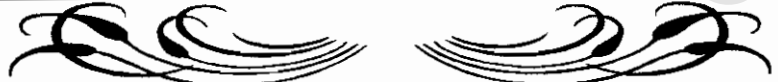




## الباب الثالث

### القانونين الثاني والثالث للديناميكا الحرارية



obeykandi.com

## مقدمة:

على الرغم من أن القانون الأول للديناميكا الحرارية يعطى فكرة عن العلاقة بين الأنواع المختلفة للتغيرات الحرارية والشغل المبذول، فإنه لا يعطينا معلومات عن مصدر الحرارة أو اتجاه سريانها.

فتبعا للقانون الأول يمكن انتقال الحرارة من درجة منخفضة إلى درجة مرتفعة بدون المعاونة من الخارج. ولكن من الوجهة العملية لا يمكن تحقيق ذلك، وبدلا من ذلك فإن الحرارة تتساب تلقائيا من جسم ساخن إلى جسم بارد.

والتجربة أوضحت أن:

( أ ) المياه تتساب إلى أسفل الوادى.

(ب) بخار البترول والاكسوجين عندما يتحدان وفي وجود شرارة كهربية يمكن تفاعلها فى ماكينة السيارة ليعطيا خليطا من غاز  $(CO_2 + H_2O)$ .

(ج) الكهربائية تميل إلى الانسياب من نقطة ذات جهد عال إلى نقطة ذات جهد منخفض.

( د ) عند خلط محلولان لكلوريد الصوديوم و نترات الفضة يتكون تلقائيا راسبا من كلوريد الفضة.

ويمكن أن نسأل انفسنا لماذا لا يحدث عكس العمليات السابقة، بمعنى انسياب المياه من أسفل إلى أعلى، أو اتحاد ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء ليعطيا الأكسوجين والبترول، أو أن تتساب الكهربائية من جهد منخفض إلى جهد عال وجميع هذه الاسئلة غير مقبولة بالفعل لأن ذلك لا يمكن أن يحدث، من هذه الملاحظات نتبين أن كل العمليات التى تحدث فى الطبيعة تميل إلى أن تكون تلقائية وفى اتجاه واحد يوصل إلى الاتزان. والقانون الثانى يلخص نتائج التجارب عن الاتزان كما يلخص القانون الأول نتائج التجارب عن الطاقة.

والعملية الانعكاسية هى العملية التى يستمر فيها النظام أثناء تغيره فى حالة من الاتزان، ويكون فيها التغير بطيئا جدا.

فى التغيرات الانعكاسية يصل الشغل المبذول بالنظام إلى أقصاه بمعنى أن  $q_{rev} > q_{irr}$  ،  $W_{rev} > W_{irr}$  بمعنى أن النظام فى التغيرات الانعكاسية يمتص أقصى كمية حرارة ممكنة من الوسط المحيط ويبذل كذلك أقصى شغل ممكن على الوسط المحيط.

## القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

يمكن التعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية بعدة طرق: إحداهما ترجع إلى العالم كلفن، والثانية تعود إلى العالم كلاوزيوس.

### تعريف كلفن:

في عملية دائرية يستحيل أخذ حرارة من مستودع بارد وتحويلها إلى شغل بدون نقل حرارة من مستودع ساخن إلى مستودع بارد في نفس الوقت.

### تعريف كلاوزيوس:

من المستحيل تصميم آلة تستطيع نقل حرارة بعملية دائرية من مستودع عند درجة حرارة منخفضة إلى آخر عند درجة حرارة مرتفعة بدون أن يبذل شغل على الآلة بوسيلة من الوسائل الخارجية.

### العملية الدائرية:

هي عملية يعود فيها النظام إلى حالته الأولى بعد إجراء العملية على عدة خطوات. ويمكن التعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية بطريقة أكثر فائدة باستخدام كمية ترموديناميكية هي عبارة عن دالة حالة State function وتسمى الانتروبي (Entropy).

### دائرة كارنوت:

أوضح كارنوت بأنه حتى لو كانت الآلة مثالية وتعمل أيضا تحت ظروف مثالية فانها لايمكنها تحويل كل الحرارة الممتصة إلى شغل. ولكن يتحول فقط جزء من الحرارة الممتصة إلى شغل ويتحدد هذا الجزء بالحرارة المستعملة  $\theta_H$ ،  $\theta_L$  ولايعتمد على طبيعة الآلة.

اعتبر كارنوت آلة افتراضية تحول الحرارة إلى شغل بعملية دائرية وتحتوى الآلة على وزن معين من المادة الفعالة. يوجد خزانان حراريان عند درجة حرارة ثابتة الأعلى: هي  $\theta_H$  والمنخفضة هي  $\theta_L$ . وتتضمن دائرة كارنوت أربع خطوات:

(أ) التمدد الايزوثيرمالي.

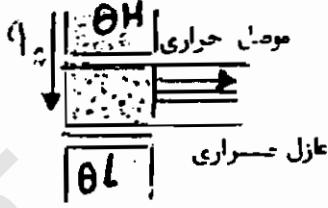
(ب) التمدد الاديباتيكي.

(ج) الانضغاط الايزوثيرمالي.

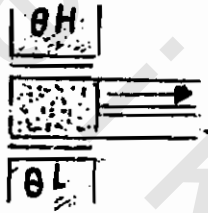
( د ) الانضغاط الاديبياتيكي .

ويمكن توضيح الخطوات الاربعة فى شكل (1) على النحو التالى:

### (1) الخطوة الأولى:



خطوة (1) تمدد ايزوثيرمالي



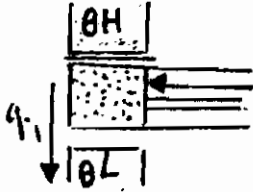
خطوة (2) تمدد اديباتيكي

توضع اسطوانة الغاز فى الخزان الحرارى عند درجة حرارة  $\theta H$ ، وحيث يتمدد الغاز ايزوثيرماليا وانعكاسيا من الحجم الابتدائى  $V_1$  إلى الحجم النهائى  $V_2$  - ويتغير الضغط تباعا من  $P_1$  إلى  $P_2$ . وفى هذه العملية يمتص النظام حرارة  $q_2$  سعر من الحمام المائى الثابت الحرارة. وهذه الحرارة الممتصة تستخدم فى زيادة الطاقة الداخلىة  $\Delta E_1$ ، وفى بذل شغل قدره  $W_1$ .

وتبعا للقانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

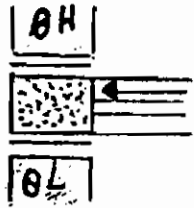
$$\Delta E_1 = q_2 - W_1$$

### (2) الخطوة الثانية:



خطوة (3) انضغاط اديباتيكي

ابرديترمالي



خطوة (4) انضغاط اديباتيكي

شكل (1)

تنزع الاسطوانة من الخزان الحرارى وتعزل ويسمح للغاز داخلها بالتمدد اديباتيكي وانعكاسيا إلى الحجم  $V_3$ . وفى هذه الحالة، وحيث ان النظام معزول فسوف تنخفض درجة الحرارة إلى  $\theta L$ ، حيث أنه لا يوجد انتقال حرارى  $q = 0$  وتبعا للقانون الأول للديناميكا الحرارية فإن:  $\Delta E_2 = -W_2$ .

### (3) الخطوة الثالثة:

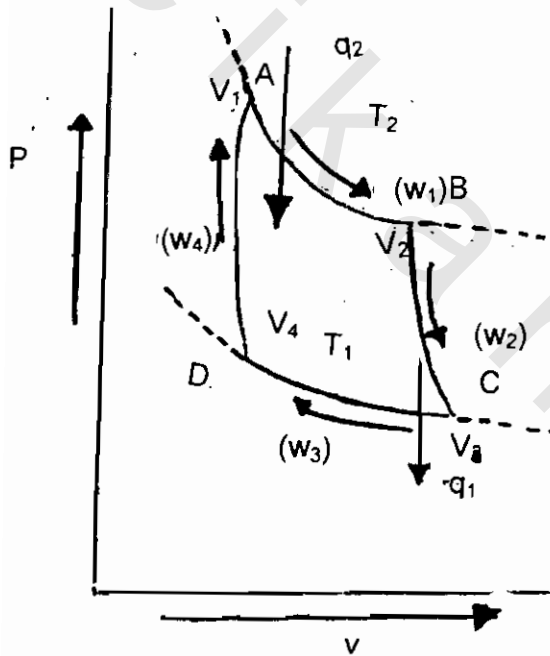
توضع الاسطوانة فى حمام ثابت الحرارة عند درجة  $\theta L$ ، وتضغط المادة ايزوثيرماليا وانعكاسيا من حجم  $V_3$  إلى حجم  $V_4$ . وفى نفس الوقت تتساقب الحرارة  $q_1$  سعر من المادة وإلى المستودع البارد ويبذل شغلا قدره  $W_3$  على النظام، وعليه تكون:

$$\Delta E_3 = -q_1 - w_3 \quad (167)$$

#### (٤) الخطوة الرابعة:

ترفع الاسطوانة من الخزان الحرارى وتعزل ثانية وتضغط المادة انعكاسيا وأديباتيكيا من حجم  $V_4$  إلى حجم  $V_1$  وتبدل المادة شغلا قدره  $w_4$ ، وترتفع حينئذ درجة الحرارة من  $\theta L$  إلى  $\theta H$  حيث تعود ثانية إلى حالتها الاصلية - حيث أن هذه العملية اديباتيكية  $q = 0$  وعليه يكون  $\Delta E_4 = -W_4$

والطبيعة الدائرية للعملية ككل تمثل بالرسم الموضح فى الشكل رقم (2) ويسمى هذا الشكل بالدليل:



شكل ( 2 )

الخطوة (٣) تتضمن انضغاط ايزوثيرمالي انعكاسي وتنقل المادة من الحالة C إلى الحالة D.

الخطوة (٤) تنقل المادة من حالة D إلى الحالة A بعملية انضغاط اديباتيكية انعكاسية.

وكنتيجة لهذه الخطوات الاربع فإن النظام يعود إلى حالته الاولى وتكتمل بذلك الدورة الانعكاسية ويكون التغير الكلى فى الطاقة فى العملية الدائرية الكاملة هو:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 \quad (168)$$

$$\Delta E = + (q_2 - w_1) - w_2 - (q_1 + w) - w_4 \quad (169)$$

$$= q_2 - q_1 - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) \quad (170)$$

$$\Delta E = q_2 - q_1 - w_m \quad (171)$$

حيث  $W_m$  هو الشغل الكلى التام فى العملية الدائرية. وحيث أنه فى عملية دائرية يكون مجموع الطاقات الداخلية للعملية كلها هو صفر.

وبذلك يكون الشغل الكلى التام  $W_m$  هو:

$$w_m = q_2 - q_1 \quad (172)$$

ويتضح من ذلك أن جزء من الحرارة الممتصة من خزان حرارى ساخن يمكن أن يتحول إلى شغل.

وحيث أن كفاءة الآلة تتحدد بجزء الحرارة الممتص بالآلة عند درجة الحرارة العالية والتي تتحول إلى شغل.

وبقسمة طرفى المعادلة السابقة على  $q_2$  نحصل على المعادلة التالية:

$$\epsilon = \frac{W_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \quad (173)$$

حيث  $\epsilon$  هي الكفاءة الترموديناميكية لدورة كارنوت ويتضح من هذه المعادلة أن كفاءة الآلة تقل دائما عن الواحد الصحيح حيث تكون  $q_1$  أقل من  $q_2$  وهذه طريقة أخرى للتأكد من أنه لا توجد آلة يمكن تصميمها بحيث تتمكن من تحويل كل الطاقة الحرارية المعطاة لها إلى شغل. وتتحدد قيمة  $\epsilon$  بالقيم  $q_1, q_2$  ولا تعتمد على طبيعة المادة الفعالة.

هذه النتيجة لها أهمية خاصة وذلك لأنها أدت إلى تحسين مقياس الحرارة. ولا تعتمد قيمتها على نقط ثابتة وهمية: لمادة ترمومترية، ولذا فهي تستخدم لجميع المواد. وهذا المقياس يسمى مقياس الحرارة الترموديناميكى. وقد صممه كلفن. ويمكن الوصول إلى العلاقة التالية وهي

$$\frac{W_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{\theta_H - \theta_L}{\theta_H} \quad (174)$$

**دورة كارنوت للغازات المثالية:**

إذا كانت المادة الفعالة هي 1 مول من غاز مثالى فى دورة كارنوت بين درجتى حرارة  $T_1, T_2$  والتي هي نفسها  $\theta_L, \theta_H$  للدورة الكاملة موضحة بالجدول التالى:

جدول (1) يوضح دورة كارنوت للغازات المثالية

Step no.	General case	Ideal gas
(1)	$\Delta E_1 = q_2 - w_1$	$\Delta E_1 = 0, w_1 = q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$
(2)	$\Delta E_2 = -w_2$	$\Delta E_2 = -w_2 = - \int_{T_2}^{T_1} cvd T$
(3)	$\Delta E_3 = -q_1 - w_3$	$\Delta E_3 = 0, w_3 = -q_1 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$
(4)	$\Delta E_4 = -w_4$	$\Delta E_4 = -w_4 = - \int_{T_1}^{T_2} cvd T$

والدورة الكاملة يكون مجموع الطاقات الداخلية = صفر.

والشغل الكلي المبذول  $w$  يعطى بالعلاقة

$$w = q_2 - q_1 \quad (175)$$

$$\therefore w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 \quad (176)$$

$$= RT_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + \int_{T_2}^{T_1} cvd T + RT_1 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) + \int_{T_1}^{T_2} cvd T \quad (177)$$

$$= RT_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + RT_1 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) \quad (178)$$

في هذه العملية الدائرية تكون قيمة  $q_2$  هي نفسها كمية الحرارة الممتصة من

الخزان الساخن، وأن  $q_1$  هي كمية الحرارة العائدة إلى الخزان البارد، وبذا تكون كمية

الحرارة الممتصة بالنظام هي  $q_2 - q_1$

وهذه تساوى الشغل المبذول بالنظام.

$$\therefore w = q_2 - q_1 = RT_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + RT_1 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) \quad (179)$$

هذه المعادلة يمكن تبسيطها وذلك بعد التحقق من الرسم السابق من أن النقط  $V_2$ ،

$V_3$  هي نقط النهاية على المنحنى الاديباتيكي BC :  $V_1$  ،  $V_4$  هي نقط النهاية على

المنحنى الاديباتيكي AD.



نجد أنه باستخدام المعادلات السابقة:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1} \quad (180)$$

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1} \quad (181)$$

بقسمة المعادلة (180) على (181) نحصل على:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad (182)$$

أو

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (183)$$

وبالتعويض في المعادلة رقم (178)

$$\begin{aligned} \therefore W &= q_2 - q_1 = RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ &= R(T_2 - T_1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned} \quad (184)$$

والكفاءة  $\epsilon$  تعطى بالعلاقة:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \end{aligned} \quad (185)$$

يتضح من هذه المعادلة بأن كفاءة دورة كارنوت لا يمكن أن تصل إلى الواحد الصحيح حيث أنه لكي تصل الكفاءة إلى الواحد فإن  $T_1$  لابد أن تساوى صفر، ولا يمكن الوصول بهذه الدرجة إلى الصفر.

لذا فلا توجد آلة لها كفاءة تشغيل 100% بمعنى أنه لا يمكن تحويل الحرارة كلية إلى شغل بنسبة 100% في عملية دائرية.

وقد وجد أنه لرفع كفاءة الآلة يجب استخدام خزان ذو درجة حرارة منخفضة إلى أقصى حد ممكن  $T_1$  ومصدر مرتفع في الحرارة بقدر ما يمكن  $T_2$ .

## الانتروبي:

العلاقات التالية يمكن الحصول عليها لأي مادة يطبق عليها دورة كارنوت، وتعمل انعكاسيا بين درجتى حرارة  $T_1, T_2$ .

$$\frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (186)$$

أو

$$1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (187)$$

أو

$$\frac{q_2}{T_2} + \left(-\frac{q_1}{T_1}\right) = 0 \quad (188)$$

حيث أن العملية تتضمن تغيرين احدهما ايزوثيرماليا والاخر اديباتيكيا.

والمعادلة الأخيرة هي مجموع جبرى للقيم  $q/T$  حيث  $q_2$  هي الحرارة الممتصة انعكاسيا عند  $T_2$ ،  $-q_1$  هي الحرارة المنسابة عند  $T_1$ . وعليه فإننا نستنتج من العلاقة السابقة أن مجموع النسب  $q/T$  حول مسار مغلق = zero.

### التغير فى الانتروبي فى عملية انعكاسية:

فى العملية الانعكاسية وعلى سبيل المثال فى دورة كارنوت يكون التغير الكلى فى الانتروبي للنظام = صفر حيث أن النظام يعود إلى حالته الترموديناميكية الاصلية وهى ممثلة بالعلاقة:

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (189)$$

للنظام فقط

هذه النتيجة تأخذ فى الاعتبار المادة الموجودة فى النظام دون الوسط المحيط، وفى حساب التغيرات فى الانتروبي فانه لا بد من أن نأخذ فى الاعتبار كلا من النظام والوسط المحيط - حيث الوسط المحيط يشتمل إما على خزانات تعطى أو تأخذ حرارة من النظام، أو تصميم ميكانيكى يعمل شغل أو يستقبل شغل من النظام. النظام والوسط المحيط يمثلان النظام المعزول.

$$\text{النظام المعزول} = \text{النظام} + \text{الوسط المحيط}$$

لحساب التغيرات في الانتروبي للأنظمة والأوساط المحيطة بها في عملية دائرية انعكاسية نعتبر نظام معزول عبارة عن اسطوانة مركب عليها مكبس عديم الوزن وعديم الاحتكاك.

ولحفظ النظام عند درجة حرارة ثابتة نوضع الاسطوانة في خزان حرارى كبير والاسطوانة والخزان معزولين تماما. نعتبر حرارة النظام ثابتة وتساوى  $T$  ونعتبر أن المادة في الاسطوانة يسمح لها بالتمدد الانعكاسي الايزوثيرمالي من الحجم  $V_1$  إلى الحجم  $V_2$ ، وخلال العملية تمتص المادة حرارة قدرها  $q_r$  من الوسط المحيط.

لذا يكون التغير في الانتروبي للنظام

$$\Delta S_{\text{system}} = \frac{q_r}{T} \quad (190)$$

وفي نفس الوقت تكون كمية الحرارة المفقودة بالوسط المحيط هي  $q_r$ ، وعليه يكون التغير في الانتروبي للوسط المحيط:

$$\Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{-q_r}{T} \quad (191)$$

التغير الكلي في الانتروبي نتيجة للتمدد هي:

$$\Delta S_{\text{expansion}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{q_r}{T} - \frac{q_r}{T} = 0 \quad (192)$$

وإذا انضغطت المادة انعكاسيا وايزوثيرماليا فإنها تعود مرة ثانية من  $V_2$  إلى  $V_1$  والحرارة المفقودة بالنظام هي  $q_r$  والحرارة الممتصة بالوسط المحيط هي أيضا  $q_r$  ويكون التغير في الانتروبي للنظام هو

$$\Delta S_{\text{system}} = \frac{-q_r}{T} \quad (193)$$

وكذا التغير في الانتروبي للوسط المحيط هو:

$$\Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{q_r}{T} \quad (194)$$

ويكون التغير الكلي في الانتروبي أو  $\Delta S_{\text{compression}}$  في خلال عملية الانضغاط هي:

$$\Delta S_{\text{compression}} = \Delta S'_{\text{system}} + \Delta S'_{\text{surrounding}} = \frac{-q_r}{T} + \frac{q_r}{T} = 0 \quad (195)$$

ويكون التغير الكلي في الانتروبي للعملية الدائرية كلها هي:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{expansion}} + \Delta S_{\text{compression}} = 0 \quad (196)$$

وهكذا، ومن خلال الدراسات السابقة، فإن:

(١) التغير في الانتروبي للنظام والوسط المحيط في عملية انعكاسية ايزوثيرمالية = صفر.

(٢) التغير الكلى في الانتروبي لعملية انعكاسية ايزوثيرمالية دائرية = z ero، وفي نهاية الدورة يكون للنظام نفس قيمة الانتروبي التي يمتلكها في المرحلة الأولى.

### التغير في الانتروبي في عملية لا انعكاسية:

عندما تتسرب الحرارة من نقطة حرارتها عالية إلى نقطة حرارتها منخفضة أو عندما يتمدد الغاز في الفراغ فإن العملية تكون تلقائية ويقال عنها ثرموديناميكيا أنها لا انعكاسية. كل العمليات الطبيعية تكون لا انعكاسية، وتكون القوة الدافعة التي تجعل العملية تسير تلقائيا هو نقص التوازن في هذه العملية.

وتفسر العملية اللانعكاسية بأنها تلك العملية التي لها ميل تلقائي للحدوث وتسمى هذه العملية تلقائية. ولحساب التغير في الانتروبي لعملية لا انعكاسية يستفاد من الحقيقة بأن التغير في الانتروبي للنظام يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي حدث فيه التغير.

