخودي عمل دی او اندوترمیك ښینه ده. ځکه له چاپیریال څخه حرارت جذبوي
د ΔH،علامه مثبت ده یعنې.

$$H_2O(L) \longrightarrow H_2O(g) \quad , \quad \Delta H \approx +40,58KJ..............(5)$$

که مونږ د تبخیر یو خالی لوی لوښی کې لږ مقدار اوبه واچو تقریباً په آنی ډول تبخیر کیږي.
(ii) که مونږ یو مقدار مالګه لکه، NH_4Cl , KCl یا KNO_3 د کوټې د تودوخې په درجه اوبو کې واچوو په آسانی سره پکې حل کیږي دغه ښینه اندوترمیك ده ځکه د سیستم د تودوخې درجه کمیږي.

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow[\Delta]{} CO(g) + H_2(g) \quad , \quad \Delta H = +131.38LK............(6)$$

نوموړی تعامل اندوترمیك دی مګر خودبخودی ښینه (جریان) ده چې دغه موضوع پورته ذکر شوې ده.
(iv) د HgO تجزیه په Hg او O_2 یو اندوترمیك تعامل دی لاکن ښینه خودبخودي ده.

$$2HgO(s)\xrightarrow[\Delta]{}2Hg(s)+O_2(g)\quad,\quad \Delta H=+90{,}79KJ..........(7)$$

(V) مختصراً د Ag_2O تجزیه کله چې حرارت ورکړ شي O_2 او Ag حاصلیږي او تعامل اندوترمیك دی مګر پیښنه (جریان) خودبخودي ده.

$$Ag_2O(s)\xrightarrow[\Delta]{}2Ag(s)+\tfrac{1}{2}O_2(g)\quad,\quad \Delta H=+30{,}54KJ..........(8)$$

د $CaCO_3$ تجزیه چې $600^{\circ}C$ تودوخه درکړ شي دا یو بل مثال یې دی. یعنې:

$$CaCO_3(s)\longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)\quad,\quad \Delta H=+177{,}8KJ.............(9)$$

د یوې پیښې یا جریان محرکه قوه.

هغه میلان چې د جریان په طرف واقع کیږي د محرکه قوي په نامه سره یادیږي واضح دی چې ذکر شوی تعریف د جریان د محرکې قوې کې ارائه شوی، د لاندې دوه فکتورونو د نتیجې څخه معلوم شوی دی.

i) د یو سیستم میلان د انرژی له اصغري حالت څخه حاصلیږي.

ii) د یو سیستم میلان د تصادفاتو (بې ترتیبي) له اعظمي حالت څخه حاصلیږي.

فرضاً یو جریان تر څیړنې لاندې نیسو:

$$A\longrightarrow B$$

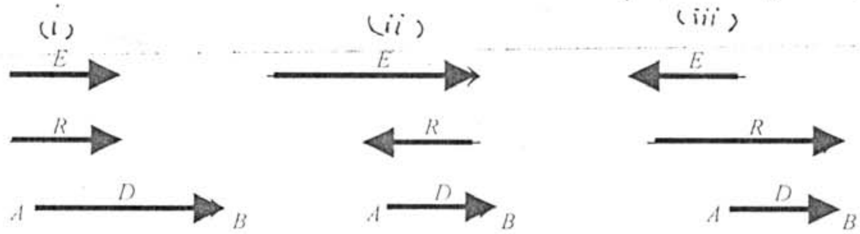
فرضاً د میلان پیشرفت د اصغري انرژی په جهت د E پواسطه وښودل شي، R د میلان پیشرفت د اعظمي بې ترتیبي په جهت او D محرکه قوه دی کوم چې د پورته (2) فکتورونو څخه ناشي دی مونږ ته لاندې امکانات میسر دی.

(1) د E او R میسر (جهت) یو طرف دی یعنې د تعامل سره یو ځای وی پس: $D=E+R$

(ii) د E او R جهتونه سره مخالف دی. E>R ده پس $D=E-R$

(iii) د E او R جهتونه سره مخالف دی خو E<R څخه په $D=R-E$

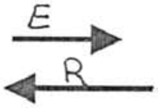
نوموړی افاده په لاندې دیاګرام کې ښودل شوی ده.



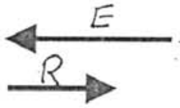
E او R د یوې پیښې یا جریان سره هم جهته نو ځکه محرکه قوه ډېره زیاته ده یعنې $D=(E+R)$

E او R د یوې پیښې یا جریان سره مخالف دي لاکن E غالب دی پس محرکه قوه $D=(E-R)$ دی له اول حالت څخه کم دی.

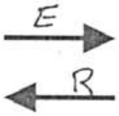
E او R د یوې پیښې یا جریان سره مخالف دی لاکن R غالب دی پس محرکه قوه $D=(R-E)$ دی له اول حالت څخه کم دی



E او R مخالفه ده، لاکن R غالب دی جریان (پیښه) صورت نه نیسي او نه واقع کیږي.



E او R مخالف دی، لاکن E غالبه ده جریان (پیښه) نه واقع کیږي. (صورت نه نیسي)



E او R متضاد (مقابل)، د یو بل دې خو میلان یې سره مساوي دی چې دا د تعادل حالت دی. دلته په جریان (پروسه) کې د خالص تغیر برداشت مطلب نه دی.

مثالونه ددې درې ډوله تعاملاتو لاندې توضیح شوی دی.

(1) د اوبو تبخیر: پوهیږو چې د اوبو تبخیر کې ΔH مثبت دی.

مثبت دی $\Delta H > 0(+)$ $\qquad H_2O(L) \longrightarrow H_2O(g)$

د نوموړی تعامل پیښیدل خودبخودي دی. د انرژی فکتور یې مخالف دی مگر د بې ترتیبې فکتور یې د تعامل سره یوځای دی. څرنگه چې پوهیږو تعامل خودبخودي دی نتیجه یې داده چې د بې ترتیبې فکتور یې غالب دی .

(2) په اوبو کې د NH_4Cl حلېدل، حلیدل د NH_4Cl په اوبو کې لاندې ډول دی.

ΔH مثبت دی. $NH_4Cl(s) + eq \longrightarrow NH_4Cl(eq)$

پوهیږو چې دا عملیه پخپله پېښیږي، همدارنگه دغه حالت، د انرژی فکتور یې مخالف دی حالانکه چې د بې ترتیبې فکتور یې د جریان سره یو ځای (همراه) دی. معلومدار چې د بې ترتیبې فکتور د انرژی له فکتور څخه بر لاسه دی.

(3) د هایدروجن او اکسیجن په منځ کې تعامل د هایدروجن او اکسیجن دغه ترکیب.

ΔH یې منفی دی. $\qquad H_2(g) + 1/2\, O_2(g) \longrightarrow H_2O(L)$

همدارنگه کله چې په مناسب ډول دا تعامل شروع شي خودبخودی عمل یې لوړیږي، په دغه حالت کې دانرژی فکتور یو ځای (همراه) دی د بې ترتیبې فکتور سره مگر تعامل سره مخالف دی. معلوم چې د انرژی فکتور بر لاسه دی د بې ترتیبی له فکتور څخه.

(4) د HgO تجزیه، د سیمابو د اکساید تجزیه د حرارت ورکولو پواسطه کیږي.

مثبت دی $= \Delta H$ $\qquad 2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(L) + O_2(g)$

خودبخودی ارتقاء کوي، پدغه حالت کې ، د انرژی فکتور مخالف (مقابل) دی د بې ترتیبي فکتور سره او همراه (یو ځای) دی جریان سره (جریان سره هم جهت دی) بناپردې د بې ترتیبې فکتور بر لاسه دی د انرژی له فکتور څخه همدارنگه د Ag_2O او $CaCO_3$ تجزیه هم همدا شان واقعیت لري.

د خودبخودي پېښې لپاره معيار:

ترموديناميك کې د يو سيستم بې ترتيبې يا بې نظمی د انتروپی په برخو کې بيان شوی ده چې د S پواسطهٔ ښودل شوی او د انتروپی تغير ΔH باندې ښودل شوی دی.

د انتروپی يا بې نظمي تزايد د ΔH علامه مثبته ورکوي او که تنقيص وکړي د ΔH علامه منفی ورکوي.

$T\Delta S$ فکتور د سيستم د بې نظمی سنجش شوی مقدار دی د تودوخې په يوه درجه کې مطلقه درجې(سکېل) د تودوخې د درجې د زياتوالی په صورت کې د ماليکولونو حرکت زيات او له همدې خاطره د سيستم بې نظمي زياتيږي. دغه علت څه دی چې د انتروپی په تغير کې T ولی له ΔS سره مرسته کوي؟

يو سيستم په مقداري ډول د بې نظمي د حاصلولو سبك ښئ. د يو سيستم د انرژی فکتور د ΔH پواسطه اندازه شوی دی. مثلاً د سيستم د انتلپی تغير محرکه قوه د دغو دوؤ فکتورونو نتيجه ده (يعنې ΔH او ΔS) چې د ΔG پواسطه ښودل شوی دی. دغه د يوې پېښې (جريان) د آزادی انرژی تغير په نامه ياد شوی دی او د لاندې معادلې پواسطه ورکول کيږي.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{..................} (10)$$ (د تودوخې په ثابته درجه او فشار کې)

دغه متعادله د Gibbs-Helmholtz د معادلې ساده شکل دی.

د يو تعامل د آزادی انرژی تغير ΔG او هم د يو کيمياوي تعامل څخه د استفادې وړ موثر کار عملاً (د ΔG قيمت د کيمياوي تعامل د زياتوالی پواسطهٔ په يوه کيمياوي حجره کې حاصل شوی دی) اندازه شوی دی. د ΔG قيمت حاصل کيدای شي کله چې په يوه کيمياوي حجره کې کيمياوي تعامل زياتوالی ومومی او هم د حجرې $E.M.F$ اندازه کولای شو.

د پوتنشيال انرژی تغير، يعنې د انتلپی تغير کوم چې خودبخودی تعامل يې معين کوي.

د خود بخودي تعامل لپاره معيار

د (10) مې معادلې د ΔG په حالتونو څيړنه کوو. بايد واضح شي چې د خودبخودي تعامل لپاره د ΔG قيمت منفی دی. څکه منفی قيمت اخلی چې (10) مه معادله کې لاندې حالتونه بايد وي.

(i) ΔH بايدمنفی وی او $T\Delta S$ بايد مثبت وي. بناءً د ΔH منفی علامه د $T\Delta S$ مثبت علامه عملاً تعامل کې دواړه ميل لري چې تزايد وکړي.

(ii) که ΔH منفی او $T\Delta S$ هم منفی وی. لازمه دی چې $(-T\Delta S)$ فکتور علامه مثبت قيمت ولري. په هر يو ددې حالاتو کې د تعامل سرته رسيدل (اجرا کيدل) د هغه فکتور په واسطه چې نظر بل ته زيات وي لازم دی چې معين شي. که د انرژی فکتور زيات (مسلط) وي

یعنې، د ΔH عددی قیمت نسبت $T\Delta S$ته زیات دی تعامل اجرا کیږي چې پدې صورت کې د ΔG قیمت یا علامه منفی کیږي مګر که د انتروپی فکتور غالب وي یعنې د $T\Delta S$ عددی قیمت د ΔH لہ عددی قیمت څخه زیات وي توقع کیږي چې تعامل اجرا نه شي بیا د ΔG قیمت مثبت دی.

(iii) که ΔH مثبت او $T\Delta S$ منفی قیمت ولري تعامل اجرا کیږي پدې شرط چې د انتروپی فکتور برلاسي وي. یعنې $T\Delta S$ عدداً د ΔH له عدد څخه لوی وي. په دغه حالت کې د ΔGقیمت منفی او تعامل صورت نیسیي. لاکن که د انتروپی فکتور برلاسي نه وي یعنې $T\Delta S$ عدداً د ΔH له عدد څخه کوچنی وي په دې حالت کې ΔG مثبت او تعامل صورت نه نیسي.

که یو فکتور هم بر لاسه نه وي یعنې دواړه فکتورونه عدداً یو بل سره مساوي وي $\Delta H = T\Delta S$ په دې حالت $\Delta G = 0$ کیږي چې پدې صورت کې تعامل د تعادل حالت لري یعنې په هیڅ یو طرف ته تعامل نه اجرا کیږي. (ظاهراً)

یا په مختصر ډول:

که ΔG منفی وی جریان خودبخودی دی یعنې کیدونکی دی.

که ΔG مثبت وي مستقیماً د معادلې پواسطه جریان نشو ښودلای ځکه چې رجعت صورت نیسي.

که ΔG صفر وي سیستم د تعادل حالت لري هیڅ یو طرف ته میلان نشته دا باید په یاد ولرو کله چې ΔG د تشخیص حالت لاندې د تعامل لپاره د معیار په توګه عملاً وکارول شي د حد د درجه بندي کولو یا د تعامل د میخانیکیت معلومات نه ورکوي.

د تعامل په اجرا کیدو د تودوخې درجې اثر:

د تودوخې درجه، په یو سیستم کې د بې نظمي د درجې $T\Delta S$ د څوچنده زیاتیدو مهم فکتور دی چې د یو خود بخودي تعامل په کنترولولو کې مهم رول ادا کوي له لاندې توضیحاتو څخه دا یقیني شوی ده.

(i) د تودوخې په لوړه درجه کې د انتروپی فکتور برلاسی (غالب) دی مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

د اندوترمیك تعامل په حالت کې ΔH تل مثبت دی ځکه دانرژی فکتور له تعامل سره همراهی‌نه کوي (همرا نه وي). که ΔS مثبت وي (بې نظمی تزاید کړی دی) پس $T\Delta S$ زیاتوالی لوی حد طرف ته کوي بناءً $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ د تودوخې درجې په کافی اندازه لوړوالی کې منفی کیږي دا ولې؟ اندوترمیك تعاملات د تودوخې د درجې په زیاتوالی کې تعامل اجرا کیږي.

(ii) د تودوخې په ټیټه درجه کې د انرژی فکتور ΔH برلاسي وي. د اګزوترمیك تعامل په حالت کې، ΔH تل منفی دی. بناءً له تعامل سره همرا (یو ځای) وی. که دتودوخې په ټیټه درجه کې کوم تعامل واقع کیږي نو $T\Delta S$ به یې ډېر کوچنی وی لذا $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

لوړ منفی قیمت لري. دغه ولې؟ اکزوترمیك تعاملات د تودوخې درجې په کموالی سره اجرا کیدی شي.

د خوډبخودي (غیر رجعی) او ترمودینامیکی تعادل (رجعی) معیار:

غیر رجعي تعاملات خودبخودی یا ترمودینامیکی اجرا کېدونکی تعاملات دي چې د سیستم او چاپیریال په انتروپی کې خاص تزاید صورت مومی، یو بل ته یې ورکوي، دا عملیه په غیر رجعی ډول پر مخ ځي که د سیستم او چاپیریال په انتروپی کې کوم خاص تغیر نه وي دا عملیه رجعی ده یعنې سیستم دتعادل په حالت کې پاتې شوې دی.

هله یو سیستم ته ویلای شو چې د تعادل په حالت کې دی چې د مشاهدې وړ خواصو کې یې (P ، V او T) کې د زمان په تېریدو سره تغیر را نه شي یعنې $dP = dV = dT = 0$

په یوه رجعی پیښه کې د انتقال جریان د تعادل په موثر حالت کې باقی پاتې کیږي رجعی وضعیت د ترمودینامیکی تعادل یو حالت دی، د رجعی پېښې (جریان) ‌لپاره.

$$q_{rev} = Tds = dE + W$$

د غیر رجعی د پیښې لپاره

$$q_{irr} = \left(dE + W\right)_{irr} < Tds$$

د ددې دواړو مناسبتونو له ترکیب څخه مونږ لرو:

$$dE + W \leq Tds$$

$$Tds - dE - W \geq 0 \text{.........................} (11)$$

کله چې مساوات برقرار وي رجعی انتقال یا د تعادل حالت دی په غیر رجعی تغیر کې غیر مساوات برقرار وي.

څرنگه چې ټول غیر رجعی تغیرات خودبخودی دی، په دې معنی چې غیر مساوات د یو جریان د پېښدلو شرط یا حالت را کوي.(11) معادله میخانیکی او غیر میخانیکي کارونه ارائه کوي. که سیستم یواځې د (P-V) کار باندې اخته شي پس معادله لاندې شکل ځانته نیسي.

$$Tds - dE - PdV \geq 0 \text{.......................} (12)$$

د انتروپی په لحاظ خودبخودی معیار

یو سیستم داسې انحصار لاندې چې انتروپی یې ثابته پاتې شي (ایزودینامیك پیښه dE=0) ده او دلته میخانیکی کار نه اجرا کیږي (ایزوکوریك تغیر dv=0) پس معادله تبدلیږي په

$$\left(Tds\right)_{E,V} \geq 0 \text{....................} (13)$$

په Isolated سیستم کې ایزودینامیك او ایزوکوریك پیښو لپاره د انتروپی تغیر باید مثبت وي یا انتروپی باید تزاید وکړي که جریانونه یا پیښې خودبخودی واقع شي ټولې پیښې چې طبعی یا خودبخودی واقع کیږي د انتروپی له خاص تزاید سره یو ځای وی. د جهان انتروپی پرلپسې د

زیاتېدو په حال کې ده. دغه پېښې یا جریانات میل لري تر هغې پورې دوام ولري تر څو یې تعادل بر قرار شي او انتروپی اعظمي قیمت اختیار کړي. په لړ کوښښ سره د سیستم د حالت تغیر چې تعادل لاندې دی، د دغو حالتونو په قیمت کې یې کموالی راځي.

د انرژۍ په لحاظ خودبخودی معیار

په (12) معادله که مونږ $dV = ds = 0$ وضع کړو پس

$$(-dE)_{V,S} \geq 0$$

$$(dE)_{V,S} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(14)$$

بناءً د غیر رجعی یا خودبخودی پېښې لپاره د سیستم داخلی انرژي په ثابت حجم او ثابته انتروپی کې لزوماً کمیږي په نتیجه کې د تعادل په حالت کې انرژي اصغري قیمت لري.

د کار د تابع په لحاظ خودبخودی معیار: په (12) معادله کې د dE په عوض dA+Tds+sdT وضع شي مونږ لرو:

$$\cancel{Tds} - dA - \cancel{Tds} - sdT - PdV \geq 0$$

$$-dA - sdT - PdV \geq 0$$

د ثابت حجم او ثابتې تودوخې درجې په وضع کولو سره لاندې حالتونه ورکوي.

$$(-dA)_{T\cdot V} \geq 0$$

یا

$$(dA)_{T\cdot V} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(15)$$

بناءً په ثابت فشار P او حرارت (T) کې، غیر رجعی جریان (پېښه) کې د کار تابع کمیږي او په تعادل کې اصغري قیمت لري.

د Gibbs's د آزادی انرژۍ تابع په لحاظ خودبخودي معیار: څرنګه چې:

$$dG = dH - Tds - sdT$$

$$dG = dE + PdV + VdP - Tds - sdT$$

$$dE = dG + Tds + sdT - PdV - VdP$$

که د dE دغه قیمت په (12) معادله کې وضع شي حاصلیږي.

$$\cancel{Tds} - dG - \cancel{Tds} - sdT + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{PdV} \geq 0$$

$$-dG - sdT + VdP$$

کله چې د تودوخې درجه او فشار ثابت وي.

$$(-dG)_{T\cdot P} \geq 0$$

$$(dG)_{T\cdot P} \leq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(16)$$

بناءً په ثابت P او T کې د غیر رعی جریان (پېښې) لپاره په کوم کې چې صرف (P-V) کار اجرا شوی وی د Gibbs آزاده انرژي کمیږي او په تعادل کې اصغري قیمت ته رسیږي.

