۱- محفظه ای آدیاباتیک توسط تیغه ای به دو قسمت مساوی با حجم V تقسیم شده است در یک طرف ۶۰ گرم گاز کامل A با دمای T و در طرف دیگر نیز ۶۰ گرم گاز کامل B با دمای T قرار دارد مطلوبست محاسبه تغییرات انتروپی سیستم وقتی که تیغه برداشته می شود $(M_B = 20\frac{gr}{mol}, M_A = 40\frac{gr}{mol})$

خلاصه نویسی داده های مساله :

آدیاباتیک است پس داریم $q = 0$

$$V_{1A} = V_{1B}$$
$$m_A = 60gr, m_B = 60gr$$
$$T_A = T, T_B = T$$
$$M_A = 40\frac{gr}{mol}, M_B = \frac{gr}{mol}$$

همانطور که در درس گفته شد می توان به دو روش محاسبه نمود

روش اول : محاسبه ΔS_{Conf} و ΔS_{th} در نهایت با جمع آنها ΔS_{Total} حساب شود.

$$n = \frac{m}{M} \qquad X_A = \frac{n_A}{n_T} \qquad X_B = \frac{n_B}{n_T}$$

$$\Delta S_{Conf} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

$$n_B = \frac{60}{20} = 3mol \qquad n_A = \frac{60}{40} = 1/5mol \qquad X_A = \frac{1/5}{1/5+3} = \frac{1}{3} \qquad X_B = \frac{3}{1/5+3} = \frac{2}{3}$$

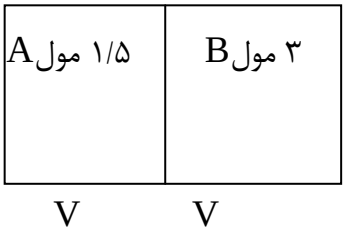
$$\Delta S_{Conf} = -R(1/5\ln\frac{1}{3} + 3\ln\frac{2}{3})$$

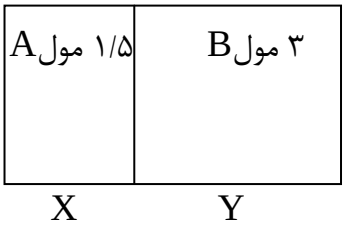
همانطور که می دانیم

$$(\ln ab = \ln a + \ln b, \ln\frac{a}{b} = \ln a - \ln b)$$
$$(\ln 1 = 0)$$

$$\Delta S_{Conf} = -R\left(1/5(\ln 1 - \ln 3) + 3(\ln 2 - \ln 3)\right) = -R(3\ln 2 - 4/5\ln 3)$$
$$\Rightarrow \Delta S_{Conf} = 4/5R\ln 3 - 3R\ln 2$$

برای محاسبه انتروپی حرارتی ، وضعیت دیواره را در شرایط تعادل بررسی می کنیم یا به عبارتی چنانچه هر طرف دیواره از یک نوع مجزا اتم تشکیل شده باشد می توان با نسبت گرفتن ، مکان تعادلی را محاسبه نمود.





$1/5A \quad 4/5$

$x = ? \quad 2v$

$$x = \frac{2v \times 1/5}{4/5} = \frac{2}{3}v$$

پس حجم ثانویه اتم های A ، $\frac{1}{3}(2v)$ می باشد. برای اتمهای B می توان این حجم را از حجم کل 2v کم کرد یا دوباره نسبت تناسب برقرار کرد

$$\begin{array}{ll} 3B & 4/5 \\ y=? & 2v \end{array}$$

$$y=\frac{2v\times 3}{4/5}=\frac{3}{2}(2v)$$

$$\Rightarrow y=\frac{4}{3}v$$

یا

$$2v-\frac{2}{3}v=\frac{4}{3}v$$

که حجم ثانویه اتم های B می باشد.

