(6-2) Μία ποσότητα 6 moles ενός ιδανικού αερίου θερμαίνεται (Ε-31)
υπό σταθερό όγκο σε μία αντιστρεπτή διεργασία από 17°C σε 35°C τελική θερμοκρασία. Υπολογίσετε την μεταβολή στην εντροπία του, ΔS. Ποιά θα ήταν η ΔS αν η θέρμανση είχε πραγματοποιηθεί με μη αντιστρεπτό τρόπο;
Δίνεται $\bar{C}_v = \frac{3}{2} R_u$, $R_u = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Γνωρίζουμε ότι $ds = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{\cancel{dv}^{\,0}}{v} \rightarrow \int_1^2 ds = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta s = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ Μεγέθη διαιρεμένα με μάζα (m)

$\downarrow$

$\Delta \bar{s} = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S = N \cdot \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} \rightarrow$

$\uparrow$

Ανά mol

$\rightarrow \Delta S = 6\,\cancel{mol}\ \frac{3}{2}\ 8{,}314 \frac{J}{K \cdot \cancel{mol}} \ln \frac{308K}{290K} \rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{\Delta S = 4{,}5 \frac{J}{K}}$

Αν η θέρμανση είχε πραγματοποιηθεί με μη αντιστρεπτό τρόπο τότε και πάλι $\Delta S = 4{,}5\ J/K$. Η εντροπία S ενός συστήματος είναι θερμοδυναμική ιδιότητα και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση.

Εντούτοις, προσοχή: Η ΔS πρέπει πάντα να υπολογίζεται κατά μήκος μιάς αντιστρεπτής διαδρομής (διεργασίας) που θα συνδέει την αρχική με την τελική κατάσταση

(6-3) (Ε-32)

Μία ποσότητα 0,35 mole ενός ιδανικού αερίου βρίσκεται στους 15,6 °C και συστέλλεται από αρχικό όγκο 1,2 L σε τελικό όγκο 7,4 L. Υπολογίστε τα μεγέθη W, Q, ΔU και ΔS αν η διεργασία πραγματοποιείται με δύο τρόπους:

(α) Ισόθερμα και αντιστρεπτά

(β) Ισόθερμα και μη αντιστρεπτά υπό σταθερή πίεση 1 atm.

Δίνεται $R_u = 8{,}314 \frac{J}{K.mol}$ και ότι 1 L.atm = 101,3 J

(α) Ισόθερμη και αντιστρεπτή

$$\cancel{\Delta U}^{\,0} = Q_{rev} - W_{rev} \Rightarrow Q_{rev} = W_{rev}$$

$$W_{rev} = \int_1^2 P.dV = \int_1^2 \frac{NR_uT}{V} dV = N.R_uT \ln\frac{V_2}{V_1} = 0{,}35\,mol.8{,}314\frac{J}{K.mol}\,288{,}8K \cdot \ln\frac{7.4L}{1.2L} =$$

$$= 1{,}53 \text{ kJ}$$

Άρα $Q_{rev} = 1{,}53$ kJ και είναι $\underline{\underline{Q_{rev}}}$

Άρα $\Delta S_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1{,}53\,kJ}{288{,}8K} = 5{,}3\,\frac{J}{K}$

(β) Ισόθερμη και μη-αντιστρεπτή

$$\cancel{\Delta U}^{\,0} = Q_{irr} - W_{irr} \Rightarrow Q_{irr} = W_{irr}$$

$$W_{irr} = P_{εξ}.\Delta V = 1\,atm.(7{,}4-1{,}2)L = 6{,}2\,L.atm = 6{,}28.10^2\,J$$

$$Q_{irr} = 6{,}28.10^2\,J$$

$$\Delta S_{irr} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1{,}53.10^3\,J}{288{,}8K} = 5{,}3\,\frac{J}{K}$$ Προσοχή όχι $\Delta S \neq \frac{Q_{irr}}{T}$

$\Delta S_{irr} = \Delta S_{rev}$ Ίδια η αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος.

