

ترمودینامیک

۱- گاز ایده‌آلی در دمای 45°C با سرعت $10 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ وارد یک شیبپور عایق‌کاری شده، می‌شود و در دمای $^{\circ}\text{C}$ آن را ترک می‌کند. سرعت گاز

خروجی چند متر بر ثانیه است؟ ($C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$)

- (۱) ۳۰ (۲) ۱۰۰ (۳) ۲۰۰ (۴) ۳۰۰

۲- کدام یک از خواص زیر متمرکز یا شدتی (Intensive) هستند؟

- (۱) انرژی داخلی (۲) دما (۳) فشار (۴) گزینه‌های ۲ و ۳

۳- کدام عبارت صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) تنها در فرایندهای برگشت‌پذیر کار انجام شده معادل سطح زیر نمودار P-V است.
(۲) برای انجام کار کافی است بر مرز سیستم نیروی خارجی اثر کند و مرز سیستم حرکت کند.
(۳) آنتالپی سیال در فرایند اختناق ثابت نمی‌ماند.

(۴) برای یک سیستم بسته در فرایند پلی‌تروپیک در گاز ایده‌آل و همراه با انتقال گرما داریم $q = \frac{k-n}{1-n} C_v \Delta T$ (ثابت $p v^n =$ فرایند برگشت‌پذیر مکانیکی است).

۴- فرایند تراکم برگشت‌پذیر گازی در داخل سیلندر و پیستون در فشار ثابت مفروض است. مقدار انتقال حرارت بر واحد جرم به شرطی که گاز

داخل سیلندر ایده‌آل باشد، کدام است؟ ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$)

- (۱) $q = \frac{kR}{2(1-\gamma)} (T_2 - T_1)$ (۲) $q = \frac{R}{2(1-\gamma)} (T_2 - T_1)$ (۳) $q = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ (۴) $q = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$

۵- برای یک گاز واقعی در فشارهای بسیار کم، کدام مورد درباره گرمای ویژه در فشار ثابت صحیح نیست؟

(۱) با افزایش تعداد اتم‌های مولکول گاز، وابستگی C_D به دما بیشتر خواهد شد.

(۲) C_p گازهای تک اتمی تقریباً ثابت است

(۳) برای گازهای با تعداد اتم یکسان، C_D مستقل از جرم مولکولی گاز است.

(۴) C_D گازهای چند اتمی با افزایش دما، افزایش می‌یابد.

۶- کدام مورد صحیح است؟

(۱) از مزایای چند مرحله‌ای ساختن کمپرسور، نزدیک کردن کار، به کار ایزوترمال است.

(۲) برای یک کمپرسور چند مرحله‌ای داریم: $P_1 = C_R^n P_e$

(۳) با افزایش مراحل کمپرسور، حجم دستگاه افزایش می‌یابد.

(۴) در یک کمپرسور دو مرحله‌ای برای یافتن فشار میانی به شرطی که کل کار معرفی حداقل شود، داریم $P_1 = \sqrt[n]{P_1 P_e}$

۷- برای یک گاز ایده‌آل، $C_p = aT + R$ می‌باشد. شیب نمودار T-S در حجم ثابت، کدام گزینه می‌باشد؟

- (۱) $\frac{R}{a}$ (۲) $\frac{a}{R}$ (۳) $\frac{C_v}{R}$ (۴) $\frac{1}{a}$

۸- شیر متصل به یک مخزن خالی را باز می‌کنیم تا سیال وارد مخزن شود. پس از برابر شدن فشار داخل مخزن و فشار خط لوله، شیر را می‌بندیم. در صورتی که دمای سیال داخل مخزن، دو برابر دمای سیال داخل لوله باشد و بازگشت‌ناپذیری صفر باشد، حرارت منتقل شده چقدر خواهد بود؟

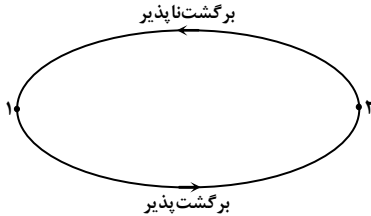
($C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$, $T_0 = 300\text{K}$)

- (۱) $210 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ (۲) $-210 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ (۳) $600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ (۴) $-600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

۹- در صورتی که دما و فشار یک گاز ایده‌آل هر دو m برابر شوند، تغییر آنتروپی چقدر است؟ ($C_{V_0} = R$)

- (۱) $-R \ln m$ (۲) $-R \ln m$ (۳) $R \ln m$ (۴) $2R \ln m$

۱۰- سیستمی به صورت هم‌دما و برگشت‌پذیر در دمای 127°C از نقطه یک به دو می‌رسد، به طوری که در طی این فرآیند 1000 kJ گرما دریافت می‌کند. چنانچه در مسیر برگشت از حالت ثانویه به اولیه، سیستم به صورت برگشت‌ناپذیر عمل کند، در مورد تغییر آنتروپی مسیر برگشت کدام گزینه صحیح است؟



(۱) $\Delta S = -\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ مسیر برگشت

(۲) $\Delta S < \int_2^1 \frac{dQ}{T}$ مسیر برگشت

(۳) $\Delta S = 2/\Delta \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ مسیر برگشت

(۴) نمی‌توان اظهار نظر کرد چون فرآیند برگشت‌ناپذیر است.

۱۱- یک سیستم در یک فرآیند برگشت‌پذیر بین دو نقطه ۱ و ۲ جابجا می‌شود؛ (مسیر I). این سیستم بین همان دو نقطه به شکل برگشت‌ناپذیر جابجا می‌شود؛ (مسیر II). کدام یک از روابط زیر در مورد تغییر آنتروپی این دو مسیر درست می‌باشد؟

- (۱) $\Delta S_I > \Delta S_{II}$ (۲) $\Delta S_I < \Delta S_{II}$ (۳) $\Delta S_I + \Delta S_{II} = 0$ (۴) $\Delta S_I = \Delta S_{II}$

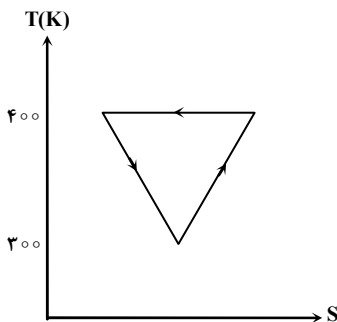
۱۲- ضریب عملکرد برای سیکل تبریدی در شکل زیر چقدر است؟

(۱) $\beta = 3$

(۲) $\beta = 7$

(۳) $\beta = 1/7$

(۴) چون مقدار ΔS مشخص نیست، محاسبه β امکان‌پذیر نمی‌باشد.



۱۳- به چه دلیل در صنعت نفت و گاز، کمپرسورها را چند مرحله‌ای می‌سازند؟

- (۱) نزدیک کردن فرآیند تراکم به فرآیند ایزوترم
(۲) افزایش راندمان کمپرسور به دلیل افزایش کار تولیدی
(۳) کاهش دمای خروجی
(۴) همه موارد

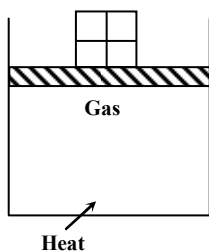
۱۴- یک جسم فلزی به جرم 5 kg و دمای اولیه 327°C در محیطی به دمای 27°C خنک می‌شود. اگر ظرفیت گرمایی قطعه فلزی $5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$

باشد، تغییرات آنتروپی سیستم و محیط چقدر است؟

- (۱) $\Delta S = -175 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ (۲) $\Delta S = 250 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ (۳) $\Delta S = 75 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ (۴) $\Delta S = 425 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$

۱۵- سیستم شکل زیر را در نظر بگیرید که دارای حجم اولیه 4 m^3 و فشار 200 kPa م. باشد. به گاز ایده‌آل زیر پیستون داده می‌شود تا به

حجم نهایی 1 m^3 برسد. اگر در حین حرارت دادن به سیستم، وزنه‌ها به شکلی برداشته شوند که $PV^{1/3} = \text{Cte}$ باشد تا به حجم نهایی مورد نظر برسیم، مقدار کار انبساطی تولید شده چقدر است؟



(۱) $10/2 \text{ kJ}$

(۲) $6/4 \text{ kJ}$

(۳) $7/3 \text{ kJ}$

(۴) $4/3 \text{ kJ}$

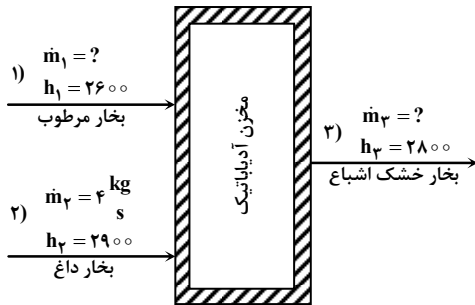
۱۶- آنتروپی گازی از رابطه $S = P^{\gamma} + PT$ پیروی می کند. $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P$ برابر کدام گزینه است؟

(۱) $-3P^{\gamma} - 2PT$ (۲) $3P^{\gamma} + 2PT$ (۳) $-P^{\gamma}$ (۴) P^{γ}

۱۷- اگر معادله حالت گازی از رابطه $Z = 1 + B'P$ تبعیت کند، کار تحول ایزوترمال برگشت پذیر است. واحد جرم کدام است؟

(۱) $RTL \ln \frac{V_2}{V_1}$ (۲) $RTB'PL \ln \frac{V_2}{V_1}$ (۳) $RTB'PL \ln \frac{P_1}{P_2}$ (۴) $RTL \ln \frac{P_1}{P_2}$

۱۸- جریانی از بخار داغ با شدت $4 \frac{kg}{s}$ و جریان دیگری از بخار مرطوب وارد یک مخزن اختلاط آدیاباتیک شده و جریان بخار آب خشک از مخلوط کننده خارج می شود. شدت جرمی جریان بخار مرطوب و بخار آب خشک اشباع به ترتیب چقدر خواهد بود؟



(۱) $\dot{m}_3 = 4 \frac{kg}{s}$ و $\dot{m}_1 = 2 \frac{kg}{s}$

(۲) $\dot{m}_3 = 10 \frac{kg}{s}$ و $\dot{m}_1 = 6 \frac{kg}{s}$

(۳) $\dot{m}_3 = 8 \frac{kg}{s}$ و $\dot{m}_1 = 4 \frac{kg}{s}$

(۴) $\dot{m}_3 = 6 \frac{kg}{s}$ و $\dot{m}_1 = 2 \frac{kg}{s}$

۱۹- کدام عبارت در مورد یک ماشین گرمایی (Heat Engine) برگشت پذیر، طبق اصل کارنو (Carnot) صحیح می باشد؟

- (۱) نوع سیال به کار رفته بر راندمان ماشین مؤثر است.
- (۲) راندمان به نوع سیال به کار رفته بستگی نداشته و فقط تابع دمای دو منبع گرم و سرد می باشد.
- (۳) استفاده از بخار داغ نسبت به سیالات دیگر ارجحیت دارد.
- (۴) با کاهش تلفات انرژی می توان راندمان را به ۱۰۰ درصد نزدیک کرد.

۲۰- چه وقت از رابطه $dh = C_p dT$ در محاسبه تغییرات آنتالپی می توان استفاده نمود؟

- (۱) در فرآیندهای فشار ثابت و گاز ایده آل
- (۲) در فرآیندهای حجم ثابت و گاز ایده آل
- (۳) در فرآیندهای فشار ثابت و سیالات تراکم ناپذیر
- (۴) در فرآیندهای حجم ثابت و سیالات تراکم ناپذیر

ترمودینامیک

۱ - گزینه «۴»

این سؤال قانون اول ترمودینامیک را برای فرآیندهای جاری در حالت فرآیند حالت پایدار - جریان پایدار یعنی (SSSF) Steady State مطرح می‌کند. سیستم‌های SSSF سیستم‌هایی هستند که در آنها هم جرم ورودی داریم و هم جرم خروجی ولی تغییرات جرم درون سیستم با زمان مشاهده نمی‌شود. در این حالت به جای انرژی داخلی در قانون اول سیستم‌های بسته، آنتالپی قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر در سیستم‌های SSSF شرایط در تمام نقاط نسبت به زمان ثابت است.

$$q + \sum \dot{m}_i \left(h_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) = W + \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e \right)$$

i جریان ورودی / e جریان خروجی

$$\sum \dot{m}_i = \sum \dot{m}_e \quad \text{معادله پیوستگی}$$

در این مسأله:

۱) $q = 0$

۲) $W = 0$

۳) $\dot{m}_e = \dot{m}_i \Rightarrow m_e = m_i = m$ چون فقط یک جریان ورودی و یک جریان خروجی داریم.

۴) $Z_e = Z_i \rightarrow$ اختلاف ارتفاع نداریم.

$$\Rightarrow h_i + \frac{V_i^2}{2} = h_e + \frac{V_e^2}{2} \Rightarrow \frac{V_e^2}{2} = (h_i - h_e) + \frac{V_i^2}{2} \Rightarrow V_e^2 = 2C_p(T_i - T_e) + V_i^2$$

$$\Rightarrow V_e^2 = 2 \times 1000 \times (45 - 0) + (10)^2 \Rightarrow V_e = 300 \frac{m}{s}$$

نکات:

۱- واحد C_D حتماً باید $\frac{J}{kg.K}$ باشد.

۲- در گاز ایده آل $\Delta H = C_p \Delta T$

۳- $\Delta T)_K = \Delta T)_C$

۴- Δ بیانگر اختلاف خروجی با ورودی برای هر کمیت است.

* قانون اول ترمودینامیک درباره سیستم‌های SSSF و USUF بسیار مهم است.

۲- گزینه «۴»

برخی از مفاهیم اساسی ترمودینامیکی عبارتند از: خاصیت (متمركز - غیرمتمركز)، توابع حالت، توابع مسیر که در این سؤال به مفهوم خاصیت پرداخته شده است.

خاصیت

هرگونه مشخصه قابل مشاهده یا قابل اندازه‌گیری یک سیستم را خاصیت آن می‌گوییم. مثلاً برای یک سیستم ترمودینامیکی، ρ, P, T و ... خاصیت‌های آن محسوب می‌شوند. در ترمودینامیک دو نوع خاصیت داریم:

۱- خاصیت متمركز یا شدتی (Intensive): خواص متمركز مستقل از مقدار ماده است. مثل: دما، فشار، حجم ویژه، انرژی داخلی ویژه

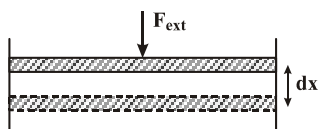
۲- خاصیت غیرمتمركز یا مقداری (Extensive): خواص غیرمتمركز بستگی به مقدار ماده دارد. مثل: حجم، جرم، انرژی داخلی، آنتالپی

نکات

۱- انرژی داخلی ویژه \leftarrow Intensive

۲- انرژی داخلی \leftarrow Extensive (انرژی مولکول‌های سازنده ماده)

۳- گزینه «۳»



$$\left. \begin{aligned} w &= \int F_{ext} \cdot dt \\ P_{ext} &= \frac{F_{ext}}{A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow w = \int P_{ext} A dx$$

مطابق متن درس داریم:

که A سطح پیستون و dx میزان جابجایی مرز سیستم می‌باشد.