چون دما ثابت است کسر اول صفر میشود

$$\Delta S_{th}=nc\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \Delta S_{th}=\Delta S_{thA}+\Delta S_{thB}$$

$$\Delta S_{thA}=1/5R\ln\frac{V_2}{V_1}=1/5R\ln\frac{\frac{1}{3}(2v)}{v}=1/5R\ln(\frac{2}{3})=1/5R(\ln 2-\ln 3)$$

$$\Delta S_{thB}=3R\ln\frac{V_2}{V_1}=3R\ln\frac{\frac{2}{3}(2v)}{v}=3R\ln\frac{4}{3}=3R(\ln 4-\ln 3)$$

$$\Delta S_{th}=1/5R\ln 2-1/5R\ln 3+3R\ln 4+3R\ln 3$$

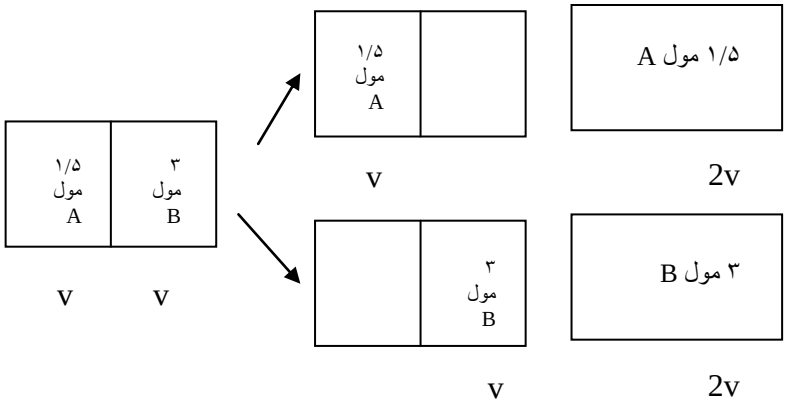
$$**\ln 4=\ln(2\times 2)=\ln 2+\ln 2=2\ln 2**$$

$$\Rightarrow \Delta S_{th}=7/5R\ln 2-4/5R\ln 3$$

$$\Delta S_{Total}=\Delta S_{th}+\Delta S_{Conf}=4/5R\ln 3-3R\ln 2+7/5Rn2-4/5R\ln 2$$

$$\Rightarrow \Delta S_{Total}=4/5R\ln 2$$

روش دوم: در این روش فرض می کنیم جزء دوم وجود ندارد و انتروپی هر جزء را به طور مستقل حساب می کنیم.



$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_{2A}}{V_{1A}} = 1/5R \ln \frac{2V}{V}$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_{2B}}{V_{1B}} = 3R \ln \frac{2V}{V}$$

$$\Delta S_A \qquad \Delta S_B$$

$$\Delta S_{Total} = 1/5R \ln 2 + 3R \ln 2 = 4/5R \ln 2$$

۲-تغییرات انتروپی ناشی از جدا کردن نیتروژن و اکسیژن را در ۲ ظرف با حجم برابر ، برای ۵ مول هوا محاسبه کنید؟

همان طور که می دانیم یک مول هوا از ۰/۸ نیتروژن و ۰/۲ مول اکسیژن تشکیل شده است

خلاصه نویسی داده های مساله

$$V_1 = V_2$$

$$n = 5mol\,(air) \quad X_{N_2} = 0.8 \quad X_{O_2} = 0.2 \qquad n_{O_2} = 0.2 \times 5 = 1 \qquad n_{N_2} = 0.8 \times 5 = 4$$

$$\Delta S_{Conf} = -R\left[n_A \ln X_A + n_B \ln X_B\right]$$

روش اول

$$\Delta S_{Conf} = -R\left[1\ln\frac{2}{10} + 4\ln\frac{8}{10}\right] = 5R\ln 5 - 4R\ln 4$$

$$\begin{cases} \ln\frac{2}{10} = \ln\frac{1}{5} = \ln 1 - \ln 5 = -\ln 5 \\ \ln\frac{8}{10} = \ln\frac{4}{5} = \ln 4 - \ln 5 \end{cases}$$