(6-4)

Μία ποσότητα 0,5 mol ενός ιδανικού αερίου βρίσκεται (Ε-33) στους 20°C και εκτονώνεται ισόθερμα και αντιστρεπτά από όγκο 1 L σε όγκο 5 L. Υπολογίστε $\Delta S_{συστ}$, $\Delta S_{περιβ}$ και $\Delta S_{ολ}$.

Αν η ίδια ισόθερμη διαδικασία γίνει μη αντιστρεπτά ένανται μίας σταθερής εξωτερικής πίεσης $P_{εξ} = 2\,atm$ να υπολογίσετε και πάλι $\Delta S_{συστ}$, $\Delta S_{περ.}$ και $\Delta S_{ολ}$.

$1\,L\cdot atm = 101{,}3\,J$ $\qquad R_u = 8{,}314 \frac{J}{K\cdot mol}$

(α) Ισόθερμα και αντιστρεπτά

$$\left.\begin{aligned} \cancel{\Delta U}^{\,0} = Q - W \Rightarrow Q = W \\ W = N R_u T \ln\frac{V_2}{V_1} \end{aligned}\right\} \Rightarrow Q = Q_{rev} = N R_u T \ln\frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q = 0{,}5\,mol \cdot 8{,}314\,\frac{J}{K\cdot mol} \cdot 293\,K \ln\frac{5L}{1L} = 1960{,}3\,J$$

Αυτή η θερμότητα κερδίζεται από το σύστημα (αέριο) ($Q_{συστ} = +1960{,}3\,J$) και χάνεται από το περιβάλλον ($Q_{περ} = -1960{,}3\,J$)

$$\left.\begin{aligned} \text{Άρα } \Delta S_{συστ} = \frac{+1960{,}3\,J}{293\,K} = +6{,}7\,J/K \\ \Delta S_{περ} = \frac{-1960{,}3\,J}{293\,K} = -6{,}7\,J/K \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta S_{ολ} = 0$$

(β) Ισόθερμα και μη αντιστρεπτά

$$\Delta S_{συστ} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{+1960{,}3\,J}{293\,K} = +6{,}7\,J/K$$

Προσοχή: Η $Q_{συστ.} \neq Q_{rev}$ σε αυτή την περίπτωση. Αλλά πρέπει να θέσουμε Q_{rev} στον αριθμητή της σχέσης $\Delta S_{συστ.}$

$$\cancel{\Delta U}^{\,0} = Q_{irr} - W_{irr} \Rightarrow Q_{irr} = W_{irr} = P_{εξ}\cdot \Delta V = 2\,atm \cdot 4\,L = 8\,L\,atm \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q_{irr} = W_{irr} = +810\,J$$

Άρα το περιβάλλον έχασε θερμότητα $Q_{περ} = -810\,J$

Άσκηση 6-4 συνέχεια

$$Q_{περ} = -810\,J$$

Άρα $\Delta S_{περιβ} = \dfrac{-810J}{293K} = -2{,}8\,\dfrac{J}{K}$

<u>Προσοχή</u>: Για το περιβάλλον $Q_{rev\ περιβάλλον} = Q_{irr\ περιβάλλον}$.

Το περιβάλλον είναι μία μεγάλη δεξαμενή. Η ανταλλαγή θερμότητας και έργου μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, αλλάζει ελάχιστα τις ιδιότητες (κατάσταση) του περιβάλλοντος

Οπότε $\Delta S_{ολ} = \Delta S_{συστ} + \Delta S_{περ} = 6{,}7\,\dfrac{J}{K} - 2{,}8\,\dfrac{J}{K} =$

$$= +3{,}9\,\frac{J}{K}$$

Άρα $\Delta S_{ολ} > 0$ στην μη-αντιστρεπτή διεργασία όπως αναμένεται.

6-5 Η ειδική θερμότητα $\bar{C}_p$ του $Cl_2(g)$ δίνεται από τη σχέση $\bar{C}_p = (31 + 0{,}008T)\frac{J}{K.mol}$

Υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας ΔS όταν 2 moles της ουσίας $Cl_2(g)$ θερμαίνονται από τους 300K στους 400K υπό σταθερή πίεση.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n\bar{C}_p\,dT}{T} = 2\int_{300K}^{400K} \frac{31+0{,}008.T}{T}\,dT =$$

Προσοχή: Θυμόμαστε ότι όταν P= σταθερή
$\delta Q = dH$ και επίσης ότι
$dH = n\bar{C}_p\,dT$

$$= 2\int_{300K}^{400K}\frac{31\,dT}{T} + 2\int_{300K}^{400K} 0{,}008.dT =$$

$$= 2.31\ \ln T\Big|_{300k}^{400k} + 2.(0{,}008.T)\Big|_{300k}^{400k} =$$

$$= 2\cancel{mol}\,31\frac{J}{K.\cancel{mol}}\ln\frac{400}{300} + 2\cancel{mol}.0{,}008(400-300)\frac{J}{K.\cancel{mol}}$$

$$= 17{,}84\frac{J}{K} + 1{,}6\frac{J}{K} = 19{,}44\frac{J}{K}$$

6-6 Προβλέψτε θεωρητικά αν για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις η μεταβολή της εντροπίας είναι θετική ή αρνητική.

(a) $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$

Προβλέπεται $\Delta S < 0$ γιατί στα αντιδρώντα υπάρχει ένα αέριο (φάση της ύλης με υψηλή μοριακή αταξία) ενώ το προϊόν είναι ένα στερεό (φάση της ύλης με μεγαλύτερη τάξη από ένα αέριο) (β) $O(g) + O(g) \rightarrow O_2(g)$

2 moles ενός αερίου μετατρέπονται σε ένα mole αερίου. Άρα προβλέπεται μείωση της αταξίας (αύξηση της τάξης) δηλ. $\Delta S < 0$

(γ) $NH_4Cl_{(s)} \rightarrow NH_3(g) + HCl_{(g)}$

$\Delta S > 0$ Αύξηση αταξία.

Στερεό αντιδρών → Αέρια Προϊόντα

(δ) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$

ΔS κοντά στο μηδέν. Πιθανό $\Delta S > 0$ ή $\Delta S < 0$ δεν είναι σίγουρο

2 moles αερίων αντιδρώντων → 2 moles αερίων προϊόντων.

Δεν υπάρχει εμφανής αύξηση ή μείωση αταξίας.

(6-7) Παραγωγή εντροπίας σ'ένα τοίχο. Παρατηρείται ροή θερμότητας διαμέσου ενός τοίχου ενός σπιτιού, διαστάσεων 5m × 6m και πάχος 30 cm με θερμική αγωγιμότητα $k = 0{,}69\ W/m \cdot {}^\circ C$. Η θερμοκρασία του εξ. περιβάλλοντος είναι 0°C και του σπιτιού 27°C. Οι θερμοκρασίες στην εξωτερική και εσωτερική επιφάνεια του τοίχου είναι αντίστοιχα 5°C και 20°C. Να υπολογιστούν

