



الجامعة السورية الخاصة مقرر الكيمياء الفيزيائية

PT 2105

لطلاب كلية هندسة البترول

القانونان الثاني والثالث

في الترموديناميك

المحاضرة - ٦



٣ - القانون الثاني في الترموديناميك:

Second and third laws of Thermodynamics

- سمح القانون الأول في الترموديناميك بالإجابة على كثير من التساؤلات الكيميائية المرتبطة بموازنة الطاقة في العمليات الكيميائية والفيزيائية المختلفة ، انطلاقاً من مبدأ مصونية الطاقة .
- إلا أنه لم يتمكن من الإجابة على بعض التساؤلات مثل : وفي أي اتجاه سوف تجري العملية أو عند أي نسبة تركيز للمواد المتفاعلة تتحدد الحالة التوازنية للتفاعل الكيميائي مثلاً .
- وقد تم التوصل إلى المفهوم الأساسي للقانون من خلال دراسة العمل الميكانيكي للآلية البخارية ، ونظرأً لإمكانية تحويل الأشكال المختلفة من العمل إلى طاقة حرارية أو أي شكل آخر من أشكال الطاقة فإن جزءاً فقط من الطاقة الحرارية يمكن أن يتحول إلى عمل على الرغم من أن مبدأ مصونية الطاقة يجب أن يتحقق دوماً.



- ونحن نعلم أن هناك عمليات تلقائية (طبيعية)
 - (natural or spontaneous) ، نذكر منها تمدد الغاز نحو وعاء مفتوح ولكن العكس لا يتم أبداً وهذا لا يتعارض البته مع القانون الأول.
- يجيب القانون الثاني على السؤال التالي : ما هو اتجاه العملية أو اتجاه جريانها ولذلك فهو يحدد معياراً للجهة أي أنه يقرر فيما إذا كانت العملية تلقائية أم لا وهذا مهم جداً في термوديناميك.
- إن المقدار الذي يحدد لنا فيما إذا كان التفاعل الكيميائي (أو التحول الفيزيائي) تلقائياً أم لا هو الانترودية (S) ، وهو تابع حالة مثل الطاقة الداخلية (U)، وبإدخال S تكون قد أكملنا مجموعة المقادير термодинамيكية الرئيسية.



١-٣ - التحولات التلقائية وغير التلقائية:

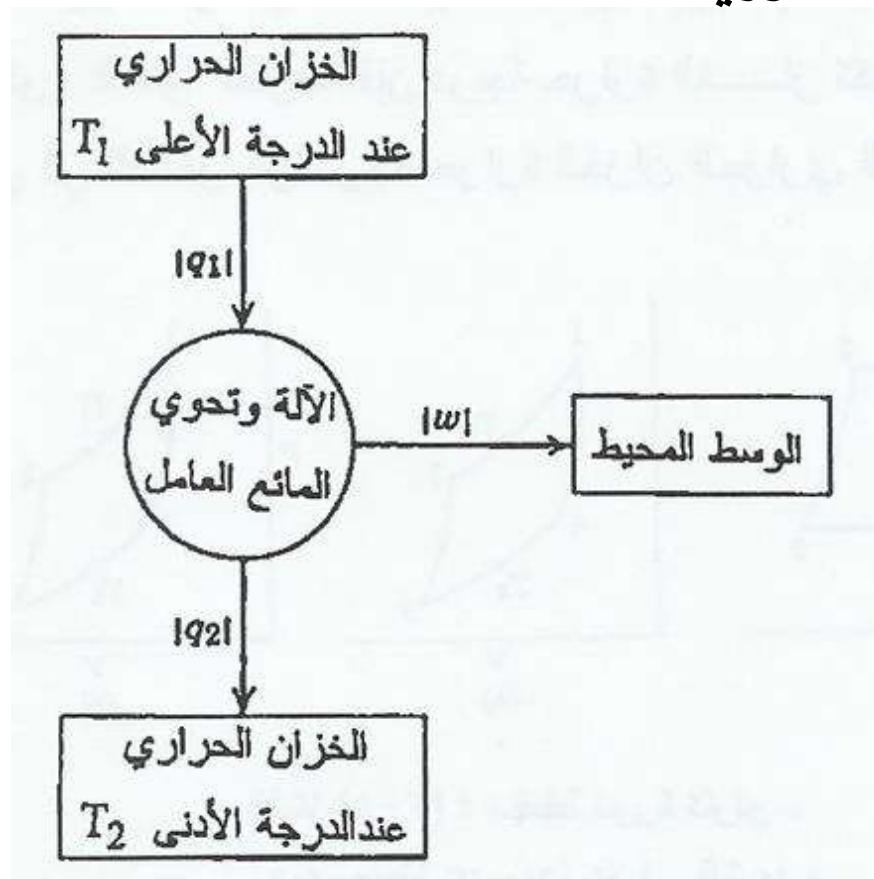
Spontaneous and nonspontaneous changes

▶ تحدث كثير من الظواهر التلقائية (دون مؤثرات خارجية) في المنظومات термодинамическая وإن كانت معزولة ، ومن هذه الظواهر (أو التحولات) التلقائية ذكر :

- ١- الماء يسيل من الأعلى إلى الأسفل ويدير عنته فيولد عملاً .
 - ٢- الغاز ينتشر من الضغط المرتفع إلى الضغط المنخفض فيحرك مكبساً وينتج عملاً .
 - ٣- الحرارة تتدفق من الجسم الساخن إلى الجسم البارد عند تماستهما فتتجز عملاً.
 - ٤- التفاعل الكيميائي يتقدم حتى يبلغ مرحلة الاكتمال أو التوازن .
- ▶ ونستنتج مما سبق أنه من التحولات التلقائية يمكن الحصول على عمل ، وتفقد المنظومة قدرتها على إنجاز عمل بعد تحول تلقائي ينتج عنه عمل، كما أنه لا يمكن لها أن تتم تلقائياً في الاتجاه المعاكس.

٢-٣ - آلة كارنو الحرارية: (١٨٢٤ م)

► الآلة الحرارية هي محرك يستخدم الحرارة ليولد منها عملاً ميكانيكياً بواسطة "مائع عامل" وتعمل بشكل دوري .



