

جامعة منتوري قسنطينة

قسم الكيمياء

كلية العلوم

الديناميكا الحرارية الكيميائية

Thermodynamique chimique

محاضرات و مسائل محلولة

السنة أولى جامعي

علوم دقيقة ، تكنولوجيا و إعلام آلي

إعداد الدكتور صالح عكال

الفصل الخامس

المبدأ الثاني للترموديناميك

في هذا الفصل :

- مقدمة
- الآلة البخارية (عملية كارنو الدورية)
- الأنتروبي
- اتجاه التحولات (الانتقال التلقائي بين مصدرين حراريين.
- نص المبدأ الثاني للترموديناميك.
- التغيرات في الأنتروبي لغاز مثالي.
- تغيرات الأنتروبي للأجسام الصلبة والسائلة النقية.
- تغيرات الأنتروبي أثناء تغير الطور.
- الأنتروبي المطلق لجسم نقي.
- الأنتروبي المطلق القياسي.
- التغير في الأنتروبي أثناء تفاعل كيميائي.
- تغير أنتروبي التفاعل مع درجة الحرارة وعند ثبوت الضغط.
- تغير أنتروبي التفاعل مع الضغط وعند ثبوت درجة الحرارة.
- مسائل

- مقدمة :

تقسم العمليات التي تحيط بنا سواء في الطبيعة أو الصناعة إلى ثلاث زمر
1. العمليات اللاتقائية

2. العمليات التي تحتاج من أجل حدوثها إلى أي طاقة خارجية ولا تنتج أثناء ذلك أي عمل .

3. العمليات التلقائية : تحدث من تلقاء نفسها دون صرف طاقة من الوسط الخارجي والتي تنتج عملا معادلا للقوة الخارجية .

كل هذه التحولات هي تحولات لا عكسية وفي هذه التحولات المبدأ الأول في الترموديناميك لا يستطيع أن يبين لنا جهة هذه التحولات كما لا يستطيع أن يتنبأ فيما إذا كانت الجملة في حالة التوازن أو يمكن أن تتحول تلقائيا نحو حالة جديدة . إن ما يؤكد المبدأ الأول هو ثبات الطاقة الداخلية لجملة معزولة وتكافئ مختلف أشكال الطاقة والعلاقة الكائنة بين تغيير الطاقة الداخلية و الحرارة المتلقاة والعمل الناتج .

كل هذا دعا الحاجة إلى وجود مبدأ ثاني في الترموديناميك ، يحدد المبدأ الثاني في الترموديناميك العمليات الممكن حدوثها تلقائيا في درجة حرارة معينة وضغط وتركيز معينين ويحدد العمل المنتج حدود التحول (حالة التوازن في الشروط المعطاة) .

كما يسمح بتحديد الحد الأعظم لتحول الحرارة إلى عمل يمكن تلخيص ما سبق فيما يلي :

إن كل آلة حرارية لا يمكن أن تعمل إلا بين مصدرين أحدهما ساخن و الآخر بارد فإما أن تأخذ حرارة من المنبع الساخن و تحول جزء منها إلى عمل وتعطي الجزء الآخر للبارد مثال آلة بخارية (MOTEUR) أو تأخذ حرارة من المنبع البارد وتعطيها للمنبع الساخن وعندما تأخذ عملا مثل آلة التبريد ثلاجة (REFREGERATEUR)

إن مردود تحول حرارة إلى عمل يساوي دائما إلى نسبة العمل الناتج إلى الحرارة المقدمة من المنبع الساخن .

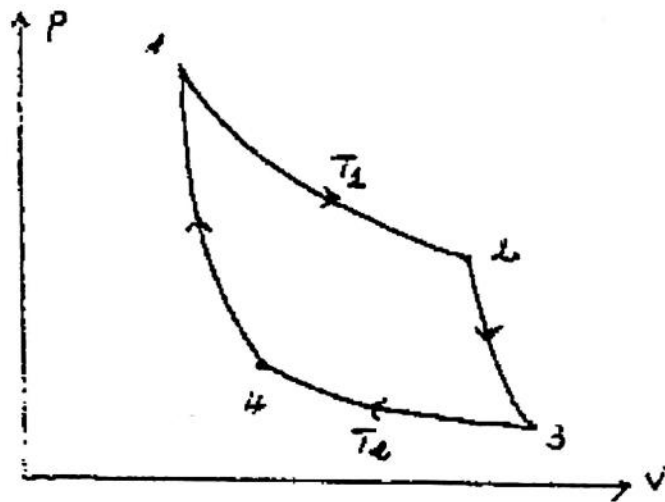
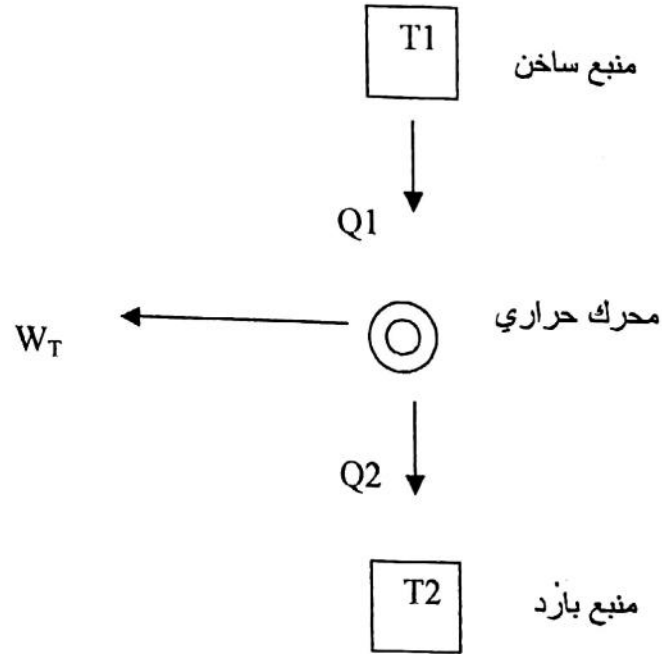
المردود = العمل الناتج / الحرارة المقدمة من المنبع الساخن
أحد النصوص الفلسفية للمبدأ الثاني للترموديناميك يقول بأنه لا يمكن تحويل الحرارة كلياً إلى عمل .

