



جلسه ششم

تمرین ها مربوط به قانون اول ترمودینامیک



۱) مخزن حاوی سیالی است که با یک چرخ پدیده داری هم زده می شود

کار داده شده به چرخ ۵۰۹۰ ژک و انتقال گرما از مخزن ۱۵۰۰ ژک

می باشد، تغییر انرژی داخلی سیستم چقدر است؟

جواب:

در این مسئله چون کار بر روی سیستم انجام شده علامت آن منفی

و چون گرما از سیستم خارج شده است، علامت q نیز منفی خواهد بود

بنابراین داریم:

$$\Delta U = q - w = -1500 - (-5090) = 3590 \text{ ژک}$$



۲ کدام یک از گزینه‌های زیر تابع حالت می باشد؟

۱) انرژی درونی ۲) کار ۳) گرما ۴) حجم

جواب: کار، گرما و حجم همگی تابع مسیر می باشند. انرژی

درونی تابع مسیر نیست، تابع حالت است و فقط به حالت ابتدایی

و انتهای بستگی دارد.



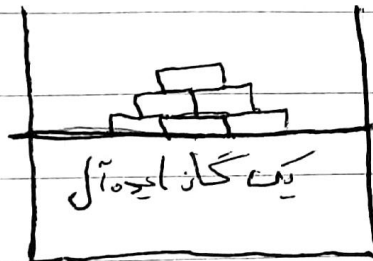
۳- در سیستم سیلندر پیستونی مطابق شکل دو پرو در دمای ۳۰۰ درجه

کلوین می‌خوان با برداشتن وزنه‌ها از روی آن، فشار را از ۵ اتمسفر

تا ۰/۵ اتمسفر کاهش داد. کار انجام شده در تحول این دو گرم برگشت

پذیر و غیر برگشت پذیر را بر یک مول گاز ایده آل محاسب کرده و آن‌ها

را با هم مقایسه کنید؟



الف) تحول برگشت ناپذیر چون گاز ایده آل هست پس داریم

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = P_{\text{ext}} \times \Delta V = P_2 \left(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2} \right) = nRT P_2 \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right)$$

$$W = (1) \times (8.314 \text{ J}) \times (300) \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{2} \right) = 2244 \text{ J}$$



تحويل برگشت پذیر در صورتی که تحول برگشت پذیر باشد می توان برای

محاسبه کار از رابطه زیر استفاده نمود

$$W = nR T \ln \frac{V_2}{V_1} = nR T \ln \frac{P_1}{P_2} = (1) (8.314) (300) \ln \frac{1}{0.5}$$

$$= 5744 \text{ J} \quad \frac{\text{J}}{\text{mole}}$$



۴) بیستون مثال قبل را این بار در حالتی که فشار و حجم اولیه

گاز به ترتیب 200 kPa و 0.4 m^3 باشد با فشار داخل مشعل

در زیر سیلندر حجم گاز را به 1 m^3 می رسانیم و فرضی انتقال

گرماء وزن جارا با آهنی جرمی داریم که رابطه ثابت $p \cdot v^{1.4}$ فرض کنید

مقرر باشد. کار انجام شده این فرآیند چقدر است

$$p_2 v_2^{1.4} = p_1 v_1^{1.4} \Rightarrow p_2 = 200 \cdot \left(\frac{0.4}{1}\right)^{1.4} = 147.36 \text{ kPa}$$

$$\int_{v_1}^{v_2} p \, dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^{1.4}} = \left(\frac{v^{-0.4}}{-0.4} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{-0.4} = \frac{147.36 \times 1 - 200 \times 0.4}{-0.4} = 125.1$$



۵) سیستم داده شده در حالت قبل را این بار در حالتی در نظر بگیرید که بیستون

توسط پین نگه داشته شده است و حجم ثابت است. در صورتی که گویا

از سیستم منتقل شود تا فشار به 100 kPa برسد. در این حالت کار

انجام شده چقدر است؟

$$\delta w = p dV \Rightarrow \boxed{\delta w = 0} \text{ تغییر حجم نداریم}$$



۶) یک سیستم گاز ایده آل در فشار ثابت دو اتمسفر، مقدار ۵۰

کالری گرما گرفته است و حجم آن الیتر افزایش یافته است.