P_{ext} فشار مطلق خارجی و همواره مثبت است و تنها در فرایند شبه تعادلی معادل فشار گاز داخل است. بنابراین می‌توان نوشت $w = \int P dv$

بنابراین گزینه‌های ۱ و ۲ صحیح هستند. در فرایند اختناق $h_i = h_e$ بوده و این به معنی ثابت بودن آنتالپی است.

برای یک سیستم بسته در فرایند پلی تروپیک همراه با انتقال گرما داریم:

$$w = \frac{R(T_f - T_i)}{1-n} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1-n} = \frac{k-1}{1-n} \Delta u, n \neq 1, \Delta u = q - w \Rightarrow$$

$$q = \Delta u \left(\frac{k-1}{1-n} + \frac{1-n}{1-n} \right) \Rightarrow q = \frac{k-n}{1-n} C_v \Delta T$$

۴- گزینه «۳»

پنج فرآیند مهم برای گاز ایده آل عبارتند از:

۱- فرآیند حجم ثابت (ایزومتر)

۲- فرآیند فشار ثابت (ایزوبار)

۳- فرآیند همدم (ایزوترم)

۴- فرآیند آدیاباتیک

۵- فرآیند پلی تروپیک

به دلیل آن که انرژی داخلی یک گاز ایده آل فقط تابعی از دماست لذا آنتالپی و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نیز فقط تابعی از دما می باشد.

$$Q = \Delta H = n \int C_p dT \quad (n \text{ تعداد مول ها})$$

بنابراین در فرآیندهای فشار متغیر، تغییر آنتالپی دیگر برابر Q نخواهد بود.

از طرفی در یک فرآیند برگشت پذیر و فشار ثابت (چه انبساط و چه تراکم) کار برابر است با:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = P(V_f - V_i)$$

$$\Delta u = Q - W \Rightarrow Q = (u_f - u_i) + P(V_f - V_i)$$

$$\left. \begin{aligned} Q &= C_p \Delta T = C_p (T_f - T_i) \\ C_p &= \frac{R\gamma}{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q = \frac{R\gamma}{\gamma-1} (T_f - T_i)$$

نکته: کاربرد در کنکور

می دانیم:

$$\left\{ \begin{aligned} C_p - C_v &= R \\ \frac{C_p}{C_v} &= \gamma \end{aligned} \right. \xrightarrow{\text{دو معادله دو مجهول}} C_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \text{ و } C_v = \frac{R}{\gamma-1}$$

چون گاز ایده آل است رابطه $C_p - C_v = R$ برقرار است ولی اگر این رابطه برقرار بود لزوماً گاز ایده آل نیست.

۵ - گزینه «۳»

دو نوع ظرفیت گرمایی داریم:

۱- ظرفیت گرمایی در حجم ثابت C_V

۲- ظرفیت گرمایی در فشار ثابت C_P

مقدار گرمایی که برای ایجاد یک تغییر حالت مشخص در یک سیستم باید اضافه شود بستگی به چگونگی انجام فرآیند دارد. تنها برای یک فرآیند برگشت پذیر با مسیر مشخص ممکن است این مقدار گرما با یک خاصیت سیستم مرتبط شود.

گزینه ۱ درست ← با افزایش جرم مولکولی گاز، وابستگی C_P به دما افزایش می یابد.

گزینه ۲ درست ← یک گاز یک اتمی مثل $Ne-Ar-He$ که از اتم های منفرد تشکیل می شود فاقد انرژی ارتعاشی است و لذا تغییرات ظرفیت گرمایی در محدوده وسیعی از درجه حرارت ناچیز است.

گزینه ۴ درست ← یک گاز دو اتمی مثل O_2-H_2 یک مدار ارتعاشی دارد و میزان ظرفیت گرمایی آن نسبت به درجه حرارت افزایش خواهد یافت. در یک گاز چند اتمی مثل H_2O-CO_2 افزایش ظرفیت گرمایی نسبت به درجه حرارت بیشتر خواهد شد و این ناشی از مدارهای ارتعاشی اضافی مولکول های چند اتمی است.

* مفروضات دانشجوی و تشخیص درست مفاهیم و افعال به کار رفته در گزینه ها باعث انتخاب صحیح گزینه درست می شود.

۶ - گزینه «۱»

مطابق متن درس داریم:

از مزایای چند مرحله ای ساختن کمپرسور عبارتند از:

۱) نزدیک کردن کار به کار ایزوترمال

۲) حداقل کردن کار مصرفی

۳) کم کردن هزینه خرید

۴) بالا بردن راندمان کمپرسور

همچنین فشار میانی به شرط حداقل شدن کل کار برابر ریشه دوم حاصلضرب فشار اولیه و نهایی بوده و نیز رابطه میان فشار اولیه و نهایی با نسبت

$$\text{تراکم } (C_R) \text{ مطابق } C_R^n = \frac{P_c}{P} \text{ است.}$$

۷- گزینه «۴»

محاسبه تغییرات آنتروپی در ۲ حالت:

$$۱) S = S(T, P) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP, dh = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \circ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

شیب خط مماس بر منحنی S-T روی خط فشار ثابت برابر است با $\frac{C_P}{T}$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$۲) S = S(T, V) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, du = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \circ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

شیب خط مماس بر منحنی S-T روی خط حجم ثابت برابر است با $\frac{C_V}{T}$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \begin{cases} dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \xrightarrow{\text{ثابت } V} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \\ C_P - C_V = R \\ C_P = aT + R \end{cases} \Rightarrow C_V = aT \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{aT} = \frac{1}{a}$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$: شیب نمودار T-S در حجم ثابت می باشد.

* در ذهن داشتن روابط ماکسول برای آنتروپی و تعریف درست مفاهیم که براساس آن مشتق گیری صحیح انجام شود نکته اصلی این سؤال می باشد چرا که در صورت عدم به یاد داشتن روابط ماکسول، دانشجو باید قادر باشد در مدت زمان محدود این روابط را اثبات کرده و بدست آورد.

۸- گزینه «۱»

فرآیند حالت یکنواخت - جریان یکنواخت (Uniform State - Uniform Flow) در فرآیندهای USUF می توانیم هم ورود و هم خروج جرم را داشته باشیم و در ضمن درون سیستم هم تغییرات جرم با زمان مشاهده می شود. در این فرآیند حتی می توانیم ورود یا خروج جرم را به تنهایی داشته باشیم. فرض های اصلی در این فرآیند عبارتند از:

۱- حالت جرم در حجم کنترل می تواند در طول زمان تغییر یابد ولی در هر لحظه حالت در تمامی حجم کنترل به صورت یکنواخت می باشد.

۲- حالت جرم عبورکننده از هر ناحیه روی سطح کنترل در طول زمان ثابت است اگرچه ممکن است دبی جرمی نسبت به زمان تغییر کند.

$$I = T_o (\sum m_e S_e - \sum m_i S_i + m_r S_r - m_l S_l) - \dot{Q}_{C.V}$$

در یک فرآیند USUF بازگشت ناپذیری برابر است با:

در این مسأله یک جریان ورودی داریم و خروجی نداریم. در ابتدا نیز مخزن خالی بوده است.

$$m_e = \circ, m_l = \circ, m_r = m_i \Rightarrow I = T_o (S_r - S_i) - Q_{C.V}$$

$$S_r - S_i = C_P \ln \frac{T_r}{T_i} \Rightarrow \text{چون تغییر فشار نداریم.}$$

$$I = C_P T_o \ln \frac{T_r}{T_i} - Q_{C.V} \xrightarrow{I=\circ} Q_{C.V} = 1 \times 3 \times 10^3 \times \ln 2 = 210 \text{ kJ}$$

حرارت انتقال یافته

* دقت دانشجو در محاسبه و مفهوم + یا - بودن حرارت انتقال یافته یا حرارت ورودی به سیستم و رعایت دیمانسین پارامترها نکته مهم در این تست می باشد.

۹- گزینه «۳»

در سؤال شماره ۵۲ روابط dS را اثبات کردیم:

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \\ dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{اگر گاز ایده‌آل باشد}} V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{P} dP \\ dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \end{array} \right.$$

نکته: تغییر آنتروپی گاز ایده‌آل در یک فرآیند ایزوثرم به جنس گاز بستگی ندارد، چون:

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \\ \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array} \right.$$

در این مسأله:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = C_{P_0} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \\ C_{P_0} - C_{V_0} = R \xrightarrow{C_{V_0} = R} \begin{array}{l} C_{P_0} = 2R \\ P_2 = mP_1 \end{array} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = 2R \ln m - R \ln m \Rightarrow \Delta S = R \ln m$$

۱۰- گزینه «۱»

بهترین بیان از قانون دوم ترمودینامیک: اصل افزایش آنتروپی برای سیستم بسته / فرآیندهایی قابل انجام هستند که مجموع تغییرات آنتروپی سیستم و محیط بزرگتر یا مساوی صفر باشد. این اصل را اصل افزایش آنتروپی می‌نامیم یعنی یک فرآیند همواره در جهتی شکل می‌گیرد که مجموع تغییرات آنتروپی سیستم و محیط بزرگتر مساوی صفر باشد.

فرض: $(T_o > T)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{\text{sys}} \geq \frac{Q}{T} \\ \Delta S_{\text{surr}} = -\frac{Q}{T_o} \text{ به محیط گرما داده شده} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$$

مساوی ← برگشت‌پذیر

بزرگ‌تر ← برگشت‌ناپذیر

در این مسأله:

$$\Delta S (\text{کل}) = \Delta S (\text{رفت}) + \Delta S (\text{برگشت}) = 0$$

$$\Delta S (\text{رفت}) = -\Delta S (\text{برگشت}) \Rightarrow \Delta S (\text{برگشت}) = -\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{-1000}{400} = -2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$(T = 127 + 273 = 400^\circ \text{K})$$

و چون مسیر برگشت، بازگشتناپذیر است، پس: $\Delta S > \int_2^1 \frac{dQ}{T}$. به عبارت روشن‌تر تغییر آنتروپی از حالت ۲ به حالت ۱، بزرگتر از میزان انتگرال

$\frac{dQ}{T}$ از نقطه ۲ به ۱ است، چرا که فرآیند ۲ به ۱ بازگشتناپذیر است. از آنجایی که سیال یک چرخه را طی می‌کند (از ۱ به ۲ و از ۲ به ۱) و تغییر آنتروپی در یک چرخه صفر است (چرا که آنتروپی تابع حالت است و حالات ابتدایی و نهایی در چرخه یکسان است)؛ پس باید تغییر آنتروپی در مسیر برگشت از لحاظ اندازه برابر تغییر آنتروپی مسیر رفت باشد ولی از لحاظ جهت مخالف آن باشد.

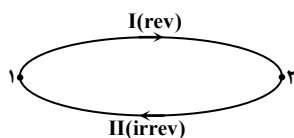
* مفهوم ΔS_{SUS} و ΔS_{SUR} و کران‌های بالا و پایین انتگرال که تغییر در آنها منجر به تغییر در علامت مقدار بدست آمده می‌شود، هدف اصلی این تست است.

۱۱- گزینه «۴»

گزینه ۱ و ۳ اصلاً نمیتوانند درست باشند چون تغییر آنتروپی یک فرآیند برگشتناپذیر در مقایسه با فرآیند برگشت‌پذیر بیشتر است، پس احتمالاً گزینه ۲ درست خواهد بود اما باید دقت کرد که گزینه ۲ هم غلط است. چون در این مسأله حالت اولیه و ثانویه عین هم می‌باشد. (برعکس مسأله سیلندر و پیستون که حالت اولیه یکسان است ولی حالت ثانویه یکسان نیست و در آن مسأله گزینه ۲ درست است).

نکته مهم در مفهوم ΔS :

این جمله که می‌گویند ΔS مسیر بازگشتناپذیر از ΔS مسیر بازگشت‌پذیر بیشتر است فقط در صورتی درست است که نقطه شروع و پایان دو فرآیند یکسان نباشد که در این صورت فرآیند بازگشتناپذیر آنتروپی را افزایش می‌دهد.



شرایط ثانویه یکسان نباشد $\Delta S_{\text{I}} < \Delta S_{\text{II}}$ گزینه ۲.

شرایط ثانویه یکسان باشد $\Delta S_{\text{I}} = \Delta S_{\text{II}}$ گزینه ۴.

۱۲- گزینه «۲»

منحنی T-S در سیکل تبریدی کارنو:

- ۱- سیکل‌های توانی ← گرمایش تولید می‌کنند ← در جهت عقربه‌های ساعت
 - ۲- سیکل‌های تبریدی ← سرمایش تولید می‌کنند ← در خلاف جهت عقربه‌های ساعت
- نکته مهم در محاسبات:

$$Q_L = W_C - Q_H = \text{اختلاف دو مساحت‌ها} \left\{ \begin{array}{l} W_C = \text{مساحت سیکل بسته} \\ Q_H = \text{بزرگ‌ترین مساحت زیر نمودار} \end{array} \right.$$

$$\beta = \frac{Q_L}{W_C} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \rightarrow \text{برای سیکل کارنو}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{مساحت مثلث متساوی‌الاضلاع} = W_C = \frac{\text{ارتفاع} \times \text{قاعده}}{2} = \frac{\Delta S \times (400 - 300)}{2} = 50 \Delta S \\ Q_H = \text{مساحت مستطیل} = \text{طول} \times \text{عرض} = 400 \times \Delta S \end{array} \right\} \Rightarrow Q_L = Q_H - W_C = 50 \Delta S - 400 \Delta S$$

$$\Rightarrow Q_L = -350 \Delta S$$

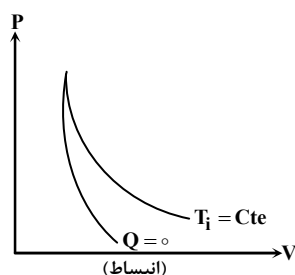
$$\beta = \frac{-350 \Delta S}{50 \Delta S} = -7 \Rightarrow |\beta| = |-7| = 7$$

توجه: این نوع سؤالات بیشتر در مهندسی مکانیک مطرح می‌شود البته تعریف دقیق Q_H , W_C و Q_L در علامت و مقدار درست جواب بدست آمده بی‌تأثیر نیست.

