



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

القانون الثاني والثالث في الترموداينميك

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة السادسة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s_almahmoud@tu.edu.iq



القانون الثاني في الترموداينميك

Second law of thermodynamic

تعتبر العمليات التلقائية (*Spontaneous processes*) والتي تحدث بشكل طبيعي من العمليات الشائعة في حياتنا اليومية. كجريان الماء في المنحدرات، وسقوط الصحن على الارض وتناثر اجزائه، وتمدد الغاز ليملاً الحجم الذي يشغله، وبرودة اليدين عند لمس كرات الثلج، وعملية صدأ الحديد، وغيرها من العمليات التي تحدث تلقائياً وبدون وجود مؤثر خارجي.

ان جميع العمليات التلقائية لا يمكن ان تتم بالاتجاه المعاكس بصورة تلقائية، اي لا يمكن ان تعكس نفسها تلقائياً. فلا يمكن للماء ان يصعد الى الأعلى من تلقاء نفسه، ولا يمكن لقطع الصحن المتناثرة ان تتجمع وتعود الى ما كانت عليه، وهكذا بالنسبة لباقي العمليات. الا انه يمكن عكس هذه العمليات وذلك بتزويد النظام بطاقة خارجية من المحيط وتدعى هذه العملية بالعملية غير التلقائية (*Non-spontaneous processes*)، كما في حالة رفع الماء الى الاعلى باستخدام المضخة.

لقد نص القانون الاول في الترموداينميك على حفظ الطاقة عندما تتحول من شكلٍ لآخر، الا انه لا يشير الى اي تحديدات حول هذه العملية. وهناك سؤال مهم يطرح نفسه وهو هل ستحدث العملية ام لا؟ ان القانون الاول لا يعطي جواباً على هذا السؤال، وهذا يستوجب البحث عن دليل آخر لمدى التفاعل.

ومن هنا جاء القانون الثاني في الترموداينميك والذي يمكن بواسطته معرفة فيما إذا كان التفاعل الكيميائي تلقائياً تحت ظروفٍ معينة. فمن خلال التجارب يمكن القول ببساطة انه عند نقل حرارة من المستودع الساخن الى المستودع البارد يمكن الحصول على شغل خارجي على المحيط باستخدام عملية دائرية، وان نقل الحرارة بالاتجاه المعاكس يتطلب القيام بشغل على النظام.

وفي عام 1824 تمكن العالم سادي كارنوت (*Sadi Carnot*) من ايجاد الكفاءة النظرية لماكنة البخار، وكانت هذه البداية الاولى لأحد اشكال القانون الثاني للترموداينميك. ولقد عرّف كلاسيوس القانون الثاني كما يلي:

من المستحيل استخدام العملية الدائرية لنقل الحرارة من الجسم البارد الى الجسم الساخن دون اعطاء كمية من الشغل خلال العملية في الوقت نفسه.



الإنتروبي: Entropy

يركز التعريف الترموداينميكي للإنتروبي على التغير في الإنتروبي (dS)، الذي يحدث نتيجة لتغير فيزيائي أو كيميائي (أي بشكل عام، كنتيجة لـ "عملية"). هنالك عدة نصوص لتعريف القانون الثاني إلا ان ادخال الإنتروبي يؤدي الى تعريف آخر للقانون الثاني وهو **في الانظمة المعزولة تتم العمليات التلقائية باتجاه زيادة الإنتروبي او العمليات التلقائية تكون دائماً مصحوبة بزيادة في الإنتروبي.**

الإنتروبي او العشوائية وهي كمية ترموداينميكية ذات صفة شمولية، اي تعتمد على كمية المادة في النظام، ويستند التعريف الترموداينميكي للإنتروبي على التعبير التالي الذي يمثل التغير في كمية الحرارة مقسوماً على درجة الحرارة:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

وتمثل ΔS التغير في الإنتروبي وتكون للعملية العكسية مساوية الى التغير في كمية الحرارة مقسوماً على درجة الحرارة.

وللعملية غير العكسية فان التغير في الإنتروبي يكون اعلى، اي ان:

$$dS > \frac{dq}{T}$$

ان التغير في الإنتروبي لتغير ما في الحالة لا يعتمد على المسار، لذا فان التغير في الحالة 1 الى الحالة 2 يعطى بالمعادلة التالية:

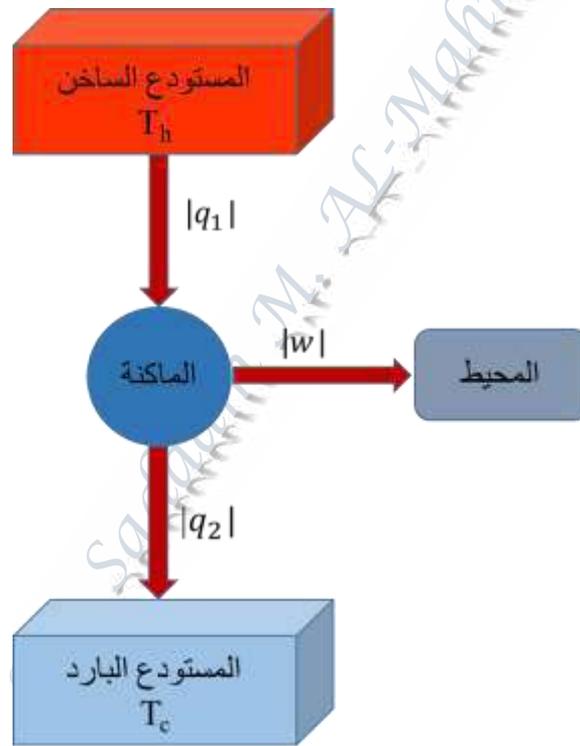
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev.}}{T}$$

