



# جلسه هشتم

## تمرینات مربوط به قانون دوم ترمودینامیک





۲) رابطه آنتروپی گاز A با  $\gamma$  بصورت مقابل است.

$$\delta T = \gamma_0 + \gamma_0 T \ln \gamma$$

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

ظرفیت حرارتی گاز ایده‌آل

$$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dH}{T} = n c_p \frac{dT}{T}$$

$$\frac{ds}{dT} = \gamma_0 \ln \gamma + \gamma_0 = \frac{c_p}{T} \Rightarrow c_p = \gamma_0 T + \gamma_0 T \ln \gamma$$



1 تغییر آنتروپی، محیط رکل یک گاز ایده آل در اثر تحول آدیاباتیکی چگونه است؟

2 جواب:

3 در تحولات آدیاباتیکی  $q = 0$  است در نتیجه گرمایی با محیط

4 مبادله نمی شود. بنابراین می توان نوشت  $\Delta S = 0$

5 حال اگر تحول آدیاباتیکی برگشت پذیر باشد، طبق قانون دوم ترمودینامیک

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} = 0$$



حاله اگر محلول آبی یا یک برگشت ناپذیر باشد  
 کل  $\Delta S = \Delta S_{sys}$   
 $\Delta S = 0$

چون تغییرات است  $dS_{sys} = \frac{\delta q_{rev}}{T}$

$$du = \delta q - \delta w \quad du + \delta w = \delta q$$

$$\delta q = ncv dt + p dv$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta q}{T} = \int \frac{ncv dt + \frac{nRt dv}{v}}{T} = ncv \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



۳) تغییر آنتروپی در سیستم اتمیک و کل یک گاز ایده آل در اثر تحول

حجم ثابت چگونه است؟

در اثر تحول حجم ثابت، حالت برگشت پذیر و نه پذیر

$$\delta w = 0$$

$$du = \delta q \Rightarrow dq = ncv dT$$

$$ds_{\text{سیستم}} = \frac{dq}{T} \Rightarrow ds = ncv \frac{dT}{T} \Rightarrow s = ncv \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\delta_{\text{کل}} = \delta_{\text{محیط}} + \delta_{\text{سیستم}} = 0$$

در تحول برگشت پذیر



اما در برگشتن به دمای اولیه

$$\Delta S_{\text{بسیار}} = - \frac{\Delta q}{T} = - \frac{n C_V (T_f - T_i)}{T}$$

$$\int \Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{n C_V (T_f - T_i)}{T}$$



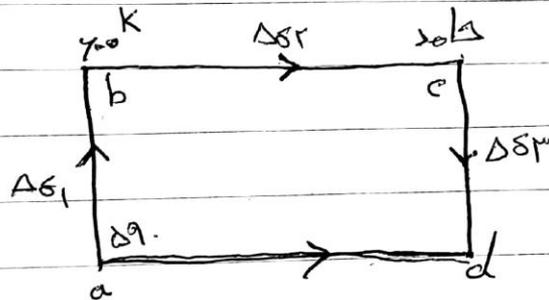
۳) محاسبه آنتروپی برای انجام یک آلیاژ در زیر نقطه انجماد چگونه است؟

چون آنتروپی در سه حالت تابع حالت است، می‌توانیم مسیری را در

منظر بگیریم که اطلاعات بر روی آن موجود است و سپس آنکرا

گیری می‌کنیم. برای مثال فرض کنید سه مذاب به جای انجام در

نقطه تعادل آن (۹۰۰K) بخواهد در دمای ۵۹۰K منجمد گردد.