الشكل: (١-٣)
مخطط أولي لآلية
كارنو الحرارية



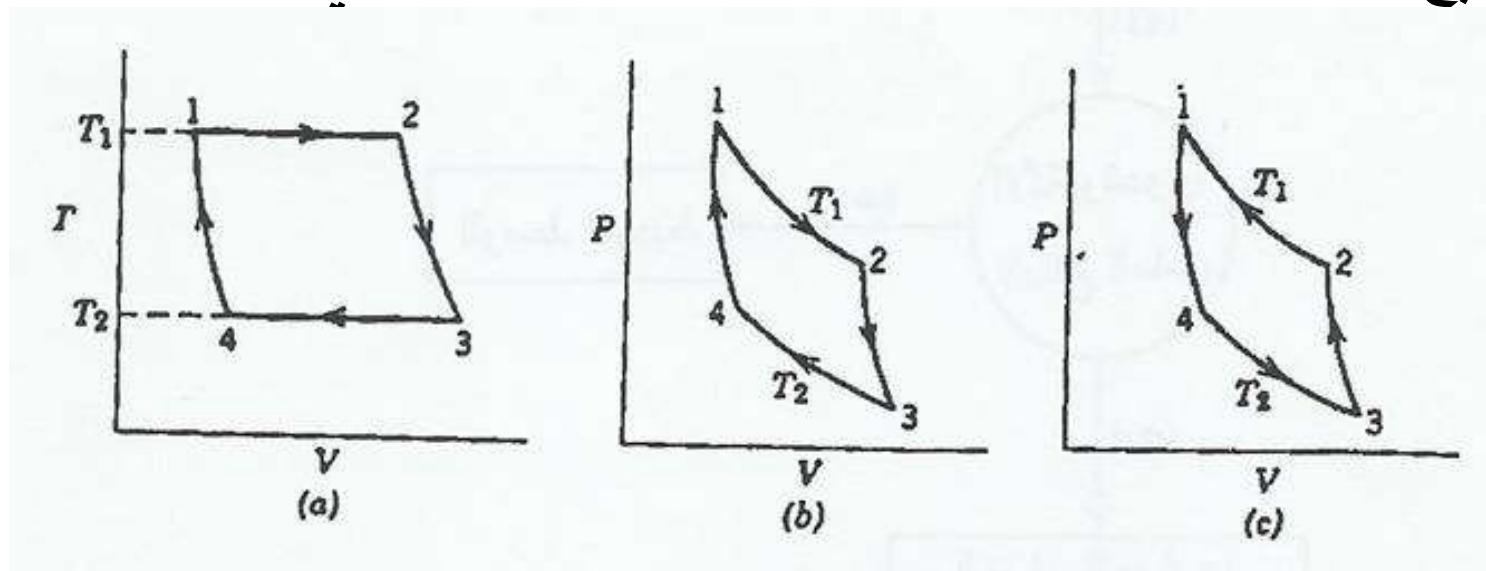
► ترتيب آلة كارنو يوضحها الشكل (٣-١) و الأسماء تشير إلى أنه في دورة واحدة فإن الآلة تتلقى كمية من الحرارة $|q_1|$ من المنبع الساخن (أي الخزان الحراري الأُسخن) وتُدفع بكمية حرارة $|q_2|$ إلى المصب البارد (أي الخزان الحراري الأَبْرَد) عند الدرجة T_2 وتقدم عملاً $|W|$ إلى الوسط المحيط.

► القيمة المطلقة هي بسبب إشارات القيم الجبرية التي اصطلنا عليها سابقاً، وفي هذه الحالة يمكن أن نعد q_1 موجبة و q_2 سالبة و W سالباً، ومن أجل مبرد كارنو أو مضخة كارنو فإن هذه الإشارات تكون بعكسها هنا.

► المائع العامل (working fluid) هو الغاز العامل أي (المستخدم) في الآلة الحرارية.

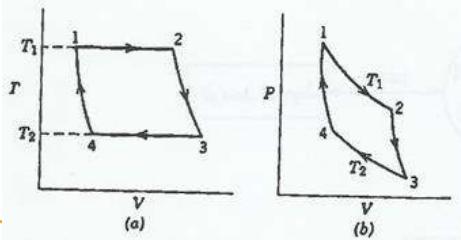


► دورة الآلة الحرارية يوضحها الشكل (٢-٣) وحين تعمل فهي تستخدم مائعاً عاملاً وهو غاز مناسب والذي يتم نقله عبر دورة كاملة تشمل أربع مراحل تعود ب نهايتها الآلة إلى وضعها الابتدائي .



الشكل (٢-٣)

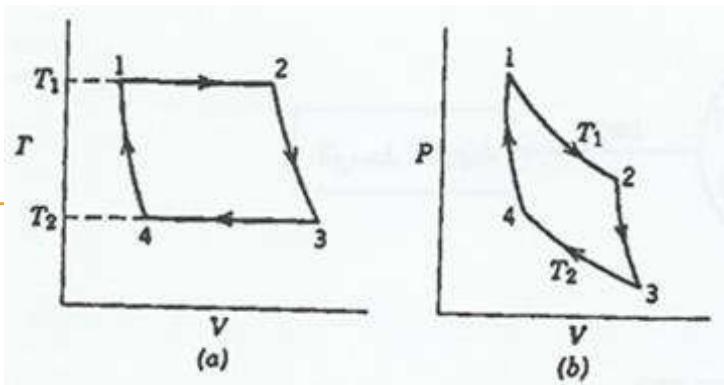
- (a) علاقة T بدلالة V في آلة كارنو الحرارية.
- (b) علاقـة P بـدلـالـة V في آلة كارـنوـ الحرـارـيـةـ.
- (c) عـلاقـة P بـدلـالـة V في آلة كارـنوـ(مـبرـدـ أو مـضـخـةـ حـرـارـيـةـ).



► تتألف الآلة من اسطوانة مزودة بمكبس ونفترض أنها مثالية لأن مكبسها ينزلق بدون احتكاك ويمكن للغاز الموجود في الاسطوانة أن يقدم عملاً للوسط المحيط أو أن يتلقى عملاً من الوسط المحيط.

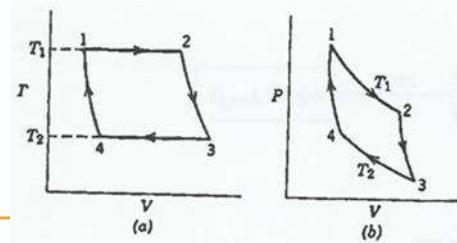
► إن مخطط دورة كارنو يتتألف من المراحل الأربع الآتية والتي يوضّحها الشكل (٢-٣) :

١) تمدد متساوي الدرجة وعكوس من الحالة ١ إلى ٢ ، ويُمتص الغاز حرارة مقدارها $|q_1|$ من الخزان ذي الدرجة العالية T_1 ويُقدم خلالها مكبس الاسطوانة عملاً $|w_{12}|$ للوسط المحيط . يجب الملاحظة أنه طبقاً لمصطلح الإشارات فإن الغاز قدم عملاً للوسط المحيط $|w_{12}|$ لذلك فإن اشارته سالبة، ولكي تكون العملية عكوسه فإن درجة حرارة الغاز تكون أقل بمقدار لا متناهي بالصغر عن درجة حرارة الخزان الحراري العالية T_1 .



٢) تمدد كظوم وعكوس من الحالة 2 إلى الحالة 3 . ومن أجل هذا التحول نتخيل أن الاسطوانة أحاطت بغاز حراري يمنع دخول أو خروج الحرارة . يستمر التمدد على حساب الطاقة الداخلية للغاز ولذلك تنخفض درجة حرارته إلى T_2 وتقدم الآلة عملاً للوسط المحيط مقداره $|W_{23}|$.

٣) انضغاط متساوي الدرجة وعكوس من الحالة 3 إلى الحالة 4 . خلال هذا الانضغاط فإن الوسط المحيط يقدم عملاً للآلة مقداره $|W_{34}|$ ، وتتدفق الحرارة $|q_2|$ من الغاز العامل في الآلة إلى الخزان الحراري ذو الدرجة الأدنى T_2 (المصب) وطبقاً لمصطلح الاشارة تكون q_2 سالبة. تبقى درجة حرارة الغاز أعلى بقليل من الدرجة T_2 ولذلك تكون عملية نقل الحرارة عكوسية.



٤) انضغاط كظوم وعكوس من الحالة 4 إلى 1. تكتمل الدورة في هذه الحالة بإعادة الغاز إلى حالته الابتدائية عند الدرجة T_1 ويقدم الوسط المحيط عملاً للآلية مقداره $|w_{41}|$ ولا يتم تبادل حرارة مع الوسط المحيط.

► بما أن الغاز يعود إلى وضعه الابتدائي فإن: ($\Delta U = 0$) للدورة، وطبقاً للقانون الأول في الترموديناميكي نجد :

$$\begin{aligned}\Delta U = 0 &= q_1 + q_2 + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41} \quad (3.1) \\ &= q_1 + q_2 + W\end{aligned}$$

حيث W هي محصلة الأعمال التي تمت على الغاز.

► وبالتالي فإن الآلة (المحرك) امتصت حرارة q_1 من الخزان الحراري الساخن (المنبع) وقدمت عملاً للوسط المحيط مقداره ($W -$) ، ولكن القانون الأول في الترموديناميكي لا يعلمنا بالكميات النسبية للعمل والحرارة التي تطرح إلى (المصب) ذو الدرجة T_2 .



► بما أن الآلة (الغاز) تعود إلى وضعها الابتدائي فإن: $\Delta U = 0$ للدورة طبقاً للقانون الأول في термодинاميك:

► نعرف مردود الآلة الحرارية η (efficiency) بأنه النسبة بين العمل المقدم للوسط المحيط إلى ما يدخل الآلة من حرارة q_1 عند الدرجة T_1 ، فنكتب :

$$\eta \equiv -\frac{W}{q_1} = \frac{|q_1| + |q_2|}{|q_1|} \quad (3.2)$$

► الإشارة (-) تتطابقها حقيقة كون (W سالبة) وطبعاً المردود موجب دوماً ، ويعطي العمل في كل مرحلة من مراحل التحول بالعلاقات الآتية :



$$w_{12} = - \int_1^2 P \cdot dV \quad (3.3a)$$

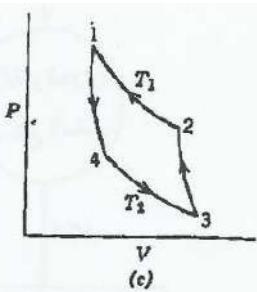
$$w_{23} = - \int_2^3 P \cdot dV \quad (3.3b)$$

$$w_{34} = - \int_3^4 P \cdot dV \quad (3.3c)$$

$$w_{41} = - \int_4^1 P \cdot dV \quad (3.3d)$$

► إنّ قيمة العمل لكل مرحلة يعطى بالمساحة تحت المنحني لكل تحول في مخطط PV .

► العمل الصافي W المنجز في دوره كاملة هو مجموع الأعمال الأربعه وقيمتها تساوي المساحة المحددة بمخطط PV لدورة كاملة أي المساحة الواقعه داخل الخطوط التي تمثل مخطط الدورة.



٣-٣- مبرد كارنو ومضخة كارنو الحرارية

Carnot refrigerator and Carnot heat pump

► يمكن تحويل دورة كارنو الى مبرد وذلك بعكس اتجاه الدورة كما هو موضح في الشكل (٣-٢-٣) وفق المراحل الآتية :

الخطوة الأولى هي : تمدد كظوم وعكوس من الحالة 1 إلى الحالة 4.

الخطوة الثانية هي : تمدد متساوي الدرجة وعكوس من الحالة 4 إلى 3 يستمد الحرارة q_2 من الخزان الحراري ذي الدرجة المنخفضة T_2 (الخزان البارد).

الخطوة الثالثة هي : انضغاط كظوم وعكوس من الحالة 3 إلى الحالة 2.

الخطوة الرابعة والأخيرة هي : انضغاط متساوي الدرجة وعكوس حيث يتم إعطاء حرارة q_1 الى المنبع الساخن T_1 ذي الدرجة الأعلى.

► في الثلاجة المنزلية يكون الخزان الحراري ذا الدرجة الأعلى هو درجة حرارة هواء الغرفة في المنطقة الواقعة خلف الثلاجة.



► خلافاً لما هو في آلة كارنو الحرارية ، ففي هذه الحالة يجب تقديم عمل لغاز العامل في الآلة من قبل الوسط المحيط ، إن العمل المنجز من قبل الوسط المحيط في المراحل الأربع السابقة لمبرد كارنو وفي دورة كاملة يعطى بالعلاقات :

$$\begin{aligned} W_{14} &= - \int P dV , \quad W_{43} = - \int P dV \\ W_{32} &= - \int P dV , \quad W_{21} = - \int P dV \end{aligned} \quad (3.4)$$

► إن كمية العمل اللازمة لإنجاز دورة كاملة تعادل المساحة المحصورة بمخطط PV لدورة كاملة . ونجد كما سبق طبقاً للقانون الأول أن :

$$\Delta U = 0 = q_1 + q_2 + w_{14} + w_{43} + w_{32} + w_{21} \quad (3.5)$$

$$0 = q_1 + q_2 + W ; \quad q_1 + q_2 = -W$$

حيث W : مقدار العمل الصافي الذي يقدم إلى الغاز .



► إن معامل أداء مبرد كارنو β يُعرف بأنه النسبة بين كمية الحرارة المستخلصة من الخزان ذي الدرجة الأدنى q_2 إلى العمل المقدم للغاز W .

$$\beta = + \frac{q_2}{W} = - \frac{q_2}{q_1 + q_2} \quad (4.6)$$

► مضخة كارنو الحرارية : نستخدم نفس دورة مبرد كارنو لكن الموضوع هنا هو تقديم أكبر كمية ممكنة من الحرارة إلى الخزان عند الدرجة الأعلى من أجل كمية محددة من العمل تقدم للغاز (أو الآلة).

► إن الخزان ذو الدرجة الأدنى هو بساطة الغرفة التي نريد تدفئتها باستخدام مضخة كارنو الحرارية أو كتلة ماء أبرد من الغرفة والتي نريد تسخينها.



► إن المردود ' β' للمضخة الحرارية في هذه الحالة هو النسبة بين كمية الحرارة المقدمة عند الدرجة الأعلى q_1 إلى العمل المقدم للغاز :

$$\beta' = + \frac{q_2}{W} = + \frac{q_1}{q_1 + q_2} \quad (3.7)$$

إن كلاً من β و ' β' تُعد كميات موجبة ويمكن أن تكون أكبر من الواحد.

٣ - القانون الثاني في الترموديناميك

The second law of thermodynamics

تجربتنا وخبرتنا أفادت بأنه عند نقل الحرارة من خزان ساخن إلى آخر بارد فإنه من الممكن الحصول على عمل يقدم للوسط المحيط باستخدام عملية دورية وأن نقل الحرارة باتجاه معاكس يتطلب تقديم عمل إلى المنظومة . وفيما يأتي نستعرض بعض الصيغ التاريخية للقانون الثاني:



صيغة العالم (Thomson) : " لا يمكن بناء آلة حرارية تقوم بامتصاص كمية من الحرارة من منبع حراري لتحولها بالكامل إلى عمل مكافئ تماماً دون أن يترافق ذلك بتغير في حالة الأجسام الأخرى "

صيغة كلفن (١٨٥١ م) : من المستحيل إنجاز عملية دورية تؤخذ فيها الحرارة من منبع حراري ساخن وتحول إلى عمل يقدم للوسط المحيط دون أن تترافق بنقل كمية من الحرارة من المنبع الحراري الساخن إلى المصب البارد .

صيغة كلاوزيوس (١٨٥٤ م) : من المستحيل نقل حرارة من منبع بارد إلى مصب ساخن في عملية دورية بدون حدوث تغيرات أخرى في الوسط المحيط لها علاقة بذلك وتحدث بنفس الوقت " مثال : الثلاجة .



- إذن : نستنتج أنه لا يمكن لآلية الحرارية أن تعمل إلا بين منبعين حراريين أحدهما ساخن والآخر بارد .
- يمكن تحويل الحرارة بالكامل إلى عمل في تمدد متساوي الدرجة لغاز مثالي ولكن مثل هذا لا يتم في عملية دورية .
- إن فكري كلفن و كلاوزيوس متطابقان .
- إن فرضية كلاوزيوس في القانون الثاني يمكن استخدامها لبرهان مبدأ دورة كارنو وبأنه لا توجد آلية حرارية فعالة أكثر من الآلة العكوسية التي تعمل بين منبع حراري ساخن ومصب بارد.
- وأن كل الآلات العكوسية التي تعمل بين المنبعين الحراريين نفسها سيمكون لها مردود واحد بغض النظر عن المائع العامل المستخدم .
- يمكن واعتماداً على خصائص الآلة العكوسية تعريف مقياس ترموديناميكي لدرجة الحرارة مستقل عن خصائص المادة.



