

ترمودینامیک

۱- اگر از معادله حالت $V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT}$ برای محاسبه ضریب فوگاسیته استفاده شود، کدام رابطه برقرار است؟

$$\text{Ln}\phi = \frac{P}{RT} \left(\frac{a}{RT} - b \right) \quad (۴) \quad \text{Ln}\phi = \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (۳) \quad \text{Ln}\phi = \frac{RT}{P} \left(\frac{a}{RT} - b \right) \quad (۲) \quad \text{Ln}\phi = \frac{RT}{P} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (۱)$$

۲- حجم محلولی توسط رابطه $V = 5 + 2x_1 - x_1^2$ داده شده است. مقدار \bar{V}_1 در $x_1 = 0.2$ کدام است؟

$$6/62 \quad (۴) \quad 6/26 \quad (۳) \quad 6/46 \quad (۲) \quad 6/64 \quad (۱)$$

۳- ضریب فوگاسیته هر گاز حقیقی:

- (۱) همواره کوچکتر از یک می باشد.
 (۲) همواره بزرگتر از یک می باشد.
 (۳) ممکن است بزرگتر یا کوچکتر از یک باشد.
 (۴) مستقل از جنس گاز و فقط تابع فشار می باشد.

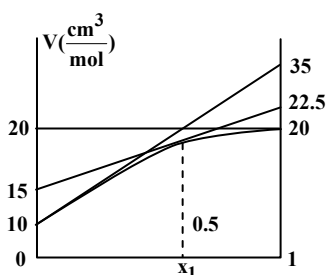
۴- کدام رابطه بیانگر پتانسیل شیمیایی (μ) می باشد؟

$$\left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{ns,P,n_j} \quad (۴) \quad \left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_i} \right]_{ns,nv,T} \quad (۳) \quad \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{ns,P,T} \quad (۲) \quad \left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (۱)$$

۵- طبق قانون آمگات، خواص هر سازنده در مخلوط برابر خواص آن ماده در حالت خالص و در است.

- (۱) دما و فشار سیستم (۲) فشار و حجم سیستم (۳) دما و حجم سیستم (۴) دما و فشار و حجم سیستم

۶- در شکل، نمودار $V - x_1$ مشاهده می شود. مقدار حجم مخلوط در $x_1 = 0.5$ چقدر است؟



$$17/5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۲) \quad 15 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۱)$$

$$27/5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۴) \quad 18/75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۳)$$

۷- ضریب فوگاسیته یک مخلوط دوتایی از گازها توسط معادله $\ln \phi = (1 + y_2)y_1y_2$ داده شده است. کدام گزینه در مورد \hat{f}_1 صحیح می باشد؟

$$\hat{f}_1 = y_1 P \exp[y_1^2(1 + 2y_2)] \quad (1)$$

$$\hat{f}_1 = y_1 P \exp(\epsilon y_1^2 - \epsilon y_1 - 2y_1^3 + 2) \quad (2)$$

$$\hat{f}_1 = y_1 P \exp(2y_1^3) \quad (3)$$

$$\hat{f}_1 = y_1 \exp(\epsilon y_1^2 - 2y_1^3 + 2) \quad (4)$$

۸- در یک مخلوط دوجزئی ($x_1 = x_2$) در دمای 25°C مقادیر فوگاسیته اجزا در داخل محلول به ترتیب $\hat{f}_1 = 2\text{atm}$ و $\hat{f}_2 = 1\text{atm}$ می باشد. مقدار فوگاسیته کل مخلوط دوجزئی کدام است؟

$$\sqrt{2} \quad (1)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

$$\sqrt[3]{4} \quad (3)$$

$$2\sqrt{2} \quad (4)$$

۹- یک محلول دوتایی مرکب از $11/6\text{kg}$ بوتان (C_4H_{10}) و $4/4\text{kg}$ پروپان (C_3H_8) تحت شرایط معینی موجود است. حجم مولی جزیی بوتان

$$\frac{\text{lit}}{\text{mol}} \quad (1)$$

$$\frac{\text{lit}}{\text{mol}} \quad (2)$$

$$160 \quad (3)$$

$$64 \quad (4)$$

۱۰- برای یک مخلوط دوجزئی اطلاعات زیر در دسترس است. مخلوطی از این دو ماده با جزء مولی مساوی دارای آنتالپی 10kJ می باشد. حجم این مخلوط برحسب سانتی متر مکعب کدام است؟

$$10\text{cm}^3 \quad (1)$$

$$20\text{cm}^3 \quad (2)$$

$$30\text{cm}^3 \quad (3)$$

$$60\text{cm}^3 \quad (4)$$

$$\bar{v}_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$\bar{h}_i \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

جزء مایع

$$\bar{v}_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$\bar{h}_i \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

بنزن

۱

$$0/35$$

تولون

۲

$$0/65$$

۱۱- در مورد معادله حالت واندروالس کدام حکم برقرار است؟

(۱) پارامترهای این معادله (b, a) فقط تابع دما هستند.

(۲) در شرایط دما و فشار نقصانی یکسان (T_r, P_r) همه اجسام خالص ضریب تراکم پذیری یکسان دارند.