$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$



بعضی به جای آنکه تغییرات آنژیوپاتی ایجاد در دمای  $59.1\text{K}$  که دمای

غیر تعادلی است را محاسبه می‌کنیم، ابتدا تغییرات آنژیوپاتی را در اثر افزایش

دمای تا  $400\text{K}$  را محاسبه می‌نموده و سپس تغییرات آنژیوپاتی در دمای تغییر

فاز سرب در  $400\text{K}$  که اطلاعات آن در جدول ترمودینامیکی موجود است

را محاسبه می‌کنیم و در نهایت تغییرات آنژیوپاتی سرب را از

$400\text{K}$  تا  $59.1\text{K}$  محاسبه می‌نموده و با هم جمع می‌کنیم.



$$\Delta s = \int_{290}^{400} c_p^{(1)} \frac{dT}{T} - \frac{L_f}{T_m} + \int_{400}^{290} c_p^{(2)} \frac{dT}{T}$$

علامت منفی در جمله عبارت  $\frac{L_f}{T_m}$  به علت آزاد شدن گرما در طی فرآیند

انجماد است که منجر به کاهش آنتروپی سیستم می شود.

④ برای  $\text{SiC}$  خاصه مقدار ظرفیت حرارتی برابر  $C_p = 51 + 2 \times 10^{-4} T$

کالری بر مول بر درجه کلوین می باشد. تغییرات آنترופی برای

گرم کردن یک مول  $\text{SiC}$  از دمای  $100 \text{ K}$  تا  $1000 \text{ K}$  چقدر است؟

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{100}^{1000} \left( \frac{51}{T} + 2 \times 10^{-4} \right) dT = 51 \ln 10 + 2 \times 10^{-4} (900) = 119.23 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

یک مول آب در  $T_1$  و یک مول آب در دمای  $T_2$  با هم مخلوط (✓)

می‌گردند. تغییر آنتروپی به علت مخلوط شدن چقدر است؟

$$T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_e} \frac{c_p dT}{T} + \int_{T_2}^{T_e} \frac{c_p dT}{T}$$

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_1 + T_2}{T_1} + c_p \ln \frac{T_1 + T_2}{T_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_p \ln \frac{T_1 + T_2}{T_1} + c_p \ln \frac{T_1 + T_2}{T_2}$$



DATE \_\_\_\_\_  
① ۱۵۰۰ گرم سرب با دمای  $1000^\circ\text{C}$  را در یک کانتینر آب با دمای

$100\text{g}$  آب با دمای  $25^\circ\text{C}$  می ریزد. تغییر آنتروپی سرب را جست آورید.

$$Q_{\text{Pb}} = n c_p \Delta T = \frac{15000}{207} \times \frac{9}{2} (273 - T)$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = n c_p \Delta T = \frac{100}{18} \times \frac{1}{2} (298 - T)$$

$$Q_{\text{Pb}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \Rightarrow T = 223 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{Pb}} = \int_{273}^{223} n c_p \frac{dT}{T} = \frac{15000}{207} \times \frac{9}{2} \ln \frac{223}{273} = -914 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$



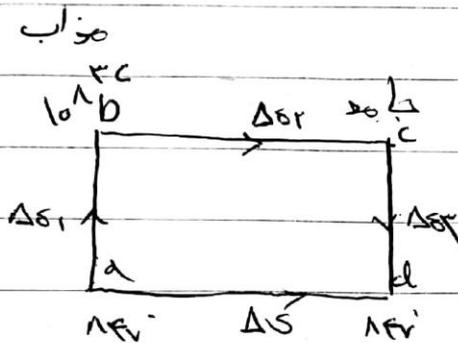
۹) نقطه انجماد طبیعی مس  $1013^{\circ}\text{C}$  می باشد اما مقدمات کوچکی از مذاب

مس می تواند تا دمای  $147^{\circ}\text{C}$  تحت تغییر دماسته باشد. تغییرات آن ترمویی

برای انجماد یک مول مس در دمای  $147^{\circ}\text{C}$  تغییرات است

$$L_f = 2100 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \text{و} \quad c_{p(\text{Cu})} = 5/41 + 1/5 \times 10^{-3} T$$

$$c_{p(\text{Cu})} = 7/5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



$$\Delta S = \int_{1013}^{147} c_{p(\text{Cu})} \frac{dT}{T} + \int_{147}^{1013} c_{p(\text{Cu})} \frac{dT}{T} - \frac{L_m}{T_m}$$

$$\Delta S = 7/5 \cdot 9 \ln \frac{1013}{147} - 1/5 \times 10^{-3} (1013 - 147) - \frac{2100}{1013}$$

$$\Delta S = -2/14 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



۱) تغییر آنتروپی واکنش‌های شیمیایی چگونه است؟

- تغییر آنتروپی در دمای ۲۹۸ کلوین با تغییر آنتالپی محاسبه

می‌شود، واکنش  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  را در نظر بگیرید. تغییرات