۱۳- گزینه «۴»

چرا کمپرسورها را چند مرحله‌ای می‌سازیم؟

- ۱- با چند مرحله‌ای ساختن کمپرسورها می‌خواهیم فرآیند تراکم را به فرآیند ایزوثرم نزدیک کنیم چون فرآیندهای تراکم ایزوثرم کار مصرفی کمتری در مقایسه با آدیاباتیک مصرف و کار تولیدی بیشتری، تولید می‌کنند.
- ۲- افزایش راندمان کمپرسور به دلیل کم شدن کار مصرفی
- ۳- کاهش هزینه خرید دستگاه
- ۴- کاهش حجم دستگاه مورد نیاز
- ۵- کاهش دمای خروجی



نکته

برای توربین‌ها نیز قوانین فوق برقرار است فقط در توربین، گازها منبسط می‌شوند و همچنین بین مراحل از گرم‌کن استفاده می‌کنیم. زیرا در اثر انبساط دما کاهش یافته و لذا در هر مرحله باید گاز را تا دمای ورودی (T_i) آن گرم کنیم. در حالی که در اثر تراکم در کمپرسورها دما افزایش یافته و لذا در هر مرحله باید گاز را تا دمای ورودی آن (T_i) سرد کنیم.

* تفاوت بین فرآیندهای متداول گازی که در توربین و کمپرسور و نحوه عملیات فرآیندی آنها تأثیرگذار است باید در پاسخ این سؤال در نظر گرفته شود.

۱۴- گزینه «۳»

محاسبه تغییر آنتروپی مایعات و جامدات

۱- برای مایعات و جامدات تغییرات حجم در مقابل دما بسیار ناچیز است.

۲- برای مایعات و جامدات، C_p و C_v تقریباً با هم برابر هستند

نتیجه دو عامل بالا برابر است با: ظرفیت گرمایی $C_p = C_v = C$

$$\left. \begin{aligned} ds &= C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \\ ۱) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= 0 \\ ۲) \Rightarrow C_p &\approx C_v = C \end{aligned} \right\} \Rightarrow dS = C \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = CLn \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{kJ}{kg \cdot K} \right)$$

(تغییرات آنتروپی به ازای واحد جرم)

$$\Delta S = mCLn \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{kJ}{K} \right)$$

\Rightarrow تغییرات آنتروپی به ازای جرم m کیلوگرم

در این مسأله:

چون محیط خیلی از سیستم بزرگتر است در نتیجه هر چقدر سیستم به محیط گرما دهد، دما به محیط برمیگردد ولی دمای محیط تغییر نخواهد کرد. (کره داغ در دریا دمای آب را تغییر نمی‌دهد).

$$m = 50 \text{ kg} \quad T_1 = 327^\circ \text{C} \quad T_2 = 27^\circ \text{C} \quad C = 5 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

نکته: دما باید مطلق باشد (بر حسب K).

$$\Delta S_{sys} = mCLn \frac{T_2}{T_1} = 50 \text{ kg} \times 5 \frac{kJ}{kg \cdot K} Ln \frac{27 + 273}{327 + 273}$$

$$\Delta S_{sys} = 250 Ln 0.08 = 250 (-0.9) \Rightarrow \Delta S_{sys} = -175 \frac{kJ}{K}$$

میزان حرارتی که جسم فلزی از دست می‌دهد توسط محیط جذب می‌شود.

$$Q = mC\Delta T = 50 \text{ kg} \times 5 \frac{kJ}{kg \cdot K} (27 - 327) = 250 (-300) kJ$$

این Q به محیط داده می‌شود لذا علامت $(-)$ دارد به طوری که محیط این گرما را از سیستم می‌گیرد لذا در محیط Q مثبت خواهد بود.

$$\Delta S_{محیط} = \frac{Q}{T_o} = \frac{+250 \times 300}{27 + 273} = +250 \frac{kJ}{K}$$

مجموع تغییرات آنتروپی سیستم و محیط را تغییر خالص آنتروپی یا تولید آنتروپی می‌نامیم:

$$\Delta S_{net} = S_G (\text{Entropy Generation}) = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 250 - 175 = +75 \frac{kJ}{K}$$

$$S_G > 0 \text{ فرآیند برگشتناپذیر}$$

$$S_G = 0 \text{ فرآیند برگشت پذیر}$$

$$PV^n = Cte = C$$

$$W = \int_1^2 PdV = \int_1^2 CV^{-n} dV = C \frac{V^{-n+1}}{-n+1} \Big|_1^2 = C \left(\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \right) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1}$$

$$\Rightarrow W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1} = \frac{R(T_1 - T_2)}{n-1} \text{ فرآیندهای برگشت پذیر که توأم با انتقال حرارت هستند.}$$

روابط مهم

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^n \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1}$$

در این مسأله:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n \Rightarrow P_2 = 200 \left(\frac{0.04}{0.1} \right)^{1/2} = 108.6 \text{ kPa} \Rightarrow W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} = \frac{108.6/6 \times 0.1 - 200 \times 0.04}{1 - \frac{1}{3}} \Rightarrow W = 4.29 \text{ kJ}$$

* روابط P و V و T در فرآیندهای پلی تروپیک بسیار مهم است.

$$dA = -PdV - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P = -P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - S$$

طبق روابط ماکسول:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P = P \frac{\partial S}{\partial P} - S$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P = P(\alpha P + T) - (P\alpha + PT) = P\alpha$$

کار در فرایند برگشت پذیر مطابق روبرو خواهد بود:

$$\left. \begin{aligned} W &= \int PdV \\ \frac{PV}{RT} &= 1 + B'P \Rightarrow P \left[\frac{V}{RT} - B' \right] = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow w = \int \frac{dV}{\frac{V}{RT} - B'}$$

$$W = RT \int \frac{dv}{V - B'RT} \Rightarrow W = RT \ln \frac{V_2 - B'RT}{V_1 - B'RT} \quad (1)$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'P \Rightarrow P\left(\frac{V}{RT} - B'\right) = 1 \Rightarrow P = \frac{RT}{V - B'RT} \Rightarrow \begin{cases} P_1 = \frac{RT}{V_1 - B'RT} \\ P_2 = \frac{RT}{V_2 - B'RT} \end{cases} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2 - B'RT}{V_1 - B'RT} \quad (2)$$

با توجه به (۱) و (۲) داریم:

$$w = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

۱۸- گزینه «۴»

$$\begin{cases} \dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \\ \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_3 h_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dot{m}_1 + 4 = \dot{m}_3 \\ (\dot{m}_1 \times 2600) + (4 \times 2900) = (\dot{m}_3 \times 2800) \end{cases}$$

$$\Rightarrow 2600\dot{m}_1 + 11600 = 2800(4 + \dot{m}_1) \Rightarrow -2600\dot{m}_1 + 2800\dot{m}_1 = 11600 - 11200 \Rightarrow 200\dot{m}_1 = 400 \Rightarrow \dot{m}_1 = 2 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_1 + 4 = \dot{m}_3 \Rightarrow 2 + 4 \Rightarrow \dot{m}_3 = 6 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

نکته تستی: باید رابطه $\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3$ در همه گزینه‌ها برقرار باشد که گزینه‌های ۲ و ۳ و ۴ دارای این شرایط هستند و لذا باید حل کامل با دقت انجام شود.

۱۹- گزینه «۲»

چرخه کارنو (Carnot Cycle)

چون چرخه موتور گرمایی کارنو برگشت‌پذیر است، هر فرآیند می‌تواند برگشت‌پذیر باشد که در این حالت موتور می‌تواند یخچال شود. نکته مهم آن است که چرخه کارنو بدون توجه به نوع سیال عامل همواره چهار فرآیند یکسان دارد که این فرآیندها عبارتند از:

- ۱- فرآیند هم‌دمای برگشت‌پذیر که در آن گرما به منبع دما بالا انتقال یافته و یا از آن گرفته می‌شود.
- ۲- فرآیند آدیاباتیک برگشت‌پذیر که در آن دمای سیال عامل از دمای بالا به دمای پایین کاهش می‌یابد.
- ۳- فرآیند آدیاباتیک برگشت‌پذیری که در آن دمای سیال عامل از دمای پایین به دمای بالا افزایش می‌یابد.
- ۴- فرآیند هم‌دمای برگشت‌پذیر که در آن گرما از منبع دما پایین گرفته شده یا به آن انتقال می‌یابد.

$$\text{در سیکل کارنو: } \frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

$\eta = \eta_c \leftarrow$ سیکل برگشت‌پذیر، ایده‌آل و یا کارنو است.

$\eta > \eta_c \leftarrow$ سیکل غیرممکن است.

$\eta < \eta_c \leftarrow$ سیکل امکان‌پذیر، بازگشت‌ناپذیر و یا واقعی است.

$$\eta = \frac{w}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \Rightarrow \eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\beta = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} \Rightarrow \beta_c = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$$

نکات

- ۱- تحلیل β شبیه η است.
 - ۲- غیرممکن است موتور گرمایی بسازیم که بین دو منبع معلوم عمل کند و کارآمدتر از موتور برگشت پذیری باشد که بین همان دو منبع عمل کند.
 - ۳- تمام موتورهایی که براساس چرخه کارنو بین دو منبع دما ثابت معلوم عمل می کنند، بازده یکسانی دارند.
 - ۴- کارایی سیکل کارنو مستقل از نوع سیال عامل می باشد.
- * مفهوم و تشخیص سیکل کارنو در کنکور اهمیت زیادی دارد.

۲۰- گزینه «۱»

محاسبه تعریف آنتالپی dh

$$h = h(T, P) \Rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

C_P و C_V یک ماده تابع مسیر نیست چون آنتالپی و انرژی داخلی تابع مسیر نیستند بلکه تابع حالت طبق تعریف یا نقطه ای هستند.

$$\text{طبق تعریف: } C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

$$dh = TdS + VdP \xrightarrow{\div \partial P} \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

در آزمایشگاه تغییر آنتروپی را نمی توان اندازه گرفت پس باید تغییر حجم را با دما اندازه بگیریم یعنی آنتروپی که یک کمیت غیر قابل اندازه گیری است با سه کمیت T و P و V قابل اندازه گیری محاسبه شود به این ترتیب ۲ رابطه مهم داریم:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dh = C_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

$$۱- \text{ در فرآیندهای فشار ثابت } P = Cte \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow dh = C_P dT$$

$$۲- \text{ در گاز ایده آل } V = \frac{RT}{P} \Rightarrow dh = C_P dT + \left[V - T \times \frac{R}{P} \right] dP \Rightarrow dh = C_P dT$$

ترمودینامیک

۱- اگر از معادله حالت $V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT}$ برای محاسبه ضریب فوگاسیته استفاده شود، کدام رابطه برقرار است؟

$$\text{Ln}\phi = \frac{P}{RT} \left(\frac{a}{RT} - b \right) \quad (۴) \quad \text{Ln}\phi = \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (۳) \quad \text{Ln}\phi = \frac{RT}{P} \left(\frac{a}{RT} - b \right) \quad (۲) \quad \text{Ln}\phi = \frac{RT}{P} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (۱)$$

۲- حجم محلولی توسط رابطه $V = 5 + 2x_1 - x_1^2$ داده شده است. مقدار \bar{V}_1 در $x_1 = 0.2$ کدام است؟

$$6/62 \quad (۴) \quad 6/26 \quad (۳) \quad 6/46 \quad (۲) \quad 6/64 \quad (۱)$$

۳- ضریب فوگاسیته هر گاز حقیقی:

- (۱) همواره کوچکتر از یک می باشد.
(۲) همواره بزرگتر از یک می باشد.
(۳) ممکن است بزرگتر یا کوچکتر از یک باشد.
(۴) مستقل از جنس گاز و فقط تابع فشار می باشد.

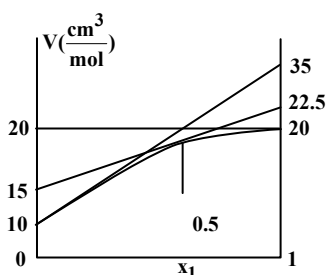
۴- کدام رابطه بیانگر پتانسیل شیمیایی (μ) می باشد؟

$$\left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{ns,P,n_i} \quad (۴) \quad \left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_i} \right]_{ns,nv,T} \quad (۳) \quad \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{ns,P,T} \quad (۲) \quad \left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_i} \quad (۱)$$

۵- طبق قانون آمگات، خواص هر سازنده در مخلوط برابر خواص آن ماده در حالت خالص و در است.

- (۱) دما و فشار سیستم (۲) فشار و حجم سیستم (۳) دما و حجم سیستم (۴) دما و فشار و حجم سیستم

۶- در شکل، نمودار $V - x_1$ مشاهده می شود. مقدار حجم مخلوط در $x_1 = 0.5$ چقدر است؟



$$17/5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۲) \quad 15 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۱)$$

$$27/5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۴) \quad 18/75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (۳)$$

۷- ضریب فوگاسیته یک مخلوط دوتایی از گازها توسط معادله $\ln \phi = (1 + y_2)y_1y_2$ داده شده است. کدام گزینه در مورد \hat{f}_1 صحیح می‌باشد؟

$$\hat{f}_1 = y_1 P \exp[y_1^2(1 + 2y_2)] \quad (1)$$

$$\hat{f}_1 = y_1 P \exp(\epsilon y_1^2 - \epsilon y_1 - 2y_1^3 + 2) \quad (2)$$

$$\hat{f}_1 = y_1 P \exp(2y_1^3) \quad (3)$$

$$\hat{f}_1 = y_1 \exp(\epsilon y_1^2 - 2y_1^3 + 2) \quad (4)$$

۸- در یک مخلوط دوجزئی ($x_1 = x_2$) در دمای 25°C مقادیر فوگاسیته اجزا در داخل محلول به ترتیب $\hat{f}_1 = 2\text{atm}$ و $\hat{f}_2 = 1\text{atm}$ می‌باشد. مقدار فوگاسیته کل مخلوط دوجزئی کدام است؟

$$\sqrt{2} \quad (1)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

$$\sqrt[3]{4} \quad (3)$$

$$2\sqrt{2} \quad (4)$$

۹- یک محلول دوتایی مرکب از $11/6\text{kg}$ بوتان (C_4H_{10}) و $4/4\text{kg}$ پروپان (C_3H_8) تحت شرایط معینی موجود است. حجم مولی جزیی بوتان

$$\frac{\text{lit}}{\text{mol}} \quad (1)$$

$$\frac{\text{lit}}{\text{mol}} \quad (2)$$

$$160 \quad (3)$$

$$64 \quad (4)$$

۱۰- برای یک مخلوط دوجزئی اطلاعات زیر در دسترس است. مخلوطی از این دو ماده با جزء مولی مساوی دارای آنتالپی 10kJ می‌باشد. حجم این مخلوط برحسب سانتی‌متر مکعب کدام است؟

$$10\text{cm}^3 \quad (1)$$

$$20\text{cm}^3 \quad (2)$$

$$30\text{cm}^3 \quad (3)$$

$$60\text{cm}^3 \quad (4)$$

$$\bar{v}_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$\bar{h}_i \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

جزء مایع

$$\bar{v}_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$\bar{h}_i \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

بنزن

۱

$$0/35$$

تولون

۲

$$0/65$$

۱۱- در مورد معادله حالت واندروالس کدام حکم برقرار است؟

(۱) پارامترهای این معادله (b, a) فقط تابع دما هستند.

