

4- Second and third law of thermodynamics

4-1 Spontaneous and nonspontaneous processes

هنالك نوعين من العمليات وهي العمليات التلقائية واللاتلقائية، فالتى تميل إلى أن تحدث بشكل طبيعي ولا تحتاج إلى شغل لإحداث التغير تسمى بالعمليات التلقائية وعكسها العمليات اللاتلقائية. في الترموديناميك العمليات التلقائية قد تكون بطيئة مثل تحول الماس إلى الكرافيت، أو قد تكون سريعة مثل تمدد الغاز إلى الحيز المفرغ من الهواء.

4-2 Entropy (S)

يتم تحديد اتجاه التغير المرتبط بتوزيع المادة والطاقة وكذلك التغيرات التلقائية المصاحبة لتبدد المادة والطاقة عن طريق الانتروبي، والتي تعد أيضا التطبيق العملي للقانون الثاني للترموديناميك، حيث يتحكم القانون الثاني بجميع التغيرات التلقائية المصاحبة. تستخدم الانتروبي في حساب قيم عدد من العمليات الفيزيائية مثل تمدد الغاز، انتقالات الطور وكذلك تسخين المواد. عليه ونتيجةً لما ذكر في اعلاه اصبح من الضروري قياس التغير بالانتروبي.

من خلال القانون الأول للترموديناميك تم التأكيد على أنّ طاقة المحيط لا تتغير في أية عملية من العمليات المذكورة في الفصل الثاني، بالمقابل بيّن بأنّ هناك تبدد في الطاقة والمادة والذي تم تصويره بدقة من خلال ما يعرف بالقانون الثاني للترموديناميك (**Second Law of thermodynamics**)، هذا الانحلال تم تحديده كميّاً من خلال ما يعرف بالانتروبي.

4-2-1 The second law of thermodynamics

يمكن تمثيل عملية تبدد الطاقة والمادة من خلال ارتداد كرة (النظام) بشكل متكرر (**spontaneous process**) على أرضية (المحيط)، عليه وبعد كل ارتطام لا ترتفع الكرة بنفس الارتفاع السابق والسبب في ذلك يعود إلى تشتت بعض الطاقة نتيجة للحركة الحرارية بين جزيئات الكرة وجزيئات الأرضية.

أما في العملية العكسية لم يتم ملاحظة أنّ الكرة ترتفع من الأرض (**nonspontaneous process**) نتيجةً للطاقة المكتسبة من الحركة الحرارية لذرات الأرضية، وكما موضح في الشكل (4-1).

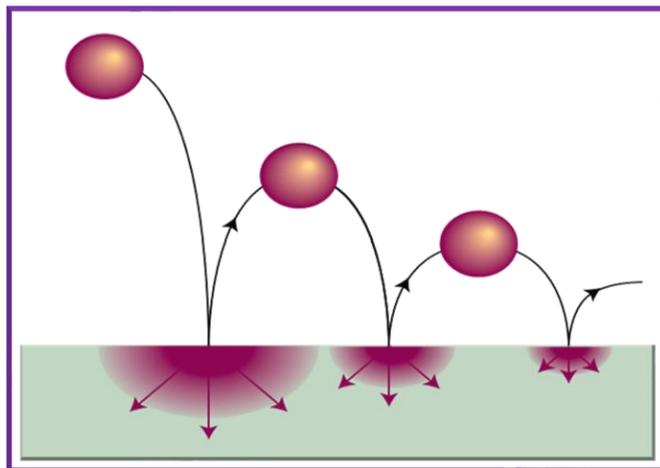


Figure 4-1: Thermo motion between the ball and the floor

وكذلك لم يتم ملاحظة ارتداد كرة موضوعة على أرضية دافئة نتيجةً لانتقال الحرارة من هذا السطح إلى الكرة. إنَّ السبب الرئيسي لعدم حدوث العملية العكسية (**nonspontaneous process**) وكذلك عدم ارتداد كرة على أرضية دافئة يعود إلى أنتشار الطاقة في الكرة وعدم تمركزها في نقطةٍ محددةٍ تقود الى حركةٍ منتظمةٍ للكرة وكما موضح في الشكل (4-2).