آنتروپی در دمای ۲۹۸ کلوین برابر است با:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = [c \Delta S_{298}^{\circ}(C) + d \Delta S_{298}^{\circ}(D)] - [a \Delta S_{298}^{\circ}(A) + b \Delta S_{298}^{\circ}(B)]$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT - \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT$$



جدول I

Substance	$S_{298} \pm \delta S$ (J/deg mol)	$-\Delta H_{298} \pm \delta H$ (kJ/mol)	Phase	T K	$C_p = A + BT + C/T^2 + DT^2$				$H_f$ (kJ/mol)
					A	$B \times 10^3$	$C \times 10^{-5}$ (J/deg mol)	$D \times 10^6$	
Ag	42.6	0.0	fcc	298	21.30	8.54	1.51	—	—
Ag(g)	172.9	-284.9	liq	1235	33.47	—	—	—	11.3
AgBr	107.1 ± 0.4	100.7 ± 0.8	gas	298	20.79	—	—	—	—
			cubic	298	33.18	64.43	—	—	—
AgBr(g)	257.0	-96.4	liq	700	62.34	—	—	—	13.0
AgBrO <sub>3</sub>	154.0	26.4	gas	298	37.49	—	-0.79	—	—
AgCl	96.2	127.0	tetrag	298	66.94	125.52	—	—	—
			cubic	298	62.26	4.18	-11.30	—	—
AgCl(g)	246.1 ± 0.2	-92.6	liq	728	66.94	—	—	—	13.2
AgF	83.7 ± 5.0	205.9 ± 3.8	gas	298	37.24	—	-1.42	—	—
AgF(g)	235.8	-7.1	cubic	298	53.05	16.15	-8.79	—	—
AgI	115.5 ± 1.3	61.9 ± 0.4	gas	298	35.56	—	-1.42	—	—
			α	298	35.77	71.13	—	—	—
			β	420	56.48	—	—	—	—
			liq	830	58.58	—	—	—	6.3
AgI(g)	264.2	-159.3	gas	298	37.40	—	-0.54	—	9.4
Ag <sub>2</sub> O	120.9 ± 0.4	31.1 ± 0.6	cubic	298	59.33	40.79	-4.60	—	—
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	167.4 ± 4.2	505.8 ± 2.5	cryst	298	79.37	108.16	—	—	—
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	218.0 ± 1.3	721.3	orth	298	132.21	66.94	-8.91	—	—
AgNO <sub>3</sub>	140.9 ± 0.4	124.5 ± 1.0	orth	298	36.65	189.12	—	—	—
			hex	433	106.69	—	—	—	2.5
Ag <sub>2</sub> S	143.5 ± 1.3	31.8 ± 0.8	liq	483	128.03	—	—	—	11.7
			monocl	298	64.60	39.96	—	—	—
			cubic	449	81.34	2.93	—	—	3.9
			cubic	859	82.72	—	—	—	0.5
			liq	1103	93.09	—	—	—	7.9
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	199.8 ± 0.4	717.1 ± 1.3	orth	298	96.65	116.73	—	—	—
			hex	700	96.65	116.73	—	—	15.7
			liq	933	205.02	—	—	—	18.0
Ag <sub>2</sub> Se	150.7 ± 0.8	43.5 ± 0.8	orth	298	65.14	54.89	—	—	—
			cubic	406	30.50	9.50	—	—	7.1
Ag <sub>2</sub> Te	153.6 ± 1.7	36.0 ± 0.6	orth	298	49.20	109.62	2.76	—	—
			cubic	421	78.87	3.85	10.42	—	6.6
			cubic	620	84.01	—	—	—	—



⑪  
تغییرات آنتروپی برای واکنش  $2V_2O_5(s) + O_2(g) \rightarrow 4VO_2(s)$  در دمای