ولنأخذ في الاعتبار تمدد لا انعكاسي ايزوثيرمالي لمادة من الحجم  $V_1$  إلى الحجم  $V_2$ . ففي خلال هذه العملية تكون كمية الحرارة الممتصة بالمادة هي  $q$  والشغل المبذول بالمادة هو  $W$ ، ويكون أقل من شغل الانضغاط الانعكاس  $W_{rev}$  وكذا تكون كمية الحرارة الممتصة  $q$  أقل من تلك الممتصة للتمدد الانعكاسي  $q_r$ . وحيث أن كمية الحرارة  $q$  تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام في التغير فإن الحرارة المأخوذة لا انعكاسيا تقع قيمتها بين  $q = 0$ ،  $q = q_{rev}$ ،  $q = q_r$  بمعنى أن القيمة القصوى تكون للعملية الانعكاسية، وحيث ان  $\Delta S$  هي دالة حالة فإنها تكون لها قيمة واحدة للتغير بين الحالة الابتدائية والنهائية بغض النظر عن المسار الذي حدث به التغير، ونحصل آنذاك على العلاقة

$$\Delta S_{irr, V_1 \rightarrow V_2} (\text{system}) = \Delta S_{rev, V_1 \rightarrow V_2} (\text{system}) = \frac{q_r}{T} \quad (197)$$

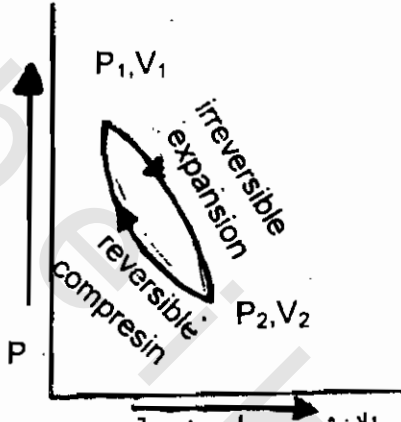
وحيث أن الحرارة المفقودة من الوسط المحيط والتي تعتبر أنها فقدت انعكاسيا فيكون التغير في الانتروبي للوسط المحيط:

$$\Delta S_{surrounding} = \frac{-q}{T} \quad (198)$$

لذا يكون التغير الكلى فى الانتروپى للمادة المتمددة لا انعكاسيا وايزوثيرماليا هو

$$\Delta S_{\text{expansion}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{q_r}{T} - \frac{q}{T} > 0 \quad (199)$$

حيث  $q_r > q$



التغير فى الانتروپى لدورة  
تحتوى على ضغوط لا انعكاسية

ولذا، فإنه فى العملية اللا انعكاسية  
والتي تحدث ايزوثيرماليا فى نظام معزول  
يؤدى ذلك إلى زيادة فى الانتروپى الكلى  
للنظام.

ولاستكمال الدورة فإن المادة تعود  
إلى حالتها الأصلية، وذلك بانضغاطها  
ايزوثيرماليا وانعكاسيا من الحجم  $V_2$  إلى  
الحجم  $V_1$ . ولأجل تحقيق ذلك فإن شغلا ما  
يبدل على المادة وكمية الحرارة  $q_r$  تعود  
ثانية إلى الوسط المحيط.

وبذلك فإن التغير فى الانتروپى لهذه المادة هو:

ويكون التغير فى الانتروپى للوسط المحيط هو:

وبذلك فإن التغير الكلى فى الانتروپى من خلال عملية الانضغاط الانعكاسية

الايوثيرمالية هو:

$$\Delta S_{\text{compression}} = -\frac{q_r}{T} + \frac{q_r}{T} = 0 \quad (200)$$

وهى النتيجة المعتادة لعملية انعكاسية لنظام معزول.

ويكون التغير الكلى فى الانتروپى لدورة لا انعكاسية هو مجموع المعادلات السابقة هو:

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{q_r}{T} - \frac{q}{T} > 0 \quad (201)$$

وعليه فإنه لأى عملية لا انعكاسية دائرية يكون هناك زيادة فى الانتروپى.

وتعزى الزيادة فى الانتروپى لعملية لا انعكاسية دائرية إلى تحول الشغل إلى حرارة. وفى

النهاية وحيث تعود المادة الفعالة إلى حالتها الأصلية فإنها لا تعاني تغييراً من أى نوع.

فالوسط المحيط يفقد حرارة قدرها  $q$  سعر في التمدد اللانعكاسي، ولكن يكتسب حرارة قدرها  $q_r$  في الانضغاط الانعكاسي.

فالحرارة المكتسبة بالخران هي  $(q_r - q)$  وعليه يكون الانتروبي المكتسب هو  $(\frac{q_r}{T} - \frac{q}{T})$  وهي قيمة أعلى من الصفر.

وفي نفس الوقت يكون الشغل المبذول بالمادة الفعالة في التمدد اللانعكاسي هو  $W$  بينما الشغل المبذول على المادة الفعالة هو  $W_m$  وعليه يكون الشغل النهائي في الدورة هو  $(W - W_m)$

وهو أقل من الصفر لأن  $W_m > W$  والقيمة السالبة للشغل تدل على أن الشغل بذل على النظام (المادة الفعالة) وهذا أدى إلى انطلاق حرارة امتصت بالوسط المحيط وأدى إلى زيادة في الانتروبي للوسط المحيط.

### الانتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية (التفسير الجزيئي للانتروبي)

من الدراسات السابقة نصل إلى حقيقتان هامتان، وهما: أنه لأي عملية انعكاسية تكون  $\Delta S = 0$  ولأي عملية لا انعكاسية فإن  $\Delta S > 0$

وحيث أن كل العمليات الطبيعية تكون تلقائية ولا انعكاسية فإنها تكون مصحوبة بزيادة في الانتروبي، ولذا يكون مجموع أنتروبي الكون في زيادة مستمرة، وهذه الخلاصة تسمح لنا بالتعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية بأن:

أنتروبي الكون يكون دائما في ازدياد ويتجه ناحية الحد الأقصى.

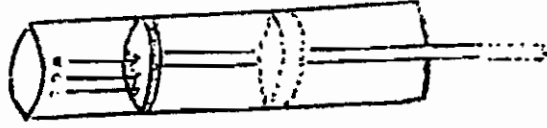
أما القانون الأول للديناميكا الحرارية فينص على أن طاقة الكون ثابتة. فالانتروبي هو معامل لحالة أو خاصية أكثر منه مقياس لمحتوى مائعي تخيلي .. فهو معامل لقدرة التغير التلقائي، ويكون بذلك معامل الاستهلاك وعلى سبيل المثال: كلما فقد النظام قدرته على التغير التلقائي كلما نفذت تلك القدرة وزاد الانتروبي. فالانتروبي هو مقياس للفوضى وعدم الترتيب العام.

وهذا يمكن البرهان عليه باعتبار عمليات تلقائية. فانتشار غاز في غاز آخر، وتسخين قطعة من معدن النحاس فإنه يلاحظ في هاتان العمليتان أن عدم الترتيب في الحالة النهائية أكبر منه في الحالة الابتدائية وعليه يكون التغير في الانتروبي موجبا.

وقد وجد في بعض الأحيان انخفاض في الانتروبي لنظام مفتوح. فعملية التخليق الضوئي تعطى مثلا لذلك الانخفاض في الانتروبي، ففي بدء التفاعل يكون لكلا المتفاعلين

انتروبي على. فجزينات ثاني أكسيد الكربون تتحرك عشوائيا في الهواء. وجزينات الماء مختلطة بالتربة وبعد حدوث التفاعل يكون الناتج جزينات كبيرة تمتلك درجة عالية من النظامية والترتيب وعليه يكون هناك انخفاضا في الانتروبي يعادل بالتغيرات التي تحدث في الشمس وتعطى على أثرها الطاقة الضوئية.