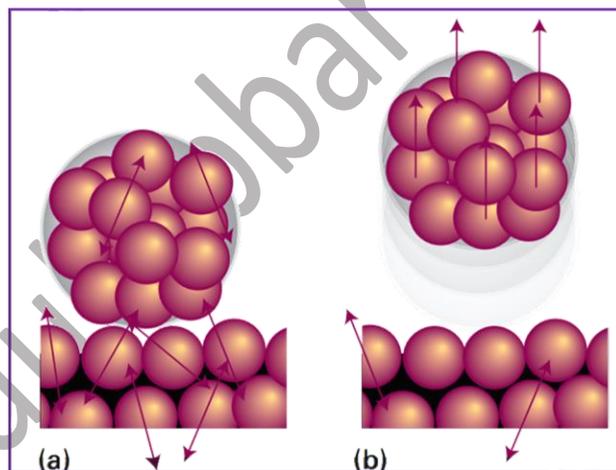


Figure 4-2: Shows a) A ball resting on a warm surface and b) For the ball to fly upwards

ليست الطاقة وحدها تميل إلى التشتت وكذلك المادة أيضاً تميل إلى أن تشتت، ومثال ذلك تمدد الغاز، أما تقلصه فهو عملية لا تلقائية والسبب في ذلك يعود إلى إنه من المستحيل جعل جزيئات الغاز المتحركة بشكل عشوائي أن تشغل مكان محدد من الوعاء الحاوي للغاز. أما عملية تمدد الغاز فهي تلقائية وتحدث بشكل طبيعي كون أن جزيئات الغاز بطبيعتها حرة في أشغال أكبر حجم تشغله.

جميع الاستنتاجات أعلاه تمت صياغتها و دراستها بشكل دقيق من قبل القانون الثاني للثرموديناميك ومن دون الإشارة إلى خصائص جزيئات الغاز المكونة للمادة. أحد هذه البيانات تمت صياغتها من قبل كلفن (Kelvin) والذي

أكد إلى إنَّه من المستحيل تحويل كل الحرارة المأخوذة من الخزان الساخن إلى شغل من دون فقدان جزء من هذه الحرارة في الخزان البارد وكما موضح في الشكل (4-3). من الشكل (4-3 a) نلاحظ أنَّ الحرارة المأخوذة من الخزان الساخن قد تحول معظمها إلى شغل والقليل منها قد امتص من قبل الخزان البارد. أما في الشكل (4-3 b)، فنلاحظ أنَّ جميع الطاقة الحرارية المكتسبة قد تم تحويلها إلى شغل وهذا مستحيل حسب صياغة كلفن.

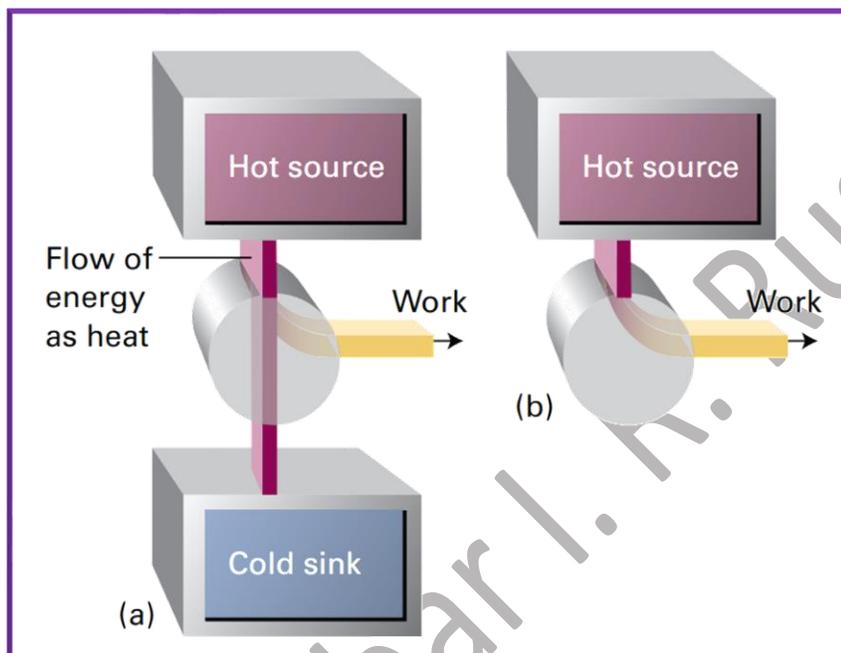


Figure 4-3: a) Heat losses some of it in the cold reservoir and b) Heat converts completely to work

أما الصيغة الثانية للقانون الثاني فهي من قبل رودولف كلاوسيويس (Rudolf Clausius) والذي أكد إلى إنَّه من المستحيل أن تنتقل الحرارة بشكل تلقائي من الجسم البارد إلى الجسم الساخن. من خلال صيغة كلاوسيويس فإنَّ عملية نقل الحرارة إلى الجسم الأكثر سخونة يتطلب عمل شغل على النظام كما في حالة التلاجة (Refrigerator).

يمكن القول أنَّ علاقة كلاوسيويس تشبه نوعاً ما علاقة كلفن، من خلال ملاحظتين:

- 1- أن كلاً من النظام والمحيط يمكن أن نعتبرهما (شيء واحد) كنظام معزول، بمعنى أن الطاقة الحرارية تنتقل بينهما ولكن لا يمكن لهذه الحرارة أن تدخل أو تغادرها.
- 2- وبالتالي فإنَّ القانون الثاني للترموديناميك يمكن أن يعبر عنه من خلال دالة جديدة المسماة بالإنتروبي.

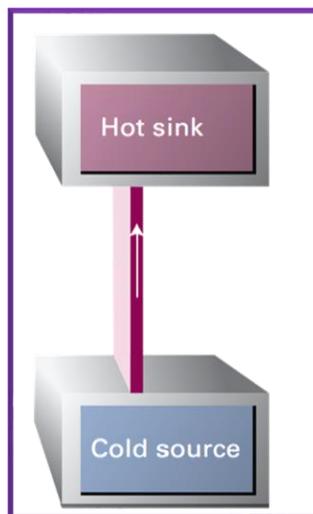


Figure 4-4: Energy as heat migrates from a cool source to a hot sink, does not take place spontaneously.

The entropy of an isolated system increases in the course of a spontaneous change:

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \text{ (for isolated system).}$$

حيث إنَّ الإنتروبي للنظام المعزول يزداد مع التغير التلقائي، أي قيمته تكون أكبر من صفر، حيث S_{tot} تمثل الإنتروبي الكلي (النظام و المحيط اللذان أعتبرا كجزء واحد) وحسب المعادلة التالية:

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{sur}}, (\Delta S > 0) \quad (4-1)$$

4-2-2 The thermodynamics definition of entropy

يُركز القانون الثاني للترموديناميك على التغير بالإنتروبي (dS) الذي يحدث كنتيجة للتغيرات الكيميائية والفيزيائية (العمليات). هذا التعريف يركز على أساس أن الطاقة المتبددة بشكل عشوائي تعتمد على كمية الطاقة المنتقلة على شكل حرارة و لا تعتمد على كمية الشغل. وكما ذكر في أعلاه فإنَّ الحرارة تحفز الحركة العشوائية للذرات وبالتالي يزيد من اضطرابها، في حين الشغل يحفز الحركة النظامية لنفس الذرات وبذلك لا يزيد من اضطرابها. تعريف الترموديناميك للإنتروبي معتمد على المعادلة التالية:

$$dS = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (4-2)$$

حيث q_{rev} تمثل الطاقة المنتقلة على شكل حرارة في العملية العكسية وعند درجة الحرارة المطلقة، و لغرض قياسها، يجب متابعة التغير للحالة الابتدائية والنهائية، وحسب المعادلة التالية:

$$dS = \int_i^f \frac{q_{rev}}{T} \quad (4-3)$$

المعادلة أعلاه تستخدم لحساب التغير في الإنتروبي لأي نظام في العملية العكسية يحدث عنده انتقال حرارة عند درجة الحرارة التي يحدث عندها الانتقال.

هنا يستخدم الجول في التعبير عن الطاقة المنتقلة على شكل حرارة، ويعبر عن درجة الحرارة بالكلفن، وبالتالي يعبر عن الإنتروبي بوحدة (J K⁻¹)، ومن الجدير بالذكر بأن الإنتروبي هي خاصية شمولية (Extensive)، ولكن عندما نقسمها على كمية المادة تتحول إلى خاصية مركزة (intensive) وبذلك تصبح وحدتها بالشكل التالي:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta S}{n} = \frac{j K^{-1}}{mol} = j K^{-1} mol^{-1} \quad (4-4)$$

4-2-3 Calculating the entropy change for the isothermal expansion of a perfect gas

حساب التغير بالإنتروبي لنموذج من غاز مثالي يتمدد بثبوت درجة الحرارة من الحجم الابتدائي إلى الحجم النهائي يتم على النحو التالي:

بما إنَّ التغير يحصل في العملية العكسية و بثبوت درجة الحرارة، أي (ΔU = 0)، و بالتالي فإنَّ القانون الأول للثرموديناميك يختزل إلى (q = -W)، و لحساب التغير بالإنتروبي نرجوع إلى المعادلتين (4-2) و (4-3):

$$dS = \frac{q_{rev}}{T} \text{ or } dS = \int_i^f \frac{q_{rev}}{T}$$

من الفصل الثاني نرجع إلى المعادلة (2-14) لحساب شغل التمدد في العملية العكسية وبثبوت درجة الحرارة التالية:

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-14)$$

وبالتعويض عن قيمة W_{rev} من القانون الأول للثرموديناميك المختزل بالقيمة q_{rev}، بالمعادلة (2-14)، نحصل على المعادلة (4-5) التالية:

$$q_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ for isothermal expansion of a perfect gas} \quad (4-5)$$

و باستخدام المعادلة (4-2)، نعوض عن قيمة q_{rev} في المعادلة (4-5) للحصول على التغير بالإنتروبي بدلالة التغير بالحجم وبثبوت درجة الحرارة، نحصل على المعادلة التالية:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ after dividing by } T \quad (4-6)$$

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ after dividing by } n \quad (4-7)$$

Example 1: When the volume of any perfect gas is doubled at constant temperature, $V_f/V_i = 2$, and hence the change in molar entropy of the system is

Solution 2:

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4-7)$$

$$\Delta S_m = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{2}{1}$$

$$\Delta S_m = + 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

في العملية العكسية، فإن التغير في العشوائية للمحيط يمتلك نفس القيمة للتغير العشوائي للنظام ولكن بإشارة مغايرة، عليه فإن العشوائية الكلية تساوي صفر وحسب المعادلة (4-1):

$$S_{tot} = S_{sys} + S_{sur} \quad (4-1)$$

$$S_{tot} = 5.76 - 5.76 = 0, \text{ because its at equilibrium}$$

Homework 1: Calculate the change in entropy when the pressure of a fixed amount of perfect gas is changed isothermally from p_i to p_f . What is the origin of this change?

ولأجل استخدام المعادلة (4-2) في حساب التغير بالإنتروبي للمحيط (ΔS_{sur}) على اعتبار أن هنالك انتقال طفيف للحرارة (q_{sur}) من النظام إلى المحيط. المحيط متكون من خزان ذو حجم ثابت، لذا فإن عملية تجهيز الخزان بالحرارة يمكن متابعتها من خلال التغير بالطاقة الداخلية للمحيط (ΔU_{sur}).

وبما إنَّ الطاقة الداخلية (ΔU_{sur})، هي دالة حالة، لذا من غير المهم أن كانت العملية عكسية أو لا عكسية، وينطبق نفس الشيء بالنسبة إلى (q_{sur}) لأنهما في علاقة مساواة، بالتالي سوف تعدل المعادلة (4-2)، لتصبح بالشكل التالي (4-8):

$$dS_{sur} = \frac{dq_{sur}}{T_{sur}} \quad (4-8)$$

وبما إنَّ درجة الحرارة تكون ثابت للمحيط مهما كانت التغيرات، عليه تصبح المعادلة (4-8) بالشكل التالي:

$$\Delta S_{sur} = \frac{q_{sur}}{T_{sur}} \quad (4-9)$$

تستخدم المعادلة أعلاه لحساب التغير بالإنتروبي للمحيط سواء كانت العملية عكسية أو لا عكسية.

أما عند تطبيق المعادلة (4-9) على جميع الأنظمة الأديباتيكية تكون قيمة $\Delta S_{sur} = 0$ بسبب $q_{sur} = 0$.

$$\Delta S_{sur} = \frac{0}{T_{sur}} = 0 \quad (4-10)$$

Example 2: Calculate the ΔS_{sur} when 1.00 mol $H_2O(l)$ is formed from its elements under standard conditions at 298 K, $\Delta_f H^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ from Table listed in Chapter_3.

Solution 2: The energy released as heat from the system is supplied to the surroundings, so $q_{sur} = +286 \text{ kJ}$. Therefore,

$$\Delta S_{sur} = \frac{q_{sur}}{T_{sur}} \quad (4-9)$$

$$\Delta S_{sur} = \frac{2.86 \times 10^5 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +960 \text{ J K}^{-1}$$

المثال أعلاه يثبت وبقوة أن تفاعل تكون الماء هو تفاعل باعث للحرارة، وينتج عنه زيادة بعشوائية المحيط حيث تحررت الطاقة كحرارة الى المحيط.

يمكن الاستنتاج مما ورد في أعلاه أن تعريف الإنتروبي منطبق مع صيغ كل من كلفن وكلاوسيوس الخاص بالقانون الثاني للترموديناميك.

عشوائية المصادر الساخنة (الخزان الحراري) تقل مع مغادرة الطاقة من هذه المصادر كحرارة. ولكن انتقال الطاقة على شكل شغل لا يعمل على إنتاج العشوائية كما موضح في الشكل (b 4-3)، لذا فالنتيجة الكلية تكمن في أن العشوائية تقل لكل الأنظمة (الأنظمة المعزولة). القانون الثاني للترموديناميك أكد على أنه مثل هذه العملية تعد لاتلقائية لذلك فإن الشكل (b 4-3) لا ينتج شغل. وفقاً لصيغة كلاوسيوس فإن العشوائية للمصدر البارد الموضح في الشكل (4-4)، تقل بمغادرة الطاقة كحرارة. بالمقابل سوف تزداد العشوائية عندما تدخل الحرارة إلى المصدر الساخن ولكن ليس بمقدار كبير بسبب أن درجة حرارة المصدر الساخن هي أكبر بكثير من الحرارة المنتقلة، وبشكل كلي سيحصل انخفاض في العشوائية، عليه تعد عملية انتقال الحرارة من المصدر البارد إلى المصدر الحار لاتلقائية. وبالعودة إلى حساب عشوائية المحيط من خلال التمدد الحاصل للغاز، يمكن استخدام المعادلة (4-5)، والخاصة بحساب الحرارة المنتقلة من النظام إلى المحيط في عملية تمدد الغاز المثالي عكسياً وبثبوت درجة الحرارة. وكما ذكر في أعلاه فإن كمية الحرارة المنبعثة من النظام تساوي كمية الحرارة الممتصة من قبل المحيط ولكن بإشارة معاكسة ($dq_{sur} = -dq_{sys}$)، عليه نحصل على المعادلة التالية:

$$q_{sur} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ for surrounding (Free expansion)} \quad (4-10)$$

وعليه لحساب التغير بالنتروبي نحصل على المعادلة التالية:

$$\Delta S_{sur} = -\frac{q_{sur}}{T_{sur}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ for surrounding} \quad (4-11)$$

الشكل (4-5)، يوضح العلاقة بين التغير بالإنتروبي المعتمد على التغير بحجم الغاز المتمدد عكسياً وبثبوت درجة الحرارة ويؤكد على إن الإنتروبي هو دالة حالة وليست دالة طريق. وكما ذكر سابقاً فإن مجموع التغير بالإنتروبي للنظام مع المحيط يساوي صفر.

أما إذا كان تمدد الغاز حراً (عملية لا عكسية) إلى المحيط المفرغ من الهواء، بالتالي فإن $w = 0$ ، وبما إن عملية تمدد الغاز المثالي تتم بثبوت درجة الحرارة، فإن القانون الأول للترموديناميك يختزل ليصبح بالشكل التالي:

$$\Delta U = q + w, \Delta U = 0, \text{ also } w = 0, \text{ so } q = 0 \quad (2-6)$$

$$\Delta S_{sur} = -\frac{q_{sur}}{T_{sur}} = -\frac{0}{T_{sur}} = 0 \text{ for surrounding} \quad (4-11)$$

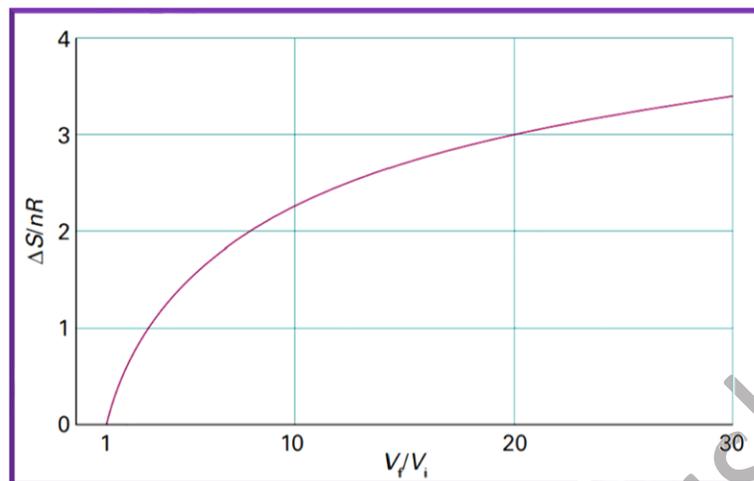


Figure 4-5: Entropy change dependent on the change in the volume of the gas that expands isothermally.

ولحساب التغير الكلي للإنتروبي في التمدد الحر (العملية اللاعكسية) فإن قيمته تكون أكبر من صفر وكالتالي:

$$S_{tot} = S_{sys} + S_{Sur} = S_{sys} + 0, S_{tot} = > 0, \text{For Irreversible} \quad (4-1)$$

4-3 Phase transitions

عند غليان أو انجماد المواد فإن درجة تشتت المادة والطاقة المرافقة لها تعكس مدى الانتظام الذي عنده تتراص الجزيئات و الامتداد الذي تتمركز عنده الطاقة. نتيجةً لذلك يتوقع حدوث انتقالات مصاحبة لعملية التغير بالإنتروبي. مثال ذلك عند تبخر مادة ما فإنها تتحول من جزيئات سائلة مترابطة إلى جزيئات غازية مشتتة، عليه يتوقع زيادة كبيرة في عشوائية المادة بعد التبخر. وكذلك فإن عشوائية المادة تزداد عند تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