مقدار تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی درونی برای سیستم فوق

چقدر است؟

$$q_p = \Delta H = 50 \text{ cal}$$

$$W = p_1 (V_2 - V_1) = 2 \text{ cal} = 2 \text{ lit.atm} \times \frac{1/18 \text{ cal}}{0.012 \text{ lit.atm}} = 9.7 \text{ cal}$$

$$\Delta U = 50 - 9.7 = 40.3 \text{ cal}$$

به خاطر دانسته باشیم

$$R = \frac{0.6121 \text{ lit.atm}}{\text{mol.degree}} = \frac{1.987 \text{ cal}}{\text{mol.degree}} = 1.987 \text{ J}$$



⑤ کار انجام شده برای یک مول گاز کامل در تحول برگشت پذیر

و هم در فشار P_1 و P_2 را حساب کنید

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U = \delta q - \delta w \Rightarrow \int \delta q = \int \delta w = \int \frac{nRT}{V} dv \Rightarrow$$

$$q = w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow q = w = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$



۸) یک سیستم سیلندر دیستورن با حجم اولیه 0.1 m^3

هوای خنثی در 50 kPa و 25°C است. با حرکت پیستون

خنثی در 1 MPa و 25°C متراکم می شود. در این فرآیند تراکم

گرمای خنثی در دفع و 20 kJ کار روی آن انجام می شود.

مقدار انتقال گرمای چقدر است؟

$$C_v (n_f \times 1000 \text{ K}) = 0.1745 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

جواب:

$$\Delta u = Q - W \Rightarrow Q = \Delta u + W$$

$$\Delta u = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$Q = m c_v (T_2 - T_1) + W$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.5 \times 10^5 \times 1 \text{ m}^3}{1.887 \times 10^3 \times 293.15} = 9.105 \text{ mol}$$

$$m = 9.105 \times \frac{28}{\text{جرم مولی}} = 0.1995 \text{ kg}$$

$$Q = 0.1995 \text{ kg} \times 0.1745 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (150 - 25) \text{ K} - 20$$

$$= -4.2 \text{ kJ}$$

تمام مقدار انرژی حاصل شده در رابطه دست آمده برای مکتوب
اول ترمودینامیک ماگذاری شده



9) 50 گرم قلع سفید در دمای 290K و فشار 1 atm، به قلع خاکستری

تبدیل می شود: چند ژول کار حرارتی این تبدیل، انجام شده است؟

(وزن مخصوص قلع سفید و خاکستری به ترتیب برابر با $3/4$ و $5/4$ است)

$$\rho = \frac{M}{V} \Rightarrow V = \frac{M}{\rho} \Rightarrow$$

$$\rho_1 = \frac{3}{4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \Rightarrow V_1 = \frac{\Delta_0}{\rho_1} = 14/3 \text{ cm}^3$$

$$\rho_2 = \frac{5}{4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \Rightarrow V_2 = \frac{\Delta_0}{\rho_2} = 12/5 \text{ cm}^3$$

$$W = \rho \Delta V = 1 \times (14/3 - 12/5) \times 10^{-3} = -2/5 \times 10^{-3} \text{ J} \approx -0.4 \text{ mJ}$$

$$W = -V \Delta p = -2/5 \times 10^{-3} \times 1 \text{ atm} = -0.4 \text{ mJ}$$



DATE / /

SUBJECT:

① حرارت لازم برای ذوب کردن 1.0 kg سرب که دمای اولیه آن

10°C است را بدست آورید؟

$$c_p = 15 \quad T_m = 900^\circ$$

$$M = 207 \quad L_m = 12 \dots$$

$$n = \frac{1.0 \times 10^3}{207} = 4.83 \text{ mol}$$

$$\Delta H = n \int_{273}^{T_m} c_p dT + n L_m \Rightarrow$$

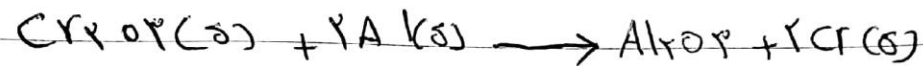
$$4.83 \int_{273}^{900} 15 dT + 4.83 \times 1200 = 287929 \text{ J}$$



۱۱- گرمای واکنش تولید کروم از کرومیت چگونه است؟

$$\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) = -197 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_3) = -112 \times 10^3 \text{ J}$$



$$\Delta H_f^\circ (\text{Cr}) = \Delta H_f^\circ (\text{Al}) = 0$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}}^\circ = 1 \times \Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{Cr}) -$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_3) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{Al})$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}}^\circ = -197 \times 10^3 - (-112 \times 10^3) = -85 \times 10^3 \text{ J}$$



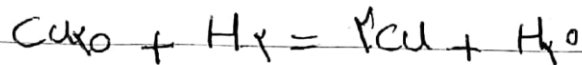
۱۲- در احیای Cu_2O به وسیله H_2 در 1000K حدوداً چه مقدار گرم

در ازای تولید هر اتم گرم مس تولید یا مصرف می شود (گرمای متقابل)

Cu_2O و H_2O به ترتیب -42000 و -59000 کالری بر مول

در 1000K می باشد)

جواب:



$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{Cu}_2\text{O}) + 2\Delta H_f(\text{Cu}) - \Delta H_f(\text{H}_2)$$

$$\Delta H_r = -59000 + 42000 = -17000 \text{ cal}$$

چون علامت منفی است، گرما تولید می شود. باید دست که

که گرمای آزاد شده در ازای احیای ۲ اتم گرم مس می باشد

ولی صورت سؤال مقدار گرمای آزاد شده برای یک مول می خواهد، بنابراین

مقدار بدست آمده را تقسیم بر دو می کنیم

$$\Delta H_f = - \frac{17000}{2} = - 85000 \text{ Cal}$$



۱۲) دمای هوایی اختلاف ۵۰ گرم آب ۸۰° را با ۲۰۰ گرم آب

۱۰° در یک کفله آدیاباتیگ کاسب کنید.

$$c_p = \frac{75}{5} \frac{J}{K}$$

جواب:

از آنجایی که اختلاف در یک کفله آدیاباتیگ انجام می گیرد هیچ

گونه تبادل گرما با خارج از کفله وجود ندارد و بنا بر این برای رسیدن به تعادل حرارتی

تمام دمای را که آب گرم از دست می دهد را آب با دمای کمتر بدست می آورده

$$q_1 + q_2 = 0$$

و می توان نوشت

$$100 \times 75/5 (10 - T) = 200 \times 75/5 (T - 10)$$

$$T = 33, 3^\circ C$$



DATE

/ /

SUBJECT

(۱۴) ان دو مول قلع مذاب در فشار $p = 1 \text{ atm}$ و دمای 520 K

چیز فول حرارت بگیریم تا یک مول آن جامد گردد

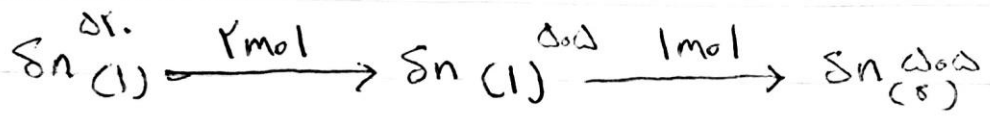
$$\Delta H_{\text{m,sn}} = V_0 \cdot V_0 \cdot \frac{J}{\text{mole}} \quad \text{و} \quad t_{\text{m,sn}} = 505 \text{ K}$$

$$C_p(\text{O}_3\text{Sn}) = 25.17 - 9.12 \times 10^{-5} T^2 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{S})_{\text{sn}} = 11.5 + 6 \times 10^{-5} T^2 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