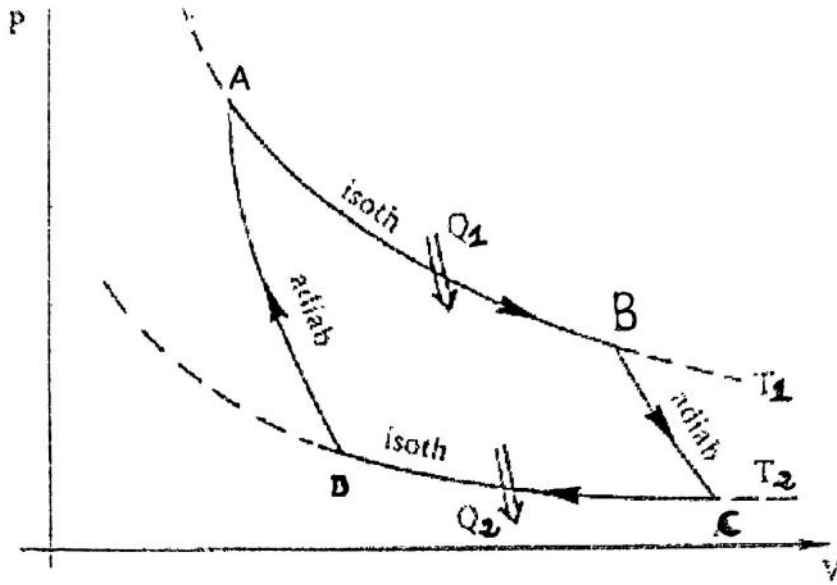
- الآلة البخارية عملية كارنو الدورية :

يفترض كارفو أن العملية دورية وعكوسة ، هذه الظاهرة يتبادل فيها المحرك مصدرين للحرارة أثناء تحول حلقي .

• الخطوة الأولى : هي عبارة عن تمدد متساوي درجة الحرارة من V_1 إلى V_2

- الخطوة الثانية: تمدد كظوم من V_2 إلى V_3
- الخطوة الثالثة: انضغاط متساوي درجة الحرارة من V_3 إلى V_4
- الخطوة الرابعة: انضغاط كظوم من V_4 إلى V_1





اتجاه التحولات في هذه الدورة اختير بحيث أن المنبع الساخن يقدم حرارة $(Q_1 > 0)$ والمنبع البارد يكتسب حرارة $(Q_2 < 0)$

$$\Delta U = Q + w$$

$$Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

$$W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

التحول الأول : AB تمدد متساوي الدرجة

$$\Delta U = 0$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حرارة مكتسبة

$$W_{AB} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

التحول الثاني: تمدد كظوم $Q_{BC} = 0$

$$\Delta U = W_{BC} = nC_V(T_2 - T_1)$$

التحول الثالث: أنضغاط متساوي الدرجة

$$\Delta U = 0 = Q + W = Q_{CD} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

الخطوة الرابعة : انضغاط كظوم

$$\Delta U = W_{DA} = nC_V(T_1 - T_2)$$

لدينا

$$W_{BC} + W_{DA} = 0$$

$$W_T = W_{AB} + W_{CD}$$

$$1 \dots \dots T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$2 \dots \dots T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

بقسمة 1 على 2 نجد

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$W = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$= - \left[R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

المردود يساوي :

$$\rho = \frac{|W|}{Q} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

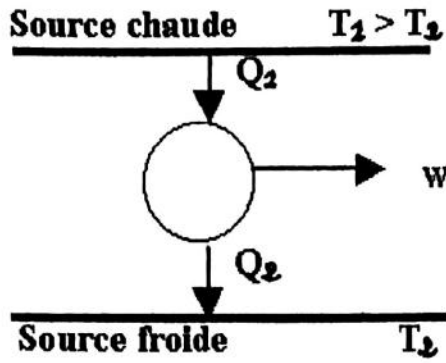
يلاحظ أن 1

النتيجة : لا يمكن تحويل الحرارة كلياً إلى عمل و السبب لأن المردود اقل من الواحد و نحصل على مردود جيد كلما كبر الفرق بين T_1 و T_2 و صغر T_1 .