د انتلپي په لحاظ خود بخودي معيار: څرنګه چې

$$dH = dE + PdV + VdP$$
$$dE = dH - PdV - VdP$$

که د dE دغه قيمت په (12) معادله کې وضع شي حاصليږي.

$$Tds - dH + PdV + vdP - PdV \geq 0$$
$$Tds - dH + vdP \geq 0$$
$$(-dH)_{S \cdot P} \geq 0$$
$$(dH)_{S \cdot P} \leq 0 \qquad (17)$$

بناءً پردې، په ثابت P او S کې ، په غير رجعي جريان (پيښې) کې انتلپي لزوماً کميږي او تعادل کې اصغري قيمت ته رسيږي.

د رجعي او غير رجعي جرياناتو لپاره حالات صرف ميخانيکي کار (P-V کار) اخته کيدل دی چې په لاندې خلاصه شوي جدول کې ورکړي شوي دي.

جدول: د رجعي او غير رجعي جرياناتو (پيښې) لپاره معيار.

صرف د P-V کار متضمن دی.

د رجعي پيښو لپاره	د غير رجعي پېښو لپاره
$(ds)_{E \cdot V} = 0$	$(ds)_{E \cdot V} > 0$
$(dE)_{V \cdot S} = 0$	$(dE)_{V \cdot S} < 0$
$(dA)_{T \cdot V} = 0$	$(dA)_{T \cdot V} < 0$
$(dG)_{P \cdot T} = 0$	$(dG)_{P \cdot T} < 0$
$(dH)_{S \cdot P} = 0$	$(dH)_{S \cdot P} < 0$

د معيار محدوديت. سره لدې چې ورکړ شوی جريان (پيښه) يا تعامل عملي ترموديناميکي وي يا نه وي معيار صرف په اټکل کولو کې مرسته کوي لاکن دغه معيار د تعامل نسبت په کوم کې چې صورت نيسي نشي اټکل کولای.

اتم فصل

د ترمودینامیک دریم قانون

د ترمودینامیك لومړی قانون د انرژی د تابع حالت تعریفوي. د ترمودینامیك دویم قانون د انتروپی مفهوم (اصطلاح) ارائه کوي. د ترمودینامیك دریم قانون. د انتروپی محدود قیمت مطرح کوي چې په لاندې ترتیب (ډول) (Nernst) حرارت تیوري څخه کلی نتیجه ګیري شوې ده.

8-1 (a) د Nernst حرارتي دلیل:

د Richard (Electro motive force (e.m.f ګلواینك حجرو باندې د کارکولو په جریان کې تشخیص یا پیدا کړ چې ΔG او ΔH له یو بل سره د تماس په صورت کې پدې منجر کیږي چې د تودوخې درجه ټیټه کړی ریاضوي فورمول یې عبارت دی له.

$$\lim_{T\to 0}\left(\Delta G-\Delta H\right)=0$$

Nernst فرض کړ چې د ټولو تراکم (منقبض) شویو سیستمونو لپاره د ΔS محدودول (Limit) صفردي او Richard خپله مشاهده په لاندې ډول توضیح کړه:

د Gibbs-Helmholtz د معادلې ملاحظه کول یعنې:

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G-\Delta H=T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

کله چې T=0 وي. (1) معادله لاندې شکل لري.

$$\Delta G=\Delta H$$

$$\Delta G-\Delta H=0\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

Nernst (1906) فرض کړ چې د $\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)$ قیمت نږدې صفر دی کله چې مطلقه تودخه صفر ته ټیټه شي دغه د Nernst حرارتي دلیل دی. ریاضیوي استدلال یې په لاندې ډول دی.

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)=\lim_{T\to 0}\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}=0\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

څرنګه چې:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P=-\Delta S \quad , \quad \left(dG=VdV-sdT\right)\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

او (Kirchoff معادله) $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = -\Delta C_P$

همدا ډول د Nernst فرضیې مربوط کول له ΔS او ΔC_P سره پلانك (1912) په رياضوي شكل كې يې فورمول بندي كړ لكه:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P$$
$$= \lim_{T\to 0}(\Delta S) = \lim_{T\to 0}(\Delta C_P) = 0$$

8-1 (b) د ترموديناميك دريم قانون: (6) معادله ښئ چې د انتروپي تغير او د تعامل ظرفيتي تغير ميل لري چې د تودوخې په صفر درجه كې صفر شي. پس نومورې بيان كړ چې ((د مطلقه حرارت د تودوخې په صفر درجه كې د هر خالص كامل كرستلي جسم انتروپي صفر ده)) همدغه د ترموديناميك دريم قانون دی چې بيا د Lewis او Randall پواسطه لاندې توضيح شوی دی.

(هر جسم مثبته انتروپي لري چې په مطلقه صفر كې انتروپي صفر كيږي. دغه حالت په كامل كرستلي جسم كې دی)) د دريم قانون رياضوي ښوونه عبارت دی له:

$$\lim_{T\to 0} S_0 = 0$$

محاسبه شوی دی چې كامل كرستل د مطلقه تودوخې په صفر درجه كې ډېره لږه انرژي لري يعنې د (كامل نظم) په حالت كې بې نظمي صفر ده نو ځكه انتروپي يې صفر ده.

8-2 د دريم قانون كارول:

I. د مطلقه انتروپيو (انتروپي ګانو) محاسبه : مونږ پوهيږو چې په ثابت فشار كې د انتروپي نوسان د تودوخې درجې سره عبارت دی له:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dS = -\frac{C_P}{T}dT$$

$$\int_0^T ds = -\int_0^T \frac{C_P}{T}dT$$

$$S_T - S_0 = -\int_0^T \frac{C_P}{T}dT = \int_0^T C_P\ d(LnT) .... (7)$$

كله چې S_T او S_O د تجربې لاندې كرستلي جامد جسم انتروپي ګانې په ترتيب سره په T درجه د تودوخې او مطلقه صفر درجه كې دي. د ترموديناميك د دريم قانون پر اساس ليكلای شو:

$$S_0 = 0$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d(\ln T)$$

$$= \int_0^T C_p d(2.303 \log_{10} T)$$

پس د تودوخې په T درجه کې د جامد جسم انتروپی عبارت دی له:

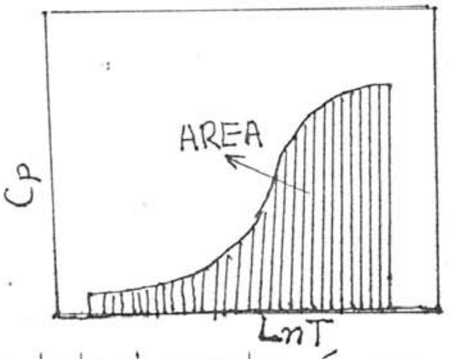
$$S_T = \int_0^T C_p d(\ln T)$$

$$= \int_0^T C_p d(2.303 \log_0 T) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

د $\int_0^T C_p d(\ln T)$ یا د $\int_0^T C_p d(2,303 \log_{10}^T)$ قیمت په ګرافیکی ښودنه کې محاسبه کولای شو.

د A ګراف د $C_p V_S \ln T_1$ یا $C_p V_S 2,303 \log_{10}^T$ دی چې د مطلقه صفر درجې سره طرح او فوق‌العاده طرح انرژی شوی دی کوم چې د (8-1 شکل) کې ښودل کیږي د ګراف لاندې ساحه د جسم په T درجه تودوخه کې د S_T د ضرورت وړ قیمت ورکوي.

د غه میتود زمونږ د میل مطابق د تودوخې په ټیټو درجو کې د مایعاتو او ګازاتو د مطلق انتروپیګانو د محاسبې لپاره د وسعت (پراخوالی) پیدا کړی دی. په هر حالت کې فرض شوی چې د جامد موادو کرستل حالت کې چې د تودوخې درجې مطلقه صفر وی انتروپی یې صفر ده. د جسم (مجموعی مطلقه. (8-1 شکل) د مطلقې (خالصې) انتروپی تعینول له حرارتي اندازه ګیري څخه.)



(۸-۱ شکل)

انتروپی په ورکړ شوی حالت او ورکړ شوی تودوخې درجې کې عبارت دی له حاصل جمع د ټولو تغیراتو چې مطلوب جسم یې باید طی کړی نوموړی جسم یې له ورکړی شوی حالت او ورکړ شوی تودوخې درجې له شروع کېدو څخه کوم چې جامد کرستل په مطلقه صفر کې قرار لري، حاصلوي د مطلقه انتروپي د تعریف په ملاحظې په $25^0 C$ تودوخه او اتموسفري فشار لاندې د یو ګاز مطلقه انتروپی قبوله شي چې هومره اندازه ده کوم چې جامد په مطلقه صفر کې قرار لري. دا باید قبوله شي چې په مطقه تودوخه کې ګاز د جامد په شان وي موجوده ګازي حالت مختلف رجعي تغیرات

تحمل کوي. بناءً د ګاز مطلقه (خالصه) انټروپي د نومړو تغيراتو د انټروپي ګانو د حاصل جمع سره مساوي ده چې لاندې ورکړ شوي دي.

1. کرستل ته تودوخه ورکول له صفر مطلقه څخه تر ويلې کېدو ټکي پورې (T_F) تودوخه ورکول.
2. د ذوب په نقطه کې بدلون جامد حالت څخه مايع حالت ته T_F.
3. د ذوب له ټکي څخه چې مايع وي تودوخه ورکول تر جوش ټکي پورې (T_b)
4. تودوخه ورکول د جوش نقطه کې تر څو په بخار (ګاز) بدلون ومومي.
5. تودوخه ورکول له جوش ټکي څخه تر د ضرورت وړ تودوخې درجې پورې (T).

څرنګه چې مطلقه انټروپي (S_T) د يوه ګاز په 25^0C کې $(298K^0)$ دی او دا مساوي ده له حاصل جمع د انټروپي ګانو کوم چې پورته ذکر شوې يعنې:

$$S_T = \int_0^{T_F} C_P(S)\,d(\ln T) + \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{Th} C_P(L)\,d(\ln T) + \frac{\Delta H_V}{T_b} + \int_{Th}^{298} C_P(g)\,d(\ln T)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(9)$$

په دې رابطه کې:

$C_P(S)$ = په جامد حالت کې د جسم حرارتي ظريف دی. ΔH_F د ويلې کېدو مولر پټ (بحراني) حرارت. ΔH_V = د تبخير مولر پټ (بحراني) حرارت. $C_P(L)$ = په مايع حالت کې د جسم حرارتي ظرفيت. او $C_P(g)$ = په ګاز حالت کې د جسم مولر حرارتي ظرفيت دي.

د مختلفو حالتونو د انټروپي تغيرات د حرارتي ظرفيت انټيګرال نيولو د ارقامو څخه په ګرافيکي ډول ارزيابي شوی دی لکه چې پورته توضيح شو. مختصراً د مايع مطلقه انټروپي ګانې محاسبه شوی دی په دې فرض سره چې مايع په مطلقه صفر کې د جامد په شان وي.

$$S = \int_0^{T_m} \frac{C_P(S)}{T}\,dT + \frac{\Delta H_F}{T_m} + \int_{T_m}^{T} \frac{C_P(L)}{T}\,dT\ldots\ldots\ldots(10)$$ دې معادله کې

T_m = د جامد د ويلې کېدو ټکی دی. ΔH_F = د ويلې کېدو په نقطه کې د ذوب حرارت دی. $C_P(S)$ = د جامد مولر حرارتي ظرفيت دی. $C_P(L)$ = د مايع مولر حرارتي ظرفيت دی.

د مختلفو حالتونو د انټروپي تغيرات د (10 معادلې) له انټيګرال نيولو څخه په ګرافيکي ډول ارزيابي شوې دی لکه چې پورته توضيح شو.

II د کيمياوي تعاملاتو سره جُخت (يوځای) د معياري انټروپي د تغيراتو محاسبه:

د معياري انټروپي تغير د کيمياوي تعاملاتو سره خجت، له مطلقه انټروپي ګانو څخه په آساني سره محاسبه کيږي په 25^0C تودوخه او يو اتموسفير فشار لاندې کومې انټروپي چې محاسبه شوې د معياري انټروپي په نامه يادې شوې دی چې په S^0 سره ښودل يشوې (1- جدول) دی.

مساله:- په 25^0C تودوخه کې د لاندې تعامل انټروپي تغير محاسبه کړی.

$$Ag_2O(S) \longrightarrow 2Ag(S) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

ورکړ شوی:

$$S^0Ag = 42,67JK^{-1}mole^{-1}$$
$$S^0Ag_2O = 121.75JK^{-1}mole^{-1}$$
$$S^0O_2 = 205,01JK^{-1}mole^{-1}$$

حل:

$$\Delta S^0 = S^0_{Products}$$
$$\Delta S^0 = \left(2\times 42,67 + \frac{1}{2}\times 205,01\right) - 121,75$$
$$\Delta S = 66,09JK^{-1}moleh - 1$$

1- جدول: په 25^0C کې د عناصرو او مرکباتو معیاري مطلقه انتروپی ګانې (ΔS^0)

مواد	مطلقه انتروپی $(JK^{-1}mole^{-1})$	مواد	مطلقه انتروپی
Hydrogen(g)	130,60	*Chlorine(g)*	222,96
Nitrogen(g)	191,62	*Bromine(g)*	245,34
Oxygen(g)	205,01	*Iodine(g)*	260,22
Hydrogen Chlorid(g)	186,22	*Bromine(L)*	153,97
Hydrogen Bromide(g)	199,15	*Iodin(S)*	116,73
Hydrogen Iodide(g)	206,27	*Silver Chorode(S)*	96,11
Corbon(Diamond)	2,43	*SilverBromide(S)*	107,15
Corbon(Graphite)	5,69	*Silver Iodide*	115,47
Water(L)	70,29	*Sodium Choride(S)*	72,38
Ammonia(g)	129,46	*Potasium Choride(S)*	82,62

III- د تعاملاتو د معیاري آزادي انرژی تغیراتو محاسبه:

Gibb's-Helmholtz معادلې ورکړې.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

که ټول تعامل کوونکی او محصولات په دغو معیاري حالتونو کې وي پس:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔH^0 د معیاري انتلپی تغیر دی چې د زیاتو تعاملاتو لپاره په تجربوي لحاظ تعین کیدای شي.

ΔS^0 د یو تعامل لپاره له معیاري جدولونو څخه حاصلولای شو. پس ΔG^0 په آسانی سره محاسبه

کیږي.

IV- د تعامل د تعادل ثابت محاسبه:

مونږ پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

څکه ΔG^0 پورته محاسبه شوی ده. پس K د تعادل ثابت محاسبه کیږي.

8-3 د دریم قانون اعتبار (اهمیت) یعنې $S_0 = 0$

د مکمل جامد انتروپي په O^0K کې صفر ده چې ثابته شوی ده په واسطه د (I) د تعادل ثابت له انتروپي څخه په کوم چې تودوخې سره وصل (پوځای) شوې ده. دغه قیمت د تجربوي نتایجو توافق سره تړلی ده پدې لحاظ ددې کتاب د پورته ذکر شویو نتیجو تابع دی.

(II) د دریم قانون په اساس د مکمل آماري توافق په رعایت انتروپي ګانې محاسبه شوې دی.

(III) د موادو Enantiotropic شکلونو انتروپي ګاني، مستقیما یا په غیر مستقیم ډول په مکمل توافق کې محاسبه شوې دی. د مثال په ډول یو جامد د β او $\propto$ *Enantiotropic* شکلونو په بڼونې سره لرو:

$$Form\ \beta \rightleftharpoons \propto Form$$

په لوړه درجه کې شکل   په ټیټه درجه کې شکل

د تودوخې په لوړه درجه کې د $\propto$ فارم انتروپي، د تودوخې په څو درجو کې د تغیر له مرحلې له ټکې څخه پورته په دوه طریقو محاسبه کیدای شي. د β فارم حرارتي ظرفیت د تغیر د مرحلې د تودوخې درجې څخه ښکته جوړیدای شي. پس انتروپي د تودوخې په دغو درجو کې محاسبه کولای شو کوم چې د هغې طرح کولو پواسطه چې د C_P او T د ساحې د انحنا داندازه ګیري څخه حاصلیږي د دریم قانون په اساس:

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_P d\left(\ln T\right)$$

څرنګه چې $S_0 = 0$ ده پس:

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_P d\left(\ln T\right)$$

د تغیر د مرحلې انتروپي چې لاسته راغلې د $\propto$ فارم انتروپي سره چې تودوخې د تغیر درجه کې ده، اضافه شوې ده. د $\propto$ فارم د انتروپي د محاسبه کولو دویمه طریقه د تغیر د مرحلې په نقطه کې ده چې په سرعت سره د تغیر مرحله کې سړه شي څکه چې باثباته حالت باقي پاتې کیږي. حرارتي ظرفیت کولای شو چې د تودوخې درجې د ډېر ټیټ والی په صورت کې چې د تغیر د مرحلې د تودوخې درجې نورمال حالت څخه پورته ده، تعین کړو او د $\propto$ فارم انتروپي وروسته لدې چې

مستقیماً ګذارش لاسته راشي بیا حاصلولای شو. د دغو دوه طریقو پواسطه چې انټروپي ګانې محاسبه کیږي سره مکمل توافق لري.

په (1937) کال کې Eastmen او HcGavock په ډېر عالی دقت سره اندازه ګیري کړېده چې د Rhombic سلفر او د ډېر سوړ شوی Monoclinic سلفر حرارتي ظرفیت د یو شان کالوري متر کې له 13 څخه 368K پورې دي. West د Rhombic سلفر حرارتي ظرفیت له 298K څخه د تغیر د مرحلې پورې او د تغیر د مرحلې حرارت تر Monoclinic سلفر پورې اندازه ګیري کړ چې لاندې نتایج ترې حاصلیږي.

د Rhombic او Monoclinic سلفر انټروپی:

د Rhombic سلفر له پاره د $C_p d\ln T$ انټیګرال عبارت دی له:

$$S_{368}\left(R\,hom\,bic\right)-S_0\left(r\,hom\,bic\right)=8,810\pm0,05$$

$$\Delta S=\left(\frac{96,0}{368,5}\right)=0,261\pm0,002$$ د انتقال مرحله (تغیر مرحله)

$$S_{368}\left(monoclinic\right)-S_0\left(r\,hom\,bic\right)=9,07\pm0,05$$

د Monoclinic سلفر لپاره د $C_p d\ln T$ انټیګرال عبارت دی له:

$$S_{368,5}\left(monoclinc\right)-S_0\left(monoclinic\right)=9,04+0,01cal/\deg$$

د پورته قیمتونو په لیدنې سره ملاحظه کیږي چې د مجموعې انټروپی توپیر (Monoclinic368,5K) سلفر (S) او (rhombic ok) سلفر S د تجربوي غلطي با وجود د (Monoclinic 368,5K) سلفر S او (rhombic OK) سلفر (S) سره مساوي ده.

(IV) د دریم قانون په رابطه $S_0=0$ دی یعنې د کامل کرستل په 0K کالوین او ټولو فشارونو کې انټروپي یې صفر ده.

د دریم قانون اهمیت:

1. حرارتي ظرفیت صفر ته میل لري کله چې $T\longrightarrow 0K$

مونږ رومبی توضیح کړ چې په ثابت فشار کې د انټروپي تغیر عبارت دی له:

$$S_T-S_0=\int_0^T C_p\frac{dT}{T}=\int_0^T C_p d\left(\ln T\right)$$

که چېرې $T\to O$ وکړی انټیګرال د نوموړی معادلې محدود دي ځکه چې C_p صفر ته میل لري یعنی $T\longrightarrow 0$ یا په بل عبارت انټیګرال یې له یو بل څخه لرې دی په یوه طریقه مونږ ښودلای شو چې $C\to 0$ چنانچه $T\to 0$.