جواب:



$$\Delta H = \int_{\Delta T}^{\Delta_{\text{fus}}} c_{\text{P}(\text{l})} dT + \Delta H_{\text{l} \rightarrow \text{s}} \times 1$$

$$\Rightarrow \Delta H = \int_{\Delta T}^{\Delta_{\text{fus}}} [c_{\text{P}(\text{l})}(\Delta_{\text{fus}} - \Delta T) - \frac{9 \times 10^{-5} \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} (\Delta_{\text{fus}}^2 - \Delta T^2)] dT$$

$$\rightarrow \Delta H = -1999.15 \text{ J}$$

۱۵ اگر گرمای حاصل از احتراق گوگرد با تولید 502 و $297/5$ کالری و

گرمای احتراق کربن با تولید CO_2 و 394 کالری و گرمای احتراق CO طبق



و حاصل $1609/9$ کالری باشد، گرمای استاندارد CO چند کالری خواهد بود؟



$$\textcircled{1} \quad \delta_{\text{rO}_2} = \delta_{\text{O}_2} \Delta H_1$$

$$\textcircled{2} \quad C_{\text{rO}_2} = C_{\text{O}_2} \Delta H_2$$

$$\textcircled{3} \quad C\delta_{\text{r}} + \gamma_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2} + \gamma\delta_{\text{O}_2} \quad \Delta H_3$$

$$x \quad C + \gamma\delta = C\delta_{\text{r}} \quad \Delta H_x$$

$$\Delta H_x = \Delta H_2 + \gamma\Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H = \gamma_{\text{O}_2} + \gamma_x (\gamma_{\text{O}_2}/\delta) - 11.69/9 = -15.19 \text{ kJ}$$



دمای آدیباتیک شعله را، برای واکنش سوختن کامل گاز متان در دمای ۲۹۸K و در دو حالت زیر محاسبه کنید. فرض می‌شود هوا ۲۱٪ اکسیژن و ۷۹٪ نیتروژن داشته باشد.

$$\text{الف) احتراق با اکسیژن خالص با نسبت } \frac{O_2}{CH_4} = 2$$

$$\text{ب) احتراق با هوا با نسبت } \frac{\text{هوا}}{CH_4} = 9.52$$

☑ پاسخ مسئله:

$$\begin{cases} \bar{C}_p^{N_2} = 27.87 + 4.27 \times 10^{-3} T \\ \bar{C}_p^{CO_2} = 44.14 + 9.04 \times 10^{-3} T - 8.54 \times 10^{-5} T^{-2} \\ \bar{C}_p^{H_2O} = 30 + 10.71 \times 10^{-3} T + 0.33 \times 10^{-5} T^{-2} \end{cases}$$

الف) متان در محفظه‌ی واکنش تحت دمای ۲۹۸K با اکسیژن خالص واکنش انجام می‌دهند و CO_2 و H_2O را به عنوان محصولات به وجود می‌آورند و همچنین مقداری گرما آزاد می‌شود. چون محفظه آدیباتیک فرض می‌شود، بنابراین مقدار گرمای آزاد شده، صرف‌یلا بردن دمای محصولات (H_2O, CO_2) می‌شود. با در نظر گرفتن نسبت $\frac{O_2}{CH_4} = 2$ (اجزای اولیه در شروع واکنش $\frac{1}{3} CH_4$ و $\frac{2}{3} O_2$ می‌باشد و اجزای نهایی واکنش $\frac{1}{3} CO_2$ و $\frac{2}{3} H_2O$ می‌باشد):



$$\begin{cases} \Delta H_{298}^{CH_4} = -74800 (J / mol) \\ \Delta H_{298}^{CO_2} = -393500 (J / mol) \\ \Delta H_{298}^{H_2O} = -241800 (J / mol) \end{cases}$$