بمعنى، لحساب الفرق في الإنتروبي بين أي حالتين من النظام، نجد مساراً قابلاً للعكس بينهما، ونكامل الطاقة المجهزة كحرارة في كل مرحلة من المسار مقسومة على درجة الحرارة التي يحدث عندها التسخين. وبما ان الإنتروبي هي دالة لحالة النظام، اي أن الإنتروبي هي نفسها في الحالة الأولية والنهائية للنظام بغض النظر عن المسار المتبع بينهما، فان التكامل لهذه الكمية في العملية الدائرية يساوي صفراً:

$$\Delta S = \oint_1^2 \frac{dq_{rev.}}{T} = 0$$

دورة كارنوت: Carnot Cycle

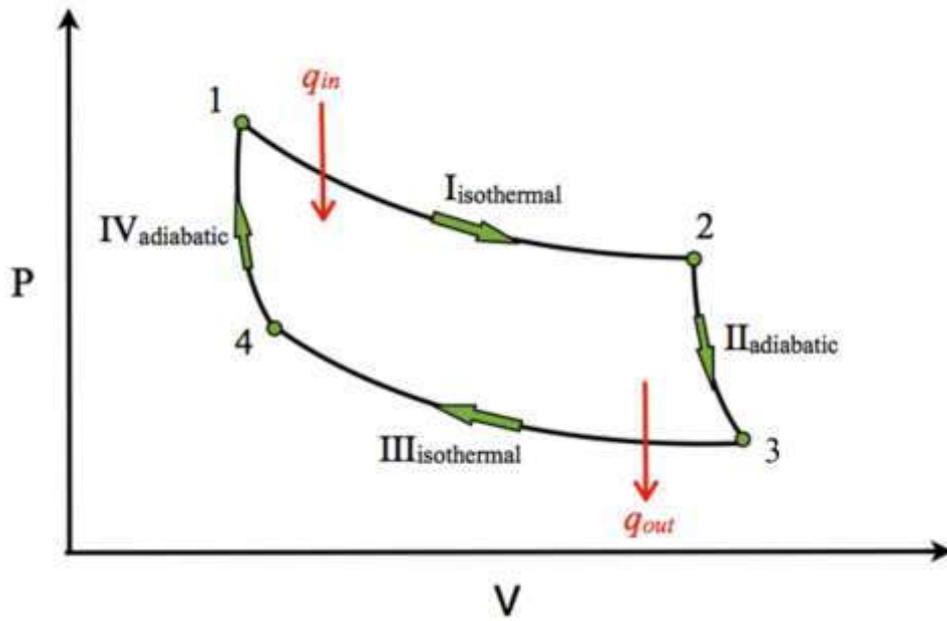
يمكن تحويل الحرارة جزئياً الى شغل عند توفر مستودعين حراريين عند درجتين حراريتين T_h و T_c ، حيث يتم الحصول على الشغل باستخدام غاز او اي مادة سائلة في عملية دائرية بحيث تكون النتيجة النهائية فيها انتقال الحرارة من احد المستودعين الى الآخر وانجاز كمية معينة من الشغل. وفي هذه الحالة يكون النظام ممثلاً بالسائل او المادة المساعدة المستخدمة. وتعرّف الماكينة الحرارية بأنها **الماكينة التي تستخدم الحرارة لتوليد الشغل الميكانيكي وذلك بوجود المادة المساعدة خلال عملية دائرية**. ويوضح الشكل التالي ماكينة كارنوت الحرارية:



ماكينة كارنوت الحرارية

حيث يلاحظ ان الماكينة تأخذ في دورة واحدة كمية من الحرارة $|q_1|$ من المستودع ذي الدرجة الحرارية العالية وتعطي كمية من الحرارة $|q_2|$ الى المستودع البارد، وتقوم بشغل $|w|$ على المحيط. وقد استخدمت القيم المطلقة لهذه الكميات وبالاتفاق وذلك لتجنب التعقيدات وبما يضمن ان تكون قيمة كفاءة الماكينة موجبة.

تتكون الماكينة من اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك يمكنه ان يقوم بشغل على المحيط، كما يمكن للمحيط ان يقوم بشغل عليه. وعندما تعمل ماكينة كارنوت الحرارية فان الغاز المستخدم يمر في سلسلة من الخطوات يعود بعدها الى الحالة الاولى. ان دورة كارنوت هي دورة سميت على اسم المهندس الفرنسي (Sadi Carnot) تتكون من أربع خطوات عكسية والتي يمكن تمثيلها في الشكل التالي:



ويمكن تلخيص هذه الخطوات كما يلي:

- 1- تشمل الخطوة الاولى من دورة كارنوت على التمدد الأيزوثيرمي العكسي للغاز من الحالة 1 الى الحالة 2 عند T_h . حيث يحدث خلال هذه الخطوة زيادة في الحجم، وتنتقل الحرارة q_h من المستودع الساخن الى الغاز وذلك للمحافظة على درجة الحرارة T_h ثابتة. وتكون قيمة التغير في الانتروبي لهذه العملية (q_h/T_h) .
- 2- تتضمن الخطوة الثانية التمدد الاديباتي العكسي للغاز من الحالة 2 الى الحالة 3. في هذه الخطوة لا يحدث امتصاص او فقدان في الحرارة لذلك فان التغير في الانتروبي يساوي صفرًا. حيث يزداد الحجم وتنخفض درجة حرارة الغاز من T_h الى T_c نتيجةً لتمدد الغاز.
- 3- الخطوة الثالثة هي التقلص الأيزوثيرمي العكسي للغاز من الحالة 3 الى الحالة 4 عند T_c . خلال هذه الخطوة تتسرب كمية من الحرارة q_c من الغاز الى المستودع البارد وذلك للمحافظة على درجة الحرارة T_c ثابتة. وتكون قيمة التغير في الانتروبي لهذه العملية (q_c/T_c) ، حيث تكون q_c سالبة.
- 4- تشمل الخطوة الرابعة على التقلص الاديباتي العكسي للغاز من الحالة 4 الى الحالة 1. لا يحدث امتصاص او فقدان في الحرارة لذلك فان التغير في الانتروبي يساوي صفرًا. وفي هذه الخطوة تكتمل الدورة وذلك برجع الغاز ثانياً الى الحالة الاولى عند درجة حرارة T_h . حيث تزداد درجة الحرارة ويقل الحجم نتيجةً لتقلص الغاز.



ان التغير الكلي للانتروبي خلال هذه الدورة يساوي:

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

ومن معرفة ان للغاز المثالي:

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$$

والتي بتعويضها ينتج لدينا صفراً في جهة اليمين، أي ان التغير في الانتروبي لدورة كارنوت يساوي صفراً وهو المطلوب.

ان كمية الحرارة الممتصة عند درجة حرارة عالية والتي تحولت الى شغل تدعى بكفاءة الماكينة الحرارية (*Efficiency of a heat engine*) ويرمز لها ϵ (epsilon):

$$\epsilon = \frac{\text{work performed}}{\text{heat absorbed}} = \frac{|w|}{q_h}$$

يشير هذا التعريف إلى أنه كلما زاد ناتج الشغل لكمية الحرارة المجهزة من المستودع الساخن، زادت كفاءة المحرك. يمكننا التعبير عن التعريف من حيث المعاملات الحرارية وحدها، لأن الطاقة التي يوفرها المحرك كشغل هي الفرق بين الطاقة التي يتم توفيرها كحرارة بواسطة المستودع الساخن وتلك العائدة إلى المستودع البارد. أي ان:

$$w = |q_h| - |q_c|$$

حيث ان $(q_c < 0)$. وكما هو موضح في الشكل التالي:

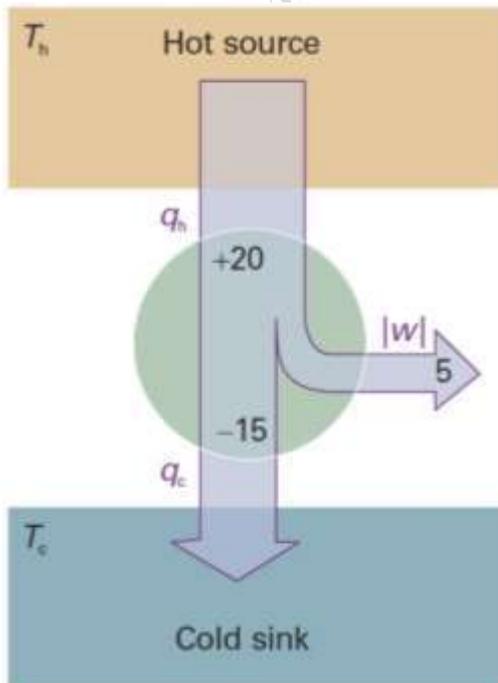


Fig. 3.7 Suppose an energy q_h (for example, 20 kJ) is supplied to the engine and q_c is lost from the engine (for example, $q_c = -15$ kJ) and discarded into the cold reservoir. The work done by the engine is equal to $q_h + q_c$ (for example, 20 kJ + (-15 kJ) = 5 kJ). The efficiency is the work done divided by the energy supplied as heat from the hot source.



وبذلك فان:

$$\varepsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

ويمكن حساب كفاءة دورة كارنوت مباشرة باستخدام 1 مول من الغاز المثالي، وذلك بتعويض قيم الشغل المنجز في كل خطوة حيث نحصل في النهاية على العلاقة التالية:

$$\frac{q_h}{q_c} = - \frac{T_h}{T_c}$$

والتي بتعويضها نجد ان كفاءة ماكينة كارنوت الحرارية باستخدام غاز مثالي يمكن ان تعطى بـ:

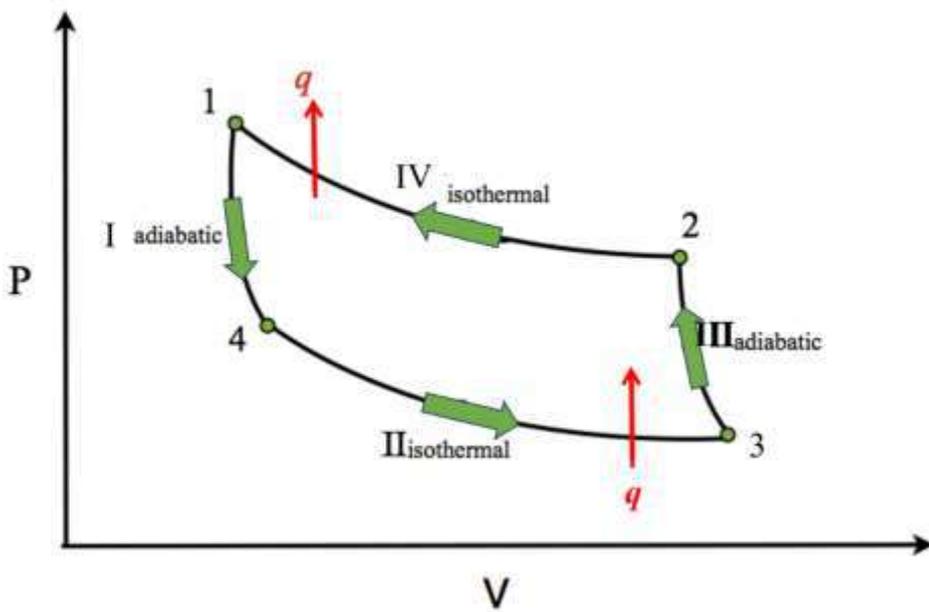
$$\varepsilon = \frac{w_{max}}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

حيث T_h تمثل درجة حرارة المستودع الساخن، T_c درجة حرارة المستودع البارد.