2. Co-efficient انبساط. د تودوخې په ټیټه درجه کې د حرارتي انبساط تر بحث لاندې نیول. مونږ پوهیږو چې د Co-efficient انبساطي حجم په لاندې ډول تعریف شوی دی.

$$\propto = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

مگر د Maxwells د رابطې په اساس:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T$$

پس

$$\propto = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

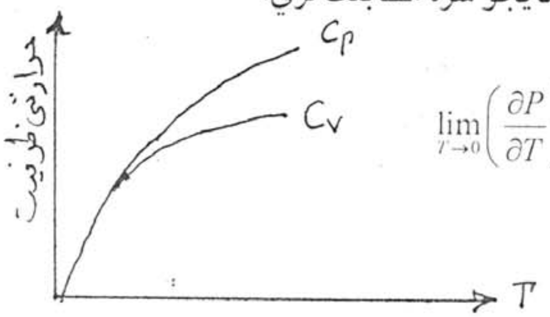
مگر د دریم قانون په اساس، د تودوخې په ټیټه درجه کې د P د ټولو قیمتونو لپاره Isothermal جریان (پیښه) کې د انتروپي تغیرات له منځه ځي بنا پر دې:

کله چې $T \to 0$ پس $\propto \to 0$:

بنا پر دې د تودوخې په ټیټه درجه کې د Co-efficient انبساط د محو کېدو میل لري. دغه نتیجه له دریم قانون څخه منشی اخلي چې له تجربوي نتایجو سره مطابقت لري.

مختصراً مونږ کولای شو چې وښیو.

$$\lim_{T \to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$



(د Cp او Cv د جدائی شکل)

3- د C_P او C_V جدایي.

ړومبنی توضیحات لرو چې:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= TV \propto \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

لکه چې پورته توضیح شوی چې $\propto \to 0$ پس $T \to 0$ دغه ددې معنی لري چې $(C_P - C_V) \to 0$ پس $T \to 0$ دغه تشخیص د تجربې په مطابق، لکه چې په شکل کې ښودل شوی دی صورت نیولی دی.

4- د ایدیال گاز انحطاط: پوهیږوو چې:

$$S - S_0 = C_V \ln T + R \ln V \dots\dots\dots\dots\dots\dots(1)$$

$$S = C_V \ln T + R \ln V - S_0$$

ځرنگه چې $T \to 0$ پس $S \to -\propto$

دغه په فزیکي لحاظ امکان نه لري پس د تودوخې په ټیټه درجه کې ایدیال ګاز له (1) معادلې څخه اطاعت نکوي د ایدیال ګاز د انحراف دغه کړنه پردې دلالت کوي چې د ایدیال ګاز د انحطاط، کوم چې ګاز زیاتیږي T کمیږي.

5. **د مطلقه صفر بې ثباتي:** فرض به کړو چې د دوه مخزنونو په منځ کې د Carnot ماشین دی چې یو مخزن په مطلقه صفر کې او بل یې د تودوخې په محدوده درجه (T) کې برقرار ساتي د دوراني جریان (پیښې) لپاره، پوهیږو چې:

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

لاکن مونږ کولای شو چې ولیکو:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}$$

په وسیله د

$$\Delta S_{12} = \frac{Q}{T}$$

Q جذب شوی حرارت دی د تودوخې په T درجه کې د ادیاباتیك پروسې لپاره $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ او د دریم قانون پواسطه $\Delta S_{34} = 0$ بنا پر دې.

$$dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{12} \neq 0$$

مګر د ترمودینامیك د دویم قانون دغه نقصان، دا مطالبه لري چې د دغې بې ثباتي له امله مونږ نشو کولای د Carnot یو ماشین تهیه کړو چې ذخیرې د مخزن ته منفرد استعمال شي مثلاً امکان نلري چې په مطلقه صفر باندې موفق شو.

8-4 د دریم قانون استثناآت:

مطلقه انتروپي ګانې حتی د کالوري متري پواسطه هم محاسبه کیدای شي د دریم قانون په مطابق:

یا دسپکتروسکوپیك له معلوماتو څخه $ST = \int_0^T C_P d(\ln T)$

د زیاتو موادو انتروپي ګانې په دغه دوه طریقو محاسبه شوی دی چې ښه توافق هم پکې ملاحظه کیږي او په (2) جدول کې ښودل شوی دی. لاکن د ډېرو موادو لکه (H_2, D_2O ، H_2O ، NO ،CO او D_2) کالوري میتریك انتروپي نسبت سپکتروسکوپیك انتروپي ته لږ لاسته راغلی دغه توپیر واقعیت لري چې په مطلقه صفر کې باقیمانده انرژي ده کوم چې د بحث مورد لاندې نه ده راغلې او کله چې په کالوري میتریك ډول کې انتروپي محاسبه کیږي دغه توپیر ملاحظه کیږي. دغه باقیمانده انتروپي د سیستم په غیر متعادل حالتونو کې وجود لري دغه استثنا یې توپیرونه په اساس کې توضیح شوی دی چې په جامداتو کې د تودوخې په کافي اندازه ټیټو درجو کې صفر ته

نږدې انتروپی نه وي. یعنې $\lim T \to 0\ ,\ S \neq 0$ چې په دې حالت کې لږ باقیمانده انتروپی وجود لري دغه باقیمانده انتروپی د (Boltzmann Planck) معادلې پواسطه آمار (اعداد) ورکوي- لکه.

$$S=K \ln w$$

پدې رابطه کې S باقیمانده انتروپی اوW احتمالی خاص حالت دی.

له دغې معادلې څخه انتروپی محاسبه شوی ده. په سپکتروسکوپیکی او کالوري متریکی طریقو چې د موادو انتروپی ګانې محاسبه شوی توپیر یې تقریباً سره مساوي وي.

2- جدول: د مختلفو موادو انتروپی ګانې چې د مختلفو طریقو په واسطه اندازه شوی دي.

مواد	د انتروپی سپکترسکوپیکی محاسبه $JK^{-1}mole^{-1}$	د انتروپی کالوري میتریکی محاسبه $JK^{-1}mole^{-1}$
A	129,0	128,7
N_2	153.0	153,6
Cl_2	215.4	215,6
O_2	170,0	170,0
HCl	173,2	172,6
CH_4	152,9	152,7
NH_3	184,0	184,7
CO_2	198,8	198,9
CO		155,5
NO	160.1	179,8
H_2O	182,8	185,3
D_2O	194,7	191,8
H_2	130,5	124,1
D_2	144,7	141,6

ستاسو د علمیت آزمویل.

1. a) د Nernst د حرارتي تیوري توضیح کړی. د ترمودینامیك دریم قانون څومره د سر مشق په توګه فورمول بندي کیدای شي؟

b) د ترمودینامیك د دریم قانون حالت.

c) د ترمودینامیك دریم قانون په تجربوي لحاظ څومره صحت لري.

2. د ترمودینامیك د دریم قانون په کمك سره د موادو مطلقه انتروپی څومره تعین کولای شي؟

3. د کامل کرستلي جامداوتو ثبوت:

$$\lim t\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P=\left[\frac{\partial(\Delta H)}{dT}\right]_V=0$$

8-5 د ترمونیامیك د دریم قانون په رابطه عددي مسایل.

1. مسئله: په 25^0C تودوخه کې د میتایل کلوراید (CH_3-Cl) مطلقه انتروپی محاسبه کړی. $M.P=175,44K$ او $B.P=248,94K$ او د ذوب مولار حرارت $=6430.0J$ او د تبخیر حرارت 215,35J دی.

حل:- په 25^0C تودوخه کې د میتایل کلوراید د ګاز مطلقه انتروپی د دریم قانون پواسطه محاسبه یې ممکنه ده یعنې:

د انتروپی تغیر لپاره د تودوخې درجې تغیر له 0 څخه تر 175,44K پورې مساوي دی له:

$$\Delta S_1=\int_0^{175,44}C_P(S)\,d(\ln T)$$

د ΔS_1 قیمت په ګرافیکی ډول حاصل شوی. $77,31k^{-1}mole^{-1}$ دی د ذوب انتروپی یعنې ΔS_2.

$$\Delta S_2=\frac{\Delta Hf}{Tf}=\frac{6430}{175,44}=36,65JK^{-1}mole^{-1}$$

د انتروپی تغیر د تودوخې درجې د تغیر لپاره له 175,44 څخه تر 248,94K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_3=\int_{175,44}^{248,94}C_P(1)\,d(\ln T)$$

د ΔS_3 قیمت چې په ګرافیکی توګه حاصل شوی دی. $26,09JK^{-1}mole^{-1}$ د تبخیر انتروپی:

$\Delta S_4=\frac{\Delta HV}{Tb}=\frac{215,35}{248,94}=86,51JK^{-1}mole^{-1}$ د انتروپی تغیر د تودوخې درجې د تغیر لپاره له 248,94K څخه تر 298و15 پورې عبارت ده له:

$$\Delta S_4=\rightarrow\int_{248,94}^{298,15}C_P(g)\,d(\ln T)$$

د ΔS_5 قیمت چې په ګرافیکی میتود حاصل شوی $6,87JK^{-1}mole^{-1}$ دی پس په 25^0C تودوخه کې مجموعی مطلقه انتروپی د میتایل کلوراید ګاز عبارت دی له:

$$\Delta S_t=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3+\Delta S_4+\Delta S_5$$

$$\Delta S_t=77.31+36.65.+26.09+86.51+6.87$$

$$\Delta S_t=233,43JK^{-1}/mole$$

2. مسئله : په N.T.P کې د 28gr نایتروجن انتروپي محاسبه کړئ.

حل: 28gr نایتروجن انتروپي کې دا معنی لري چې یو (1) مول نایتروجن په 0^0C او یو اتموسفیر فشار کې قرار لري نو ځکه مونږ د نایتروجن مولار انتروپي په 0^0C کې پیدا کوو چې د دریم قانون

په مطابق محاسبه کيږي د نايتروجن کرستلين او ښتون له يو فارم څخه بل ته 35,61K ضرورت دی. مولار د تغير (انتقال) حرارت يې 228,9J دی په 63,14K کې په مايع بدليږي (د ذوب نقطه) په 77,37K په جوش راځي د ذوب مولار حرارت يې $739,8JK^{-1}$ د تبخير حرارت يې $5573JK^{-1}$ دی.

د انتروپی تغير د تودوخې درجې د تغير لپاره له (0) څخه تر 35,61K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_1 = \int_{0}^{35.61} C_p d(\ln T)$$

په ګرافيکي ميتود چې د ΔS_1 قيمت حاصل شوی .د انتروپي تغير د تودوخې درجې د تغير لپاره له 0 څخه تر 35,61K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_1 = \int_{0}^{35.61} C_p d(\ln T)$$

په ګرافيکي ميتود چې د ΔS_1 قيمت حاصل شوی $27,16JK^{-1}mole^{-1}$ دی. د انتقال (تغير) انتروپی يعنې:

$$\Delta S_2 \frac{\Delta H_{Tran}}{T_{Trans}} = \frac{228,9}{35,61} = 6,4$$

د تودوخې د تغير له 35,61 څخه تر 63,14K پورې مساوي ده له:

$$\Delta S_3 = \int_{35,61}^{63,14} C_p d(\ln T)$$

په ګرافيکی ميتود چې د ΔS_3 قيمت حاصل شوی 23,28 دی.

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{739.8}{63.14} = 11.40$$ (د ذوب انتروپی)

د انتروپی تغير د تودوخې درجې د تغير لپاره له 63.14K څخه 77.32K پورې مساوي ده له:

$$\Delta S_5 = \int_{63,14}^{77,32} C_p d(\ln T)$$

په ګرافيکی ميتود چې د ΔS_5 قيمت حاصل شوی 11,41 دی.

د $$\Delta S_6 = \frac{\Delta Hv}{Tv} = \frac{5573.33}{77.32} = 72.13$$ (د تبخير انتروپی) :

د انتروپی تغير د تودوخې درجې د تغير لپاره له 77.32K څخه تر 273 پورې مساوي ده له:

$$\Delta S_7 = \int_{77.32}^{273} C_p d(\ln T)$$

په ګرافيکی ميتود چې د ΔS_7 قيمت محاسبه شوی 19,20 دی.

د نايتروجن انتروپی له 0^0C څخه تر 273K پورې عبارت دی له:

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$$
$$\Delta S_t = 27,16 + 6,4 + 23,28 + 11,4 + 11,41 + 72,13 + 19,20$$
$$\Delta S_t = 170,98 JK^{-1} mole^{-1}$$

3. مسئله:- د لاندې تعامل د ستندردې (معیاري) انتروپي تغیر (ΔS^0) محاسبه کړی.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

که $S^0(O_2) = 205 JK^{-1}$ او $S^0(N_2) = 191,6 JK^{-1}$ او $S^0(NO) = 210,45 JK^{-1}$ وي.

حل: د نوموړی تعامل د ستندردې انتروپي تغیر (ΔS^0) عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0 = (2 \times 210,43) - (191,6 + 205)$$
$$\Delta S^0 = 420,90 - 396,6 = 24,30 JK^{-1} mole^{-1}$$

4. مسئله: د $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ د تعامل د معیاري انتروپي تغیر محاسبه کړی که $S^0(C) = 5,69J$ ، $S^0(H_2O) = 70,29J$ ، $S^0(CO) = 197,9J$ او $S^0(H_2) = 130,6J$ دی.

حل: دستندرد د انتروپي تغیر (ΔS^0) عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S$$
$$\Delta S^0 = (197,9 + 130,6) - (5,69 + 70,29)$$
$$\Delta S^0 = 250,52 JK^{-1} mole^{-1}$$

5- مسئله:- په 25^0C کې د $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ تعامل د Gibbs ستندرد تابع (د آزادی انرژی تغیرات) ΔG^0 او د تعادل ثابت محاسبه کړی. که $\Delta H^0 = -282,84 KJ$ وي.

حل:- پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

د ΔG^0 قیمت هاله پیدا کیدای شي چې د ΔS^0 قیمت لاسته راشي یعنې:

$$\Delta S^0 = S^0_p - S^0_p$$

له جدول څخه $S^0(CO_2) = 213,8 JK^{-1} mole^{-1}$ ، $S(CO) = 197, JK^{-1} mole^{-1}$ ، $S(O_2) = 205, JK^{-1} mole^{-1}$.

$$\Delta S^0 = 213,8 - \left(197,9 + \frac{1}{2} x 205\right)$$
$$\Delta S^0 = -86,6 JK^{-1} mole^{-1}$$

پس $T = 273 + 25 = 298$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -282,84 - \left[298 + (-86,6)\right]$$
$$\Delta G^0 = -257033,2JK^{-1}mole^{-1}$$

او د تعادل ثابت عبارت دی له:

$$\Delta G = -RT\ln K = -2,303RT\log K$$
$$\log K = -\frac{2647,42}{2,303x8,314x298} = -1,5376$$

پس

$$K = 0,3448$$

6. د $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ تعامل معیاري آزادي انرژی تغیرات او د تعادل ثابت محاسبه کړی که په 25^0C کې $\Delta H^0 = -92,05KJ$ وي.

7. په لاندې تعامل کې د تعادل د ثابت قیمت محاسبه کړی.

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

$\Delta H^0 = 51,88KJ$

جواب:- K=0,345

8. له عناصرو څخه د HCl د تشکل انتروپی محاسبه کړی. که $S^0(HCl) = 186,6JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S^0(H_2) = 130,6JK^{-1}mole^{-1}$ او $S^0(Cl_2) = 227.JK^{-1}mole^{-1}$ وي. جواب:- $7,8JK^{-1}mole^{-1}$.

9. له اکسیجن او هایدروجن څخه، په 298K حرارت کې د اوبو د بخاراتو د تشکل د انتروپی تغیرات محاسبه کړی. که $S^0(H_2) = 130,6JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S^0(O_2) = 205,1JK^{-1}mole^{-1}$ او $S^0H_2O = 188,72JK^{-2}mole^{-1}$ وي.

جواب:- $-44,43JK^{-1}mole^{-1}$

10. د C او O_2 مطلقه انتروپی ګانې په OK^0 تودوخه کې صفر دی په همدې تودوخه کې د CO مطلقه انتروپی به څو دی؟

جواب: صفر

د معیاري انتروپی ګانو او د معیاري آزادي انرژی ΔG^0 تغیر.

د ترمودینامیك د دریم قانون په اساس په مطلقه صفر درجه کې د کامل کرستل انتروپی صفر ده به مطلقه صفر کې کرستلی حالت کاملاً هدایت شوی فرض کیږي هماغه شان ته چې د تودوخې درجه لوړیږي، مالیکولی حرکت یې مرتب او انتروپی (بې نظمې) په زیاتېدو پیل کوي.د انتروپی زیاتوالی په ترمودینامیك کې د لاندې رابطې پواسطه تعبیر شوی دی.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(11)$$

په دې رابطه کې q_{rev} حرارتي انرژي ده چې په T درجه تودوخې کې سیستم ته رجعی ډول کې علاوه شوې ده. بناء د مختلفو موادو انتروپي ګانې د تودوخې په مختلفو درجو کې (په مطلقه صفر کې انټروپي صفر ده) د جذب شوی مجموعی حرارت د تعین کېدو پواسطه حل کېدای شي چې له مطلقه صفر څخه د T درجې حرارت د ورکولو پواسطه لوړېږي څرنګه چې معلومه ده د انتروپي واحد کالوري فی درجه یا $Cal.\deg re^{-1}$ دی. معیاري انتروپي ګانې S^0 (په 25^0C تودخه او یو اتموسفیر فشار کې) د ځینو موادوپه دغه طریقو حاصل شوې دي چې په (1) جدول کې ورکړ شوی دی.

مونږ کولای شو د (1) جدول په استعمالولو سره د انتروپي تغیرات د مختلفو تعاملاتو سره جخت اټکل کړو بې لدې چې اتفاقي فکتورونه $(T\Delta S)$ د یو تعامل ورکړ شوی وي یا نه وي.

مونږ کولای شو چې د دغې نقطې د روښانه کېدلو لپاره یو څو مثالونه تر بحث لاندې ونیسو.

فرضاً د لاندې تعاملاتو د میل لرلو څخه پوه یو بې لدې چې د اتفاقي فکتورونو پواسطه صورت ونیسي یا یې ونه نیسي.

(1) $Ag_2O(g) \longrightarrow 2Ag(S) + \frac{1}{2}O_2(g)$, $\Delta H + 30,54KJ$

(2) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$; $\Delta H = +179,9KJ$

(3) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -565,7KJ$

1) لومړی تعامل اندوترمیك دی ځکه ΔH یې مثبت دی. بناءً د انرژی فکتور د تعامل خلاف دی.

د اتفاقي فکتورو د پوهېدو په استثناد ، مونږ ته د انتروپی د تغیر محاسبه د تیر فصل د (1) جدول په کمك سره چې پکې ارقام ورکړ شوی دی اجازه راکوي د معیاري انتروپی (ΔS^0) تغیر د یو (1) تعامل عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S_{محصولات} - S_{تعامل کوونکي}$$
$$= \left(2x42,67 + \frac{1}{2}x205,01\right) - 121,75$$
$$= 66,09J\deg ree^{-1}mole^{-1}$$

څرنګه چې د انتروپی تغیر مثبت دی، هلته بې نظمي زیاتوالی مومی لکه د تعامل د جریان په شان چې د کین خوا څخه ښی خوا ته صورت نیسي. بناءً د انتروپی له نقطې نظره تعامل عملی یا قابل اجرا دی.

(II) دويم تعامل هم اندوترميك دی . د انرژی فکتور، د تعامل سره په خلاف کې دی د معیاري انتروپی (ΔS^0) تغیر د تعامل لپاره عبارت دی له: تعامل کوونکی ـ محصولات

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0$$
$$= (2x210,45) - (191,62 + 205,01)$$
$$= 24,27 J \deg re^{-1} mole^{-1}$$

څرنګه چې د انتروپی تغیر مثبت دی تعامل د انتروپی له نقطې نظره د اجرا وړ دی.

(III) دریم تعامل اکزوترمیك دی . ځکه ΔH یې منفی دی‌بناءً تعامل د انرژی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ دی. د بې نظمې یا د اتفاقي فکتور به یې څه وی؟ معیاري انتروپی (ΔS^0) تغیر د تعامل عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0$$
$$= (2x213,8) - (2x197 + 2x205,01)$$
$$= -173,22 J \deg^{-1} mole^{-1}$$

تعامل د انتروپی د کموالی سره یو ځای دی بناءً تعامل د انتروپی له نقطې نظره د اجرا وړ نه دی.