۲۹۸K محاسبه است؟

$$\Delta S_{298}^{\circ}(VO_2) = +92/\Delta \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(V_2O_5) = +3\Delta \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(O_2) = 20.4/\Delta \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(298) = 2\Delta S_{298}^{\circ}(V_2O_5) - 4\Delta S_{298}^{\circ}(VO_2) - \Delta S_{298}^{\circ}(O_2)$$

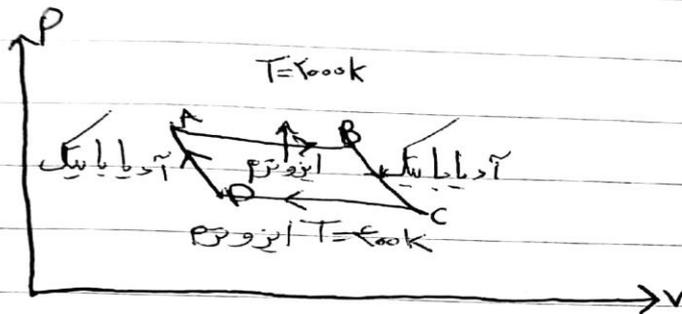
$$\Delta S^{\circ} = 2 \times (+3\Delta) - 4(92/\Delta) - (20.4/\Delta) = 191/2 \frac{J}{mol \cdot K}$$



۱۲) موتور روپرو مربوط به سيكل كارنو يك گاز كامل است.

حرارت جذب شده در اين سيستم تنها هيچ پائينده مقدار گرمای

مبادله شده با منبع سرد و رانندمان اين ماشين حرارتي چقدر است؟



چون سيكل بسته است  $\oint dQ = 0$

$$\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} = 0 \Rightarrow q_1 = q_2 \times \frac{T_1}{T_2} = 1500 \times \frac{400}{2000} = 300 \text{ ك}$$

و از طرفي رانندمان حرارتي برابر است با:

$$\eta = 1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{400}{2000} = 78\%$$



۱۳) یک موتور بخار بین دماهای  $30^{\circ}\text{C}$  و  $150^{\circ}\text{C}$ ،  $1000$  ژول کار انجام

می دهد. حداقل حرارتی که باید از منبع گرمایی تا این مقدار کار انجام

شود برابر است با:

$$W = Q_2 - Q_1 = 1000$$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{1000}{Q_2} = \frac{150 - 30}{150 + 273}$$

$$\Rightarrow Q_2 = 3525 \text{ J}$$

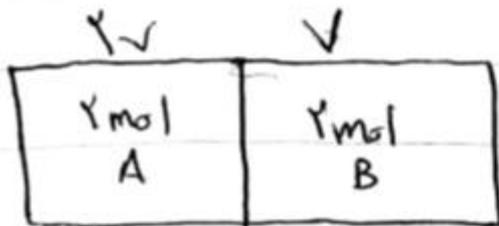


DATE / /

SUBJECT:

(۱۹) تغییر آنتروپی وضعیتی از مایعی که جدا از وسط در دماست می شود

حساب کنید.



$$\Delta S = -R [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$$

$$\Delta S = -R \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \Rightarrow \Delta S = -R \left( \ln \frac{1}{2} \right) \Rightarrow \Delta S = R \ln 2$$



۱۵) کار انجام شده در تحول برگشت پذیر - - - - از تحول برگشت ناپذیر

۳ است و گرمای خوب شده توسط سیستم در تحول برگشت پذیر - - - -

از تحول برگشت ناپذیر است

۱) کمتر - کمتر  بیشتر - بیشتر  ۲) کمتر - بیشتر  - بیشتر - کمتر  ۳) کمتر - بیشتر  - بیشتر - کمتر  ۴) بیشتر - کمتر



الف) یک ماشین بخار که بین دو دمای  $50^\circ\text{C}$  و  $30^\circ\text{C}$  کار می‌کند  
 به مقدار  $1000$  کار انجام می‌دهد. عوامل گرمایی که باید  
 از منبع گرمایی دریافت شود تا این مقدار کار تولید گردد  
 چقدر است؟ کدام یک از دو اقدام زیر که به مقدار بیشتری  
 بازده ماشین را افزایش می‌دهد؟

