جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

محاضرات الكيمياء الفيزياوية

القانون الثاني والثالث للثرموديناميك

المرحلة الثانية

أعداد
د. دنيا بطرس توما
د. مي غانم امين

المقدمة:-

ان القانون الأول في الثرموديناميك يعالج موضوع حفظ الطاقة وتحولها من شكل الى اخر ويفسر كذلك علاقة الشغل والحرارة ، الا انه لا يشير الى اية تحديدات حول هذه العملية (أي ان العملية سوف تحدث ام لا).

يختص القانون الثاني للثرموديناميك بالتعامل مع العمليات الكيميائية والفيزيائية التي تحصل بصورة تلقائية Spontaneously .تسمى العمليات التلقائية بالعمليات الطبيعية. اي يعطي مقياسا لمعرفة ما اذا كانت العملية ستحدث تلقائيا ام لا . وعلى الرغم من إمكانية تحول الاشكال المختلفة من الشغل الى حرارة كليا ، الا انه وجد ان جزءا فقط من كمية الحرارة يمكن ان يتحول الى شغل في العملية الدائرية ويجهز القانون الثاني بوسيلة لحساب اقصى قيمة يمكن ان يصلها هذا الجزء .لذا يعد هذا القانون ذا أهمية بالغة في الكيمياء .

الانتروبي Entropy:-

الانتروبي كمية ثرموديناميكية ذات صفة شمولية (تعتمد على كمية المادة في النظام) اكتشفت من قبل العالم كلاسيوس ١٨٥٤ م . وهي المقياس النظري لكمية الطاقة التي لايمكن ان تتحول الى شغل ميكانيكي في النظام الثرموديناميكي ويرمز لها بالرمز S. وتعرف ايضا بانها مقياس لعدم انتظام النظام او هي التي تمنع العمليات ان تكون انعكاسية .ان الانتروبي دالة حالة النظام لا يعتمد على المسار ،لذا فان التغير في الحالة ١ الى الحالة ٢ تعطى بالمعادلة الاتية :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T}$$

في النظام المعزول تحدد قيمة التغير في الانتروبي ΔSحسب طبيعة العملية وكالاتي:

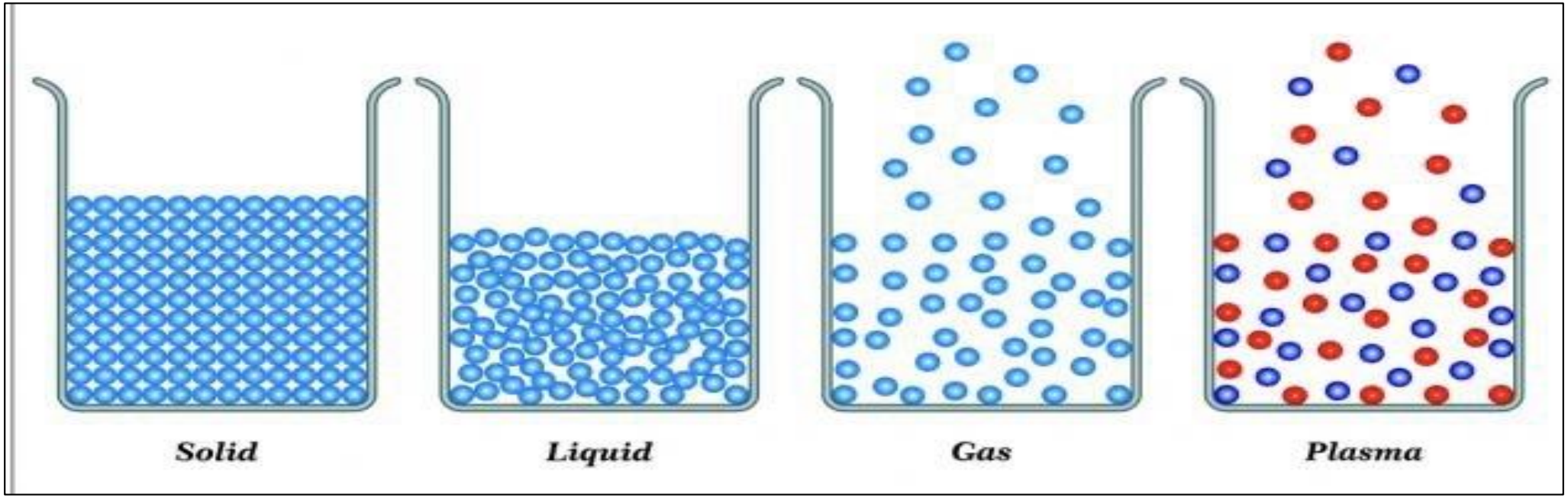
$\Delta S > 0$ التفاعل تلقائي (اشارة موجبة).

$\Delta S = 0$التفاعل في حالة اتزان.

$\Delta S < 0$التفاعل غير تلقائي (اشارة سالبة) .

ويتضح من القيم انه عندما تحدث العملية تلقائية في نظام معزول تزداد الانتروبي دائما. ان وحدة الانتروبي للانظمة الكيميائية هى جول .مطلقة$^{-1}$.مول$^{-1}$.وايضا تستخدم وحدة السعرة لكل درجة.

عند مقارنة قيمة الانتروبي لمادة معينة في حالتها الغازية والسائلة والصلبة ،تكون قيمة الانتروبي في الحالة الغازية كبيرة جدا عند مقارنتها مع الصلبة ويعود ذلك الى طبيعة ترتيب دقائق المادة في كل حالة من حالاتها.



الشكل يوضح العلاقة بين الانتروبي وترتيب دقائق المادة في حالاتها المختلفة

القانون الثاني للثرموديناميك Second low of Thermodynamic:

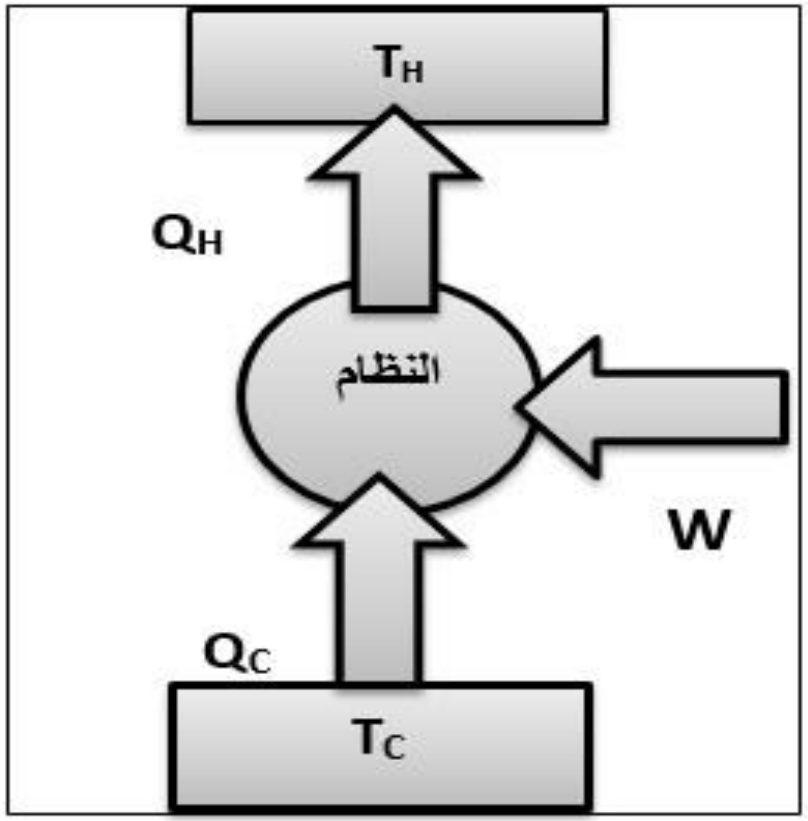
يسمى القانون الثاني للثرموديناميك بقانون الانتروبي ،حيث ان القانون الثاني وبحاسبات رياضية دقيقة يثبت ان انتروبي الكون تميل الى الزيادة اي ان الكون يسير في اتجاه اللانتظام .ان انتروبي الكون وحسب هذا القانون لا يمكن ان تقل فهي اما ان تزداد كما في العمليات الغير انعكاسية او ان تبقى كما هي في العمليات الانعكاسية . ان القانون الثاني هو ملخص لمجموعة من التجارب ومن خلال هذه التجارب يمكن القول ببساطة انه عند نقل حرارة من مستودع ساخن الى مستودع بارد يمكن القيام بشغل خارجي على المحيط باستخدام عملية دائرية ، وان نقل الحرارة بالاتجاه المعاكس يتطلب القيام بشغل على النظام . يعبر عن القانون الثاني الثرموديناميك بعدة صيغ ومن هذه الصيغ الاتية:

١- صيغة كلفن : من المستحيل استخدام العملية الدائرية لنقل حرارة من المستودع الساخن وتحويلها الى شغل دون ان تفقد كمية من الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد.

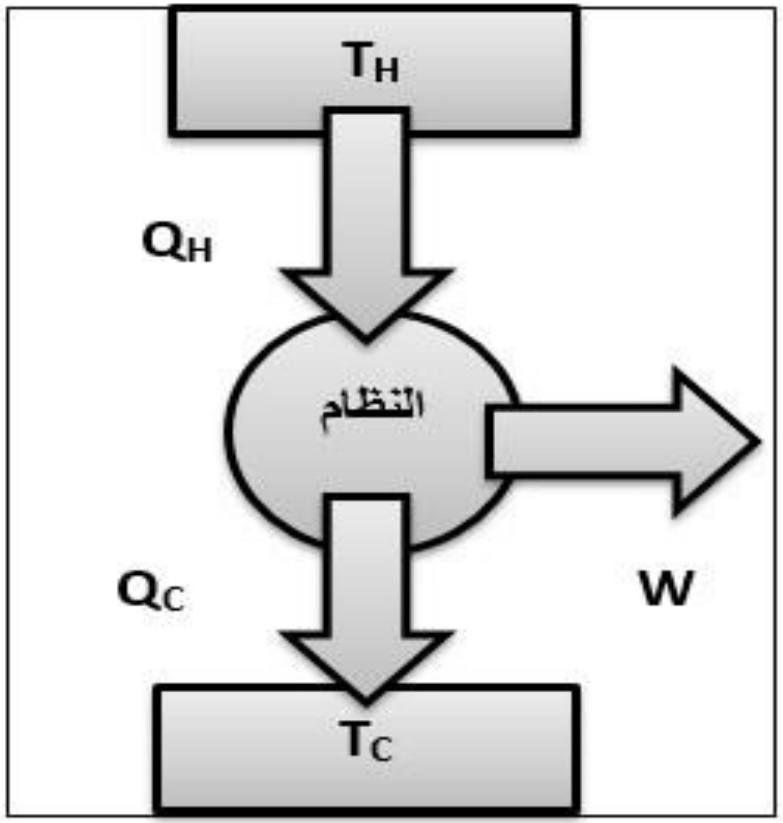
٢- صيغة كلاسيوس :لا يمكن في دورة ثرموديناميكية نقل الحرارة من مستودع بارد الى مستودع حار مالم يتم بنفس الوقت تحويل كمية من الشغل الى حرارة .

٣- صيغة بولتزمان : تنص على انه في العملية الاديباتيكية لنظام معين ، لا يمكن ان تقل الانتروبي .لذلك فان مستوى عالي من الترتيب غير محتمل .

٤- صيغة سيزر وزمانسكي : تنص على انه من المستحيل ان يتم تحويل ١٠٠% من الحرارة الى شغل ميكانيكي .



صيغة كلاسيوس



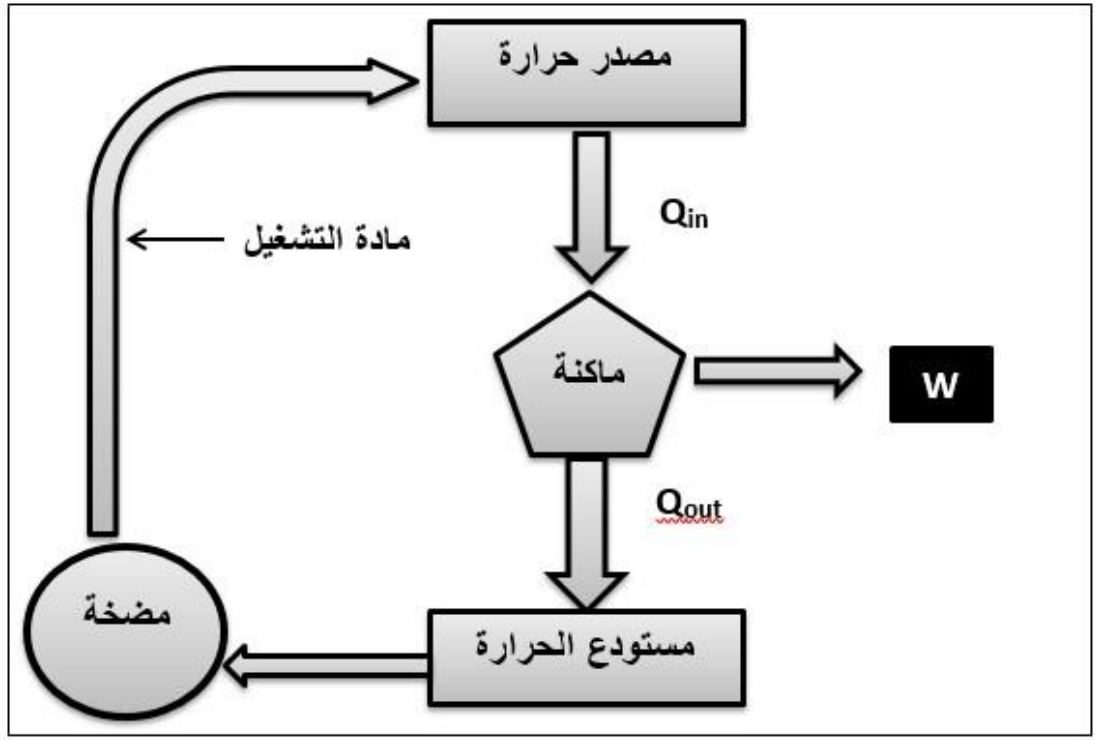
صيغة كلفن

الدورة الثرموديناميكية (دورة كارنوت) : Carnot cycle

الدورة الثرموديناميكية (دورة كارنوت) Carnot cycle :

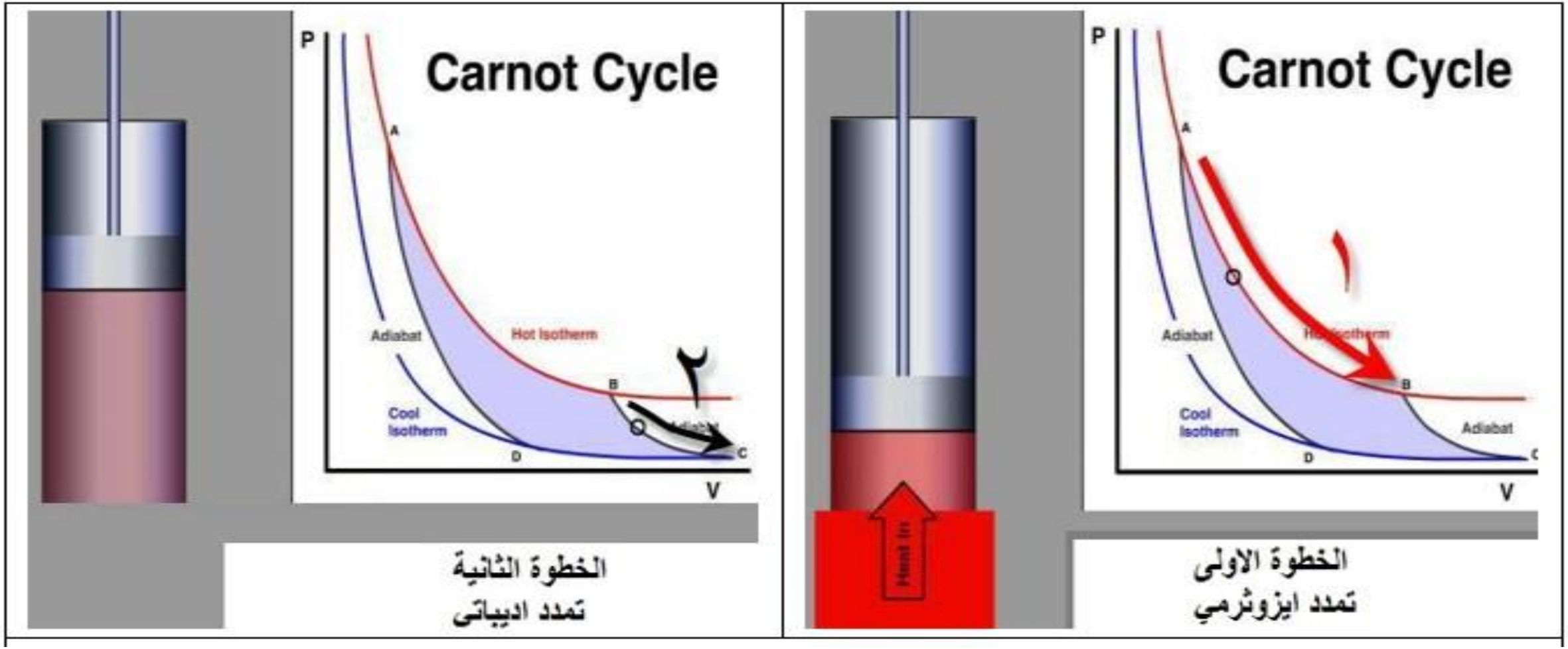
يمكن تحويل الحرارة جزئيا الى شغل عند توفر مستودعين حراريين عند درجتين حراريتين T_2, T_1 ويحصل على الشغل باستخدام غاز او اي مادة سائلة في عملية دائرية بحيث تكون النتيجة النهائية فيها انتقال الحرارة من احد المستودعين الى الاخر وإنجاز كمية معينة من الشغل .

