مقياس الثرموديناميك -

الاستاذ: جعفر زمالي

المبدأ الثاني للثرموديناميك

للمبدأ الثاني أهمية كبيرة عند دراسة التحولات المختلفة، لأنه يمكن من معرفة إمكانية أو عدم إمكانية التحول المدروس لذا يسمى مبدأ التطور أو مبدأ «كارنو»

1- تطور الجملة المعزولة.

يعتبر المبدأ الأول في الثرموديناميك عن مبدأ انحفاظ الطاقة ولا يجعل أية فكرة عن اتجاه تطور الجملة، ومن هنا جاءت فكرة ضرورة إدخال تابع حالة جديد يعرف بالأنتروبي S التفسير الاحصائي للأنتروبي

يوافق الحالة الماكروسكوبية المحددة بـ: حولان الحالة (n, T, p) عدد كبير من الحالات الميكروسكوبية يرمز له بـ Ω في كل حالة يكون للجزيئات وضعيات وسرعة محددة.

تتطور الجملة المعزولة باتجاه الحالة الماكروسكوبية التي تحقق أكبر عدد من الحالات الميكروسكوبية الممكنة Ω

توضح علاقة بولتزمان أن الأنتروبي يكون متناسب مع عدد الحالات Ω التي تكون الجملة وتكتب $S = K \ln \Omega$ حيث تمثل K ثابت بولتزمان: $K = 1,38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$

وهكذا يدل الأنتروبي جملة على قياس عدد الحالات الميكروسكوبية التي يمكن للجملة أن تتواجد فيها.

ونقول أن الأنتروبي عبارة عن قياس اللانظام للمادة

اللانظام ↗ ⇒ S ↗ ⇒ $\Delta S > 0$

Scanné avec CamScanner

II - المبدأ الثاني في الثرموديناميك

2-1- النصوص

يوجد تابع حالة S يعرف بالأنتروبي.

S عبارة عن تابع حالة (تفاضل تام) ذو خاصية جمعية، ويعطى بـ $J.mol.K^{-1}$ خلال تحول عنصري يعطى تغير الأنتروبي ds بالشكل

$$ds = ds_{int} + ds_{ext}$$

ds_{int} : تغير الانتروبي الداخلي ويدل على تكون الأنتروبي داخل الجملة، ولا يتعلق بالتبادلات بين الجملة والوسط الخارجي

ds_{ext} : تغير الأنتروبي الخارجي الناتج عن تبادل الحراري δQ بين الجملة والوسط الخارجي

تكون الجملة خلال التحول العكوس متوازنة في أية لحظة وبالتالي $ds_{int} = 0$.

وخلال التحول اللاعكوس يكون هناك تكون للانتروبي

$$S_{int} \nearrow \Rightarrow ds_{int} > 0$$

عندما تخضع الجملة الى تحول يتم خلاله تبادل لكمية حرارة δQ مع الوسط الخارجي في درجة الحرارة T ويكون

$$ds_{ext} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$ds = ds_{int} + ds_{ext}$$

$ds_{int} = 0 \Rightarrow$ عكوس

$ds_{int} > 0 \Rightarrow$ لاعكوس

$$ds_{ext} = \frac{\delta Q}{T}$$

$ds = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow$ تحول عكوس

$ds > \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow$ تحول لاعكوس

Scanné avec Cam

2 - 2 - تغير الانتروبي

$$ds = ds_{int} + ds_{ext} \Rightarrow ds = ds_{int} + \frac{\delta\varphi}{T}$$

عندما تتطور الجملة بشكل عكوس ($ds_{int} = 0$) من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية f يكون

$$\Delta S = \int_i^f ds = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta\varphi_{rés}}{T}$$

في حالة التحول اللاعكوس أو التلقائي في الدرجة T ($ds_{int} > 0$)

$$ds = ds_{ext} + ds_{int}$$

$$ds = \frac{\delta\varphi_{irrev}}{T} + ds_{int} > 0 \Rightarrow ds > \frac{\delta\varphi_{irrev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f ds > \int_i^f \frac{\delta\varphi_{irrev}}{T}$$