والآن لتخيل أن لدينا نظام ومحيطه عند درجة حرارة الانتقال (T_{trs})، ففي هذه الدرجة يكون كلاً من الطورين في حالة توازن و تحت ضغط 1 atm. ففي درجة 0 °C (273 K) يكون الماء في حالته الصلبة (الثلج) في توازن مع الماء في حالته السائلة عند ضغط 1 atm، أما في درجة 100 °C (373 K) يكون الماء في الحالة السائلة في حالة توازن مع حالته البخارية عند ضغط 1 atm. عند درجة الانتقال هذه أية انتقال للطاقة على شكل حرارة بين النظام ومحيطه يكون عكسياً والسبب في ذلك يعود إلى إن الطورين في حالة توازن، ولأن هذه العملية تتم تحت ضغط

ثابت فإن $(q = \Delta_{trs}H)$ ، بذلك فإن التغير بالإنتروبي المولاري (هنا يجب أن يكون الإنتروبي بالمولاري كون إن

المحتوى الحراري هو بالمولاري) نحصل عليه من خلال المعادلة (4-2) وكالتالي:

$$\Delta_{trs}S_m = \frac{q_{trs}}{T_{trs}} \quad (4-2)$$

$$\Delta_{trs}S_m = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}, \text{ Entropy of phase transition at } [T_{trs}] \quad (4-12)$$

عندما يكون التفاعل باعث للحرارة ($\Delta H < 0$, exothermic)، كما في عملية الانجماد للسائل أو التكثيف للبخار، فإنَّ التغير بالنتروبي للنظام يصبح سالباً والسبب في ذلك يعود إلى انبعاث الطاقة الحرارية والتي تؤدي إلى انتظام الجزيئات في الحالة الصلبة أكثر منها في الحالة السائلة عند عملية الانجماد، وكذلك انتظام جزيئات السائل أكثر منها في حالة الغاز عند عملية التكثيف.

وبالعودة إلى عشوائية المحيط تكون قيمته موجباً لأنه امتص الطاقة المتحررة من النظام، بالتالي فإنَّ الانتروبي الكلي قيمته مساوية إلى صفر كون العملية عكسية (كون الطورين في حالة توازن).

أما إذا كان الانتقال ماصاً للحرارة أي ($\Delta H > 0$, endothermic)، كما في حالة الانصهار والتبخير، فإنَّ التغير بالانتروبي للنظام يكون نحو الزيادة (موجباً) وهو متلائم مع زيادة عشوائية جزيئات النظام.

أما بالنسبة لانتروبي المحيط فإنَّ قيمته تقل وبنفس كمية الزيادة للنظام ولكن بإشارة معاكسة، بالتالي تصبح قيمة الانتروبي الكلي مساوية إلى صفر.

الجدول (4-1)، يوضح بعض قيم الانتروبي القياسي لانتقالات الأطوار، أما الجدول (4-2)، فيوضح وبتفاصيل أكثر انتروبي التبخر القياسي للعديد من السوائل عند درجة غليانها الطبيعية.

الشيء الملاحظ هنا أنَّ العديد من السوائل لها تقريباً نفس انتروبي التبخر القياسي ($85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)، هذا الرقم التجريبي الملاحظ سميَّ فيما بعد بقاعدة تروتن (*Trouton's rule*)، والذي ينص على إنه يحصل نفس التغير بالحجم عند تحول السائل إلى بخار. بذلك يتوقع أن جميع السوائل لها نفس انتروبي التبخر القياسي.

Table 4-1: Standard entropies of phase transitions, $\Delta_{trs}S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$, at the corresponding normal transition temperatures

| | Fusion (at T_f) | Vaporization (at T_b) |
|--|-------------------------|--------------------------|
| Argon, Ar | 14.17 (at 83.8 K) | 74.53 (at 87.3 K) |
| Benzene, C ₆ H ₆ | 38.00 (at 279 K) | 87.19 (at 353 K) |
| Water, H ₂ O | 22.00 (at 273.15 K) | 109.0 (at 373.15 K) |
| Helium, He | 4.8 (at 8 K and 30 bar) | 19.9 (at 4.22 K) |

Table 4-2: Standard entropies of phase transitions, $\Delta_{trs}S^\ominus/(J K^{-1} mol^{-1})$, vaporization of liquids at their boiling temperatures

| | $\Delta_{vap}H^\ominus/(kJ mol^{-1})$ | $\theta_b/^\circ C$ | $\Delta_{vap}S^\ominus/(JK^{-1} mol^{-1})$ |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------|--|
| Benzene | 30.8 | 80.1 | 87.2 |
| Carbon tetrachloride | 30 | 76.7 | 85.8 |
| Cyclohexane | 30.1 | 80.7 | 85.1 |
| Hydrogen sulfide | 18.7 | -60.4 | 87.9 |
| Methane | 8.18 | -161.5 | 73.2 |
| Water | 40.7 | 100.0 | 109.1 |