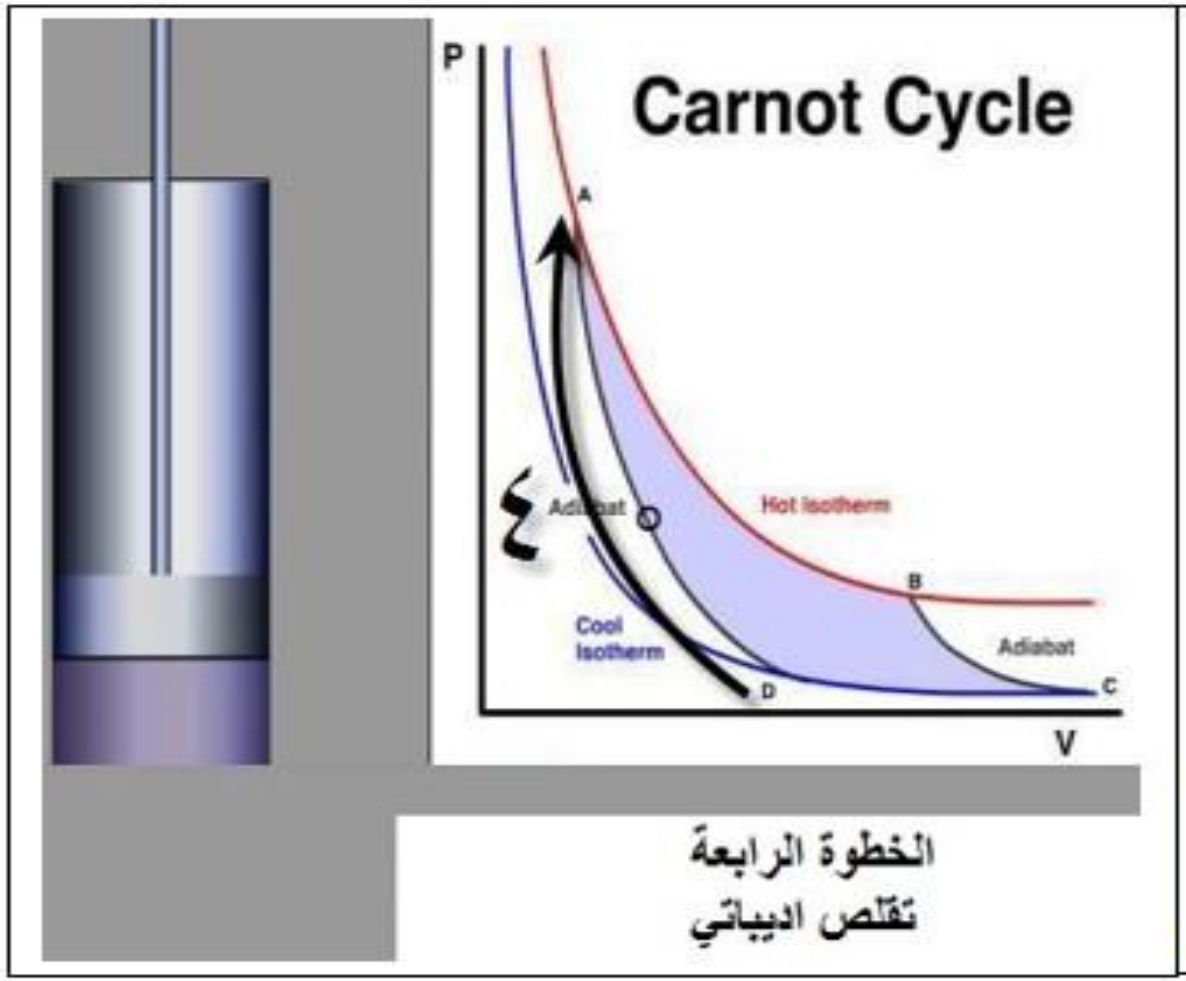
ويمكن توضيح ذلك باستخدام الماكنة الحرارية (ماكنة كارنو الحرارية)والتي هي عبارة عن الة تأخذ الحرارة من المستودع الحار وتحولها الى شغل ، ولفظ الجزء غير المتحول من الحرارة الى المستودع البارد خلال دورة كاملة.