وبما ان هذه الدورة هي دورة عكسية، فان الشغل الناتج يمثل اقصى شغل كما ان الكفاءة هي الكفاءة القصوى.

ثلاجة كارنوت: Carnot Refrigerator

يمكن الحصول على التبريد وذلك بتدوير دورة كارنوت بالاتجاه المعاكس، اي تكون الدورة بالتسلسل التالي $1 \leftarrow 2 \leftarrow 3 \leftarrow 4 \leftarrow 1$ وكما موضح في الشكل التالي:





حيث تمثل الخطوة الاولى التمدد الاديباتي العكسي من الحالة 1 الى الحالة 4. والخطوة الثانية هي التمدد الأيزوثيرمي العكسي والذي تمتص فيه كمية من الحرارة q_c من المستودع ذي الدرجة الحرارية المنخفضة عند T_c . والخطوة الثالثة تمثل التقلص الاديباتي العكسي من الحالة 3 الى الحالة 2. والخطوة الرابعة هي التقلص الأيزوثيرمي العكسي والذي تعطى فيه كمية من الحرارة q_h الى المستودع الساخن عند درجة الحرارة العالية T_h .

وفي حالة الثلاجة المنزلية فان المستودع ذو الدرجة الحرارية العالية هو عبارة عن هواء الغرفة. وتعطى كفاءة الثلاجة كالاتي:

$$\varepsilon = \frac{W_{max}}{q_c} = \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

مثال:

احسب كفاءة ماكينة كارنوت الحرارية التي تعمل ما بين 0°C و 500°C ؟

يمكن ايجاد كفاءة ماكينة كارنوت الحرارية بتطبيق المعادلة التالية:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{T_h - T_c}{T_h} \\ &= \frac{773 - 273}{773} = 64.7 \%\end{aligned}$$

مثال:

احسب الكفاءة القصوى لثلاجة تعمل ما بين الدرجتين الحراريتين 10°C و 25°C . ما هي اقل كمية من الشغل يجب انجازها لازالة 100 جول من الحرارة من داخل الثلاجة؟

يمكن ايجاد كفاءة الثلاجة بتطبيق المعادلة التالية:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{W_{max}}{q_c} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \\ &= \frac{298 - 263}{263} = 13.3 \%\end{aligned}$$

$$0.133 = \frac{w}{100}$$

$$\therefore w = 13.3 J$$



حساب التغيرات في الانتروبي:

1- التغيرات في الانتروبي في العمليات الأديباتية:

في النظام المعزول لا تفقد او تكتسب اي كمية من الحرارة اي ان $dq = 0$ ، وبذلك فان $dS = 0$ للعمليات الاديباتية العكسية، وعند التغير من الحالة الابتدائية الى حالة نهائية فان $\Delta S = 0$. اما إذا كانت العملية اديباتية غير عكسية فان التغير في الانتروبي في نظام معزول سوف تزداد، الا انه يجب ان يؤخذ التغير في الانتروبي الكلية (اي التغير في الانتروبي لكل من النظام والمحيط)، وبذلك يصبح لدينا للنظام الاديباتي:

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} \geq 0$$

حيث ان اشارة المساواة تنطبق إذا تمت العملية عكسيا، اما اشارة اللامساواة فإنها تنطبق اذا كانت العملية غير عكسية.

2- التغيرات في الانتروبي في العمليات الأيزوثرمية:

ان انتقال الحرارة من جسم لآخر عند حصول انخفاض متناه في الصغر في درجة الحرارة يعد تغيراً عكسياً، وذلك لأنه يمكن عكس اتجاه سريان الحرارة وذلك بإجراء تغيير متناه في الصغر في درجة حرارة أحد الجسمين (مثلا ذوبان الثلج عند درجة انصهاره). وبما ان T ثابتة، لذا يمكن اجراء التكامل للمعادلة:

$$dS = \frac{dq_{rev.}}{T}$$

لنحصل على:

$$\Delta S = \frac{q_{rev.}}{T}$$

حيث ان $q_{rev.}$ تمثل كمية الحرارة الممتصة من التبدل العكسي.

وبما ان الضغط ثابت في هذه العملية، فان كمية الحرارة تساوي التغير في الانثالي، لذا فان:

$$\Delta S_{sys.} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{q_{rev.}}{T}$$



حيث يمكن استخدام هذه المعادلة ايضا لحساب التغير في الانتروبي للتسامي او عند تحول الصلب من شكل الى اخر.