له پورتنیو توضحاتو څخه معلومیږي چې دوه لومړنی تعاملات د انرژی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ نه دی مګر د انتروپی فکتور له نقطې له نظره د اجرا وړ دی وروستنی تعامل د انرژی فکتور له نقطې نظره د اجرا وړ دی مګر د انتروپی له نقطې نظره د اجرا وړ نه دی سره لدې هم د تعامل د واقع کېدو میل موجود دی مګر ،نه یواځی د انرژی فکتور او نه یواځې د انتروپی فکتور پواسطه کنترول شوی دی بلکه د تعامل د آزادی انرژی (ΔG) د تغیر کنترول شوی دی چې د

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

معادلې پواسطه ورکول کیږي بې لدې چې پورته تعامل صورت ونیسي یا یې ونه نیسي طبعاً د ΔG علامې پورې اړه لري کوم چې د ΔH او $T\Delta S$ فکتورونو علامو پورې تړلې ده. چې عددي قیمتونه یې څه ډول دی. که ورکړ شوی حالت مجموع (ΔG) منفی شي دقیقاً تعامل صورت نیولی دی، لاکن، که د ΔG قیمت مثبت شي تعامل صورت ندی نیولی، د تودوخې درجه، د $T\Delta S$ فکتور عددي قیمت سره کنترول کیږي چې په ټولو تعاملاتو کې مهم رول بازي کوي.

د معیاري آزادي انرژی تغیر (ΔG^0)

د یو تعامل د معیاري آزادي انرژی تغیر هم د یو تعامل د آزادی انرژی د تغیر په شان تعین کیږي کوم چې تعامل د تعامل کوونکو او محصولاتو په 25^0C تودوخه او یو اتموسفیر فشار حالت کې وي پس مونږ لیکلای شو.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 ....(12)$$

پدې رابطه کې ΔH^0 د معياري انتلپی تغير دی (يعنې د تعامل ستندرد حرارت) او ΔS^0 په T درجه تودوخه کې د تعامل د معياري انتروپی تغير دی د تعاملاتو د معياري انتلپی تغيرات کولای شو چې محاسبه کړو ړومبی ارقام په جدول کې درج شوی دی همدارنګه د معياري انتروپی تغيراتو قيمتونو د (8 فصل) 1. جدول کې درج دی. بناءً د تعامل د ΔG^0 قيمت محاسبه ممکنه ده.
که ΔG^0 منفی وی، (په ستندرد حالت کې) تعامل د اجرا وړ دی که مثبت وي تعامل نه اجرا کيږي که صفر وی تعامل د تعادل حالت کې دی بناءً دا معنی لري چې د تعامل اجرا کېدل يا نه اجرا کېدل (په ستندرد حالت کې) اټکل کړو.
1 مسئله:- د لاندې تعامل د ستندردې آزادې انرژی ΔG^0تغيرات محاسبه کړی. که که تعامل په ستندرد حالت کې اجرا شي.

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^0=-282,84KJ$$

حل : څرنګه چې: $\Delta G^0=\Delta H^0-T\Delta S^0$ ده

$$\Delta S^0=S^0-S^0=S_{CO_2}-\left[S^0CO+\frac{1}{2}S^0O_2\right]$$

1. جدول کې د $CO_2=213,8$ د $CO=197,9$ او $O_2=205,02$ ژول في درجه فی مول ورکړ شوی دی پس لرو:

$$\Delta S^0=S^0{}_{CO_2}-\left[S^0\left(CO+\frac{1}{2}S^0O_2\right)\right]$$

$$\Delta S^0=213,8-\left(197,9+\frac{1}{2}x205,02\right)$$

$$=-86,6JK^{-1}mole^{-1}$$

که دغه قيمتونه په پورته رابطه کې وضع کړو لرو:

$$\Delta G^0=-282,84-\left[298x(-86,6)\right] \qquad T=298$$

$$\Delta G^0=-282,84+25806,8$$

$$\Delta G^0=-282840+25806,8$$

بناءً د ستندرد آزادی انرژی تغير $\Delta G^0=-257033,2J$ دی.
څرنګه چې د ΔG^0 قيمت منفی دی، تعامل په ستندرد حالت کې د اجرا وړ دی.
2 مسئله: د لاندې تعامل د ستندرد آزادی انرژی (ΔG^0) تغيرات محاسبه کړی او هم ووايا ست چې په ستندرد حالت کې تعامل د اجرا وړ دی که نه؟
حل:

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}I_2(g)\longrightarrow HI(g) \qquad \Delta H^0=+25,95KJ$$

یا $\Delta H^{\circ} = 25950J$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

د $HI = 206,3K^{-1}moel^{-1}$ ستندرد انتروپی ، $H_2 = 130,3JK^{-1}mole^{-1}$ ستندرد انتروپی او د $I_2 = 116,7JK^{-1}mole^{-1}$ ستندرد انتروپی دي (له 1 جدول څخه)

پس

$$\Delta S^0 = S^0 - S^0 = S^0(HI) - \left[S^0 \tfrac{1}{2} H_2 + S^0 \tfrac{1}{2} I_2\right]$$

$$\Delta S = 206,3 - \left[\tfrac{1}{2} \cdot 103,3 + \tfrac{1}{2} \cdot 116,7\right] = +82,7JK^{-1}mole^{-1}$$

او

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 25950 - (298x82,7)$$

$$\Delta G^0 = 1305,4 = 1,3054\ KJ/K.mole$$

څرنګه چې د ΔG قیمت مثبت دی ، په ستندرد حالت کې تعامل نه اجرا کیږئ.

11-8 د مرکباتو د تشکل ستندرد آزاده انرژی (*)

د مرکب تشکل ستندرد آزاده انرژی، د انرژی د تغیر په شان په Kcal مول سره تعریف شوی ده کوم چی په ستندرد حالت(25^0C تودوخه او 1 اتموسفیر فشار) کی مرکب وی او په ستندرد حالت (25^0C او اتموسفیر فشار) له عناصرو څخه جوړشی . دغه انرژی په ΔG^0_f سره ښودل شوی ده.

دجوړیدو ستندرد آزادی انرژی ګانی عموماً د جوړیدو ستندرد انتروپیو او د ستندرد انتروپی تغیراتو له قیمتونو څخه معین کیږی چی د لاندی معادلی پواسطه صورت نیسی.

$$\Delta G^0_f = \Delta H^0_f - T\Delta S^0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

د مختلفو مرکباتو د جوړیدو حاصل شوی قیمتونه په 3 جدول کی ورکړ شوی دی.

(*) له 6-8 څخه تر 10-8 پوری مربوطه کتاب کی نشته ـ ممکن شمیرنه کی اشتباه شوی وي. (ترباړنګی)

3 – جدول په 25^0C کی د جوړیدو ستندرد آزادی انرژی ګانی.

مواد	ΔG^0_f KJ mole^{-1}	مواد	ΔG^0_f KJ mole^{-1}
$H_2O_{(g)}$	-228.6	$H_2O_{(L)}$	-237.20
$CO_{(g)}$	-137.27	$CH_3\text{-}OH_{(L)}$	-166.23
$CO_{2(g)}$	-394.38	$C_2H_5\text{-}OH_{(L)}$	-174.76
$HCl_{(g)}$	-95.27	$CH_3COOH_{(L)}$	-392.50
$N_2O_{(g)}$	+104.18	$H\text{-}COOH_{(2)}$	-346.01
$NO_{(g)}$	+86.61	$C_6H_{6(L)}$	+124.51
$NO_{2(g)}$	+51.92	$NaCl_{(S)}$	-384.04
$N_2O_{4(g)}$	+97.90	$AgCl_{(S)}$	-109.70
$NH_{3(g)}$	-16.65	$AgBr_{(S)}$	-95.81
$H_2S_{(g)}$	-33.01	$Ag_2O_{(S)}$	-10.83
$SO_{2(g)}$	-300.36	$HgO_{(S)}$	-58.32
$SO_{3(g)}$	-357.77	$CuO_{(S)}$	-127.19
$CH_{4(g)}$	-50.79	$Cu_2O_{(S)}$	-146.48
$C_2H_{6(g)}$	-32.88	$PbSO_{4(S)}$	-811.27
$C_2H_{4(g)}$	+68.11	$CaSO_{4(S)}$	-1320.55
$C_3H_{8(g)}$	-23.47	$CaCO_{3(S)}$	-1128.88
$C_2H_{2(g)}$	+209.2	$BaSO_{4(S)}$	-1465.23
$C_6H_{6(g)}$	+129.7	$BaCO_{3(S)}$	-1135.53

3- مساله:

د H_2O (L) د جوړیدو ستندرد آزادو انرژی محاسبه کړی که د H_2O (L) د جوړیدو ستندرد انتروپی ΔH^0_f =285.85 JK^{-1}، H_2 (g) = 130.5 JK^{-1}، $O_2 = 205.5 JK^{-1}$ او د $H_2O_{(L)}$ =70.3 JK^{-1} فی مول وي؟

حل: د اوبو د جوړیدلو معادله په ستندرد حالت کی لیکلای شو:

$$\Delta H^o{}_f = -285.85\ KJ \Rightarrow -285850\ J$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$$

همدارنګه

$$\Delta S^0 = S^0_{\text{محصولات}} - S^0_{\text{تعامل کونکی}}$$

$$= 70.3 - \left[130.5 + \frac{1}{2}(205.0)\right]$$

$$= 70.3 - [130 + 102.5] = -162.7\ JK^{-1}mole^{-1}$$

او

$$\Delta G^o_f = \Delta H^o - T\Delta S^o = -285850 - [289 \times (162.7)]$$

$$\Delta G^o = -237365.4 J = -237.3654\ KJ$$

4- مساله د NH_3 تشکل د لاندی کیمیاوی معادلی پواسطه ښودل شوی دی.

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \longrightarrow NH_{3(g)}$$

ددی تعامل ستندرده انتروپی ΔH^0_f = -46.19 KJ ده، د N_2 = 191.6 $JK^{-1}mole^{-1}$ د H_2 = 130.5 JK^{-1} $mole^{-1}$ او د NH_3 = 192.5$JK^{-1}mole^{-1}$ دی . د NH_3 د جوړیدو ستندرد آزاده انرژی (ΔG^0_f) محاسبه کړی.

حل:

$$\Delta H_f^0 = -46.19KJ = -46190J$$

$$\Delta S^o = S^o_{\text{محصولات}} - S^o_{\text{تعامل کونکی}} = S^o NH_3 - \left(\frac{1}{2} S^o{}_{N_2} + S^o{}_{H_2}\right)$$

$$\Delta S^o = 192.5 - \left(\frac{1}{2} \times 191.6 + \frac{3}{2} \times 130.5\right)$$

$$\Delta S^o = -99.05JK^{-1}$$

$$T\Delta S^o = 298(-99.05) = -29516.9J$$

$$\Delta G_f^o = \Delta H_f^o - T\Delta S^o$$

$$\Delta G_f^o = -46190 - (29516.9)$$

$$\Delta G_f^o = -16673.1J$$

پس د امونیا NH_3 د تشکل ستندرد آزاده انرژی $\Delta G^0{}_f = 16.67KJ$ ده.

ددغو قیمتونو په استفادی کولای شو چی د هر تعامل لپاره دآزادی انرژی (ΔG^0) تغیر محاسبه کړو. دا باید په یاد ولرو چی تعامل لپاره لاندی معادله صدق کوی.

$$\Delta G^0 = \Delta G^0{}_{f\text{محصولات}} - \Delta G^0{}_{f\text{تعامل کونکی}}$$

د ΔG^0 په پوهیدلو سره ، بی لدی چی تعامل د اجرا وړ دی که نه دی ، اټکل کولای شو که د ΔG^0 قیمت منفی وی تعامل په ستندرد حالت کی د اجرا وړ دی او که قیمت مثبت وی تعامل ستندرد حالت کی صورت نه نیسی.

فرضاً $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ تعامل د آزادی انرژی تغیر ستندردحالت کی محاسبه ضرورت وی او د CO، H_2O او CO_2 د تشکل آزاده انرژی ګانی په ترتیب سره- 137.27- ,228.60- ,394.38KJ فی مول وی او د H_2 قیمت صفر وی په پام کی نیسو.

د نوموړی تعامل د آزادی انرژی تغیر د لاندی رابطی پواسطه ښودل شوی دی.

$$\Delta G^o = \left[(\Delta G_f^o)_{CO_2} + (\Delta G_f^o)H_2\right] - \left[(\Delta G_f^o)_{CO} + (\Delta G_f^o)_{H_2O}\right]$$

$$\Delta G^o = [-1394.38 + 0] - [-137.27 + (-228.60)]$$

$$\Delta G^o = -28.51KJ$$

5- مساله : د لاندی تعامل د ستندرد آزادی انرژی تغیر محاسبه کړی.

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O$$

او وواياست بی لدی چی دغه تعامل اجرا شی په 25^0C تودوخه او 1 اتموسفیر فشار کی ممکن دی؟ که د NO, NH_3 اوH_2O د جوړیدو ستندرد آزاده انرژی ګانی په ترتیب سره 86.61, -16.65 او273.20 KJ- فی مول وی . او د اکسیجن صفر وی .

حل:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{F} - \Delta G^0_{F}$$

تعامل کونکی مچصولات

$$\Delta G^O = [4 \times 86.61 + 6 \times (-61.65) + 0]$$
$$\Delta G^O = 1010.02 KJ$$

څرنګه چی ΔG^0 قیمت منفی دی ، تعامل په ستندرد حالت کی د اجرا وړدی.

نهم فصل

احصایوی ترمودینامیک

مونږ په مختلفو فصلونو کی کلاسیك ترمودینامیك توضیح کړ، په دغه کلاسیك ترمودینامیك کی یو اندازه خواص بی له کوم موءخذ څخه مستقیماً میکروسکوپیك (Microscopic) جوړښت ملاحظه کړ. د کلاسیکی ترمودینامیك قوانین مونږ قادروی چی له مفهومه ډك روابط (مناسبات) د مکروسکوپیك (Macroscopic) تغیر لکه ، فشار، حجم، داخلی انرژی انتروپی او د تودوخی درجی ته پراختیا ورکړو. مکروسکوپیك تغیر زمونږ د احساس پواسطه مشاهده کیدای شی. لاکن په اختصاصی ډول د اتومونو، مالیکولونو مقامونه سرعتونه متغیر فکتورونه په یکنواخت صورت سره کوم چی د سیستم تشکیل کوونکی دی مشاهده کولای نشو. دغه تغیر د میکروسکوپیك تغیر په نامه یادشوی دی. دسیستم د مکروسکوپیك او میکروسکوپیك تغیرو تر منځ ارتباط د احصایوی میخانیك پواسطه اټکل کیدای‌شی. دلته د زیات شمیر لرونکی اجزاو (الکترونونه، نیکلونونه، اتومونه، مالیکولونه) د سیستمونو پواسطه یو اندازه مکروسکوپیك خواص لکه فشار کی چی په دغه حالت کی احصایوی وسطی حد یادشوی دی بی له کوم موءخذ څخه چی مالیکولی حرکت ئی په تفصیل سره ارائه کړی‌وی توضیح شوی دی. څرنګه چی د کلاسیك ترمودینامیك سیستمونو احصایوی میتودونه عملی دی چې یو لاسته راغلی یې احصایوی تر مودینامیك یا کلاسیك احصایوی. میخانیك دی.

دغه موضوع اصل دی چی د Gibb`s, Boltzmann, Max will او Fowler د کارونو د طرحو پلوی کوی . د کوانتم میخانیك په ظهور سره او د Dirac, Einsten, Fermi او Base د اطلاعي یا بصیرت ته نوی بُعد ورکړی دی. Dirac, Einstein, Fermi او Base دغه موضوع ته زیاتوالی ورکړی دی دلته د دغه مبحث مفهوم یا عمومی تصور توضیح شوی دی چی عبارت دی له:

I د چارج **Quantization**: دالکترون چارج(e^-) او د پروتون چارج (e^+) دی. په مکروسکوپیك سیستم کی په صحیح توګه تل د الکترون چارج $e = 9.6 \times 10^{-19}$ cb دی.

ii د ذرئي تشعشع په لحاظ: پلانك فرض کړ چی تشعشع د ذراتو طبعیت ارائه کوی بناءً تشعشع د ذراتو خواص لکه انرژی (E)او مومنتم (P) ښئ. د ذری انرژی (E) د فوتون په نامه یادیږی چی د لاندی فورمول پواسطه محاسبه کیږی.

$$E = h \times \nu$$

پدی رابطه کی h دپلانك ثابت ($h = 6.6 \times 10^{-27}$ erg · sec) او ν فریکونسی څخه عبارت دی د ذری مومنتم د $p = \frac{E}{C}$ مساوی چی مومنتم $p = (m \times v)$ او انرژی $E = mc^2$ سره مساوی ده. پدی رابطه کی E د ذری انرژی (فوتون) او c له سرعت څخه عبارت دی.

الکترون هغه ذره ده چی د هستی چاپیر په ځانګړی مدار کی ځُرلی. د الکترون دغه ځُرلیدل د حاشیوی مومنت (mw = mvr) کوم چی له ټول شمیر الکترون ضرب د $\frac{h}{2\pi}$ سره مساوی دی ، لری یعنی:

$$mw = mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

پدی رابطه کی w حاشیوی سرعت، v سرعت او r د مدار شعاع دی.

iii د موجی تشعشع په لحاظ : په یو تناسب سره طبعیت میل لری که ذره تشعشعی طبعیت لری پس موجی طبعیت هم لرلای شی چی De Brogloe معادله ښئ. د De Broglie معادله دوګانګی خاصیت د ذری ارائه کوی (ذروی او موجی خاصیت) . د الکترون ذره هم همدا خاصیت لری چی د De Broglie معادلی پواسطه توضیح کیږی دغه معادله عبارت دی له:

$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{h}{p}$$

پدی رابطه کی m د الکترون کتله ، u د الکترون سرعت ، h د پلانك ثابت ($h = 6.6 \times 10^{-27}$ erg · sec) او λ د الکترونی موج، د موج طول دی. د موجی طبعیت ښودنه صرف دموج سره باید وی، موج د لاندی معادلی پواسطه ورکړل شوی دی.

پدی رابطه کی Ψ جانبی فریکونسی ، k ثابت دی لکه د $\frac{2\pi}{\lambda}$ په شان. $\Psi=\exp[-i(wt-kx)]$

iv دعدم قطعیت اصل: کلاسیك ترمودینامیك په نړی کی رول لوبوی چی مونږ په ورځنی ژوندانه کی ورسره مواجه یو . لاکن کله چی عملاً د اتوم اجزاو پیژندل شوه اهمیت ئی کم شو د اتوم اجزا متحرکی اجزا دی او دوګانه سلوك لری ، په یو شان طرز ، الکترون هم دوګانه (دوه ګونی) سلوك لری لکه موجی خاصیت .

د بوږ د نظر په اساس: کیدای شی د الکترون په دقیق موقعیت او مومنتم همزمان پوه شو ، لاکن وروسته Heisen berg توضیح کړ چی د بور دغه نظریه او اظهار د عدم قطعیت (نامعلوم) اصل دی ځکه دا امکان نلری چی د الکترون موقعیت او مومنتم همزمان په دقیقه توګه و ښودل شی په ریاضیکی توګه لیکلای شوچی:

$$\Delta X \times \Delta P \geq \frac{h}{4\pi}$$

پدی رابطه کی ΔX دالکترون نامعلوم موقعیت دی ، ΔP د الکترون نامعلوم مومنتم دی او h د پلانك ثابت دی .

V دفاز فضا او کوانتم حالات: دیوی ذری حالت فاز پوری اړه لری فرضی دوه بعده سطحه د فاز فضا ښئ چی هر نقطه بانْدی دوه فرضی فضائی بعده(طول او عرض) دی او دا دفاز د حد په نامه سره یادیږی. د مرمی مسیر یا لار د نقطو د تعقیب کولو پواسطه جوړیږی چی په سطحه کی دی او دا د فاز مسیردی.

