

الفصل السادس الانتروبي و القانون الثاني في الديناميكا الحرارية

العمليات التلقائية Spontaneous Processes

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 حار الى جسم بارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً أبداً .
- تتدحرج الأجسام من المواقع المرتفعة الى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد الى المواقع المرتفعة تلقائياً .
- ذوبان السكر في القهوة تلقائياً ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً في شكله الابتدائي .
- 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:

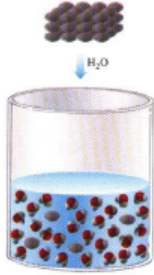
يحترق الألماس في جو من الأكسجين (O_2) ويعطي CO_2 ولكن لا يمكن أن يعطي (CO_2) ألماساً وأكسجين حتى لو سخن عند درجات حرارة عالية جداً . عندما يتعرض الحديد تلقائياً للماء والأكسجين يصدأ ولكن صدأ الحديد لا يمكن أن يتحول تلقائياً الى حديد.

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 للوصول إلى وضع أقل في الطاقة (أكثر استقراراً) أي أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات.

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 للوصول إلى وضع أقل في الطاقة (أكثر استقراراً) أي أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات.

الأنتروبي Entropy

تعريفه: الأنتروبي يرمز له (بالرمز S)

هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى- العشوائية)

يبين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام أو باختصار الأنتروبي هو: مقياس للعشوائية (مقياس لعدم الإنتظام)

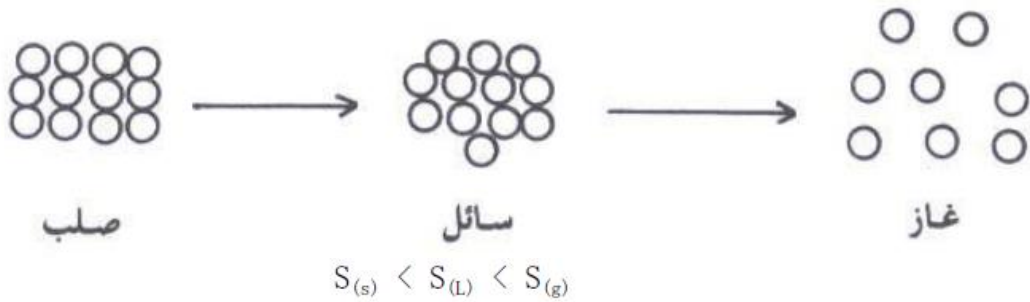
تعريف أدق للأنتروبي

الأنتروبي تصف الى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات (S) : خاصية تيرموديناميكية انتظام النظام

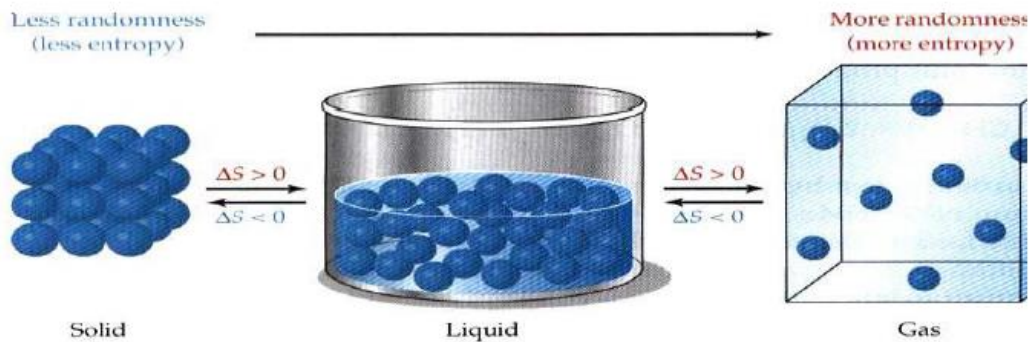
وتشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات. وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة، وكلما كان النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة.

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 .



$S_{(g)}$: أنتروبي المادة الغازية ، $S_{(L)}$: أنتروبي المادة السائلة ، $S_{(s)}$: أنتروبي المادة الصلبة



س: هل الأنتروبي دالة للحالة؟

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

وحدات الأنتروبي :

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \text{من المعادلة}$$

فإن الأنتروبي يقاس بوحدة (J/K) ولمول واحد من المادة بوحداث (J/K mol).

القانون الثاني في التيرموديناميك**The Second Law of Thermodynamics**

ويمكن لهذا القانون أن يصاغ بصياغات أخرى أو تعبيرات أخرى من أهمها:

صيغة بلانك: " لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل الحرارة إلى شغل بدون أن تفقد جزءاً من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية".

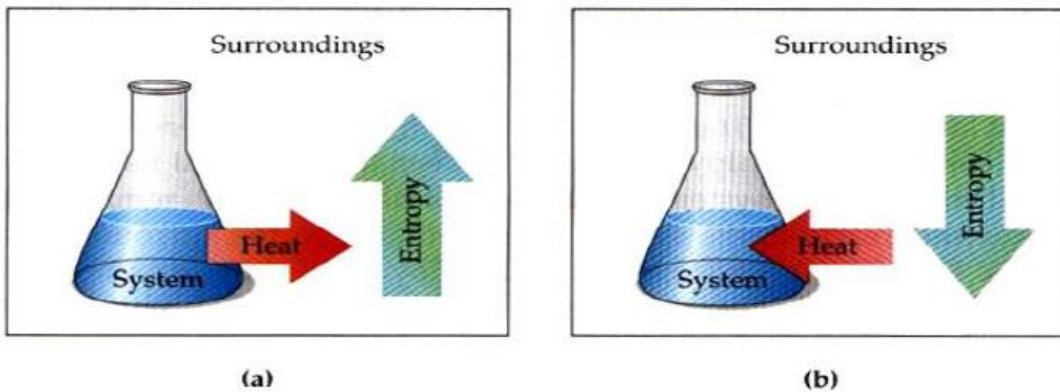
صيغة كلفن: من المستحيل استعمال العملية الدائرية لنقل الحرارة من مستودع حراري وتحويل هذه الحرارة الى شغل وبدون نقل كمية معينة من الحرارة من جسم ذي درجة حرارية عالية الى جسم ذي درجة حرارية منخفضة وبنفس الوقت.

صيغة كلاسيوس: من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة. ومثل هذه الصياغات للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الإجابة على السؤال فيما إذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين أو عملية فيزيائية معينة تلقائياً أم لا. لذلك يلزم تقديم دالة تيرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الأنتروبي (s).

نص القانون الثاني في الترموديناميك وفقاً لدالة الأنتروبي

وينص القانون الثاني وفقاً للأنتروبي 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 .

**الطاقة والأنتروبي**

الطاقة لا تفنى ولا تستحدث أي تبقى ثابتة حسب قانون حفظ الطاقة خلال التغيرات الكيميائية أو الفيزيائية ، بينما تصاحب هذه التغيرات زيادة في قيمة الأنتروبي.

القانون الثاني رياضياً:

التغير في الأنتروبي (ΔS_t) عبارة عن مجموع التغير في أنتروبي النظام (ΔS_s) والتغير في أنتروبي المحيط (ΔS_r)

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r$$

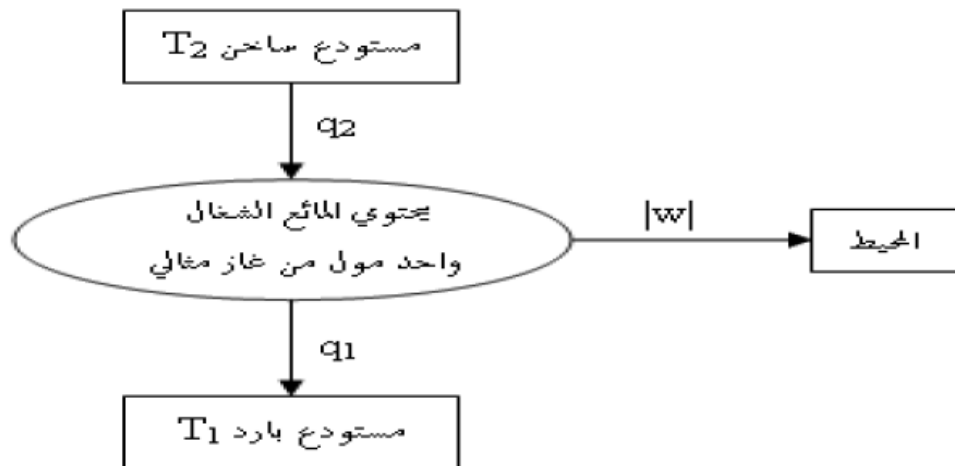
وحسب القانون الثاني فإن التغير الكلي في الأنتروبي (ΔS_t) كمية موجبة لأي عملية تلقائية $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r > 0$

أما عند التوازن : $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r = 0$

وبالتالي عندما ($\Delta S_t = +$) يكون التفاعل تلقائياً.

دورة كارنوت Carnot Cycle

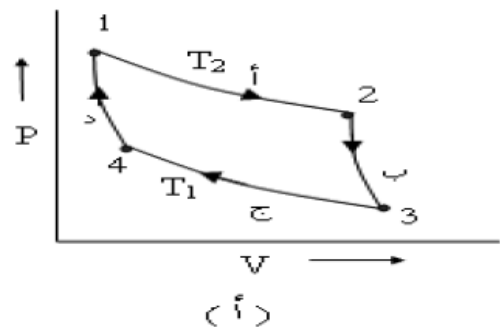
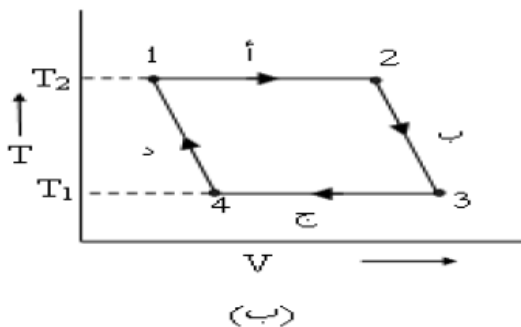
دورات كارنوت هي دورات مثالية فرضت لتشغيل آلة حرارية (تقوم بتحويل الحرارة إلى شغل) أو تلاجة أو مضخة حرارية (دفاية أو سخان). وفي الآلة الحرارية لكارنوت تنتقل الحرارة من مستودع ساخن عند (T_2) وتحول جزئياً إلى شغل، وينقل ما تبقى من الحرارة في مستودع بارد عند درجة حرارة (T_1) كما بالشكل التالي :



آلة كارنوت الحرارية

في هذه الآلة تعود المادة الشغالة (والتي يمكن اعتبارها واحد مول من غاز مثالي) في نهاية قيامها بمهامها إلى حالتها الأولية بحيث تمثل العملية دورة كاملة، وتتم خطوات الدورة بصورة انعكاسية ويمكن تمثيلها في الرسم التالي

(أ) مخطط (P-V) لدورة آلة كارنوت أو (ب) مخطط (T-V) لدورة آلة كارنوت .



(ب) مخطط (T-V) لدورة آلة كارنوت .

(أ) مخطط (P-V) لدورة آلة كارنوت

وتتم دورة ماكينة الحرارة في أربع خطوات :

(أ) تمدد أيزوثيرمالي انعكاسي، (Reversible Isothermal Expansion)،

يتم خلاله تمدد الغاز من حالة (1) إلى حالة (2) وامتصاصه حرارة (+q₂) من المستودع الساخن عند (T₂) والقيام بعمل شغل (W₁₂) على محيطه وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$\Delta E = 0 , \quad q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$\therefore W_{12} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(ب) تمدد أدياباتي انعكاسي، (Reversible Adiabatic Expansion)

يتم خلاله تمدد الغاز من الحالة (2) إلى الحالة (3) دون أن يفقد النظام أو يكتسب حرارة ($q=0$) بينما يقوم الغاز بعمل شغل (W_{23}) على الوسط المحيط بقيمة هذا الشغل سالبة.

$$q_2 = 0, \quad W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} P dV$$

$$\Delta E = W_{23} = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

$$\therefore W_{23} = - C_v(T_1 - T_2)$$

(ج) انضغاط أيزوثيرمالي انعكاسي، (Irreversible Isothermal Compression)

وفيه يتحول الغاز من حالة (3) إلى حالة (4). والحرارة الممتصة (q_1) لها قيمة سالبة حيث تسري الحرارة من الغاز إلى المستودع البارد عند (T_1) والشغل على الغاز (W_{34}) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$\Delta E = 0, \quad q_1 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad W_{34} = - \int_{V_3}^{V_4} P dV$$

(د) انضغاط أدياباتي انعكاسي، (Irreversible Adiabatic Compression)

