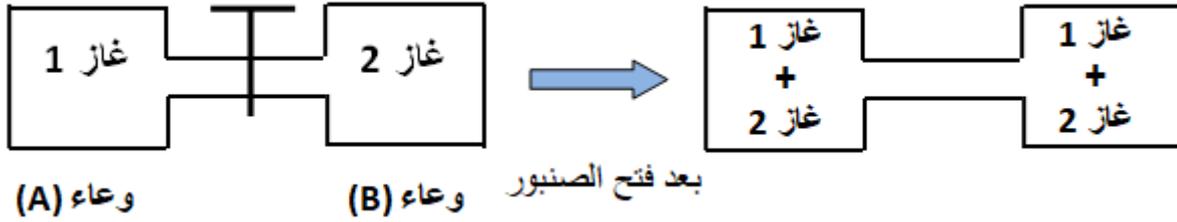


## الفصل الرابع : المبدأ الثاني و الثالث للترموديناميك

**1- مقدمة:** كل التحولات الطبيعية تلقائية في نظام معزول لا تتأثر بالوسط الخارجي, حيث تعرف العملية التلقائية بالعملية الفيزيائية أو الكيميائية التي تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير أي عامل خارجي. وليس من الضروري أن تكون هذه العملية (التحول) سريع لأن السرعة ليست شرطا مهما في تحديد التلقائية.

### أمثلة :

- انتقال الحرارة من جسم ساخن الى جسم بارد, ولكن العكس لا يحدث.
- تدحرج الأجسام من المواقع المرتفعة إلى الأماكن المنخفضة, ولكن العكس لا يحدث إلا بتدخل عامل خارجي.
- عند وضع غازين, الأول في وعاء (A), و الثاني في وعاء (B), بعد فتح الصنبور فإن الغازان ينتشران داخل الوعائين تلقائيا دون تدخل الوسط الخارجي.

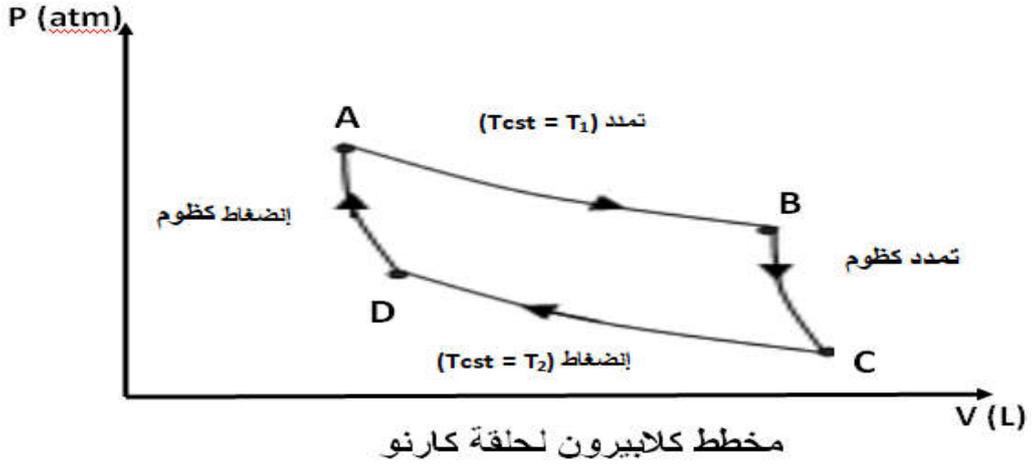


**الخلاصة:** توضح هذه الأمثلة أن العمليات التي تحدث تلقائيا في اتجاه محدد واحد لا يمكن أن تحدث تلقائيا في الاتجاه المعاكس رغم أن الطاقة الداخلية تكون محفوظة حتى في التحول العكسي. أي أن المبدأ الأول محفوظ في الحالة العكسية, هذا ما ألزم وجود قانون ثاني للترموديناميك حيث يحدد الاتجاه التلقائي للتحول.

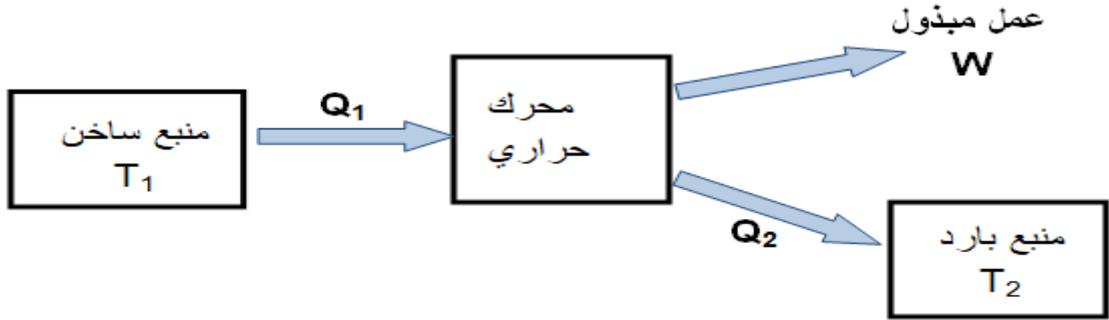
**2- نص المبدأ الثاني :** لا يمكن لنظام معزول الذي حدث له تحول (تطور) الرجوع إلى حالته الابتدائية.

### **3- دورة كارنو لغاز مثالي: (مبدأ عمل بعض المحركات الحرارية)**

و عبارة عن مجموعة من التحولات العكوسة التي يخضع لها غاز مثالي بحيث الحالة الابتدائية تنطبق على الحالة النهائية أي هذه التحولات تشكل حلقة. وتتكون هذه الحلقة من أربعة تحولات عكوسة بحيث تحولات بثوت درجة الحرارة و تحولات كظومان.



إذن المحرك الحراري يأخذ كمية من الحرارة من المنبع الساخن و من هذه الحرارة يعطي عمل مبدول و كمية من الحرارة إلى المنبع البارد.



في خلال مدة زمنية يعود النظام إلى حالته الابتدائية و بذلك يكون المحرك قد أنجز دورة أو حلقة مغلقة , حيث أن الحلقة تتكون من تحويلين تحت درجة حرارة ثابتة و تحويلين كظوميين.

### دراسة حلقة كارنو:

• التحول من A إلى B:

$$\begin{aligned}
 & A \xrightarrow{T \text{ Cst}} B \Rightarrow V_B > V_A \text{ (تمدد الغاز)} \\
 & \Rightarrow \Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0 \text{ (حج 1)} \Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} \\
 & \text{تحويل عكوس لغاز مثالي} \Rightarrow W_{AB} = - \int P dV = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\
 & Q_{AB} = -W_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = Q_1 > 0 \text{ (} V_B > V_A \text{)} \\
 & Q_1: \text{ كمية الحرارة المأخوذة من المنبع الساخن (} T_1 \text{)} \\
 & Q_{AB} = Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = nRT_1 \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) \dots \dots \dots (1)
 \end{aligned}$$

• التحول من B إلى C:

$$B \xrightarrow{\text{كظوم}} C \Rightarrow Q_{BC} = 0$$

$$V_C > V_B \text{ (تمدد الغاز)}$$

بما أن التحول كظوم  $\Rightarrow$  نستطيع تطبيق علاقات لابلاس  $\Rightarrow PV^\gamma = Cst, TV^{\gamma-1} = Cst$

$$\Rightarrow P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma \text{ و } T_C V_C^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1} \dots \dots \dots (2)$$

• التحول من C إلى D:

$$C \xrightarrow{T \text{ Cst}} D \Rightarrow P_D > P_C \text{ (إنضغاط الغاز)}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD} = 0 \text{ (ح ك ح 1)} \Rightarrow Q_{CD} = -W_{CD}$$

تحول عكوس لغاز مثالي  $\Rightarrow W_{AB} = - \int P dV = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$

$$Q_{CD} = -W_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = Q_2 < 0 \text{ ( } V_D < V_C \text{)}$$

كمية الحرارة المعطاة من طرف الغاز إلى المنيع البارد ( $T_2$ ):  $Q_2$

$$Q_{CD} = Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = nRT_2 \ln\left(\frac{P_C}{P_D}\right) \dots \dots \dots (3)$$

• التحول من D إلى A:

$$D \xrightarrow{\text{كظوم}} A \Rightarrow Q_{DA} = 0$$

$$V_A < V_D \text{ (إنضغاط الغاز)} \text{ و } P_A > P_D$$

بما أن التحول كظوم  $\Rightarrow$  نستطيع تطبيق علاقات لابلاس  $\Rightarrow PV^\gamma = Cst, TV^{\gamma-1} = Cst$

$$\Rightarrow P_D V_D^\gamma = P_A V_A^\gamma \text{ و } T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \dots \dots \dots (4)$$

من العلاقتين (2) و (4) نجد :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \dots \dots \dots (2) \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \dots \dots \dots (4) \end{array} \right. \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

من العلاقة (1) نجد:

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

من العلاقة (3) نجد:

$$Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = nR \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

إذن:

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

أي أن:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

**مردود المحرك  $\tau$ :** و هو مقدار العمل المقدم للوسط الخارجي على كمية الحرارة المأخوذة من الوسط الخارجي.

$$\tau = \frac{-W}{Q_1} = \left| \frac{W}{Q_1} \right|$$

الطاقة الداخلية للجسم تبقى محفوظة خلال التحول الحلقى.

$$\Delta U_{\text{حلقية}} = W_{\text{حلقية}} + Q_1 + Q_2 \Rightarrow W_{\text{حلقية}} = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\tau = \frac{-W_{\text{حلقية}}}{Q_1} = \frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\tau\% = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \times 100$$

$T_2$  : درجة حرارة المنبع البارد.

$T_1$  : درجة حرارة المنبع الساخن.

**ملاحظة:**

للحصول على عمل من دورة حرارية يجب على الأقل توفر منبعان حراريان أحدهما ساخن و الآخر بارد، و كما أنه لا يمكن تحويل كل الحرارة إلى عمل لأن المردود أقل من الواحد ويكون المردود جيدا كلما كان الفرق بين درجتي حرارة المنبعين كبيراً.  
العالم كارنو توفي بداء الكوليرا ودفنت أغلب مؤلفاته معه خوفاً من انتشار المرض وعمره يناهز 36 سنة.

**مثال تطبيقي:** يعمل محرك حراري وفق حلقة كارنو بين منبعين أحدهما ساخن ذو درجة حرارة  $T_1 = 630^\circ\text{C}$  و الآخر بارد ذو درجة حرارة  $T_2 = 45^\circ\text{C}$ . أحسب مردود المحرك الحراري و العمل المقدم من طرف المحرك إذا علمت أن كمية الحرارة المأخوذة من المنبع الساخن  $Q_1$  تساوي 100 KJ.

**الحل:**

حساب مردود المحرك:

$$\tau\% = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{45 + 273}{630 + 273}\right) \times 100 = 64.7\%$$

حساب العمل المقدم:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow Q_2 = -\frac{T_2}{T_1} \cdot Q_1 = -\left(\frac{45 + 273}{630 + 273}\right) \cdot 100 = -35.22\text{Kj}$$

$$W = -(Q_1 + Q_2) = -(100 + (-35.22)) = -64.78\text{Kj}$$

**4- الانتروبي:**

من خلال العلاقة السابقة  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

و المبرهن عليها في حلقة كارنو يمكن تعميم هذه النتيجة على أي حلقة عكوسة لأي غاز مثالي، حيث نعرف دالة جديدة تسمى بالانتروبي ويرمز لها ب: S وعبارتها التفاضلية هي:

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

الانتروبي هي تفاضل تام (تكامل هذه الكمية خلال تحول حلقي معدوم) وهذه العلاقة هي العبارة التفاضلية للمبدأ الثاني، فخلال تحول جملة من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B عبر مسلك عكوس، يكون التغير في الانتروبي لا يرتبط بالمسلك المتبع حيث:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

و وحدتها هي: J/mol.K أو cal/mol.K

**دراسة حلقة ABA في حالة تحول غير عكوس:** نعتبر تطور جملة الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B عبر مسلك غير عكوس (حقيقي).



نفرض وجود مسلك عكوس يعود بالجملة من الحالة B إلى الحالة A , إذن الحلقة ABA غير عكوسة ويمكن تطبيق مترابحة Clausius:

$$\oint_{ABA} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \quad \text{ومنه:}$$

$$S_A - S_B = \int_B^A dS = \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{مع العلم أن:}$$

إذن:

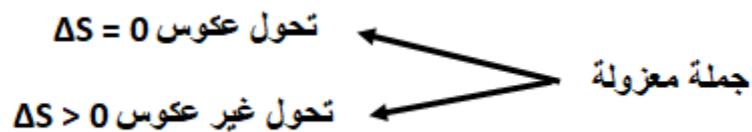
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + (S_A - S_B) < 0 \Rightarrow S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

إذا كانت الجملة معزولة خلال المسلك الغير عكوس (من A إلى B) فإنه لا يوجد تبادل حراري مع الوسط الخارجي.

ومنه:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_B - S_A > 0$$

نلاحظ من خلال الحلقة ABA الغير عكوسة أن أنتروبي جملة معزولة خلال تحول حقيقي (غير عكوس) يزداد , و يبقى ثابتا في حالة تحول عكوس.



### الاستنتاج:

- خلال تحول حقيقي (غير عكوس) أنتروبي النظام المعزول يزداد.
- خلال تحول عكوس أنتروبي النظام المعزول ثابت.
- و الكون هو مثال لنظام معزول , ومنه فإن أنتروبي الكون يبقى ثابتا عندما يكون التحول عكوس ويزداد بالنسبة لتحول غير عكوس و لا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون.

$$\Delta S_{univers} \geq 0$$

**أنتروبي النظام أو الجملة:** تعرف عبارة الأنتروبي لنظام أو جملة بالعلاقة التالية:

$$\Delta S = \Delta \sigma + \Delta_e S = S_f - S_i$$

حيث:

$\Delta S$ : التغير في الأنتروبي (دالة حالة) لنظام يتطور وهو نفسه بالنسبة لتحول عكوس أو غير عكوس.

$\Delta \sigma$ : الأنتروبي الناتج داخل النظام أو الجملة ويعرف أيضا بجزئي المنبع Terme de source و حسب قيمته نعرف طبيعة أو نوع التحول

تحول عكوس  $\Rightarrow \Delta \sigma = 0$

تحول غير عكوس ( حقيقي )  $\Rightarrow \Delta \sigma > 0$

$\Delta_e S$ : التغير في الأنتروبي المكتسب من الوسط الخارجي و الذي يعرف أيضا بجزئي التبادل Terme d'échange و هو ليس بدالة حالة. و عموما يساوي إلى نسبة كمية الحرارة المكتسبة من طرف الجملة على درجة حرارة المنبع (درجة حرارة الوسط الخارجي) حيث:

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{source}}}$$

- إشارة  $\Delta_e S$  مرتبطة بإشارة كمية الحرارة المتبادلة .
- و لتعيين قيمة  $\Delta \sigma$  يجب معرفة قيمتي  $\Delta S$  و  $\Delta_e S$  حيث:

$$\Delta \sigma = \Delta S - \Delta_e S$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{source}}}$$

**حالة خاصة (جملة معزولة):** في هذه الحالة لا يوجد تبادل حراري  $\Leftarrow$

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta \sigma$$

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{source}}} = 0 \Rightarrow \Delta S = \Delta \sigma \geq 0$$

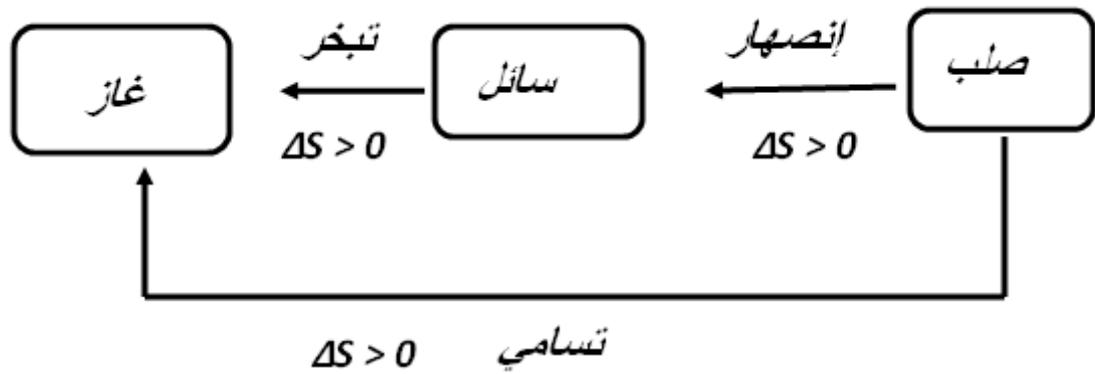
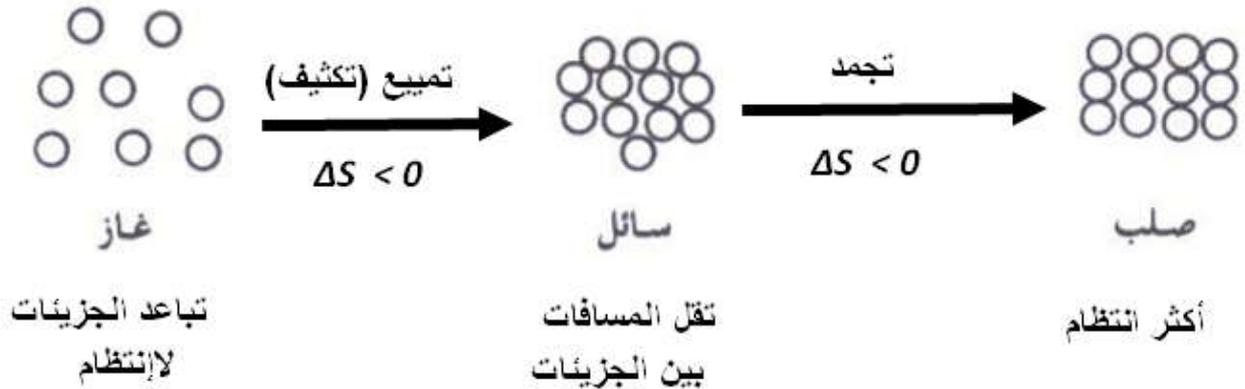
تحول عكوس  $\Rightarrow \Delta \sigma = 0$

تحول تلقائي ( غير عكوس )  $\Rightarrow \Delta \sigma > 0$

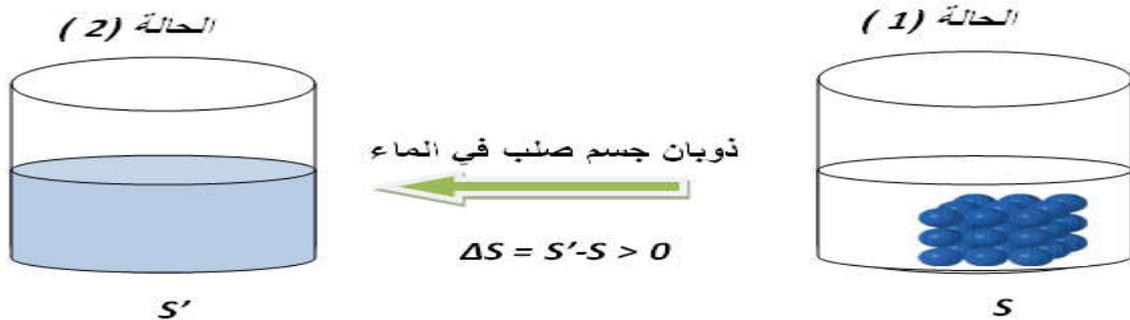
**التفسير الفيزيائي للانتروبي:** الانتروبي  $S$  هي دالة حالة ترموديناميكية وتعتبر مقياس لدرجة الانتظام أو العشوائية للنظام.

$$\Delta S = S_f - S_i$$

**$\Delta S$  للتغيرات الفيزيائية:**



**عملية إذابة صلب في سائل:**



المرور من الحالة (1) منتظمة إلى الحالة (2) أقل إنتظام.