(۲) در شرایط دما و فشار نقصانی یکسان (T_r, P_r) همه اجسام خالص ضریب تراکم‌پذیری یکسان دارند.

(۳) در شرایط تعادل دوفازی مایع و بخار، همواره ۳ جواب حقیقی برای ضریب تراکم‌پذیری وجود دارد.

(۴) قادر به محاسبه فشار بخار اشباع مایعات خالص نیست.

۱۲- در دما و فشار ثابت، آنتالپی یک مخلوط دوجزئی برحسب $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ به صورت زیر می‌باشد. آنتالپی مولار جزیی برای گونه ۱ در رقت بی‌نهایت

$$H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(40x_1 + 20x_2) \quad \text{چقدر است؟}$$

$$640 \quad (4)$$

$$600 \quad (3)$$

$$420 \quad (2)$$

$$400 \quad (1)$$

۱۳- در یک مخلوط دوجزئی، $\frac{g^E}{RT} = x_1x_2$ (معادله مارگولس یک پارامتری). اگر جزء مولی ماده ۱ برابر با $0/25$ باشد، کدام گزینه مقادیر فعالیت و ضرایب فعالیت را برای جزء ۱ و جزء ۲ به درستی بیان می‌نماید؟ (به ترتیب از چپ به راست)

$$(0/25 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (1)$$

$$(0/75 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (2)$$

$$(0/25 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (3)$$

$$(0/75 \times e^{0/56}, e^{0/56}) \quad (4)$$

۱۴- در یک محلول دوجزئی در دما و فشار ثابت $\bar{g}_1 = g_1^\circ + RT \ln x_1$ داده می‌شود، که g_1° انرژی گیبس خالص جزء ۱ در شرایط استاندارد می‌باشد. \bar{g}_2 برابر با کدام گزینه است؟

$$g_2^\circ + RT \ln x_1 \quad (1)$$

$$g_2^\circ - RT \ln x_1 \quad (2)$$

$$g_2^\circ + RT \ln x_2 \quad (3)$$

$$g_2^\circ - RT \ln x_2 \quad (4)$$

۱۵- طبق قانون لوئیجس رندال، فوگاسیته حالت استاندارد (f_i°) کدام است؟

(۱) فوگاسیته جزء خالص i در یک حالت مجازی و در T و P محلول

(۲) فوگاسیته جزء i خالص به شکل حقیقی آن در همان دما و فشار و حالت فیزیکی محلول

(۳) فوگاسیته جزء خالص i

(۴) فوگاسیته محلول در همان T و P

۱۶ — محلولی متشکل از ۶۰٪ مولی جز (۱) و ۴۰٪ مولی جز (۲) می‌باشد. در T و P ثابت، اگر حجم مولی جزیی جزء اول به میزان $2\text{ cm}^3/^\circ$ کاهش یابد، در این صورت کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $2\text{ cm}^3/^\circ$ افزایش می‌یابد. (۲) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $2\text{ cm}^3/^\circ$ کاهش می‌یابد.
(۳) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $3\text{ cm}^3/^\circ$ کاهش می‌یابد. (۴) حجم مولی جزیی جز ۲ به میزان $3\text{ cm}^3/^\circ$ افزایش می‌یابد.

۱۷ — برای گازی که از معادله $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ تبعیت می‌کند، $(\frac{\partial u}{\partial V})_T$ کدام است؟

- (۱) $-\frac{a}{V^2}$ (۲) $\frac{a}{V}$ (۳) $\frac{ab}{V}$ (۴) $\frac{a}{V^2}$

۱۸ — در تئوری حالت‌های متناظر برای پیش‌بینی عامل تراکم‌پذیری (z) از پارامتر سومی استفاده می‌گردد. کدام یک از تعاریف زیر برای پارامتر سوم صادق است؟

- (۱) مقدار درجه حرارت بحرانی (۲) $1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} - 1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$ (شعبه P_r = فشار نقصانی)
(۳) $1 + \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} - 1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$ (درجه حرارت نقصانی) (۴) بسته به حالت تراکم‌پذیری متفاوت است.

۱۹ — در صورتی که گازی از معادله حالت ویریال (virial) $z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$ تبعیت کند، حجم پسماند یا (Residual volume) آن گاز در

فشار نزدیک به صفر، برابر با کدام گزینه است؟

- (۱) $-B$ (۲) $-\frac{RT}{B}$ (۳) $-C$ (۴) C

۲۰ — برای گازی که از معادله حالت $P(V - b) = RT$ پیروی می‌کند، کدام گزینه صحیح می‌باشد؟

- (۱) C_p این گاز تابع فشار و C_v آن تابع حجم است. (۲) C_p این گاز تابع فشار ولی C_v آن تابع حجم نیست.
(۳) C_D این گاز تابع فشار نبوده ولی C_v آن تابع حجم است. (۴) C_D و C_v این گاز تابع فشار و حجم نیست.

ترمودینامیک

۱ - گزینه «۳»

محاسبه فوگاسیته گازهای واقعی:

$$dg = ZRTd\ln p = RTd\ln f \Rightarrow zd\ln p = d\ln f$$

$$\Rightarrow (zd\ln p) - d\ln p = d\ln f - d\ln p \Rightarrow \int_0^{\ln \frac{f}{p}} d\ln f \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f}{p} = \ln \phi = \int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp \xrightarrow{T=\text{cte}} \phi = e^{\int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp} \Rightarrow f = pe^{\int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp}$$

محاسبه فوگاسیته و ضریب فوگاسیته با داشتن معادله حالت و به دست آوردن Z و در نتیجه ϕ و f به دست می‌آید.

$$V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{P}{RT}$$

نکته:

در این نوع مسائل همواره از روی معادله حالت، $Z = \frac{PV}{RT}$ را می‌سازیم تا بتوان انتگرال گرفت.

$$\Rightarrow \ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp = \int_0^p \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) dp = \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

* دقت در انتگرال‌گیری و تعیین درست کران‌های بالا و پایین انتگرال و نیز روش کلی حل این نوع مسائل از نکات اصلی در این تست می‌باشد.

۲ - گزینه «۱»

محاسبه خواص پارشیال

با توجه به رابطه $\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j}$ اثبات می‌شود که روابط زیر در مورد خواص مولی جزئی \bar{M}_i برقرار است:

$$\bar{M}_1 = M - x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,p,x_1}, \bar{M}_2 = M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2}$$

نکته مهم:

در کنگور ارشد از روابط بالا در محاسبه خواص پارشیال استفاده نمی‌کنیم بلکه فرمول محاسبه M پارشیال (\bar{M}_i) در کنگور به ترتیب زیر است:

۱- ابتدا به جای تمام x_1 ها، $1 - x_1$ قرار داده و عبارت M را ساده می‌کنیم.

۲- نسبت به x_1 مشتق می‌گیریم و در روابط زیر اعمال می‌کنیم:

$$\begin{cases} \bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \\ \bar{M}_2 = M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} \end{cases}$$

$$\bar{v}_1 = v + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{T,p,x_2} = (\Delta + 2x_1 - x_1^2) + (1 - x_1)(2 - 2x_1)$$

$$x_1 = 0/2 \Rightarrow \bar{v}_1 = (\Delta + 2 \times 0/2 - 0/2^2) + (1 - 0/2)(2 - 2 \times 0/2) \Rightarrow \boxed{\bar{v}_1 = 6/64}$$

* این نوع سوالات همواره در کنگورهای کارشناسی ارشد مطرح می‌شود و لذا دانستن دو فرمول ذکر شده در اینجا بسیار مهم است.

۳ - گزینه «۳»

در بحث تعادلات فازی که در $T = cte$ بررسی می‌کنیم روابط زیر برقرار است:

$$dg = vdp - sdT \xrightarrow{T=cte} dg = vdp$$

مفهوم انرژی گیبس مربوط به پتانسیل شیمیایی است.

$$v = \frac{RT}{p} \Rightarrow dg = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow dg = RT d \ln p \Rightarrow \Delta g = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$v = \frac{ZRT}{p} \Rightarrow dg = z \frac{RT}{p} dp \Rightarrow \Delta g = \int \frac{ZRT}{p} dp = RT \int_{p_1}^{p_2} z d \ln p$$

اگر بخواهیم رابطه z را با p به دست آورده و انتگرال بگیریم کار سختی است لذا پارامتر جدیدی به نام فوگاسیته تعریف می‌کنیم که از جنس فشار است و واحد فشار دارد و وقتی در رابطه Δg گازهای ایده‌آل به جای فشار قرار می‌گیرد، Δg گازهای واقعی را به ما می‌دهد.

$$f \Rightarrow \Delta g = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad dg = RT d \ln p \xrightarrow{\text{گازهای واقعی}} dg = RT d \ln f$$

برای آنکه فوگاسیته را بی‌بعد کنیم از پارامتری به نام ضریب فوگاسیته استفاده می‌کنیم که حاصل تقسیم فوگاسیته بر فشار است و در حالتی که فشار به سمت صفر میل کند رفتار گاز به سمت ایده‌آل نزدیک خواهد شد.

$$\phi = \frac{f}{p}, \quad \lim_{p \rightarrow 0} \phi = 1 \Rightarrow f = p$$

در این مسأله همان طور که در سوال شماره ۴۶ اثبات شد مشخص است که مقدار ϕ به رفتار PVT گاز بستگی دارد لذا ϕ می‌تواند کوچکتر یا

$$\ln \phi = \int_0^p \left(\frac{z-1}{p} \right) dp \quad \text{بزرگتر از ۱ باشد.}$$

* مفهوم f و ϕ در گازهای ایده‌آل و واقعی بسیار مهم است.

۸

۴ - گزینه «۴»

رابطه خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های همگن برای سیستم‌های با ترکیب متغیر

$$d(nG) = (nv)dp - (ns)dT + \sum \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j}$$

اگر با یک سیستم باز تک‌فاز که ماده را با محیطش مبادله می‌نماید، سر و کار داشته باشیم باید اثر ترکیب اجزاء مختلف را در رابطه خاصیت اعمال نماییم در نتیجه اندیس n_i در عبارت بالا نشان می‌دهد که تعداد مول همه اجزاء به استثنای i ثابت نگه داشته می‌شود. در ترم آخر معادله، هر جمله \sum پتانسیل شیمیایی برای یک جزء است بنابراین پتانسیل شیمیایی جزء i چنین تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} \Rightarrow d(nG) = (nv)dp - (ns)dT + \sum \mu_i dn_i$$

برای توابع دیگر ترمودینامیکی نیز روابط مشابهی به دست می‌آید. این معادلات کلی هستند و در مورد تغییرات بین حالات تعادلی هر سیستم سیال همگن اعم از باز یا بسته به کار می‌روند.

نکته مهم و تستی:

در روابط پتانسیل شیمیایی بر حسب دیفرانسیل توابع اصلی فقط ns و nv ظاهر می‌شود و هیچ وقت nT و np نداریم چون دما و فشار تابع مول‌های ماده نیستند.

$$du = Tds - pdv \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{ns, nv, n_j}$$

$$dh = Tds + vdp \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{ns, p, n_j}$$

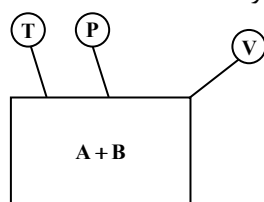
$$dg = vdp - sdT \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(ng)}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j}$$

$$da = -pdv - sdT \Rightarrow \mu_i = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right]_{nv, T, n_j}$$

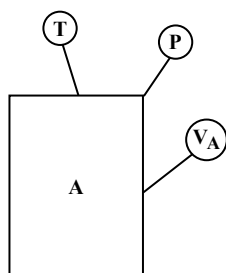
۵- گزینه «۱»

توضیح قانون آمگات

اگر مخلوطی از گازهای ایده‌آل A و B را در دمای T و فشار P در ظرفی به حجم V داشته باشیم در این صورت مقدار هر خاصیت برای گاز A در داخل مخلوط برابر است با مقدار همان خاصیت برای گاز A خالص در ظرفی به دمای T و فشار P .



$$n = n_A + n_B \Rightarrow \frac{pV}{RT} = \frac{pV_A}{RT} + \frac{pV_B}{RT} \Rightarrow V = V_A + V_B$$



$$\Rightarrow \frac{V_A}{V} = y_A \Rightarrow \text{تعریف حجم‌های جزئی} \quad \boxed{V_A = y_A \cdot V}$$

به این ترتیب طبق قانون آمگات، خواص هر سازنده در مخلوط برابر خواص آن ماده در حالت خالص و در دما و فشار سیستم است.

نکته:

گزینه ۳ در مورد قانون دالتون صحیح می‌باشد.

آماگات ← دما و فشار سیستم

دالتون ← دما و حجم سیستم

* بیان روان در مورد برخی قوانین ترمودینامیک و دانستن تعاریف و مفاهیم در کنکور ارشد الزامی است.

۶- گزینه «۳»

در حالت کلی خواص پارشیال را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j \neq i}$$

خواص پارشیال فقط برای خواص تعریف می‌شود که وابسته به جرم سیستم باشند مثل S و G و H

روابط اولر در مخلوطها

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i \quad \text{کل خاصیت } M \text{ در محلول}$$

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad \text{مقدار هر خاصیت } M \text{ در داخل محلول برابر است با متوسط خواص مولی جزئی در داخل محلول}$$

نکته: خط مماس در نقطه $x_1 = 0/5$ مقادیر \bar{V}_1 و \bar{V}_2 را می‌دهد.

$$\begin{cases} \bar{V}_1 = 22/5 \\ \bar{V}_2 = 15 \end{cases} \Rightarrow v = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \Rightarrow v = 0/5 \times 22/5 + 0/5 \times 15 \Rightarrow \boxed{v = 18/5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}$$

$$x_1 = 0/5 \xrightarrow{(1-x_1)} x_2 = 0/5$$

* درستی رابطه اولر در محاسبه خواص پارشیال مثل حجم‌های جزئی و مفهوم خط مماس در نمودارهای فوق در یافتن پاسخ درست تست اهمیت دارد.