الف) افزایش دمای منبع تولیدکننده گرما (منبع گرمای بالاتر):  
 $\Delta T$   
 ب) کاهش دمای منبع دریافت کننده گرما (منبع سرد) به اندازه  
 $\Delta T$

داده های مسأله

$$\begin{cases}
 T_2 = 150^\circ\text{C} = 273 + 150 = 423\text{K} \\
 T_1 = 30^\circ\text{C} = 273 + 30 = 303\text{K} \\
 W = 1000\text{J}
 \end{cases}$$

خواسته های مسأله  
 $Q_2 = ?$

پاسخ سؤال

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{303}{423} = 0,283$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 0,283 = \frac{1000}{Q_2} \Rightarrow Q_2 = 3534 \text{ J}$$

الف)  $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$   $\xrightarrow{\text{افزایش دمای منبع سرد}}$   $\eta_{\text{الف}} = \frac{(T_2 + \Delta T) - T_1}{T_2 + \Delta T}$

ب)  $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$   $\xrightarrow{\text{کاهش دمای منبع سرد}}$   $\eta_{\text{ب}} = \frac{T_2 - (T_1 - \Delta T)}{T_2}$   
 $= \frac{T_2 + \Delta T - T_1}{T_2}$

همان طور که مشاهده می شود صورت کسر  $\eta_{\text{الف}}$  با صورت

کسر  $\eta_{\text{ب}}$  برابر است اما مخرج  $\eta_{\text{الف}}$  بزرگتر از مخرج کسر  $\eta_{\text{ب}}$

است چنان بر این:

$$\eta_{\text{ب}} < \eta_{\text{الف}}$$



یک مول گاز ایده‌آل طی مراحل پیوسته‌ی زیر متحول می‌شود:

(الف) از فشار  $1 \text{ atm}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$  به صورت انبساط آزاد به داخل خلاء انبساط می‌یابد تا حجمش دو برابر گردد.

(ب) سپس گاز در حجم ثابت تا  $125^\circ\text{C}$  گرم می‌شود.

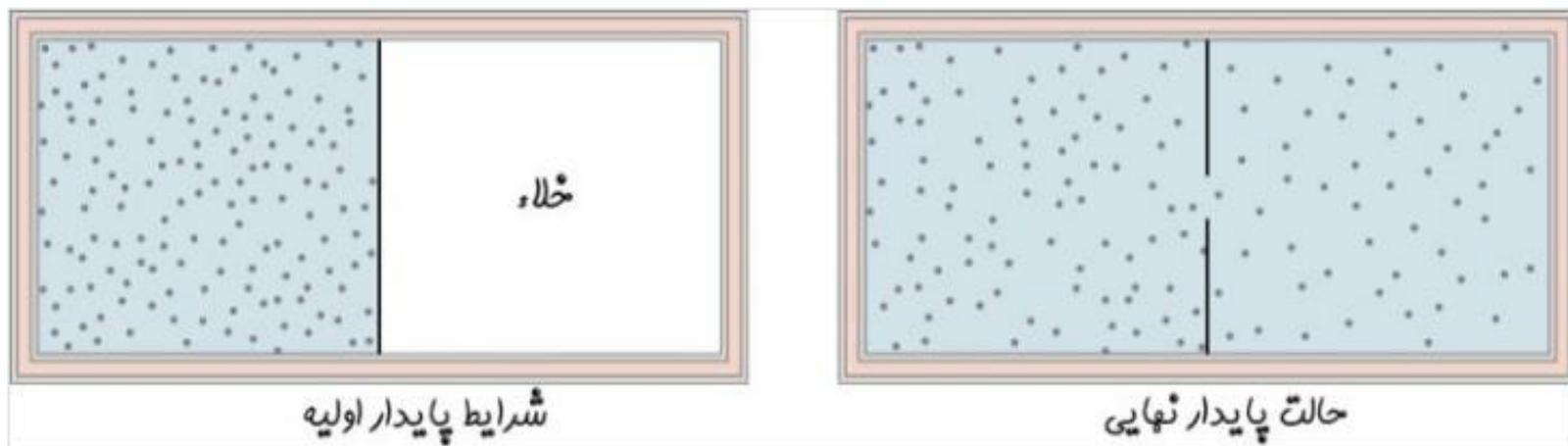
(ج) سپس گاز در دمای ثابت به طور برگشت پذیر منبسط می‌شود تا حجم آن مجدداً دو برابر شود.