(۳) در شرایط تعادل دوفازی مایع و بخار، همواره ۳ جواب حقیقی برای ضریب تراکم پذیری وجود دارد.

(۴) قادر به محاسبه فشار بخار اشباع مایعات خالص نیست.

۱۲- در دما و فشار ثابت، آنتالپی یک مخلوط دوجزئی برحسب $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ به صورت زیر می باشد. آنتالپی مولار جزیی برای گونه ۱ در رقت بی نهایت

$$H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(40x_1 + 20x_2) \quad \text{چقدر است؟}$$

$$640 \quad (4)$$

$$600 \quad (3)$$

$$420 \quad (2)$$

$$400 \quad (1)$$

۱۳- در یک مخلوط دوجزئی، $\frac{g^E}{RT} = x_1x_2$ (معادله مارگولس یک پارامتری). اگر جزء مولی ماده ۱ برابر با $0/25$ باشد، کدام گزینه مقادیر فعالیت و ضرایب فعالیت را برای جزء ۱ و جزء ۲ به درستی بیان می نماید؟ (به ترتیب از چپ به راست)

$$(0/25 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \text{ و } (0/75 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (2)$$

$$(0/25 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \text{ و } (0/75 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (1)$$

$$(0/75 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \text{ و } (0/25 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (4)$$

$$(0/75 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \text{ و } (0/25 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (3)$$

۱۴- در یک محلول دوجزئی در دما و فشار ثابت $\bar{g}_1 = g_1^\circ + RT \ln x_1$ داده می شود، که g_1° انرژی گیبس خالص جزء ۱ در شرایط استاندارد می باشد. \bar{g}_2 برابر با کدام گزینه است؟

$$g_2^\circ + RT \ln x_1 \quad (1)$$

$$g_2^\circ - RT \ln x_1 \quad (2)$$

$$g_2^\circ + RT \ln x_2 \quad (3)$$

$$g_2^\circ - RT \ln x_2 \quad (4)$$

۱۵- طبق قانون لوئیجس رندال، فوگاسیته حالت استاندارد (f_i°) کدام است؟

(۱) فوگاسیته جزء خالص i در یک حالت مجازی و در T و P محلول

(۲) فوگاسیته جزء i خالص به شکل حقیقی آن در همان دما و فشار و حالت فیزیکی محلول

(۳) فوگاسیته جزء خالص i

(۴) فوگاسیته محلول در همان T و P

۱۶ — محلولی متشکل از ۶۰٪ مولی جز (۱) و ۴۰٪ مولی جز (۲) می‌باشد. در T و P ثابت، اگر حجم مولی جزیی جزء اول به میزان $۲\text{cm}^3/۰$ کاهش یابد، در این صورت کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $۲\text{cm}^3/۰$ افزایش می‌یابد. (۲) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $۲\text{cm}^3/۰$ کاهش می‌یابد.
(۳) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $۳\text{cm}^3/۰$ کاهش می‌یابد. (۴) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $۳\text{cm}^3/۰$ افزایش می‌یابد.

۱۷ — برای گازی که از معادله $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ تبعیت می‌کند، $(\frac{\partial u}{\partial V})_T$ کدام است؟

- (۱) $-\frac{a}{V^2}$ (۲) $\frac{a}{V}$ (۳) $\frac{ab}{V}$ (۴) $\frac{a}{V^2}$

۱۸ — در تئوری حالت‌های متناظر برای پیش‌بینی عامل تراکم‌پذیری (z) از پارامتر سومی استفاده می‌گردد. کدام یک از تعاریف زیر برای پارامتر سوم صادق است؟

- (۱) مقدار درجه حرارت بحرانی (۲) $1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} - 1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$ (شعبه P_r = فشار نقصانی)
(۳) $1 + \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} - 1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$ (درجه حرارت نقصانی) (۴) بسته به حالت تراکم‌پذیری متفاوت است.

۱۹ — در صورتی که گازی از معادله حالت ویریال (virial) $z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$ تبعیت کند، حجم پسماند یا (Residual volume) آن گاز در

فشار نزدیک به صفر، برابر با کدام گزینه است؟

- (۱) $-B$ (۲) $-\frac{RT}{B}$ (۳) $-C$ (۴) C

۲۰ — برای گازی که از معادله حالت $P(V - b) = RT$ پیروی می‌کند، کدام گزینه صحیح می‌باشد؟

- (۱) C_p این گاز تابع فشار و C_v آن تابع حجم است. (۲) C_p این گاز تابع فشار ولی C_v آن تابع حجم نیست.
(۳) C_p این گاز تابع فشار نبوده ولی C_v آن تابع حجم است. (۴) C_p و C_v این گاز تابع فشار و حجم نیست.