عموماً یو سیستم د شپږ (6) بُعده فازی فضا پواسطه توضیح کیږی .ممکنه نده چی په سطح کی هره فضا رسم شی . لهذا دهری سطحی فضا په سمبولیك ډول د µ په توری ښودل شوی ده . د کوانتم حالتونو شمیر په دوه بُعده فضاکی دلاندی رابطی پواسطه ورکول شوی دی.

$$n=\frac{total\ area}{\Delta X\times\Delta P}=\frac{total\ area}{h}$$ (دعدم قطعیت په مطابق)

عموماً $\Delta X \cdot \Delta P = h$

مختصراً، په شپږ (6) بُعده فازی فضاکی د موجود حالتونو شمیر د لاندی رابطی پواسطه ښودل شوی دی.

$$n = \frac{\text{مجموعی شپږ حده حجم}}{\Delta x.\Delta y.\Delta z.\Delta p_x.\Delta P_y.\Delta p_z} = \frac{Total 6-Dimensional\ Volume}{\Delta x.\Delta y.\Delta z.\Delta p_x.\Delta P_y.\Delta p_z}$$

vi د انرژۍ **Quantization** : دیو سیستم حالت د فزیکی مقادیرو د قیمتونو د معین ساتلو پواسطه مشخص کیږي. د محافظه شوی سیستم لپاره مجموعی انرژی یو ډول مقدار (کمیت) دی. د اجزاو (ذرو) د انرژۍ قیمتونه ، په احتیاط سره د استفادی وړ دی د نوموړو محاسبه د مستقل وخت په پام کی لرلو سره د شرودینګر د معادلی پواسطه کیږي.

$$V^2\psi + \frac{2m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

پدی معادله کی m = دذری (جز) کتله ، ψ = د موجی تابع مستقل وخت ، V = د سیستم پوتنشیال انرژی ، E = د Eign انرژی ده.

دشرودینګردمعادلی په حالتونو کی، د انرژۍ قیمتونه د سیستم د انرژی له میزان کولو (Level) څخه تعین شوی چی د کوانتم د حالتونو په نامه سره یاد شوی دي. دغه حالتونه د متحد شوو کوانتم نمبرونو پواسطه ارائه شوی دی.د شرودینګر د معادلې د حل کولو په باره کی مونږ باید د V دوه قیمتونه ولرو د eign انرژی E مساوی قیمت لپاره د انرژی Level (مدار) هغه بل اړخ مخ په انحطاط (تنزل). دی اندازه ګیری ئی د تنزل خراب والی په نامه یادیږي. د شرودینګر د معادلی دحل کیدو لپاره د انرژی ورکړشوی قیمت مستقل نمبروی .

د هایدروجن په اتوم کی . د الکترون موقعیت د انرژی په یوه سویه کی ورکرکیږی چی د لاندی معادلی پواسطه د محاسبی وړده .

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2}$$

دی معادله کی n د اصلی کوانتم نمبر دی او قیمتونه ئی تام یعنی ... ,3 ,2 ,1 دی. دهایدروجن اتوم کی . الکترون د انرژی په ټیټه سویه کی (n = 1) کی واقع دی چی دورانی حرکت لری. د انرژی نوری سویی یی د تحریکی حالتونو په نامه یادیږي.

د هایدروجن د اتوم د انرژی نوری سویی مخ په زوال دی . د شرودینګر د معادلی مختلف حلونه مشخص دی چی د اصلی کوانتم نمبر (n) . اوربیتالی یا فرعی کوانتم نمبر(l) چی د 0 (صفر) او n-1 په مینځ کی قیمتونه لری، د مقناطیسی کوانتم نمبر (m) او د spin جانبی مومنت کوانتم نمبر(s) پواسطه کیږي.

د ℓ خاص قیمت لپاره د m ټول قیمتونه د 1- او 1+ په منځ کی دی د n ، l او m خاص قیمتونو لپاره د S دوه قیمتونه دی یعنی (½ ±) د n امی انرژی سویی مجموعی د انرژی تنزل $2n^2$ دی چی محاسبه ئی لاندی ورکړشوی ده.

پوهېږو چی خاص قیمت د ℓ لپاده ، د m_s قیمتونه عبارت دی له:

$$-1, -1 -1, -1 -2, ... -1, 0.1, ... 1 -1, ... 2\ell + 1$$

د n خاص قیمت لپاره ℓ له 0 (صفر) نه تر 1- n قیمتونه لری. همدارنګه د n ، ℓ او m خاص قیمتونو لپاره S دوه قیمته لری. لهذا په انرژی کی مجموعی تنزل د لاندی فورمول پواسطه ورکړ شوی دی.

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \left[1 + 3 + 5 + ...(2n - 1) \right] = 2n^2$$

مګر اتومونه له یو څخه زیات الکترونونه لری چی د دغو د وضعیت لپاره د پاولی د پرنسیب استثنائی حالت څخه په محاسبه کی کار اخیستل کیږی. دغه پرنسیب وائي:

((داسی دوه الکترونونه نشته چی په څلورو کوانتم نمبرونو کی سره یو شان (مساوی) وی.))

لهذا لږ تر لږه دغه الکترونونه په یوه کوانتم نمبر کی سره توپیر لری. د مثال په ډول د He اتومی نمبر 2 دی چی د انرژی یوه اصلی سویه (n-1) لری. د دی دوه الکترونو کوانتم نمبرونه ئی $n = 1$ ، $\ell = 0$ ، $m = 0$ او $S = \pm½$ دی. په دغه دوه الکترونود K قشر ډکیږی. د K قشر به چی $n = 1$ وی تنزل ئی $2 = 1^2 \times 2$ دی. په دورانی جدول کی وروستني ورپسی (بعدی) عناصرچی لیتیم (اتومی نمبر 3) بریلیم (اتومی نمبر 4) بورون (اتومی نمبر 5)، کاربن (اتومی نمبر 6)، نایترجن (اتومی نمبر 7)، اکسیجن (اتومی نمبر 8) فلورین (اتومی نمبر 9) او نیون (اتومی نمبر 10) دی. د دغو عناصرو دورونه ئی له L قشر څخه په تدریج صعودی ډول ډکیږی. د L قشر لپاره کوم چی $n = 2$ دی degeneracy (تنزل) ئی $2 \times 2^2 = 8$ دی.

Viii د جانبی مومنت **Quantization**: پوهیږو په هغو سیستمونو چی کروی Symmetric پوتنشیال نافذ وی لکه د کولمب پوتنشیال ، جانبی مومنت ئی محافظه شوی دی ، لهذا په ټولو سیستمونو کی د کوانتم حالتونه د جانبی مومنت پواسطه معین کیږی . د یوی ذری قیمت لپاره (یا دسیستم د ذراتو لپاره) لاندی افاده ورکړ شوی ده.

$$J = \sqrt{j(j + 1)h}$$

دی رابطه کې j يو صحيح عدد يا نيم عدد دی.

$$j=\begin{bmatrix} 0,1,2,........(photon \quad or \quad boson \\ \frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2}........elctron \quad or \quad Pernion \end{bmatrix}$$

دوباره د ترکيب کوونکو هری خوا جانبی مومنت (مثلاً د Z په جهت) صرف لاندی قيمتونه لرلای شی.

$$j_z = j_z^o h$$

پدی رابطه کی J_Z هم تام اوهم نيم قيمتونه اخيستلای شی چی يوائی لاندی قيمتونه دی.

$$Jz=j,\ j-1,\ j-2,.........-j+2,\ -j+1,\ -j$$

د ا معنی لری چی د تام مومنت وکتور په فضاکی جريانات (پيښې) ، د يو مخروط د سطحې په امتدادچی راس شخه قاعدی پوری مکمل دوران سره وی. د يو سيستم د ذراتو جانبی مومنتم (دحرکت مقدار) او Spin دواړه او د دغو خاصو ذراتو اوربيټال او جانبی مومنتم د L او S سمبول پواسطه ارائه شوی دی.

پس:

$$J = L + S$$

L او S کوانتايز شوی دی يعنی: $L=\sqrt{\ell(\ell+1)h}$ کله چی L تام قيمت وی او L_z = mh وی د m قيمتونه عبارت دی له:

1, 1-1, 1-2, ...0, -1+2, -1+1, -1

مختصراً $S=\sqrt{S(S+1)h}$ دی.

کله چی S تام يا نيم قيمتونه واخلی نو $S_z = S_z \cdot h$ پس لاندی قيمتونه S_z اخلی

S, S-1, S-2, ...-S+2, -S+1, -S

د يو سيستم ميکرو سکوپيك متغير (متحول) د يو سيستم دحالت د مشخص کولو لپاره استعماليږی.

انتروپی او احتمالات

پوهيږو چی انتروپی په يو سيستم کی بی نظمی ارائه کوی څرنګه چی تعادل تقريباً د بی نظمی حالت دی نو انتروپی يې اعظمی ده چی دغه اظهارات د انتروپی او ترموديناميکی احتمالاتو تر مينځ ارتباط افاده کوی . رياضيکی ښوونه يې په لاندی ډول دی.

$$S = f(\Omega_0)....................i$$

پدی رابطه کی :

Ω_0 = د سیستم د حصول وړ حالتونو مجموعی شمیر دی. f = د سیستم د آزادی د درجو شمیر دی. S = د سیستم انتروپی ده.

پوهیږو چی‌انتروپی extensive مقدار ده. پدی معنی چی که S_1 او S_2 د دوه سیستمونو انتروپی ګانی وی. د (دمتحد شوی سیستم) دا دواړه سیستمونه چی سره وصل شی انتروپی یې عبارت دی له

$$S_0 = S_1 + S_2 \text{............ii}$$

له بلی خوا احتمالات ئې سره ضربیږی پس لیکلای شو:

$$\Omega_0 = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \text{............iii}$$

د (i)، (ii)، (iii) معادلو له یوځای کیدو څخه لیکلای شو :

$$S = K_B \ln \Omega \text{................}iv$$

دی رابطه کی K_B د Boltzmann's ثابت دی او نوموړی معادله، Boltzmann، د انتروپی تعریف ښئی.

د میکروسکوپیك component احتمالی حرکت

ددی لپاره چی د میکروسکوپیك کمپوننت احتمالی حرکت څخه نتیجه واخیستل شی مونږ ته لازمه ده چی د دغه مکروسکوپیك سیستم میخانیکی آمار (ارقام) و کار ؤ چی اساس یې دری لاندی مفاهیم دی.

(i) احتمال مستقیماً متناسب دی له Ω (دحصول وړ حالت) سره.

(i i) د انتروپی د حصول وړ حالتونو د شمیر پوری اړه لری. یعنی :

$$S = K_B L_n \Omega$$

$$\Omega = \exp \cdot (S/K_B)$$

(iii) د سیستم په انتروپی کی تغیر او په داخلی انرژی E کی تغیرات، د ذراتو شمیر N او حجم پوری اړه لری چی د لاندی رابطی پواسطه ارائه کیږی:

$$\Delta S = \frac{1}{T} (\Delta E + p\Delta V - \mu\Delta N)$$

پدی رابطه کی P فشار، μ کیمیاوی پوتنشیال. او T د تودوخی مطلقه درجه په سیستم کی دی.

فرض به کړو چی د A_δ میکروسکوپیك سیستم د AL لوی مخزن سره متقابل اثر لری او فرضاً د A_δ سیستم له ساکن جهان څخه جدا جوړ شوی دی. دحصول وړ حالتونو شمیر د A_δ او A_L په ترتیب سره Ω_δ او Ω_L وی.

پس جوړ شوی سیستم د حصول وړ حالتونو شمیر Ω_0 عبارت دی له :

$$\Omega_0 = \Omega_\delta \cdot \Omega_L$$

مونږ غواړو چی د میکرو سکوپیك سیستم احتمال مشخص کړو په یو معین حالت کی $(\Omega_\delta = 1)$ د احتمال مطابق د لاندی رابطی پواسطه ورکړل شوی دی.

$$P_\delta \ \alpha \ \Omega_0 = \Omega_\delta \cdot \Omega_L = 1 \cdot \Omega_L = e^{Ln\Omega_L} = e^{S_L/KB} \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

په S حالت کی د میکروسکوپیك سیستم لپاره د ځینی متقابل اثر لرلو پیښیدل چه د A_δ او A_L په منځ کی دی د A_δ سیستم د A_L مخزن سره د انرژی حجم او د مالیکولونو شمیر په ترتیب $\Delta V, \Delta E$ او ΔN وی وضع شی نو د A_L انتروپی په لاندی رابطه کی ښودل کیږی

$$S_L = S_L^0 - \frac{1}{T}(\Delta E + P\Delta V - \mu \ \Delta \ N)$$

دی رابطه کی S^0_L د متقابل اثر څخه ړومبی د A_L انتروپی ده. د S_L دغه قیمت په پورته‌(1) معادله کی وضع شی لرو:

$$P_\delta = C_0 e^{-\beta(\Delta E + P\Delta V - \mu \ \Delta N)}$$

دی رابطه کی C_o ثابت دی او $\beta = \dfrac{1}{K_B T}$.

تصرفی عدد

د مکروسکوپیك سیستم کړنه تعین شوی پواسطه د(i) دموجوده جوړونکو اجزاو د طیف حالاتو څخه (ii) تصرفی عدد په هر حالت کی د اجزاو متوسط عدد باندی دلالت کوی.

لومړی د کوانتم میخانیك وظیفه ده. تصرفی عدد لومړی د آماری (عددی) میخانیك وظییفه (کار) دی دلته تصرفی عدد د بحث مورد دی چی په $\bar{n}$ ښودل شوی دی.

تصرفی عدد: $\bar{n}$ د لاندی معادلی پواسطه ورکړ شوی دی.

$$\bar{n} = \sum_{n} P_s \cdot n$$

پدی رابطه کی P_s چی د لاندی توزیعی احتمالی معادلی پواسطه ښودل شوی دی :

$$P_s = C \exp\left[-\beta n(\varepsilon_s - \mu)\right]$$

$$C = \left[\sum_{(n')} exp\left[-\beta n'(\varepsilon_s - \mu)\right]\right]^{-1}$$

بنا پر دی که دغه قیمتونه په پورته معادله کی وضع شی تصرفی عدد عبارت دی له:

$$\bar{n} = \left[\sum_{n} e^{-\beta n}(\varepsilon - \mu)\right]^{-1} \sum_{n} e^{-\beta n(\varepsilon_s - \mu)_n}$$

مختصراً که مونږ $\beta(\varepsilon_s - \mu) = X$ وضع کړو معادله لاندی شکل لری.

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n} e^{-nx}}{\sum_{n} e^{-nx}} = \frac{\left[\frac{\partial}{\partial X}\right]\sum e^{-nx}}{\sum_{n} e^{-nx}} = -\frac{\partial}{\partial X} Ln\left[\sum e^{-nX}\right] \dots\dots\dots\ i$$

پس د $\bar{n}$ د تعین کولو پرابلم فعلاً تبدیل کړشوی په مجموع د $\sum_{n} e^{-nX}$.

معلوم دار چی د n لږ لیمیټ صفروی کله چی لیمیټ لوړوی د اجزاو اعظمی شمیر یوازی د کوانتم حالت کارول دی چی دغه له دوه امکاناتو څخه منشی اخلی:

I) ذرات د پاولی استثنائی قاعدی څخه اطاعت کوی چی په ورکړشوی حالت کی له یوی

ذری څخه زیاتی نشی اشغالولای . دغه اجزا (ذری) د Fermions په نامه یادی شوی دی چی دوی د Fermi-Derac (F-D) له آمار څخه اطاعت کوی.

2) هغه — په احتوا شوی حالت کی د اجزاؤ شمیر پوری نه دی مقید شوی. دغه اجزاؤ (ذرات) ته bosons ویل شوی او یاد شوی د Bos-Einstein (B-E) له آمار څخه د (1) قیمت لپاره n کیدای شی 0 یا 1 وی پس:

$$\sum_{n=0}^{1} e^{-nX} = 1 + e^{-X}$$

$$\bar{n}_{F-D} = -\frac{\partial}{\partial X} Ln(1 + e^{-X}) = \frac{e^{-X}}{1 + e^{-X}} = \frac{1}{e^{X} + 1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(ii)$$

که 2 وی n له 0 څخه تر α پوری ده یعنی:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nX} = 1 + e^{-X} + e^{-2X} \ldots\ldots\ldots\ldots(iii)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nX} = \frac{1}{1 - e^{-X}} \quad , \quad X > 0$$

$$\bar{n}_{B-E} = -\left[\frac{\partial}{\partial X} Ln(1 - e^{-X})^{-1}\right]$$

$$n_{B-E} = \frac{\partial}{\partial X} Ln(1 - e^{-X}) = \frac{e^{-X}}{1 - e^{-X}}$$

$$\bar{n}_{B-E} = \frac{1}{e^{X} - 1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(iv)$$

د (ii) او(iv) د معادلو له یوځای کیدو څخه لرو:

$$n = \frac{1}{e^{\beta}(\varepsilon - \mu) + K}$$

د K = +1 د fermions لپاره او K = -1 د Bosons لپاره (داسانتیا لپاره دε_S پر ځای ε لیکل کیږی)

د فاصل حد تابع:

پدې کې شك نشته چې د یو سیستم د احتمالی پوهې په لرلو سره تصرفی اعداد کولای شو، وسطی قیمت د هر خاصیت (انرژی، فشار، انتروپی) لپاره په سیستمونو کې استعمال کړو. لاکن دغه محاسبات ډیر سنګین

دی. ځکه د کوانتم حالتونو علاوه زيات شمېر تر مونه شامل دی. بر علاوه مکرراً د هر خاصيت د محاسبې او هم مطالعی لپاره ميل لرو دغه محاسبات د يو سيستم د هر ترموديناميکی خاصيت (انرژی، فشار، انتروپی) لپاره کيدای شي او په آسانی سره د بل Term په پوهيدو سره جوړ شي لکه د فاصل حد تابع د فاصل حد تابع رياضوي طرح يعنې پټ فزيکی اهميت نه لري. پوهيږو چې کلاسيکی توزيعی تابع په لاندې شکل وليکو:

$$n_i = g_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (i) \quad \text{يا}$$

$$n_i = e^{\beta\mu}\left(g_i e^{-\beta C_i}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (ii)$$

د β قيمت $\beta = \left(K_B T\right)^{-1}$ دی.

څرنګه چې د اجزا ؤ (ذراتو) مجموعی شمېر N دی يعنې:

$N = \sum_i ni$ دی پس:

$$N = e^{\beta\mu} \sum g_1 \cdot e^{-\beta E_o} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (iii)$$

د (ii) او (iii) معادلو د يو ځای کېدو څخه احتمالاً پيدا کولای شو چې ذره په (i) سويه (Level) د انرژی کې ځای لري او د لاندې معادلې پواسطه مشخص کيږي.

$$P_1 = \frac{ni}{N} = \frac{g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_1 g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (iv)$$

د $\sum_i g_1 \cdot e^{-\beta E_i}$ برخه د فاصل حد تابع په نامه ياد او د Z سمبول په واسطه ښودل شوی دی يعنې:

$$Z = \sum_i g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_i} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (V)$$

لذا د انرژی د توزيع د دوامی لپاره ليکلای شو:

$$Z = \int_o^\infty D(E) e^{-\beta\varepsilon_i} dE \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (Vi)$$

لاکن له (iii)او (iv) معادلو څخه حاصليږي:

$$e^{\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{Z}$$

د نه خرابېدونکی يو سيستم لپاره لرو:

$$Z = \sum e^{-\beta\varepsilon_i}$$

او

$$Z = \int_o^\infty e^{-\beta\varepsilon_i} dE$$

بنا پر دې د فاصل حد تابع د لاندې رابطې پواسطه تعين کيږي.

$$Z = \int_o^\infty e^{-\beta\varepsilon_i} dE$$

د فاصل حد تابع د سیستم د ترمودینامیکی خواصو د محاسبې لپاره استعمالیږي د دغو ترمودینامیکی خواصو محاسبه ددې کتاب له حدودو څخه ما فوق (پورته) ده.