(د) سرانجام، گاز به طور برگشت پذیر، در فشار ثابت تا دمای  $25^\circ\text{C}$  سرد می‌شود. تغییرات انتروپی، انتالپی و انرژی درونی و همچنین گرمای مبادله شده و کار انجام گرفته توسط گاز در کل فرآیند فوق را محاسبه کنید.



## فرآیند انبساط آزاد

یکی دیگر از فرآیندهای آدیاباتیک معروف، فرآیند «انبساط آزاد» (Free Expansion) است. در شکل زیر محفظه‌ای را می‌بینید که در یک سمت آن گاز ایده‌آل توسط یک غشاء جدا شده است. توجه داشته باشید که در سمت دیگر، خلا بوده و محفظه نیز عایق فرض شده. با توجه به این دو فرض، در صورت پاره شدن غشاء، گاز در محفظه پخش می‌شود.

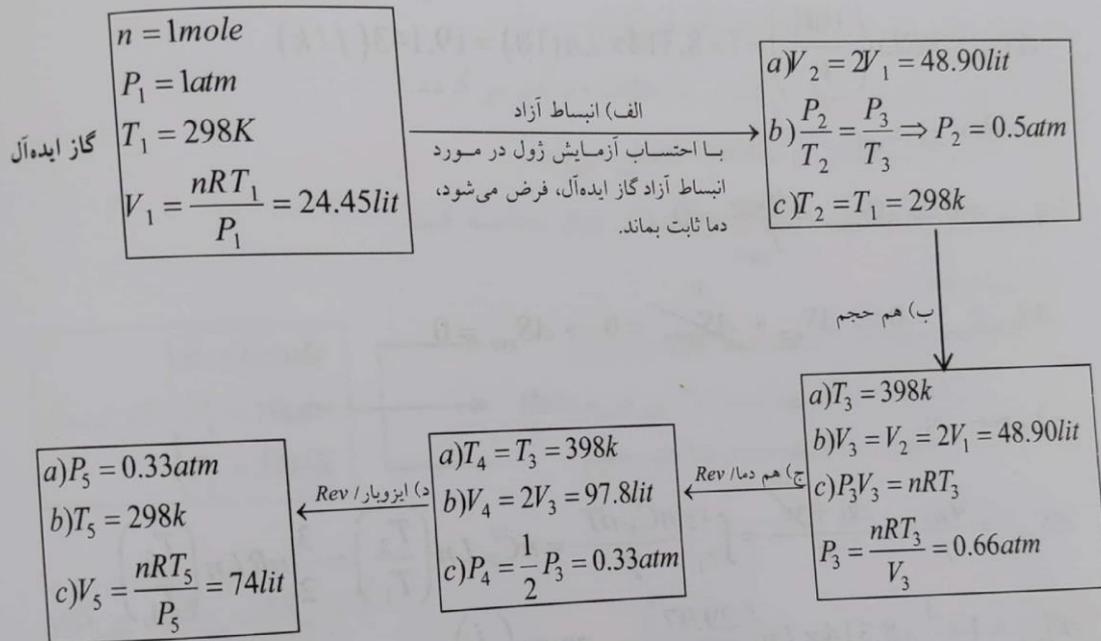


توجه داشته باشید که گاز در خلا پخش می‌شود، بنابراین در هنگام منتشر شدنش کاری انجام نمی‌دهد. از طرفی محفظه عایق است؛ بنابراین فرآیند به صورت آدیاباتیک انجام می‌شود. با صفر بودن  $W$  و  $Q$  در رابطه ۱، انرژی درونی سیستم نیز تغییری نخواهد کرد ( $\Delta U=0$ ).