يجب حساب تغير الأنتروبي دوما في حالة تخضع فيها الجملة إلى تحول عكوس حالة جملة معزولة

جملة معزولة $\Rightarrow \delta\varphi = 0 \Rightarrow$ $\begin{cases} ds = 0 \Rightarrow \text{تحول عكوس} \\ ds > 0 \Rightarrow \text{تحول لاعكوس} \end{cases}$

وسنه نص آخر للمبدأ الثاني : لايمكن لأنتروبي جملة معزولة إلا أن يتزايد في حالة تحول حقيقي (لاعكوس)

الكون = جملة + وسط خارجي

الكون عبارة عن جملة معزولة إذن

- تحول عكوس : يبقى أنتروبي الكون ثابت
- تحول لاعكوس : يتزايد أنتروبي الكون

ملاحظة :

في حالة جملة معزولة، تصاحب العملية التلقائية دائما بتزايد في النظام، ويستمر هذا حتى بلوغ التوازن حيث يكون اللانظام في قيمته العظمى (الانتروبي الاعظمي).

Scanné avec Cam

3 - تطبيق تغير الانتروبي في بعض الحالات البسيطة

يحسب تغير الانتروبي لجملة تتحول من الحالة ابتدائية i الى الحالة نهائية f بالعلاقة التالية

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad , \quad \Delta S = \int_i^f dS$$

يجب إذن تصور طريق عكوس من أجل التحول المعتبر

3-1 - تغير درجة الحرارة لمركب بدون تحول حالة

حساب تغير الانتروبي ΔS عند تسخين n مول من مادة A سعتها الحرارية المولية C_p خلال تحول عكوس تحت ضغط ثابت من T_1 الى T_2

$$nA_{(x)} \xrightarrow{\Delta S} nA_{(x)}$$

(x) تدل على الحالة الفيزيائية

$$dS = \frac{\delta Q_{p(rev)}}{T} = n.C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_1}^{T_2} dS = n\int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

اذا كان C_p متغيرا بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 نعوض عن C_p بعبارته $f(T)$ ونجري التكامل.

إذا كان C_p ثابتا بين الدرجتين T_1 و T_2 نكتب

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{v(rev)}}{T} = n.C_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3-2 - تمدد عكوس متساوي الدرجة (ثابت T) لغاز كامل $V_2 > V_1$

ان التحول المتساوي الدرجة (ايزوترم) يكون $dU = 0$

لأن الطاقة الداخلية في هذه الحالة لا تتعلق لدرجة الحرارة وتكون U = ثابتة لكن ΔS يتراءى

لحساب ΔS يجب معرفة Q_{rev}

$$\Delta U = Q_{rev} + W = 0 \Rightarrow Q_{rev} = -W$$

$$Q_{rev} = n.RT \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \ln \frac{P_1}{P_2}$$

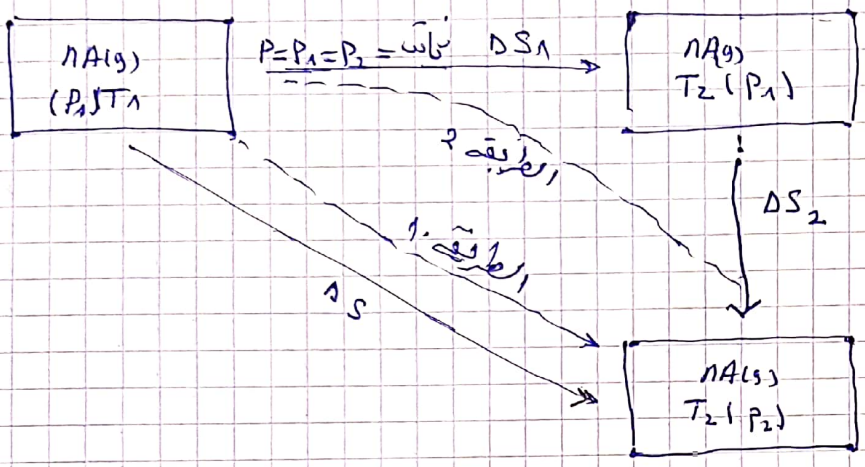
$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n.R \ln \frac{V_2}{V_1} = n.R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Scanné avec Cam