ستاسو د علمیت آزموینت

1) څرنگه چې د یو سیستم داخلي انرژي مضاعف ده، د حالاتو کثافت هم مضاعف دی. ددې سیستم د آزادی درجې شمېر څو دی؟ سیستم میکرسکوپیك یا مکرسکوپیك دی؟

ځواب:- 2 میکروسکوپیك

2) د ترمودینامیك په دریم قانون کې، د Boltzmann تابع د انتروپی واردلو سره استعمال کړی؟

3) د هر $\mu = -2{,}0e.v$ په 27^0C تودوخه کې یو سیستم تر بحث لاندې ونیسي.

د کوم فکتور پواسطه د استفادې وړ حالتونو زیاتوالی شمېر سرته رسوي کله چې د لړ انرژی دوه ذري پرې علاوه شي. ځواب: $1{,}5\cdot10^{67}$

4) د استفادې وړ څلور حالتونو کې درې ذرې همزمان لرو، د لارو (طریقو) شمېر پیدا کړی. په کوم کې چې دغه ذرات یې سرته رسوي او اطاعت وکړي له: (i) کلاسیك آرمار څخه (ii) F-D آرمار څخه او (iii) BE آرمار څخه.

ځواب: $20 = iii, 4 = ii\ ,\ 64 = i$

5) د یو سیستم د فاصل حد تابع د لاندې رابطې پواسطه ورکول شوی ده.

$$LnZ = \propto T^4V$$

پدې رابطه کې $\propto$ ثابت، T د تودوخې مطلقه درجه او V حجم دی، داخلي انرژۍ، فشار او انتروپی محاسبه کړی.

ځواب: $P = KBAT^5$ $E = 4K_B \propto T^5V_6$ ، $S = 5K_B \propto T^4V$)

لسم فصل

د پوښتنو ټولګه د جوابونو سره

د پوښتنو لنډ جوابونه (لنډ جوابه پوښتنې)

1 پوښتنه: د ترمودینامیک په بر رسی کې کوم شیان دخیل دي یا (دخالت) لري.؟

ځواب: (i) فشار , (ii) حجم , (iv) داخلي انرژی , (v) انتروپي.

2 پوښتنه: کوم شیان (فکتورنه) د ترمودینامیک په بررسی کې دخالت نه لري.؟

ځواب: (i) د مادي اتومی جوړښت، (ii) د تعامل Kineticies حرکات)

3 پوښتنه: له کومه د ترمودینامیک درې قانونه مشتق (ایجاد) شوی دی؟

ځواب: (i) د Human له تجربې او تجربوی مشاهداتو (ii) مکروسکوپیک مقادیر لکه، فشار.حجم، تودوخې درجه، داخلي انرژی او انتروپي.

4 پوښتنه: تړلی سیستم څه ډول دی.؟

ځواب: هغه سیستم دی چې انرژی له چاپیریال سره تبادله شي خو کتله نه تبادله کیږي.

5 پوښتنه خلاص سیستم څه ډول دی.؟

ځواب: هغه ډول سیستم دی چې له چاپیریال سره انرژی او کتله تبادله کړي.

6 پوښتنه: د سیستم د ترمودینامیک حالت د تعینولو لپاره کوم متغیرونه (متحولین) ضروري دی؟

ځواب: (i) ترکیب یا کتله (ii) فشار ، (iii) حجم (iv) د تودوخې درجه.

7 پوښتنه د حالت توابع وښایاست.؟

ځواب: E , S , H , G, H μ

8 پوښتنه : د توابع مسیر وښایاست؟

ځواب: W , q

9 پوښتنه : ځینی Intensive خواص وښایاست؟

ځواب: تودوخې درجه فشار غلظت، سطحی کشش، کثافت او داسې نور.

10 پوښتنه : ځنې Extensive خواص وښایاست.

ځواب: کتله ، حجم ، داخلي انرژی او نور.

11 پوښتنه: د ترمودینامیک لومړی قانون د ریاضیوی یقین والی کوم دی.

ځواب: $q = \Delta E + W$

12. پوښتنه: د یو جسم داخلي انرژی د څه لپاره ده؟

ځواب: د یو حسم داخلي انرژی حقیقت لري چې د مالیکولونو استحکام او د حرکت سبب کیږي.

13 پوښتنه: د یو سیستم د داخلي انرژی او انټروپی تر منځ رابطه کومه ده؟

ځواب: $H = E + PV$

14 پوښتنه: مولار حرارتي ظرفیت په ثابت فشار یا ثابت حجم کې څه دی؟

ځواب:

$$Cv = \frac{q_v}{dT} = \left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_V = \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} CvdT$$

$$Cp = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P$$

15 پوښتنه: د ایدیال ګاز لپاره د ترمودینامیك کوم شروط دی؟

ځواب: $(i)\ PV = RT$ ، $(ii)\ \Delta E = 0$ ، $(iii)\ \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_T = 0$ ، $(iv)\ \left[\frac{\partial E}{\partial P}\right]_T = 0$

16 پوښتنه: واندروالس ثابت په ترم کې د تودوخې د برګشت درجه (T_i) کومه ده؟

ځواب: $Ti = \dfrac{2a}{Rb}$

17 پوښتنه: د واندروالس د Term په ثابت کې د Boyles's د تودوخې د درجې قیمت څه دی؟

ځواب: $Tb = \dfrac{a}{Rb}$

18 پوښتنه: د هایدروجن د برګشت د تودوخې درجه په تیورتیکی لحاظ له $Ti = \dfrac{2a}{Rb}$ معادلې چې محاسبه شي $48^\circ C$ − ده. مګر کله چې عملاً مشاهده شي $80^\circ C$ − ده. دا ولې؟

ځواب: دا واقعیت لري، د a د ثابت استثنایي ټیټ قیمت دی. او دغه Case (حالت) کې د هلیم سره مشابهت لري.

19 پوښتنه: کوم فکتورونه دی چې د Joule-Thomson نشان او عظمت Effect پورې اړه لري؟

ځواب: د Joule-Thomson ، effect نشان او عظمت پورې د ګاز حالت مربوط دی هغه د تودوخې درجه او فشار دی.

20 پوښتنه: د واندروالس د ثابت په Terms کې د بحرانی تودوخې درجې قیمت څو دی؟

ځواب: $Tc = \dfrac{8a}{27Rb}$

21 پوښتنه: اکزوترمیك تعامل کوم تعامل دی؟

ځواب: کله چې په تعامل کې انرژی آزاده شي یعنې $\Delta H = -Ve$ منفی وي.

22 پوښتنه: اندوترمیك تعامل، کوم تعامل دی.؟

ځواب: کله چې تعامل کې انرژی جذب شي یعنې $\Delta H = +Ve$ مثبت وي.

23 پوښتنه: د انرژی کوم ډول کیمیاوي تغیر کې خارجیږي.؟

ځواب: عموماً (حرارت)

24 پوښتنه : د انرژی کوم قسم (ډول) د کیمیاوي تغیر په جریان کې جذبیږي.؟
ځواب: 1. حرارتی 2. برقی 3. عکاسي (فوتو)
25 پوښتنه: حرارتي ظرفیت یا انتلپی په ریاضوي توګه ولیکلی.؟
ځواب: H=E+PV یا $q = \Delta Hp$ یا $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$
26 پوښتنه: د کامل ګاز په رجعی ادیاباتیك انبساط کې ، د حالت توابعو سره کوم ارتباط لري؟
ځواب:

$$(i) \qquad Cv \log\frac{T_2}{T_1} = R\log\frac{V_1}{V_2}$$

$$(ii) \qquad Cp \log\frac{T_2}{T_1} = R\log\frac{P_2}{P_1}$$

$$(iii) \qquad Cp - Cv = R$$

27 پوښتنه: د کامل ګاز په رجعی Isothermal انبساط کې ، د حالت توابعو سره کوم ارتباط لري؟
ځواب:

$$(1) \qquad q = 2,303nRT\log\frac{V_2}{V_1} \qquad\qquad (2) \qquad q = 2,303nRT\log\frac{P_1}{P_2}$$

$$(3) \qquad \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right] = 0 \quad \text{یا} \quad (\Delta E)_T = 0$$

28 پوښتنه: د تعامل د حرارت تغیر، د تودوخې درجې سره کوم ارتباط لري؟
ځواب:

$$(1) \qquad \left[\frac{\partial(\partial E)}{\partial T}\right]_P = \Delta Cp \qquad (ii) \qquad \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp(T_2 - T_1)$$

$$(iii) \qquad \left[\frac{\partial(\partial E)}{\partial T}\right]_V = \Delta Cv \qquad (iv) \qquad \Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta Cv(T_2 - T_1)$$

29 پوښتنه: د یو مرکب د جوړیدو حرارت د تعامل له حرارت سره څه اړه لري؟
ځواب: اندازه د دواړو مساوي ده.
30 پوښتنه: د خودبخودي جریاناتو کرکتر کوم دی؟
ځواب: 1) غیر رجعی 2) $\Delta S > \frac{Q}{T}$ $\Delta S > 0$ 3) یعنې $\Delta S = +Ve$ مثبت قیمت لري.
$\Delta G = -Ve$ منفی قیمت لري.
31 پوښتنه: د غیر خودبخودي جریاناتو کرکتر کوم دی؟
:

ځواب: 1) رجعی دي 2) $\Delta S < 0$ یعنې $\Delta G = -ve$ منفی قیمت لري. 3) د واقع کیدو یې طبعی میل نشته 4) $\Delta H = +ve$ قیمت لري. 5) $\Delta G = +ve$ قیمت لري.

32 پوښتنه: څنګه کولای شو ترمودینامیکی معادله کیمیاوي معادلې سره مشابه کړو.

ځواب: 1) په علاوه کولو سره 2) په تفریق کولو سره 3) په ضرب کولو سره 4) په تقسیم کولو سره.

33: پوښتنه: د یو تعامل انتلپی د جوړیدو له حرارت سره څه ارتباط لري؟

ځواب: د تعامل انتلپی د تشکل له حرارت سره مساوي ده.

34: پوښتنه: د قوي اسید خنثی کول د قوي قلوي پواسطه سره چې کیږي د حرارت قیمت یې څو وي؟

ځواب: 13,7 Kcal

35: پوښتنه: حرارتي کیمیا له کومو قوانیو سره ارتباط لري؟

ځواب: 1) Lavoisier-Laploce قانون سره 2) د Hess. S قانون د حرارت ثابت جمع بندي سره 3) د Kirchoff 's معادلې سره. 4) د ترمودینامیك لومړی قانون سره.

36: پوښتنه: په تړلی لوښي کې د H_2 تعامل په Cl_2 سره چې HCl جوړیږي ΔH او ΔE څه ارتباط لري؟

ځواب: اکثر ΔH او ΔE باید سره مساوي وي. ($\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ او $\Delta V = 0$ دی)

37: پوښتنه: په مجزا سیستم کې، کار او حرارت څه ارتباط لري.

ځواب: په دا ډول سیستم کې کار او حرارت دواړه صفر دی.

38: پوښتنه: خلاص سیسم تعریف کړی؟ = 5 پوښتنه

ځواب: که یو سیستم له چا پیریال سره کتله او انرژی تبادله کړی دی ډول سیستم ته واز یا خلاص سیستم وایي.

39: پوښتنه: تړلی سیستم تعریف کړی؟ = 4 پوښتنه

ځواب: که سیستم یوازی انرژي له چاپیریال سره تبادله کړی دی ته تړلی سیستم وایي.

40: پوښتنه: مجزا سیستم تعریف کړئ؟

ځواب: که سیستم له چاپیریال سر انرژی او کتله تبادله نه کړی دی ډول سیستم ته مجزا سیستم وایي.

41 پوښتنه: د ایډیال ګاز په Isotheral انبساط کې د داخلی انرژی تغیر باید څه ډول وي؟

ځواب: $\Delta E = 0$ ده.

42 پوښتنه: د یو مول ایډیال ګاز په Isothermal $T^{\circ}K$ کې انبساط وکړي د کار اجرا مطلوب ده؟

ځواب: $$W = 2{,}303RT\log\frac{V_2}{V_1}$$

43 پوښتنه: Isothermal رجعی کړی لپاره انتروپی مجموعي تغیر مطلوب دی.

ځواب: $\Delta S_{Sys} + \Delta S_{Sur} = 0$

44 پوښتنه: د رجعی تعامل یا کړی لپاره ترمودینامیکی حالات څه دی؟

ځواب: کمیږی (انتروپی) S $\qquad \Delta S < 0 \qquad$ (1)

1. $\Delta S < 0$ ده یعنې G (آزاده انرژی) زیاتیږي.
2. $\Delta G > 0$ ده یعنې G (آزاده انرژي) زیاتیږي.
3. $\Delta H > 0$ ده یعنې H (حرارتي ظرفیت) زیاتیږي.

45 پوښتنه: د غیر رجعی تعامل لپاره تر مودینامیکی حالات څه دی؟

ځواب: $\Delta S > 0$ (i) $\qquad \Delta G < 0$ (ii) $\qquad \Delta H < 0$ (iii)

46 پوښتنه : د Gibbs's آزاده انرژی مطلوب ده.

ځواب: $G = H - Ts$ یا $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

47 پوښتنه: د ترمودینامیك د دویم قانون بیان مطلوب دی؟

ځواب: حرارتي انرژي نشو کولای کاملاً په کار تبدیل کړو بې لدې چې کوم تغیر په کې راشي.

48 پوښتنه: د هیجان اعظمی تودوخې درجه څه شی ده؟

ځواب: د تودوخې درجه کوم چې په کافي اندازه لوړه وی او د تشکل په تولید کې شعله (لمبه) تولید شي د تودوخې همدې درجې ته د هیجان اعظمی تودوخې درجه یا ګرم کونکی یا شدت یا ادیبایاتیکی د تودوخې اعظمي درجه وایي.

49 پوښتنه: د لاندې جریاناتو لپاره ریاضیکی شروط کوم دی.

(1) Isothermal (2) ادیاباتیك (3) ایزوبار (4) ایزوکوریك Isochric.

ځواب: (1) T = Const یا dT = 0 (2) Q = Constant یا dQ = 0

(3) P = Constant یا dP = 0 (iv) V=Costant یا dV=0

50 پوښتنه: له حرارتي آلوده ګي څخه څه پوه شوی یاست؟

ځواب: پوهیږو چې د یو حرارتي انجمن کار آیي تل له یو څخه لږ وي پدې معنی چې ځینی موثر کار اجرا کوي مګر اکثره انرژی چاپیریال ته له لاسه ورکړی انرژي د چاپیریال انرژی سره جمع کیږي او حرارتي الودّه ګی منځ ته راځي. سیانسد:انان عقیده لري چې د موتر او نورو ماشینونو پواسطه د حرارت ورکولو ادامه پدی منجر کیږي چې کره (ځمکه) ګرمه شي. یعنې د اتموسفیر د تودوخې په درجه کې زیاتوالی راځي. که یوه درجه لوړه شي قطبي یخ ویلی کیږي او فجیع نتایج رامنځ ته کیږي.

51 پوښتنه: Intensive او Extensive متغیر کوم دی؟

ځواب: Intensive متغیر (عموماً د تودوخې درجه، فشار- غلظت) دی د سیستم له سایز څخه قیمت یې مستقل دی. Extensive متغیر عموماً (کتله، سطح مساحت، حجم) دی. چې دوی د سیستم د سایز سره متناسب قیمت لري.

52 پوښتنه: د متغیرو د حالت توابعو څخه مو څه مفهوم واخیست؟
ځواب: د متغیر یا تابع حالت د سیستم حالاتو د تغیر پورې اړه لري او هغه تغیر پورې اړه نه لري چې پرې وارد شوی وی تقریباً له ابتدایي حالتڅخه وروستني حالت پورې.
53 پوښتنه: برقی کار څنګه واقع کیږي؟
ځواب: برقي کار هغه وخت په سیستم کې اجرا کیږئ چې د ایونونو تر منځ تعامل صورت ونیسی.
54 پوښتنه: څه وخت میخانیکی کار صورت نیسي؟
ځواب: میخانیکی کار د سیستم تغیراتو پورې اړه لري کله چې په موجود حجم له بیرون څخه فشار وکارول شي میخانیکی کار په ګازي سیستم کې اهمیت لري.
55 پوښتنه: څه وخت به یو سیستم داسې کارسرته ورسوي چې له جذب شوی حرارت سره (چې سیستم یې جذبوي) مساوي وي؟
ځواب: د ترمودینامیك د لومړی قانون په اساس.

$$\Delta E = q + W$$

که $\Delta E = 0$ شي یعنې هغه وخت ممکن دی چې سیستم کې داسې تغیر وي چې د سیستم داخلی انرژی ثابته پاتې شي.

$$0 = q + W$$

$$-W = q$$

(-W) دا مفهوم لري چې د سیستم پواسطه کار اجرا شوی دی.
56 پوښتنه: د W او q . (+) مثبت او (-) منفی علامې څه مفهوم لري؟
ځواب:

q+= هغه حرارت دی چې د سیستم پواسطه جذب شوی دی.
q-= هغه حرارت دی چې د سیستم پواسطه آزادیږي.
W+= هغه کار دی چې په سیستم باندې اجرا شوی دی.
W-= هغه کار دی چې د سیستم په وسیله اجرا شوی دی.

57 پوښتنه: د کیمیاوي تعامل مهمه جنبه څه ده؟
ځواب: د کیمیاوي تعاملاتو یوه مهمه جنبه د انرژی تغیرات دی کوم چې تعامل سره همزمان وي. دانرژی دغه تغیرات د تودوخې، رڼا، برق، میخانیکی کار او نورو په شکلونو کې وي. د انرژی دغه تغیرات د کیمیاوي تعامل انرژتیك تغیراتو په نامه یادیږي.
58. پوښتنه: داخلی انرژی څه شی دی؟
ځواب: هر جسم د یو معین مقدار انرژی پواسطه سره وصل شوی دی کوم چې د جسم کیمیاوي طبیعت، د تودوخې درجه، فشار او حجم پورې اړه لري. دغې انرژی ته داخلی انرژي یا ذاتی انرژی وایي او په E سره ښودل کیږي.

59. پوښتنه: د کیمیاوي پیښو (جریانات) په مختلفو ډولونو کې د انتلپی تغیراتو د حالت نومونه مطلوب دی؟

ځواب:

1. د تشکل (جوړېدو) د حرات انتلپی.
2. د سون حرارت (تودوخه)
3. د خنثی کولو حرارت.
4. د حل کولو حرارت (د محلول حرارت)
5. د هایدریشن حرارت او داسي نور.

60 پوښتنه: د حرارت مناسبت د Sublimation (تصعید) ، ذوب او د تبخیر انتلپی په منځ کې مطلوب دی.

ځواب: دتصعید پیښته په یوه مرحله کې مستقیماً له جامد حالت څخه د بخار حالت ته تغیر دی. ځینی تغیرات په دوه مرحلو کې صورت نیسي. (1) په لومړی مرحله کې جامد په مایع حالت بدلون مومی. په دغه مرحلو کې د انتلپی تغیر د ویل کېدو انتلپی ΔH_f او په دویمه مرحله کې مایع په بخار بدلون مومی . د دغې مرحلې انتلپی د تبخیر انتلپی ΔH_v څخه عبارت دی.