استنتاج :

- الماكينات الترموديناميكية هي ماكنات حرارية تنتج عمل مثل:

- محركات السيارات أو الآلات البخارية.
- محركات الاحتراق بالبنزين أو المازوت.
- محطات الكهرباء الحرارية أو النووية (إنتاج الكهرباء)



المبدأ الأول: $Q_2 = W + Q_1$

المبدأ الثاني:

$$\eta = \frac{W_{fourni}}{Q_{prélevée}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

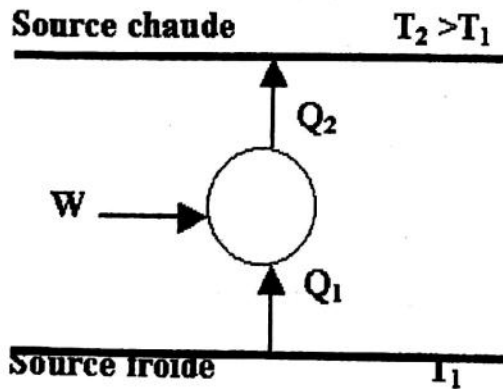
الآلة الترموديناميكية

تحويل الحرارة إلى عمل

$$(Q \rightarrow W)$$

- الماكينات الدينامو حرارية هي عكس الماكينات الترموديناميكية فهي آلات نقل الحرارة، مثال:

- آلات التبريد (الثلاجات وغيرها).
- مبردات الغاز



1^{er} principe: $Q_2 = W + Q_1$ المبدأ الأول

2^e principe: notion de coefficient de performance η

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$$

الآلة الدينامو حرارية

تحويل العمل إلى حرارة

$$(W \rightarrow Q)$$

- الأنتروبي :

تعريف الأنتروبي : Notion d'Entropie

تمثل درجة الفوضى لنظام ما بكمية ديناميكية حرارية تسمى الأنتروبييا يرمز لها بالرمز S و حيث انه كلما ازدادت درجة الفوضى كبرت قيمة الأنتروبييا

هناك خاصية تسمى الأنتروبي و يرمز لها بالرمز S و هي خاصية ذاتية للنظام ، كذلك هي دالة للحالة dS هي تفاضل تام و دقيق للتغير العنصري و يوصف هذا التغير للعملية العكوسة بالمعادلة

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \dots\dots\dots (5.1)$$

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{للتحولات المنتهية}$$

نص المبدأ الثاني :

التغير في قيمة الأنتروبي للنظام و الوسط المحيط مأخوذان معا موجب و يؤول إلى الصفر لأية قيمة تقترب من الانعكاسية.

$$\Delta S + \Delta S = \Delta S \geq 0$$

الكلية = الوسط المحيط + النظام

ملاحظات :

- 1- التحولات الغير عكوسة هي تحولات تلقائية.
- 2- ΔS نظام + الوسط ΔS الكون ΔS الكلية ΔS .
- 3- يمكن جدا لانتروبي النظام أن تنخفض ΔS نظام > 0 و لكن هذا الانخفاض يعوض بزيادة في أنتروبي الوسط المحيط ΔS الوسط < 0 بحيث الكون $\Delta S \leq 0$.

- اتجاه التحولات (الانتقال التلقائي بين مصدرين حراريين) .

لنعتبر مصدرين حراريين في درجة حرارة T_1 و T_2 ملاحظة : المنبع الحراري أو المثبت الحراري هو جسم نو سعة حرارية غير منتهية و بالتالي تبقى درجة حرارته ثابتة مهما تكون كمية الحرارة المكتسبة أو المفقودة من طرفه و لهذا $\Delta S = \frac{Q}{T}$ بحيث لا تحدث أي ظاهرة غير عكوسة داخل هذا المنبع.

لتكن Q_1 الحرارة المنتشرة أو الممتصة من طرف المنبع (1)

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{حيث}$$

تكون $Q_1 > 0$ في حالة امتصاص حرارة من طرف المنبع
تكون $Q_1 < 0$ في حالة فقدان حرارة من طرف المنبع

لتكن Q_2 الحرارة المنتشرة أو الممتصة من طرف المنبع (2)

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{حيث}$$

الحرارة المفقودة من طرف أحد المنبعين تمتص من طرف المنبع الثاني

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_2} \quad \text{إذن } Q_2 = -Q_1$$

التغير الكلي

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_1}{T_2} = Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = Q_1 \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

و حسب المبدأ الثاني

$$Q_1 \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \geq 0$$

بما أن T_1, T_2 دائماً موجبة ، توجد حالتين :

1- إذا كان $T_1 > T_2$ $\Leftrightarrow T_2 - T_1 < 0$ لكي نبقي على اتفاق مع المبدأ الثاني

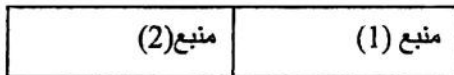
$Q_1 \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \geq 0$ يجب على Q_1 أن تكون أقل من الصفر ، $Q_1 < 0$ هذا يعني أن

المنبع (1) يعطي حرارة للمنبع (2) ، يعني أن المنبع (1) هو المنبع الساخن و

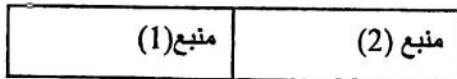
المنبع (2) هو المنبع البارد.

2- إذا كان $T_1 < T_2$ يكون العكس أي أن المنبع (2) هو المنبع الساخن

النتيجة :



إذا كانت $T_1 > T_2 \Leftrightarrow$



إذا كانت $T_1 < T_2 \Leftrightarrow$

الاستنتاج :
التحول التلقائي هو انتقال الحرارة من المنبع الساخن الى المنبع البارد و هو مطابق للتجارب اليومية.

- المبدأ الثاني للتحولات الترموديناميك :

1- الحلقة أحادية المنبع الحراري: Cycle monotheurme:

هي الظاهرة التي يتبادل فيها النظام (الآلة) أثناء تحول حلقى حرارة مع منبع حراري واحد فقط.