السوائل التي تنحرف عن قاعدة تروتن يكون بسبب التداخلات القوية الحاصلة بين جزيئات السائل مما تؤثر على انتظام هذه الجزيئات مما يؤدي إلى اضطراب كبير في النظام عند تحول السائل إلى غاز. مثال ذلك الماء يمتلك انتروبي تبخر قياسي عالي ناشئ من توفر أواصر الهيدروجين في التركيب السائل للماء، حيث تميل أواصر الهيدروجين إلى جعل جزيئات الماء أكثر ارتباطاً مع بعضها مما يؤدي إلى جعل النظام أكثر انتظاماً، على سبيل المثال جزيئات كبريتيت الهيدروجين السائلة (هنا لا توجد أواصر هيدروجينية)، بالمقابل غاز الميثان له انتروبي واطئ، تم إعطاء تفسير بسيط له وهو أنّ انتروبي الميثان ($186 J K^{-1} mol^{-1}$ at 298 K) في الأصل واطئ مقارنةً على سبيل المثال بغاز N_2 ($196 J K^{-1} mol^{-1}$)، وهو أنّ الحالات الانتقالية والدورانية للجزيئات الغازية يمكن الوصول إليها عند درجة حرارة الغرفة للكتلة المولية الواطئة مثل غاز الميثان والتي تكون أقل وصولاً في الحالات ذات الكتل المولية العالية، وبذلك يكون الانتروبي واطئاً بالنسبة للجزيئات ذوات الكتل المولية الواطئة.

Example 3: There is no hydrogen bonding in liquid bromine and Br_2 is a heavy molecule which is unlikely to display unusual behaviour in the gas phase, so it is safe to use Trouton's rule. To predict the standard molar enthalpy of vaporization of bromine given that it boils at $59.2^\circ C$, use Trouton's rule in the form.

Solution 3:

$$\Delta_{vap}H = \Delta_{vap}S_m \times T_b \quad \text{Trouton's rule} \quad (4-12)$$

$$\Delta_{vap}H = 85 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 332.2 \text{ K} = 28237 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta_{vap}H = 85 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 332.2 \text{ K} = + 28 \text{ kJmol}^{-1}$$

القيمة اعلاه تمثل القيمة المحسوبة نظرياً أما القيمة العملية فهي (+ 29 kJ mol⁻¹).

4-4 Heating

حساب التغير بالانتروبي للنظام يتم من خلال معرفة درجة الحرارة الثانية (النهائية)، كون الانتروبي دالة حالة، وذلك بعد معرفة درجة الحرارة الأولى (الابتدائية)، بذلك فعند انتقال الحرارة يتم حساب التغير بالانتروبي من خلال المعادلة التالية:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad (4-13)$$

الشيء المهم هنا وهو أنّ النظام يخضع إلى ضغطٍ ثابت (الضغط الجوي) خلال عملية التسخين، وبما إنّ

$$dH = C_p dT \quad (2-32)$$

وبالتعويض عن قيمة المحتوى الحراري نحصل على:

$$dq_{rev} = C_p dT \quad (2-33)$$

عند التعويض عن قيمة q_{rev} من المعادلة (2-33) في المعادلة (4-13) نحصل على

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dt}{T}, \text{ } S \text{ changes with } T \text{ at constant } p \quad (4-13)$$

نستخدم المعادلة أعلاه عند حساب التغير بالانتروبي مع التغير بدرجة الحرارة وتحت ضغطٍ ثابت. وعند أخذ التكامل للمعادلة (4-13) نحصل على المعادلة التالية:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_i^f \frac{dt}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (4-14)$$

نستخدم المعادلة (4-14) لسحاب التغير بالانتروبي تحت ضغط ثابت ويمكن أن نستخدمها لحساب الانتروبي تحت حجم ثابت مع مراعاة تغير الرمز من C_p إلى C_v .

الشكل رقم (4-3) يوضح العلاقة بين التغير بالانتروبي مقابل التغير بدرجة الحرارة، حيث تزداد الانتروبي مع زيادة درجة الحرارة سواء أكان النظام عند حجم ثابت أو ضغط ثابت.