وفيه يتحول الغاز من حالة (4) إلى الحالة (1) الإبتدائية عند (T_2). وحيث أن النظام معزول حرارياً فإن ($q=0$) والشغل على الغاز (W_{41}) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$q_1 = 0, \quad W_{41} = - \int_{V_4}^{V_1} P dV$$

$$\Delta E = W_{41} = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$\therefore W_{41} = - C_v(T_2 - T_1)$$

وحيث أن الغاز قد عاد في نهاية الدورة لحالته الإبتدائية، فإنه تبعاً للقانون الأول في الترموديناميك

$$\Delta E = 0 = q_1 + q_2 + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$= q_1 + q_2 + w$$

حيث w ترمز إلى محصلة الشغل المبذول على الغاز. أي أن

$$W_{\text{cycle}} = w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$W_{\text{cycle}} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

كفاءة الآلة الحرارية (ε): (Efficiency of a heat engine)

تُعرف على أنها تساوي النسبة بين الشغل المبذول على الوسط المحيط إلى الحرارة الممتصة من مستودع الحرارة

$$\varepsilon = \frac{-W}{q_2} = \frac{q_1 + q_2}{q_2} \quad \text{أي أن } (T_2) \text{ الساخن عند}$$

وبالتعويض عن قيمة q_1, q_2 نحصل على

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

$$\therefore \varepsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{حيث أن } \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_2}{V_1}$$

وهذه المعادلة تعطينا الكفاءة القصوى لماكينة يمكن تشغيلها بين مستودعي حرارة، كما أنها توضح أن جميع

المكينات الانعكاسية التي تعمل بين درجتي حرارة تتساوى في الكفاءة.

أي أن الحرارة الممتصة من المستودع الساخن مقسومة على درجة حرارته تساوي الحرارة الممتصة من المستودع منخفض الحرارة مقسومة على درجة حرارته.

- معنى ذلك أن الكفاءة دائماً أقل من الواحد الصحيح من العلاقة التالية: $\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2}$
- الكفاءة = صفر عندما $T_1 = T_2$ أي أن الماكينة لن تنجز شغل خلال الدورة،
- والكفاءة 100% كلما اقتربت T_1 من الصفر المطلق.
- عندما $T_1 = 0$ فإن $T_2 = \infty$ وهذا مستحيل الحدوث لأنه لا يمكن تحقيق أي من الحالتين حتى تصبح $\varepsilon = 1$ وهذه النتيجة تؤكد مرة أخرى أن كفاءة الآلة يجب أن تظل دائماً أقل من الواحد كما أنه لا يمكن تحويل كل الحرارة الممتصة عند درجة حرارة عالية إلى شغل ولكن يمكن تحويل جزء منها.
- كفاءة الآلة في دورة كارنوت لا تعتمد على المادة الشغالة أو العامل المستخدمة بل تعتمد على الفرق بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما وكلما كان الفرق كبير بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما كلما كانت الكفاءة أعلى.

التغير في الأنثروبي للعمليات الانعكاسية (التحول الطوري):**Entropy change in reversible processes:**

مثل انصهار صلب ، تبخر سائل ، اتزان بين حالتين متبلرتين يمكن ايجاد ΔS من العلاقة التالية:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

التغير في الأنثروبي للعمليات الأديباتية الانعكاسية:

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

التغير في الأنثروبي للغاز المثالي:

في العمليات الانعكاسية وفي حالة استخدام الغاز المثالي كمادة شغالة .

من القانون الأول $dE=dq-dw$ ----- (1)

$$\therefore dq=dE+dw$$

ولكن $dE=C_v dT$ ، $dw=pdV$ ----- (2)

بالتعويض من معادلة (2) في معادلة (1)

(3)----- $dq= C_v dT+ pdV$

بالنسبة لغاز مثالي (عندما $n=1$ mole)

(4)----- $P =RT/V$ ← $PV=RT$

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) نحصل على

$$\therefore dq= C_v dT + RTdV/V$$

بقسمة طرفي المعادلة على T

$$\therefore dq/T= C_v dT/T + RdV/V$$

ولكن $dS=dq/T$ من القانون الثاني

$$ds= C_v dT/T + RdV/V$$

$$ds = C_v d \ln T + R d \ln V$$

بتكامل طرفي المعادلة باستخدام الحدود مع افتراض أن C_v في مدى درجات الحرارة الضيق.

