دانشگاه صنعتی شاهرود

جلسه دهم

تمرین های مر بوط به توابع انرژی آزاد ، معادلات ماکسول و قانون سوم ترمودینامیک

یادآوری

$$dA = -SdT - pdV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

یاد آوری

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

① در دمای ۲۹۸ کلوین آیا اکسیداسیون سدیم طبق واکنش

$2Na + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$

$\Delta H^\circ_{298} = -300 \times 10^3$ $\qquad$ $\Delta S^\circ_{298} = -\%0\ V$

قابل انجام می باشد؟

جواب

$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$

$\Delta G^\circ_{298} = -300 \times 10^3 - (298)(0/05 \times 10^3) = -279/10\ kJ$

$\Delta G < 0$ پس واکنش انجام می شود

۵) عبارت $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$ معادل چیست؟

جواب

۳- در حجم ثابت داریم:

$$dq = du = c_v\, dT$$

$$ds = \frac{c_v\, dT}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{c_v\, dT}{T\, dP}\right)_V = \frac{c_v}{T}\left(\frac{dT}{dP}\right)_V$$

$$\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\frac{1}{v}$$

من فرض کنید x و y و z سه خصوصیت از حالت یک سیستم باشد

$$x = x(y, z)$$ از این صورت می‌توان نوشت

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$ حال اگر تغییر حالت بسیار کوچک باشد

$dx = 0$

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \longrightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \times \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = +\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{C_V}{T} \times \frac{\beta}{\alpha}$$

DATE / / SUBJECT:

(۴) با استفاده از اطلاعات داده شده نقطهٔ ذوب نیکل چقدر است؟

$$2Ni(s) + O_2(g) = 2NiO(s) \quad \Delta G^\circ_1 = -471200 + 172T\ J$$

$$2Ni(L) + O_2(g) = 2NiO(s) \quad \Delta G^\circ_2 = -505180 + 192.2T\ J$$

$$2Ni(s) = 2Ni(L) \Rightarrow \Delta G^\circ_m = \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2$$

$$\Delta G^\circ_m = 34980 - 20.2T$$

جواب:

در نقطهٔ ذوب سیستم در حال تعادل است و بنابراین $\Delta G_m = 0$ است.

در نتیجه می‌توان نوشت

$$\Delta G^\circ_m = 0 \Rightarrow 34980 - 20.2T = 0 \Rightarrow T = 1731K$$

④ یک مول از یک گاز ایده‌آل در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد از حجم ۱۰۰ml به حجم ۲۰۰ml می رسد، تغییرات ΔG در این فرآیند چند کالری است؟

حل:

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow dG = \frac{RT}{P}dp$$

$$G = RT\ln\frac{P_2}{P_1} \Rightarrow G = RT\ln\frac{V_1}{V_2} \Rightarrow 1.98 \times 300 \ln\frac{100}{200}$$

$$= -413.18 \frac{cal}{mol}$$

۵) آیا اکسیداسیون نلز Mg در دمای محیط امکان‌پذیر است؟

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$

ΔH°_f -۶۰۰ Kcal

$\Delta S^\circ =$ -۵ $\frac{cal}{K}$

جواب:

برای انجام اکسیداسیون می‌بایست تغییرات انرژی آزاد واکنش در دمای محیط (۲۹۸K) منفی باشد

$$\Delta G^\circ = -۶۰۰\,۰۰۰ + ۵ \times ۲۹۸$$

$$\Delta G^\circ = -۵۹۸۵۱ \text{ kcal}$$

⑥ با استفاده از روابط ماکسول نشان دهید که آنتالپی یک گاز ایده‌آل در دماهای ثابت تابع فشار نمی‌باشد.