۷- گزینه «۲»

فوگاسیته و ضریب فوگاسیته و ارتباط آنها با خواص پارشیال (جزئی)

فوگاسیته چون وابسته به جرم نیست پس خاصیت پارشیال به حساب نمی‌آید اما چون در محاسبات ترمودینامیکی به آن نیاز داریم در نتیجه خاصیت پارشیال فوگاسیته را به عنوان کمیتی که خاصیت پارشیال آن مجازی است به صورت \hat{f}_i نشان می‌دهیم. البته $\ln f$ یک خاصیت پارشیال

$$\left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \ln f + (1-x_i) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right) \quad \text{است یعنی:}$$

در مورد ضریب فوگاسیته هم توضیحات فوق برقرار است و در نتیجه ϕ خاصیت پارشیال نیست ولی $\ln \phi$ خاصیت پارشیال است یعنی:

$$\left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \ln \hat{\phi}_i = \ln \phi + (1-x_i) \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial x_i} \right)$$

$$\ln \phi = (1+y_2)y_1y_2 = (1+1-y_1)y_1(1-y_1) \Rightarrow \ln \phi = 2y_1 + y_1^2 - 3y_1^3$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_1} \right]_{n_2} = \ln \phi + (1-y_1) \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial y_1} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \hat{\phi}_1 = 2y_1 + y_1^2 - 3y_1^3 + (1-y_1)(2 + 2y_1^2 - 6y_1) = 2y_1 + y_1^2 - 3y_1^3 + 2 + 2y_1^2 - 6y_1 - 2y_1 - 3y_1^3 + 6y_1^2$$

$$\Rightarrow \ln \hat{\phi}_1 = 6y_1^2 - 6y_1 - 2y_1^3 + 2 \Rightarrow \hat{\phi}_1 = \exp(6y_1^2 - 6y_1 - 2y_1^3 + 2)$$

$$\hat{\phi}_1 = \frac{\hat{f}_1}{x_1 p} \Rightarrow \hat{\phi}_1 = \frac{\hat{f}_1}{y_1 p} \Rightarrow \hat{f}_1 = y_1 p \hat{\phi}_1 = y_1 p \exp(6y_1^2 - 6y_1 - 2y_1^3 + 2)$$

* نحوه محاسبه \hat{f}_i و $\hat{\phi}_i$ در کنکور مهم است.

۸ - گزینه «۴»

$\text{Ln}f = \sum x_i \text{Ln} \frac{\hat{f}_i}{x_i}$ یک خاصیت پارشیال است در نتیجه

$$x_1 = x_2 = 0.5$$

$$\text{Ln}f = x_1 \text{Ln} \frac{\hat{f}_1}{x_1} + x_2 \text{Ln} \frac{\hat{f}_2}{x_2} \Rightarrow \text{Ln}f = (0.5 \times \text{Ln} \frac{2}{0.5}) + (0.5 \times \text{Ln} \frac{1}{0.5})$$

$$\Rightarrow \text{Ln}f = (0.5 \times \text{Ln}4) + (0.5 \times \text{Ln}2) \Rightarrow \text{Ln}f = (\text{Ln}2) + (0.5 \times \text{Ln}2)$$

$$\Rightarrow \text{Ln}f = 1.5 \times \text{Ln}2 = \text{Ln}(2)^{1.5} \Rightarrow f = \sqrt{2^3} \Rightarrow \boxed{f = 2\sqrt{2}}$$

نکته:

همواره برای محاسبه فوگاسیته f و ضریب فوگاسیته ϕ در مخلوط‌های دو جزئی باید از خواص پارشیال آنها یعنی $\text{Ln}f$ و $\text{Ln}\phi$ و روابط گفته شده در پاسخ سوال شماره ۵۲ استفاده نمود.
* این نکته که $\text{Ln}f$ و $\text{Ln}\phi$ خواص پارشیال هستند. (نه f و نه ϕ) در حل و فهم مسائل بسیار مهم است.

۹ - گزینه «۳»

با توجه به این که حجم مولی جزئی یک خاصیت پارشیال است در نتیجه:

$$v = \sum x_i \bar{v}_i \Rightarrow v = \sum n_i \bar{v}_i \Rightarrow v = n_B \bar{v}_B + n_P \bar{v}_P$$

ابتدا تعداد مول‌های بوتان (B) و پروپان (P) را به دست می‌آوریم:

$$n_B = \frac{11.6 \text{ kg}}{58 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 0.2 \text{ kmol} = 200 \text{ mol}$$

$$Mw \Big|_{C_4H_{10}} = 4 \times 12 + 10 \times 1 = 58$$

$$n_P = \frac{4.4 \text{ kg}}{44 \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)} = 0.1 \text{ kmol} = 100 \text{ mol}$$

$$Mw \Big|_{C_3H_8} = 3 \times 12 + 8 \times 1 = 44$$

$$\Rightarrow v = (200 \times 0.6) + (100 \times 0.4) = 120 + 40 \Rightarrow \boxed{v = 160 \text{ Lit}}$$

۱۰- گزینه «۳»

با توجه به پارشیال بودن خواص آنتالپی و حجم برای مایعات روابط زیر در محلول‌های دو جزئی مایع برقرار است:

$$\Rightarrow x_1 = x_2 = 0.5$$

دو ماده با جزء مولی مساوی

$$h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2 = (0.5 \times 0.35) + (0.5 \times 0.65) \Rightarrow h = 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

آنتالپی کل مخلوط دو جزئی بنزن و تولوئن به ازای واحد مول

$$\boxed{H = nh} \Rightarrow 10 \text{ kJ} = n(0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \Rightarrow n = 20 \text{ mol}$$

تعداد مول کل مخلوط $\Rightarrow n = 20 \text{ mol}$

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 = (0.5 \times 1) + (0.5 \times 2) \Rightarrow v = 1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\boxed{v = nv} \Rightarrow v = (20 \text{ mol})(1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}) \Rightarrow \boxed{v = 30 \text{ cm}^3}$$

حجم کل مخلوط دوجزئی بنزن و تولوئن

* فهم این نکته که در روابط ترمودینامیکی کجا تعداد مول‌ها (n) باید وارد شود و در محاسبات مخلوط‌های دو جزئی خود را نشان دهد، بسیار حائز اهمیت است.

۱۱- گزینه «۳»

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

معادله واندروالس

حجم اشغال شده توسط مولکول‌ها \rightarrow ضریب b (۱)

$$\frac{a}{V^2} \rightarrow \text{نیروهای جاذبه بین مولکولی (۲)}$$

$$(۳) (\frac{\partial P}{\partial V})_{T_c} = 0$$

$$(۴) (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T_c} = 0$$

b و a همواره ثابت و مثبت هستند. (۵)

$$(۶) a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

$$(۷) b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

$$(۸) V_c = 3b$$

حجم بحرانی

$$(۹) Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

ضریب تراکم‌پذیری بحرانی

$$\begin{matrix} \text{ضریب} & & \text{ضریب} \\ \text{تراکم‌پذیری} & & \text{تراکم‌پذیری} \\ \uparrow & & \uparrow \\ Z_g & & Z_L \end{matrix}$$

$$(۱۰) Z^3 - (\frac{P_r}{\lambda T_r} + 1)Z^2 + (\frac{27 P_r}{64 T_r^2})Z - \frac{27 P_r^2}{512 T_r^3} = 0$$

معادله واندروالس برحسب ضریب تراکم‌پذیری و فشار و دمای نقصانی یافته دارای سه ریشه حقیقی است.

* کلیه نکات مطرح شده در این سوال در رابطه با معادله حالت واندروالس بسیار مهم است.

۱۲- گزینه «۲»

طبق روش گفته شده در پاسخ سوال شماره ۴۷ خاصیت پارشیال را برای آنتالپی محاسبه می‌کنیم برای این کار ابتدا به جای x_2 قرار

$$\bar{H}_1 = H + (1 - x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T, p, x_2} \quad \text{می‌دهیم } 1 - x_1 \text{ و در نتیجه:}$$

$$\Rightarrow H = 400x_1 + 600(1 - x_1) + x_1(1 - x_1)(40x_1 + 20(1 - x_1)) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H = 400x_1 + 600 - 600x_1 + (x_1 - x_1^2)(40x_1 + 20 - 20x_1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H = 600 - 200x_1 + 20x_1 + 20x_1^2 - 20x_1^2 - 20x_1^3 \Rightarrow H = 600 - 180x_1 - 20x_1^3$$

$$\bar{H}_1 = H + (1 - x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right) = (600 - 180x_1 - 20x_1^3) + (1 - x_1)(-180 - 60x_1^2)$$

$$\Rightarrow \bar{H}_1 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 - 180 - 60x_1^2 + 180x_1 + 60x_1^3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{H}_1 = 420 + 40x_1^3 - 60x_1^2, \quad \text{آنتالپی مولار جزئی برای گونه ۱}$$

$$\text{آنتالپی مولار جزئی برای گونه ۱ در رقت بی‌نهایت} \quad \bar{H}_1^\infty = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} (\bar{H}_1) = 420 + 40(0)^3 - 60(0)^2 \Rightarrow \bar{H}^\infty = 420 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

نکته مهم:

$$\bar{H}_1^\infty = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} (\bar{H}_1) \quad \text{برای جزء ۱ در رقت بی‌نهایت}, \quad \bar{H}_2^\infty = \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1}} (\bar{H}_2) \quad \text{برای جزء ۲ در رقت بی‌نهایت}$$

۱۳- گزینه «۱»

اختلاف دو خاصیت از یک محلول را در اثر اختلاط، Excess می‌گویند:

$$M^E = \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

$$\Delta M_{\text{mixing}}^{\text{ideal}} = 0 \Rightarrow M^E = \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{Real}}$$

اگر M یکی از خواص C_v, C_p, u, h, v باشد آنگاه داریم:

$$g^E = \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

مهم‌ترین تابع فزونی g^E است که عبارت است از:

$$g^E = RT \sum x_i \ln \hat{a}_i - RT \sum x_i \ln x_i \Rightarrow \frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \xrightarrow{\hat{a}_i = \gamma_i x_i} \frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$$

نتیجه مهم: اگر کمیت یا خاصیتی مثل M داشته باشیم که extensive باشد (تابع حالت و مستقل از مسیر) و طبق رابطه اولر بتوان M را به

$$\text{صورت } M = \sum x_i A_i \quad \text{نوشت آنگاه } A_i \text{ حتماً خاصیت پارشیال کمیت } M \text{ می‌باشد در نتیجه در رابطه فوق } \ln \gamma_i \text{ خاصیت پارشیالی از } \frac{g^E}{RT} \text{ است.}$$

نکته: اگر محلولی از معادله مارگوس یک پارامتری $Ax_1x_2 = \frac{g^E}{RT}$ پیروی کند، ضرایب فعالیت و فعالیت از روابط زیر به دست می‌آید:

$$\xrightarrow{\text{گیس-دوهم}} \ln \gamma_i = \left[- \frac{\partial \left(\frac{ng^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_j} \Rightarrow \sum x_i d \ln \gamma_i = 0$$

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 \Rightarrow \gamma_1 = e^{A x_2^2}, \quad \hat{a}_1 = \gamma_1 x_1$$

$$\ln \gamma_2 = A x_1^2 \Rightarrow \gamma_2 = e^{A x_1^2}, \quad \hat{a}_2 = \gamma_2 x_2$$

۱۴- گزینه «۳»

رابطه گیبس - دهم در محاسبه خواص پارشیال

علائم قراردادی در خواص ترمودینامیک محلول‌ها:

۱- خواص کل (nM) $\leftarrow nH, nS, nG$ ۲- خواص مولی کل (M) $\leftarrow u, H, S, G$

۳- خواص مولی جزئی (\bar{M}_i) $\leftarrow \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{G}_i$ ۴- خواص مولی خالص (M_i) $\leftarrow U_i, H_i, S_i, G_i$

نکته: از رابطه گیبس - دهم زمانی استفاده می‌کنیم که یکی از خواص پارشیال را به ما بدهند و این خاصیت پارشیال را برای جزء دوم از ما بخواهند.

$$\Rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (T, p = \text{cte})$$

$$\bar{g}_1 = g_1^\circ + RT \ln x_1 \xrightarrow{x_1=1 \text{ خالص}} \bar{g}_1 = g_1^\circ$$

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \Rightarrow x_1 d\bar{g}_1 + x_2 d\bar{g}_2 = 0 \Rightarrow x_1 \left(RT \frac{dx_1}{x_1} \right) + x_2 d\bar{g}_2 = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{g}_2 = \frac{-RT dx_1}{x_2} \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 1 - x_2 \\ dx_1 = -dx_2 \end{array} \right. \Rightarrow d\bar{g}_2 = \frac{RT dx_2}{x_2}$$

$$\Rightarrow \bar{g}_2 = RT \ln x_2 + C \quad x_2 = 1 \Rightarrow \bar{g}_2 = g_2^\circ = RT \ln 1 + C \Rightarrow \boxed{C = g_2^\circ} \Rightarrow \bar{g}_2 = RT \ln x_2 + g_2^\circ$$

* اصولاً در مسائلی که حل آنها به صورت پارامتری انجام می‌شود، حل معادلات دیفرانسیل و انتگرال‌گیری (تکنیک‌های ریاضی) نقش مهمی دارد.

۱۵- گزینه «۲»

قانون لوئیجس رندال (L.R)

$$v_i dp = RT d \ln f_i \quad \text{برای جزء } i \text{ به حالت خالص}$$

$$\bar{v}_i dp = RT d \ln \hat{f}_i \quad \text{برای جزء } i \text{ در داخل محلول}$$

$$\xrightarrow{\text{دو رابطه بالا را از هم کم می‌کنیم.}} \int_0^p (\bar{v}_i - v_i) dp = \int_{\ln x_i}^{\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}} RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

$$\bar{v}_i = v_i \Rightarrow 0 = \int_{\ln x_i}^{\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}} RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \Rightarrow 0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{f}_i = f_i x_i} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \ln \frac{f_i x_i}{f_i} = \ln x_i$$

نکته: طبق این قانون فوگاسیته حالت استاندارد (f_i°) برابر با فوگاسیته جزء i خالص به شکل حقیقی آن در همان T و P محلول و در همان حالت فیزیکی (مثلاً مایع یا گاز) که محلول در آن واقع است، می‌باشد. قانون $L.R$ برای سازنده با غلظت بالا صادق است. این حالت استاندارد بیشتر برای ترکیباتی به کار می‌رود که در T و P داده شده در همان حالت فیزیکی محلول به صورت پایدار وجود دارند. (مثلاً مخلوط گازهای سوپریت یا مایعات subcold)

۱۶- گزینه «۴»

طبق رابطه گیبس - دوهام

$$\bar{M}_i = \bar{V}_i \quad (P, T = \text{Cte}) \quad x_1 = 0.6 \quad x_2 = 0.4$$

$$d\bar{V}_1 = -0.02 \text{ cm}^3 \text{ یعنی کاهش حجم مولی جزئی}$$

$$\Rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \Rightarrow \sum x_i d\bar{V}_i = 0$$

$$\Rightarrow x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \Rightarrow (0.6)(-0.02) + (0.4)(d\bar{V}_2) = 0$$

$$\Rightarrow d\bar{V}_2 = \frac{0.6 \times 0.02}{0.4} \Rightarrow \boxed{d\bar{V}_2 = +0.03 \text{ cm}^3}$$

علامت (+) نشان می‌دهد که حجم مولی جزء ۲ به اندازه 0.03 cm^3 زیاد شده است.

