اثر دما بر آنتروپی:

برای حساب کردن هر نوع تغییر آنتروپی وابسته به یک سیستم بسته، همواره از معادله زیر شروع می‌کنیم

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

δq_{rev} خود برابر با $\delta q_{rev} = C' dT$ است، در حالی که C' ظرفیت گرمایی سیستم را می‌رساند. بدین ترتیب

$$dS = \frac{C' dT}{T}$$

برای به دست آوردن ΔS، بایستی از معادله بالا، از یک حالت آغازی تا یک حالت بعدی انتگرال گرفت

$$\Delta S = \int_i^f C' \frac{dT}{T}$$

هرگاه تغییر دما در فشار ثابت (مانند فشار جو) انجام شود، برای آن خواهیم داشت

$$\Delta S = \int_i^f C'_P \frac{dT}{T}$$

ظرفیت گرمایی یک سیستم، C'، با ظرفیت گرمایی مولی آن، C، مطابق تساوی زیر در ارتباط است کـه در آن n تعداد مول‌های موجود در سیستم را می‌رساند

$$C' = nC$$

بدین ترتیب برای ΔS در فشار ثابت خواهیم داشت

$$\Delta S = \int_i^f nC_P \frac{dT}{T}$$

جواب انتگرال بالا، برحسب آن‌که، C_P مستقل از دما فرض شود و یا آن‌که تابع دما باشد، فرق خواهد کرد. با این فرض که C_P مستقل از دما است، عبارت زیر به دست می‌آید

Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

اما اگر C_P تابع دما در نظر گرفته شود، نخست بایستی چگونگی بستگی آن با دما در دست باشد.

مثال. حساب کردن یک تغییر آنتروپی

در ظرفی به حجم ۱۰ لیتر، مقداری گاز نیتروژن در دمای $۲۷^{\circ}C$ و فشار $۱atm$ موجود است. حجم گاز در یک انبساط به ۲۰ لیتر افزایش و دمای آن به طور هم زمان تا $۵۷^{\circ}C$ افزایش می‌یابد. تغییر آنتروپی وابسته به آن را حساب کنید. ظرفیت گرمایی مولی گاز نیتروژن را ثابت در نظر بگیرید.

حل.

چون S تابع حالت است، راحت‌ترین راه برای عملی ساختن تغییر گفته شده آن است که نخست گاز را در دمای ثابت $۳۰۰K$ تا حجم نهایی منبسط نمایند و آن‌گاه آن را در حجم ثابت (حجم جدید) تا دمای $^{\circ}C$ ۵۷ گرم کنند. تغییر آنتروپی وابسته به تغییر حجم در دمای ثابت، از معادله زیر حساب می‌شود

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

تعداد مول‌های نیتروژن با گاز کامل گرفتن آن برابر است با:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1atm \times 10L}{0.082atm\ L\ K^{-1}mol^{-1} \times 300K} = 0.4065\,mol$$

با توجه به آن

$$\Delta S_{(1)} = 0.4065\,mol \times 8.314\,JK^{-1}mol^{-1} \times \ln \frac{20L}{10L} = 2.342\,JK^{-1}$$

تغییر آنتروپی وابسته به تغییر دما در حجم ثابت، از معادله‌ای مانند معادله زیر حساب می‌شود

$$\Delta S_{(2)} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

ظرفیت گرمایی مولی گاز N_2 در حجم ثابت با کنار گذاشتن آزادی ارتعاشی آن، برابر با $\frac{5}{2}R$ می‌شود. (فرض کنید که صورت سؤال ظرفیت گرمایی را داده است.)

$$C_V = \frac{5}{2} \times 8.314 JK^{-1}mol^{-1} = 20.785 JK^{-1}mol^{-1}$$

از آنجا

$$\Delta S_{(2)} = 0.4065 mol \times 20.785 JK^{-1}mol^{-1} \times \ln \frac{330}{300} = 0.805 JK^{-1}$$

بدین ترتیب، تغییر آنتروپی خواسته شده برابر با مجموع دو تغییر حساب شده است

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2.342 + 0.805 = 3.148 JK^{-1}$$

تمرین. در ظرفی به حجم ۱۰ لیتر، مقداری گاز هلیم در دمای $47^\circ C$ و فشار $1 atm$ موجود است. این نمونه گاز را تا حجم ۵ لیتر فشرده می‌کنیم و به طور هم‌زمان آن را تا $27^\circ C$ سرد می‌کنیم. تغییر آنتروپی وابسته به آن را حساب کنید.

جواب: $\left[-2.196 - 0.307 = -2.503 JK^{-1}\right]$

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir