

الصيغ العامة للقانون الثاني في الدينامية الحرارية

الصيغة الأولى لكلفن (Kelvin) :

من المستحيل اجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول الى شغل دون نقل حرارة في الوقت نفسه من مستودع حار الى مستودع بارد.

الصيغة الثانية لكلاسيوس (Clausius):

من المستحيل ان تنتقل حرارة من مستودع بارد الى مستودع حار دون ان تحول في الوقت نفسه كمية من الشغل الى حرارة.

ان الدوال التي استخدمت في القانون الاول الترموديناميكي هي U,H وهي دوال ترمو ديناميكية لا يعتمد عليها لتفسير سير العمليات التلقائية في الكون الى التوازن. لذلك سندخل دوال جديدة للحصول على التفسير الكيميائي لحالة الاتزان ، ومنها دالة الانتروبي .

دالة الانتروبي

الأنتروبي والذي يرمز له بالرمز (S) هو : مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى - العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام. أو باختصار : الأنتروبي هو مقياس للعشوائية (مقياس لعدم الإنتظام).

الأنتروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام)، لذا فإنه يقاس التغير فيه (ΔS) لأي عملية يتم فيها تغير النظام من حالته الابتدائية الى حالته النهائية

S_f : أنتروبي النظام في الحالة النهائية ، S_i : أنتروبي النظام في الحالة الابتدائية

$$\Delta S = S_f - S_i$$

إذا افترضنا أن كمية من الحرارة مقدارها (q) تمتص من قبل نظام مكون من قطعة ثلج (حيث يلاحظ أن التركيب البلوري للثلج والذي تحتل فيه جزيئات الماء مواقع منتظمة في الشبكة البلورية يتحطم تدريجياً، وتصبح جزيئات الماء أقل انتظاماً نتيجة لذوبانها أي تزداد درجة الفوضى أو العشوائية في النظام .(وإذا كانت كمية

الحرارة قد امتصت من قبل النظام عند درجة الحرارة المطلقة (T) فإن مقدار التغير في أنتروبي النظام يعطى حسب المعادلة

$$\oint dS = 0$$

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

حيث ان :

T درجة الحرارة المطلقة

dq_{rev} : المقدار المتناهي في الصغر من الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة T

$$S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{من العلاقة التالية :}$$

اي ان مقدار التغير في الانتروبي مساويا الى حاصل قسمة كمية الحرارة الممتصة في عملية عكسية على درجة الحرارة . وعندما تكون q ممتصة من قبل النظام تكون موجبة فتكون قيمة الانتروبي موجبة . بينما تكون قيمة الانتروبي سالبة عندما تنبعث كمية من الحرارة من النظام .

- وحدات الانتروبي جول/ مول . كلفن
- ان دالة الانتروبي دالة حالة لذلك يكون التغير في هذه الدالة لعملية دورية

$$\oint \frac{q_{rev}}{T} = 0 \quad \text{مساويا صفر اي ان}$$

- لعملية عكسية اديباتكية يكون $dS = 0$
- لعملية تلقائية $dS > 0$

اي ان العمليات التلقائية تسير باتجاه زيادة الانتروبي .

حساب التغير في الانتروبي عند تسخين النظام

ان التغير في الانتروبي لاي عملية يعرف بالمعادلة الاتية: $\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T}$

عند ارتفاع درجة الحرارة من T_1 الى T_2

$$dq = nC dT$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T}$$

حيث n عدد المولات و C حرارة النوعية

وبتعويض هذه المعادلة في المعادلة التي تسبقها نحصل على :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$$

وبالتكامل وعلى افتراض عدم تغير السعة الحرارية مع درجات الحرارة نجد ان

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

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

عند ثبوت الضغط

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

وعند ثبوت الحجم

وعند حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة يجب عندها اخذ التكامل بصورة كاملة للمقدار عبر المعادلة

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$$

$$C = a + bT + cT^2$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \left[\int_{T_1}^{T_2} a \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} bT \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} cT^2 \frac{dT}{T} \right]$$

مثال 1: ا حسب مقدار التغير في الانتروبي عند تسخين 2مول من غاز الهيليوم عند ضغط (1 atm) من درجة حرارة 27°C الى درجة حرارة 117°C .

