

الفصل الرابع + الفصل الخامس

الانتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية:

1- مقدمة:

يقدم المبدأ الأول للديناميكا الحرارية التعريف المبدئي للطاقة الداخلية المتعلقة بكل أنظمة الديناميكا الحرارية، كما أنه يبرز قاعدة تحويل الطاقة. يرتبط القانون الثاني مع اتجاه العمليات الطبيعية. يؤكد القانون الثاني على أن العملية الطبيعية تسير في اتجاه واحد وليست انعكاسية. فعلى سبيل المثال تسير الحرارة تلقائياً من الجسم الساخن إلى الجسم البارد وليس العكس إذا لم يؤثر شغل خارجي على النظام.

2- العمليات التلقائية:

تعرف بأنها : العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من أي عامل خارجي
أمثلة للعمليات التلقائية: .

- انتقال الحرارة من جسم ساخن الى جسم بارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً.
- تتدرج الأجسام من المواقع المرتفعة الى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد الى المواقع المرتفعة تلقائياً.
- مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي الى الجهد المنخفض.
- تتمدد الغازات من الضغط العالي الى الضغط المنخفض كذلك يتمدد الغاز تلقائياً في الإناء المفرغ من الهواء، والعملية العكسية لهذه العملية لا تحدث تلقائياً.

- أمثلة للتغيرات الكيميائية التلقائية:

يحترق الألماس في جو من الأكسجين O_2 ويعطي CO_2 ولكن لا يمكن أن يعطي CO_2 ألماساً وأكسجين حتى لو سخن عند درجات حرارة عالية جداً.

س : ما السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً ؟

من الإجابات على هذا السؤال هو افتراض أن العمليات التلقائية هي تلك العمليات التي يرافقها انخفاض في طاقة النظام أي للوصول إلى وضع أقل في الطاقة (أكثر استقراراً) أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات.

3- الأنتروبي (l'entropie):

تعريفه: الأنتروبي 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)

تعريف أدق للأنتروبي:

الأنتروبي تصف الى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات (S): خاصية ثيرموديناميكية انتظام النظام وتشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات. وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة، وكلما كان النظام أكثر انتظاماً (عشوائية أقل) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة .

س : ما فائدة قيمة الأنتروبي؟ يستفيد منه الكيميائيون في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة.

س : هل الأنتروبي دالة حالة؟ نعم، الأنتروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام) لذا فإنه يقاس التغير فيه ΔS أي عملية يتم فيها تغير النظام من حالته الابتدائية الى حالته النهائية : $\Delta S = S_f - S_i$

4- نص القانون الثاني في الثيرموديناميك وفقاً لدالة الأنتروبي:

وينص القانون الثاني وفق الأنتروبي على "كل تغير تلقائي لا بد وأن ترافقه زيادة في الأنتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن".

أو بعبارة أخرى: " عندما يتم أي تغير تلقائي في نظام معين تكون هناك زيادة في أنتروبي الكون".
بمعنى أن التغير الكلي في الأنتروبي (ΔS_T) هو الذي يحدد كون العملية تلقائية أم لا .

القانون الثاني رياضياً :

التغير في الأنتروبي (ΔS_T) عبارة عن مجموع التغير في أنتروبي النظام (ΔS_S) والتغير في أنتروبي المحيط (ΔS_r)

$$\Delta S_T = \Delta S_S + \Delta S_r$$

وحسب القانون الثاني فإن التغير الكلي في الأنتروبي (ΔS_T) كمية موجبة لأي عملية تلقائية

$$\Delta S_T = \Delta S_S + \Delta S_r > 0 \text{ أما عند التوازن: } \Delta S_T = \Delta S_S + \Delta S_r = 0$$

وبالتالي عندما يكون ΔS موجب يكون التفاعل تلقائياً.

ملاحظة:

للحكم على تغير الأنثروبي ΔS أثناء تحول فيزيائي أو كيميائي نفاقرن بين الحالة الابتدائية و الحالة النهائية كما يلي:

- 1- ننظر إلى طرفي المعادلة و نحدد أي الطرفين يحتوي على عدد جزيئات أكبر فيكون الطرف الذي فيه عدد أكبر هو الذي له أنثروبي أكبر.
- 2- إذا كان التفاعل الكيميائي به غازات فيكون الطرف الذي به عدد من مولات من الغازات أكبر له أنثروبي أكبر.
- يمكن تحديد إشارة ΔS كما يلي: $\Delta S \propto \Delta n$ حيث:

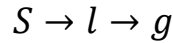
$$\Delta n = \sum n (P)_g - \sum n (R)_g$$

$$\Delta n < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$$

$$\Delta n > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

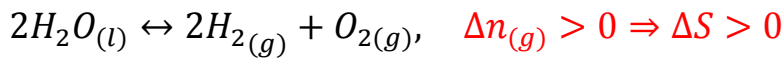
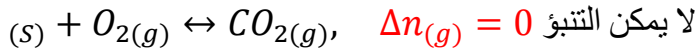
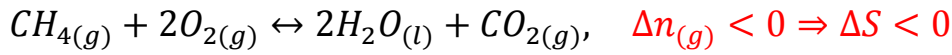
$$\Delta n = 0 \Rightarrow \text{لا يمكن الحكم}$$

3- إذا كان هناك تغير في الحالة الفيزيائية للمواد:



زيادة ΔS تكون باتجاه الحالة الغازية.