ترمودینامیک

۱ - گزینه «۳»

محاسبه فوگاسیته گازهای واقعی:

$$dg = ZRTd\ln p = RTd\ln f \Rightarrow zd\ln p = d\ln f$$

$$\Rightarrow (zd\ln p) - d\ln p = d\ln f - d\ln p \Rightarrow \int_0^{\ln \frac{f}{p}} d\ln \frac{f}{p} \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f}{p} = \ln \phi = \int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp \xrightarrow{T=\text{cte}} \phi = e^{\int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp} \Rightarrow f = pe^{\int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp}$$

محاسبه فوگاسیته و ضریب فوگاسیته با داشتن معادله حالت و به دست آوردن Z و در نتیجه ϕ و f به دست می‌آید.

$$V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RT}$$

نکته:

در این نوع مسائل همواره از روی معادله حالت، $Z = \frac{PV}{RT}$ را می‌سازیم تا بتوان انتگرال گرفت.

$$\Rightarrow \ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp = \int_0^p \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) dp = \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

* دقت در انتگرال‌گیری و تعیین درست کران‌های بالا و پایین انتگرال و نیز روش کلی حل این نوع مسائل از نکات اصلی در این تست می‌باشد.

۲ - گزینه «۱»

محاسبه خواص پارشیال

با توجه به رابطه $\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j}$ اثبات می‌شود که روابط زیر در مورد خواص مولی جزئی \bar{M}_i برقرار است:

$$\bar{M}_1 = M - x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,p,x_1}, \bar{M}_2 = M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2}$$

نکته مهم:

در کنکور ارشد از روابط بالا در محاسبه خواص پارشیال استفاده نمی‌کنیم بلکه فرمول محاسبه M پارشیال (\bar{M}_i) در کنکور به ترتیب زیر است:

۱- ابتدا به جای تمام x_1 ها، $1 - x_1$ قرار داده و عبارت M را ساده می‌کنیم.

۲- نسبت به x_1 مشتق می‌گیریم و در روابط زیر اعمال می‌کنیم:

$$\begin{cases} \bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \\ \bar{M}_2 = M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \end{cases}$$

$$\bar{v}_1 = v + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} = (\Delta + 2x_1 - x_1^2) + (1 - x_1)(2 - 2x_1)$$

$$x_1 = 0/2 \Rightarrow \bar{v}_1 = (\Delta + 2 \times 0/2 - 0/2^2) + (1 - 0/2)(2 - 2 \times 0/2) \Rightarrow \boxed{\bar{v}_1 = 6/64}$$

* این نوع سوالات همواره در کنکورهای کارشناسی ارشد مطرح می‌شود و لذا دانستن دو فرمول ذکر شده در اینجا بسیار مهم است.

۳ - گزینه «۳»

در بحث تعادلات فازی که در $T = cte$ بررسی می‌کنیم روابط زیر برقرار است:

$$dg = vdp - sdT \xrightarrow{T=cte} dg = vdp$$

مفهوم انرژی گیبس مربوط به پتانسیل شیمیایی است.

$$v = \frac{RT}{p} \Rightarrow dg = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow dg = RT d \ln p \Rightarrow \Delta g = RT \ln \frac{p_r}{p_l}$$

$$v = \frac{ZRT}{p} \Rightarrow dg = z \frac{RT}{p} dp \Rightarrow \Delta g = \int \frac{ZRT}{p} dp = RT \int_{p_l}^{p_r} z d \ln p$$

اگر بخواهیم رابطه z را با p به دست آورده و انتگرال بگیریم کار سختی است لذا پارامتر جدیدی به نام فوگاسیته تعریف می‌کنیم که از جنس فشار است و واحد فشار دارد و وقتی در رابطه Δg گازهای ایده‌آل به جای فشار قرار می‌گیرد، Δg گازهای واقعی را به ما می‌دهد.

$$f \Rightarrow \Delta g = RT \ln \frac{f_r}{f_l} \quad dg = RT d \ln p \xrightarrow{\text{گازهای واقعی}} dg = RT \ln f$$

برای آنکه فوگاسیته را بی‌بعد کنیم از پارامتری به نام ضریب فوگاسیته استفاده می‌کنیم که حاصل تقسیم فوگاسیته بر فشار است و در حالتی که فشار به سمت صفر میل کند رفتار گاز به سمت ایده‌آل نزدیک خواهد شد.

$$\phi = \frac{f}{p}, \quad \lim_{p \rightarrow 0} \phi = 1 \Rightarrow f = p$$

در این مسأله همان طور که در سوال شماره ۴۶ اثبات شد مشخص است که مقدار ϕ به رفتار PVT گاز بستگی دارد لذا ϕ می‌تواند کوچکتر یا

$$\ln \phi = \int_0^p \left(\frac{z-1}{p} \right) dp$$

بزرگتر از ۱ باشد. * مفهوم f و ϕ در گازهای ایده‌آل و واقعی بسیار مهم است.

۸

۴ - گزینه «۴»

رابطه خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های همگن برای سیستم‌های با ترکیب متغیر

$$d(nG) = (nv)dp - (ns)dT + \sum \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j}$$

اگر با یک سیستم باز تک‌فاز که ماده را با محیطش مبادله می‌نماید، سر و کار داشته باشیم باید اثر ترکیب اجزاء مختلف را در رابطه خاصیت اعمال نماییم در نتیجه اندیس n_j در عبارت بالا نشان می‌دهد که تعداد مول همه اجزاء به استثنای i ثابت نگه داشته می‌شود. در ترم آخر معادله، هر جمله \sum پتانسیل شیمیایی برای یک جزء است بنابراین پتانسیل شیمیایی جزء i چنین تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} \Rightarrow d(nG) = (nv)dp - (ns)dT + \sum \mu_i dn_i$$

برای توابع دیگر ترمودینامیکی نیز روابط مشابهی به دست می‌آید. این معادلات کلی هستند و در مورد تغییرات بین حالات تعادلی هر سیستم سیال همگن اعم از باز یا بسته به کار می‌روند.