وبما ان الحرارة الممتصة من قبل النظام تساوي الحرارة المفقودة من قبل المحيط، لذا فان التغير في الانتروبي للمحيط تساوي التغير في الانتروبي للنظام ولكن بإشارة سالبة:

$$\Delta S_{surr.} = - \frac{q_{rev.}}{T}$$

لذلك فان التغير في الانتروبي الكلية لعملية أيزوثرمية عكسية تساوي:

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} = 0$$

اما إذا كانت العملية الأيزوثرمية غير عكسية، فان:

$$\Delta S_{surr.} \geq \frac{q_{rev.}}{T}$$

وبذا فان:

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} > 0$$

وبصورة عامة للعمليات الأيزوثرمية (عكسية وغير عكسية) فان:

$$\Delta S_{surr.} \geq \frac{q_{rev.}}{T} \quad \Delta S_{univ.} \geq 0$$

مثال:

احسب التغير في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية للتمدد الأيزوثيرمي العكسي لمول من الغاز المثالي من 0.01 m^3 الى 0.1 m^3 عند 298 K ؟

الحل:

التغير في الانتروبي للنظام:

$$\Delta S_{sys.} = \frac{q_{rev.}}{T}$$

للعلمية الأيزوثرمية ($\Delta E = 0$)، وان:

$$q_{rev.} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$



لذا فان:

$$\begin{aligned}\Delta S_{sys.} &= 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 * 1 * 8.314 \log \frac{0.1}{0.01}\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{sys.} = 19.14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

التغير في الانتروبي للمحيط:

$$\Delta S_{surr.} = -2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \Delta S_{surr.} = -19.14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} = 0$$

$$\therefore \Delta S_{univ.} = 19.14 + (-19.14) = 0$$

3- التغير في الانتروبي مع درجة الحرارة:

يمكن حساب التغير في الانتروبي للنظام بسبب زيادة درجة الحرارة على اعتبار ان التغير في درجة الحرارة يمكن ان يتم بصورة عكسية. ان كمية الحرارة الممتصة لكل مول من المادة في كل خطوة متناهية في الصغر تساوي حاصل ضرب السعة الحرارية C في الفرق في درجات الحرارة dT، لذا فان:

$$dS = \frac{C dT}{T}$$

وبتكامل المعادلة نحصل على:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T}$$

وإذا كانت C لا تعتمد على درجة الحرارة فان:

$$S_2 - S_1 = C (\ln T_2 - \ln T_1) = C \ln \frac{T_2}{T_1} = 2.303 C \log \frac{T_2}{T_1}$$



ان الحقيقة المعروفة بان الانتروبي تكون دائماً أكبر عند درجات الحرارة العالية تتفق تماماً مع زيادة عشوائية حركة الجزيئات عند الدرجات الحرارية العالية.

ان هذه المعادلة يمكن تطبيقها تحت ضغط ثابت او حجم ثابت. فاذا تمت عملية التسخين تحت ضغط ثابت فعندئذ تستخدم C_p ، وإذا تمت تحت حجم ثابت فتستخدم C_v .

مثال:

احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 1 مول من الفضة من 298 K الى 1500 K تحت ضغط ثابت اذا تمت العملية:

أ- عكسياً.

ب- لا عكسياً وذلك بوضع الفضة في فرن عند 1500 K.

اذا علمت ان معدل السعة الحرارية للفضة تساوي 25.9 جول مطلقة⁻¹ مول⁻¹.

الحل:

ان مقدار التغير في الانتروبي للنظام في كلا العمليتين يساوي:

$$\begin{aligned}\Delta S_{sys.} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 25.9 \ln \frac{1500}{298}\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{sys.} = 41.9 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

للعملية العكسية:

$$\therefore \Delta S_{surr.} = -41.9 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.}$$

$$\therefore \Delta S_{univ.} = 41.9 + (-41.9) = 0$$



للمعملية غير العكسية:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P (T_2 - T_1)$$
$$= 25.9 (1500 - 298) = 31131.8 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta S_{surr.} = -\frac{q}{T}$$
$$= -\frac{31131.8}{1500} = -20.75 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.}$$

$$\therefore \Delta S_{univ.} = 41.9 + (-20.75) = 21.2 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

مثال:

احسب الزيادة في الانتروبي لمول من غاز الاوكسجين عند تسخينه تحت ضغط ثابت من درجة 298 K الى 873 K. اذا علمت ان السعة الحرارية لغاز الاوكسجين تساوي 31.087 جول.مطلقة¹.مول⁻¹!

الحل:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$
$$= C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$
$$= 31.087 \ln \frac{873}{298}$$

$$\therefore \Delta S = 33.73 J.K^{-1}.mol^{-1}$$



4- الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والحجم:

في اي عملية لنظام مغلق ذي تركيب ثابت يمكن ان ينجز شغلا من نوع ضغط-حجم، يمكن استخدام القانون التالي:

$$dE = C_v dT$$

وتعويضه بالقانون التالي:

$$dq = dE + P dV$$

لينتج لدينا ولمول واحد من الغاز المثالي (اي $P = RT/V$):

$$dq = C_v dT + \frac{RT}{V} dV$$

وبقسمة طرفي المعادلة على T نحصل على:

$$\frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

وبأخذ التكامل للمعادلة:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

يصبح لدينا:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

5- الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والضغط:

يمكن اجراء نفس الاشتقاق السابق ولكن بتغيير درجة الحرارة والضغط، حيث يمكن استخدام القانون التالي:

$$dH = C_p dT$$

وتعويضه بالقانون التالي:

$$dq = dH - V dP$$

لينتج لدينا:

$$dq = C_p dT - V dP$$



وبقسمة طرفي المعادلة على T نحصل على:

$$\frac{dq}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

ولمول واحد من الغاز المثالي (اي $V/T = R/P$):

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

وبأجراء التكامل:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

نحصل على:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

أو:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

وبذلك يمكن تلخيص المعادلات السابقة بما يلي:

المعادلة	القيمة الثابتة	العملية	ت
$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$	T	العملية أيزوثرمية	أ
$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	P	العملية أيزوبارية	ب
$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$	V	العملية أيزوكورية	ج
$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$ $C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1}$	$\Delta S = 0$	العملية أديباتية عكسية	د



مثال:

تمدد مول من غاز مثالي الى عشرة اضعاف حجمه تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتة. ما مقدار التغير في الانتروبي لهذه العملية؟

الحل:

بما ان التمدد تم تحت درجة حرارة ثابتة، اذاً العملية أيزوثرمية

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 8.314 \ln \frac{10}{1}$$

$$\therefore \Delta S = 19.14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

مثال:

احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 1 مول من غاز مثالي من حجم 100 لتر في درجة حرارة 50 °م الى حجم 150 لتر عند درجة حرارة 150 °م. إذا علمت ان $C_v = 32.94$ جول مطلقة¹ مول⁻¹؟

الحل:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 32.94 \ln \frac{423}{323} + 8,314 \ln \frac{150}{100}$$

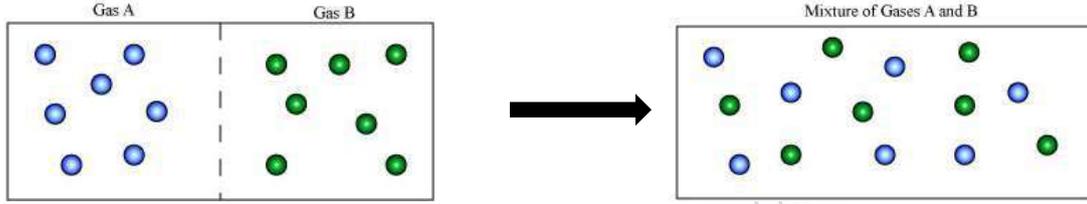
$$= (32.94 * 0.269) + (8,314 * 0.405)$$

$$\therefore \Delta S = 12.227 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



6- التغيير في الانتروبي لمزيج من الغازات المثالية:

عندما يوضع n_1 مول من غاز A عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة مفصلاً عن n_2 مول من الغاز B عند نفس الضغط ودرجة الحرارة، وكما في الشكل التالي:



$$P, T, V_1, n_1$$

$$P, T, V_2, n_2$$

$$P, T, V_1+V_2, n_1+n_2$$

وعند ازالة الحاجز بين الغازين سينتشران فيما بينهما تلقائياً. وبما ان الغازين لا يتحدان مع بعضهما، فان التغيير في الانتروبي لكل غاز هي نفسها فيما لو تمدد كل غاز من حجمه الاول الى الحجم الكلي. فاذا كان الحجم الابتدائي للغاز A هو V_1 والحجم الابتدائي للغاز B هو V_2 ، فان الحجم النهائي سوف يساوي:

$$V = V_1 + V_2$$

وباستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

وإذا اخذنا بنظر الاعتبار ان العملية أيزوثرمية (اي T ثابتة)، فان ΔS لكل غاز:

$$\Delta S_1 = -n_1 R \ln \frac{V_1}{V} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = -n_1 R \ln X_1$$

$$\Delta S_2 = -n_2 R \ln \frac{V_2}{V} = -n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} = -n_2 R \ln X_2$$

حيث تمثل X_1 و X_2 الكسور المولية للغازين A و B. وبذلك فان التغيير الكلي في الانتروبي عند مزج الغازين يمثل مجموع التغيرات في الانتروبي لكلا الغازين:

$$\Delta S = -n_1 R \ln X_1 + (-n_2 R \ln X_2)$$

وبقسمة طرفي المعادلة على $n_1 + n_2$ نحصل على ΔS لمول واحد من المزيج:

$$\Delta S_{mix.} = -\frac{n_1}{n_1 + n_2} R \ln X_1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2} R \ln X_2$$

$$\Delta S_{mix.} = -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$



وفي حالة مزج C من الغازات المثالية، فيمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$\Delta S_{mix.} = - R \sum_{i=1}^C X_i \ln X_i$$

وبما ان $X_i > 1$ ، فان $\ln X_i > 0$ ، وبذلك فان قيمة التغير في الانتروبي للمزيج تكون دائما موجبة وهذا يؤكد ان عملية مزج الغازات هي عملية تلقائية.

مثال:

ما هو التغير في الانتروبي عند مزج $\frac{1}{2}$ مول من غاز الاوكسجين مع $\frac{1}{2}$ مول من غاز النتروجين عند 25°C ، مفترضا ان الغازات مثالية؟

الحل:

$$\Delta S_{mix.} = - R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$= - 8.314 \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right)$$

$$\therefore \Delta S_{mix.} = + 5.763 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

7- التغير في الانتروبي عند مزج السوائل الساخنة مع السوائل الباردة:

ان اضافة الماء الساخن الى الماء البارد في قنينة الترمس تعتبر عملية تلقائية حيث يتم فيها تبادل سريع للحرارة. فلو فرضنا انه تم مزج مول واحد من الماء عند 100°C مع مول واحد من الماء عند 0°C ، فان درجة الحرارة النهائية يمكن ايجادها من المعادلة التالية:

كمية الحرارة المكتسبة = كمية الحرارة المفقودة

$$n C_p (T_h - T) = n C_p (T - T_l)$$

حيث ان T_h تمثل درجة غليان الماء (373°C مطلقا)، و T_l تمثل درجة انجماد الماء (273°C مطلقا)، و T تمثل درجة الحرارة النهائية، و C_p تمثل السعة الحرارية لمول من الماء (وفي هذه الحالة يمكن اعتبار قيمتها ثابتة للماء البارد والماء الساخن في هذا المدى من درجات الحرارة).