أمثلة:



5- التغير في الأنثروبي للعمليات الأديباتية الانعكاسية:

العمليات الأديباتية الانعكاسية تتميز بعدم وجود أي فرصة للتبادل الحراري مع الوسط المحيط ($Q=0$) لذا كثيرا ما تسمى العمليات الأديباتية بالعمليات ثابتة الأنثروبي ($\Delta S = 0$)

6- التغير في الأنثروبي للغاز المثالي:

في العمليات الانعكاسية وفي حالة استخدام الغاز المثالي.

1- بدلالة T و V:

$$dU = \delta Q + \delta w$$

من القانون الأول

$$nC_v dT = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{PdV}{T}, \quad \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = n \left[C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right] \dots \dots \dots (1)$$

إذا كان C_v ثابت فإن:

$$\Delta S = n \left[C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

هذه العلاقة عامة صالحة لكل التحولات

- عند ثبوت درجة الحرارة:

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

- عند حجم ثابت

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

2- بدلالة T و P:

$$PV = nRT$$

$$d(PV) = d(nRT)$$

$$PdV + VdP = nRdT$$

نقسم على PV:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{nRdT}{nRT} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

بتعويض $\frac{dV}{V}$ في المعادلة (1) نجد:

$$dS = n \left[C_v \frac{dT}{T} + R \left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \right]$$

$$dS = n \left[(C_v + R) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right]$$

$$dS = n \left[C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right] \dots \dots \dots (2)$$

إذا كان C_p ثابت فإن:

عند ثبوت درجة الحرارة:

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

عند ضغط ثابت:

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

3- بدلالة V و P :

بتعويض $\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$ في المعادلة 1 نجد:

$$dS = n \left[C_v \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} \right]$$

$$dS = n \left[(C_v + R) \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} \right]$$

$$dS = n \left[C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} \right] \dots \dots \dots (3)$$

7- التغيرات في الأنتروبي أثناء تغير الطور (T و P ثابتين):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta H}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}, \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}, \quad \Delta S_{liq} = \frac{\Delta H_{liq}}{T_{liq}}, \quad \Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol}}{T_{sol}}$$

- إشارة ΔS عند تغيرات الطور:

- عند انصهار مادة صلبة : $\Delta H_{fus} > 0 \Rightarrow \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} > 0$

- عند تبخر مادة سائلة : $\Delta H_{vap} > 0 \Rightarrow \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} > 0$

- و العكس صحيح في حالة التجمد أو الاسالة:

$$\Delta H_{liq} < 0 \Rightarrow \Delta S_{liq} = \frac{\Delta H_{liq}}{T_{liq}} < 0, \quad \Delta H_{sol} < 0 \Rightarrow \Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol}}{T_{sol}} < 0$$

مثال:

الحرارة اللازمة لصهر كلوريد الصوديوم هي 30.3kJ/mol والزيادة في الأنثروبي (8.2 J/mol K) احسب درجة الإنصهار.

الحل

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30.3 \times 1000}{8,2} = 1074.47 \text{ K} = 801.47 \text{ °C}$$

8- القانون الثالث للديناميكا الحرارية: الأنثروبي القياسي :

- القانون الثالث للثيرموديناميك: ينص على:

"الأنثروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0K) يساوي صفرا."

وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماما عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية.

ويمكن أن يصاغ القانون الثالث بأنه:

(لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام الى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات). وعندما ترتفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الإثارة الحرارية للجسيمات الكلية. ويعرف أنثروبي المادة عند هذه الدرجة بالأنثروبي المطلق (S°) ويعني ذلك أن الأنثروبي المطلق (S°) لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة النظام التي تسود فقط عند الصفر المطلق. إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الأنثروبي المطلق للمادة.

أنثروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنثروبي المواد الصلبة أو السائلة - علل؟

بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاما من جزيئات المواد الصلبة، وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي طاقة جزيئات الغاز منتشرة بشكل أكبر من انتشار الطاقة المصاحبة لحركة الجزيئات في المادة الصلبة.

- أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة.
 - أنتروبي المواد ذات الجزيئات الكبيرة عادة ما تكون أكبر من أنتروبي المواد صغيرة الجزيئات.
- 9- تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية:

- التغير في الأنتروبي القياسي: (ΔS°)
هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة.

$$\Delta S^\circ_R = \sum n_p (S^\circ)_p - \sum n_R (S^\circ)_R$$

$(S^\circ)_p$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة الناتجة.

$(S^\circ)_R$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة المتفاعلة

10- تغير أنتروبي التفاعل مع درجة الحرارة و عند ثبوت الضغط (علاقة Kirchhoff):

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n C_P \frac{dT}{T}$$

عندما تكون C_p مستقلة عن درجة الحرارة تصبح هذه المعادلة من الشكل:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta n C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$