نکته مهم و تستی:

در روابط پتانسیل شیمیایی بر حسب دیفرانسیل توابع اصلی فقط ns و nv ظاهر می‌شود و هیچ وقت nT و np نداریم چون دما و فشار تابع مول‌های ماده نیستند.

$$du = Tds - pdv \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{ns, nv, n_j}$$

$$dh = Tds + vdp \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{ns, p, n_j}$$

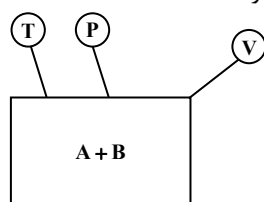
$$dg = vdp - sdT \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(ng)}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j}$$

$$da = -pdv - sdT \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right]_{nv, T, n_j}$$

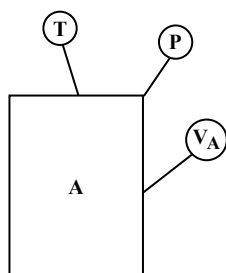
۵- گزینه «۱»

توضیح قانون آمگات

اگر مخلوطی از گازهای ایده‌آل A و B را در دمای T و فشار P در ظرفی به حجم V داشته باشیم در این صورت مقدار هر خاصیت برای گاز A در داخل مخلوط برابر است با مقدار همان خاصیت برای گاز A خالص در ظرفی به دمای T و فشار P.



$$n = n_A + n_B \Rightarrow \frac{pV}{RT} = \frac{pV_A}{RT} + \frac{pV_B}{RT} \Rightarrow V = V_A + V_B$$



$$\Rightarrow \frac{V_A}{V} = y_A \Rightarrow \text{تعریف حجم‌های جزئی} \quad \boxed{V_A = y_A \cdot V}$$

به این ترتیب طبق قانون آمگات، خواص هر سازنده در مخلوط برابر خواص آن ماده در حالت خالص و در دما و فشار سیستم است.

نکته:

گزینه ۳ در مورد قانون دالتون صحیح می‌باشد.

آماگات ← دما و فشار سیستم

دالتون ← دما و حجم سیستم

* بیان روان در مورد برخی قوانین ترمودینامیک و دانستن تعاریف و مفاهیم در کنکور ارشد الزامی است.

۶- گزینه «۳»

در حالت کلی خواص پارشیال را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j \neq i}$$

خواص پارشیال فقط برای خواص تعریف می‌شود که وابسته به جرم سیستم باشند مثل S و G و H

روابط اولر در مخلوطها

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i \quad \text{کل خاصیت } M \text{ در محلول}$$

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad \text{مقدار هر خاصیت } M \text{ در داخل محلول برابر است با متوسط خواص مولی جزئی در داخل محلول}$$

نکته: خط مماس در نقطه $x_1 = 0/5$ مقادیر \bar{V}_1 و \bar{V}_2 را می‌دهد.

$$\begin{cases} \bar{V}_1 = 22/5 \\ \bar{V}_2 = 15 \end{cases} \Rightarrow v = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \Rightarrow v = 0/5 \times 22/5 + 0/5 \times 15 \Rightarrow \boxed{v = 18/5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}$$

$$x_1 = 0/5 \xrightarrow{(1-x_1)} x_2 = 0/5$$

* درستی رابطه اولر در محاسبه خواص پارشیال مثل حجم‌های جزئی و مفهوم خط مماس در نمودارهای فوق در یافتن پاسخ درست تست اهمیت دارد.

۷- گزینه «۲»

فוגاسیته و ضریب فوگاسیته و ارتباط آنها با خواص پارشیال (جزئی)

فوگاسیته چون وابسته به جرم نیست پس خاصیت پارشیال به حساب نمی‌آید اما چون در محاسبات ترمودینامیکی به آن نیاز داریم در نتیجه خاصیت پارشیال فوگاسیته را به عنوان کمیتی که خاصیت پارشیال آن مجازی است به صورت \hat{f}_i نشان می‌دهیم. البته $\ln f$ یک خاصیت پارشیال

$$\left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \ln f + (1-x_i) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right) \quad \text{است یعنی:}$$