► يمكن أن نعد درجة الحرارة متناسبة مباشرة مع كمية الحرارة المتبادلة مع الخزان الحراري في آلة كارنو العكوسية ، أي :

$$\frac{|q_2|}{|q_1|} = \frac{T_2}{T_1}$$

► وإن هذا التعريف لدرجة الحرارة الترموديناميكية يقود إلى التعبير الآتي للمردود في آلة كارنو الحرارية:

$$\eta = \frac{|W|}{|q_1|} = \frac{|q_1| - |q_2|}{|q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

► إن التعبير لأجل معامل الأداء β للمبرد يصبح :

$$\beta = \frac{|q_2|}{|W|} = \frac{|q_2|}{|q_1| - |q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



٣-٥- الانتروبي : Entropy :

حصلنا من نتائج القانون الأول في термодинамиك على تعريف للطاقة الداخلية U والتي تعتمد على حالة المنظومة، وبالتالي فإن تكامل U من أجل دورة كاملة يساوي الصفر ($0 = \oint dU$) ، ويقودنا القانون الثاني إلى تعريفتابع حالة آخر جديد هو الانتروبي S ، ويتم لنا ذلك إذا تفحصنا العلقتين الآتيتين :

$$\eta = -\frac{W}{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} ; \quad \eta = \frac{|W|}{q_1} = \frac{|q_1| - |q_2|}{|q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 + \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ومنهما نحصل على :}$$

وبإعادة ترتيبها نحصل على :

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \sum \frac{q}{T} = 0 \quad (3.17)$$



$$\sum \frac{q}{T} = 0$$

► لو دققنا النظر في العلاقة السابقة فنرى أننا أمام تابع حالة جديد هو $\left(\frac{q}{T}\right)$ وذلك لأن مجموع تغيرات تابع الحالة هذا في عملية دورية تساوي الصفر.

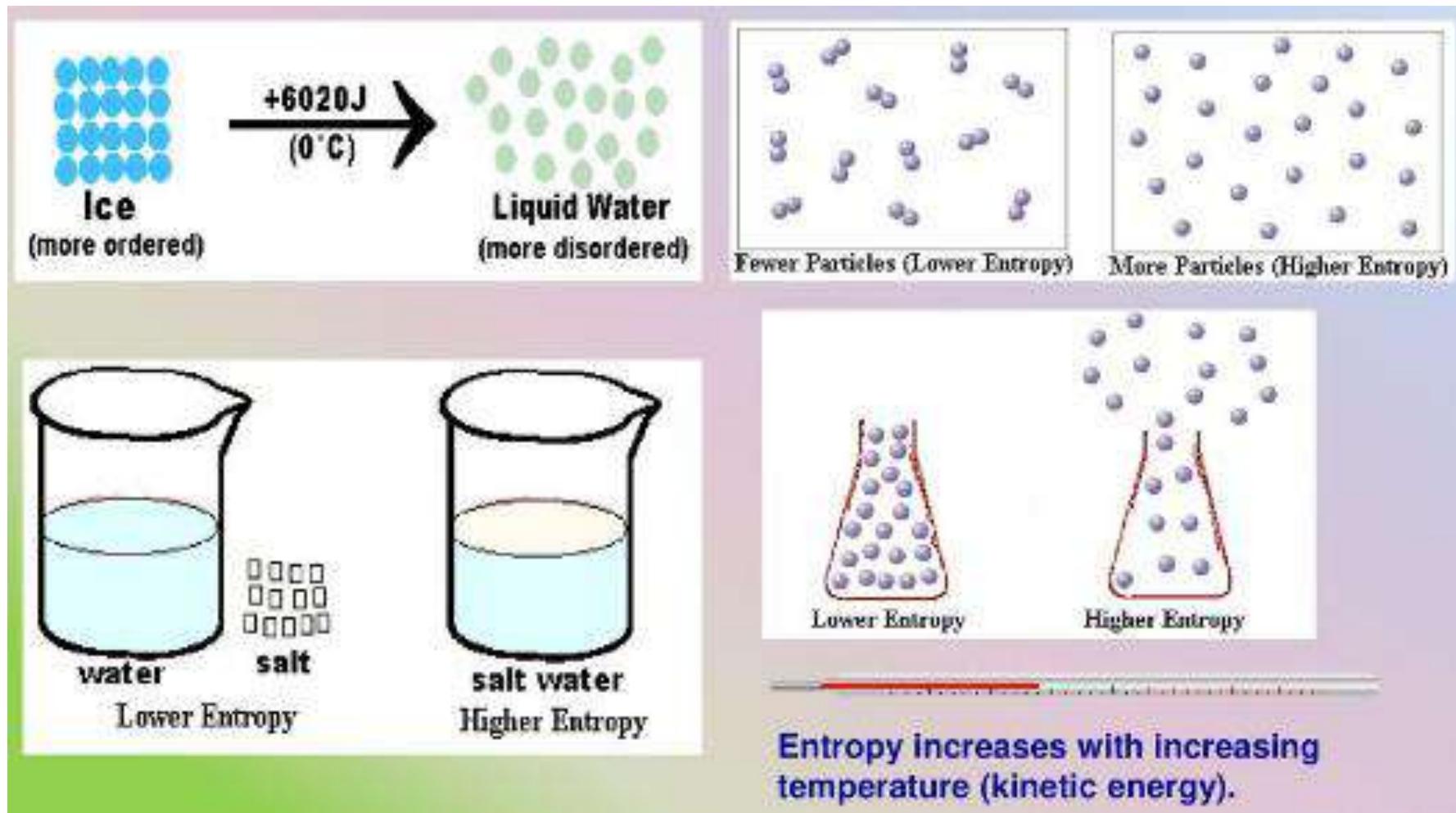
► وهذا ما فعله كلاوزيوس في عام (١٨٥٤م) عندما عرف الانتروبي S بالعلاقة الآتية:

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.18)$$

حيث dq_{rev} هي كمية الحرارة الممتصة من قبل المنظومة في عملية تحول متناهية في الصغر عكوسه عند الدرجة T وهي ليست بتفاضل تام. وإن المهم ملاحظته هنا هي أن dS تفاضل تام وكذلك الانتروبية هي تابع حالة للمنظومة، واستناداً للمعادلة (3.18) يمكننا القول إن $\frac{1}{T}$ هو معامل تكامل للحرارة لأن $\frac{dq_{rev}}{T}$ تفاضل تام.



► الانترولي و العشوائية :





- إن الانتروبية المولية للبخار أكبر دوماً مما هي عليه للسائل المتوازن معها.
- والانتروبية المولية للسائل أكبر دوماً من الانتروبية المولية للمادة الصلبة المتوازنة معه (عند درجة الانصهار).
- ولما كانت جزيئات الغاز في حالة أكثر عشوائية من حالة السائل فيمكننا القول : إن الانتروبية تُعد مقياساً للعشوائية ، فكلما زادت العشوائية زادت الانتروبية وكلما انخفضت درجة الترتيب والانتظام نقصت الانتروبية والعكس صحيح .