v v

x y

$$\begin{matrix} 1molO_2 & 5mol\,(Total) \\ x & 2v \end{matrix} \Rightarrow x = \frac{2}{5}v$$

$$\begin{matrix} 4molN_2 & 5mol\,(Total) \\ y & 2v \end{matrix} \Rightarrow y = \frac{8}{5}v$$

$$\Delta S_{O2} = nR\ln\frac{V_{2_{O2}}}{V_{1_{O2}}} = R\ln\frac{\frac{2}{5}v}{v} = R\ln\frac{2}{5}$$

$$\Delta S_{th} = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2}$$

$$\Delta S_{N2} = nR\ln\frac{V_{2_{N2}}}{V_{1_{N2}}} = 4R\ln\frac{\frac{8}{5}v}{v} = 4R\ln\frac{8}{5}$$

$$\Delta S_{th} = R\ln\frac{2}{5} + 4R\ln\frac{8}{5} = R\ln 2 - R\ln 5 + 4R\ln 8 - 4R\ln 5$$

$$\{\ln 8 = 3\ln 2\}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{th} = 13R\ln 2 - 5R\ln 5$$

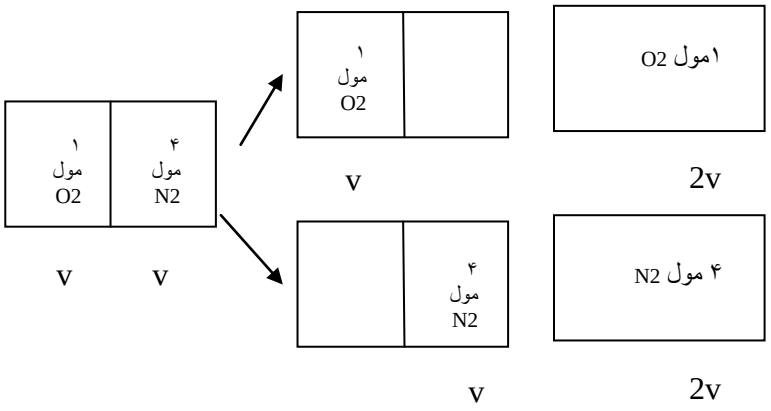
$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{th} + \Delta S_{Conf} = 13R\ln 2 - 5R\ln 5 + 5R\ln 5 - 4R\ln 4$$

$$(\ln 4 = 2\ln 2)$$

$$\Delta S_{Total} = 5R\ln 2$$

جدایش $\Delta S = -5R\ln 2$

روش دوم



$$\Delta S_{O_2} = nR\ln\frac{v_2}{v_1} = 1\times R\ln\frac{2v}{v} = R\ln 2$$

$$\Delta S_{N_2} = nR\ln\frac{v_2}{v_1} = 4R\ln\frac{2v}{v} = 4R\ln 2$$

$$\Delta S_{Total} = 5R\ln 2 \quad \Rightarrow \quad \text{جدایش } \Delta S = -5R\ln 2$$

۳- در محفظه ای طبق شکل به حجم $3v$ ، گازهای کامل A و B قرار دارند و توسط دیواره ای به دو بخش مجزا به حجم v و$2v$ تقسیم شده اند ، اگر دیواره بین دو بخش ناگهان پاره شود و گازهای دو طرف مخلوط شوند تغییرات انتروپی کل را محاسبه کنید؟

این مساله با دو مساله قبل تفاوت دارد در هر بخش از هر دو نوع اتم وجود دارد پس در بخش قبل از برداشتن دیواره انتروپی وضعیتی ایجاد می شود که ابتدا این انتروپی محاسبه می گردد. پس از آن دیواره برداشته می شود و

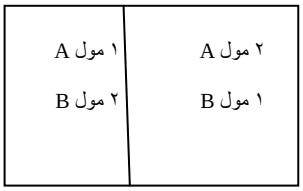
انتروپی وضعیتی را در این وضعیت حساب می کنیم. در نهایت این دو انتروپی را از هم کم می شود تا انتروپی وضعیتی محفظه حساب شود با این تفریق در واقع ما حالت های مشترک را که ۲ بار در محاسبات می آید حذف می کنیم.