مثال 2: احسب الزيادة في الانتروبي لمول واحد من غاز الميثان عندما ترتفع درجة الحرارة من 300K الى 1000K اذا علمت ان $T^2 \times 10^{-5}$ $C_p(CH_4) = 23.6 + 6.78 \times 10^{-3} T$

التغير في الانتروبي للغازات المثالية

$$dU = C_v dT$$

مقدار التغير بالطاقة الداخلية

$$dq = T dS$$

ومن تعريف الانتروبي

وبتعويض هاتين العلاقتين في القانون الاول للدينامية الحرارية نحصل على:

$$dU = dq - dw$$

من القانون الاول في الترموداينميك

$$C_v dT = T dS - PdV$$

حيث ان $dw = pdv$

$$p = \frac{RT}{v} \quad \text{للمول واحد للغاز المثالي :}$$

بالتعويض عن p يكون لدينا :

$$C_v dT = T dS - RT \frac{dv}{v}$$

بالقسمة على T يكون

$$C_v \frac{dT}{T} = \frac{TdS}{T} - \frac{RT}{T} \frac{dV}{V}$$

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

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

تبين هذه المعادلة ان الانتروبي دالة لدرجة الحرارة T والحجم v.

$$S = f(T, V)$$

اي ان :

عند تكامل المعادلة الاخيرة بين حدود درجة الحرارة T_1 و T_2 والحجم V_1 نحصل على مقدار التغير الحاصل في الانتروبي:

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

على فرض C_v لا تعتمد على T :

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

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

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

مثال : احسب مقدار التغير في الانتروبي الحاصل من تمدد غاز تمدا رجوعيا (عكسيا) بثبوت درجة الحرارة من حجم $10L$ الى حجم $100L$ عند درجة حرارة $300K$ و $(P_1 = 1 atm)$.

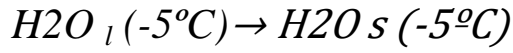
التغير في الانتروبي للعمليات غير الرجوعية :

ان التغير في الانتروبي لمثل هذه العمليات يمكن توضيحه بالشكل التالي :

الانتروبي دالة حالة اي انها لا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام للتغير من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية . لذلك اذا حدثت عملية غير عكسية تغير فيها النظام من حالة معينة الى اخرى واستطعنا خلال مسارات اخرى تجري بصورة عكسية من نقل النظام من الحالة نفسها الى الحالة الاخرى امكننا ان نحسب التغير في الانتروبي من العلاقة التالية:

$$\Delta S_{irr} = \sum \Delta S_{rev}$$

مثال : انجماد الماء في درجة حرارة اوطأ من درجة انجماده عملية غير عكسية .



$$\Delta S = ?$$

التغير في الأنتروبي لمزيج من الغازات المثالية:

عند مزج (n_1) مول من غاز حجمه (v_1) لتر مع (n_2) مول من غاز حجمه (v_2) لتر، يمكن حساب مقدار التغير في الأنتروبي عند ثبوت T و P وعدم حصول تفاعل كيميائي كالآتي:

S_1, S_2 أنتروبي الغازين الأول والثاني على التوالي.

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

ومادامت قيمة كل من x_1, x_2 أقل من الواحد (لأنها كسر مولي) فإن القيمة اللوغارتمية لها سالبة وعند ضربها بالقيمة السالبة $(-R)$ تصبح ΔS قيمة موجبة وهذا يؤكد كون عملية مزج غازين تتم بصورة تلقائية.

مثال/ مزج 3 mol من غاز النيتروجين مع 5 mol من غاز الهيدروجين عند ضغط 1 atm ودرجة $25^\circ C$ ، افترض ان سلوك هذين الغازين سلوكاً مثالياً، احسب أنتروبي المزج.