* تشخیص این نکته که این سوال از رابطه گیبس - دوهام حل می‌شود و تعیین درست علامت‌ها در دستیابی به گزینه درست مهم است.

۱۷- گزینه «۴»

در محاسبه تغییرات انرژی داخلی (du) داریم:

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad \text{طبق تعریف} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C_v$$

$$du = Tds - Pdvdv \quad \text{می‌دانیم انرژی داخلی برحسب آنتروپی}$$

$$\xrightarrow{(\div) \partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad \text{طبق روابط ماکسول}$$

$$\xrightarrow{\text{تغییرات انرژی داخلی}} du = C_v dT + [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P] dv$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = [T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - P] \quad (1)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (2)$$

$$(1) \text{ در } (2) \text{ جایگذاری} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{R}{v-b}\right) - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

* دقت در محاسبه و علامت (+) و (-) در انتخاب گزینه درست بسیار تأثیرگذار می‌باشد.

۱۸- گزینه «۲»

منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری (Z برحسب T_r و P_r)

۱- بر اساس منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری، گازها در T_r و P_r یکسان، Z یکسان خواهند داشت. این اصل را اصل حالات متناظر دو پارامتری (P_r و T_r) می‌نامیم.

۲- بر اساس منحنی Z برحسب T و P مقدار Z_c برای هر گاز مقدار مشخصی می‌باشد. این مقدار برای تمام گازها در محدوده $0/23 < Z_c < 0/27$ می‌باشد. اما بر اساس منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری (اصل حالات متناظر دو پارامتری یعنی Z برحسب T_r و P_r) ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی برای تمام گازها یکسان و برابر $0/27$ می‌باشد. این مقدار همیشه ثابت بوده و به نوع معادله حالت گاز بستگی ندارد.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

۳- فقط برای گازهای نجیب ($Rn - Ne - Xe - Kr - Ar$) منحنی عمومی ضریب تراکم‌پذیری دقت خوب و بالایی دارد. (مثلاً عدد $0/27$ در نقطه بحرانی برای گازهای نجیب و کم‌قطبی نتیجه خوبی دارد). لذا برای بقیه گازها بهتر است از نمودار Z برحسب T_r و P_r مختص همان گاز استفاده کنیم بنابراین برای رفع این مشکل، منحنی جدیدی برحسب اصل حالات متناظر سه پارامتری که علاوه بر T_r و P_r پارامتر سوم به نام ضریب بی‌مرکزی یا ضریب استنتریک (Acentric factor) که با ω نشان می‌دهیم وارد شد. ω پارامتری است که در ارتباط با فشار بخار (فشار اشباع sat) هر ماده‌ای تعریف شده و به عنوان یک مشخصه ساختمان مولکولی به صورت تجربی به دست می‌آید.

نکته

$$۱) \quad \omega = -1 - \log p_r^{sat} \Big|_{T_r = 0/7}$$

$$۲) \quad \omega = 0 \Rightarrow -\log p_r^{sat} \Big|_{T_r = 0/7} = 1 \Rightarrow p^{sat} = 0/1 P_c$$

طبق رابطه Pitzer تمام گازها در T_r و P_r و ω یکسان، Z یکسان خواهند داشت که این مطلب بیان اصل حالات متناظر سه پارامتری است.

$$۳) \quad \text{Pitzer رابطه} \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1$$

۱- اصل حالات متناظر سه پارامتری برای کلیه گازها اعم از خیلی قطبی - کم قطبی و نجیب دقت بالایی دارد.

۲- اصل حالات متناظر دو پارامتری فقط برای گازهای نجیب و غیرقطبی دقت بالایی دارد.

۱۹- گزینه «۱»

حجم پسماند α (حجم نقصانی - حجم کاهیده)

$$\begin{cases} Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots & \text{بسط ویریالی } Z \text{ برحسب } P \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 0} = B' \\ Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots & \text{بسط ویریالی } Z \text{ برحسب } V \end{cases}$$

نکته:

ضرایب ویریال به جنس یک ماده بستگی دارند و برای یک ماده خاص فقط و فقط تابع دما هستند.

$$\begin{aligned} B'P &\Rightarrow B' = \frac{B}{RT} \quad \text{جمله } B'P \text{ به خاطر برهم کنش بین ۲ مولکول} \rightarrow \text{ضریب دوم ویریال} \\ C'P^2 &\Rightarrow C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad \text{جمله } C'P^2 \text{ به خاطر برهم کنش بین ۳ مولکول} \rightarrow \text{ضریب سوم ویریال} \\ \left. \begin{aligned} \alpha &= v^{\text{ideal}} - v^{\text{real}} \quad \text{برای مواد خالص} \\ \alpha &= v^{\text{Real}} - v^{\text{ideal}} \quad \text{برای مواد مخلوط} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \alpha = \frac{RT}{P} - \frac{ZRT}{P} = -RT \left(\frac{Z}{P} - \frac{1}{P} \right) \Rightarrow \alpha = -RT \left(\frac{Z-1}{P} \right) \quad (۱) \end{aligned}$$

نکته: در فشارهای پایین از معادله $Z = 1 + B'P$ استفاده می کنیم:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = \frac{Z_2 - Z_1}{P_2 - P_1} = \left(\frac{Z-1}{P-0} \right) \quad (۲)$$

$$(۱), (۲) \Rightarrow \boxed{\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}} \quad \text{در فشارهای پایین}$$

$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \Rightarrow Z = 1 + B'P$ معادله حالت ویریال Z را برحسب P بسط می دهیم.

$$\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = -RT(B') = -RT \left(\frac{B}{RT} \right) \Rightarrow \boxed{\alpha = -B}$$

۲۰- گزینه «۴»

تغییرات C_D و C_V برحسب P و V در $T = \text{Cte}$

$$\begin{aligned} S = S(T, P) &\Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \left\{ \Rightarrow ds = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (۱) \right. \\ dh &= Tds + vdp \\ S = S(T, V) &\Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \left\{ \Rightarrow ds = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right. \\ du &= Tds - PdV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{اگر شرط کامل بودن را برای معادلات (۱) و (۲) اعمال کنیم.} \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \right.$$

$$P = \frac{RT}{V-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow C_V \text{ تابع حجم نیست.}$$

$$V = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = 0 \Rightarrow C_P \text{ تابع حجم نیست.}$$

ترمودینامیک

۱ - یک سیلندر و پیستون حاوی مقداری گاز است. این گاز به طور ایزوترمال و برگشت پذیر، طوری منبسط می شود که حجم نهایی دو برابر حجم اولیه اش می باشد. این گاز از معادله $P(v-b) = RT$ پیروی می کند که در آن b مقدار ثابتی است. کار انجام یافته کدام است؟

$$P_1(v_1 - b) \ln\left(\frac{v_1 + b}{v_2 + b}\right) \quad (1) \quad P_1\left(v_1 - b + \frac{v_1}{v_1 - b}\right) \quad (2)$$

$$P_1(v_1 - b) \ln\left(1 + \frac{v_1 - b}{v_1}\right) \quad (3) \quad P_1\left(v_1 - b + \frac{v_1}{v_1 - b}\right) \quad (4)$$

۲ - کدام رابطه در مورد یک فرآیند آدیاباتیک برگشت پذیر گاز ایده آل برقرار است؟

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (1) \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad (2)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad (3) \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (4)$$

۳ - بخار سوپر هیت در شرایط T_i و P_i وارد یک توربین شده و تا شرایط T_e و P_e منبسط می شود. اگر انبساط یک بار به شکل آدیاباتیک و برگشتناپذیر (فرآیند ۱) و بار دوم از همان شرایط اولیه به طور ایزونتروپیک صورت گیرد (فرآیند ۲)، بازدهی توربین (η) کدام است؟

$$\left[\frac{T_{e,2}}{T_i} = b, \frac{T_{e,1}}{T_i} = a, P_{e,1} = P_{e,2}\right]$$

$$\eta = \frac{1 - \left(\frac{a}{b}\right)}{1 + \left(\frac{a}{b}\right)} \quad (1) \quad \eta = 1 - \frac{a}{b} \quad (2) \quad \eta = \frac{1-a}{1-b} \quad (3) \quad \eta = \frac{1-b}{1-a} \quad (4)$$

۴ - گازی از معادله حالت $P = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{TV^2}$ پیروی می کند که a و b مقادیر ثابتی می باشند، اگر در حجم ثابت، دما و فشار گاز را تغییر

دهیم، در این صورت ضریب تراکم پذیری گاز (Z) کدام است؟

(۱) با کاهش دما افزایش می یابد.

(۲) با افزایش دما افزایش می یابد.

(۳) برای این گاز با تغییر دما، ضریب تراکم پذیری تغییری نمی کند.

(۴) با دو برابر شدن دما دو برابر می شود.

۵- برای یک گاز ساده معین که از معادله حالت $V = \frac{RT}{P} + \frac{b}{T}$ پیروی می کند (b مقدار ثابتی است)، با استفاده از رابطه ماکسول $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ کدام یک از روابط زیر صحیح است؟

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{2b}{T} \quad (۱) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{-b}{T^2} \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{2b}{T^2} \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 2bT \quad (۴)$$

۶- یک مکعب فلزی با چگالی $5 \frac{gr}{cm^3}$ و طول ضلع 2 cm و گرمای ویژه $1 \frac{J}{gr \cdot K}$ و دمای $27^\circ C$ را در استخری با دمای $27^\circ C$ به مدت طولانی قرار می دهیم. تغییر آنتروپی مکعب چقدر است؟ ($\ln 3 \approx 1$)

$$-40 \frac{kJ}{K} \quad (۱) \quad -80 \frac{kJ}{K} \quad (۲) \quad -400 \frac{kJ}{K} \quad (۳) \quad -800 \frac{kJ}{K} \quad (۴)$$

۷- گرما دادن به سیستم چه اثری روی آنتروپی خواهد داشت؟

(۱) افزایش آنتروپی

(۲) کاهش آنتروپی

(۳) تأثیری بر آنتروپی نخواهد داشت.

(۴) اثر آن با توجه به شرایط سیستم متفاوت است.

۸- بازده ایزنتروپیک کمپرسوری که دمای سیال ورودی و خروجی آن به ترتیب $300 K$ و $600 K$ می باشد، برابر 75% است. اگر این کمپرسور در شرایط ایزوترم کار کند و بازده آن 80% باشد، کار ورودی آن چقدر خواهد بود؟ (دماهای داده شده مربوط به حالت ایزنتروپیک می باشد)

$$C_p = 1 \frac{kJ}{kg \cdot K} \text{ و}$$

$$187/5 \frac{kJ}{kg} \quad (۱) \quad 281/25 \frac{kJ}{kg} \quad (۲) \quad 300 \frac{kJ}{kg} \quad (۳) \quad 320 \frac{kJ}{kg} \quad (۴)$$

۹- برای یک مخلوط سه جزئی در T و P ثابت، خاصیت مولار M به صورت زیر می باشد که M_0 عددی ثابت و M_i ها مربوط به گونه های خالص i می باشند. \bar{M}_1 کدام است؟

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_1 x_2 x_3 M_0$$

$$M_1 - x_2 x_3 (x_2 + x_3 - x_1) M_0 \quad (۲) \quad M_1 + x_2 x_3 (x_2 + x_3 - x_1) M_0 \quad (۱)$$

$$M_1 + x_1 (x_2 + x_3 - x_1) M_0 \quad (۴) \quad M_1 - x_1 (x_2 + x_3 - x_1) M_0 \quad (۳)$$

۱۰- در یک محلول دوجزئی در T و P ثابت کدام یک از عبارات زیر صادق است؟

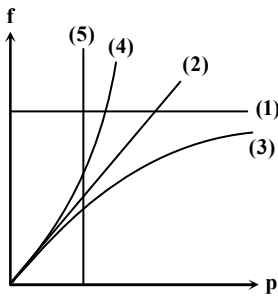
$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right) - x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (۲) \quad x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (۱)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right) = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right) \quad (۴) \quad x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right) - x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (۳)$$

۱۱- در یک محلول دوجزئی از اجزاء ۱ و ۲، حجم مولی جزئی و نیز حجم مولی ماده خالص اجزاء به قرار زیر می باشند. اگر 10 مول از جزء (۱) با 20 مول از جزء (۲) با هم در دما و فشار ثابت مخلوط شوند، تغییر حجم در اثر اختلاط بر حسب سانتی متر مکعب چقدر خواهد بود؟

جزء	$v \left(\frac{cm^3}{mol} \right)$	$\bar{v} \left(\frac{cm^3}{mol} \right)$	
۱	۲	۲/۵	۹ (۱)
۲	۱/۵	۱/۳	۵ (۲)
			۴ (۳)
			۱ (۴)

۱۲- کدام یک از نمودارهای نشان داده شده برای منحنی فوگاسیته بر حسب فشار یک گاز ایده آل صحیح می باشد؟



(۱) منحنی (۱)

(۲) منحنی (۲)

(۳) منحنی (۳) و (۴) هر دو می توانند.

(۴) منحنی (۵)

۱۳- گاز ایده آلی از شرایط اولیه P_1 و V_1 تا شرایط ثانویه P_2 و V_2 طوری متراکم می شود، که در طول مسیر $PV^{1/2} = \text{cte}$ می باشد، اگر برای این

گاز ایده آل $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1/4$ باشد، تغییر آنتروپی این گاز کدام است؟

(۱) مثبت است (۲) منفی است (۳) صفر است (۴) بستگی به جنس گاز دارد

۱۴- کدام گزینه صحیح می باشد؟

(۱) اگر در یک فشار مشخص، دمای سیال از دمای اشباع آن کمتر باشد، در این صورت مایع سرد یا متراکم داریم.

(۲) اگر در یک دمای مشخص، فشار سیال از فشار اشباع کمتر باشد، در این صورت بخار داغ یا سوپرهیت داریم.