اما قيمة التغير في الانتروبي فيمكن ايجادها من خلال تطبيق المعادلة التالية:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$



حيث T_2 هي درجة الحرارة النهائية، و T_1 درجة الحرارة الابتدائية.
ففي حالة الماء الساخن فان:

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T}{T_h}$$

وفي حالة الماء البارد فان:

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T}{T_l}$$

اما ΔS الكلية فتساوي:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

مثال:

احسب التغير في الانتروبي الكلية عند مزج 2 مول من الماء عند درجة 90 °م مع 3 مول من الماء عند درجة 40 °م في قنينة الترمس. إذا علمت ان السعة الحرارية للماء كانت ثابتة في هذا المدى من الدرجات وتساوي 75.2 جول. مطلقة¹. مول⁻¹!

الحل:

كمية الحرارة المكتسبة = كمية الحرارة المفقودة

$$n C_p (T_h - T) = n C_p (T - T_l)$$

$$2 * 75.2 (363 - T) = 3 * 75.2 (T - 313)$$

$$T = 333 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{T}{T_h} = 2 * 75.2 \ln \frac{333}{363} = -12.9 \text{ J. K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n C_p \ln \frac{T}{T_l} = 3 * 75.2 \ln \frac{333}{313} = 13.9 \text{ J. K}^{-1}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= -12.9 + 13.9$$

$$\therefore \Delta S_{total} = 1.0 \text{ J. K}^{-1}$$



8- حساب التغير في الانتروبي لانتقال او تحول الطور:

تتغير درجة تشتت المادة والطاقة عندما تتجمد المادة أو تغلي نتيجة للتغيرات في الترتيب الذي تتجمع به الجزيئات معاً. لذلك، يجب أن نتوقع أن يكون الانتقال مصحوباً بتغيير في الانتروبي. على سبيل المثال، عندما تتبخر مادة ما، تتغير حالتها المكثفة المتراسة إلى غاز منتشر على نطاق واسع ويمكننا أن نتوقع زيادة كبيرة في إنتروبي المادة. تزداد إنتروبي المادة الصلبة أيضاً عندما تنصهر إلى سائل وعندما يتحول ذلك السائل إلى غاز.

لنأخذ نظاماً ومحيطه عند درجة حرارة الانتقال الطبيعية (T_{trs})، وهي درجة الحرارة التي يكون فيها كلا الطوران في حالة توازن عند ضغط 1 جو. ان درجة الحرارة هذه هي 0 درجة مئوية (273 كلفن) للثلج الذي يكون في حالة توازن مع الماء السائل عند ضغط 1 جو، و 100 درجة مئوية (373 كلفن) للماء المتوازن مع بخاره عند 1 جو. عند درجة حرارة الانتقال، يكون أي انتقال للطاقة كحرارة بين النظام ومحيطه قابلاً للعكس لأن الطوران في النظام يكونان متوازنان. لأنه عند الضغط الثابت $q = \Delta H_{trs}$ ، فيكون التغيير في الانتروبي المولارية للنظام هو:

$$\Delta S_{trs} = \frac{\Delta H_{trs}}{T_{trs}}$$

إذا كان انتقال الطور باعثاً للحرارة ($\Delta H_{trs} < 0$)، كما هو الحال في عملية التجميد أو التكثيف)، فإن التغيير في الإنتروبي يكون سالباً. يتوافق هذا الانخفاض في الانتروبي مع تموضع المادة والطاقة التي تصاحب تكوين صلب من سائل أو سائل من غاز. اما إذا كان الانتقال ماصاً للحرارة ($\Delta H_{trs} > 0$)، كما هو الحال في عملية الذوبان والتبخير)، فإن التغيير في الانتروبي يكون موجباً، وهو ما يتوافق مع تشتت الطاقة والمادة في النظام.

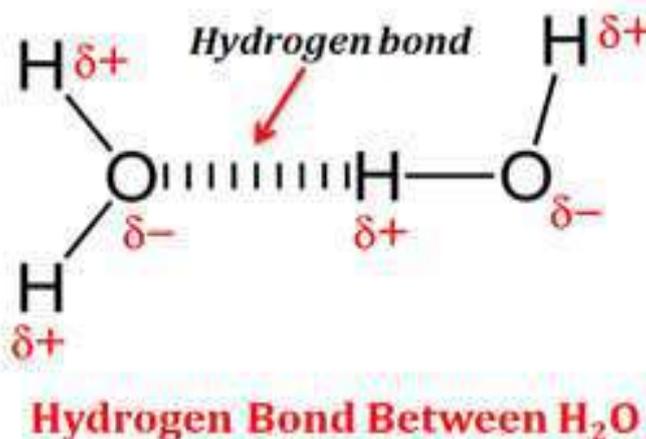
ان الميزة مثيرة للاهتمام للبيانات التي تم الحصول عليها لقيم التغير في انتروبي التبخر القياسية للسوائل هي أن مجموعة كبيرة من السوائل تعطي تقريباً نفس انتروبي التبخر القياسية (حوالي $85 J K^{-1} mol^{-1}$): هذه الملاحظة التجريبية تسمى بقاعدة تروتون (*Trouton's rule*). ويعبر عنها بـ:

$$\Delta S_{vip} = \frac{\Delta H_{vip}}{T_{vip}} = 85 J K^{-1} mol^{-1}$$

ان تفسير هذه القاعدة هو انه يحدث تغير متمائل في الحجم عندما يتبخر السائل ويصبح بخار. وبذلك يتوقع ان تمتلك جميع السوائل قيم انتروبي التبخر القياسية متشابهة. اما السوائل التي تظهر شذوذ او انحراف عن قاعدة تروتون فيعود السبب الى ذلك الى وجود التداخلات الجزيئية القوية التي تقيد الحركة



الجزئية للسائل. نتيجة لذلك، يكون هناك تشتت أكبر للطاقة والمادة عندما يتحول السائل إلى بخار مما قد يحدث لسائل تكون فيه الحركة الجزيئية أقل تقييداً. مثال على ذلك هو الماء، حيث ان قيمة انتروبي التبخر العالية للماء ($109.1 J K^{-1} mol^{-1}$) تعكس وجود بنية ناتجة عن الاصرة الهيدروجينية في السائل.