أثناء تحول حلقى ΔS نظام + الوسط ΔS الكون ΔS
بما أن تحول النظام حلقى فإن $\Delta S=0$

- لتكن Q (النظام) كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة من طرف النظام.
- لتكن Q (النظام) كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة من طرف المنبع.

$$\Delta S_{source} = \frac{Q_{source}}{T_{source}} = -\frac{Q_{systeme}}{T_{source}}$$

حسب المبدأ الثاني

$$\Delta S_{Univer} = \Delta S_{Systeme} + \Delta S_{source} \geq 0$$

$$\Delta S_u = 0 - \frac{Q_s}{T_{Source}} \geq 0$$

بما أن $T > 0$ دوما موجبة فإن $-Q_s \geq 0 \Leftrightarrow Q_s \leq 0 \Leftrightarrow$ الحرارة منتشرة من طرف النظام.

من المبدأ الأول $W_{Systeme} + Q_{Systeme} = \Delta U_s = 0$ لأن التحول حلقى $\Leftrightarrow W_s = -Q_s \Leftrightarrow W \geq 0$ (النظام) \Leftrightarrow يطبق عمل على النظام.

بالرجوع إلى المثال السابق
علاقة كلاوسيوس لحلقة كارنو :

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q_1}{T_1}$$

حيث Q_1 هي الحرارة الممتصة من النظام في التحول AB

Q_2 هي الحرارة المنتشرة من النظام أثناء التحول CD حيث $\Delta S_{CD} = \frac{Q_2}{T_2}$

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0$$

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0 \Rightarrow \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = 0$$

علاقة كلاوسيس Clausius

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \dots\dots\dots(5.2)$$

مردود حلقة كارنو الدورية :

يعرف مردود حلقة كارنو بأنه النسبة بين العمل المقدم من طرف الآلة خلال الدورة إلى الحرارة المعطاة إلى هذه الآلة من المنبع الساخن.

$$\rho = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{abs}} \quad \dots\dots\dots(5.3)$$

حسب المبدأ الأول $W_{cycle} = -Q_{cycle} = -(Q_1 + Q_2)$
ومنه يكون المردود

$$\rho = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

ومن علاقة كلاوسيس

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \rho = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots(5.4)$$

هذه العلاقة تطبق على الأجهزة الحرارية العكوسة التي تعمل بين درجتَي حرارة T_1 و T_2

التغيرات في الانتروبي لغاز مثالي :

1- بدلالة T و V

يكتب المبدأ الأول المطبق على النظام PVT مغلق في التحولات العكوسة على الشكل التالي:

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev}$$

بما أن $dQ = TdS$ و $dW = -pdV$ بالتعويض نجد $dU = TdS - pdV$ بما أن p, V, T و S كلها متغيرات حالة تبقى هذه العلاقة صالحة حتى للتحولات الغير عكوسة التي تجرى بين نفس الحالتين الابتدائية و النهائية.

في حالة الغاز المثالي $dU = nCv dT$

$$nCv dT = TdS - pdV$$

$$\Rightarrow dS = nCv \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T}$$

بما أن $pV = nRT \Leftrightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ و بالتالي تصبح العلاقة أعلاه

$$\boxed{dS = n \left(Cv \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)} \dots \dots \dots (5.5)$$

هذه العلاقة عامة و تعطي تغيرات S لغاز مثالي أثناء تحول هذا الغاز. في حالة ما إذا كانت Cv ثابتة بين T1 و T2 تصبح المعادلة (5.5) بعد أخذ التكامل

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \left(Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \dots \dots \dots (5.6)$$

مع ملاحظة أن :

$$\Delta S = nCv \ln \frac{T_2}{T_1} \dots \dots \dots (5.7) \quad - \text{ للتحول تحت حجم ثابت.}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \dots \dots (5.8) \quad - \text{ للتحول عند ضغط ثابت.}$$

2- بدلالة T و p :

يمكن اشتقاق علاقة ثابتة للتغير في الانتروبي بدلالة T و p ابتداء من العلاقة (5.5) لغاز مثالي $pV = nRT$ معناه $d(pV) = nRdT$

$$\Rightarrow pdV + Vdp = nRdT$$

نقسم طرفي المعادلة على pV نجد

$$\frac{pdV}{V} + \frac{Vdp}{pV} = \frac{nR}{pV} dT$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

بتعويض هذه العلاقة في المعادلة (1) نجد

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

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

$$\boxed{dS = n \left[C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right]} \dots\dots\dots (5.9)$$

للتحولات المنتهية إذا كان C_p ثابت غير متعلق بدرجة الحرارة

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \left(C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right)$$

مع ملاحظة أن :

$$\Delta S = -n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots (5.10) \quad - \text{ للتحول تحت حجم ثابت.}$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{p_2}{p_1} \dots\dots\dots (5.11) \quad - \text{ للتحول عند ضغط ثابت.}$$

ملاحظة: المعادلتين (5.5) و (5.9) متكافئتين ويمكن استعمال أي منهما.

3- بدلالة p و V :

بأخذ المعادلة وبتعويض $\frac{dT}{T}$ ب $\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}$ نجد

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

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

$$dS = n \left[C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dp}{p} \right] \dots\dots\dots (5.12)$$

وهذه المعادلة متكافئة مع المعادلتين (5.5) و (5.9)

- تغيرات الانتروبي للأجسام الصلبة و السائلة النقية :

1- مع درجة الحرارة (وتحت ضغط ثابت):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dQ}{T} \right)_p$$

حيث dQ_p هي كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي تحت ضغط ثابت ، بما أن تسخين أو تبريد جسم صلب أو سائل تحت ضغط ثابت

$$(dQ)_p = dH = nC_p dT$$

إذا كانت السعة الحرارية للجسم الصلب أو السائل ثابتة في المجال بين T_1 و T_2

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots (5.13)$$

2- مع الضغط (وتحت درجة حرارة ثابتة):

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ &= dQ - dW + pdV + Vdp \\ &= dQ + Vdp \\ &= TdS + Vdp \end{aligned}$$

للأجسام الصلبة و السائلة نقبل أن $dH=0$ لتغيرات طفيفة في الضغط

$$TdS + Vdp = 0 \Rightarrow$$

$$dS = -V \frac{dp}{T} \dots\dots\dots (5.14)$$

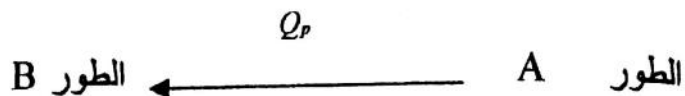
$$\Delta H = - \int \frac{Vdp}{T} = -V \frac{\Delta p}{T}$$

غالبا ما تكون قيمة $\frac{V\Delta p}{T}$ صغيرة للتغيرات الطفيفة في الضغط بحيث يمكن إهمالها

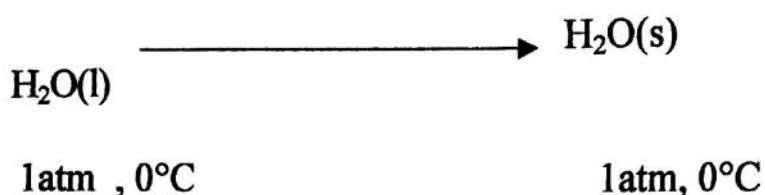
$$\Delta S \approx 0$$

- التغيرات في الانتروبي أثناء تغير الطور (T و p ثابتين) :

بما أن تغير الطور (انصهار أو تبخر ...) يتم بثبوت درجة الحرارة (الضغط معطى) و هكذا يكتب تغير الطور



مثال :



حسب المبدأ الثاني

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int (dQ_{rev})_p = \frac{(Q_{rev})_p}{T}$$

بما أن $\Delta H = (Q_{rev})_p$

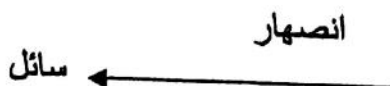
$$\boxed{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}} \dots\dots\dots(5.15)$$

و عليه يكون انتروبي التبخر و انتروبي الانصهار على الشكل :

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$$

إشارة عند تغيرات الأطوار :



لنعتبر انصهار مادة صلب: صلب

$$\Delta H_{fus} > 0 \Rightarrow \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} > 0$$

كذلك بالنسبة لتبخر مادة سائلة: سائل ← تبخر ← بخار

$$\Delta H_{vap} < 0 \Rightarrow \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} < 0$$

والعكس صحيح في حالة الإسالة أو التجمد

غاز ← إسالة ← سائل

$$\Delta H_{liq} < 0 \Rightarrow \Delta S_{liq} = \frac{\Delta H_{liq}}{T} < 0$$

سائل ← تجمد ← صلب

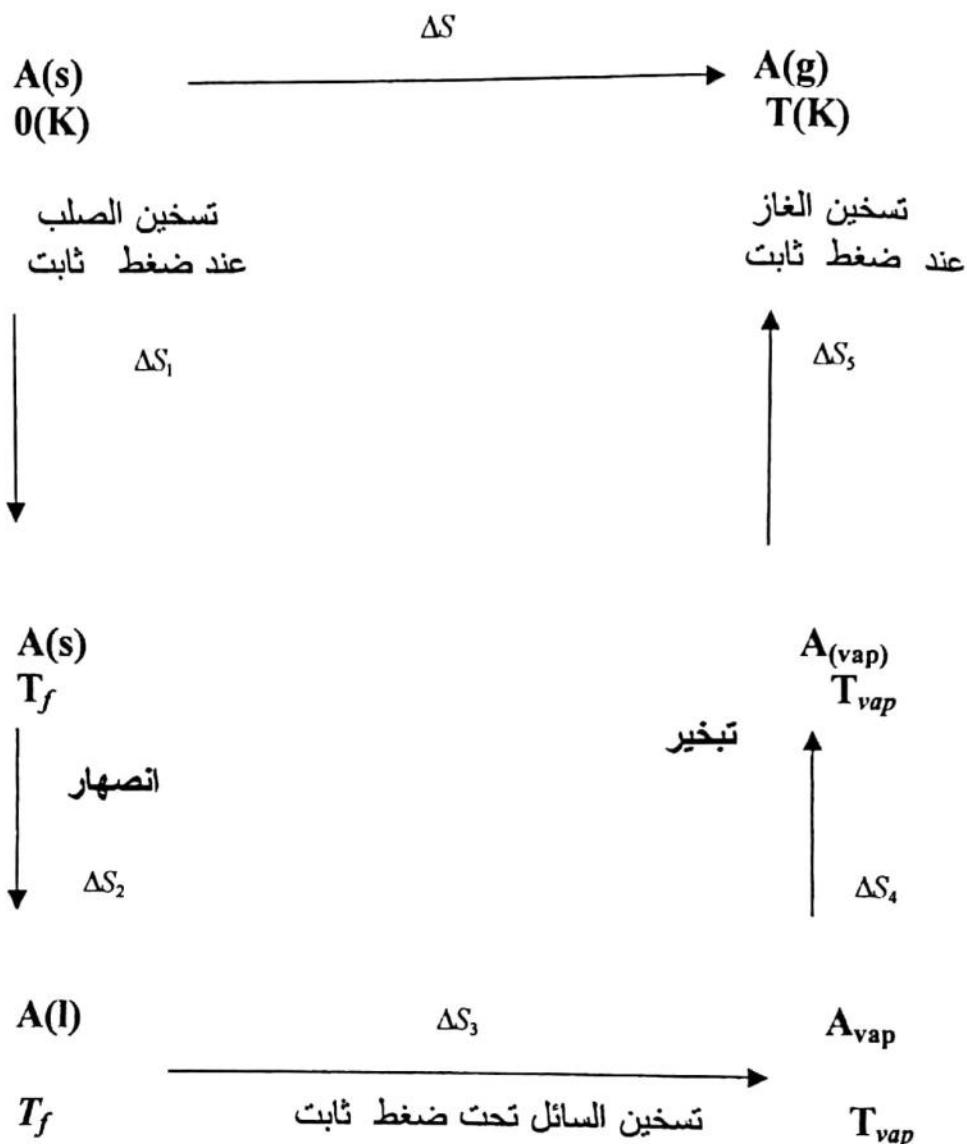
$$\Delta H_{sol} < 0 \Rightarrow \Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol}}{T} < 0$$