در مورد ضریب فوگاسیته هم توضیحات فوق برقرار است و در نتیجه ϕ خاصیت پارشیال نیست ولی $\ln \phi$ خاصیت پارشیال است یعنی:

$$\left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \ln \hat{\phi}_i = \ln \phi + (1-x_i) \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial x_i} \right)$$

$$\ln \phi = (1+y_2)y_1y_2 = (1+1-y_1)y_1(1-y_1) \Rightarrow \ln \phi = 2y_1 + y_1^2 - 3y_1^3$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_1} \right]_{n_2} = \ln \phi + (1-y_1) \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial y_1} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \hat{\phi}_1 = 2y_1 + y_1^2 - 3y_1^3 + (1-y_1)(2 + 2y_1^2 - 6y_1) = 2y_1 + y_1^2 - 3y_1^3 + 2 + 2y_1^2 - 6y_1 - 2y_1 - 3y_1^3 + 6y_1^2$$

$$\Rightarrow \ln \hat{\phi}_1 = 6y_1^2 - 6y_1 - 2y_1^3 + 2 \Rightarrow \hat{\phi}_1 = \exp(6y_1^2 - 6y_1 - 2y_1^3 + 2)$$

$$\hat{\phi}_1 = \frac{\hat{f}_1}{x_1 p} \Rightarrow \hat{\phi}_1 = \frac{\hat{f}_1}{y_1 p} \Rightarrow \hat{f}_1 = y_1 p \hat{\phi}_1 = y_1 p \exp(6y_1^2 - 6y_1 - 2y_1^3 + 2)$$

* نحوه محاسبه \hat{f}_i و $\hat{\phi}_i$ در کنکور مهم است.

۸ - گزینه «۴»

$\text{Ln}f = \sum x_i \text{Ln} \frac{\hat{f}_i}{x_i}$ یک خاصیت پارشیال است در نتیجه

$$x_1 = x_2 = 0.5$$

$$\text{Ln}f = x_1 \text{Ln} \frac{\hat{f}_1}{x_1} + x_2 \text{Ln} \frac{\hat{f}_2}{x_2} \Rightarrow \text{Ln}f = (0.5 \times \text{Ln} \frac{2}{0.5}) + (0.5 \times \text{Ln} \frac{1}{0.5})$$

$$\Rightarrow \text{Ln}f = (0.5 \times \text{Ln}4) + (0.5 \times \text{Ln}2) \Rightarrow \text{Ln}f = (\text{Ln}2) + (0.5 \times \text{Ln}2)$$

$$\Rightarrow \text{Ln}f = 1.5 \times \text{Ln}2 = \text{Ln}(2)^{1.5} \Rightarrow f = \sqrt{2^3} \Rightarrow \boxed{f = 2\sqrt{2}}$$

نکته:

همواره برای محاسبه فوگاسیته f و ضریب فوگاسیته ϕ در مخلوط‌های دو جزئی باید از خواص پارشیال آنها یعنی $\text{Ln}f$ و $\text{Ln}\phi$ و روابط گفته شده در پاسخ سوال شماره ۵۲ استفاده نمود.
* این نکته که $\text{Ln}f$ و $\text{Ln}\phi$ خواص پارشیال هستند. (نه f و نه ϕ) در حل و فهم مسائل بسیار مهم است.

۹ - گزینه «۳»

با توجه به این که حجم مولی جزئی یک خاصیت پارشیال است در نتیجه:

$$v = \sum x_i \bar{v}_i \Rightarrow v = \sum n_i \bar{v}_i \Rightarrow v = n_B \bar{v}_B + n_P \bar{v}_P$$

ابتدا تعداد مول‌های بوتان (B) و پروپان (P) را به دست می‌آوریم:

$$n_B = \frac{11.6 \text{ kg}}{58 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 0.2 \text{ kmol} = 200 \text{ mol}$$

$$Mw \Big|_{C_4H_{10}} = 4 \times 12 + 10 \times 1 = 58$$

$$n_P = \frac{4.4 \text{ kg}}{44 \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)} = 0.1 \text{ kmol} = 100 \text{ mol}$$

$$Mw \Big|_{C_3H_8} = 3 \times 12 + 8 \times 1 = 44$$

$$\Rightarrow v = (200 \times 0.6) + (100 \times 0.4) = 120 + 40 \Rightarrow \boxed{v = 160 \text{ Lit}}$$

۱۰- گزینه «۳»

با توجه به پارشیال بودن خواص آنتالپی و حجم برای مایعات روابط زیر در محلول‌های دو جزئی مایع برقرار است:

$$\Rightarrow x_1 = x_2 = 0.5$$

دو ماده با جزء مولی مساوی

$$h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2 = (0.5 \times 0.35) + (0.5 \times 0.65) \Rightarrow h = 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

آنتالپی کل مخلوط دو جزئی بنزن و تولوئن به ازای واحد مول

$$\boxed{H = nh} \Rightarrow 10 \text{ kJ} = n(0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \Rightarrow n = 20 \text{ mol}$$

تعداد مول کل مخلوط $n = 20 \text{ mol}$

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 = (0.5 \times 1) + (0.5 \times 2) \Rightarrow v = 1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\boxed{v = nv} \Rightarrow v = (20 \text{ mol})(1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}) \Rightarrow \boxed{v = 30 \text{ cm}^3}$$

حجم کل مخلوط دوجزئی بنزن و تولوئن

* فهم این نکته که در روابط ترمودینامیکی کجا تعداد مول‌ها (n) باید وارد شود و در محاسبات مخلوط‌های دو جزئی خود را نشان دهد، بسیار حائز اهمیت است.