إذن الأنتروبي تصف إلى أي مدى تصل درجة الفوضى أو عدم الانتظام لجسيمات الجملة و تشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات.  
و نلخص في الجدول التالي مختلف التحولات الفيزيائية و إشارة التغير في الأنتروبي الموافقة لكل تحول.

تحول من الانتظام إلى الانتظام $\Delta S < 0$	تحول من الانتظام إلى الانتظام $\Delta S > 0$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>g \longrightarrow L</math> تمييع</li> <li>• <math>L \longrightarrow S</math> التجمد</li> <li>• ذوبان غاز في سائل</li> <li>• تبلور المواد الصلبة <math>CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>L \longrightarrow g</math> تبخر</li> <li>• <math>S \longrightarrow L</math> الانصهار</li> <li>• <math>S \longrightarrow g</math> التسامي</li> <li>• ذوبان جسم صلب في سائل</li> </ul>

### تطبيق المبدأ الثاني على الغازات المثالية خلال تحولات عكوسة:

#### 1- عبارة الأنتروبي بدلالة T و V:

حسب المبدأ الأول :  $dU = dW + dQ$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dU = dW + TdS$$

$$dW = -P_{ext}dV = -PdV \Rightarrow dU = -PdV + TdS$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{nR}{V} dV = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

#### ملاحظة :

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow T \text{ Cst عندما تكون}$$

$$\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow V \text{ Cst عندما تكون}$$

## 2- عبارة الانتروبي بدلالة T و P:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + VdP + PdV$$

$$dH = dQ + dW + VdP + PdV$$

$$dW = -PdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS$$

$$dH = dQ + dW + VdP + PdV = TdS - PdV + VdP + PdV = TdS + VdP$$

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} - \int_{P_1}^{P_2} nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = nC_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = nC_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

ملاحظة:

$$\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \Rightarrow T \text{ Cst عندما تكون}$$

$$\Delta S = nC_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow P \text{ Cst عندما تكون}$$

## 3- عبارة الانتروبي بدلالة P و V:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \dots \dots \dots (1)$$

$$dS = nC_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \dots \dots \dots (2)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nC_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$n(C_P - C_V) \frac{dT}{T} = nR \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) \Rightarrow nR \frac{dT}{T} = nR \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right)$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \dots \dots \dots (3)$$

بتعويض (3) في (1) نجد :

$$dS = nC_V \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_V \frac{dP}{P} + n(C_V + R) \frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_V \frac{dP}{P} + nC_P \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} + nC_P \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nC_V \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) + nC_P \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

ملاحظة :

$$\Delta S = nC_P \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \Rightarrow P \text{ Cst عندما تكون}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \Rightarrow V \text{ Cst عندما تكون}$$

نستطيع تلخيص كل العلاقات السابقة في الجدول التالي و ذلك بالنسبة لتحول n مول من غاز مثالي تحول عكوس:

$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta U$	$W$	$Q$	ظيفة التحول (نوع التحول)
$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ $\Delta S = nR \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$	$\Delta H = 0$	$\Delta U = 0$	$W = 0$	$Q = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ $Q = nRT \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$	تحول إنتروبي مبرجة الحرارية T: isotherme T: Cst
$\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$	$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = nC_p(T_2 - T_1)$	$dW = -PdQ$ $W = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ $W = -nRT \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$	$Q = nC_p \Delta T$ $Q = nC_p(T_2 - T_1)$	تحول إنتروبي الضغط T: isochore V: Cst
$\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$	$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = nC_p(T_2 - T_1)$ $\Delta U = Q + W$ $\Delta U = nC_p(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$	$dW = -PdV$ $W = -P(V_2 - V_1)$	$Q = Q_p = \Delta H$ $Q_p = nC_p(T_2 - T_1)$	تحول إنتروبي الضغط T: isochore P: Cst
$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$	$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = nC_p(T_2 - T_1)$	$W = nC_p(T_2 - T_1)$ $W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$	$Q = 0$	تحول نظير $Q = 0$

## أنماط الانتروبي:

**1- أنتروبي تغير الحالة (الطور):** عند ضغط ثابت (P Cst) و درجة حرارة ثابتة (T Cst) .  
 أثناء تغير الطور لجسم نقي فإن الضغط يبقى ثابتا و يساوي الضغط الجوي و كذلك درجة  
 حرارة تغير الطور تبقى ثابتة, في هذه الحالة التغير في الانتروبي يساوي:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{Transformation}}{T_{Transformation}}$$

$$\Delta S_{fusion} = \frac{n\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} ; \Delta S_{vaporisation} = \frac{n\Delta H_{vaporisation}}{T_{vaporisation}}$$

$$\Delta H_{fusion} = L_{fusion}; \Delta H_{vaporisation} = \Delta L_{vaporisation}$$

L : الحرارة اللاتية (الكامنة) J/mol أو cal/mol

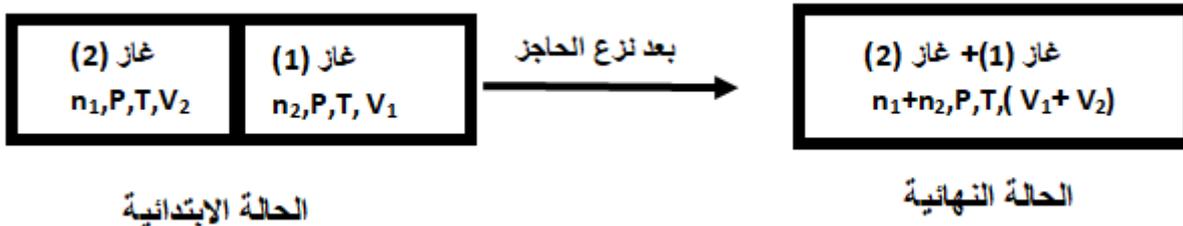
### مثال:

أحسب  $\Delta S$  الموافقة لهذا التحول:

$$\begin{aligned} H_2O_{(L)} &\rightarrow H_2O_{(g)} \\ T_{vapaorisation} &= 100^\circ C \\ \Delta H_{vaporisation} &= 40,4Kj/mol \\ \Delta S_{vaporisation} &= \frac{n\Delta H_{vaporisation}}{T_{vaporisation}} = \frac{40,4 \times 10^3}{100 + 273} = 108,3 J/K \end{aligned}$$

### 2- أنتروبي الخليط:

**1-2) حالة غازين مختلفين و عند درجة حرارة ثابتة:** ليكن لدينا غازين مختلفين  
 موجودين داخل وعائين منفصلين عن بعضهما البعض بواسطة غطاء عازل كظوم تحت  
 نفس الضغط و درجة الحرارة.