Hass د قانون په اساس ، د تصعید د مجموعی انتلپی تغیر مساوي ده. انتلپی تغیر په دوه مرحلو کې . او د لاندې رابطې پواسطه ارائه کیږي.

$$\Delta H_{Sub} = \Delta H_f + \Delta H_v$$

61 پوښتنه: د Hass 's قانون څخه نتیجه حاصلیږي چې حرارتي. کیمیاوي معادلې څو ځلې منقسم شوی یا علاوه یا تفریق شوی دی لکه د لاندې الجبري معادلې په شان:

د رابطې: $\sum \Delta H^0{}_{Productsw} - \sum \Delta H^0$ تعامل کونکی

تولیدات

62 پوښتنه: د رابطې انرژی څه مفهوم لري؟ څنګه کولای شو چې د د زیاتو تعاملاتو د انتلپی تغیر د تعین کولو لپاره یې وکاروو؟

ځواب: د رابطې انرژی داسې تعریف شوی ده ((د هغه مقدار انرژي معادل E انرژی ده چې د یو مرکب د یو مول د روابطو د ماتولو لپاره ضرورت ده)) په اندوترمیك پیښو کې د اتومونو ترمنځ د روابطو، تړول، همدارنګه په اکزوترمیك پیښو کې د اتومونو ترمنځ د روابطو جوړېدل انرژی ته ضرورت لري له ترمو-کیمیاوي ارقامو څخه د مختلفو روابطو انرژي محاسبه کولای شو. دمثال په ډول په میتان CH_4 کې د C-H د رابطې انرژي د انتلپی د تشکل څخه محاسبه کیدای شي د میتان په ګازي حالت کې د C-H د رابطې انتلپی $166,3 KJmole^{-1}$ ده یعنې:

$$C_{(g)} + 4H_{(g)} \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H = -166,3 KJ$$

بناء پردې ، مونږ باید د C-H د رابطې د ماتولو په څلور موله په پام کې ولرو. یعني:

$$(C-H)E = \frac{1663}{4} = 416KJmole^{1}$$ د رابطې انرژی.

63 پوښتنه: د رابطې د ایجاد او تجزیې انرژی تر منځ کوم مناسبت موجود دی؟

ځواب: د رابطې د جوړېدو انرژي هغه مقدار انرژی ده کوم چي د یو مول د یو مرکب یا مالیکول د ماتولو لپاره ضرورت ده. حال داچې د تجزیې وږ انرژي هغه مقدار انرژي ده چې د یو دوه اتومه مالیکول د رابطې د ماتولو لپاره ضرورت ده

64 پوښتنه: د استحکام او نظم د روابطو تر منځ کوم عمومی مناسبت شته؟

ځواب: عموماً: د نظم رابطه د استحکام رابطې څخه زیاته ده او په روابطو کې د استحکام حالت په درې ګوني، دوه ګوني او یوه ګوني رابطې کې چې د کاربن اتومونو تر منځ موجوده ده په لاندې ډول دی.

$$C \equiv C > C = C > C - C$$

65 پوښتنه: په ستندرد حالت کي د یو عنصر د انتلپی قیمت څومره دی؟

ځواب: د قرار داد په مطابق د عنصر انتلپی په ستندرد حالت (یو اتموسفیر فشار $25^{\circ}C$ تودوخه) کې صفر قبول شوی دی.

66 پوښتنه: په ترمو کیمیاوي تعاملاتو کې د تعامل کوونکو او تولیداتو د فزیکی حالاتو د ذکر کولو توضیح ولي ضروری ده؟

ځواب: - په ترمو – کیمیاوي تعاملاتو کې د تعامل کوونکو او محصولاتو د فزیکی حالاتو ذکر کول ځکه ضروري دی چې دجسم په هر فزیکی حالت کې د یو معین مقدار انرژی پواسطه متحد شوی دی د مثال په ډول د جسم جامد حالت یو معین مقدار انرژی لري. کله چې جسم په مایع حالت بدلون ومومی دا حالت هم معین مقدار انرژی لري. خو د مایع حالت انرژي د جامد حالت له انرژی څخه زیاته ده او دا د ویلې کېدو د انتلپی له امله.

67 پوښتنه: د لاندې تعاملاتو د ΔS علامه وښایاست د جوابونو لپاره خپل دلایل وواياست؟

$$(i) \quad MgCO_3(S) \longrightarrow MgO(S) + CO_2(g)$$

$$(ii) \quad 2H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow N_2H_4(i)$$

ځواب: د انتروپی زیاتوالی پدې دلات کوي چې د جسم د بې نظمی درجه زیاتیږي په (1) تعامل کې یو مول جامد جسم تجزیه کیږي په یو مول جامد او یو مول ګاز محصول باندې بناءً ΔS باید مثبت وی (یعنې $0 <$ تعامل کوونکو $S-$ محصولاتو $\Delta S = S$) په (2) دویم تعامل کې 3 موله ګازات تعامل کوي او یو مول مایع محصول لاسته راځي. څرنګه چې په مایع حالت کې بې نظمی نسبت ګازی حالت ته کمه ده پس ΔS منفی ده.

68 پوښتنه: آیا په لاندې حالاتو کې د یو سیستم د مجموعی انرژی ظرفیت باید زیات یا کم شي؟

(1) که سیستم کار اجرا کړی (2) د چاپیریال سره د حرارتي انتقال (3) له بهر څخه په سیسم باندې کار وشي او (4) د داخلی فشار په خلاف سیستم کار سرته ورسوي.

ځواب:

(I) که سیتسم کار سرته ورسوي و انرژي يې کميږي پس د مجموعی انرژی په مقدار کې کمښت راځي.

(II) سیستم چاپیریال ته حرارت انتقالوي بناً سیستم له ځانه انرژی د حرارت په شکل له لاسه ورکوي پس د سیستم مجموعی انرژی په مقدرا کې کمښت راځي.

(III) که له بهر څخه په سیستم کار اجرا شي په انرژی کې يې زیاتوالی راځي. بناٴ د سیستم د مجموعی انرژي په مقدار کې زیاتوالی راځي.

(IV) که سیستم د داخلی فشار مخالف کار سرته ورسوي طبعاً انرژی له لاسه ورکوي نو ځکه د سیستم د مجموعی انرژی مقدار کې کمښت راځي.

69 پوښتنه: د ایزوترمال، ادیا باتیك او دورانی پیښو و حالت وضعیت مطلوب دی؟

ځواب:

په دورانی پیښو کې $\Delta E = 0$ ده

په ایز ترمال پیښو کې $\Delta T = 0$ ده.

په ادیاباتیك پیښو کې $q = 0$ ده.

70 پوښتنه: د خودبخودي او غیر خود بخودي تعاملاتو معیارونه کوم دی؟

ځواب: د خود بخودي تعامل لپاره ΔG = منفی قیمت ، ΔH = منفی قیمت، ΔS = مثبت قیمت او د غیر خود بخودي تعامل لپاره ΔG =مثبت قیمت، ΔH = مثبت قیمت او $\Delta S'$ = منفی قیمت وي د Δ H او Δ S د قیمتونو په اساس لاندي محاسبه کولای شو.

په ترتیب سره په $\Delta G = 0$ منفی قیمت او مثبت قیمت وي $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

71 پوښتنه: د انتروپی تغیر به د (I) ادیا باتیك پیښو، (II) رجعی او غیر رجعی پیښو لپاره څه وي؟

ځواب: - (I) $S = 0$ دی. (II) د رجعی پیښې لپاره $\frac{q_{rev}}{T} = ds$ او

(II) د غیر رجعی پیښې لپاره $\frac{-q_{rev}}{T} = ds$ دی.

72 پوښتنه: په ثابت فشار او ثابت حجم کې د تعامل حرارت څه دی؟

ځواب: (1) تعامل کوونکی $\Delta H = H_{تولیدات} - H$ ، اکثراً $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ کله چې (V) ثابت وي $\Delta V = 0$ ده پس:

$$\Delta H = \Delta E$$

$\Delta H =$ په ثابت فشار کې د تعامل حرارت دی. او $\Delta E =$ په ثابت حجم کې د تعامل حرارت دی.

متنوع عددی مسایل

1 پوښتنه: د لاندې تعامل ΔH محاسبه کړی. که د C-H د رابطې انرژي $415\,KJ/mole$ او C-Cl د رابطې انرژی $326KJmole^{-1}$ وي.

$$H-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}-Cl \longrightarrow C(g)+2H(g)+2Cl(g)$$

ځواب: مونږ ښودلای شو چې:

ΔH تعامل $= \sum \Delta H$ محصولات $- \sum \Delta H$ تعامل کوونکو

$$\Delta H = \Delta H_F(c)+2\Delta H_F(H)+2\Delta H_F(Cl)-\Delta H_F CH_2Cl_2 ....(1)$$

څرنګه چې $2H+2Cl+C=CH_2Cl_2$ .... کیږي پس

$$(1)\quad C-H \longrightarrow C+H, \quad \Delta H_1 = 415KJmole^{-1}$$

$$(2)\quad C-Cl \longrightarrow C+Cl, \quad \Delta H_2 = 326KJmoleh-1$$

$$\Delta H_F = 2(415)+2(326) = 830+652$$

او

$$\Delta H_F = 1482KJmole^{-1} ....(2)$$

که دغه قیمت په (1) معادله کې وضع کړو لرو:

$$\Delta H = \Delta H_F(C)+2\Delta H_F(H)+2\Delta H_F(Cl)-\Delta HLFCH_2Cl_2$$

$$\Delta H = 0+2\cdot 0-1482$$

$$\Delta H = -1482KJmole^{-1}$$

د ΔH منفی قیمت ښئ چې د رابطې ماتول یو اکزوترمیك پیښه ده.

2 پوښتنه: د لاندې تعامل د انتلپی تغیر مطلوب ده.

$N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3 - 92,38KJ$ په 298K

که $R = 8,3143mole^{-1}K^{-1}$ او $\Delta H = -92,38KJ$ په 298K وي.

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta H = \Delta E+(\Delta ng)RT ....(1)$$

$\Delta ng =$ د ګازي محصولاتو مولونه- د ګازی تعامل کوونکو مولونه یعنې:

$$\Delta ng = 2-(1+3) = -2$$

که قیمتونه په (1) معادله کې وضع کړو. لرو:

$$-92,38 = \Delta E + (-2)(8,3143)(298)$$
$$\Delta E = -87,42KJ$$

3 پوښتنه: که یو مول یخ په 273K او یو اتموسفیر فشار کې په مایع بدلون ومومی انتروپی به یې څومره وي؟

ځواب:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta Hf}{T} = \frac{6025Jmole^{-1}}{273K} = 22,1Jmole^{-1}K^{-1}$$

4 پوښتنه: په 373K کې یو مول مایع اوبه په بخار باندې $40,8KJmole^{-1}$ حرارت ته ضرورت لري د نوموړی پیښې د انتروپی تغیر محاسبه کړی. یعنې:

$$\Delta S = ?$$

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

څرنګه چې په ستندرد حالت یعنې 273K (د اوبو د جوش ټکی) کې د انتقال د تعادل حالت دی لهذا $\Delta G^0 = 0$ ، $\Delta H = \Delta H^0 = 40,8KJmole^{-1}$ دی دا قیمتو نه په پورته معادله کې وضع کوو.

$$0 = 40,8 - 373\ \Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = \frac{40,8}{373} = 1094Jmole^{-1}K^{-1}$$

5 پوښتنه: په 0^0C کې یخ او اوبه په تعادل کې دی او ΔH یې $+6\ K\ Jmoel^{-1}$ دی د نوموړی پیښې.

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

یعنې د یخ بدلون په مایع باندې ΔS محاسبه کړی.

ځواب:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T} = \frac{6000Jmole^{-1}}{373K}$$

$$\Delta S_f = 21,97Jmole^{-1}K^{-1}$$

6پوښتنه: د $Ag_2O(S) \longrightarrow 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)K^{-1}$ تعامل $\Delta H = 30,56KJmole^{-1}$او په یو اتموسفیر کې $\Delta S = 0.066KJK^{-1}mole^{-1}$ ده که $\Delta G = 0$ وي د تودوخې درجه محاسبه کړی. اکثراً اټکل ددې تعامل مستقیماً (1) د تودوخې په همدې درجه (II) د همدې تودوخې درجه څخه ښکته دی.

ځواب:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta H = T\Delta S$$
$\Delta G = 0$ دی
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,56KJmole^{-1}}{0,066KJmole^{-1}K^{-1}}$$
$$T = 463,1K$$

لذا د تودوخې دغه درجه 463,1K کله چې $\Delta G = 0$ وي تعامل په تعادل کې دی یعنې د دواړو خوا ؤ تعاملاتو سرعتونه سره مساوي دی.
که T له دغې تودوخې درجې څخه ټیټه وي، ΔS ، ΔH ، ΔG قیمتونه مثبت دی پس تعامل خودبخودی دی.
7- پوښتنه: د ΔH او ΔS له لاندې قیمتونو څخه ووایاست چې آیا په 298 K کې تعاملات خودبخودی یا غیر خودبخودی دی.؟

A تعامل:

$$\Delta H = -10,5 \cdot 10^3 mole^{-1} \qquad \Delta S = +31,0JK^{-1}mole^{-1}$$

B تعامل:

$$\Delta H = -11,7 \times 10^3 Jmole^{-1} \quad , \quad \Delta S = -105JK^{-1}mole^{-1}$$

ځواب: څرنګه چې

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = -10,5 \times 10^3 Jmole^{-1} - 298K \times 31Jmole^{-1}K^{-1}$$
$$\Delta G = -19,738 \times 10^3 Jmole^{-1}$$

څرنګه چې $\Delta G < 0$ منفی قیمت لري پس په 298K کې دا تعامل غیر خودبخودی دی.
ii : دویم تعامل لپاره:

$$\Delta G = -11,7 \cdot 10^3 J\ mole^{-1} - 298K\left(-105JK^{-1}mole^{-1}\right)$$
$$\Delta B = 19,59Jmole^{-1}$$

څرنګه چې $\Delta G > 0$ مثبت قیمت لري په 298K کې دا تعامل غیر خود بخودی دی.
8 پوښتنه: په لاندې تعامل کې د تعادل ثابت K څومره دی. که د تودوخې درجه 400K دی؟

$$2NOCl_{(g)} \longleftrightarrow 2NO(g) + cl_2(g)$$

په 400K کې $\Delta H = 77,2KJmole^{-1}$, $\Delta S = 122JK^{-1}mole^{-1}$

ځواب:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$
$$= 77,2KJmole^{-1} - 400K\left(122JK^{-1}mole^{-1}\right)$$
$$= 28400Jmole^{-1}$$

له بلې خوا. $\Delta G^0 = -2,303RT\log K$

$$\log K = \frac{-\Delta G^0}{2,303RT} = \frac{-28400Jmole^{-1}}{2,303\times 8,31JK^{-1}mole^{-1}\times 400K}$$

$$K = Anti\log(-3,70) = Anti\log(-4+0,30)$$

$$K = Anti\log 0,30\times 10^{-4}$$

$$K = 1,995\times 10^{-4}$$

9 پوښتنه: د لاندې تعامل په پام کې نیولو سره.

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

په 700K کې د انتلپی او انتروپی تغیراتو ΔG محاسبه کړی که $\Delta H = -113,0KJmole^{-1}$ او $\Delta S = -145JK^{-1}mole^{-1}$ وي.

ځواب:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -113,0 - 700(-145)$$

$$\Delta G = -11,5KJmole^{-1}$$

10 پوښتنه: د لاندې تعادل په 298K کې، که $K = 1,8\times 10^{-7}$ وي د لوموړی تعامل ΔG^0 په څومره وي؟

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta G^0 = -2,303RT\log K$$

$$= -2,303\times 8,31JK^{-1}mole^{-1}\times 298K\left(\log 1,8\times 10^{-7}\right)$$

$$= -2,303x8,31JK^{-1}x298K\left(0,0384-7\right)$$

$$\Delta G = 39,73KJmole^{-1}$$

11پوښتنه: انتلپی تعین کړی او ښایاست چې په ثابت فشار کې د انتلپی تغیر د هغه تعامل لپاره چې په ګازي حالت کې وي د $\Delta H = \Delta E + \left(\Delta n_{(g)}\right)RT$ رابطې پواسطه ورکول کیږئ.

12 پوښتنه: د Hess's قانون بیان کړی.

13 پوښتنه: د یو کیمیاوي تعامل لپاره ΔH او ΔS مثبت دی . د کوم حالت لاندې توقع کیږي چې تعامل خودبخودی دی.؟

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

په 298K کې $\Delta H = -92,32KJmole^{-1}$ دی. د داخلی انرژي تغیر قیمت به په 298K.چې $R = 8,314JK^{-1}mole^{-1}$ وي پیدا کړی.

ځواب: پوهیږو چې $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ او

تعامل کوونکی $-\sum \Delta G^0$ محصولات $\sum \Delta G^0$ $\Delta G_f =$

(دتعامل کوونکو د جوړېدو ستندرد انرژی مجموعه) (د محصولاتو د جوړېدو د آزادی ستندرد انرژی مجموعه) د جوړېدو ستندرد آزاده انرژی

په ساده طریقه:

$$\Delta G = G_{\text{محصولات}} - G_{\text{تعامل کوونکو}}$$

که محصولاتو G<G تعامل کوونکو وي تعامل په خود بخودی پر مخ لاړ شي.

په بل عبارت د خودبخودی تعامل لپاره $\Delta G < 0$ منفی قیمت لري. ΔH او $T\Delta s$ مثبت دی لاکن $T\Delta s > \Delta H$ څخه $(\Delta G = \Delta H - T\Delta s)$.

پس تعامل خودبخودی پر مخ ځي که $\Delta G < 0$ او $\Delta H < T\Delta s$ $T\Delta s > \Delta H$ دی. له بلې خوا پوهیږو چې:

$$\Delta H = \Delta E + \left(\Delta n_{(g)}\right) RT$$

که پدې رابطه کې يې قیمتونه وضع شي لرو:

$$\left.\begin{array}{r}\Delta ng = 2-4 \\ = -2 \\ K = 298\end{array}\right\} \begin{array}{l}-92,38 = \Delta E + (-2x8,314x298) \\ \Delta E = -97355,144 Jmole^{-1}\end{array}$$

14 پوښتنه: د Gibb's انرژی تعریف کړی. په آزاده انرژی کې تغیر نسبت خودبخودی ته څومره دی لاندې تعامل په پام کې ونیسي.

$$M_2O_{(s)} \longrightarrow 2M_{(S)} + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$\Delta H = 30 KJmole^{-1}$$

$$\Delta S = 0,07 KJK^{-1}mole^{-1}\,(1atm)$$

د تودوخې هغه درجه محاسبه کړی کوم چې تعامل خودبخودی یا غیر خودبخودی وي؟

ځواب: پوهیږو چې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

د خودبخودی تعامل لپاره $\Delta G < 0$ ده دلته $\Delta H = 30 KJmole^{-1}$ او $\Delta H = 0,07 KJK^{-1}mole^{-1}$ او T=? ده پس.

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{یا} \quad T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

د قیمتونو په وضع کولو سره:

$$T > \frac{30KJmole^{-1}}{0,07KJK^{-1}mole^{-1}}$$
$$T > 42,85K$$

پس که د تودوخې درجه له 42,85K څخه لوړه وي تعامل خودبخودی او که له دې درجې څخه ټيټه وی تعامل غير خودبخود دی.

15 پوښتنه: د لاندې تعامل لپاره د ستندرد داخلی انرژی تغير محاسبه کړی. په 298K کې:

$$OF_{2(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2HF_{(g)}$$

د نوموړو مرکباتو د جوړېدو ستندرد انتلپی ګانې عبارت دی له:

$$OF_2 = 23KJmole^{-1} \ , \ H_2O = -241,8KJmole^{-1} \ , \ HF = -268,6KJmole^{-1}$$

ځواب: - پوهيږو چې:

$$\Delta H^0 = \sum H^0 - \sum H^0$$

تعامل کوونکي محصولات

$$= O)2(-268,6) - [23 + (-241,8)]$$
$$= -537,2 + 218,8$$
$$\Delta H^0 = -318,4KJ$$

او

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta n_{(g)} RT$$

که دغه قيمتونه په پورته معادله کې وضع کړو لرو:

$$\begin{cases} \Delta H^0 - 318,4KJ \\ \Delta n = 3 - 2 = 1mole \\ R = 8,314KJmole^{-1} \\ T = 298K \end{cases}$$

$$-318,4 = \Delta E^0 - 1(8,314)(298)$$
$$\Delta E^0 = -320,9KJ$$

16 پوښتنه: د $A_{(S)} \longrightarrow B_{(S)} + C_{(S)}$ تعامل په نظر کې ونيسي په O^0K کې ؛ د انتروپی تغير په څو وی. که ټول مواد کامل کرستل وي. ؟ ستاسو مقنع ځواب مطلوب دی. په 1atm او $298K$ کې د انتروپی تغير محاسبه کړی د موادو خالص انتروپی ګانې په لاندې ډول دی.