ويمكن تفسير عدم التحول



(a)

تحول كامل للطاقة الحرارية إلى طاقة ميكانيكية



(b)

تحول غير كامل للطاقة الحرارية إلى طاقة ميكانيكية

الكامل للطاقة الحرارية إلى صورة أخرى من صور الطاقة.

وذلك على مستوى الجزينات.

فمن نظرية الحركة للغازات

نعرف أن الطاقة الحرارية

مرتبطة بمتوسط طاقة الحركة

لجزينات الغاز والمتحركة

لانظاميا وعندما تزداد درجة

الحرارة فإن متوسط طاقة الحركة

لجزينات الغاز تزداد أيضا.

فمن الشكل المقابل نجد أنه لتحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة الحركة لجزينات

الغاز إلى الطاقة الميكانيكية فإن كل الجزينات يجب أن تصطدم عموديا بالمكبس ولكن هذا

لا يحدث حيث أن الجزينات تتوزع عشوائيا، وبهذا فإنها تصطدم بالمكبس من جميع

الزوايا الممكنة، وهذا يؤدي إلى الحصول على شغل أقل مما لو حدث التصادم عموديا

على المكبس، وعليه فيمكن القول بأنه لا يمكن تحويل كل الطاقة الحرارية إلى شغل مفيد

والطاقة الحرارية التي لا تؤدي إلى شغل مفيد عند درجة الحرارة الثابتة تتناسب طرديا مع

$$q = TdS$$

العشوائية أو انتروبي النظام وتعطى بالقيمة

اعتماد الانتروبي على المتغيرات الخاصة بالنظام:

وحيث أن الانتروبي مثل الطاقة دالة حالة للنظام فإن قيمته لأي مادة نقية يتحدد

بثنتين من المتغيرات الثلاثة  $P, V, T$ .

(١) الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والحجم:

إذا كان الانتروبي دالة للحرارة والحجم نحصل على:

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

وتفاضله يكتب بالصورة التالية:

$$ds = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (202)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية للعمليات الاتعكاسية نحصل على العلاقة

التالية:

$$\begin{aligned} dE &= q_{rev} - W_{rev} \\ q_{rev} &= TdS, W_{rev} = pdv \\ dE &= TdS - pdv \end{aligned} \quad (203)$$

وحيث أن  $E$  دالة للحجم والحرارة

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

فيكون تفاضله الكامل هو

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (204)$$

بالتعويض عن قيمة  $dE$  من المعادلة (203) في المعادلة (204) نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} TdS - pdv &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dv \\ ds &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] dv \end{aligned} \quad (205)$$

وحيث أن المعادلتان (202)، (205) تمثلان التغير في الانتروبي بدلالة التغير

في كل من الحجم والحرارة فإنهما متشابهتان، وبمقارنتهما نحصل على العلاقة التالية:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (206)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{cv}{T} \quad (207)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \quad (208)$$

وحيث أن القيمة  $C_v/T$  موجبة دائما فإن المعادلة (207)، تشير إلى أنه عند ثبوت

الحجم فإن الانتروبي يزداد بزيادة درجة الحرارة.



وبإعادة ترتيب المعادلتان (206)، (208) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (209)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (210)$$

بمفاضلة المعادلة (209) بالنسبة للحجم  $V$  عند ثابت  $T$  والمعادلة (210) بالنسبة

للحرارة  $T$  عند ثابت الحجم  $V$  نحصل على العلاقتين.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) \quad (211)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (212)$$

المعادلتين (211)، (212) يمكن مقارنتهما ببعض لبعض ليعطيان:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (213)$$

وبالتعويض بالمعادلة (207)، (213) في المعادلة (202) نحصل على:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv \quad (214)$$

(٢) الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والضغط:

إذا اعتبرت أنتروبي المادة دالة للحرارة والضغط نحصل على:

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

ويكون التفاضل التام له هو:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dp \quad (215)$$

بالتفاضل التام للمعادلة

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + pdv + vdp$$

ومن المعادلة (203) حيث:

$$dE + pdv = TdS$$

نحصل على

$$dH = TdS + vdp \quad (216)$$

وحيث أن  $H = f(T, P)$  ومفاضلتها تعطى القيمة

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dp \quad (217)$$

بمساواة المعادلتين (216)، (217) نحصل على:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v \right] dp \quad (218)$$

وحيث أن المعادلتان (215)، (218) متشابهتين ويمكن مقارنتهما، ونحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (219a)$$

$$= \frac{C_P}{T} \quad (219b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v \right] \quad (220)$$

وحيث أن  $cp/T$  موجبة دائما لأي مادة فإن المعادلة (219b) توضح أن الانتروبي يزداد بزيادة الحرارة وذلك عند ثبوت الضغط.

وبإعادة ترتيب المعادلتين (219a)، (220) نحصل على العلاقات التالية:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (221)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v \quad (222)$$

بمفاضلة المعادلة (221) بالنسبة إلى  $P$  عند ثابت  $T$  والمعادلة (222) بالنسبة إلى  $T$  عند

ثابت  $P$  نحصل على المعادلات التالية:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} \right) \quad (223)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (224)$$

بمقارنة المعادلتين (223)، (224) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (225)$$

بالتعويض بالمعادلتين (219b)، (225) في المعادلة (215) نصل إلى العلاقة التالية:

$$d \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp \quad (226)$$

المعادلتين (214)، (226) هي معادلات عامة وتطبق على المواد الصلبة والسائلة والغازية النقية.

**التغيرات في الانتروبي للغاز المثالي:**

لعملية انعكاسية تشتمل على غاز مثالي وتتضمن شغل من نوع الضغط حجم فقط

نحصل على العلاقة التالية من القانون الاول للديناميكا الحرارية:

$$q_{rev} = dE + pdv \quad (227)$$

ولوحد مول من غاز مثالي فإن  $\frac{RT}{V} = P$ ،  $dE = C_v dT$

وعليه تصير المعادلة (227) كالتالي:

$$q_{rev} = C_v dT + RT \frac{dV}{V} \quad (228)$$

بقسمة طرفي المعادلة على  $T$  نجد أن:

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

$$ds = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{ولكن}$$

$$\therefore ds = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (229)$$

هذه المعادلة هي التغير الكلي في الانتروبي لوحد مول من غاز مثالي في عملية انعكاسية

تتضمن التغير في الحرارة والحجم على التتابع.

بتكامل هذه المعادلة بين الحدود  $T_2, V_2, T_1, V_1$  درجة الحرارة والحجم

الابتدائي والنهائي نحصل على:

$$\begin{aligned}\Delta S = S_2 - S_1 &= C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}\quad (230)$$

لإجراء التكامل في الحد الأول فرضنا أن  $C_v$  ثابتة في مدى من درجات الحرارة المدروسة.

