

تبادل فاز در سیستم یک جزئی

۷-۱ با استفاده از معادله فشار بخار نقره مذاب، مطلوب است اولاً محاسبه گرمای نهان تبخیر نقره در دمای جوش نرمال آن (۲۱۴۷K) و ثانیاً محاسبه اختلاف ظرفیت حرارتی نقره مذاب و بخار نقره.

حل

$$Ag_{(l)}$$

$$T_b = 2147K \rightarrow \Delta H_{(l-v)} = ?$$

$$\Delta C_p = ?$$

$$Ag_{(s)} : \ln P = \frac{-33200}{T} - 0.085 \ln T + 21.46$$

$$Ag_{(l)} : \ln P = \frac{-33200}{T} - 0.085 \ln T + 20.31$$

$$\text{تبادل فاز بخار و مذاب} : \ln p = \frac{-33200}{T} - 0.085 \ln T + 20.31$$

از عبارت فوق نسبت به T مشتق می‌گیریم:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{(l-v)}}{RT^2} = \frac{33200}{T^2} - \frac{0.085}{T}$$

$$T = 2147K$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$\rightarrow \Delta H_{(l-v)} = \frac{(33200 \times 8.314 / 2147^2)}{2147} - \frac{(0.085 \times 8.314 / 2147^2)}{2147}$$

$$\rightarrow \Delta H_{(l-v)} = 26.852 / 16 \text{ J} = 26.0 / 16 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \rightarrow \Delta H_{(l-v)} = C_p \Delta T$$

$$\frac{\Delta H_{(l-v)}}{\Delta T} = C_p$$

تشریح کامل مسائل ترمودینامیک مواد

$$\rightarrow \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = C_p^v - C_p^l$$

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{(l-v)}}{RT^2} = \frac{33200}{T^2} - \frac{0.185}{T}$$

$$\rightarrow \Delta H_{(l-v)} = (33200 \times R) - (0.185 \times RT)$$

$$\rightarrow \Delta H_{(l-v)} = 276024 / 8 - 7 / 0.77T$$

از رابطه فوق نسبت به T مشتق می گیریم:

$$\frac{d\Delta H_{(l-v)}}{dT} = \Delta C_p = C_p^v - C_p^l$$

$$\Delta C_p = -7 / 0.77 \text{ j/k.mol}$$

۷-۲ مطلوبست محاسبه تقریبی فشار مورد نیاز برای تقطیر جیوه در دمای $100^\circ C$.

حل

$$T = 100^\circ C = 373 K$$

$$\ln P = \frac{-7710}{T} - 0.185 \ln T + 17 / 214$$

$$\rightarrow \ln P = \frac{-7710}{373} - 0.185 \ln 373 + 17 / 214$$

$$\ln P = -7 / 896$$

$$\rightarrow P = 3 / 723 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

۷-۳ ظرفیت حرارتی مولی آهن مذاب به اندازه $10/55$ ژول بر درجه از ظرفیت حرارتی مولی آهن بخار بیشتر است، گرمای نهان تبخیر مولی آهن مذاب در $1600^\circ C$ برابر با $35/8$ کیلو ژول است و فشار بخار آهن مذاب در دمای $1600^\circ C$ برابر با $5/13 \times 10^{-5}$ اتمسفر می باشد. مطلوبست تعیین معادله فشار بخار آهن مذاب بر حسب دما.

حل

$$C_{p_{Fe(l)}} - C_{p_{Fe(v)}} = 10/55 \text{ j/k}$$

$$T = 1600^\circ C = 1873 K \rightarrow \Delta H_{(l-v)} = 35/8 \text{ kj}$$

$$P^* = 5/13 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$\ln P = ?$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = C_p^v - C_p^l = -10/55 \text{ j/k.mol}$$

$$\ln P = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\rightarrow \Delta H = -AR + BRT \quad .I$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = BR \quad .II$$