$A = 130JK^{-1}mole^{-1}$, $B = 302JK^{-1}mole^{-1}$ او $C = 152JK^{-1}mole^{-1}$.

ځواب: دترمودیناميك د دريم قانون پر اساس په OK کې د کامل کرستل جسم انتروپي مساوي صفر ده.

پوهيږو چې:

$$\Delta S^0 = \sum S^0 - S^0$$
$$= (203+152) - 130 = 225 JK^{-1} mole^{-1}$$

17 پوښتنه: په $25^0 C$ تودوخه او 1atm فشار کې د H_2 او Br_2 د تجزيې انرژي ګانې په ترتيب 436 او $190 KJmole^{-1}$ دي. د HBr د تجزيې انرژي محاسبه مطلوب ده د جوړېدو مشابه حالت انتلپي $-36 KJmole^{-1}$ ده.

جواب: مونږ لرو چې

$$HBr_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + Br_{(g)} \qquad \Delta H = ?$$

او

$$\Delta H^0 = \sum H^0 - \sum H^0$$
$$= (436+190) - (-36) = 662 KJmole^{-1}$$

په $25^0 C$ تودوخه او 1atm فشار حالت کې $\Delta H = \Delta H^0$ دي.

18 پوښتنه: لاندې حالات توضيح کړي.

(i) د عنصر مطلقه انتروپي

(ii) د جوړېدو انتلپي

19 پوښتنه: د $2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$ ، په 298K کې د تعادل ثابت محاسبه کړي.
$\Delta H^0 = 77,2 KJmol^{-1}$ ، $\Delta S^0 = 122 JK^{-1} mole^{-1}$, $R = 8,314 JK^{-1} mole^{-1}$.

ځواب:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$
$$= 77200 Jmole^{-1} - 2198 (122 JK^{-1} mole^{-1})$$
$$= 40844 Jmole^{-1}$$

له بلې خوا لرو:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -2,303 RT \log K$$

که پدې معادله کې د ΔG^0 ، R او T قيمتونه وضع کړو لرو:

$$\log K = -\frac{40844}{2,303x8,314x298} = -7,1583$$
$$K = 6,94x10^{-8}$$

20 پوښتنه: د رابطې د جوړېدو او ماتېدو ترمنځ د انرژي توپير، د هر يو لپاره د يو مثال په مرسته توضيح مطلوب ده؟

21 پوښتنه: د ترموديناميك د لومړي قانون حالت کې وښاياست چې: $q_V = q_P + \Delta n_{(g)} RT$ ،

22 پوښتنه: د تبخير انتلپي تعريف مطلوب دی او منفی کيدای شي؟

23 پوښتنه: د ډېرو خودبخودي جرياناتو لپاره د $\Delta H, \Delta G$ او ΔS علامی وښاياست؟
24 پوښتنه: لاندې سيستمونه تعريف کړی 1- مجزا سيستم (II) ايزوترمال سيستم (III) اديباتيك سيستم.
25 پوښتنه: په 27^0C تودوخه کې د ايديال ګاز يو مول ايزوترمال او رجعي انبساط له 4 lit څخه 40lit ليترو ته کړی دی او بېرته د مقابل فشار له امله په تدريج کميږي د نوموړي پيښې q ، W ، ΔE ، ΔH ، ΔG او ΔS. محاسبه کړی.
جواب: څرنګه چې پيښه ايزوترمال ده پس:

$$dT = 0 \ , \ E = 0 \ , \ \Delta E = 0$$

د ترموديناميك د لومړی قانون په اساس.

$$(1) \qquad q_{rev} = \Delta E + W = 0 + 5744 = 5744 J$$

د سوال په اساس

$$(2) \qquad \Delta H = \Delta E + P\Delta V = 0 + 0 \cdot 0 = 0$$

$$(3) \qquad \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = 2{,}303 nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = 2{,}303 \cdot 1 \cdot 8{,}314 \times 300 \times \log 440$$

$$\Delta G = -5744 J$$

$$(4) \qquad \Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5744}{300} = 19{,}m015 JK^{-1}$$

26پوښتنه: د ايديال يو مول ګاز په 27^0C کې ايزوترمال انبساط کړی دی نو څکه فشار يې له 50 اتموسفير څخه 5 اتموسفيرو ته تنزيل کړی دی. د ΔE ، ΔH ، ΔG او ΔS ترموديناميکی مقادير محاسبه کړی.
څواب: څرنګه چې دا پيښه ايزوترمال او غير رجعی ده نو $dT = 0$ او $W = 0$ ده له بلې خوا ګاز ايديال دی د داخلی انرژی تغير او د تودوخې درجې تغير صفر دی يعنې: $\Delta E = 0$ ده نو د لومړی قانون په اساس.

$$q = \Delta E + W = 0 + 0 = 0$$

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

څرنګه چې n ، R او T ثابت دی يعنې: $\Delta(nRT) = 0$

پس:

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

او

$$\Delta G = 2,303nRT\log\frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = 2,303\cdot 1\cdot 8,314\cdot 300\log_{10}{}^{\frac{5}{50}}$$

$$\Delta G = -5,744J$$

لاكن د تعريف په اساس $G = H - Ts$ ده.

او

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{0-(-5,744)}{300}$$

$$\Delta S = 19,15JK$$

27 پوښتنه: په 27^0C كې د يو مول ګاز رجعي تراكم كې له 0,5 اتموسفير څخه هر 25 اتموسفير پورې ΔG محاسبه كړئ.

ځواب: څرنګه چې داپيښه ايزوترمال ده نو:

$$\Delta G = RT\ln\frac{P_2}{P_1} = 2341,51cal$$

په دغه رجعي تراكم كې دا ښئ چې د كار او Gibb's توابع يو شان دي په غير مستقيم ډول ΔG د لاندې رابطې پواسطه محاسبه كولاى شو.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

او ΔS د لاندې رابطې څخه حاصلوو:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S$$

(د ايديال ګاز لپاره $\Delta E = 0$)

$$\Delta S = -7,805Cals$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

مكرراً

$$\Delta G = 0 - 300(-7,805)$$

$$\Delta G = 2341,51cals$$

پس ملاحظه كيږي چې په دواړو طريقو نتيجه يو شان ده.

28پوښتنه: په 27^0C تودوخې درجه كې د $CuSO_4 . 5H_2O$ د تجزيې فشار 5,06mmHg او د اوبو د بخار فشار 18,03mmHg دى. د لاندې تعامل لپاره د آزادى انرژى تغير محاسبه كړئ.

$$CuSO_4 . 3H_2O_{(S)} + 2H_2O_{(L)} \longrightarrow CuSO_4 . 5H_2O$$

ځواب: د آزادى انرژې تغير د لاندې رابطې څخه لاسته راځي.

$$\Delta G = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} = 2,303nRT\log\frac{P_2}{P_1}$$

ځرنګه چې:

$$P_1 = 5,06mmHg \quad , T = 273+27 = 300K \qquad R = 1,987\,{cal}/{\deg.mole} \quad n=2$$

دی پس: $P_2 = 18,03mmHg$

$$\Delta G = 2x1,987x300x\log\frac{108,03}{5,06}$$

$$\Delta G = 1492,0012cal$$

29 پوښتنه: په 27^0C کې د يو کيمياوي تعامل لپاره د $\Delta H = -22,6\,{KCal}/{\deg}$ او $\Delta S = -45,2\,{cal}/{\deg}$ دی. دغه قيمتونه د تودوخې درجې سره تغير نه کوي. د نوموړی تعامل د ΔG قيمت به څو وي؟

ځواب: پوهيږو چې:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -22,6Kcal - 300(-45,2)$$

$$\Delta G = -22,6Kcal + 13560cal$$

$$\Delta G = -9,040Kcal$$

30 پوښتنه: د ترمودينامېك له لومړی، دويم او دريم قانون څخه کوم مفاهيم ظاهريږي.

ځواب: د ترمودينامېك لومړی قانون د انرژي تابع حالت معين کوي. د ترموديناميك دوم قانون د انتروپی مفهوم ورکوي. دريم قانون صرف د انتروپی د قيمت حد مطرح کوي. د Nernst حرارتي تيوري کلی نتيجه څخه پيروي کوي.

31 پوښتنه: په 25^0C $(298K)$ کې د لاندې تعامل د انتروپی تغير محاسبه کړی.

$$Ag_2O_{(S)} \longrightarrow 2Ag_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)}$$

$$S^0Ag = 42.67JK^{-1}mole^{-1}$$

$$S^0Ag_2O = 121,75JK^{-1}mole^{-1}$$

$S^0O_2 = 205,01JK^{-1}mole^{-1}$ دی.

ځواب: د يو تعامل د انتروپی ستندرد تغير (ΔS^0) عبارت دی له:

$$\Delta S^0 = S^0 \; - \; S^0$$

$$\Delta S^0 = 2(42,67) + \frac{1}{2}(205,01) - 121,75$$

$$\Delta S^0 = 66,09JK^{-1}mole^{-1}$$

32 پوښتنه: د ΔG^0 څخه څرنګه د تعادل ثابت محاسبه کولای شو؟

ځواب: د تعادل ثابت له لاندې رابطې څخه محاسبه کولای شو.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

خرنگه چې ΔG^0 رومبی محاسبه شوی نو د تعادل ثابت محاسبه کیدای شي.

33 پوښتنه: د یو جسم ستندرد مطلقه انتروپی څه دی؟

ځواب: د یو جسم ستندرد مطلقه انتروپی (S^0) په ستندرد حالت $(1atm.298K)$ کي جسم انتروپی ده.

34 پوښتنه: د ΔS^0 او ΔG^0 په ارتباط عددی مسایل.

د لاندې تعامل د ستندرد انتروپی تغیر محاسبه کړی.

$$N_{2(g)} + O_2 \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

که:

$SN_2 = 191,6JK^{-1}mole^{-1}$ ، $S^0O_2 = 205JK^{-1}mole^{-1}$ او $S^0NO = 210,45JK^{-1}mole^{-1}$ وي.

$$\Delta S^0 = S^0 \qquad - \qquad S^0$$

$$\Delta S^0 = 2(210,45) - [191,60 + 205]$$

$$\Delta S^0 = 420,90 - 396,60$$

$$\Delta S^0 = 24,30JK^{-1}mole^{-1}$$

35 پوښتنه: د کالوین په صفر درجه تودوخې کې د کامل کرستلی جسم انتروپی څومره ده.

ځواب: صفر

36 پوښتنه: د ایدیال ګاز لپاره $\left\{\frac{\partial E}{\partial V}\right\}_T = 0$ او $\left\{\frac{\Delta H}{\partial P}\right\}_T = 0$ امکان لري؟

ځواب: هو

37 پوښتنه: دا ممکنه ده چې د ایدیال ګاز لپاره ادیاباتیك انبساط د یوه نری (کوچنی) سوری له منځه څخه تېر شي او $\Delta H = 0$ وي؟

ځواب: هو

38 پوښتنه: د ایدیال ګاز د مخصوصه حرارت د تعبیر حالت (1) په ثابت حجم کې (2) په ثابت فشار کې مطلوب دی؟

ځواب:

$$\begin{Bmatrix} i) & Cv = \left\{\frac{\partial E}{\partial P}\right\}_V = T\left\{\frac{\partial S}{\partial T}\right\}_V \\ ii) & Cp = \left\{\frac{\partial H}{\partial T}\right\}_P = T\left\{\frac{\partial S}{\partial T}\right\}_P \end{Bmatrix}$$

39 پوښتنه: د دوه ایدیال مایعو انتروپی به په مخلوط حالت کې زیاتوالی ومومی؟

ځواب: هو

40 پوښتنه: په یوه کیمیاوي تعامل کې د آزادی انرژي تغیر د کومې رابطې پواسطه محاسبه کیږي؟

ځواب: $\partial G = -RT\ln Kp + RT\ln Qp$

41 پوښتنه: د کیمیاوي تعادل ترمودینامیکی معیار څه دی؟

ځواب: $(\partial G)_{P.T} = 0$

42 پوښتنه: په لاندې جریاناتو (تعاملات) کې به ΔS مثبت یا منفي وی؟

$$a)\quad H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$$

$$b)\quad H_2O_{(L)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$$

$$C)\quad 2H_{2(g)} + N_{2(g)} \longrightarrow N_2H_{4(L)}$$

ځواپ: (a) او (b) کې مثبت او C کې منفي دی.

43 پوښتنه: د لاندې اصطلاحاتو قیمتونه ولیکی؟

$i)\quad S_T = ?$ $\qquad iii)\quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = ?$

$ii)\quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = ?$ $\qquad iv)\quad \Delta S_{fus}$

V) په 0^0K کې د ټولو کامل کرستلی جامداتو انتروپی

Vi) د تودوخې صفر درجې ته نږدې د Cp او Cv قیمتونه

Vii) د عنصر خالصه یا مطلقه انتروپی څه ده؟

Viii) د یو تعامل د انتروپي تغیر تل کیدای شي صفر وي؟

ix) د یو سیستم د بې نظمی اندازه S ده. د لاندې تعاملاتو لپاره د ΔS اټکل مطلوب دی.

$$a)\quad H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

$$b)\quad H_2O_{(L)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

$$C)\quad NaCl_{(L)} \longrightarrow NaCl_{(S)}$$

ځوابونه:

$1)\quad S_0 + \int_0^T \frac{Cp}{T}dT \qquad II)\quad \Delta S \qquad III)\quad \lim_{T\to 0}\frac{Cp}{T}$

$IV)\quad \frac{\Delta H_{fus}}{T_F} \qquad V)\quad Zero(o) \qquad Vi)\quad Cp \to 0, Cv \to 0$

$VII)\quad Zero(00) \qquad VIII)$ نه

(IX) په (a) او (C) تعاملاتو کې ΔS. منفی او په (b) تعامل کې ΔS مثبت ده.

44 پوښتنه: څه معنی لري چې یو سیستم د تعادل حالت کې دی؟

ځواب: يو سيستم ته هغه وخت ويلای شو ترموديناميکی تعادل کې دی چې د متغيرو د حالت قيمتونه په ټول مدت کې د سيستم بيرون سره ثابت پاتې شي هلته درې عمده معيارونه دی.

- حرارتی تعادل: د سيستم د تودوخې درجه له بهر سره يو شان ثابته بايد پاتې شي.
- ميخانيکی تعادل: د سيستم ميخانيکی خواص له بهر سره بايد ثابت پاتې شي يعنې د سيستم هره برخه ميخانيکي کار سرته نه رسوي
- کيمياوي تعادل: د سيستم کيمياوي جوړښت بايد ثابت پاتې شي بې له کوم کيمياوي تغير سره په غير متجانس سيستم کې د متغيرو حالت، د هر فاز بايد ثابت پاتې شي.

45 پوښتنه: د ترموديناميکی جرياناتو حالت او وضعيت مطلوب ده.

ځواب:

(1) په Isothermal جرياناتو کې $\Delta T = 0$ ده

(2) په اديباتيك جرياناتو کې $\Delta q = 0$ ده

(3) په ايزوباريك جرياناتو کې $\Delta P = 0$ ده

(4) په Isocharic جرياناتو کې $\Delta V = 0$ ده

(5) په دورانی (حلقوی) جرياناتو کې $\Delta E = 0$ او $\Delta H = 0$ دی.

د ځيلواکی په هيله

پوهنمل حبيب الله "نواب زاده"

Publishing Medical Textbooks

Honorable lecturers and dear students!
The lack of quality textbooks in the universities of Afghanistan is a serious issue, which is repeatedly challenging students and teachers alike. To tackle this issue we have initiated the process of providing textbooks to the students of medicine. For this reason, we have published 156 different medical textbooks from Nangarhar, Khost, Kandahar, Herat, Balkh and Kapisa medical colleges and Kabul Medical University. Currently we are working to publish 20 more medical textbooks for Nangarhar Medical Faculty. It should be mentioned that all these books have been distributed among the medical colleges of the country free of cost. All published medical textbooks can be downloaded from www.ecampus-afghanistan.org

The Afghan National Higher Education Strategy (2010-1014) states:
"Funds will be made available to encourage the writing and publication of textbooks in Dari and Pashtu. Especially in priority areas, to improve the quality of teaching and learning and give students access to state – of – the – art information. In the meantime, translation of English language textbooks and journals into Dari and Pashtu is a major challenge for curriculum reform. Without this facility it would not be possible for university students and faculty to access modern developments as knowledge in all disciplines accumulates at a rapid and exponential pace, in particular this is a huge obstacle for establishing a research culture. The Ministry of Higher Education together with the universities will examine strategies to overcome this deficit."

The book you are holding in your hands is a sample of a printed textbook. We would like to continue this project and to end the method of manual notes and papers. Based on the request of Higher Education Institutions, there is the need to publish about 100 different textbooks each year.

As requested by the Ministry of Higher Education, the Afghan universities, lecturers & students want to extend this project to the non-medical subjects e.g. Science, Engineering, Agriculture, Economics, Literature and Social Science. It should be remembered that we publish textbooks for different colleges of the country who are in need.
I would like to ask all the lecturers to write new textbooks, translate or revise their lecture notes or written books and share them with us to be published. We will ensure quality composition, printing and distribution to the medical colleges free of charge. I would like the students to encourage and assist their lecturers in this regard. We welcome any recommendations and suggestions for improvement.

It is worth mentioning that the authors and publishers tried to prepare the books according to the international standards but if there is any problem in th e book, we kindly request the readers to send their comments to us or the authors in order to be corrected for future revised editions.

We are very thankful to **Kinderhilfe-Afghanistan** (German Aid for Afghan Children) and its director Dr. Eroes, who has provided fund for this book. We would also like to mention that he has provided funds for 60 other medical textbooks in the past three years which are being used by the students of Nangarhar and other medical colleges of the country. Dr. Eroes has made funds available for 20 additional books which are being printed now.

I am especially grateful to **GIZ** (German Society for International Cooperation) and **CIM** (Centre for International Migration & Development) for providing working opportunities for me during the past five years in Afghanistan.

In our ministry, I would like to cordially thank Academic Deputy Minister, Prof. M Osman Babury and Deputy Minister for Administrative & Financial Affairs Prof. Dr. Gul Hassan Walizai, Dean of Nangarhar Medical Faculty Dr. Khalid Yar as well as Academic Deputy Dr. Hamayoon Chardiwal, for their continued cooperation and support for this project.

I am also thankful to all those lecturers that encouraged us and gave us all these books to be published and distributed all over Afghanistan. Finally I would like to express my appreciation for the efforts of my colleagues Hekmatullah Aziz, Fahim Habibi and Subhanullah in the office for publishing books.

Dr Yahya Wardak
Advisor & CIM-Expert at the Ministry of Higher Education
Kabul/Afghanistan, January, 2015
Office: 0756014640
Email: textbooks@afghanic.org

Book Name	Physical Chemistry (vol II) Thermodynamics
Author	Habibullah Nawabzada
Publisher	Nangarhar Medical Faculty
Website	www.nu.edu.af
No of Copies	1000
Published	2015
Download	www.ecampus-afghanistan.org
Printed at	Afghanistan Times Printing Press

This Publication was financed by German Aid for Afghan Children, a private initiative of the Eroes family in Germany.

Administrative and Technical support by Afghanic.

The contents and textual structure of this book have been developed by concerning author and relevant faculty and being responsible for it. Funding and supporting agencies are not holding any responsibilities.

If you want to publish your textbooks please contact us:

Dr. Yahya Wardak, Ministry of Higher Education, Kabul

Office 0756014640

Email textbooks@afghanic.org

All rights reserved with the author.

Printed in Afghanistan 2015

ISBN 817525766 – 0