α) Ρυθμός μεταφοράς θερμότητας μέσω του τοίχου $(\dot{Q})$

β) Ρυθμός παραγωγής εντροπίας μέσα στον τοίχο $(\dot{S}_{gen,\, τοίχος})$

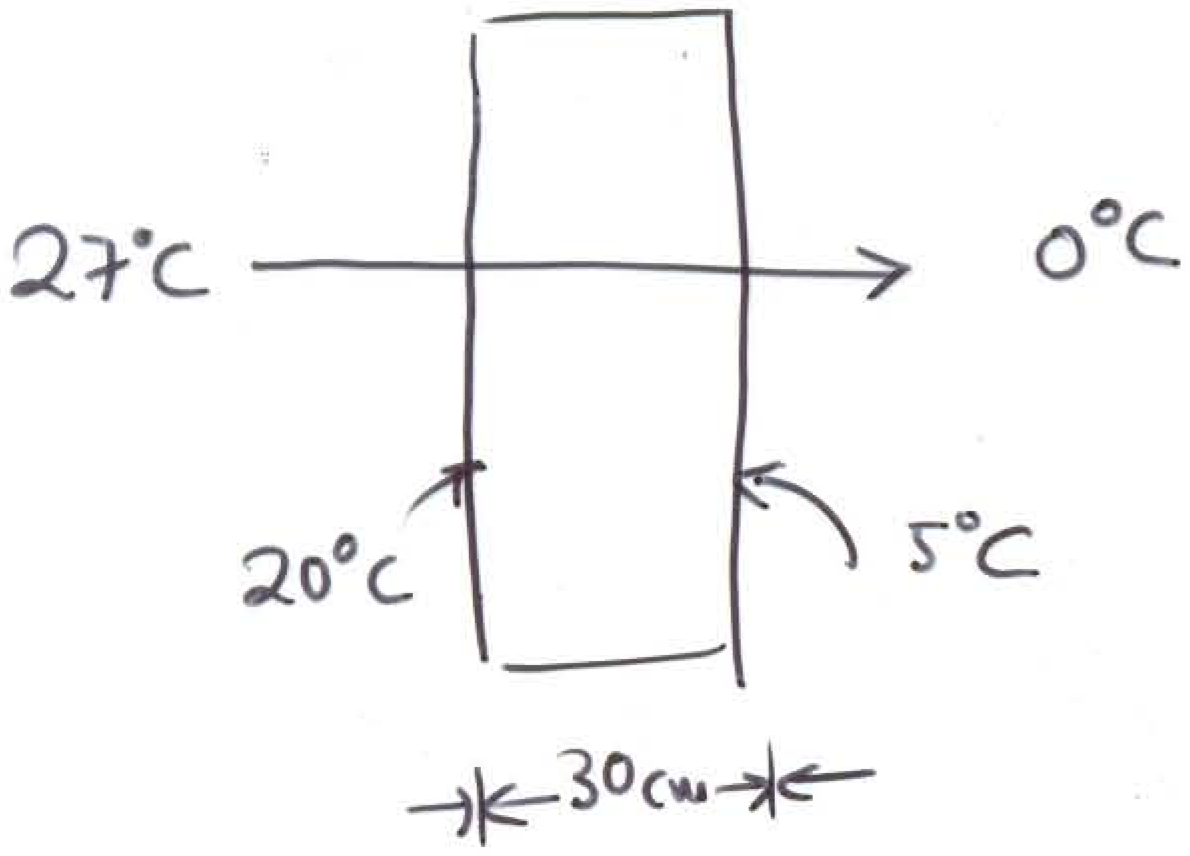
γ) Ολικός ρυθμός παραγωγής εντροπίας τοίχου + περιβάλλοντος $(\dot{S}_{gen,\, ολική})$

Θεωρείστε ότι η κατάσταση του τοίχου δεν αλλάζει. Επίσης ότι η κατάσταση του αέρα δεν αλλάζει. $(\Delta\dot{S}_{τοίχου} = \Delta\dot{S}_{ολική} = 0)$

6-7 Συνέχεια

E-37

(Αγωγή)



α) $\dot{Q} = k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{L} =$

$= 0{,}69 \frac{W}{\cancel{m} \cdot \cancel{^\circ C}} \cdot (5 \times 6)\, \cancel{m}^2 \frac{(20\cancel{^\circ C} - 5\cancel{^\circ C})}{0{,}3\, \cancel{m}} \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{\dot{Q} = 1035\ W}$

β) $\overset{\text{απόλυτες τιμές}}{\dot{S}_{in,τοιχ} - \dot{S}_{out,τοιχ}} + \dot{S}_{gen,\ τοίχου} = \Delta \dot{S}_{τοίχου} = 0$

$\dot{S}_{in} = \frac{\dot{Q}_{in}}{T_{in}} = \frac{1035W}{293K} = 3{,}532 \frac{W}{K}$

$\dot{S}_{out} = \frac{\dot{Q}_{out}}{T_{out}} = \frac{1035W}{278K} = 3{,}723 \frac{W}{K}$

$\underbrace{\dot{S}_{in} - \dot{S}_{out} = -0{,}191 \frac{W}{K}}_{\text{Μεταφορά εντροπίας}}$

Άρα $\dot{S}_{gen,τοιχ} = \dot{S}_{out} - \dot{S}_{in} = 0{,}191 \frac{W}{K}$: Παραγωγή εντροπίας

γ) $\dot{S}_{in,σπ} - \dot{S}_{out,σπ} + \dot{S}_{gen,\ σπιτιού} = \Delta \dot{S}_{σπιτιού} = 0$