قبل از برداشتن دیواره

$$n_{1A}=1mol \qquad n_{1B}=2mol \qquad n_{2A}=2mol \qquad n_{2B}=1mol$$

$$\Delta S_{Conf} = -R\sum n_i \ln x_i$$

$$X_{1A}=\frac{1}{3} \qquad X_{1B}=\frac{2}{3} \qquad X_{2A}=\frac{2}{3} \qquad X_{2B}=\frac{1}{3}$$



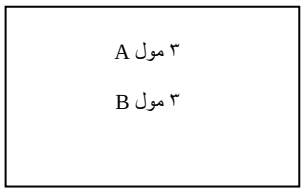
v 2v

$$\Delta S_{Conf\,1} = -R(1\times\ln\frac{1}{3}+2\ln\frac{2}{3}+2\ln\frac{2}{3}+1\times\ln\frac{1}{3})$$
$$= -R(2\ln\frac{1}{3}+4\ln\frac{2}{3}) = 6R\ln 3-4R\ln 2$$

بعد از برداشتن دیواره

$$n_A=3mol \qquad X_A=\frac{1}{2}$$

$$n_B=3mol \qquad X_B=\frac{1}{2}$$

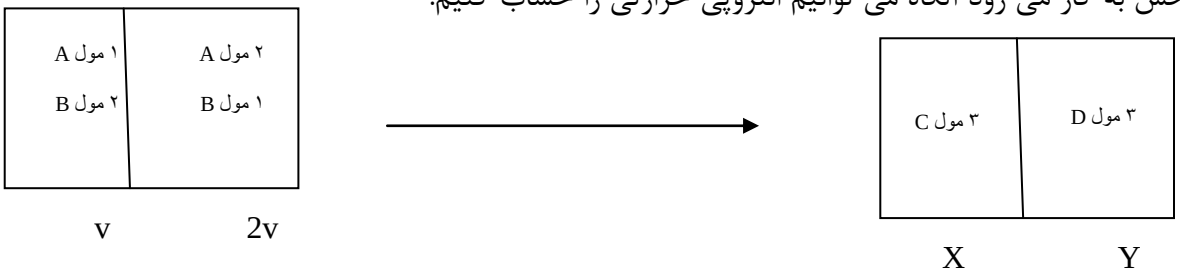


3v

$$\Delta S_{Conf\,2} = -R(n_A\ln X_A + n_B\ln X_B) = -R(3\ln\frac{1}{2}+3\ln\frac{1}{2}) = 6R\ln 2$$

$$\Delta S_{Conf\,i} = \Delta S_{Conf\,2} - \Delta S_{Conf\,1} = 6R\ln 2 - 6R\ln 3 + 4R\ln 2 = 10R\ln 2 - 6R\ln 3$$
$$\Rightarrow \Delta S_{Conf\,i} = 10R\ln 2 - 6R\ln 3$$

تغییرات انتروپی حرارتی : محاسبه انتروپی حرارتی مشابه دو مثال قبل نمی باشد زیرا در هر بخش دو جزء وجود دارد. برای محاسبه حجم ثانویه در هر مورد ابتدا مولهای هر بخش را با هم جمع می کنیم با فرض اینکه هم جنس باشند و حجم ثانویه را برای هر بخش محاسبه می کنیم به شیوه قبل. این حجم به دست آمده برای هر کدام از اجزاء آن بخش به کار می رود آنگاه می توانیم انتروپی حرارتی را حساب کنیم.



v 2v X Y

۱مول A و۲ مول B سمت چپ محفظه را با هم جمع می کنیم و ۳ مول C نام گذاری می کنیم
۲مول A و۱ مول B سمت راست محفظه را با هم جمع می کنیم و ۳ مول D نام گذاری می کنیم.

حال مشابه حالت قبل X وYرا محاسبه می کنیم. X حجم ثانویه اجزاء سمت چپ محفظه می شود و Y حجم ثانویه اجزاء سمت راست محفظه می باشد.