$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.18)$$

▶ يعطى تغير الانترولي من الحالة الابتدائية 1 إلى الحالة النهائية 2 بتكامل المعادلة (3.18) على طول المسار العكوس .

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.19)$$

▶ تمكنا المعادلة السابقة من حساب الفرق في الانترولية بين حالتين، وببساطة يمكننا حساب قيمة التكامل للمقدار $\frac{dq_{rev}}{T}$ لعملية تنتقل المنظومة بموجبها من الحالة 1 إلى الحالة 2 عبر مسار عكوس، وإن أي طريق عكوس بين (1 و 2) سوف يعطي نفس قيمة التكامل .

▶ إن الانترولية خاصة سعوية (extensive) مثلها مثل الحجم V والطاقة الداخلية U والانتالبيا H، لذلك فهي تعتمد على كتلة المادة في المنظومة.

▶ بما أن S خاصة سعوية فإن العلاقة السابقة تنطبق على منظومة من أي حجم .

▶ عندما نحسب تغيرات الانترولية لمنظومة كيميائية فنستخدم S لتمثل خاصة شدية مقدرة بوحدة (J / mol . K) لأنها تحسب من أجل مول واحد.



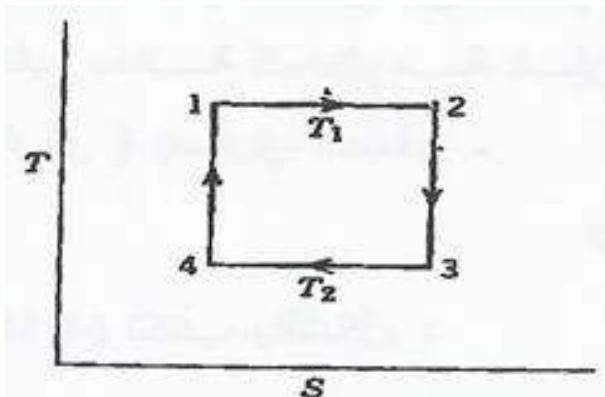
► بما أن S هي تابع حالة لمنظومة فإن تكاملها لأجل دورة كاملة عكوسية (مثل دورة كارنو) يساوي الصفر.

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (3.20)$$

ولذلك فإن العلاقة السابقة (3.18) تكتب بالشكل :

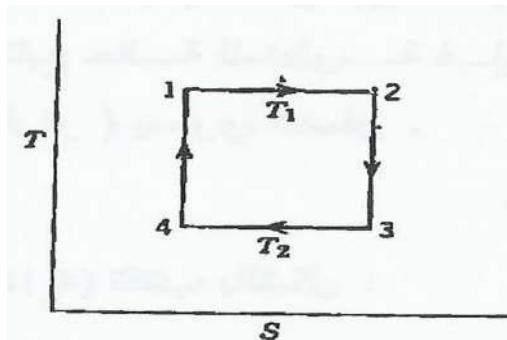
$$q_{rev} = \int T \cdot dS \quad (3.21)$$

► وهكذا فإن الحرارة الداخلة خلال عملية عكوسية من دورة كارنو تساوي إلى المساحة في التمثيل ($S \sim T$) بين الحالة الابتدائية والنهائية ويوضحها الشكل الآتي وفيه نلاحظ :





- ✓ أنه عند التمدد العكسي متساوي الدرجة من الحالة 1 إلى الحالة 2 فإن الانتروبيّة تزداد وإن الحرارة الممتصة متناسبة مع المساحة الواقعة تحت الخط من $(1 \leftarrow 2)$.
- ✓ وفي التحول العكوس من $(2 \leftarrow 3)$ فإن الانتروبيّة ثابتة.
- ✓ وفي الانضغاط العكسي متساوي الدرجة من $(3 \leftarrow 4)$ فإن الانترولي تتناقص.
- ✓ وفي التمدد الكظوم والعكوس من $(4 \leftarrow 1)$ فإن الانتروبيّة ثابتة ثانية.
- ✓ وبذلك فإن المساحة التي يحدها المستطيل تعادل كمية الحرارة الممتصة في الدورة الواحدة.





- إن ازدياد الانتروبية يقدم لنا معياراً للتحول الطبيعي (natural) أو العملية غير العكوسية .
- أو : يمكن أن نتوصل إلى أنه في تحول غير عكوس يحدث في منظومة معزولة فإن الانتروبية تزداد .
- أي يمكن القول : تزداد الانتروبية في تحول غير عكوس يحدث في منظومة معزولة .
- وما تجدر ملاحظته أننا نستطيع زيادة الانتروبية بأن نسمح بحدوث عملية غير عكوسية ولكن لا يمكننا أن نزيد الطاقة لأنها مصونة حسب القانون الأول في الترموديناميكي .



► عندما تستغل جميع أو كل الإمكانيات لزيادة الانتروبية في تحول تلقائي فستكون قيمة الانتروبية عظمى ، وفي أي تحول متناهي في الصغر عند التوازن في منظومة معزولة فإن ($dS = 0$) ، وهذا ففي تحول (حقيقي) يتم في منظومة معزولة فإن الانتروربي يجب أن تزداد ، ولنلخص ما سبق بالمعادلة ($dS \geq 0$) ، أو :

$$dS = 0$$

عملية عكوسية (توازنية)

$$dS > 0$$

عملية تلقائية



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q_{rev}}{T} \quad (3.26)$$

حيث :

q_{rev} = كمية الحرارة الممتصة في تحول عكوس.

وبما أن الضغط ثابت فإن كمية الحرارة تساوي تغير الانتالبية، ومن أجل التحولات الطورية يمكن أن نكتب :

$$\Delta S_{Phase} = S_2 - S_1 = \frac{\Delta H_{phase}}{T} \quad (3.27)$$

حيث : ΔH_{phase} = تغير الانتالبية في التحول الطوري الموافق:

(تبخر - انصهار - تصعيد - الانقال من شكل بلوري

إلى آخر في المواد الصلبة).