$$I \Rightarrow 35800 = -8/314A + 15072/12B$$

$$\rightarrow 1873B - A = 430599$$

$$II \Rightarrow \frac{d\Delta H}{dT} = BR \Rightarrow -10/55 = 8/314B$$

$$\rightarrow B = -1/269$$

$$I, II \Rightarrow 1873 \times (-1/269) - A = 430599$$

$$\rightarrow A = -45437/7$$

$$\ln p = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

در فشار $5/13 \times 10^{-5}$ اتمسفر و دمای 1873 کلون

$$\ln(5/13 \times 10^{-5}) = -\frac{45437/7}{1873} - 1/269 \times \ln 1873 + C$$

$$-9/178 = -24/259 - 9/562 + C$$

$$\rightarrow C = 23/94$$

$$\rightarrow \ln p = \frac{-45437/7}{T} - 1/269 \ln T + 23/94$$

۷-۴ دانستیه سرب جامد و مایع در دمای ذوب نرمال آن ($327^\circ C$) بترتیب $10/94$ و $10/65$ گرم بر سانتی متر مکعب است، مظلوبست محاسبه فشاری که باید بر سرب اعمال کرد تا دمای ذوب آن $20^\circ C$ افزایش یابد. جرم اتمی سرب 207 است.

حل

$$T_b = 327^\circ C$$

$$\rho_s = 10/94 \quad \text{gr/cm}^3$$

$$\rho_L = 10/65 \quad \text{gr/cm}^3$$

$$M_w = 207 \text{gr} \quad \ln P = \frac{-22220}{T} - 0/985 \ln T + 19/07$$

$$T = 327^\circ C = 620 \text{K}$$

$$\Delta S_{T_{18}}^\circ = 74/8 \text{ j/k.mol}$$

$$\Delta H_{T_{ref}}^{\circ} = 0$$

$$P = ?$$

$$C_p = 24/23 + 8/7 \times 10^{-5} T \quad 298 - 700$$

$$\Delta H_m = 4800 \text{ J/mol}$$

$$C_p = 32/49 - 3/1 \times 10^{-5} T \quad 700 - 1300$$

$$V_s = \frac{M}{\rho} = \frac{207}{10/94} = 18/92 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_l = \frac{207}{10/75} = 19/44 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\Delta V = V_l - V_s = 19/44 - 18/92 = 0/517 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\frac{P_r - P_l}{T_r - T_l} = \frac{\Delta H}{T_l \Delta V}$$

$$\frac{P_r - 1}{720 - 700} = \frac{(1150 \times 40) \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}}{700 \times 0/517}$$

$$\Rightarrow P_r = 2966/8 \text{ atm}$$

۷-۵ یک لیتر گاز ید با فشار ۰/۰۴ اتمسفر و $150^{\circ}C$ را در دمای ثابت متراکم می‌کنیم؛ ماهیت اولین تغییر فازی را که در سیستم بعلا افزایش فشار اتفاق می‌افتد مشخص کنید و تعیین کنید این تغییر فاز به ازاء چه فشاری صورت می‌گیرد. هرگاه سیستم را از حالت ابتدائی در شرایط حجم ثابت سرد کنیم، ماهیت اولین تغییر فاز و دما و فشاری را که این تغییر فاز اتفاق می‌افتد تعیین کنید. فرض کنید در شرایط مسئله بخار ید رفتار ایده‌آل داشته باشد.

حل

$$V = 1 \text{ lit}$$

$$p = 0/04 \text{ atm} \quad \xrightarrow{\text{حجم ثابت}} \Delta V = 0$$

$$T = 150^{\circ}C = 423 \text{ K}$$

$$\Delta H^{\circ} = 72400 \text{ J/mol} \quad C_p = 37/4 + 0/057 \times 10^{-5} T - \frac{0/62 \times 10^6}{T^2}$$

$$\Delta S^{\circ} = 260/6 \text{ J/mol.k} \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{0/04 \times 1}{0/82 \times 423} = 1/103 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{ثابت} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$I_{(s)} = \ln p = \frac{-8240}{T} - 2/51 \ln T + 34/174 \quad 298 - T_m$$