(۳) به مایعی که در یک فرآیند فشار ثابت، دمای آن به دمایی بالاتر از دمای جوش افزایش داده شده ولی هنوز تبخیر نشده باشد، سوپرهیت می گویند.

(۴) تمام موارد صحیح می باشند.

۱۵- چه موقع C_p یک ماده برابر با C_v آن خواهد شد؟

(۱) در جامدات و مایعات (۲) در سیالات تراکم پذیر (۳) برای آب در دمای 4°C (۴) گزینه های ۱ و ۳

۱۶- آیا ممکن است یک موتور حرارتی ساخت که بین دو درجه حرارت 800°K و 300°K کار کرده و مقدار گرمای گرفته شده از منبع

گرم 500°kJ ، گرمای داده شده به منبع سرد $187/5^\circ\text{kJ}$ و کار انجام شده توسط این موتور 200°kJ باشد؟

(۱) ممکن است.

(۲) ممکن نیست زیرا قانون اول ترمودینامیک را نقض می کند.

(۳) ممکن نیست زیرا قانون دوم ترمودینامیک را نقض می کند.

(۴) ممکن نیست زیرا هر دو قانون اول و دوم ترمودینامیک را نقض می کند.

۱۷- یک یخچال با $\text{COP} = 4$ برای ایجاد یک تن سرما معادل $\frac{12000 \text{ Btu}}{\text{hr}}$ به کار می رود. چنانچه کمپرسور یخچال دارای راندمان ۷۵ درصد،

تلفات انرژی در خطوط انتقال انرژی ۱۰ درصد و راندمان تبدیل انرژی گرمایی سوخت به الکتریسیته ۲۵ درصد باشد، انرژی تولید شده در نیروگاه

کدام است؟

(۱) $4000 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$ (۲) $4400 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$ (۳) $17600 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$ (۴) $3000 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$

۱۸- برای یک سیستم دوجزئی که درجه حرارت و فشار ثابت است، انرژی مازاد گیبس کدام است؟

(۱) $G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$ (ضریب اکتیویته γ) (۲) $G^E = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$ (ضریب فوگاسیته ϕ)

(۳) $G^E = RT(x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2)$ (μ پتانسیل شیمیایی) (۴) گزینه ۱ و ۲

۱۹- در یک محلول دوجزئی، $\bar{V}_1 = 2x_1 + 2$ می باشد. چنانچه دما و فشار محلول ثابت باشد، \bar{V}_2 برابر با کدام گزینه خواهد بود؟ (حجم ویژه

خالص جزء دوم برابر ۵ می باشد.)

(۱) $\bar{V}_2 = 2 \ln x_2 - 2x_2 + 7$ (۲) $\bar{V}_2 = 2 \ln x_2 - 2x_2 + 5$ (۳) $\bar{V}_2 = 2 \ln x_2 - 2x_2 + 3$ (۴) $\bar{V}_2 = 2x_2 - 2 \ln x_2 + 12$

۲۰- در یک محلول ایده آل، اختلاط دو ماده یک فرآیند است که با آنتروپی همراه بوده و تغییر انرژی گیبس در اثر اختلاط می باشد.

(۱) بازگشت ناپذیر - افزایش - منفی (۲) بازگشت ناپذیر - افزایش - مثبت (۳) بازگشت پذیر - کاهش - منفی (۴) بازگشت پذیر - کاهش - مثبت

ترمودینامیک

۱ - گزینه «۲»

فرآیند همدم (ایزوترم)

برای گاز ایده‌آل در یک فرآیند همدم روابط زیر برقرار است:

$$du = nC_v dT = Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$$

$$Q = W = \int P dv = \int nRT \frac{dv}{v}$$

$$Q = W = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow Q = W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{در این مسأله } w = \int_1^2 P dv = \int_1^2 \frac{RT}{v-b} dv = RT \ln \frac{v_2-b}{v_1-b} \quad v_2 = \gamma v_1$$

$$\Rightarrow w = RT \ln \left(\frac{\gamma v_1 - b}{v_1 - b} \right) = RT \ln \left(\frac{v_1 + v_1 - b}{v_1 - b} \right)$$

$$\Rightarrow w = RT \ln \left(1 + \frac{v_1}{v_1 - b} \right) = P_1 (v_1 - b) \ln \left(1 + \frac{v_1}{v_1 - b} \right)$$

۲ - گزینه «۲»

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

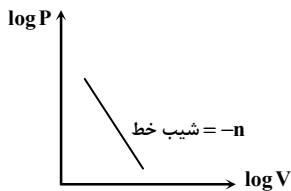
فرآیندهای ایزنتروپیک (آدیاباتیکی)

فرآیندهای ایزنتروپیک فرآیندهای برگشت پذیری هستند که عایق و آدیاباتیکی بوده و انتقال حرارت ندارند و برای آنها روابط زیر بین P و T و V برقرار است:

$$(۱) \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \quad (۲) \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (۳) \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \text{ دما بر حسب کلوین})$$

نکته: در حالت کلی فرآیندهای پلی تروپیک را به صورت $PV^n = \text{cte}$ تعریف می‌نماییم که فرآیندهای برگشت پذیری هستند که توام با انتقال حرارت می‌باشند. بدین ترتیب تمامی روابط ایزنتروپیک برای پلی تروپیک هم برقرار است و فقط کافی است به جای γ ، n قرار دهیم.

$$PV^n = C \Rightarrow \log P + n \log V = \log C \Rightarrow \log P = -n \log V + \log C \Rightarrow \begin{cases} n = 0 \xrightarrow{\text{نوع فرآیند}} P = \text{cte} \\ n = 1 \xrightarrow{\text{نوع فرآیند}} T = \text{cte} \\ n = \gamma \xrightarrow{\text{نوع فرآیند}} S = \text{cte} \\ n = \infty \xrightarrow{\text{نوع فرآیند}} V = \text{cte} \end{cases}$$

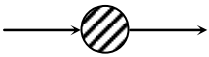


$$w = \int_1^2 P dv = \int_1^2 C V^{-n} dv = C \left[\frac{V^{-n+1}}{-n+1} \right]_1^2$$

بدین ترتیب کار در فرآیندهای پلی تروپیک به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Rightarrow w = C \left(\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \right) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} \Rightarrow w = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1} = \frac{R(T_1 - T_2)}{n-1}$$

۳ - گزینه «۲»



محاسبه کار فرآیند برگشت‌ناپذیر (کارآیی توربین)

در یک سیستم جریان دار مثل پمپ، توربین و کمپرسور کار برابر است با گیبس ورودی منهای گیبس خروجی

نکات توربین

$$(۱) \quad Q + \dot{m}_i h_i = w + \dot{m}_e h_e \quad \text{معمولاً } \dot{m}_i = \dot{m}_e \quad \text{در صورت وجود دبی}$$

$$(۲) \quad Q + h_i = h_e + w \quad \text{در صورت عدم وجود دبی}$$

$$(۳) \quad \eta_t = \frac{w_{\text{Real}}}{w_{\text{ideal}}} \quad \text{بازده تجهیزات جریان دار}$$

برای توربین گازی آدیاباتیکی با فرض داشتن گاز ایده‌آل داریم:

$$(۴) \quad Q + h_i = h_e + w \xrightarrow{Q=0} \begin{cases} w_{\text{Real}} = h_i - h_{e,1} = C_p(T_i - T_{e,1}) & \text{کار تولید واقعی} \\ w_{\text{ideal}} = h_i - h_{e,2} = C_p(T_i - T_{e,2}) & \text{کار تولیدی ایده‌آل یا ماکزیمم} \end{cases}$$

$$\eta_t = \frac{h_i - h_{e,1}}{h_i - h_{e,2}} \approx \frac{T_i - T_{e,1}}{T_i - T_{e,2}} \quad \text{در این مسأله}$$

$$\Rightarrow \eta_t = \frac{T_i \left(1 - \frac{T_{e,1}}{T_i}\right)}{T_i \left(1 - \frac{T_{e,2}}{T_i}\right)} = \frac{1-a}{1-b}$$

۴ - گزینه «۱»

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad \text{ضریب تراکم‌پذیری در گازهای واقعی}$$

نکته: برای بررسی و تغییر ضریب تراکم‌پذیری همواره سعی می‌کنیم عبارت $\frac{PV}{RT}$ را از روی معادلات حالت بسازیم.

$$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{TV^2} \Rightarrow Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} + \frac{a}{RT^2V} \quad \text{در این مسأله}$$

طبق فرض مسأله مقدار V و b ثابت بوده و در نتیجه $\frac{V}{V-b}$ مقدار ثابتی است. با کاهش دما عبارت دوم زیاد شده و در نتیجه ضریب تراکم‌پذیری Z افزایش می‌یابد.

$$T \downarrow \Rightarrow Z \uparrow \Rightarrow \text{کل کسر بزرگ می‌شود.} \Rightarrow \text{چون در مخرج کسر است.}$$

۵ - گزینه «۱»

روابط ترمودینامیکی ماکسول

نکته: روابط زیر از ترکیب قانون اول و دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته در حالت برگشت‌پذیر به دست آمده و برای سیستم برگشت‌ناپذیر نیز درست است:

(۱) $du = Tds - Pdv$	انرژی داخلی $U = Q - W$
(۲) $dh = Tds + Vdp$	آنتالپی $h = \Delta U + \Delta(Pv)$
(۳) $dg = Vdp - SdT$	انرژی گیبس $g = h - TS$
(۴) $da = -Pdv - SdT$	انرژی هلمهولتز $a = U - TS$

اگر شرط کامل بودن معادله دیفرانسیل را برای روابط فوق بنویسیم به نتایج زیر می‌رسیم:

$$(۱) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$(۲) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$(۳) \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$(۴) \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

روابط (۳) و (۴) خیلی مهم است چون از آنجا که آنتروپی کمیت قابل اندازه‌گیری نیست، به این وسیله به کمیت‌های قابل اندازه‌گیری دما و فشار و حجم تبدیل می‌شود.

$$dh = Tds + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (I)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + b\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (II)$$

حال از معادله حالت داده شده $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ را حساب می‌کنیم:

$$(I) \text{ و } (II) \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{P} + \frac{b}{T} - T\left(\frac{R}{P} - \frac{b}{T^2}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{2b}{T}$$

۶- گزینه «۳»

محاسبه تغییر آنتروپی مایعات و جامدات

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp$$

۱- برای مایعات و جامدات تغییرات حجم در مقابل دما بسیار ناچیز است.

۲- برای مایعات و جامدات C_p و C_v تقریباً با هم برابر هستند

$$\left. \begin{aligned} (۱) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= 0 \\ (۲) \Rightarrow C_p &= C_v = C \end{aligned} \right\} \Rightarrow ds = C \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta s = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

تغییرات آنتروپی به ازای واحد جرم یعنی با دیمانسیون $\frac{kJ}{kg.K}$

$$\Rightarrow \Delta S = m C \ln \frac{T_2}{T_1} = \rho v C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

دمای محیط
دمای جسم

(T برحسب کلوین) تغییرات آنتروپی به ازای جرم m کیلوگرم

$$\Delta S = \left(5 \frac{gr}{cm^3}\right) \times (20 cm)^3 \times \left(10 \frac{J}{gr.K}\right) \ln \frac{27+273}{627+273} = 5 \times 80000 \times \ln \frac{300}{900} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = 400000 \times \ln \frac{1}{3} = -400000 \times \frac{1}{K} = -400 \frac{kJ}{K}$$

۷- گزینه «۱»

بررسی مفهومی و ریاضی تغییرات آنتروپی

$$du = Tds - PdV \Rightarrow ds = \frac{1}{T} (du + PdV) \Rightarrow ds = \frac{1}{T} (\delta Q - \delta W + PdV) \quad (1)$$

$$(2) \quad \delta W' \text{ کار هدر رفته} + \delta W \text{ کار تولیدی} = PdV \text{ حداکثر کاری که می توان تولید کرد (کار در حالت برگشت پذیر) از طرفی}$$

$$(1) \text{ و } (2) \Rightarrow ds = \frac{1}{T} (\delta Q - \delta W + \delta W + \delta W') \Rightarrow ds = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W'}{T}$$

$$\Rightarrow \delta W' = 0 \Rightarrow \Delta s = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \delta W', T > 0 \Rightarrow \frac{\delta W'}{T} > 0 \Rightarrow ds > \frac{\delta Q}{T}$$

الف - چگونه آنتروپی یک سیستم را افزایش دهیم؟

۱- سیستم را در مسیر بازگشت ناپذیر قرار می دهیم تا $\delta W'$ افزایش پیدا کند.

۲- به سیستم گرما و حرارت می دهیم یعنی Q را افزایش می دهیم.

نکته: کاهش دما جزء راه های «الف» نیست چون عملاً دما فقط تا حدی مشخص می توان کاهش داد.

ب - چگونه آنتروپی یک سیستم را کاهش دهیم؟

۱- برای کاهش آنتروپی سیستم فقط یک راه وجود دارد و آن این که حرارت به نحوی از سیستم خارج شود.

نکته: کاهش $\delta W'$ یا افزایش دما جزء راه های «ب» نیست چون اصطکاک و بازگشت ناپذیری را تا یک حدی می توان کاهش داد و $\delta W'$ در مقایسه با Q زیاد نیست.

۸- گزینه «۴»

بازده ایزنتروپیک و هم دما

$$\eta_{\text{isentropic}} = \frac{\text{کار مصرفی ایده آل}}{\text{کار مصرفی واقعی}} = \frac{W_s}{W_a} = 0.75 \quad (I)$$

$$\eta_{\text{isotherm}} = \frac{\text{کار ورودی}}{\text{کار مصرفی}} = \frac{W_t}{W_a} = 0.8 \quad (II)$$

$$W_s = h_i - h_{es} = C_p(T_i - T_{es})$$

$$W_s = 1 \times (300 - 600) = -300 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (III)$$

$$(I), (III) \Rightarrow W_a = -400 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (IV)$$

$$(II), (IV) \Rightarrow W_t = -320 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

علامت منفی نشان دهنده ورود کار به سیستم است.

۹- گزینه «۱»

خواص جزئی مولی (پارشال)

برای جزء i در یک محلول، خاصیت جزئی مولی (\bar{M}_i) به صورت روبرو تعریف می‌شود.

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$$

که در آن M نشانگر مقدار مولی هر خاصیت غیرمتمرکز (Extensive) ترمودینامیکی برای محلول مورد نظر است. این معادله در واقع نحوه توزیع یک خاصیت محلول را در میان اجزاء آن تعریف می‌کند.