در آغاز خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \frac{1}{3} \Delta H_{298}^{CH_4} + \frac{2}{3} (0) = 0 \\ &= -\frac{74800}{3} = -24933 (J) \end{aligned}$$

در پایان واکنش در دمای آدیباتیک شعله (T) که محصولات $\frac{1}{3} CO_2$ و $\frac{2}{3} H_2O$ بوجود آمدند، خواهیم داشت:



$$\Delta H_T = \frac{1}{3} \left(\Delta H_{298}^{CO_2} + \int_{298}^T \bar{C}_P^{CO_2} dT \right) + \frac{2}{3} \left(\Delta H_{298}^{H_2O} + \int_{298}^T \bar{C}_P^{H_2O} dT \right)$$

$$= \frac{1}{3} \left(-393500 + 30(T - 298) + \frac{10.71 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{0.33 \times 10^5}{-1} (T^{-1} - 298^{-1}) \right)$$

$$+ \frac{2}{3} \left(-241800 + 44.14(T - 298) + \frac{9.04 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{8.54 \times 10^5}{-1} (T^{-1} - 298^{-1}) \right)$$

حال با مساوی هم قرار دادن ΔH_T و ΔH_{298} ، دمای آدیاباتیک شعله (T) بدست می‌آید، خواهیم داشت:

$$\Rightarrow \Delta H_{298} = \Delta H_T \Rightarrow T = 4747K \quad (\text{دمای آدیاباتیک شعله})$$

ب) در شروع واکنش، در محفظه، نسبت ۹.۵۲ هوا و ۱، CH_4 خواهیم داشت. با احتساب اینکه ۲۱٪ هوا را اکسیژن و ۷۹٪ آن را نیتروژن تشکیل می‌دهد، کسر مولی اجزاء اولیه‌ی واکنش بدین شرح خواهد بود:

$$\begin{cases} X_{N_2} = \frac{0.79 \times 9.52}{10.52} = 0.714 \\ X_{O_2} = \frac{0.21 \times 9.52}{10.52} = 0.19 \\ X_{CH_4} = \frac{1}{10.52} = 0.095 \end{cases}$$

نکته: N_2 در واکنش شرکت نمی‌کند و با محصولات واکنش خارج می‌شود و ماده‌ای است که بایستی افزایش دمای آن نیز محاسبه شود.

$$\Rightarrow \Delta H_{298} = 0.714(0) + 0.19(0) + 0.095(-74800) = -7106(J)$$

در مورد محصولات واکنش و دمای آدیاباتیک شعله، طبق روند الف عمل می‌کنیم (محصولات، H_2O ، CO_2 و N_2 به کمرهای به ترتیب X_{CH_4} ، X_{O_2} و مقدار اولیه X_{N_2} می‌باشند)، خواهیم داشت:

$$\Delta H_T = 0.095 \left(\Delta H_{298}^{CO_2} + \int_{298}^T \bar{C}_P^{CO_2} dT \right) + 0.19 \left(\Delta H_{298}^{H_2O} + \int_{298}^T \bar{C}_P^{H_2O} dT \right)$$

$$+ 0.714 \left(\Delta H_{298}^{N_2} + \int_{298}^T \bar{C}_P^{N_2} dT \right)$$



با جایگذاری کمیت‌های مربوطه و حل انتگرال، مثل الف، ΔH_T معادله‌ای بر حسب T خواهیم بود که در ادامه خواهیم داشت:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}$$

و سرانجام دمای آدیاباتیک شعله به صورت زیر بدست می‌آید:

$$T = 2330K$$

۱۸۶ برای گرم کردن یک کیلوگرم کوردیریت ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) از ۲۹۸K تا نقطه ذوب آن (۱۷۳۸K)، چه مقدار گرما نیاز است؟