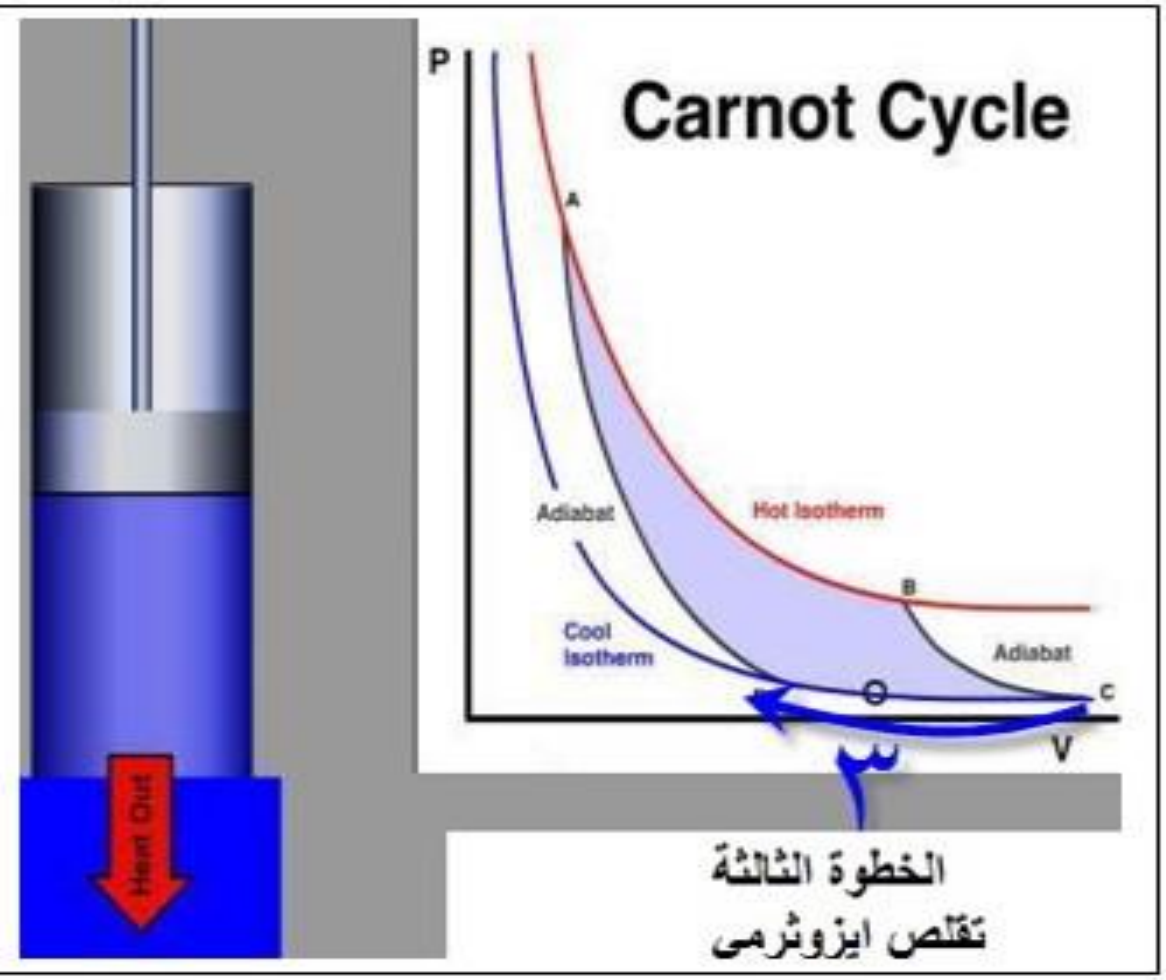
الشكل : يوضح أساس عمل ماكنة كارنوت

اذا افترضنا ان مول واحد من غاز مثالي داخل اسطوانة مزودة بمكبس وتحت ضغط ابتدائي P_1 وحجم ابتدائي V_1ودرجة حرارة ابتدائية T_h. عندما تعمل ماكنة كارنوت الحرارية (اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك يمكنه ان يقوم بشغل على المحيط وكما يمكن للمحيط ان يقوم بشغل عليه) فان الغاز المستخدم يمر في سلسلة من اربع خطوات يعود بعدها الى حالته الاولية ، ويمكن تمثيلها في الشكل الاتي :





الخطوة الرابعة
تقلص اديباتي



الخطوة الثالثة
تقلص ايزوثرمى

١- **الخطوة الاولى (١←٢)** : هي خطوة تمدد الغاز بعملية ايزوثرمية عكسية عند درجة حرارة T_h ، حيث ينجز المكبس شغل على المحيط ويمتص حرارة بواسطة الغاز من المستودع ذي الدرجة الحرارية العالية. وعليه فان قيم كل من

$$\because \triangle E = q - w$$

$$\Delta E_{1\rightarrow 2} = 0$$

$$q = W_{max} = \ nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}$$

٢- **الخطوة الثانية (٢←٣)** : التمدد الاديباتي العكسي للغاز (المكبس والاسطوانة معزولان حراريا) ، حيث ينجز المكبس شغلا على المحيط و لا يوجد امتصاص او فقدان للحرارة ، وتنخفض درجة الحرارة من T_h الى T_c . وعليه فان قيم كل من

$$\because \triangle E = q - w \quad q = 0 \quad \therefore \triangle E = -w$$

$$\Delta E_{_{2\rightarrow 3}} = -W = nC_v\Delta T = \ nC_v(T_c - T_h)$$

٣- **الخطوة الثالثة (٣←٤)** : التقلص الايزوثرمي العكسي للغاز .خلال هذه الخطوة ينجز المحيط شغلا على النظام وتتسرب كمية من الحرارة من الغاز الى المستودع البارد ذي الدرجة الحرارية T_C . وعليه فان قيم كل من

$$\because \triangle E = q + w$$

$$\Delta E_{3\rightarrow 4} = 0$$

$$q_{_{3\rightarrow 4}} = -W_{max} = -\, nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

٤- **الخطوة الرابعة (٤←١)** : التقلص الاديباتي العكسي للغاز . وفي هذه الخطوة تكتمل الدورة وذلك برجوع الغاز ثانية الى الحالة الاولى عند درجة الحرارة T_h حيث ينجز شغلا على الغاز ولا يوجد امتصاص او فقدان للحرارة . وعليه فان قيم كل من

$$\because \triangle E = q + w \quad q = 0 \quad \therefore \triangle E = +w$$

$$\Delta E_{_{4\rightarrow 1}} = +W = nC_v\Delta T = \; nC_v(T_h - T_c)$$

كفاءة ماكنة كارنوت الحرارية باستخدام غاز مثالي تعطى ب:

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{\text{الشغل منجز}}{\text{الطاقة الممتصة}} = \frac{|W|}{Q_h}$$

حيث η و ε تمثل كفاءة الماكنة .

نرى من المعادلة اعلاه انه كلما كان الشغل المنجز من قبل النظام اكبر بالنسبة للحرارة الممتصة من المخزن الحار كلما كانت الكفاءة عالية بالنسبة للماكنة .

وكذلك يمكن حساب الشغل المنجز من قبل الماكنة بحساب الفرق بين كمية الحرارة الممتصة والمنبعثة بواسطة النظام .