$$I_{(l)} = \ln p = \frac{-7380}{T} - 5/18 \ln T + 47/83 \quad T_m - T_b$$

چون دما ثابت است در هر دوی معادلات فوق شرایط را قرار داده و امتحان می‌کنیم سپس نتایج را مقایسه می‌نمائیم:

$$I_{(s)} = \text{Lnp} = \frac{-8240}{423} - 2/51 \text{Ln}423 + 34/174$$

$$\text{Lnp} = -0/495 \rightarrow p = 0/719 \text{ atm}$$

$$I_{(l)} = \text{Lnp} = \frac{-7380}{423} - 5/18 \text{Ln}423 + 47/83$$

$$\text{Lnp} = -0/94 \rightarrow p = 0/389 \text{ atm}$$

چون فشار اولیه ۰/۴ اتمسفر بوده و به ترتیب افزایش می‌یابد لذا اولین تغییر فاز در فشار ۰/۳۸۹ اتمسفر صورت گرفته است که بد را به حالت مایع تبدیل می‌کند.

حال اگر فرایند در حجم ثابت اتفاق بیافتد چون بد گاز ایده‌آل فرض شده است لذا:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{1/153 \times 10^{-3} \times 0/082 \times T}{1}$$

$$P = 9/456 \times 10^{-5} T$$

$$I_{(s)} : -9/266 + \text{Ln}T = \frac{-8240}{T} - 2/51 \text{Ln}T + 34/174$$

$$\rightarrow 2/51 \text{Ln}T = \frac{-8240}{T} + 43/43$$

از حل معادله فوق بدروش سعی و خطا خواهیم داشت:

$$T = 362/23 \text{ K}$$

$$-P = 0/34 \text{ atm}$$

$$I_{(s)} : -9/266 + \text{Ln}T = \frac{-8240}{T} - 2/51 \text{Ln}T + 34/174$$

$$\rightarrow 2/51 \text{Ln}T = \frac{-8240}{T} + 43/43$$

$$\Rightarrow T = 354/57 \text{ k} , P = 0/33 \text{ atm}$$

چون سیستم در حال سرد شدن است و دمای اولیه ۴۲۳K است. ابتدا دما به ۳۶۲K می‌رسد لذا تغییر فاز در فشار ۰/۳۴atm و دمای ۳۶۲k اتفاق می‌افتد که فاز گاز به جامد تبدیل می‌شود.

۶-۷ فشار بخار CO_2 جامد در زیر نقطه سه گانه ($-56/2 \text{ C}$) از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$\ln P = \frac{-3116}{T} + 16/01$$

گرمای نهان ذوب CO_2 ۸۳۳۰ ژول است، مطلوبست محاسبه فشار بخار CO_2 در 25 C . توضیح دهید چرا CO_2 جامد بنام یخ خشک معروف است.

تشریح کامل مسائل ترمودینامیک مواد

۱۰

حل

$$\text{Ln}p = \frac{-3116}{T} + 16/01$$

$$T_1 = -56/2^\circ\text{C} = 216/8\text{k}$$

$$\Delta H_m = 833.0\text{J}$$

$$P_{\text{CO}_2}^* = ?$$

$$T_1 = -56/2^\circ\text{C} = 216/8\text{k}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298\text{k}$$

$$\text{Ln}P = \frac{A}{T} + C$$

$$\frac{d\text{Ln}P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{-A}{T^2}$$

$$\rightarrow A = \frac{-\Delta H}{R} = \frac{-833.0}{8/314} = -1001/92$$

$$\frac{-3116}{T} + 16/01 = \frac{-1001/92}{T} + C$$

$$T = 216/8\text{k} \rightarrow -14/37 + 16/01 = -4/62 + C$$

$$\rightarrow C = 6/26$$

$$\rightarrow \text{Ln}P = \frac{-1001/92}{T} + 6/26$$

$$T = 298 \rightarrow P^* = 73/4\text{ atm}$$

۷-۷ تغییرات دمای ذوب و تغییر حجم از جامد به مایع بر حسب فشار برای پتاسیم در جدول زیر آمده است، با استفاده از این اطلاعات گرمای نهان ذوب پتاسیم را تحت فشاری معادل 5000 kg/cm^2 تعیین کنید. جرم اتمی پتاسیم ۳۹ است.