$$\int_{S1}^{S2} dS = C_v \int_{T1}^{T2} d \ln T + R \int_{V1}^{V2} d \ln V$$

$$(5) \text{-----} \Delta S = C_v \ln \frac{T2}{T1} + R \ln \frac{V2}{V1}$$

يمكن إيجاد التغير في الأنتروبي بدلالة الضغط ودرجة الحرارة من المعادلة العامة للغازات المثالية

$$(6) \text{-----} \frac{P1V1}{T1} = \frac{P2V2}{T2}$$

وبالتعويض من معادلة (6) في معادلة (5) نحصل على حيث أن $C_p + C_v = R$

$$(7) \text{-----} \Delta S = C_p \ln \frac{T2}{T1} + R \ln \frac{P1}{P2}$$

وتعتبر المعادلتان (5)، (7) هما المعادلتان الأساسيتان اللازمتان لحساب التغير في الأنتروبي للعمليات أو التغيرات التي تشمل الغاز المثالي.

أولاً: عند ثبوت درجة الحرارة :

أي أن $T_2 = T_1$ بالتعويض في المعادلتان (5,7)

$$(8) \text{-----} \Delta S_T = R \ln \frac{V2}{V1}$$

$$(9) \text{-----} \Delta S_T = R \ln \frac{P1}{P2}$$

ثانياً: اعتماد الأنتروبي على درجة الحرارة:

(أ) **عند حجم ثابت:** بما أن الحجم ثابت فإن $V_1 = V_2$

بالتعويض في معادلة (5)

$$(10) \text{-----} \Delta S_v = C_v \ln \frac{T2}{T1}$$

هذه المعادلة تبين تغير الأنتروبي مع درجة الحرارة عند ثبوت الحجم.

(ب) **عند ثبات الضغط:**

بما أن الضغط ثابت فإن $P_1 = P_2$ بالتعويض في معادلة (7) نحصل على

$$(11) \text{-----} \Delta S_p = C_p \ln \frac{T2}{T1}$$

هذه المعادلة تبين تغير الأنتروبي مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط .

القانون الثالث للديناميكا الحرارية: الأنتروبي القياسي Standard Entropy

القانون الثالث للثيرموديناميك: ينص على:

"الأنتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0K) يساوي صفرًا".

وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماماً 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 أنتروبي المادة عند هذه الدرجة بالأنتروبي المطلق (S°) ويعني ذلك أن الأنتروبي 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 الأنتروبي المطلق للمادة.

تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية: Entropy Change in Chemical Reactions

التغير في الأنتروبي القياسي (ΔS°):

هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة.

$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

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

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

طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

يرمز لطاقة جيبس الحرة بالرمز (G)، تعرف من العلاقة :

$$(G = H - TS)$$

وطاقة جيبس الحرة هي خاصية ثيرموديناميكية تجمع بين أنتروبي وإنثالبي النظام من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائي. ووحدات الطاقة الحرة G هي وحدات الطاقة أي الجول .

ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة (التغير في الطاقة الحرة):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

س) بالإعتماد على المعادلة: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها ؟

الجواب:

1- إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنثالبي ΔH أي $(\Delta H = -)$ ، وزيادة في الإنتروبي ΔS ، أي أن $(\Delta S = +)$ فإن :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون سالبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة

2- إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنثالبي ΔH أي $(\Delta H = +)$ ، وانخفاض في الإنتروبي ΔS أي أن $(\Delta S = -)$ فإن : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$

وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون موجبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

3- إذا كانت قيمة كل من $(\Delta S = +)$ و $(\Delta H = +)$ ،

فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا ؟

أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) عالية بشكل يجعل الحد فإن $(T\Delta S)$ أكبر من الحد (ΔH) :

$\Delta G < 0$ وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً.

ب) إذا كانت درجة الحرارة منخفضة بحيث $(\Delta H > T\Delta S)$

فإن : $\Delta G > 0$ ويكون التفاعل غير تلقائي.

4- إذا كانت قيمة كل من $(\Delta S = -)$ و $(\Delta H = -)$:

أ) عند درجات الحرارة المنخفضة فإن : $(\Delta G < 0)$ سالبة ويكون التفاعل تلقائياً .

ب) عند درجات الحرارة العالية تكون $\Delta G > 0$ موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي

(5) إذا كانت قيمة $\Delta G = 0$

فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.