حل:

$$H = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

با استفاده از روابط ماکسول $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\times\left(-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) + V$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) - T\times\frac{nR}{p} + \frac{nRT}{p} = 0$$

DATE / / SUBJECT:

(۷) تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش $2NiS \longrightarrow Ni + S_2$ به صورت زیر است، تغییر آنتروپی واکنش را به دست آورید؟

جواب:

$$\Delta G^\circ = -179000 - 7.12 T \ln T + 123T$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

$$-\Delta S = \frac{d(\Delta G)}{dT} = 123 - 7.12 - 7.12 \ln T$$

$$-\Delta S = 115.88 - 7.12 \ln T \Rightarrow \Delta S = 7.12 \ln T - 115.88$$

(۸) تغییرات آنتروپی یک سیستم جرم ثابت و حرارت تغییرناپذیر از کدام

رابطه جوشتمن آید؟

جواب:

آنتروپی تابع متغیرهای T و P می‌باشد پس داریم $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT$

طبق معادلات ماکسول $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

$ds = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot dP + 0 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

$ds = -\alpha v\, dP \Rightarrow \Delta s = \int_{P_1}^{P_2} -\alpha v \cdot dP$

(۱) تغییرات آنتالپی یک سیستم در اثر تغییر فشار در دمای ثابت

بدست آورید؛

حواب:

$$dH = TdS + Vdp$$

از معادله ماکسول

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad \text{و} \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\alpha V + V = V(1-\alpha T) \Rightarrow \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{p_1}^{p_2} (1-\alpha T)V\,dp$$

۵۱- افزایش آنتالپی یک مول طلا در دمای ۲۷۳ درجه کلوین حاصل افزایش فشار از یک اتمسفر تا ۴۹۲ اتمسفر چند ژول است؟ (cm^3)

حجم مولی طلا در دمای ۲۷۳ درجه کلوین $10/2 cm^3$ و ضریب انبساط حرارتی آن $4,322 \times 10^{-5} K^{-1}$ می‌باشد)

حل:

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V(1-\alpha T)\,dp$$

$$\Delta H = 10/2 \times 10^{-3}\left(1 - 4/322 \times 10^{-5} \times 273\right)(492-1) \times \frac{1/013}{0/0821}$$

$$\Delta H = 503 J$$

Sahand

DATE / / SUBJECT:

(۱۱) تغییرات آنتالپی ذوب یک مول نیکل جامد را در حد ذوب حساب کنید.

جواب:

$$2Ni(s) \rightleftharpoons 2Ni(l) \qquad \Delta G = +35200 - 20.4T$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \frac{d\left(\frac{35200 - 20.4}{T}\right)}{dT} = -\frac{35200}{T^2}$$

$$-\frac{35200}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \Delta H = 35200$$

(۱۴) فرض اینکه جیوه تابع قانون ترونتون باشد گرمای نهان تبخیر آن چقدر است؟ نقطه جوش نرمال جیوه ۳۵۷°C است.

جواب:

$$T_b = ۳۵۷ + ۲۷۳ = ۶۳۰\,K$$

طبق قانون ترونتون

$$\frac{\Delta H_b}{T_b} = ۸۸ \Rightarrow \frac{\Delta H_b}{۶۳۰} = ۸۸ \Rightarrow \Delta H_b = ۸۸ \times ۶۳۰ =$$

$$\Rightarrow ۵۵۴۴۰ \frac{J}{mol.}$$

DATE / /

(۱۳) کدام یک از شرایط زیر رسیدن به یک مار کدوانس به حالت تعادل داخلی را دشوار و یا حتی غیرممکن می‌سازد؟

جواب:

۱) داشتن نقص شکلهای

۲) کردیستالی بودن

۳) خالص بودن

۴) داشتن شبکه منظم

در هر دمایی یک ماده خالص و کریستالی، در حالت تعادل می‌تواند تعدادی نقص
شبکه‌ای داشته باشد. وجود این نقص‌های شبکه‌ای منجر به ایجاد آنتروپی اختلاط
می‌گردد. برای اینکه تعادل داخلی حاصل شود باید با کاهش دما تعداد نقص‌های
شبکه‌ای نیز کاهش یابد. این نقص‌های شبکه‌ای باید با نفوذ به سطح کریستال
از بین بروند. با کاهش دما نفوذ کندتر شده و نهایتاً تعداد غیرتعادلی از نقص‌های
شبکه می‌تواند در کریستال منجمد شود که باعث می‌گردد در صفر مطلق، آنتروپی
کریستال صفر نباشد.