$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU - dW}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{dW}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$T \text{ Cst} \Rightarrow \Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \Rightarrow \Delta S_{Tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right); \Delta S_2 = n_2 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

$$\Delta S_{Tot} = n_1 R \ln \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left( 1 + \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$P \text{ Cst}; T \text{ Cst} \Rightarrow PV_1 = n_1 RT; PV_2 = n_2 RT \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$\Delta S_{Tot} = n_1 R \ln \left( 1 + \frac{n_2}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left( 1 + \frac{n_1}{n_2} \right)$$

$$\Delta S_{Tot} = n_1 R \ln \left( \frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left( \frac{n_2 + n_1}{n_2} \right)$$

$$\Delta S_{Tot} = -n_1 R \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) - n_2 R \ln \left( \frac{n_2}{n_2 + n_1} \right)$$

$$\Delta S_{Tot} = -n_1 R \ln(X_1) - n_2 R \ln(X_2) = -R[n_1 \ln(X_1) + n_2 \ln(X_2)]$$

$$\Delta S_{Tot} = -R \sum_{i=1}^n n_i \ln(X_i)$$

حيث:

$n_i$ : عدد مولات الغاز  $i$

$X_i$ : الكسر المولي للغاز  $i$

**مثال:**

أحسب  $\Delta S$  الموافق لتحضير خليط مكون من 1 مول من غاز الأكسجين و 2 مول من غاز الهيدروجين، بفرض أنه لا يوجد تفاعل كيميائي بينهم وأنه عكوس:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n n_i \ln(X_i) = -R \left[ 1. \ln \left( \frac{1}{3} \right) + 2. \ln \left( \frac{2}{3} \right) \right]$$

$$\Delta S = -8,314. \left[ 1. \ln \left( \frac{1}{3} \right) + 2. \ln \left( \frac{2}{3} \right) \right] = 15,87 \text{ J/K}$$

**(2-2) حالة غازين من نفس الطبيعة و عند درجات حرارة مختلفة:**



بعد إزالة الحاجز و عند التوازن الحراري فان:

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

نفرض ان الغاز هو غاز مثالي و  $C_p$  ثابت اذن:

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$dS_1 = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$P \text{ Cst} \Rightarrow dS_1 = nC_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

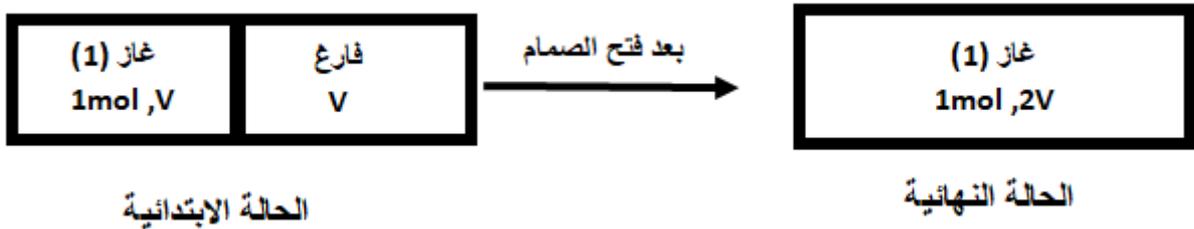
$$\Delta S_2 = nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) \Rightarrow \Delta S_{Tot} = nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$\Delta S_{Tot} = nC_p \left[ \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) \right] = nC_p \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 \times T_2}\right)$$

$$\Delta S_{Tot} = nC_p \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4(T_1 \times T_2)}\right)$$

### مثال تطبيقي 1:

يحتوي تركيب على وعائين معزولين متساويين في الحجم يصل بينهما صمام. نضع في احدهما 1مول من غاز و نفرغ الثاني تماما. احسب التغير في الانتروبي عند فتح الصمام بين الوعائين حيث ينتشر الغاز في كامل الحجم. (درجة الحرارة تبقى ثابتة)



$$V_f = 2V ; n_{Tot} = 1\text{mol} ; T_f = T_i = \text{Cst}$$

$$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = 1 \times 8,314 \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = 5,76 \text{ J/K}$$

## مثال تطبيقي 2:

احسب التغير في مقدار الانتروبي و قيمة العمل لعملية انضغاط غاز بطريقة متساوية الدرجة من الحالة الابتدائية ( $P_1=1,05 \text{ atm}$  ;  $V_1= 0,03 \text{ m}^3$  ;  $T_1= 15^\circ\text{C}$ ) إلى الحالة النهائية ( $P_2 = 4,2 \text{ atm}$ ).

المعطيات:  $M = 28 \text{ g/mol}$

## الحل:

حساب n:

$$P_1V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{1,05 \times 0,03 \times 10^3}{0,082 \times (273 + 15)} = 1,334 \text{ mol}$$

$$\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

$$TCst \Rightarrow \Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = -1,334 \times 8,314 \ln\left(\frac{4,2}{1,05}\right) = -15,37 \text{ J/K}$$

لنحسب العمل:

$$TCst \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow w = -Q$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \Rightarrow Q = T\Delta S \Rightarrow W = -T\Delta S = -288 \times (-15,37) = 4426,56 \text{ J}$$

طريقة ثانية:

$$W = - \int P dV = - \int nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$P_1V_1 = nRT; P_2V_2 = nRT \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = -nRT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -1,334 \times 8,314 \times 288 \ln\left(\frac{1,05}{4,2}\right) = 4428,06 \text{ J}$$

## المبدأ الثالث للترموديناميك:

**مقدمة:** لقد أثبتت التجارب التي أجراها كل من *Nernst* و *Planck* على الأجسام الصلبة و عند درجات حرارة منخفضة أن الحرارة النوعية للأجسام الصلبة تنخفض بشكل ملحوظ.