تميل الاواصر الهيدروجينية إلى تنظيم الجزيئات في السائل بحيث تكون أقل عشوائية من السوائل التي لا يوجد فيها اصرة هيدروجينية.

مثال:

استنتج انثالبي التبخر للايثان إذا علمت ان درجة غليانه $-88.6^{\circ}C$ ؟

الحل:

لا توجد اصرة هيدروجينية في سائل الايثان، لذلك يمكن استخدام قاعدة تروتون:

$$\Delta S_{vip} = \frac{\Delta H_{vip}}{T_{vip}} = 85 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{vip} &= T_{vip} \times 85 J K^{-1} mol^{-1} \\ &= 184.4 K \times 85 J K^{-1} mol^{-1} \\ &= 15674 J mol^{-1} \end{aligned}$$



9- حساب التغير في الانتروبي للعملية غير العكسية:

يمكن حساب التغير في الانتروبي للعملية غير العكسية وذلك بان يؤخذ بنظر الاعتبار مسار يمكن من خلاله اجراء العملية بسلسلة من الخطوات العكسية. ويمكن توضيح ذلك بمثال انجماد الماء تحت درجة انجماده.

يعتبر انجماد الماء المبرد الى درجة (-10 °C) تحت درجة انجماده هو تغير غير عكسي، الا ان هذه العملية يمكن عكسها من خلال الخطوات الثلاث التالية:

$$H_2O_{(l)} \text{ at } -10^\circ\text{C} \rightarrow H_2O_{(l)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \quad \Delta S = \int_{263}^{273} C_{liq.} \frac{dT}{T}$$

$$H_2O_{(l)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \rightarrow H_2O_{(s)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$H_2O_{(s)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \rightarrow H_2O_{(s)} \text{ at } -10^\circ\text{C} \quad \Delta S = \int_{273}^{263} C_{ice} \frac{dT}{T}$$

ومن خلال معرفة كل من السعة الحرارية للماء وللثلج وكذلك حرارة التبلور للماء عند 0 °م، يمكن حساب التغير الكلي في الانتروبي لمول واحد من الماء عندما يتحول من سائل عند 0 °C الى ثلج عند -10 °C وذلك بجمع التغيرات في الخطوات الثلاثة اعلاه:

$$\begin{aligned} \Delta S_{total} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= \left(75.3 \ln \frac{273}{263} \right) + \left(\frac{-6004}{273} \right) + \left(36.8 \ln \frac{263}{273} \right) \\ &= 2.80 - 21.99 - 1.37 \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S = -20.56 \text{ J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}$$

لاحظ ان النقصان في قيمة الانتروبي يتفق تماما مع زيادة الترتيب في تركيب الماء عند انجماده.



القانون الثالث للثرموداينميك: Third law of Thermodynamics

ان تقدم الدراسات خلال القرن الماضي بحيث اصبحت الدراسات تجرى في درجات حرارية واطئة جداً، ادى الى وضع الاسس العامة للقانون الثالث في الثرموداينميك والذي ينص على ان **الانتروبي لكل عنصر نقي او مادة في شكلها البلوري الكامل مساوية الى الصفر عند درجة الصفر المطلق.**

ويمكن فهم الانتروبي على انها تتناسب مع اللوغاريتم لعدد من الحالات المايكروسكوبية الممكنة للنظام. وبما ان العمليات التلقائية تؤدي الى زيادة اللا نظام، لذلك فان الحالة الاقل انتظاماً ستكون هي الاكثر احتمالاً من الحالات الكاملة الانتظام جزئياً. وذلك لان التغير التلقائي يحصل من الحالة الاقل احتمالاً الى الحالة الاكثر احتمالاً. لذلك يجب ان يكون هنالك ارتباط بين الانتروبي التي تزداد في العملية التلقائية وبين احتمالية انتظام الحالة التي تزداد في الوقت نفسه، وتعطى هذه الاحتمالية بقانون بولتزمان الذي وضعه العالم بولتزمان:

$$S = k \ln \Omega$$

حيث S تمثل الانتروبي المطلقة او انتروبي القانون الثالث.

$$k = \text{تمثل ثابت بولتزمان} = \frac{R}{N}$$

Ω تمثل عدد الحالات المايكروسكوبية او تمثل الاحتمالية الثرموداينميكية، وتساوي 1 في حالة البلورة الكاملة لمادة نقية عند درجة الصفر المطلق. بينما الانتروبي المطلقة للبلورة المشوهة او الزجاج تكون أكبر من الصفر عند 0° مطلقة.

ويمكن من خلال القانون الثالث تعيين قيم الانتروبي المطلقة للمركبات الكيميائية، ويمكن استنتاج الفرق في الانتروبي ما بين درجتي الصفر المطلق ودرجة T من قانون تعريف الانتروبي:

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

واعتماداً على نص القانون الثالث وهو ان الانتروبي في درجة الصفر المطلق تساوي صفراً للمادة البلورية، لذا يصبح لدينا:

$$S_T = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$