۱۱- گزینه «۳»

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

معادله واندروالس

حجم اشغال شده توسط مولکول‌ها \rightarrow ضریب b (۱)

$$\frac{a}{V^2} \rightarrow \text{نیروهای جاذبه بین مولکولی}$$

$$(3) (\frac{\partial P}{\partial V})_{T_c} = 0$$

$$(4) (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T_c} = 0$$

a و b همواره ثابت و مثبت هستند. (۵)

$$(6) a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

$$(7) b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

$$(8) V_c = 3b$$

حجم بحرانی

$$(9) Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

ضریب تراکم‌پذیری بحرانی

$$\begin{matrix} \text{ضریب} & & \text{ضریب} \\ \text{تراکم‌پذیری} & & \text{تراکم‌پذیری} \\ \uparrow & & \uparrow \\ Z_g & & Z_L \end{matrix}$$

$$(10) Z^3 - (\frac{P_r}{\lambda T_r} + 1)Z^2 + (\frac{27 P_r}{64 T_r^2})Z - \frac{27 P_r^2}{512 T_r^3} = 0 \xrightarrow{\text{ریشه متمایز ۳}}$$

معادله واندروالس برحسب ضریب تراکم‌پذیری و فشار و دمای نقصانی یافته دارای سه ریشه حقیقی است.

* کلیه نکات مطرح شده در این سوال در رابطه با معادله حالت واندروالس بسیار مهم است.

۱۲- گزینه «۲»

طبق روش گفته شده در پاسخ سوال شماره ۴۷ خاصیت پارشیال را برای آنتالپی محاسبه می کنیم برای این کار ابتدا به جای x_2 قرار

$$\bar{H}_1 = H + (1 - x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \quad \text{می دهیم } 1 - x_1 \text{ و در نتیجه:}$$

$$\Rightarrow H = 400x_1 + 600(1 - x_1) + x_1(1 - x_1)(40x_1 + 20(1 - x_1)) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H = 400x_1 + 600 - 600x_1 + (x_1 - x_1^2)(40x_1 + 20 - 20x_1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H = 600 - 200x_1 + 20x_1 + 20x_1^2 - 20x_1^2 - 20x_1^3 \Rightarrow H = 600 - 180x_1 - 20x_1^3$$

$$\bar{H}_1 = H + (1 - x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right) = (600 - 180x_1 - 20x_1^3) + (1 - x_1)(-180 - 60x_1^2)$$

$$\Rightarrow \bar{H}_1 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 - 180 - 60x_1^2 + 180x_1 + 60x_1^3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{H}_1 = 420 + 40x_1^3 - 60x_1^2, \quad \text{آنتالپی مولار جزئی برای گونه ۱}$$

$$\text{آنتالپی مولار جزئی برای گونه ۱ در رقت بی نهایت} \quad \bar{H}_1^\infty = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} (\bar{H}_1) = 420 + 40(0)^3 - 60(0)^2 \Rightarrow \bar{H}^\infty = 420 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

نکته مهم:

$$\bar{H}_1^\infty = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} (\bar{H}_1) \quad \text{برای جزء ۱ در رقت بی نهایت}, \quad \bar{H}_2^\infty = \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1}} (\bar{H}_2) \quad \text{برای جزء ۲ در رقت بی نهایت}$$

۱۳- گزینه «۱»

اختلاف دو خاصیت از یک محلول را در اثر اختلاط، Excess می گویند:

$$M^E = \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

$$\Delta M_{\text{mixing}}^{\text{ideal}} = 0 \Rightarrow M^E = \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{Real}}$$

اگر M یکی از خواص v, h, u, Cp, Cv باشد آنگاه داریم:

$$g^E = \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

مهم ترین تابع فزونی g^E است که عبارت است از:

$$g^E = RT \sum x_i \ln \hat{a}_i - RT \sum x_i \ln x_i \Rightarrow \frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \xrightarrow{\hat{a}_i = \gamma_i x_i} \frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$$

نتیجه مهم: اگر کمیت یا خاصیتی مثل M داشته باشیم که extensive باشد (تابع حالت و مستقل از مسیر) و طبق رابطه اولر بتوان M را به

$$\text{صورت } M = \sum x_i A_i \quad \text{نوشت آنگاه } A_i \text{ حتماً خاصیت پارشیال کمیت M می باشد در نتیجه در رابطه فوق } \ln \gamma_i \text{ خاصیت پارشیالی از } \frac{g^E}{RT} \text{ است.}$$

نکته: اگر محلولی از معادله مارگوس یک پارامتری $\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2$ پیروی کند، ضرایب فعالیت و فعالیت از روابط زیر به دست می آید:

$$\xrightarrow{\text{گیس-دوهم}} \ln \gamma_i = \left[- \frac{\partial \left(\frac{ng^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} \Rightarrow \sum x_i d \ln \gamma_i = 0$$

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \Rightarrow \gamma_1 = e^{Ax_2^2}, \quad \hat{a}_1 = \gamma_1 x_1$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \Rightarrow \gamma_2 = e^{Ax_1^2}, \quad \hat{a}_2 = \gamma_2 x_2$$