► تغير انتروبيّة المنظومة والوسط المحيط بها: إنّ ما تربّحه المنظومة من حرارة يخسر مثله تماماً الوسط المحيط و في هذه الحالة يكون تغير انتروبيّة سالباً للوسط المحيط و موجباً للمنظومة.



٦- التغيرات الانتروبية في التحولات غير العكوسية

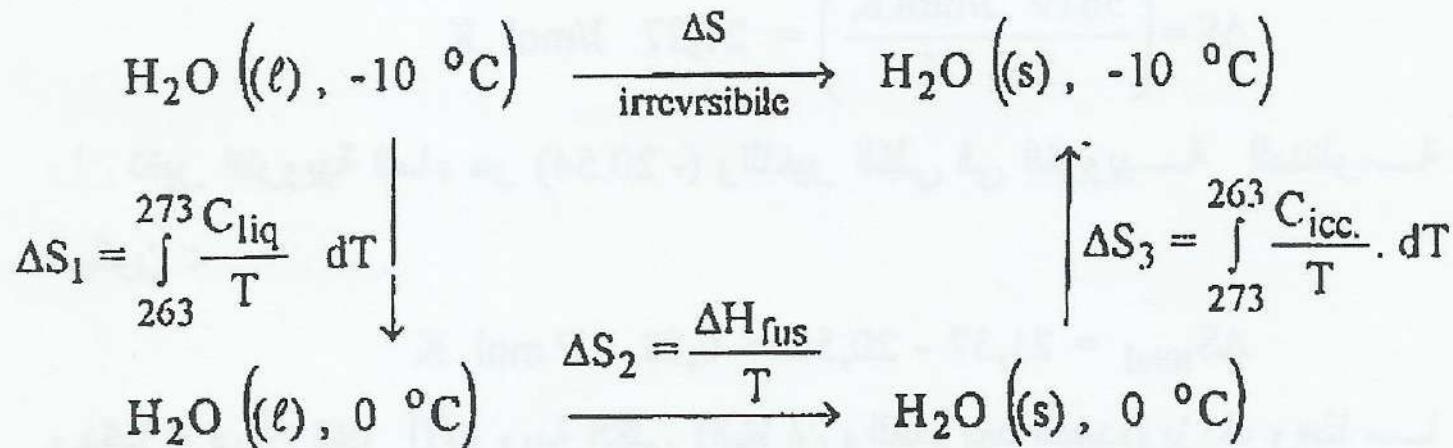
Entropy change for an irreversible process

► الانتروبية تابع حالة لا يتعلق بالمسار الذي تتبعه المنظومة عند انتقالها من حالة أولية إلى حالة نهائية والمقدار ΔS هو نفسه من أجل أي تحول غير عكسي يتم بين الحالتين المذكورتين.

إنّ تجمد مول واحد من الماء فوق المبرد (Supercooled) عند الدرجة (${}^{\circ}\text{C}$ -10) هو تحول غير عكوس، ولكن يمكن افتراض وجود مسار آخر يتضمن ثلاثة خطوات عكوسية وفق المخطط الآتي علمًاً أن حرارة انصهار الماء عند الدرجة (${}^{\circ}\text{C}$ -10) هي : (56195 J/mol) وأن :

$$\Delta H_{\text{fus}}(0 {}^{\circ}\text{C}) = (-6004 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$$

ولذلك يمكن حساب تغير الانتروبية في تحول غير عكوس بافتراض وجود مسار آخر يتضمن عدة خطوات عكوسية وبذلك يمكننا استخدام المعادلة (3.18)، ونوضح ذلك من خلال مثال عن عملية تجمد الماء تحت درجة تجمده المعتادة .



$$\Delta S_1 = \int_{263}^{273} C_{\text{liq}} \frac{dT}{T} = (75.3 \text{ J/mol.K}) \ln \frac{273}{263} = 2.81 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fus.}}}{T} = \left(\frac{-6004 \text{ J/mol.K}}{273 \text{ K}} \right) = -21.99 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{263} C_{\text{ice}} \frac{dT}{T} = (36.8 \text{ J/mol.K}) = -21.99 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S = 2.81 - 21.99 - 1.37 = -20.55 \text{ J/mol.K or eu}$$



- تُقاس الانترُوبِيَّة بواحدة (J/mol. K) أو بواحدات الانترُوبِيَّة (eu) ، وهي الحرفين الأوليين من (entropy unit) ونلاحظ أن النقصان في الانترُوبِيَّة يكافئ الزيادة في النظام البنوي عندما يتجمد الماء.
- يمكن توضيح فكرة أن انترُوبِيَّة منظومة معزولة تزداد في تحول تلقائي بافتراضنا عملية تجمد الماء فوق المُبرد عند الدرجة (${}^{\circ}\text{C}$ -10) وذلك بتماس هذه المنظومة مع خزان حراري كبير عند تلك الدرجة.



٧-٣- حساب تغيرات الانتروبي :

سنعتمد للتبسيط في حساب تغيرات الانتروبية نوعين من العمليات (التحولات) التي يمكن أن تتم بشكل عكوس وهي :

١- التحولات الطورية (تبخر - إنصهار - تصعد - تحول في الشكل البلوري الخ) .

٢- التسخين (أي تسخين مادة ما).

► انصهار المادة عند درجة إنصهارها هي أيضاً عملية عكوسه متساوية الدرجة عند ضغط ثابت.

► تبخر المادة عند درجة غليانها هي عملية عكوسه متساوية الدرجة عند ضغط ثابت.

► يمكن بسهولة حساب تغير الانتروبيه . بما أن درجة الحرارة T ثابتة فنجد من تكامل العلاقة : ($dS = \frac{dq_{rev}}{T}$) أن :



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q_{rev}}{T} \quad (3.26)$$

حيث :

q_{rev} = كمية الحرارة الممتصة في تحول عكوس. وبما أن الضغط ثابت فإن كمية الحرارة تساوي تغير الانتالبية، ومن أجل التحولات الطورية يمكن أن نكتب :

$$\Delta S_{Phase} = S_2 - S_1 = \frac{\Delta H_{phase}}{T} \quad (3.27)$$

حيث ΔH_{phase} = تغير الانتالبية في التحول الطوري الموافق (تبخر - انصهار - تصعيد - الانتقال من شكل بلوري إلى آخر في المواد الصلبة).