۶۰۰۰	۵۰۰۰	۴۰۰۰	۳۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۱	$P\text{ kg/cm}^2$
۱۳۵/۴	۱۲۶/۰	۱۱۵/۸	۱۰۴/۷	۹۲/۴	۷۸/۷	۶۲/۵	$T^\circ\text{C}$
۰/۰۱۳۴۷	۰/۰۱۵۰۴	۰/۰۱۶۷۶	۰/۰۱۸۷۷	۰/۰۲۱۰۵	۰/۰۲۳۶۸	۰/۰۲۶۸	$\Delta V\text{ cm}^3/\text{g}$
			۱۰۰۰۰	۹۰۰۰	۸۰۰۰	۷۰۰۰	$P\text{ kg/cm}^2$
			۱۶۷/۰	۱۶۰/۱	۱۵۲/۵	۱۴۴/۱	$T^\circ\text{C}$
			۰/۰۰۸۳۸	۰/۰۰۹۵	۰/۰۱۰۷۳	۰/۰۱۲۰۵	$\Delta V\text{ cm}^3/\text{g}$

حل

$$M_k = 39\text{kg}$$

$$P = 5000\text{ kg/cm}^2$$

$$\Delta H = ?$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \left(\frac{\Delta H}{T\Delta V}\right) \text{ با توجه به رابطه}$$

می توان تغییرات P بر حسب T را رسم نموده و هم از روشهای گوناگون رگرسیون نموده که با توجه به مشکلات رسم نمودار از رگرسیون خطی استفاده می کنیم لذا داریم:

$$P = 97/145T - 32953$$

شیب خط $97/145$ می باشد لذا می توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = 97/145 = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$T = 127^\circ C = 399k$$

$$\rightarrow \Delta H = 97/145 \times 399 \times 0.1004 = 576/97 \frac{kcm^r}{g}$$

برای تبدیل واحد بصورت زیر عمل می کنیم:

$$\Delta H = 576/97 \frac{kcm^r}{g} \times \frac{1}{k} \times \frac{g}{cm^3} \times \frac{cm^r}{g} \times 9/8 \frac{m}{s^2} \times \frac{1m}{100cm} \times \frac{3g}{1m}$$

$$\Delta H = 2205/0 j/mol$$

۷-۸ یک مول بخار $SiCl_4$ در فشار یک اتمسفر و دمای $350K$ در یک ظرف با فشار ثابت نگهداری می شود. دمای ظرف و گاز داخل آن تا $280K$ سرد می شود. در چه دمایی تقطیر شدن بخار شروع خواهد شد؟ وقتی دما به $280K$ برسد چه کسری از بخار اولیه تقطیر شده است؟

حل

$$n = 1mol$$

$$P = 1atm \quad T = 350k \quad T_m = ?$$

$$\Delta S^\circ = 33.0/8 j/mol.k$$

$$\Delta H^\circ = -76270.0 j/mol \quad Lnp = \frac{-3720}{T} + 10/97$$

$$\frac{-3720}{T} + 10/97 = Ln1 = 0$$

$$\rightarrow 10/97 = \frac{3720}{T} \rightarrow T = 330/29k$$

$$LnP = \frac{-3720}{280} + 10/97 \rightarrow LnP = -1/978$$

$$P = 0.139atm$$

$$\Delta G_T = -761278/8 + \int^{1/139} \Delta V dp$$

$$\rightarrow \Delta V(0.139 - 1) = 761278/8$$

$$\rightarrow \Delta V = -884179/3 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$1 \text{ atm} \quad 100 \rightarrow x = 13/9\% \quad 100 - 13/9 = 86/1$$

۸۶٪ مایع شده است.