۱۴- گزینه «۳»

رابطه گیبس - دهم در محاسبه خواص پارشیال

علائم قراردادی در خواص ترمودینامیک محلول‌ها:

۱- خواص کل (nM) $\leftarrow nH, nS, nG$ ۲- خواص مولی کل (M) $\leftarrow u, H, S, G$

۳- خواص مولی جزئی (\bar{M}_i) $\leftarrow \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{G}_i$ ۴- خواص مولی خالص (M_i) $\leftarrow U_i, H_i, S_i, G_i$

نکته: از رابطه گیبس - دهم زمانی استفاده می‌کنیم که یکی از خواص پارشیال را به ما بدهند و این خاصیت پارشیال را برای جزء دوم از ما بخواهند.

$$\Rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (T, p = \text{cte})$$

$$\bar{g}_1 = g_1^\circ + RT \ln x_1 \xrightarrow{x_1=1 \text{ خالص}} \bar{g}_1 = g_1^\circ$$

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \Rightarrow x_1 d\bar{g}_1 + x_2 d\bar{g}_2 = 0 \Rightarrow x_1 \left(RT \frac{dx_1}{x_1} \right) + x_2 d\bar{g}_2 = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{g}_2 = \frac{-RT dx_1}{x_2} \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 1 - x_2 \\ dx_1 = -dx_2 \end{array} \right. \Rightarrow d\bar{g}_2 = \frac{RT dx_2}{x_2}$$

$$\Rightarrow \bar{g}_2 = RT \ln x_2 + C \quad x_2 = 1 \Rightarrow \bar{g}_2 = g_2^\circ = RT \ln 1 + C \Rightarrow \boxed{C = g_2^\circ} \Rightarrow \bar{g}_2 = RT \ln x_2 + g_2^\circ$$

* اصولاً در مسائلی که حل آنها به صورت پارامتری انجام می‌شود، حل معادلات دیفرانسیل و انتگرال‌گیری (تکنیک‌های ریاضی) نقش مهمی دارد.

۱۵- گزینه «۲»

قانون لوئیجس رندال (L.R)

$$v_i dp = RT d \ln f_i \quad \text{برای جزء } i \text{ به حالت خالص}$$

$$\bar{v}_i dp = RT d \ln \hat{f}_i \quad \text{برای جزء } i \text{ در داخل محلول}$$

$$\xrightarrow{\text{دو رابطه بالا را از هم کم می‌کنیم.}} \int_0^p (\bar{v}_i - v_i) dp = \int_{\ln x_i}^{\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}} RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

$$\bar{v}_i = v_i \Rightarrow 0 = \int_{\ln x_i}^{\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}} RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \Rightarrow 0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{f}_i = f_i x_i} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \ln \frac{f_i x_i}{f_i} = \ln x_i \quad \text{برای یک محلول ایده‌آل L.R قانون}$$

نکته: طبق این قانون فوگاسیته حالت استاندارد (f_i°) برابر با فوگاسیته جزء i خالص به شکل حقیقی آن در همان T و P محلول و در همان حالت فیزیکی (مثلاً مایع یا گاز) که محلول در آن واقع است، می‌باشد. قانون $L.R$ برای سازنده با غلظت بالا صادق است. این حالت استاندارد بیشتر برای ترکیباتی به کار می‌رود که در T و P داده شده در همان حالت فیزیکی محلول به صورت پایدار وجود دارند. (مثلاً مخلوط گازهای سوپریت یا مایعات subcold)

۱۶- گزینه «۴»

طبق رابطه گیبس - دوهام

$$\bar{M}_i = \bar{V}_i \quad (P, T = \text{Cte}) \quad x_1 = 0/6 \quad x_2 = 0/4$$

$$d\bar{V}_1 = -0/02 \text{ cm}^3 \text{ یعنی کاهش حجم مولی جزئی}$$

$$\Rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \Rightarrow \sum x_i d\bar{V}_i = 0$$

$$\Rightarrow x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \Rightarrow (0/6)(-0/02) + (0/4)(d\bar{V}_2) = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{V}_2 = \frac{0/6 \times 0/02}{0/4} \Rightarrow \boxed{d\bar{V}_2 = +0/03 \text{ cm}^3}$$

علامت (+) نشان می‌دهد که حجم مولی جزء ۲ به اندازه $0/03 \text{ cm}^3$ زیاد شده است.

* تشخیص این نکته که این سوال از رابطه گیبس - دوهام حل می‌شود و تعیین درست علامت‌ها در دستیابی به گزینه درست مهم است.

۱۷- گزینه «۴»

در محاسبه تغییرات انرژی داخلی (du) داریم:

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad \text{طبق تعریف} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C_v$$

$$du = Tds - Pdvdv \quad \text{می‌دانیم انرژی داخلی برحسب آنتروپی}$$

$$\xrightarrow{(\div) \partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad \text{طبق روابط ماکسول}$$

$$\xrightarrow{\text{تغییرات انرژی داخلی}} du = C_v dT + [T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P] dv$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - P] \quad (1)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (2)$$

$$(1) \text{ در } (2) \text{ با جایگذاری} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{R}{v-b}\right) - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

* دقت در محاسبه و علامت (+) و (-) در انتخاب گزینه درست بسیار تأثیرگذار می‌باشد.