خواسته‌ی مسئله:

$$\Delta H_{total}, \Delta S_{total}, \Delta U_{total}, w_{total}, q_{total} = ?$$

پاسخ مسئله:



$$w_{\text{الف}} = 0$$

$$w_{\text{ب}} = 0$$

$$w_{\text{ج}} = nRT \ln \frac{V_4}{V_3} = 1 \times 8.314 \times 398 \times \ln(2) = 2293.6 \text{ (j)}$$

$$w_{\text{د}} = P_5 \Delta V = P_5 (V_5 - V_4) = 0.33 \times (74 - 97.8) \times 101.3 = -795.6 \text{ j}$$

$$w_{total} = 0 + 0$$

$$\Rightarrow +2293.6 + (-795.6) = 1498 \text{ j}$$



$$\left. \begin{aligned}
 q_{\text{الف}} = \Delta U = 0 \\
 q_{\text{ب}} = \Delta U = n\bar{C}_V (T_3 - T_2) \Rightarrow \text{با فرض تک اتمی بودن گاز} \\
 q_{\text{ب}} = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (398 - 298) = 1247.1 \text{ J} \\
 q_{\text{ج}} = w_{\text{ج}} = 2293.6 \text{ J} \\
 q_{\text{د}} = q_{\text{پ}} = \Delta H = n\bar{C}_P (T_5 - T_4) \Rightarrow \text{با فرض تک اتمی بودن گاز} \\
 q_{\text{د}} = 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (298 - 398) = -2078.5 \text{ J}
 \end{aligned} \right\} q_{\text{total}} = 0 + 1247.1 + 2293.6 - 2078.5 = +1462.2 \text{ J}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta U_{\text{الف}} = 0 \quad (\text{براساس آزمایش ژول}) \\
 \Delta U_{\text{ب}} = q_V = q_{\text{ب}} = 1247.1 \text{ J} \\
 \Delta U_{\text{ج}} = 0 \quad (\text{هم دما}) \\
 \Delta U_{\text{د}} = n\bar{C}_V (T_5 - T_4) \\
 = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (298 - 398) = -1247.1 \text{ J}
 \end{aligned} \right\} \Delta U_{\text{total}} = 0 + 1247.1 + 0 - 1247.1 = 0 \text{ (J)}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta H_{\text{الف}} = 0 \quad (\text{براساس آزمایش ژول}) \\
 \Delta H_{\text{ب}} = n\bar{C}_P (T_3 - T_2) \\
 = 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (398 - 298) = 2078.5 \text{ J} \\
 \Delta H_{\text{ج}} = 0 \quad (\text{هم دما}) \\
 \Delta H_{\text{د}} = n\bar{C}_P (T_5 - T_4) \\
 = 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (298 - 398) = -2078.5 \text{ J}
 \end{aligned} \right\} \Delta H_{\text{total}} = 0 + 2078.5 + 0 - 2078.5 = 0 \text{ (J)}$$



$$\Delta S_{\text{الف}} = \frac{q_{\text{rev الف}}}{T_{\text{sys}}} = \frac{\Delta U_{\text{الف}}}{T} = 0 \left( \frac{j}{k} \right)$$

$$\Delta S_{\text{ب}} = n\bar{C}_V \text{Ln} \left( \frac{T_3}{T_2} \right)$$

$$= 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times \text{Ln} \left( \frac{398}{298} \right) = 3.60 \left( \frac{j}{k} \right)$$

$$\Delta S_{\text{ج}} = nR \text{Ln} \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$= 1 \times 8.314 \text{Ln} (2) = 5.76 \left( \frac{j}{k} \right)$$

$$\Delta S_{\text{د}} = n\bar{C}_P \text{Ln} \left( \frac{T_5}{T_4} \right)$$

$$= 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{Ln} \left( \frac{298}{398} \right) = -6.01 \left( \frac{j}{k} \right)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 0 + 3.60 + 5.76 - 6.01 = 3.35 \left( \frac{j}{k} \right)$$