3molC 6mol (کل)

$$\Rightarrow X = \frac{3\times 3v}{6} = \frac{3}{2}v$$

X 3v

3molD 6mol (کل)

$$\Rightarrow Y = \frac{3\times 3v}{6} = \frac{3}{2}v$$

Y 3v

$$\Delta S_{th} = \Delta S_{A1} + \Delta S_{B1} + \Delta S_{A2} + \Delta S_{B2} = R\ln\frac{\frac{3}{2}v}{v} + +2R\ln\frac{\frac{3}{2}v}{v} 2R\ln\frac{\frac{3}{2}v}{2v} + R\ln\frac{\frac{3}{2}v}{2v}$$

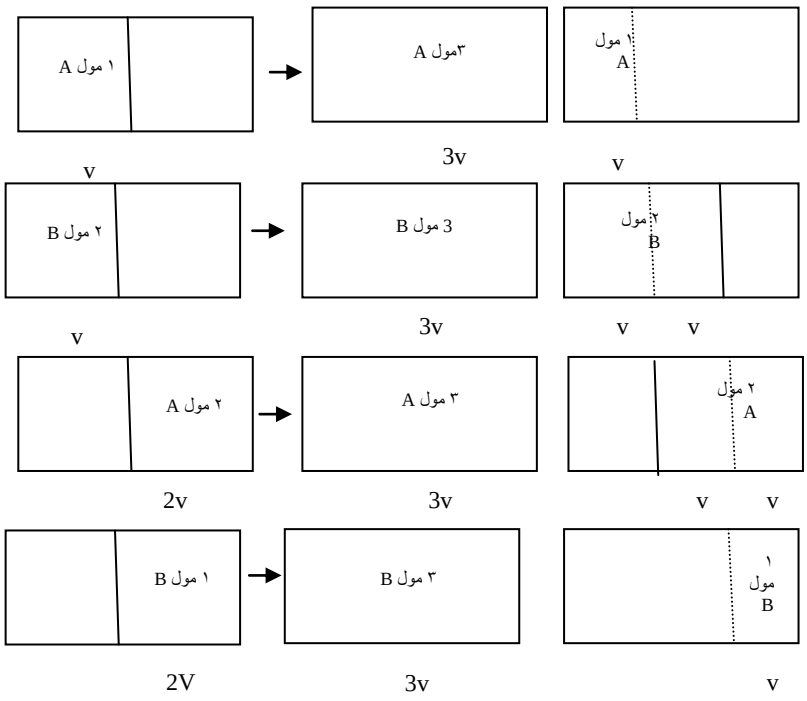
$$= R\ln\frac{3}{2} + 2R\ln\frac{3}{2} + 2R\ln\frac{3}{4} + R\ln\frac{3}{4} = 3R\ln\frac{3}{2} + 3R\ln\frac{3}{4}$$

$$= 3R(\ln 3 - \ln 2) + 3R(\ln 3 - \ln 4) = 3R\ln 3 - 3R\ln 2 + 3R\ln 3 - 3R\ln 4$$

$$= 6R\ln 3 - 9R\ln 2$$

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{th} + \Delta S_{Conf} = 6R\ln 3 - 9R\ln 2 + 10R\ln 2 - 6R\ln 3 = R\ln 2$$

روش دوم



$$\Delta S_{A1} = R\ln\frac{V}{V} = 0$$

$$\Delta S_{B1} = 2R\ln\frac{2V}{V} = 2R\ln 2$$

$$\Delta S_{A2} = 2R\ln\frac{2V}{2V} = 0$$

$$\Delta S_{B2} = R\ln\frac{V}{2V} = R\ln\frac{1}{2} = -R\ln 2$$

$$\Rightarrow \Delta S_{Total} = \Delta S_{A1} + \Delta S_{B1} + \Delta S_{A2} + \Delta S_{B2} = 2Rn2 - R\ln 2 = R\ln 2$$

$$\Rightarrow \Delta S = R\ln 2$$