۱۸- گزینه «۲»

منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری (Z برحسب T_r و P_r)

۱- بر اساس منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری، گازها در T_r و P_r یکسان، Z یکسان خواهند داشت. این اصل را اصل حالات متناظر دو پارامتری (P_r و T_r) می‌نامیم.

۲- بر اساس منحنی Z برحسب T و P مقدار Z_c برای هر گاز مقدار مشخصی می‌باشد. این مقدار برای تمام گازها در محدوده $0.23 < Z_c < 0.27$ می‌باشد. اما بر اساس منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری (اصل حالات متناظر دو پارامتری یعنی Z برحسب T_r و P_r) ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی برای تمام گازها یکسان و برابر 0.27 می‌باشد. این مقدار همیشه ثابت بوده و به نوع معادله حالت گاز بستگی ندارد.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

۳- فقط برای گازهای نجیب ($Rn - Ne - Xe - Kr - Ar$) منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری دقت خوب و بالایی دارد. (مثلاً عدد 0.27 در نقطه بحرانی برای گازهای نجیب و کم‌قطبی نتیجه خوبی دارد). لذا برای بقیه گازها بهتر است از نمودار Z برحسب T_r و P_r مختص همان گاز استفاده کنیم بنابراین برای رفع این مشکل، منحنی جدیدی برحسب اصل حالات متناظر سه پارامتری که علاوه بر T_r و P_r پارامتر سوم به نام ضریب بی‌مرکزی یا ضریب استنتریک (Acentric factor) که با ω نشان می‌دهیم وارد شد. ω پارامتری است که در ارتباط با فشار بخار (فشار اشباع sat) هر ماده‌ای تعریف شده و به عنوان یک مشخصه ساختمان مولکولی به صورت تجربی به دست می‌آید.

نکته

$$۱) \quad \omega = -1 - \log p_r^{sat} \Big|_{T_r = 0.7}$$

$$۲) \quad \omega = 0 \Rightarrow -\log p_r^{sat} \Big|_{T_r = 0.7} = 1 \Rightarrow p^{sat} = 0.1 P_c$$

طبق رابطه Pitzer تمام گازها در T_r و P_r و ω یکسان، Z یکسان خواهند داشت که این مطلب بیان اصل حالات متناظر سه پارامتری است.

$$۳) \quad \text{Pitzer رابطه} \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1$$

۱- اصل حالات متناظر سه پارامتری برای کلیه گازها اعم از خیلی قطبی - کم قطبی و نجیب دقت بالایی دارد.

۲- اصل حالات متناظر دو پارامتری فقط برای گازهای نجیب و غیرقطبی دقت بالایی دارد.

۱۹- گزینه «۱»

حجم پسماند α (حجم نقصانی - حجم کاهیده)

$$\begin{cases} Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots & \text{بسط ویریالی } Z \text{ برحسب } P \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 0} = B' \\ Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots & \text{بسط ویریالی } Z \text{ برحسب } V \end{cases}$$

نکته:

ضرایب ویریال به جنس یک ماده بستگی دارند و برای یک ماده خاص فقط و فقط تابع دما هستند.

$$\text{ضریب دوم ویریال} \rightarrow B'P \Rightarrow B' = \frac{B}{RT}$$

$$\text{ضریب سوم ویریال} \rightarrow C'P^2 \Rightarrow C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{برای مواد خالص } \alpha = v^{\text{ideal}} - v^{\text{real}} \\ \text{برای مواد مخلوط } \alpha = v^{\text{Real}} - v^{\text{ideal}} \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha = \frac{RT}{P} - \frac{ZRT}{P} = -RT \left(\frac{Z}{P} - \frac{1}{P} \right) \Rightarrow \alpha = -RT \left(\frac{Z-1}{P} \right) \quad (1)$$

نکته: در فشارهای پایین از معادله $Z = 1 + B'P$ استفاده می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = \frac{Z_2 - Z_1}{P_2 - P_1} = \left(\frac{Z-1}{P-0} \right) \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow \boxed{\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}} \quad \text{در فشارهای پایین}$$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \Rightarrow Z = 1 + B'P$$

$$\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = -RT(B') = -RT \left(\frac{B}{RT} \right) \Rightarrow \boxed{\alpha = -B}$$

۲۰- گزینه «۴»

تغییرات C_p و C_v بر حسب P و V در $T = \text{Cte}$

$$\left. \begin{array}{l} S = S(T, P) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \\ dh = Tds + vdp \end{array} \right\} \Rightarrow ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} S = S(T, V) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ du = Tds - PdV \end{array} \right\} \Rightarrow ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$\Rightarrow \text{اگر شرط کامل بودن را برای معادلات (۱) و (۲) اعمال کنیم.} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \\ \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \end{array} \right.$$

$$P = \frac{RT}{V-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow C_v \text{ تابع حجم نیست.}$$

$$V = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = 0 \Rightarrow C_p \text{ تابع حجم نیست.}$$