► تغير انتروبيّة المنظومة والوسط المحيط بها، وإنّ ما تربّحه المنظومة من حرارة يخسر مثّله تماماً الوسط المحيط و في هذه الحالة يكون تغير انتروبيّة لوسط المحيط سالباً وللمنظومة يكون موجباً.



- إن الانتروبيّة المولية للبخار أكبر دائمًاً مما هي عليه للسائل المتوازن معها.
- والانتروبيّة المولية للسائل أكبر دومًاً من الانتروبيّة المولية للمادة الصلبة المتوازنة معه (عند درجة الانصهار).
- ولما كانت جزيئات الغاز في حالة أكثر عشوائية من حالة السائل فيمكننا القول : إن الانتروبيّة تُعد مقياساً للعشوائية ، فكلما زادت العشوائية زادت الانتروبيّة وكلما انخفضت درجة الترتيب والانتظام نقصت الانتروبيّة والعكس صحيح .

٣-٨- المعادلة الأساسية لمنظومة مغلقة:

The fundamental equation for a closed system

يمكن الحصول على معادلة أساسية لمنظومة مغلقة ذات تركيب ثابت وتجز عملا ميكانيكيا PV فقط بالاستفادة من المعادلتين :

$$(dU = dq + dw)$$

$$(dS = \frac{dq_{rev}}{T})$$

لتحصل على :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV \quad 3.28$$

تطبق هذه المعادلة على منظومات من أي سعة كانت ومن أجل (1 mol) من المادة، ولذلك تعد U و S و V مقادير مولية.

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV \quad (3.28)$$

► وبحساب dS من المعادلة (3.28) وذلك بتقسيم طرفيها على T وبعد إعادة ترتيبها نحصل على :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (3.29)$$

وتدل هذه المعادلة على أنه من الطبيعي أن نعد الانتروبية تابعة للطاقة الداخلية والحجم.

► بما أننا لا نستطيع حساب قيمة الطاقة الداخلية مباشرة فإنه من الأنسب والأفضل أن يكون بإمكاننا أن نعد الانتروبية تابعة لدرجة الحرارة والحجم أو تابعة لدرجة الحرارة والضغط.

٣-٩ - حساب الانترóبíي كتابع لدرجة الحرارة والحجم:

Entropy as a function of temperature and volume

▶ من أجل غاز مثالي وبمساعدة القانون الأول في الترموديناميک
نستطيع أن نكتب :

$$dq = dU + dw$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dq}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{dw}{T} = C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \\ &= C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

وبتكامل هذه العلاقة، نجد :

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S^o \quad (3.30)$$

حيث S^o ثابت تكامل الانترóبíي.

► ومن أجل غاز مثالي يتغير حجمه من ($V_2 \leftarrow V_1$) وتتغير درجة حرارته بنفس الوقت من ($T_2 \leftarrow T_1$) ، فيكون تغير الانتروبي من أجل مول واحد مساوياً :

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.31)$$

► ونلاحظ أنه إذا كان الحجم ثابتاً فإن المعادلة (3.31) السابقة ومن أجل مول واحد تؤول إلى :

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.32)$$

► وأنه إذا كانت درجة الحرارة ثابتة ، فإن المعادلة (4.31) ومن أجل مول واحد تؤول أيضاً إلى :

$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.33)$$

٣ - ١ - حساب الانترóبíي كتابع لدرجة الحرارة والضغط:

Entropy as a function of temperature and pressure

► بالطريقة السابقة نفسها (الفقرة ٣ - ١) وباستخدام العلاقة ($H = U + PV$) نحصل على المعادلة التالية من أجل تغير الانترóبíية بتغير الضغط من ($P_1 \leftarrow P_2$) ودرجة الحرارة من ($T_2 \leftarrow T_1$) معاً وذلك من أجل مول واحد من غاز مثالي:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.34)$$

► ونلاحظ هنا كذلك أنه إذا كان الضغط ثابتاً فإن المعادلة (3.34) ومن

$$S_P = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.35) \quad : \quad \text{أجل مول واحد تؤول إلى :}$$

► وإذا كانت T ثابتة فإن المعادلة (3.34) تؤول إلى:

$$\Delta S = - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.36)$$

١١-٣ - حساب انترودية التفاعلات الكيميائية :

► لقد اصطلح على أن نعد انترودية شاردة الهيدروجين مساوية للصفر أي أن $(S^\circ(H^+)_{(aq)} = 0)$ لأن السعة الحرارية لشاردة الهيدروجين تساوي الصفر، وسيساعدنا هذا على حساب انتروديات الشوارد الأخرى ، وبالنسبة للتفاعلات الكيميائية بشكل عام (شاردية أم غيرها) نستخدم المعادلة العامة الآتي :

$$\Delta S^\circ = \sum_{i=1}^N \gamma_i \cdot S_i^\circ$$

► إن قيم الانتروديات منشورة في المراجع لعدد كبير من المواد وعند درجات حرارة مختلفة.

S_i° = الانترودية المعيارية.

١٢-٣ - القانون الثالث في термодинамика

The third law of thermodynamics

- لاحظ العالم ريتشارد (Richards) في عام (١٩٠٢م) أنه كلما انخفضت درجة الحرارة فإن ΔS^0 تقترب من الصفر لبعض التفاعلات الكيميائية متساوية الدرجة .
- وفي عام (١٩٠٦م) افترض العالم (Nernst) كذلك أن ΔS^0 لبلورة مثالية تقترب من الصفر عند درجة الصفر المطلق.
- تعريف : البلورة المثالية : هي البلورة ذات الترتيب الهندسي الإحصائي المثالي ويكون من أجلها ($\Delta S^0 = 0$) عند ($T = 0$ K).
- ينص القانون الثالث : ((تقترب انتروبيه عنصر أو مادة نقيه مثالية التبلور من الصفر عند اقتراب درجه حرارتها من درجه الصفر المطلق.

شكراً لإنصاتكم