وبالنسبة للغاز المثالي نجد أن:  $P_1 V_1 = RT_1$  للحالة الابتدائية،  $P_2 V_2 = RT_2$  للحالة

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$$

النهائية لذا نحصل على العلاقة:

وبالتعويض عن هذه القيمة في المعادلة (230) نصل إلى:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}\quad (231)$$

$$C_p - C_v = R$$

$$\therefore C_p = C_v + R$$

ولواحد مول من الغاز المثالي

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}\quad (232)$$

وتوجد ثلاث حالات خاصة لهذه العلاقة:

### (١) الحالة الأولى:

للمعاملات الأيزومالية حيث لا يوجد تغير في درجة الحرارة أي أن:  $T_2 = T_1$  فلن

المعادلتين (230)، (232) تصبحان:

$$(\Delta S)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} = - R \ln \frac{P_2}{P_1}\quad (233)$$

وإذا كانت  $V_2 > V_1$  فإن  $(\Delta S)_T$  تكون موجبة.

### (٢) الحالة الثانية:

لعملية تتم عند ضغط ثابت  $P_1 = P_2$ ، فإن المعادلة (232) تأخذ الشكل التالي:

$$(\Delta S)_P = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}\quad (234)$$

وهي التي تسمى عملية إيزوباريك.

### (٣) الحالة الثالثة:

لعملية تتم عند حجم ثابت تصبح المعادلة (230) كالتالى:

$$(\Delta S)_V = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (235)$$

وتسمى هذه العملية بالعملية أيزوكورية

أنتروپى الخلط للغازات المثالية:

عند خلط غازين أو أكثر معا يكون هناك زيادة فى الإنتروپى، ويمكن حساب

أنتروپى الخلط للغازات على اعتبار أنها غازات مثالية.

نفرض أن  $n_1$  مول من غاز عند ضغط ابتدائى قدره  $P_1^\circ$  خلطت مع  $n_2$  مول من

غاز آخر عند ضغط ابتدائى  $P_2^\circ$  عند درجة حرارة ثابتة  $T$ .

نفرض أن  $P_1$ ،  $P_2$  هى الضغوط الجزئية للغاز (1)، (2) فى الخليط، وأن  $P_1$  هى

الضغط الكلى للخليط، ومنه يكون  $P_1 = P_1 + P_2$ .

باستعمال العلاقة (233) يكون الإنتروپى للغازين فى الخليط هو:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= -n_1 R \ln \frac{P_1}{P_1^\circ} \\ &= n_1 R \ln \frac{P_1^\circ}{P_1} \end{aligned} \quad (236a)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= -n_2 R \ln \frac{P_2}{P_2^\circ} \\ &= n_2 R \ln \frac{P_2^\circ}{P_2} \end{aligned} \quad (236b)$$

ويكون الإنتروپى الكلى للخلط هو:

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{P_1^\circ}{P_1} + n_2 R \ln \frac{P_2^\circ}{P_2} \quad (237)$$

ولكن من قانون دالتون للضغوط الجزئية يكون:

$$P_1 = X_1 P_t, \quad P_2 = X_2 P_t$$

حيث أن  $X_1$ ,  $X_2$  هما الكسور الجزئية للغازين وبالتعويض عن هذه القيم فى العلاقة

(237) نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta S_m = n_1 R \ln \frac{P_1^\circ}{X_1 P_t} + n_2 R \ln \frac{P_2^\circ}{X_2 P_t} \quad (238)$$

$$P_1^o = P_2^o = P_t \quad \text{إذا كانت}$$

$$\therefore \Delta S_m = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2) \quad (239)$$

وحيث أن  $X_2$ ,  $X_1$  أقل من الواحد الصحيح فإن  $\Delta S_m$  تكون دائما موجبة وعليه فإن عملية الخلط تكون مصحوبة بزيادة في الانتروبي.

### الانتروبي والتغير في الحالة:

يتحدد انتروبي النظام بالحرية التي تمتلكها جزيئاته فالمواد الصلبة لها كمية انتروبي منخفضة (يكاد يصل إلى الصفر) حيث أن الجزيئات والذرات تكون متماسكة في نظام (وضع منتظم). ويزداد الانتروبي عند انصهار الصلب إلى سائل حيث أن ترتيب الذرات والجزيئات يكون أقل انتظاما. وبالمثل عند تحول السائل إلى غاز، فإن الانتروبي سيزداد وذلك لاكتساب الغاز مزيدا من حرية الحركة.

وقد وجد أن لسوائل كثيرة تكون قيمة التغير في الانتروبي لها حوالي  $(21 \text{ e u mol}^{-1})$  وحدة أنتروبي/جزيء. وهذا يعنى أن العشوائية التي تحدث لهذه الجزيئات بانتقالها من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة تكون متشابهة ويكون التغير في الانتروبي عند صهر معظم المواد الصلبة في المدى من 2 إلى 9 وحدة أنتروبي/جزيء. والتغير الكبير في الانتروبي للتبخير يدل على الزيادة في عدم النظام بتحويل المادة من السائل إلى البخار.

فالتغيرات في الانتروبي للعمليات التي تتضمن تغيراً في الحالة، مثل: الانصهار والتبخير والتسامي، يعطى التغير في الانتروبي بالحرارة اللازمة لاتمام العملية (التحول) مقسومة على الحرارة المطلقة التي حدث عندها التحول. فالمطلوب فقط هو اتزان بين الحالتين. فعملية التحول هي عملية عكسية. فالتغير في الانتروبي للانصهار، التسامي، التبخير هي على التوالي:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}, \quad \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}}, \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

حيث أن  $\Delta H_{vap}$ ,  $\Delta H_{sub}$ ,  $\Delta H_f$  هي على التوالي حرارة الانصهار والتسامي والتبخير والحرارات  $T_b$ ,  $T_{sub}$ ,  $T_f$  هي حرارة الانصهار، التسامي والتبخير.

وحيث أن لمعظم السوائل عند نقطة الغليان المعتادة يكون انتروبي التبخير يساوي  $(21 \text{ e u mol}^{-1})$  وحدة أنتروبي لكل مول.

وهذه الظاهرة تسمى قاعدة "تروتون"، وتستخدم لحساب حرارة التبخير للسوائل اذا

علمت نقطة غليانها

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{vap}} &\approx 21 \text{ e.u} \\ \Delta H_{\text{vap}} &\approx 21 T_b\end{aligned}$$

مثال:

حرارة التبخير المولارية للماء هي  $9717 \text{ Cal/mole}$  سعر/مول عند درجة  $373.2$  كلفن. احسب التغير في الانتروبي.

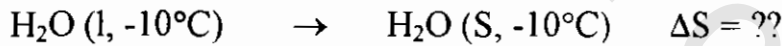
الحل:

يعطى التغير في الانتروبي بالعلاقة:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{vap}} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{9717}{373.2} \\ &= 26.04 \text{ e.u mole}^{-1}\end{aligned}$$

اذا كانت العملية لا انعكاسية فإن الكمية  $\Delta S = q/T$  لا تكون صحيحة، وللحساب في هذه العمليات نستخدم الحقيقة القائلة بأن  $S$  هي دالة حالة بمعنى أن الحالة الابتدائية والنهائية هي المأخوذة في الاعتبار. لذا تجرى العملية اللانعكاسية في سلسلة من العمليات اللانعكاسية بطريقة تجعل النظام يصل من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية نفسها. مجموع التغيرات في الانتروبي لكل خطوة انعكاسية يعطى نفس التغيرات في الانتروبي في عملية لا انعكاسية.