أثناء عملية الانصهار و التبخر تتم بزيادة في الانتروبي و هذا متفق مع النظرية الإحصائية للأنتروبي : أثناء عملية انصهار الصلب تنتقل الجزيئات من حالة مرتبة (حيث وضعية هذه الجزيئات مثبتة في الصلب) إلى حالة أقل ترتيب (في السائل تتحرك الجزيئات و تغير وضعيتها باستمرار) = اللانظامية الجزيئات. تزداد انتروبي الجملة ← $\Delta S > 0$ كذلك في حالة تبخر جسم سائل، الجزيئات تكون في حالة غير منظمة (فوضوية) .

- الانتروبي المطلق لجسم نقي :

تحديد الانتروبي المطلق لـ n مول من جسم نقي في الحالة الغازية و في درجة الحرارة T

نتصور الحالات التالية :



بما أن S دالة حالة فإن :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

$$\Delta S = n \int_0^{T_f} Cp(s) \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + n \int_{T_f}^{T_{vap}} Cp(l) \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + n \int_{T_{vap}}^T Cp(g) \frac{dT}{T}$$

بما أن $\Delta S = S_T - S_0$ بالتعريف

حيث S_T هي انتروبي الجسم A في الدرجة T
و S_0 هي انتروبي الجسم A في الدرجة 0 كلفن

$$S_0 = 0$$

$$\Delta S = S_T$$

S_T هو الانتروبي المطلق للجسم النقي عند الدرجة T

ملاحظة :

- فوق الدرجة 20 كلفن السعات الحرارية معروفة بشكل جيد
 - تحت الدرجة 20 كلفن نلجا إلى معادلة ديباي التجريبية $C_p = aT^3$
- حيث a ثابت لجسم صلب معطى ، في هذه الحالة تقسم معادلة ΔS_1 إلى حدين

$$\Delta S_1 = n \int_0^{20} a \frac{T^3}{T} dT + n \int_{20}^{T_f} C_p(s) \frac{dT}{T}$$

$$= n \left[\frac{aT^3}{T} \right]_0^{20} + n \int_{20}^{T_f} C_p(s) \frac{dT}{T}$$

* الانتروبي المطلق القياسي :

عند الشروط القياسية و تحت الدرجة 298 كلفن يرمز الانتروبي المطلق لجسم نقي بـ S_{298}^0 و يدعى بالانتروبي المطلق القياسي عند الدرجة 298 كلفن

* التغير في الانتروبي أثناء تفاعل كيميائي (انتروبي التفاعل) :

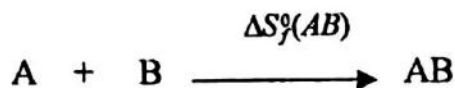
$$\Delta S_T^P = \sum S_T^P(\text{produits}) - \sum S_T^P(\text{réac}) \dots\dots(5.16)$$

الشروط القياسية و عند الدرجة 298 كلفن

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{produits}) - \sum S_{298}^0(\text{réactifs}) \dots\dots(5.17)$$

ملاحظة :

الانتروبي المطلق القياسي للمركب AB : $S^0(AB)$ يختلف عن انتروبي التكوين القياسي لهذا المركب $\Delta S_f^0(AB)$