3-3 - تغيير الانتروبي لغاز كامل خلال تغير كل من درجة الحرارة والضغط

$$n A(g)\ (T_1, P_1) \longrightarrow n A(g)\ (T_2, P_2)$$

يمكن أن نقسم هذا التحول إلى مرحلتين بحيث يتغير متغير واحد في كل مرحلة



بما أن ΔS عبارة عن تابع حالة فإن

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

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + n.R \ln \frac{P_1}{P_2} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

3-4 تغير الانتروبي خلال تحول حالة

$$nA(x) \longrightarrow nA(y)$$

لدينا تحول الفيزيائي السابق من الحالة x إلى الحالة y

حالات كامل مدة تحول الحالة الذي يحوي بشكل حكومي تحت ضغط ثابت، تبقى درجة حرارة العملية ثابتة أثناء التحول

$$\Delta_T S = \Delta_{c.e} S = \frac{\Delta_{c.e} H}{T_{c.e}}$$

c.e : عملية تحول الحالة

$\Delta_{c.e} H$: الانتالبي المولي لتحول الحالة ($\Delta_r H$) أو الحرارة الكامنة المولية لتحول الحالة تحت ضغط ثابت

$T_{c.e}$: درجة حرارة تحول الحالة بحيث تكون الحالتان متوازنتين مع بعضهما

في الحالة المعيارية يكون لدينا

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_{c.e} S^\circ = \frac{\Delta_{c.e} H^\circ}{T_{c.e}}$$

تحول الحالة c.e :

صلب ← سائل : انصهار
سائل ← غاز : تبخر
صلب ← غاز : تسامي

Scanné avec Cam

المبدأ الثالث في الترموديناميك

* نص المبدأ :

عند درجة الصفر المطلق يكون أنتروبي الأجسام الصافية (كاملة التبلور) معدومًا .

عند $T=0K$ تكون جميع المكونات لأية جملة في حالة فيزيائية طبيه وفي حالة جسم صافي توافقه حالة ميكروسكوبية واحدة (نظام كامل)

$$\Omega = 1 \Rightarrow S_0 = k \ln 1 = 0$$

* الانتروبي المولي المطلقة

يسمح المبدأ الثالث في الترموديناميك بتحديد الانتروبي المطلقة لكل جسم صافي درجة الحرارة T ، ويرمز للانتروبي المولي المطلقة في الحالة المعيارية بـ (S_T°)

* حساب الانتروبي المولي المطلقة لجسم ما (أو الانتروبي المولي المعياري S°)

$$\underset{\text{الحالة الابتدائية}}{A} \longrightarrow \underset{\text{الحالة النهائية}}{A}$$

$T_{ابت} = 0$, $T_{نه} = T$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{نهائي} - S^\circ_{ابتدائي} = S^\circ_T(A) - S^\circ_T(A) = S^\circ_T(A) - 0 = S^\circ_T(A)$$

حيث $S^\circ_T(A)$ هو الانتروبي المطلقة المولية في الدرجة T و $S^\circ_0(A)$ هو الانتروبي المطلقة المولية في الدرجة الحرارة $T=0K$

* تغير الانتروبي المعياري لتفاعل حدث تحت درجة حرارة ثابتة

الانتروبي المعياري للتفاعل

حساب ΔS اعتمادًا على الانتروبيات المطلقة

نعتبر التفاعل :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

يجرى في درجة حرارة T وتحت ضغط قدره 1 بار

Scanné avec Cam

$$\Delta_r S^\circ_{(T)} = \sum_K \nu_K S^\circ_K(T)$$

$$\Delta_r S^\circ_{(T)} = [c S^\circ_T(C) + d S^\circ_T(D)] - [a S^\circ_T(A) + b S^\circ_T(B)]$$

حيث تُعطى $\Delta_r S^\circ_{(T)}$ بـ $J.mol^{-1}.K^{-1}$

- حساب $\Delta_r S^\circ$ اعتمادا على الأنتروبيات المعيارية للتشكل

$$\Delta_r S^\circ_{(T)} = \sum \nu_K \Delta_f S^\circ_K(T)$$

حيث $\Delta_r S^\circ$ سيادي الانتروبي المعياري للتشكل

بالنسبة للتفاعل التالي عند درجة حرارة ثابتة

$$aA + bB \longrightarrow c.C + d.D$$

$$\Delta_r S^\circ_{(T)} = [c \Delta_f S^\circ_T(C) + d \Delta_f S^\circ_T(D)] - [a \Delta_f S^\circ_T(A) + b \Delta_f S^\circ_T(B)]$$

تطبيقات

التمرين (1)

نعتبر عينة من الهواء كتلتها 1Kg بطريقة أديباتيكية

من حالة ($P_1 = 6,3 atm$ ، $T_1 = 550°C$) إلى حالة النهائية $P_2 = 1,05 atm$

أحسب التغير في الانتروبيا عملية تمدد هذه العينة

نعطى $M_{هواء} = 29 g/mole$ ، $\gamma = 1,3$ ، $C_{P,m} = 29,145 J.mol^{-1}.K^{-1}$

الحل:

$$\Delta S = n.C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n.R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n.C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n.R \ln \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = n.(C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + n.R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{M} R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

نستطيع أن نكتب: $P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} . T_2$

$$\Rightarrow T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} . T_1 \Rightarrow T_2 = \left(\frac{6,3}{1,05}\right)^{\frac{1-1,3}{1,3}} (550+273) = 545,03$$

ومنه حساب تغير الانتروبي

$$\Delta S = \frac{10^3}{29}(29,145)\frac{545,03}{823} + \frac{10^3}{29} \times 8,31 \frac{6,3}{1,05}$$

$$\Delta S = 99,28 J/K$$

Scanné avec Cam

تطبيق 2-

احسب مقدار التغير في الانتروبي وفرجة العمل لعملية انضغاط غاز بطريقة مستمرة الدورة من الحالة الابتدائية ($P_1 = 1,05 atm$ $T_1 = 15°C$ ، $V_1 = 0,03 m^3$) إلى الحالة النهائية ($P_2 = 4,2 atm$)

نعطى $M = 28 g/mole$

الحل

حساب ΔS

$$\Delta S = n.C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nR \ln \frac{T_2/P_2}{T_1/P_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

نحسب عدد المولات بالاعتماد على قانون الغازات :

$$P.V = n.R.T$$

$$n = \frac{P.V}{R.T} = \frac{1,05 \times 0,03 \times 10^3}{0,082 (273+15)} = 1,334 moles$$

$$\Delta S = 1,334 \times 8,31 \ln \frac{1,05}{4,2} = -15,37 J/K$$

نحسب العمل

$$\varphi = T\Delta S = 288 (-15,37)$$

$$= -4426,56 J$$

$$\Delta T = 0$$

$$W = -\varphi = 4426,264 J$$

كان ممكناً حساب العمل قبل حساب مقدار تغير الانتروبي بالطريقة التالية :

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{nRT}{V_1 P_2}$$

$$W = -1,334 \times 8,31 \times 288 \ln \frac{1,334 \times 0,082 \times 288}{30 \times 4,2} = 4425,93 J$$

$$\Delta S = \frac{\varphi}{T} = -\frac{W}{T} = \frac{4425,93}{288} = -15,37 J/K$$

Scanné avec CamScanner

ملخص :

• تحول ثابت الحجم :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_v \frac{dT}{T}$$

• تحول ثابت الضغط :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_p \frac{dT}{T}$$

• تحول ثابت درجة الحرارة :

$$\Delta S = n \cdot R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

• تحول كضوم

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{ومنه} \quad \Delta S = 0$$

• حساب الانتروبي للأجسام الصلبة والسائلة

وبما أن الضغط لا يؤثر على الجسم سائل أو صلب فالتغير الانتروبي من الحالة الأولى إلى الحالة الثانية كالتالي.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \frac{dT}{T}$$