لنفرض أن لدينا الرغبة في حساب التغير الانتروبي لأي عملية لا انعكاسية تلقائية وعلى سبيل المثال التحول اللانعكاسي الذي يتحول فيه  $1$  مول من ماء فوق مبرد عند  $10^\circ\text{C}$  إلى ثلج عند  $-10^\circ\text{C}$  وضغط واحد جو.



خطوات التحول هي:

(١) تسخين ببطء انعكاسيا  $1$  مول من ماء فوق مبرد عند  $-10^\circ\text{C}$  إلى  $0^\circ\text{C}$  (عند ضغط ثابت).

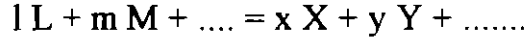
(٢) تحويل انعكاسي لواحد مول من الماء عند  $0^\circ\text{C}$  إلى  $1$  مول من الثلج عند  $0^\circ\text{C}$ .

(٣) تبريد  $1$  مول من الثلج ببطء وانعكاس من  $0^\circ\text{C}$  إلى  $-10^\circ\text{C}$ .

وحيث أن كل خطوة من هذه الخطوات انعكاسية فإن التغير في الإنتروبي يمكن حسابه بنفس الطريقة التي سبق ذكرها فإن مجموع التغيرات في الإنتروبي يكافئ التغير في الإنتروبي لعملية لا انعكاسية.

### التغير في الإنتروبي في التفاعلات الكيميائية:

لنفرض أننا لدينا تفاعلا كيميائيا ممثلا بالمعادلة:



التغير في الإنتروبي لهذا التفاعل يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta S = (x S_X + y S_Y + \dots) - (l S_L + m S_M + \dots) \quad (240)$$

حيث  $S_X, S_Y$  هي الإنتروبيا لكل مول من هذه الاصناف. والتغير في الإنتروبي للتفاعلات الكيميائية تقدر عند درجة حرارة وضغط ثابتين، والحساب يتم كما يلي: بتفاضل العلاقة (14) بالنسبة لدرجة الحرارة  $T$  عند ضغط ثابت  $P$  نحصل على:

$$\left( \frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right)_P = \left[ x \left( \frac{\partial S_X}{\partial T} \right)_P + y \left( \frac{\partial S_Y}{\partial T} \right)_P + \dots \right] - \left[ l \left( \frac{\partial S_L}{\partial T} \right)_P + m \left( \frac{\partial S_M}{\partial T} \right)_P + \dots \right]$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad \text{وحيث}$$

لذا

$$\left( \frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{x C_{p_X} + y C_{p_Y} + \dots}{T} \right) - \left( \frac{m C_{p_M} + n C_{p_N} + \dots}{T} \right) = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (241)$$

حيث  $\Delta C_p$  هي الفرق بين  $C_p$  للنواتج والمتفاعلات بتكامل هذه العلاقة بين درجتى الحرارة  $T_2, T_1$  نحصل على:

$$\int_{\Delta S_1}^{\Delta S_2} d(\Delta S) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

أو

$$\Delta S_2 - \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (242)$$

هنا  $\Delta S_2$  هي التغير في الإنتروبي عند درجة  $T_2$

و  $\Delta S_1$  هي التغير في الإنتروبي عند درجة  $T_1$



وإذا كانت  $\Delta C_p$  ثابتة فإن المعادلة (242) تصبح

$$\Delta S_2 - \Delta S_1 = \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (243)$$

تعيين أنتروبيات المواد (القانون الثالث للديناميكا الحرارية):

حيث أن الفرق في الإنتروبي لحالتين في نظام ما يمكن حسابها، وحيث أن التفسير الجزيئي للإنتروبي قد نوقش من قبل، فإن انتقال النظام من حالة نظامية إلى حالة لا نظامية يصاحبه زيادة في قيمة الإنتروبي، والعكس صحيح.

فالبلاورة المنتظمة تمام الانتظام عند درجة الصفر المطلق يكون لها إنتروبي يساوي صفر، حيث أن الذرات داخل البلاورة تكون لها وضع ثابت ومحدد. وهذا أعطانا قانونا ابتدائيا عاما، وهو القانون الثالث للديناميكا الحرارية، والذي ينص على: "الإنتروبي لمادة نقية متبلورة بنظام كامل عند درجة الصفر المطلق = صفر وهذا ينطبق فقط على البلورات النقية للمواد لأنه قد وجد أن أنتروبي المحاليل والسوائل الفوق مبردة لا تساوي صفرا".

وأهمية هذا لقانون تكمن في أنه يمكن عن طريقه حساب القيم المطلقة للإنتروبي للمواد النقية من القيم الحرارية فقط، ويمكن أن نتبين ذلك مما يلي: نفرض أن لدينا عملية تتضمن انتقال (تحول) صلب من درجة الصفر المطلق إلى درجة حرارة  $T$  أقل من درجة الانصهار للمادة ( $S_{\text{Solid}}(0^\circ\text{K}, P) = S_{\text{solid}}(T, P)$ )، فإن التغير في الإنتروبي لهذه العملية يكون

$$S = S_T \quad T = T$$

$$\int_{S=S_0} ds = \int_{T=0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad \text{أو}$$

حيث أن  $S_T$  هو الإنتروبي عند درجة  $T$  و  $S_0$  هو الإنتروبي عند درجة الصفر المطلق.

ومن القانون الثالث يكون الإنتروبي عند الصفر المطلق  $S_0 = 0$

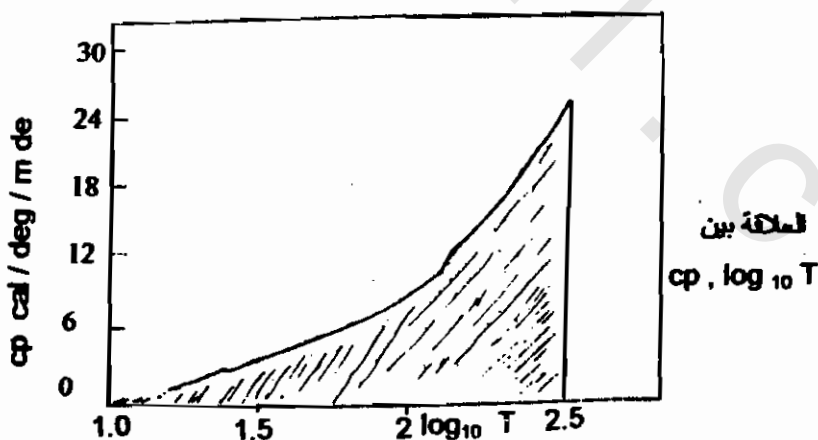
$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T \quad (244)$$

القيمة الناتجة موجبة في المعادلة (244) حيث أن الانتروبي يزداد بزيادة الحرارة، القيمة  $S_T$  هي القيمة المطلقة للانتروبي للمادة وتسمى أنتروبي القانون الثالث، وهي كمية موجبة دائما ويمكن حسابها بتكامل هذه العلاقة اذا كانت  $C_p$  للمادة الصلبة معروفة من  $T=0$  إلى أي درجة حرارة أخرى.