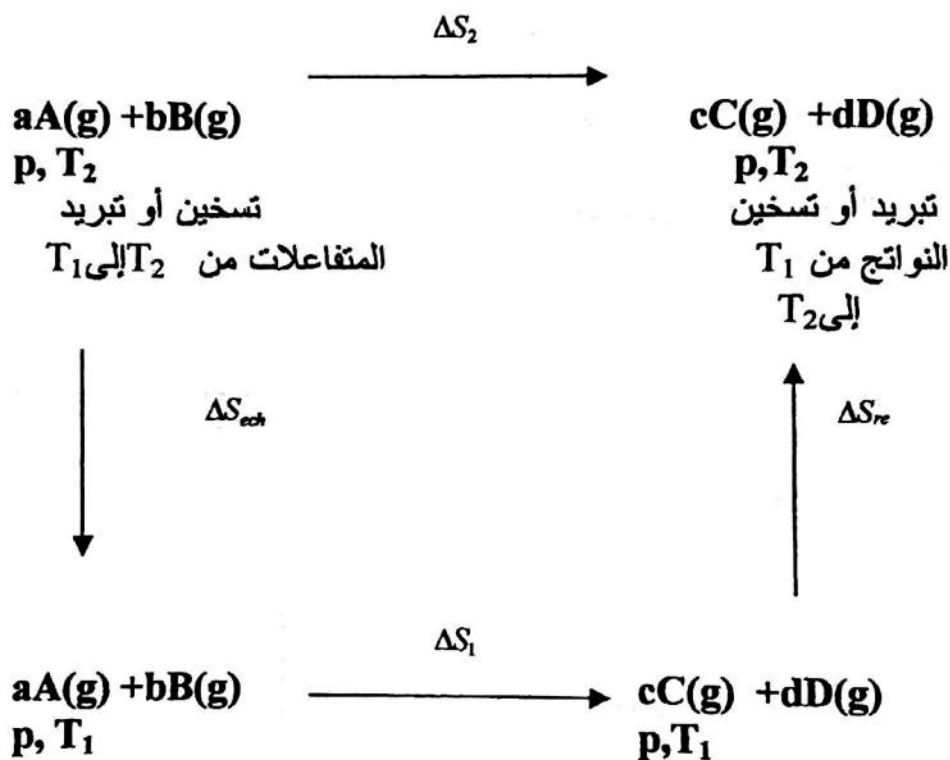


$$\Delta S^{\circ}(AB) = S^{\circ}(AB) - [S^{\circ}(A) + S^{\circ}(B)] = S^{\circ}(AB)$$

• تغير انتروبي التفاعل مع درجة الحرارة وعند ثبوت الضغط :

حساب تغير انتروبي التفاعل أثناء تفاعل كيميائي عند الدرجة T2 بمعرفة تغير الانتروبي لهذا التفاعل عند T1 (بثبوت الضغط).

نعتبر التفاعل التالي :



S دالة حالة و بالتالي

$$\Delta S_2 = \Delta S_{ech} + \Delta S_1 + \Delta S_{ref}$$

$$= \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{[aCp(A)+bCp(B)]}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{[cCp(C)+dCp(D)]}{T} dT$$

بما أن $\int_{T_1}^{T_2} = -\int_{T_2}^{T_1}$ فإن

$$\Delta S = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{[aCp(A)+bCp(B)] - [cCp(C)+dCp(D)]}{T} dT$$

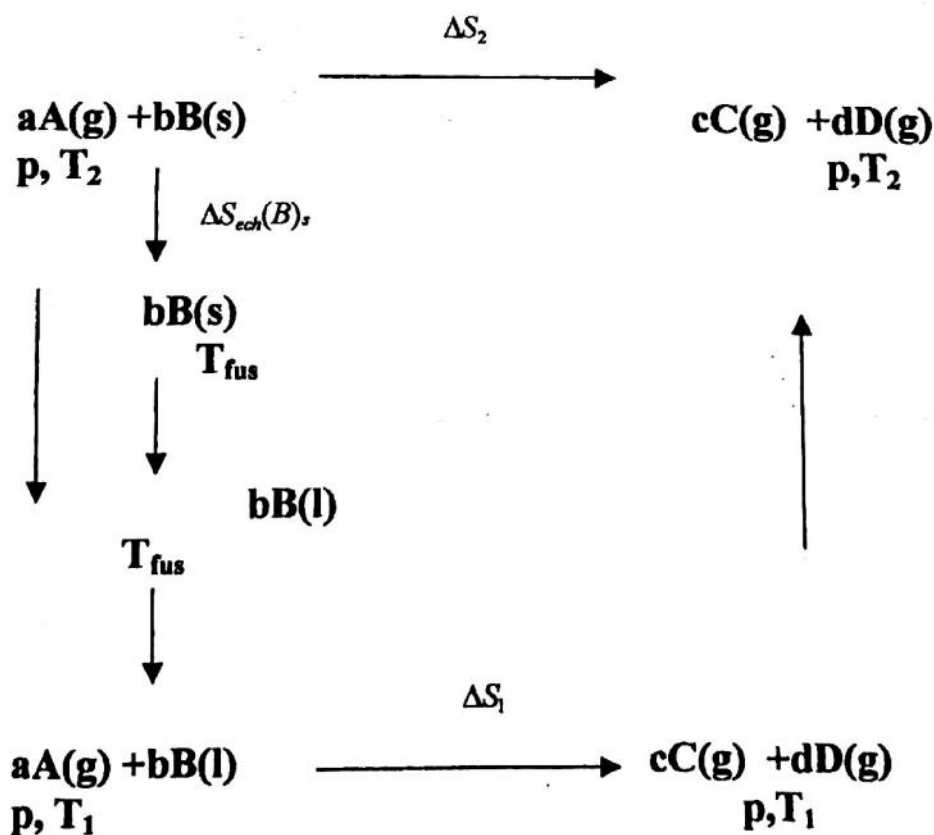
$$\boxed{\Delta S = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta nCp}{T} dT} \dots\dots\dots(5.18)$$

$$\Delta nCp = \sum nCp(P) - \sum nCp(R)$$

عندما تكون Cp مستقلة عن درجات الحرارة تصبح المعادلة

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta nCp \ln \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots(5.19)$$

ملاحظة : خلال هذا التحول المتفاعلات و النواتج لا يحدث لها تغير في الطور عندما تنتقل من T_1 إلى T_2 أو العكس ، لكن عندما يتم تغير في الطور أثناء التفاعل لأحد المتفاعلات أو النواتج يجب الأخذ بعين الاعتبار هذا التغير في الطور.