حيث n عدد المولات و C_p السعة الحرارية المولية

Joule/mol.dg أو cal/mol.dg

أو m كتلة (g, Kg) و c الحرارة النوعية (Jule/g.dg أو cal/g)

• حساب الانتروبي تغيير الحالة .

$$\Delta S = \frac{\Delta H_\varphi}{T_\varphi}$$

• حساب الانتروبي للتفاعل الكيميائي .

$$\Delta S = \sum \Delta S(\text{produits}) - \sum \Delta S(\text{Réactifs})$$

• علاقة كيرشوف للانتروبي

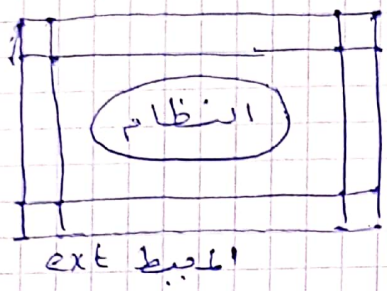
تربط التغير الانتروبي لجسم أو لتفاعل بدرجة الحرارة كالتالي

$$\Delta S(T) = \Delta S(298) + \int_{298}^{T} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

• مبدأ التطور :

أن المبدأ الثاني للديناميكا الحراري يمكننا من معرفة امكانية أو عدم امكانية التحول . لذا يجب أن نحسب التغير الانتروبي للنظام ΔS_{sys} وكذلك لمحيطه ΔS_{ext} . حسب المجموع الجبري الكلي نحصل على النتائج التالية

Scanné avec Cam



$$\Delta S_T = \Delta S_\Sigma + \Delta S_{ext}$$

خلاصة عن تطور التحول

$\Delta S_T \geq 0$ التحول الواقع في النظام ممكن وغير عكوسي

$\Delta S_T = 0$ التحول الواقع في النظام ممكن وعكوسي

$\Delta S_T < 0$ التحول المقترح غير ممكن

تطبيقة

نمزج تحت ضغط ثابت 10kg من الماء الموجود على 35°C بـ 2kg من الثلج الموجود على 0°C. الحرارة الكتلية للانصهار عند واحد جول وعلى 0°C تساوي $L_{fus} = 80 kcal/kg$ — احسب التغير الانتروبي لكل نظام وللنظام الكلي المعزول.

الحل:

الجسم الأول الماء: $m_1 = 10kg \quad t_1 = 35°C, \quad c_1 = 1 kcal/kg.dg$

الجسم الثاني الماء.

$m_2 = 2kg, \quad t_2 = 0°C, \quad L_{fus} = 80 kcal/kg$

يكون الانتزان الحراري

$$Q_1 + L_{fus} + Q_2 = 0$$

$$m_1 . c_1 (T_{equ} - t_1) + m_2 . L_{fus} + m_2 c_1 (T_{equ} - t_2) = 0$$

$$10 . 1 (T_{equ} - 35) + 2 \times 80 + 2 \times 1 (T_{equ} - 0) = 0$$

$$\Rightarrow T_{eq} = 15,83 °C$$

$$\Delta S_1 = m_1 . c_1 \ln \frac{T_{eq}}{T_1} = 10 \times 1 \ln \frac{15,83 + 273}{35 + 273} = -0,643 kcal/dg$$

$$\Delta S_{fus} = \frac{m_2 L_{fus}}{T_{fus}} = m_2 . \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{2,80}{273} = 0,586 kcal/dg$$

$$\Delta S_2 = m_2 . c_2 \ln \frac{T_{equ}}{T_2} = 2 \times 1 \ln \frac{15,83 + 273}{273} = 0,113 kcal/dg$$

$$\Delta S_{total} = 0,643 + 0,586 + 0,113 = 0,056 kcal/dg$$

الخلاصة التحول تلقائي ولا عكوسي

Scanné avec Cam