## نص مبدأ القانون الثالث:

أنتروبي الأجسام الصلبة النقية البلورية في شكلها الأكثر استقرار, ونكتب:

$$S_{0^\circ\text{K}} = 0$$

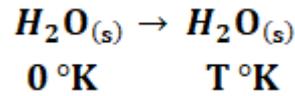
و من نتائج هذا المبدأ مايلي:

1- الحرارة النوعية لكل الأجسام تؤول إلى الصفر عندما تقترب درجة الحرارة الى الصفر المطلق.

2- عند الصفر المطلق فان الحركة الداخلية للدقائق تكون معدومة و بالتالي فان الجسم البلوري يكون في حالة انتظام أعظمي و الانتروبي الموافق له يكون معوما, بعد رفع درجة الحرارة, تبدأ الدقائق في الحركة بطريقة عشوائية و بالتالي فان حالة عدم الانتظام تزداد و الانتروبي يزداد أيضا.

3- إن هذا المبدأ يسمح لنا بحساب الانتروبي المطلق باستعمال العلاقات السابقة.

**مثال:**



عند الصفر المطلق الماء موجود في حالة صلبة ومنه:

$$\Delta S = S_f - S_i = S^\circ_{T^\circ K} - S^\circ_{0^\circ K} = S^\circ_{T^\circ K}$$

$$S^\circ_{T^\circ K} : \text{الانتروبي المطلق المولي عند } T^\circ K$$

$$S^\circ_{0^\circ K} : \text{الانتروبي المطلق المولي عند } 0^\circ K$$

**الانتروبي المطلق لجسم نقي عند  $T^\circ K$  :** نعتبر 1 مول من جسم نقي نرفع درجة حرارته من  $0^\circ K$  إلى  $T^\circ K$  عند ضغط ثابت:



$$\Delta S = S_f - S_i = \Delta S = S^\circ_{T^\circ K} - S^\circ_{0^\circ K} = S^\circ_{T^\circ K}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S = S^\circ_{T^\circ K} = & \int_{0^\circ K}^{T_{fus}} C_P(A)_s \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{\acute{e}bu}} C_P(A)_l \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{\acute{e}bu}} \\ & + \int_{T_{\acute{e}bu}}^{T^\circ K} C_P(A)_g \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

## حالات خاصة:

1- حساب الانتروبي المطلق عند الشروط المعيارية  $S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$  : إذا كان الجسم الصلب يبقى صلب في الشروط المعيارية فان:

$$\Delta S = S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} - S^{\circ}_{0^{\circ}\text{K}} = S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{298^{\circ}\text{K}} C_P(A)_S \frac{dT}{T}$$

الجدول التالي يعطي بعض قيم الانتروبي المطلق عند الشروط المعيارية لبعض العناصر:

C <sub>graphite</sub>	CuO(s)	H <sub>2</sub> O(l)	O <sub>2</sub> (g)	المركب
0,6	10,4	16,7	49	$S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}$ (cal/mol.K)

2- حساب الانتروبي المطلق عند الدرجة  $T^{\circ}\text{K}$  :

$$S^{\circ}_{T^{\circ}\text{K}} = S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} + \int_{298^{\circ}\text{K}}^{T^{\circ}\text{K}} C_P(A) \cdot \frac{dT}{T}$$

في حالة عدم وجود تحول في الحالة الفيزيائية خلال التغير في درجة الحرارة من 298 °K الى  $T^{\circ}\text{K}$ .

## انتروبي تفاعل كيميائي:

- التغير في النتروبي لتفاعل كيميائي عند درجة حرارة ثابتة يحسب بواسطة قانون هاس.
- في الشروط المعيارية ( $P = 1 \text{ atm}, T = 298^{\circ}\text{K}$ ) , التغير في النتروبي لتفاعل يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta S^{\circ}_{R,298^{\circ}\text{K}} = \sum \alpha_i S^{\circ}_i (\text{النواتج}) - \sum \beta_i S^{\circ}_i (\text{المتفاعلات})$$

المعاملات الستوكيومترية :  $\alpha_i, \beta_i$

- في حالة درجة حرارة متغيرة فان التغير في الانتروبي يحسب باستعمال قانون كيرشوف (في حالة عدم وجود تحول في الحالة الفيزيائية بالنسبة للمتفاعلات و النواتج خلال التغير في درجة الحرارة:

$$\Delta S^{\circ}_{R, T^{\circ}\text{K}} = \Delta S^{\circ}_{R,298^{\circ}\text{K}} + \Delta C_P \int_{298}^{T} \frac{dT}{T} \Leftarrow C_P \neq f(T) \text{ في حالة} *$$

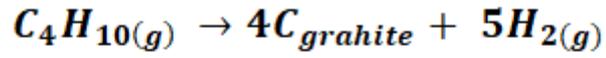
$$\Delta S^{\circ}_{R, T^{\circ}\text{K}} = \Delta S^{\circ}_{R,298^{\circ}\text{K}} + \int_{298}^{T} \Delta C_P \frac{dT}{T} \Leftarrow C_P = f(T) \text{ في حالة} *$$

$$\Delta C_P = \sum \alpha_i C_{P_i} (\text{النواتج}) - \sum \beta_i C_{P_i} (\text{المتفاعلات})$$

المعاملات الستوكيومترية :  $\alpha_i, \beta_i$

## أمثلة:

1- ليكن التفاعل الكيميائي :

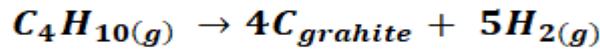


$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(C_{grahite}) = 5,74\text{J/molK}$$

$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(H_{2(g)}) = 130,68\text{J/molK}$$

$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(C_4H_{10(g)}) = 320,23\text{J/molK}$$

التغير في الانتروبي لهذا التفاعل هو :



$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(C_{grahite}) = 5,74\text{J/molK}$$

$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(H_{2(g)}) = 130,68\text{J/molK}$$

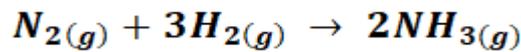
$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(C_4H_{10(g)}) = 320,23\text{J/molK}$$

$$\Delta S^{\circ}_{R,298\text{ }^{\circ}\text{K}} = 4S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(C_{grahite}) + 5S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(H_{2(g)}) - S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(C_4H_{10(g)})$$

$$\Delta S^{\circ}_{R,298\text{ }^{\circ}\text{K}} = 4(5,74) + 5(130,68) - 320,23 = 356,13\text{J/molK}$$

$$\Delta S^{\circ}_{R,298\text{ }^{\circ}\text{K}} > 0 \text{ لأن } n_{gi} < n_{gf}$$