DATE / / SUBJECT:

(۱۴) نقطه انجماد طبیعی مس ۱۰۸۳°C می‌باشد اما قطرات کوچکی

از مذاب مس در دمای ۸۲۷°C تحت تبرید داشته باشد

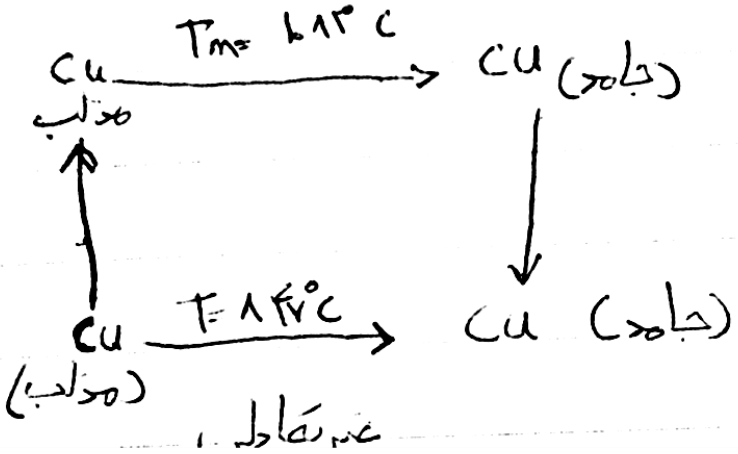
تغییرات انرژی آزاد برای انجماد یک مول مس در دمای ۸۲۷°C چقدر

است؟

$L_f = 2100\ cal/mol$

$C_{P(s)} = 5.41 + 1.5\times10^{-3}T$

$C_{P(L)} = 7.10\ cal/mol\,K$



غیر تعادلی

$$\Delta G_{L \to \delta} = \Delta G_{T \to Tm} + \Delta G_{L \to \delta} + \Delta G_{Tm \to T}$$

عبور قطعی — ذوب — تعادلی — جامد

$$\Delta H_{L \to \delta} = \Delta H_{T \to Tm} + \Delta H_{L \to \delta} + \Delta H_{Tm \to T}$$

غیر تعادلی — ذوب — تعادلی — جامد

$$\Delta S = \Delta S_{T \to Tm} + \Delta S_{L \to \delta} + \Delta S_{Tm \to T}$$

غیر تعادلی — ذوب — تعادلی — جامد

$$\Delta H_{T \to TM} + \Delta H_{TM \to T} = \int_{T}^{T_M} (C_{P_L} - C_{P_S})\,dT = \int_{1156}^{1254} (7.09 - 7.5 \times 10^{-3} T)\,dT$$

ذوب > 0 — Δ

$\cdot 54.98 \frac{cal}{mol}$

$$\Delta H_{L \to S} = -\Delta H_m = -3100 \frac{cal}{mol}$$

تعادلی

$$\Delta H_{L \to S} = -3100 + 54.98 = -3045 \frac{cal}{mol}$$

غیر تعادلی

$$\Delta S_{T\to T_m} + \Delta S_{T_m - T} = \int_{T}^{T_m} (C_{P_L} - C_{P_S}) \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_{1120}^{1356} (2.09 - 1.05 \times 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = 0.05 \frac{cal}{mol\,K}$$

$$\Delta S_{L\to S} = \frac{\Delta H_m}{T_m} = -\frac{3100}{1356} = -2.28 \frac{cal}{mol\,K}$$

$$\Delta S_{\text{غیرتعادلی}} = -2.28 + 0.05 = -2.23 \frac{cal}{mol\,K}$$

$$\Delta G_{L\to S} = \Delta H_{L\to S} - T\Delta S_{L\to S} = -3.05 - (1.11 \times -2.23)$$