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S (A \text{ تسخين}) + \Delta S (B \text{ تسخين}) + \\ \Delta S (B \text{ انصهار}) + \Delta S (B \text{ تسخين السائل}) + \\ \Delta S (C+D \text{ تبريد})$$

* تغير انتروبي التفاعل مع الضغط وعند ثبوت درجة الحرارة:

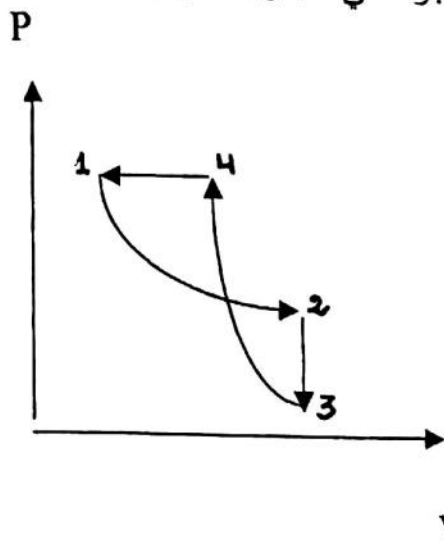
$$\Delta S_f^P \text{ بحساب } \Delta S_f^P \text{ بمعرفة}$$

باستعمال نفس الخطوات السابقة يمكن الوصول إلى النتيجة التالية

$$\Delta S_T^{P'} = \Delta S_f^P + \Delta S (\text{انضغاط المتفاعلات}) + \Delta S (\text{تمدد النواتج})$$

مسائل :

5-1- ليكن المخطط التالي مع المعطيات الموجودة في الجدول المرفق



	P(ATM)	V(L)	T(°K)
1	10	1	600
2	2	5	600
3	1	5	300
4	10	1.25	750

أحسب ΔS من أجل كل تحول.

5-2- أحسب ΔS من أجل تحول واحد مول من اليود I_2 من الحالة الصلبة عند $25^\circ C$ إلى الحالة الغازية عند $184^\circ C$ تحت ضغط واحد جو.

CP I_2 (S) (J/MOL.°K)	54,6
Cp I_2 (l) (J/mol.°K)	81,5
ΔH (fus) (J/mol)	15633
ΔH (vap) (J/mol)	25498
T(fus) I_2	113,6
T(vap) I_2	184

5-3- ليكن التفاعل التالي :



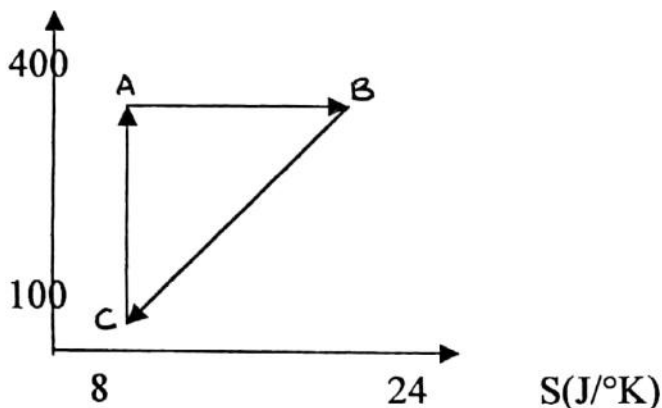
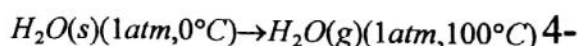
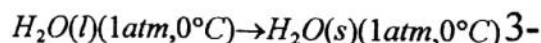
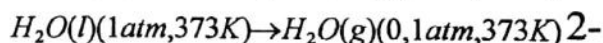
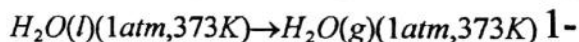
أحسب: -1 ΔS عند $(298^\circ K, 1 \text{ جو})$ -2 ΔS عند $(1000^\circ K, 1 \text{ جو})$

	AL(S)	AL	AL ₂ O ₃ (S)	O ₂ (G)
Cp (cal/mol.°K)	6,7	7	29	7,5
S° (u.e) .4	6,8	-	12,2	49

يعطى :

$T(\text{fus}) \text{ Al} = 932 \text{ }^\circ\text{K}$	$\Delta H(\text{fus}) \text{ Al} (\text{Kcal/mol}) = 2,5$
---	---

4-5 - ليكن المخطط الأنتروبي المقابل لسلسلة من التحولات العكوسة لغاز مثالي. أحسب الحرارة المتبادلة بين النظام والوسط الخارجي أثناء كل تحول ثم للحلقة. $T(^\circ\text{K})$

5-51- أحسب ΔS من أجل التحولات التالية:

2- أحسب التغير في الأنتروبي عند مزج 10 غ من الجليد عند 0°C مع 20 غ ماء عند 90°C في مسعر حراري ذي جدران كاظمة .

يعطى :

$$C_p(H_2O)_g = 8\text{cal/mol.K}, C_p(H_2O)_l = 18\text{cal/mol.K}, C_p(H_2O)_s = 9\text{cal/mol.K},$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(H_2O) = 9700\text{cal/mol} \rightarrow 100^\circ\text{C} \quad \Delta H_{\text{fus}}(H_2O) = 1440\text{cal/mol} \rightarrow 0^\circ\text{C}$$

5-6 - أحسب تغيرات الأنتروبي عند تحول 2 مول من غاز الهيدروجين من الحالة

$$(V_1 = 30\text{l}, P_1 = 202,2\text{KPa}) \rightarrow (V_2 = 100\text{l}, P_2 = 101,3\text{KPa})$$

$$C_p(H_2) = 30,96\text{J/mol.K} \quad \text{يعطى :}$$