2- ليكن التفاعل الكيميائي :



$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(N_{2(g)}) = 191,61\text{J/molK}$$

$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(H_{2(g)}) = 130,68\text{J/molK}$$

$$S^{\circ}_{298\text{ }^{\circ}\text{K}}(NH_{3(g)}) = 192,45\text{J/molK}$$

التغير في الانتروبي لهذا التفاعل هو :

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{R,298^{\circ}\text{K}} &= 2S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{NH}_{3(g)}) - S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{N}_{2(g)}) \\ &\quad - 3S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{H}_{2(g)}) \\ \Delta S^{\circ}_{R,298^{\circ}\text{K}} &= 2(192,45) - (191,61) - 3(130,68) \\ &= -198,75 \text{ J/molK}\end{aligned}$$

$\Delta S^{\circ}_{R,298^{\circ}\text{K}} < 0$  لأن  $n_{gi} > n_{gf}$  الحالة النهائية أكثر إنتظام من الحالة الابتدائية

### مثال تطبيقي 1:

1- أحسب الإنتروبي المطلق المولي المعياري للماء عند  $298^{\circ}\text{K}$  حيث:  
 $\Delta H_{\text{fus},273}(\text{H}_2\text{O})_s = 1440 \text{ cal/mol}$  ;  $S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O})_s = 10,28 \text{ cal/mol.k}$

$$C_p(\text{H}_2\text{O})_L = (11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3}T)$$

2- أحسب التغير في الأنتروبي المولي المعياري لتفاعل تشكل الماء عند  $298^{\circ}\text{K}$  حيث :  
 $S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)_g = 31,21 \text{ cal/mol.K}$  ;  $S^{\circ}_{298}(\text{O}_2)_g = 49 \text{ cal/mol.K}$  ; 20

### الحل:

1- حساب الإنتروبي المطلق المولي المعياري للماء عند  $298^{\circ}\text{K}$ :

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Tot}} = S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_L) - S^{\circ}_{273^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_S) = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_L) = S^{\circ}_{273^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_S) + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \frac{n\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = \frac{1 \times 1440}{273} = 5,27 \text{ cal/molK}$$

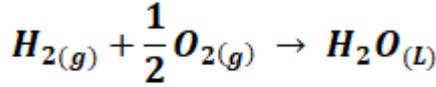
$$\Delta S_2 = \int_{273}^{298} nC_p(\text{H}_2\text{O}_L) \frac{dT}{T} = \int_{273}^{298} 1 \left( \frac{11,2}{T} + 7,17 \times 10^{-3} \right) dT$$

$$\Delta S_2 = 11,2 \ln \left( \frac{298}{273} \right) + 7,17 \times 10^{-3} (298 - 273) = 1,1606 \text{ cal/molK}$$

$$S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_L) = S^{\circ}_{273^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_S) + \Delta S_1 + \Delta S_2 = 10,28 + 5,27 + 1,1606$$

$$S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_L) = 16,71 \text{ cal/molK}$$

2- حساب التغير في الأنتروبي المولي المعياري لتفاعل تشكل الماء عند  $298^{\circ}\text{K}$ .

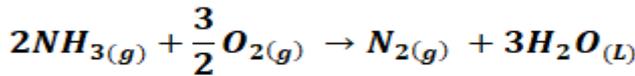


$$\Delta S^\circ_{R,298^\circ K} = S^\circ_{298^\circ K}(H_2O_{(L)}) - S^\circ_{298^\circ K}(H_{2(g)}) - \frac{1}{2} S^\circ_{298^\circ K}(O_{2(g)})$$

$$\Delta S^\circ_{R,298^\circ K} = 16,71 - 31,21 - \frac{1}{2}(49) = -39 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S^\circ_{R,298^\circ K} < 0 \text{ (زيادة الانتظام)}$$

### مثال تطبيقي 2:



ليكن التفاعل الكيميائي التالي :

أحسب  $\Delta S^\circ$  لهذا التفاعل عند :

- درجة الحرارة  $298^\circ K$ .
- درجة الحرارة  $300^\circ K$  حيث يكون الماء في الحالة السائلة.
- درجة الحرارة  $400^\circ K$  حيث يكون الماء في الحالة الغازية.

المعطيات: عند  $T = 25^\circ C$  و  $P = 1 \text{ atm}$

$H_2O_{(L)}$	$H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$NH_{3(g)}$	المركب
69,94	188,72	191,5	205,0	192,6	$S^\circ \text{ (J/molK)}$
75,30	33,58	29,12	29,37	35,1	$C_p \text{ (J/molK)}$

$$\Delta H_{\text{vapo}}(H_2O_{(L)}) = 40,5 \text{ KJ/mol}$$

### الحل:

- حساب  $\Delta S^\circ$  عند درجة الحرارة  $298^\circ K$ .

$$\Delta S^\circ_{R,298^\circ K} = 3S^\circ_{298^\circ K}(H_2O_{(L)}) + S^\circ_{298^\circ K}(N_{2(g)}) - 2S^\circ_{298^\circ K}(NH_{3(g)}) - \frac{3}{2} S^\circ_{298^\circ K}(O_{2(g)})$$

$$\Delta S^\circ_{R,298^\circ K} = 3(69,94) + 191,5 - 2(192,6) - \frac{3}{2}(205,0)$$

$$\Delta S^\circ_{R,298^\circ K} = -291,38 \text{ J/molK}$$

- حساب  $\Delta S^\circ$  عند درجة الحرارة  $300^\circ K$ .
- لا يوجد تغير في الحالة الفيزيائية بالنسبة للمتفاعلات او النواتج خلال التغير في درجة الحرارة من  $298^\circ K$  إلى  $300^\circ K$  إذن حسب قانون كيرشوف:

$$\Delta S^{\circ}_{R, 300\text{ }^{\circ}\text{K}} = \Delta S^{\circ}_{R, 298\text{ }^{\circ}\text{K}} + \int_{298}^{300} \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