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

القانون الثاني للثرموديناميك يفرض بان كل المكائن العكسية لها نفس الكفاءة بغض النظر عن تركيبها او بنيتها . وكفاءة ماكنة كارنوت تحسب وفق المعادلة الاتية:

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

الثلاجة كارنوت (الثلاجة المنزلية) Carnot Refrigerator :-

هي ماكنة حرارية تعمل بالعكس ويتم فيها تحويل الحرارة من جسم بارد الى جسم حار بعد ان يتم بذل شغل عليها .حيث تعمل الثلاجة المنزلية على المحافظة على المواد الغذائية بدرجات حرارية واطئة حيث يكون داخل الثلاجة باردا في حين يتم طرد الحرارة الى خارج الثلاجة .

١- **الخطوة الاولى (١←٤)** : التمدد الاديباتي العكسي للغاز.

٢- **الخطوة الثانية (٤←٣)** : التمدد الايزوثرمي العكسي . حيث تمتص كمية من الحرارة من المستودع ذي الدرجة الحرارية المنخفضة.

٣- **الخطوة الثالثة (٣←٢)** : التقلص الاديباتي العكسي للغاز.

٤- **الخطوة الرابعة (٢←١)** : التقلص الايزوثرمي العكسي للغاز . والذي فيه كمية من الحرارة الى المستودع الساخن (الغرفة).

حيث ان الثلاجة تقوم ببذل جهد (شغل) لضخ الحرارة من المستودع البارد الى المستودع الساخن وذلك من خلال انجاز كمية من الشغل على الغاز باستخدام مكبس وتعطى كفاءة الثلاجة بالاتي :

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

مثال (١) : احسب كفاءة ماكنة كارنوت الحرارية التي تعمل ما بين ٠ م° و ٥٠٠م°

الحل :

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{773k - 273k}{773k}$$

$$= 64.7\%$$

مثال (٢) : احسب الكفاءة القصوى لثلاجة تعمل ما بين الدرجتين الحراريتين−١٠ م° و ٢٥ م° . ماهي اقل كمية من الشغل يجب انجازها لإزالة ١٠٠ جول من الحرارة من داخل الثلاجة.

الحل:

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{W_{max}}{Q_C} = \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

$$\varepsilon = \frac{298 - 263}{263} = 0.1330 = 13.3\%$$

اما كمية الشغل المطلوب انجازها لازالة الحرارة فتحسب

$$\varepsilon \cong \eta = \frac{W}{Q_C} = 0.1330 = \frac{W}{100\text{J}} = 13.3\ \text{J}$$

بما ان الغاز يعود الى حالته الاولية فان التغير الكلي في الانتروبي ΔS للغاز في الخطوات الاربع يساوي صفرا .

حساب التغيرات في الانتروبي

حساب التغيرات في الانتروبى :

الانتروبي دالة لحالة النظام وتمثل بالعلاقة الآتية :

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{..... (العمليات العكسية)}$$

$$dS > \frac{dq}{T} \quad \text{..... (العمليات الغيرالعكسية)}$$

وان التغير في الانتروبي الكلية :

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

حيث ان $\Delta S_{univ.}$: التغير في الانتروبي الكلية للكون (Universe) .

ΔS_{sys} : التغير في الانتروبي للنظام (System) .

$\Delta S_{surr.}$: التغير في الانتروبي للمحيط (Surround) .

١ – التغيرات في الانتروبي في العمليات الاديباتية:

في النظام المعزول لا تفقد او تكتسب اي كمية من الحرارة، اي بمعنى أخر ($dq = 0$).
ومن هذا التعريف فان $(dS = 0)$ للعمليات الاديباتية العكسية .

$$\Delta S_{sys.} = - \Delta S_{surr.}$$

$$\Delta S_{univ.} = 0$$

اما بالنسبة للعمليات الاديباتية غير العكسية فان للمحيط ($dS > 0$) .

$$\Delta S_{univ.} > 0$$

ان حقيقة ازدياد الانتروبي تعطينا مقياسا للعملية التلقائية (الغير عكسية) اي أننا نستنتج انه عند حدوث تغير غير عكسي (تلقائي) في نظام معزول تزداد الانتروبي .
اذا أخذنا بعين الاعتبار التغير في الانتروبي للنظام Δs_{sys} والتغير في الانتروبي للمحيط $\Delta s_{surr.}$ فان التغير بالانتروبي الكلية للكون تصبح لدينا :

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

٢ – التغيرات في الانتروبي في العمليات الايزوثرمية :

ان انتقال الحرارة من جسم لأخر عند حصول انخفاض متناه في الصغر في درجة الحرارة يعد تغيرا عكسيا ، وذلك لأنه يمكن عكس اتجاه سريان الحرارة وذلك بأجراء تغير متناه في درجة حرارة احد الجسمين مثلا ذوبان الثلج عند درجة أنصاره تعد أمثلة حول التبدلات الايزوثرمية التي يمكن عكسها بأجراء تغير صغير في درجة الحرارة . وبما ان T ثابتة

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

وبإجراء تكامل للمعادلة اعلاه نحصل

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

وبما ان كمية الحرارة الممتصة في التبادل العكسي تحدث تحت ضغط ثابت في هذه العملية . فان كمية الحرارة تساوي التغير في الانثالبي .

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

تستخدم هذه المعادلة لحساب التغير في الانتروبي للتسامي او عند تحول صلب من شكل لأخر

وبما ان الحرارة الممتصة من النظام تساوي الحرارة المفقودة من المحيط فان التغير في الانتروبي للمحيط يساوي التغير في الانتروبي للنظام ولكن بعكس الاشارة .

لذا فان التغير في الانتروبي الكلية للعملية الايزوثرمية العكسية تكون

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

اما اذا كانت العملية غير عكسية فان

$$\Delta S_{surr.} > \frac{q_{sys}}{T}$$

وبذلك فان التغير في الانتروبي الكلي للعملية الايزوثرمية الغير عكسية :

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

مثال (٣) : يغلي سائل الهسان الاعتيادي عند ٦٨.٧ م° وعند ضغط ١.٠١٣٢٥ بار وحرارة تبخره تحت ضغط ثابت وعند هذه الدرجة تساوي ٢٨٨٥٠ جو .مول $^{-1}$. احسب التغير في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية .

الحل :

العملية عكسية

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{28850}{341.8} = 84.41\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

للمحيط $= -84.41\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$\Delta s_{univ.} = 84.41 + (-84.41) = 0$

الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والحجم
&
الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والضغط

الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والحجم :

استنادا الى قانون الثرموديناميك الأول والثاني واذا كان لدينا نظام (مول واحد من غاز مثالي) ينجر شغل (PV) فقط يمكن دمج المعادلات الأتية :

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

نقسم المعادلة الأخيرة على T نحصل على المعادلة التالية:

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

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

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

وبتكامل المعادلة اعلاه

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

$$\Delta S = nC_V\ ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ ln\frac{V_2}{V_1}$$

مثال (7) : تمدد مول من غاز مثالي الى عشرة أضعاف حجمه تحت درجة حرارة ثابتة ، ما مقدار التغير في الانتروبي لهذه العملية .

الحل :

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

$$\Delta S = 8.314 \ln 10$$

$$= 19.1436 \, J \, . \, K^{-1} \, . \, mol^{-1}$$

الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والضغط :

وبإجراء اشتقاق مماثل لما سبق وباستخدام القانون الاول والثاني

$$dq_p = dH - VdP \qquad \text{القانون الاول}$$

$$dH = C_p dT$$

نقسم المعادلة الأولى على T نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{dq_p}{T} = Cp\frac{dT}{T} - \frac{VdP}{T}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$$

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

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

وبإجراء تكامل للمعادلة الأخيرة نحصل

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{P_2}{P_1}$$

OR

$$\Delta S = n\,C_p \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

ومن المعادلتين الرئيسيتين اعلاه يمكن ان نستنتج ما يلي :

أ- لعملية ايزوثرمية (T ثابتة)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ب- لعملية ايزوبارية (P ثابتة)

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

ج- لعملية ايزوكورية (V ثابتة)

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

د – لعملية اديباتية عكسية ($\Delta S = 0$)

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

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

مثال (8) : احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 2 مول من غاز مثالي من حجم 100 لتر في درجة 50 م° الى حجم 150 لتر عند درجة 150 م° (اذا علمت ان السعة الحرارية تحت الحجم الثابت تساوي 32.94 جول \مطلقة . مول .

الحل :

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

$$\Delta S = 2\ (32.94 \ln 423/323 + 8.314 \ln 150/100)$$

$$\Delta S = 24.5112\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

التغير في الانتروبي لمزيج من الغازات المثالية
&
التغير في الانتروبي عند مزج السوائل الساخنة مع السوائل الباردة

التغير في الانتروبي لمزيج من الغازات المثالية :

عندما يوضع n_1 مول من غاز 1 عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة مفصولا عن n_2 مول من الغاز 2 عند نفس درجة الحرارة والضغط ، وعند إزالة الحاجز بين الغازين سينتشران فيما بينهما تلقائيا .وبما ان الغازين لا يتحدان مع بعضهما فان التغير لكل غاز هي نفسها فيما لو تمدد كل غاز من حجمه الأول الى الحجم الكلي . وباستخدام المعادلة أدناه :

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وبإجراء سلسلة من الاشتقاق نحصل على المعادلة النهائية الأتية

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

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

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

حيث ان X_1 وX_2 هي الكسور المولية للغازين 1 و2 .

وبما ان $X_i < 1$ فان $\ln X_i < 0$ بذلك تكون ΔS_{mix} موجبة وهذا يوكد ان عملية المزج هي عملية تلقائية

مثال (9) : ما هو التغير في الانتروبي عند مزج 0.5 مول من غاز الاوكسجين مع 0.5 مول من غاز النتروجين عند 25 م° مفترضا ان الغازات مثالية ؟

الحل:

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

$$= -8.314\ (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5)$$

$$= 5.763\ J.K^{-1} . mol^{-1}$$

حساب التغير في الانتروبي للعملية غير العكسية :

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

مثال (10) : احسب التغير الكلي في الانتروبي الناتج من تحول مول واحد الماء عند −10 م° الى ثلج عند نفس الدرجة الحرارية ، اذا علمت ان الانثالبي لتبلور الماء عند 0 م° تساوي −6004 جول . مول$^{-1}$ ، وحرارة انصهار الماء عند −10 م° هي 5619 جول . مول$^{-1}$ ، والسعة الحرارية للماء تعطى بالقيمة 75.3 جول . مطلقة$^{-1}$.مول$^{-1}$ ، والسعة الحرارية للثلج تعطى بالقيمة 36.8 جول . مطلقة$^{-1}$. مول$^{-1}$ في هذا المدى من درجات الحرارة .

الحل :

ان انجماد الماء عند −10م° يتم بعملية غير عكسية ،الا انه يمكن للعملية ان تتم عكسيا وذلك من خلال ثلاث خطوات وكالاتي :

$$1 - H_2O \ \ at(-10\,^{\circ}C) \rightarrow H_2O\ at(\ 0^{\circ}C) \quad \approx \quad \Delta S = \int_{263}^{273} C_{liq} \frac{dT}{T}$$

$$2 - H_2O \ \ at(0\,^{\circ}C) \rightarrow H_2O\ at(\ 0^{\circ}C) \quad \approx \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$3 - H_2O \ \ at(0\,^{\circ}C) \rightarrow H_2O\ at(-10^{\circ}C) \quad \approx \quad \Delta S = \int_{273}^{263} C_{ice} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = 75.3 \ln\frac{273}{263} + \frac{-6004}{273} + 36.8 \ln\frac{263}{273}$$

$$\Delta S = -\ 20.\ 556\ J\ .K^{-1}.\ mol^{-1}$$

يؤخذ بنظر الاعتبار ان الماء المبرد عند −10 م° يكون في حالة تماس مع مستودع حراري كبير عند هذه الدرجة .لذلك فان الحرارة المنبعثة من الماء عند انجماده تمتص من قبل المستودع مع حصول تغير طفيف في درجة الحرارة .لذلك فان التغير في الانتروبي للمستودع عند انتقال الحرارة اليه تحسب:

$$\Delta S = \frac{5619}{263} = 21.365\ \mathrm{J\,.K^{-1}.mol^{-1}}$$

لذلك التغير الكلي للانتروبي النظام + المستودع(المحيط) يساوي

$$\Delta S = 21.365 - 20.556 = 0.809\ \ \mathrm{J\,.K^{-1}.\,mol^{-1}}$$

التغير في الانتروبى عند مزج السوائل الساخنة مع السوائل الباردة :