### تقييم الأنتروبي المطلق:

لحساب الأنتروبي المطلق لمادة كيميائية عند درجة  $T$  مطلقة لا بد من تقييم التكامل في المعادلة (244). وهذا التكامل يتحدد بحساب المساحة تحت المنحنى بين  $T = \text{zero}$  وأي قيمة أخرى لـ  $T$  وذلك للعلاقة بين  $C_p/T$  ضد  $T$  أو للمنحنى بين  $\ln T, C_p$  وهذه القيمة هي ناتج التكامل، وهي بالتالي تعادل قيمة  $S_T$ . وحيث أن قياس السعة الحرارية لا يكون صحيحا عند درجة حرارة أقل من الصفر المطلق. فإن السعة الحرارية تقاس عند درجة حرارة أعلى قليلا من الصفر المطلق أي عند 10 أو 15 مطلقة ويمتد المنحنى على استقامته حتى  $T = 0$ .

والرسم المقابل يوضح العلاقة بين  $\ln T, C_p$  لكبريتات الصوديوم اللامائية. والمساحة تحت المنحنى بين  $T=14$  كلفن،  $T=298$  كلفن هي 15.488 بينما تكون القيمة بين درجة  $T=14$ ،  $T=0$  صفر هي 0.026 وبضرب المساحة الكلية تحت المنحنى في 2.303 نحصل على الأنتروبي المطلق لكل مول من كبريتات الصوديوم عند  $298^\circ\text{K}$  درجة مطلقة وهي 35.73 e.u.



يمكن استخدام القانون الثالث في حساب الانتروبيات المطلقة للمواد السائلة والغازية عند درجة الحرارة العادية. وهذا ممكن لأننا نعلم أن الانتروبي الكلى للمادة فى حالة ما عند درجة حرارة ما هى مجموع التغيرات فى الانتروبي التى تمارسها المادة حتى الوصول إلى الحالة المرغوبة بدءا بالحالة الصلبة عند الصفر المطلق.

للحصول على أنتروبي غاز فوق درجة غليان المادة يجب أن يتضمن ذلك:

(أ) التغير فى الانتروبي لتسخين البلورات الصلبة من  $T = 0$  صفر إلى  $T_f$  (نقطة الانصهار).

(ب) التغير فى الانتروبي عند الانصهار.

(ج) التغير فى الانتروبي نتيجة تسخين السائل من درجة الانصهار وحتى درجة الغليان  $T_b$ .

(د) التغير فى انتروبي التبخير.

(هـ) التغير فى الانتروبي نتيجة لتسخين الغاز من  $T_b$  إلى درجة الحرارة المطلوبة  $T$ .

وتصبح المعادلة (244) كما يلى:

$$ST = \int_0^{T_f} C_p(s) d \ln T + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_p(l) d \ln T + \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^T C_p(g) d \ln T \quad (245)$$

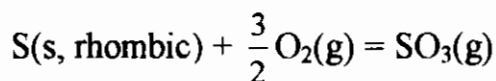
إذا كانت المادة صلبة عند درجة  $T$  يطبق فقط الكمية الأولى من التكامل حيث  $T_f = T$ . عندما تكون المادة سائلة تؤخذ الكميات الثلاث الأولى فى الحساب حيث  $T_b = T$  وعندما تكون المادة فى الصورة الغازية تؤخذ المعادلة (245) كلها فى الاعتبار.

وإذا كانت المادة تعانى تحولا من صورة بلورية إلى أخرى يجب أن يتضمن ذلك فى العلاقة (245) ذلك التحول.

وقيم الانتروبي المطلق يستخدم فى حساب التغيرات فى الانتروبي المصاحبة للتفاعل الكيميائى. فالانتروبي القياسى (التغير فى الانتروبي القياسى للتفاعل الكيميائى على وجه العموم  $\Delta S^\circ$ )

$$\Delta S^\circ = \sum_i n_i S_i^\circ (\text{products}) - \sum_i n_i S_i^\circ (\text{reactants}) \quad (246)$$

حيث أن  $n_i$  هو عدد المولات للمركب في المعادلة المتزنة،  $S^\circ_i$  هو الانتروبي القياسى المولارى للمركب (i) فعلى سبيل المثال لحساب التغير فى الانتروبي اللازم للتفاعل التالى عند  $25^\circ\text{C}$ .



نحصل على:

$$\Delta S^\circ (\text{reaction}) = S^\circ(\text{SO}_3\text{g}) - [S^\circ(\text{s, rhombic}) + \frac{3}{2} S^\circ(\text{O}_2\text{g})]$$

حيث الانتروبي المولارى لكل من  $\text{S(rhombic, s)}$ ,  $\text{SO}_3(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  معا على التوالى 7.62، 61.24، 49.0.

وبالتعويض عن هذه القيم فى المعادلة السابقة نحصل على:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ(\text{reaction}) &= 61.24 - [7.62 + \frac{3}{2} (49.0)] \\ &= -19.9 \text{ e.u.} \end{aligned}$$

وينقص القانون الثالث للديناميكا الحرارية الشمولية التى توجد فى الفوانين الاخرى حيث أنه ينطبق فقط على فصيلة خاصة من المواد وهى البلورات النقية نامة التبلور لبعض المواد وليس كل المواد.

## أسئلة ومسائل على الباب الثالث

- (١) اشرح دورة كارنوت. أذكر تعبيراً يوضح كفاءة آلة انعكاسية تعمل بين درجتى حرارة  $T_1$ ،  $T_2$ .
- (٢) أحسب أقصى كفاءة لآلة بخار تعمل بين درجتى حرارة  $25^\circ\text{C}$ ،  $110^\circ\text{C}$ . ما هى كفاءة الآلة عند رفع حرارة الغليان إلى  $140^\circ\text{C}$  علماً بأن الحرارة الصغرى لم تتغير.
- (٣) أذكر القانون الثانى للديناميكا الحرارية. أثبت أن الآلات الانعكاسية والتى تعمل دائرياً بين نفس درجتى الحرارة  $T_1$ ،  $T_2$  تعطى نفس الكفاءة.
- (٤) ما هو المقصود بكفاءة الآلة. بين العلاقة بين كفاءة الآلة ودرجة الحرارة مستخدماً دورة كارنوت.
- (٥) ما هى العملية المصحوبة بنقصان فى الأنتروبي فى كل مما يأتى:  
 (أ) انصهار الجليد (ب) تبخير السائل (ج) إسالة الغازات.
- (٦) أحسب التغير الكلى فى الأنتروبي عندما يتبخر 1 مول من الماء انعكاسياً وأيزوثيرمالياً إلى بخار عند ضغط 1 جو أخذاً فى الاعتبار أن  
 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = 9720 \text{ Cal/mole}$
- (٧) عرف الأنتروبي - ما معنى أن الأنتروبي دالة حالة.
- (٨) أذكر القانون الثالث للديناميكا الحرارية.
- (٩) أشرح كيف يمكن حساب الأنتروبي المطلق للغاز.
- (١٠) وضح أنه فى العمليات اللانعكاسية يكون  
 $\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} > 0$
- (١١) ما المقصود بالعمليات التلقائية. ما هى شروط تلقائية التفاعل.
- (١٢) احسب الزيادة فى الأنتروبي عندما ينصهر 1 مول من الجليد عند درجة الصفر المنوى إلى سائل الماء (الحرارة الكامنة لانصهار الثلج هى 80 cal).