$\dot{S}_{in} = \frac{\dot{Q}_{in}}{T_{in}} = \frac{1035W}{300K} = 3{,}45 \frac{W}{K}$

$\dot{S}_{out} = \frac{\dot{Q}_{out} = \dot{Q}_{in}}{T_{out}} = \frac{1035W}{273K} = 3{,}791 \frac{W}{K}$

$\Rightarrow \dot{S}_{in} - \dot{S}_{out} = -0{,}341 \frac{W}{K}$

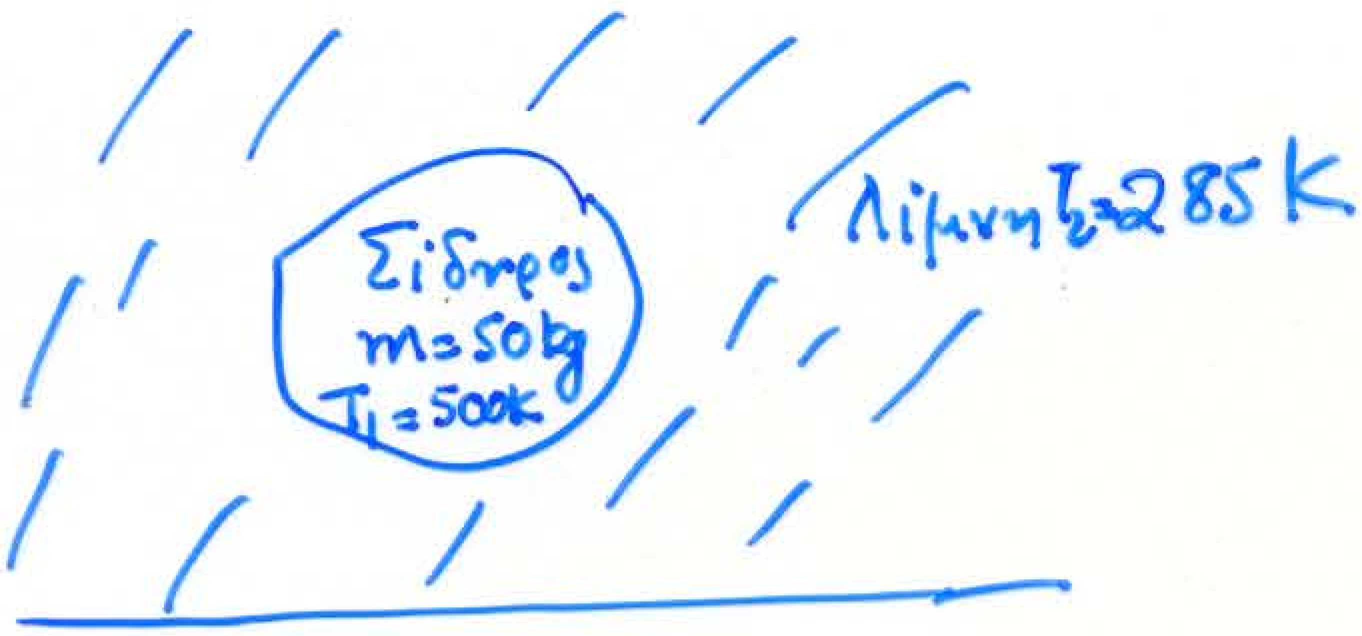
$\dot{S}_{gen,σπιτιού} = 0{,}341 \frac{W}{K}$

Η διαφορά $\dot{S}_{gen,σπιτιού} - \dot{S}_{gen,τοίχου} = 0{,}341 \frac{W}{K} - 0{,}191 \frac{W}{K} = 0{,}150 \frac{W}{K}$

είναι ίση με την $\dot{S}_{gen,αέρος}$

6-8

E-38



Ένα κομμάτι σιδήρου μάζας 50kg και $T_1 = 500K$ ρίχνεται σε μία λίμνη με θερμοκρασία $T_2 = 285K$. Επέρχεται θερμική ισορροπία. Θεωρώντας ότι $C_{av}(fe) = 0{,}45 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ να υπολογιστούν:

α) Μεταβολή εντροπίας Fe (ΔS_{fe})

β) Μεταβολή εντροπίας νερού της λίμνης ($\Delta S_{λίμνη}$)

γ) Εντροπία που παράγεται στη συνολική διαδικασία ($S_{gen, ολικό}$)

Όταν επέρχεται θερμική ισορροπία η θερμοκρασία της λίμνης παραμένει $T_2 = 285K$ και το κομμάτι Fe αποκτά επίσης θερμοκρασία $T_2 = 285K$

Το κομμάτι Fe χάνει θερμότητα την οποία κερδίζει η λίμνη

(α) $\Delta S_{fe} = m \cdot \Delta s_{fe} = m \cdot C_{av} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 50\,kg \cdot 0{,}45 \frac{kJ}{kg \cdot K} \ln \frac{285K}{500K} \Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta S_{fe} = -12{,}65 \frac{kJ}{K}$

(β) $\Delta S_{λίμνη} = \frac{Q_{λίμνη}}{T_{λίμνη} = 285K}$ Πως θα βρούμε $Q_{λίμνη}$;

$Q_{λίμνη} + Q_{Fe} = 0$ γιατί το συνολικό σύστημα είναι απομονωμένο.

Αρκεί να βρούμε Q_{fe}. $1^{ος}$ Νόμος Θερμοδυναμικής για Fe:

$\Delta U_{fe} = Q_{fe} - \cancel{W_{fe}}^{\,0} \Rightarrow$

$\Rightarrow Q_{fe} = m \cdot C_{av} (\underset{285K}{T_2} - \underset{500K}{T_1}) = -4838\,kJ$

είναι αρνητικό. Λογικό αφού την χάνει.

Άρα $\boxed{Q_{λίμνη} = 4838\,kJ}$

Άρα $\Delta S_{λίμνη} = \frac{4838kJ}{285K} = 16{,}95 \frac{kJ}{K}$

(6-8) συνέχεια

(γ) Συνολική διαδικασία. Παίρνουμε το συνολικό σύστημα (Λίμνη + Fe) το οποίο είναι απομονωμένο.

Εφαρμόζουμε ισοζύγιο εντροπίας στο σύστημα αυτό.

$$\underbrace{S_{in,\sigma\lambda} - S_{out,\sigma\lambda}}_{\text{Μεταφορά εντροπίας}} + \underbrace{S_{gen,\sigma\lambda}}_{\text{Παραγωγή εντροπίας}} = \underbrace{\Delta S_{,\sigma\lambda}}_{\text{Μεταβολή εντροπίας}}$$

Ισχύει $S_{in,\sigma\lambda} - S_{out,\sigma\lambda} = 0$ γιατί σ' ένα απομονωμένο σύστημα, η μεταφορά θερμότητας (και εντροπίας) $= 0$.

Άρα $\Delta S_{\sigma\lambda} = S_{gen,\ \sigma\lambda\iota\kappa\acute{o}}$

Όμως $\Delta S_{\sigma\lambda} = \Delta S_{Fe} + \Delta S_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} = -12{,}65 \frac{kJ}{K} + 16{,}97 \frac{kJ}{K} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta S_{\sigma\lambda} = 4{,}32 \frac{kJ}{K}$$

Άρα $S_{gen,\ \sigma\lambda\iota\kappa\acute{o}} = 4{,}32 \frac{kJ}{K}$

Προσέξτε το εξής: Ισοζύγιο εντροπίας στη λίμνη (μόνη της ως σύστημα)

$$S_{in,\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} - S_{out,\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} + S_{gen,\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} = \Delta S_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta}$$

$S_{in,\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} = \frac{Q_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta}}{T_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta}}$

$S_{out,\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} = 0$ γιατί η λίμνη δεν χάνει θερμότητα, άρα ούτε χάνει εντροπία

$S_{gen,\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} = 0$ γιατί στη λίμνη (ως μεγάλη δεξαμενή θερμότητας) δεν υφίστανται παράγοντες αναντιστρεπτότητας

Άρα $\Delta S_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta} = \frac{Q_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta}}{T_{\lambda\acute{\iota}\mu\nu\eta}}$