ان اضافة الماء الساخن الى الماء البارد في قنينة الثرمس ،تمثل عملية تلقائية يتم فيها تبادل حراري سريع . ويحسب التغير في الانتروبي للماء البارد و الساخن كالاتي :

$$\Delta S = n\, C_P \ln \frac{\text{T النهائية}}{\text{T الابتدائية}}$$

تحسب درجة الحرارة T النهائية من القانون الاتي :

كمية الحرارة المكتسبة = كمية الحرارة المفقودة

$$n\, C_P\, (T_h - T) = n\, C_P\, (T - T_c)$$

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

مثال (10) : احسب التغير في الانتروبي الكلية عند مزج 2 مول من الماء عند 90 م° مع 3 مول من الماء عند درجة 40 م° في قنية الثرمس (اديباتيا) . اذا علمت ان السعة الحرارية للماء كانت ثابتة في هذا المدى من درجات الحرارة وتعطى ب 75.2 جول .مطلقة$^{-1}$. مول$^{-1}$.

الحل :

تحسب درجة الحرارة T النهائية من القانون الاتي :

كمية الحرارة المكتسبة = كمية الحرارة المفقودة

$$n\,C_P\,(T_h - T) = n\,C_P\,(T - T_c)$$

$$2\times 75.2\,(363 - T) = 3\times 75.2\,(T - 313)$$

$$T = 333\ K$$

$$\Delta S_1 = n\,C_P \ln \frac{\text{T النهائية}}{\text{T الابتدائية}}$$

$$\Delta S_1 = n\, C_p \ln \frac{\text{T النهائية}}{\text{T الابتدائية}}$$

$$\Delta S_1 = 2 \times 75.2 \ln \frac{333}{363} = -12.974\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

$$\Delta S_2 = 3 \times 75.2 \ln \frac{333}{313} = 13.974\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

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

$$\Delta S_{total} = -12.974 + 13.974 = 1\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

القانون الثالث للثرموديناميك

القانون الثالث للثرموديناميك :

يختص القانون الثالث للثرموديناميك بدرجات الحرارة المنخفضة وصولا الى درجة الصفر المطلق وعلاقتها بالانتروبي . عندما تكون درجة الحرارة المطلقة مساوية الى الصفر فان كل طاقات الحركة الحرارية سوف تثبط وان جميع الجزيئات او الذرات او الأيونات ستترتب بشكل بلوري تام ومنتظم .ان غياب الحركة العشوائية للجزيئات او الذرات او الأيونات ومن غياب الحركة الحرارية يؤدي الى ان تصبح الانتروبي مساوية للصفر .وتمت صياغة القانون الثالث بعدة صيغ منها :

صيغة لويس وراندال : ((اذا كانت الانتروبي لكل عنصر في حالة بلورية معينة صفرا بدرجة الصفر المطلق عندئذ تصبح المواد في الحالة البلورية التامة)).

وتشير الدراسات بانه لا يمكن الوصول الى درجة حرارة الصفر المطلق ، لذلك يمكن ان يأخذ القانون الصيغة الأتية :((**لا يمكن بأية طريقة عمل مهما كانت مثالية ان تختزل درجة اي نظام لدرجة الصفر المطلق بعدد محدد من العمليات**)).

وتعد الصيغة العامة للقانون الثالث((**الانتروبي لكل عنصر نقي او مادة في شكلها البلوري الكامل مساوية الى الصفر عند درجة الصفر المطلق**)).

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

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

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

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

وبما ان الانتروبي عند الصفر المطلق تساوي صفرا للمادة البلورية:

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

مثال(11) اذا علمت بان السعة الحرارية بثبوت الحجم لمول واحد من الألمنيوم عند درجة حرارية اقل من 50 كلفن تساوي :

$$C_V = 1.35 \times 10^{-3}T + 2.48 \times 10^{-5}T^3 \text{ at } T < 50$$

احسب قيمة $S(T)$ وقيم الانتروبي عند درجة 10 كلفن و 1 كلفن

الحل:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = 1.35 \times 10^{-3}T + \frac{2.48 \times 10^{-5}T^3}{3}$$

$$S_{(1K)} = 1.36\times 10^{-3} \text{ J / K}$$

عند الدرجات الحرارية المنخفضة تعود الانتروبي الى حركة بعض الإلكترونات.

$$S_{(10K)} = 2.18 \times 10^{-2} \text{ J / K}$$

اغلب كمية الانتروبي عند هذه الدرجة تعود الى الاهتزازات الموجودة في الشبكة البلورية.

الانتروبيات المطلقة :

اذا تمكنا من حساب الانتروبيات المطلقة (عند 25 م° وتحت ضغط 1 بار) لكل المواد المشتركة في التفاعل فمن السهولة حساب انتروبي التفاعل وفق المعادلة الأتية:

$$\Delta S = \sum S_{(products)} - \sum S_{(reactant)}$$

مثال (11) : احسب التغير في الانتروبي عند تكوين بخار الماء من الهيدروجين والأوكسجين عند 25م° ، اذا علمت ان الانتروبيات المطلقة للماء والهيدروجين والأوكسجين (188.83 ، 130.68 ، 205.14 جول \ مطلقة . مول) على التوالي

الحل :

$$\Delta S^{o} = 188.83 - (130.68 + ½ \times 205\ .14\ )$$

$$\Delta S^{o} = -\ 44.42\ J.k^{-1}.mol^{-1}$$