☑ پاسخ مسئله:

$$\begin{cases} M_{Mg} = 24.305 \text{ (gr / mol)} \\ M_{O} = 16 \text{ (gr / mol)} \\ M_{Al} = 27 \text{ (gr / mol)} \\ M_{Si} = 28 \text{ (gr / mol)} \end{cases}$$

$$M_{(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)} = 2(40.305) + 2(102) + 5(60) = 584.61 \text{ (gr / mol)}$$

$$n_{\text{کوردیریت}} = \frac{m}{M} = \frac{1000}{584.61} = 1.71 \text{ mole}$$

$$\Delta H_{298}^{2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2} = -9113.2 \text{ (J / mole)}$$

$$\bar{C}_p^{2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2} = 626.34 + 91.21 \times 10^{-3} T - 200.83 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_{1738} = \left(\Delta H_{298} + \int_{298}^{1738} \bar{C}_p dT \right) \times n$$

$$\Delta H_{1738} = \left(-9113.2 + \int_{298}^{1738} \bar{C}_p dT \right) \times 1.71$$

$$= (-9113.2 + 979799) \times 1.71$$

$$= 1659873 \text{ (J)} = 1660 \text{ (KJ)}$$

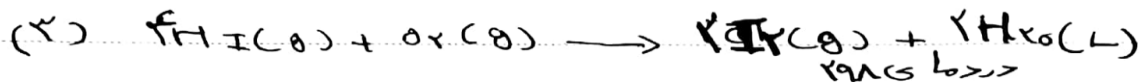
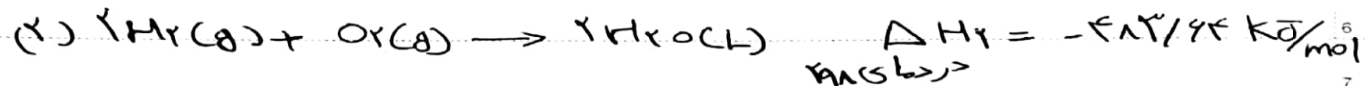
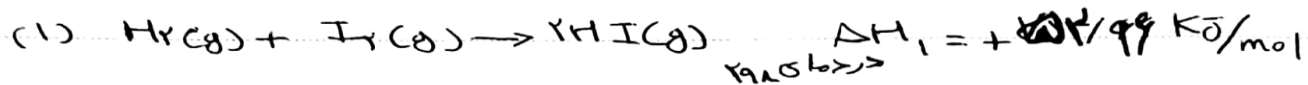


Substance	$S_{298}^{\circ} \pm \Delta S$ (J/deg mol)	$-\Delta H_{f,298}^{\circ} \pm \Delta H$ (kJ/mol)	Phase	T K	$C_p = A + BT + C/T^2 + DT^3$				H_f (kJ/mol)
					A	$B \times 10^3$	$C \times 10^{-5}$	$D \times 10^4$	
Mg ₂ Si	95.2 ± 0.8	2176.9 ± 2.5	liq	1350	93.30	—	—	—	97.9
Mg ₂ SiO ₄	67.9 ± 0.8	1548.5 ± 3.8	form	298	144.31	38.74	-32.84	-5.43	—
			liq	2163	205.02	—	—	—	71.1
MgSiO ₃			slone	298	92.05	33.05	-17.78	—	—
				903	120.33	—	—	—	0.7
				1258	122.42	—	—	—	1.6
			liq	1850	146.44	—	—	—	75.1
2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	407.1	9113.2	cord	298	626.34	91.21	-200.83	—	—



ما در نظر گرفتن واکنش‌های (۱) و (۲) محاسبه کنید ΔH و ΔU

واکنش (۳) را بنویسید



$$\Delta H_3 = -2\Delta H_1 + \Delta H_2 = -2 \times 52/96 - 487/94 = -519/50 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$p\Delta V \approx \Delta n_g RT$$

اگر از حجم‌های مذایع و جامد >

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

در معادله گاز صرف نظر کنیم

و گاز را کامل در نظر

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

بگیریم

$$\Delta n_g = -2$$

واکنش ۲

$$\Delta U = -519/5 \times 10^3 - (-2) \times 8.314 \times 298$$

$$\Delta U = -512/11 \text{ kJ/mol}$$