(غیرتعادلی) (غیرتعادلی) (غیرتعادلی)

$$= -0.47 \frac{cal}{mol}$$

(۱۱) تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش $MoO_3(s) + 3H_2(g) = Mo_{(s)} + 3H_2O(g)$

در دمای $1000^\circ K$ چقدر است؟

پاسخ:

انرژی آزاد تشکیل MoO_3 و H_2O در دمای $1000K$ برابر $-120\,000$ و $-57\,500$ کیلوکالری بر مول است.

(۱) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta G_{1000} = -57\,500 \frac{cal}{mol}$

(۲) $Mo + \frac{3}{2}O_2 = MoO_3 \qquad \Delta G_{1000} = -120\,000 \frac{cal}{mol}$

حال اگر بخواهیم از جمع دو معادله بالا، واکنش $MoO_3(s) + 3H_2(g) = Mo_{(s)} + 3H_2O(g)$ را بدست بیاوریم، باید واکنش اول ۳ برابر شده و واکنش دوم معکوس شود.

$$2H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) = 2H_2O(g)$$

حیتا براین داریم

$$\Delta G_{1000} = -134500 \frac{cal}{mol} \quad (1)$$

$$MoO_3(s) = \frac{3}{2}O_2(g) + Mo(s) \quad \Delta G_{1000} = 120000 \frac{cal}{mol} \quad (2)$$

$$MoO_3(s) + 2H_2(g) = Mo(s) + 2H_2O(g)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow \Delta G_{1000} = -134500 + 120000 = -14500 \frac{cal}{mol}$$

(۱۶) برای گاز غیر ایده‌آلی انرژی آزاد هلمهولتز از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$A = -\frac{a}{V} - RT\,Ln(V-b) + F(T)$$

رابطه فشار در آن به چه صورت است؟

جواب:

$$dA = -SdT - pdV$$

برای محاسبه p لازم است که $-\frac{dA}{dV}$ را در دمای ثابت بدست آوریم.

$$A = -\frac{a}{V} - RT\,Ln(V-b) + F(T)$$

$$-\frac{dA}{dV} = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b}$$

④ صحت روابط زیر را تحقیق کنید

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T}$$

$$dG = V dp - S dT \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (1)$$

$$dA = -S dT - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T}$$

وقتی فشار روی یک مایع به جرم ۳۰ گرم بطور ایزوترم
به میزان ۳۰۰۰ اتمسفر افزایش یابد. انرژی آزاد آن به اندازه
۱۲۰۰ ژ افزایش می یابد. حجم جسمی (دانسیته) مایع
حدود چقدر است؟

$$dG = Vdp - SdT^{\circ}$$

$$dG = Vdp \Rightarrow \Delta G \; V \Delta P$$

$$1200\,J = V \times 3000\,atm \times \left(\frac{1\,atm}{10^{5}\,Pa}\right) \Rightarrow V = 4\times10^{-5}\,m^{3}$$

$$\rho = \frac{30\times10^{-3}}{4\times10^{-5}\,m^{3}} = 750\,\frac{kg}{m^{3}}$$

۱۴ - تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای انجماد آب در

$-1^{\circ}C$ برابر ۲۱/۹- ژول بر مول و برای انجماد در $+1^{\circ}C$

برابر ۲۲/۱ ژول بر مول است. ΔS° برای ذوب یک مول یخ

ژول بر مول

بر حسب درجه سانتیگراد چند درجه کلوین است؟

با فرض ثابت بودن C_p در حالت جامد و مایع و

عدم تغییر با دما

$$-21/9 = \Delta H^{\circ} - 272\,\Delta S^{\circ}$$

$$+22/1 = \Delta H^{\circ} - 274\,\Delta S^{\circ}$$

$$44 = -2\Delta S^{\circ} \Rightarrow \Delta S^{\circ} = -22$$