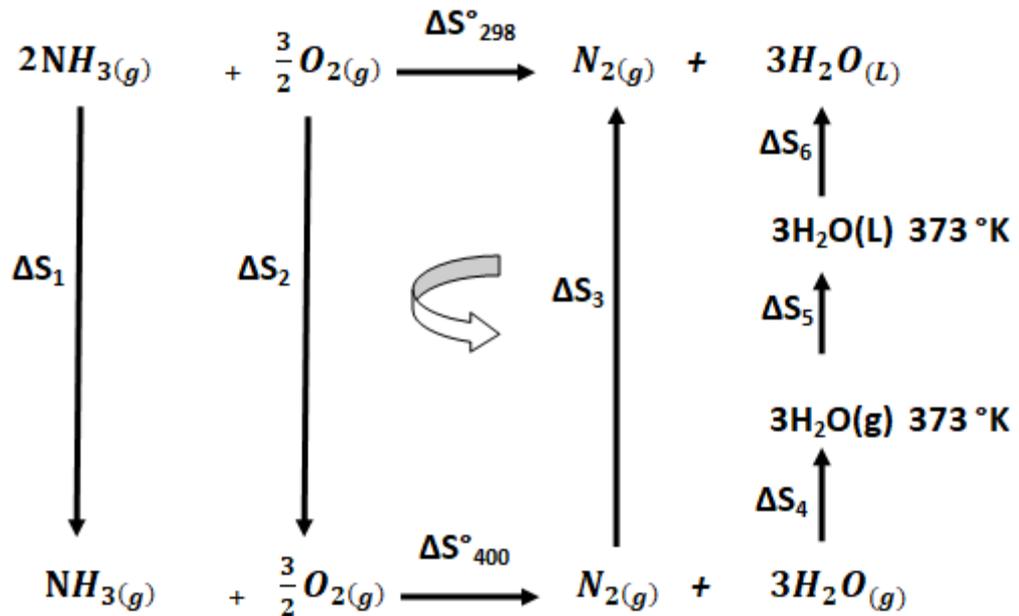
$$\Delta C_P = C_P(N_{2(g)}) + 3C_P(H_2O_{(L)}) - 2C_P(NH_{3(g)}) - \frac{3}{2}C_P(O_{2(g)})$$

$$\Delta C_P = 29,12 + 3(75,30) - 2(35,1) - \frac{3}{2}(29,37) = 140,765 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S^{\circ}_{R, 300\text{ }^{\circ}\text{K}} = \Delta S^{\circ}_{R, 298\text{ }^{\circ}\text{K}} + \int_{298}^{300} \Delta C_P \frac{dT}{T} = -291,38 + \ln\left(\frac{300}{298}\right)$$

$$\Delta S^{\circ}_{R, 300\text{ }^{\circ}\text{K}} = -290,43 \text{ J/mol.K}$$

- حساب  $\Delta S^{\circ}$  عند درجة الحرارة  $400\text{ }^{\circ}\text{K}$ .  
 عند الرفع في درجة الحرارة إلى  $400\text{ }^{\circ}\text{K}$  يتحول الماء إلى الحالة الغازية.



$$\Delta S_{\text{حلقه}} = 0 \Rightarrow \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S^{\circ}_{400} + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 - \Delta S^{\circ}_{298} = 0$$

$$\Delta S^{\circ}_{400} = \Delta S^{\circ}_{298} - \Delta S_1 - \Delta S_2 - \Delta S_3 - \Delta S_4 - \Delta S_5 - \Delta S_6$$

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{400} 2C_P(NH_{3(g)}) \frac{dT}{T} = 2 \times 35,1 \ln\left(\frac{400}{298}\right) = 20,664 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_P(O_{2(g)}) \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} \times 29,37 \ln\left(\frac{400}{298}\right) = 12,96 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{400}^{298} C_P(N_{2(g)}) \frac{dT}{T} = 29,12 \ln\left(\frac{298}{400}\right) = -8,57 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_4 = \int_{400}^{373} 3C_P(H_2O_{(g)}) \frac{dT}{T} = 3 \times 33,58 \ln\left(\frac{373}{400}\right) = -7,040 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_5 = \frac{-3\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{-3 \times 40,5 \times 10^3}{373} = -325,73 \text{ J/K}$$

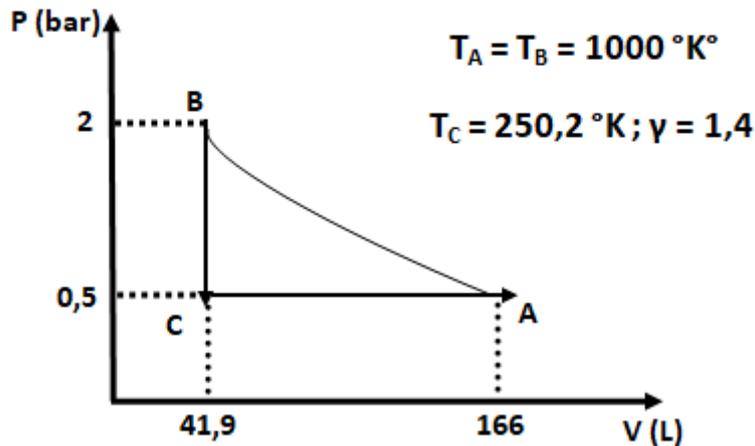
$$\Delta S_6 = \int_{373}^{298} 3C_P(H_2O_{(L)}) \frac{dT}{T} = 3 \times 75,30 \ln\left(\frac{298}{373}\right) = -50,71 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^{\circ}_{400} = -291,38 - (20,664) - (12,96) - (-8,57) - (-7,040) - (-325,73) - (-50,71) = 67,046 \text{ J/K}$$

$\Delta S^{\circ}_{400} > 0$  زيادة عدد مولات الغازات

### مثال تطبيقي 3:

يمثل الشكل التالي مخطط كلايرون للتحولات الثلاثة التي يخضع لها 1 مول من غاز مثالي و التي تمثل حلقة مغلقة:



حساب  $\Delta S$  للحلقة :

$$A \xrightarrow{T \text{ Cst}} B \Rightarrow \Delta S_{AB} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 1 \times 8,314 \ln\left(\frac{41,9}{166}\right)$$

$$\Delta S_{AB} = -11,45 \text{ J/K}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} ; C_P = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

$$B \xrightarrow{V \text{ Cst}} C \Rightarrow \Delta S_{BC} = nC_V \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) = 1 \times \frac{8,314}{1,4-1} \ln\left(\frac{250,2}{1000}\right)$$

$$\Delta S_{BC} = -28,8 \text{ J/K}$$

$$C \xrightarrow{P \text{ Cst}} A \Rightarrow \Delta S_{CA} = nC_P \ln\left(\frac{T_A}{T_C}\right) = 1 \times \frac{1,4 \times 8,314}{1,4-1} \ln\left(\frac{1000}{250,2}\right)$$

$$\Delta S_{CA} = 40,32 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{حلقة}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = -11,45 + (-28,8) + 40,32 \approx 0$$