نکته

۱- تعریف خاصیت جزئی مولی تنها برای خواص غیرمتمرکزی به کار می‌رود که می‌توان آن را به صورت مولی نوشت و در مورد خواص مثل P و T تعریف فوق به کار نمی‌رود.

۲- برای یک ماده خالص، \bar{M}_i برابر با M_i (خاصیت مولی i خالص) است.

۳- در ترمودینامیک محلول‌ها سه نوع خاصیت به کار می‌روند که توسط نمادهای زیر نشان داده می‌شوند:

خواص محلول M / خواص جزئی \bar{M}_i / خواص جزء خالص M_i

$$\bar{M}_1 = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2, n_3} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \frac{n_1 n_2 n_3}{n^2} M_0 \right]$$

$$\Rightarrow \bar{M}_1 = M_1 + n_2 n_3 \left[\frac{n_2 + n_3 - n_1}{n^3} \right] M_0$$

$$\Rightarrow \bar{M}_1 = M_1 + x_2 x_3 (x_2 + x_3 - x_1) M_0$$

۱۰- گزینه «۲»

با توجه به توضیحات سوال قبل یک رابطه مهم دیگر معادله گیبس - دومم است که در حالت کلی برای یک فاز همگن چنین نوشته می‌شود:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, X} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, X} dP - \sum (x_i d\bar{M}_i) = 0$$

$$\text{if } T, P : \text{Const} \Rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (P \text{ و } T \text{ ثابت})$$

معادله بسیار مهمی که برای محاسبه \bar{M}_i از مقادیر داده شده M و جزءهای مولی کاربرد دارد چنین است:

$$\bar{M}_i = M - \sum_{k \neq i} \left[x_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_L \neq i, K} \right]$$

برای حالت خاص در مورد یک محلول دوجزئی معادله فوق به شکل زیر در می‌آید:

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1}, \quad \bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

در این مسأله اگر رابطه گیبس - دومم را در مورد فوگاسیته بنویسیم:

$$\sum x_i d \ln \hat{f}_i = 0 \Rightarrow x_1 d \ln \hat{f}_1 + x_2 d \ln \hat{f}_2 = 0$$

با تقسیم طرفین بر dx_1 خواهیم داشت:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_1} \right) = 0 \quad (1)$$

از طرف دیگر:

$$\left(\frac{\partial \text{Ln}\hat{f}_r}{\partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial \text{Ln}\hat{f}_r}{\partial x_r}\right)\left(\frac{\partial x_r}{\partial x_1}\right)$$

$$x_1 + x_r = 1 \Rightarrow dx_r + dx_1 = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x_r}{\partial x_1}\right) = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \text{Ln}\hat{f}_r}{\partial x_1}\right) = -\left(\frac{\partial \text{Ln}\hat{f}_r}{\partial x_r}\right) \quad (2)$$

$$(1) \text{ و } (2) \Rightarrow x_1 \left(\frac{\partial \text{Ln}\hat{f}_1}{\partial x_1}\right) - x_r \left(\frac{\partial \text{Ln}\hat{f}_r}{\partial x_r}\right) = 0$$

۱۱- گزینه «۴»

تغییرات خاصیت در اثر اختلاط

اگر M یک خاصیت ترمودینامیکی باشد، تغییرات خاصیت M را در اثر اختلاط به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\Delta M_{\text{mixing}} = M^{\text{Real}} - M^{\text{ideal}} = \sum x_i \bar{M}_i - \sum x_i M_i = \sum x_i (\bar{M}_i - M_i)$$

$$\text{در این مسأله } V^{\text{Real}} = n_1 \bar{V}_1 + n_r \bar{V}_r, V^{\text{ideal}} = n_1 v_1 + n_r v_r,$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = V^{\text{Real}} - V^{\text{ideal}} = n_1 (\bar{v}_1 - v_1) + n_r (\bar{v}_r - v_r)$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{mixing}} = 10(2/5 - 2) + 20(1/3 - 1/5) = 5 - 4 = 1 \text{ cm}^3$$

$$(۱) \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = \lim_{p \rightarrow 0} \phi = 1$$

$$(۲) \quad \phi = e^{\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dp} \quad \text{ضریب فوگاسیته}$$

$$(۳) \quad f = P e^{\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dp} \quad \text{فوگاسیته}$$

$$(۴) \quad \text{برای جسم خالص} \quad \begin{cases} dG_i = RT d \ln f_i \\ \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P} \right) = 1 \\ \phi_i = \frac{f_i}{P} \end{cases} \quad (T \text{ ثابت})$$

در این مسأله برای گاز ایده‌آل $\frac{f}{P} = 1$ بوده و لذا منحنی شماره (۲) جواب صحیح می‌باشد.

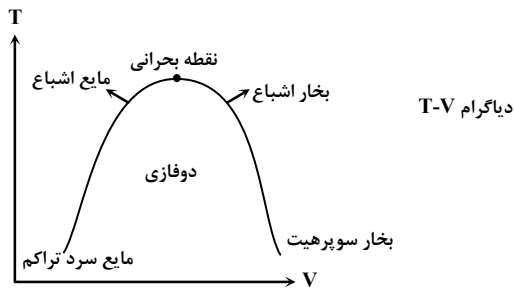
$$\left. \begin{aligned} ds &= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp \\ ds &= \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dv \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dp \\ ds = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dv \end{cases} \Rightarrow v = \frac{RT}{P} \text{ اگر گاز ایده‌آل باشد.}$$

$$\Delta s = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{تغییر آنتروپی گاز ایده‌آل} \quad C_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1}, C_v = \frac{R}{\gamma-1}$$

$$Pv^n = \text{cte} \xrightarrow{\text{جاگذاری}} \Delta s = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \Delta s = \left(\frac{R\gamma}{\gamma-1} \right) \left(\frac{n-1}{n} \right) \ln \frac{P_2}{P_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow \Delta s = \left(R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) \left(\frac{\gamma(n-1)}{n(\gamma-1)} - 1 \right) \Rightarrow \Delta s = R \cdot \frac{n-\gamma}{n(\gamma-1)} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\left. \begin{aligned} n &= 1/2 \\ \gamma &= 1/4 \\ \frac{P_2}{P_1} &> 1 \text{ تراکم} \end{aligned} \right\} \Rightarrow n - \gamma < 0 \Rightarrow \Delta s < 0 \quad \text{تغییرات آنتروپی منفی است.}$$



تعاریف و مفاهیم مهم

۱- نقطه بحرانی

الف - نقطه بحرانی بالاترین دما و فشاری است که در آن تعادل بخار و مایع امکان پذیر می باشد.

ب - نقطه بحرانی هر ماده تنها نقطه‌ای است که در آن فرآیند تبخیر در فشار ثابت وجود ندارد چون در این نقطه:
۲- گاز

اگر حرارت داده شده به سیال طوری باشد که دما از دمای بحرانی بیشتر شود، $(T > T_c)$ ولی فشار از فشار بحرانی کمتر باشد، $(P < P_c)$ آنگاه حالت ماده گاز است.

۳- سیال فوق بحرانی

در این حالت $T > T_c$ و $P > P_c$ بوده و به هیچ طریقی نمی توان سیال فوق بحرانی را کندانس کرد.

۴- مایع سرد یا متراکم (sub cold)

الف - اگر در یک فشار مشخص، دما از دمای اشباع کمتر باشد.
ب - اگر در یک دمای مشخص، فشار از فشار اشباع بیشتر باشد.

۵- بخار داغ یا سوپرهیت (super heated)

الف - اگر در یک فشار مشخص، دما از دمای اشباع بیشتر باشد.
ب - اگر در یک دمای مشخص، فشار از فشار اشباع کمتر باشد.
ج - به مایعی که در یک فرآیند فشار ثابت، دمای آن به دمایی بالاتر از دمای جوش افزایش داده شده و لی هنوز تبخیر نشده باشد، سوپرهیت می گویند.

۱۵- گزینه «۴»

تغییرات C_P و C_V برحسب فشار و حجم در دمای ثابت و نتایج معادله زیر:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

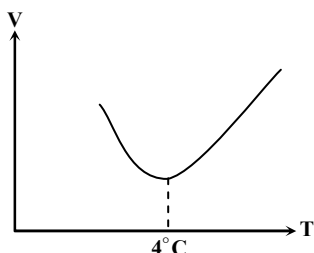
(۱) حجم تمام مواد خالص با افزایش فشار کاهش می‌یابد یعنی:

$$C_P - C_V > 0 \xrightarrow{\text{(برای تمام مواد خالص)}} C_P > C_V, \frac{C_P}{C_V} > 1$$

(۲) طبق تعریف ضریب انبساط حجمی (β) و ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما (K):

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow C_P - C_V = -T (\beta^2 V^2) \left(\frac{-1}{KV} \right) \Rightarrow C_P - C_V = \frac{\beta^2 TV}{K}$$

در این مسأله حالات تساوی C_P با C_V :



(۱) در صفر مطلق کلوین (اگر بتوان به آن رسید). (۱)

(۲) 4°C برای آب $\rightarrow \beta = 0, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$

(۳) برای سیالات تراکم‌ناپذیر $\rightarrow \beta = K = 0$

(۴) در این حالت β^2 و V خیلی کوچک است و لذا C_P با C_V تقریباً برابر است \rightarrow برای جامدات و مایعات

۱۶- گزینه «۲»

$$Q_H = 500 \text{ kJ}, Q_L = 187/5 \text{ kJ}, W = 200 \text{ kJ}$$

$$Q_H - Q_L = 500 - 187/5 = 312/5 \neq 200 \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} \eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{300}{800} = 0/625 \\ \eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{200}{500} = 0/4 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

قانون اول ترمودینامیک که قانون بقای انرژی است، نقض شده است.

چون $\eta < \eta_c$ است لذا قانون دوم ترمودینامیک نقض نشده است.

۱۷ - گزینه «۲»

یخچال

یخچال وسیله‌ای است که در یک سیکل عمل می‌کند و نیازمند کار است تا حرارت را از جسم درجه حرارت پایین به جسم درجه حرارت بالا انتقال دهد. کارایی یک یخچال به صورت ضریب عملکرد بیان می‌شود که با نماد β یا C_{op} نمایش داده می‌شود. در یخچال، انرژی مطلوب گرمای انتقال یافته از فضای تبرید (Q_L) و انرژی هزینہ شده، کار (w) می‌باشد.

$$\beta = C_{op} = \frac{\text{انرژی مطلوب}}{\text{انرژی هزینہ شده}} = \frac{Q_L}{w} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$$

$$W = \frac{Q_L}{\beta} = \frac{12000}{4} = 3000 \text{ Btu/hr}$$

$$\text{کار کمپرسور} = \frac{W}{\eta} = \frac{3000}{0.75} = 4000 \text{ Btu/hr}$$

$$\text{انرژی تولید شده در نیروگاه} = \text{کار کمپرسور} \times (\text{تلفات انرژی}) = 4000 \times 1/1 = 4400 \text{ Btu/hr}$$

۱۸ - گزینه «۱»

اختلاف دو خاصیت از یک محلول را در اثر اختلاط، Excess می‌گویند:

$$M^E = \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

اگر M یکی از خواص v, h, u, C_p, C_v باشد آنگاه داریم:

$$\Delta M_{\text{mixing}}^{\text{ideal}} = 0 \Rightarrow M^E = \Delta M_{\text{mixing}}^{\text{Real}}$$

مهم‌ترین تابع فزونی G^E است که عبارت است از:

$$G^E = \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln \hat{a}_i - RT \sum x_i \ln x_i \Rightarrow \frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \xrightarrow{\hat{a}_i = \gamma_i x_i} \frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \Rightarrow G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

در دما و فشار ثابت، رابطه گیبس - دهم برای خاصیت جزئی مولی \bar{M} به صورت زیر نوشته می‌شود. از این رابطه زمانی استفاده می‌کنیم که یکی از خواص پارشیال را به ما بدهند و خاصیت پارشیال را برای جزء دوم از ما بخواهند:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

در این مسأله $\sum x_i d\bar{V}_i = 0 \Rightarrow x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$

از طرفی $\begin{cases} x_1 = 1 - x_2 \Rightarrow x_1 (2 dx_1) + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \Rightarrow d\bar{V}_2 = \frac{-2x_1 dx_1}{x_2} \\ dx_1 = -dx_2 \Rightarrow d\bar{V}_2 = 2\left(\frac{1-x_2}{x_2}\right) dx_2 \Rightarrow d\bar{V}_2 = \left(\frac{2}{x_2} - 2\right) dx_2 \end{cases}$

$$\Rightarrow \bar{V}_2 = 2 \ln x_2 - 2x_2 + C \quad (1)$$

جمله داخل پرانتز در سوال برای به دست آوردن ثابت انتگرال C بیان شده است:

$$x_2 = 1 \Rightarrow \bar{V}_2 = V = 5 \quad \text{حجم ویژه خالص جزء دوم} \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow 5 = 0 - 2 + C \Rightarrow C = V \xrightarrow{\text{جاگذاری در (1)}} \bar{V}_2 = 2 \ln x_2 - 2x_2 + V$$

در یک محلول ایده‌آل، برای اختلاط دو ماده نتایج زیر برقرار است:

$$(1) \Delta V_{\text{mixing}} = 0$$

$$(2) \Delta h_{\text{mixing}} = 0 \xrightarrow{h=u+\Delta(pv)} (3) \Delta u_{\text{mixing}} = 0$$

$$(4) \Delta C_{p\text{mixing}} = 0 \Rightarrow (5) \Delta C_{v\text{mixing}} = 0$$

(۶) در یک محلول ایده‌آل، اختلاط دو ماده یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر است و با افزایش آنتروپی همراه است. یعنی $\Delta S_{\text{mixing}} > 0$

(۷) در یک محلول ایده‌آل، در اثر اختلاط دو ماده، تغییر انرژی گیبس منفی می‌باشد زیرا اختلاط دو ماده خود به خود است و در نتیجه با کاهش

انرژی گیبس همراه است یعنی: $\Delta g_{\text{mixing}} < 0$

$$\Delta g_{\text{mixing}} + T \Delta S_{\text{mixing}} = 0 \quad (8)$$

در یک محلول غیرایده‌آل، برای اختلاط دو ماده نتایج زیر برقرار است:

۱- اختلاط دو ماده یک فرآیند بازگشت‌ناپذیر بوده و با افزایش آنتروپی همراه است. یعنی $\Delta S_{\text{mixing}} > 0$

$$\frac{\Delta g_{\text{mixing}}}{RT} = \sum x_i \ln \hat{a}_i \quad (9)$$

نکته کلی: تغییر آنتروپی در اثر اختلاط دو ماده (محلول ایده‌آل و غیرایده‌آل) زمانی max است که جزء مولی دو ماده در محلول با هم مساوی باشند.