۷-۹ فشار بخار روی بصورت دو رابطه زیر داده شده است.

$$\ln P = -\frac{15780}{T} - 0.755 \ln T + 19/25 \quad (i)$$

$$\ln P = -\frac{15250}{T} - 1/255 \ln T + 21/79 \quad (ii)$$

کدام معادله مربوط به روی جامد است؟

حل

$$T = 298 \text{ K} \quad I \Rightarrow \ln p = -38/004 \rightarrow P = 3/12 \times 10^{-17}$$

$$II \Rightarrow \ln p = -36/534 \rightarrow P = 1/36 \times 10^{-16}$$

چون فشار بخار معادله (II) بیشتر است لذا این معادله مربوط به مایع و معادله I مربوط به جامد است.

روش دیگر استفاده از نقطه ذوب روی در ۶۹۳K است.

$$T = 693 \text{ K} \quad I \Rightarrow \ln P = -8/46 \rightarrow P = 2/12 \times 10^{-1}$$

$$II \Rightarrow \ln P = -8/42 \rightarrow P = 2/19 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

۷-۱۰ در نقطه جوش نرمال آهن، $T_b = 3330 \text{ K}$ ، نرخ تغییر فشار بخار آهن بر حسب دما برابر با

$3/72 \times 10^{-7} \text{ atm/K}$ است. مطلوبست محاسبه گرمای نهان تبخیر مولی آهن در دمای جوش.

حل

$$T_b = 3330 \text{ K}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = 3/72 \times 10^{-7} \text{ atm/K}$$

$$\Delta H = ? \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = 3/72 \times 10^{-7}$$

$$\rightarrow \Delta H = 3/72 \times 10^{-7} \times 8/314 \times 3330^2$$

$$\rightarrow \Delta H = 342958/4 \text{ J}$$

۷-۱۱ نیتروژن دارای یک نقطه سه گانه در $P = ۴۶۵ \text{ atm}$ و $T = ۴۴/۵ \text{ K}$ است در این نقطه فازهای α و β و γ با هم در تعادل هستند. در نقطه سه گانه $V_\beta - V_\alpha = ۰/۰۴۳ \text{ cm}^3 / \text{mole}$ و $V_\alpha - V_\gamma = ۰/۱۶۵ \text{ cm}^3 / \text{mole}$ و $S_\beta - S_\alpha = ۴/۵۹ \text{ J/K}$ و $S_\gamma - S_\alpha = ۱/۲۵ \text{ J/K}$ مختصات $T = ۳۶ \text{ K}$ و $P = ۱ \text{ atm}$ روی مرز نواحی پایداری α و β قرار دارد. در این حالت برای تبدیل α به β $\Delta s = ۶/۵۲ \text{ J/K}$ و $\Delta V = ۰/۲۲ \text{ cm}^3 / \text{mole}$ دیاگرام فاز نیتروژن را در دمای

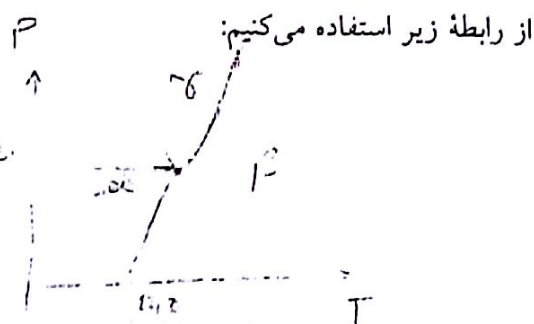
$$V_\beta - V_\gamma = ۰/۱۲۰۸$$

$$S_\beta - S_\gamma = ۵/۴۴$$

[باین رسم نمایید.]

☑ حل

چون مشخصات نقطه سه گاز معلوم است می بایست مرز بین فازهای α و β و γ را مشخص نموده برای این کار



$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\beta-\alpha} = \frac{\Delta H_{\beta-\alpha}}{T\Delta V_{\beta-\alpha}} = \frac{۲۰۴/۲۵}{۴۴/۵ \times ۰/۰۴۳} = ۱۰۶/۷$$

$$\Delta H_{\beta-\alpha} = T\Delta S_{\beta-\alpha} = ۴۴/۵ \times ۴/۵۹ = ۲۰۴/۲۵$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\alpha-\gamma} = \frac{\Delta H_{\alpha-\gamma}}{T\Delta V_{\alpha-\gamma}} = \frac{۵۵/۶۲}{۴۴/۵ \times ۰/۱۶۵} = ۷/۵۷$$

$$\Delta H_{\alpha-\gamma} = T\Delta S_{\alpha-\gamma} = ۴۴/۵ \times (۱/۲۵) = ۵۵/۶۲$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\beta-\gamma} = \frac{\Delta H_{\beta-\gamma}}{T\Delta V_{\beta-\gamma}} = \frac{۲۵۹/۸۷}{۴۴/۵ \times ۰/۲۰۸} = ۲۸/۱$$

$$\Delta H_{\beta-\gamma} = \Delta H_{\beta-\alpha} + \Delta H_{\alpha-\gamma} = ۲۰۴/۲۵ + ۵۵/۶۲ = ۲۵۹/۸۷$$

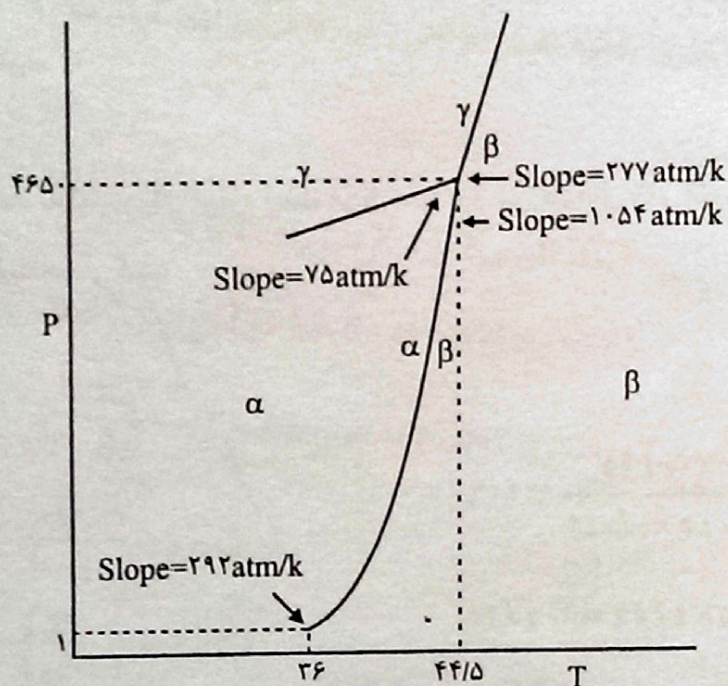
$$\Delta V_{\beta-\gamma} = \Delta V_{\beta-\alpha} + \Delta V_{\alpha-\gamma} = ۰/۰۴۳ + ۰/۱۶۵ = ۰/۲۰۸$$

$$\text{در نقطه } ۱ \left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\Delta H = T\Delta S = ۳۶ \times ۶/۲۵ = ۲۳۴/۷۲$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{۲۳۴/۷۲}{۳۶ \times ۰/۲۲} = ۲۹/۶$$

با توجه به عبارات بدست آمده شکل این نمودار فازی بصورت زیر است:



۷-۱۲ فشار بخار اشباع NdCl_3 در دمای 478K برابر با 0.3045atm و در دمای 520K برابر با 0.9310atm می باشد. مطلوبست محاسبه نقطه جوش نرمال آن.

حل

$$\ln P = \frac{A}{T} + B$$

$$\ln 0.3045 = \frac{A}{478} + B = -1/189$$

$$\ln 0.931 = \frac{A}{520} + B = -0.071$$

$$\frac{A}{478} - \frac{A}{520} = -1/189 + 0.071 = -1/12$$

$$\frac{42A}{247000} = -1/12 \Rightarrow A = -6087/6$$

$$\rightarrow B = 12/09$$

$$\text{Lnp} = \frac{-6087/6}{T} + 12/09$$

$$\text{Ln}1 = 0 = \frac{-6087/6}{T} + 12/09$$

$$\rightarrow T = 023k$$