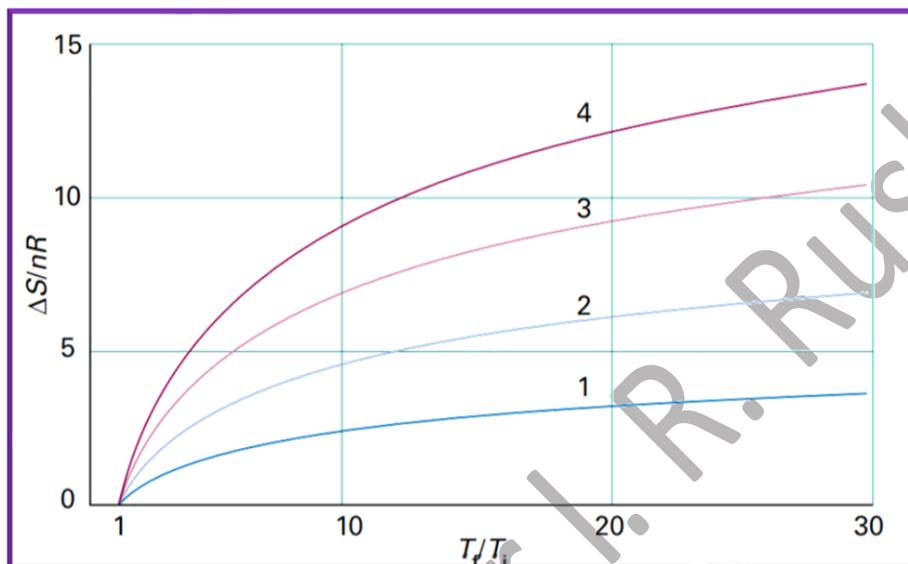


Table 4-3: The logarithmic increase in entropy of a substance as it is heated at either constant volume or constant pressure.

Example 4: The molar constant-volume heat capacity of water at 298 K is $75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calculate the change in molar entropy when it is heated from 20°C (293 K) to 50°C (323 K).

Solution 4: Supposing the heat capacity to be constant in that range, is therefore

$$\Delta S_m = S_m(T_f) - S_m(T_i) = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (4-14)$$

$$\Delta S_m = S_m(323 \text{ K}) - S_m(293 \text{ K}) = (75.3 \text{ J K mol}^{-1}) \times \ln \frac{323 \text{ K}}{293 \text{ K}}$$

$$\Delta S_m = +7.34 \text{ J K mol}^{-1}$$

4-5 The Carnot cycle

سميت بدروة كانوت نسبةً إلى المهندس الفرنسي كارنوت وهي تتكون من أربعة خطوات عكسية، والتي فيها فإنَّ الشغل المنجز من قبل الغاز سواء أكان من خلال عملية تمدد أو تقلص يتم في طريقي متعدد: في مرحلتين من هذه الخطوات الأربعة فإنَّ الطاقة المتحولة على شكل حرارة تتحول من أو إلى المصدر الساخن أو المبرد كما موضح في الشكل (4-6) التالي:

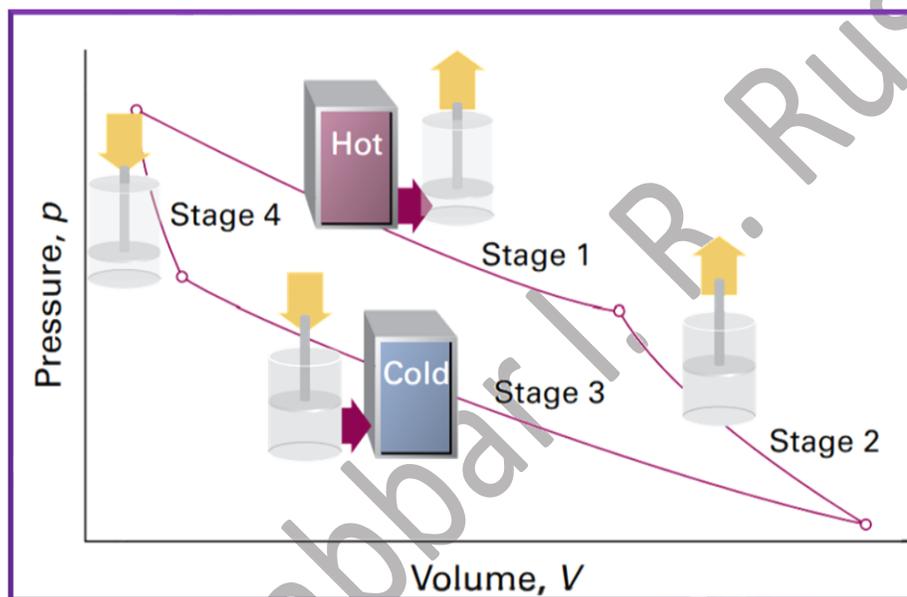


Figure 4-6: The four stages which make up the Carnot cycle In stage 1 the gas (the working substance) is in thermal contact with the hot reservoir, and in stage 3 contact is with the cold reservoir; both stages are isothermal. Stages 2 and 4 are adiabatic, with the gas isolated from both reservoirs.

الشكل (4-7)، يوضح التغيرات الخاصة بالضغط والحجم في كل مرحلة من هذه المراحل الأربعة:

1- في هذه الخطوة يكون الغاز في تماس حراري مع المصدر الساخن (الذي يكون عند درجة حرارة T_h)، ويخضع لعملية تمدد عكسية بثبوت درجة الحرارة عند التحرك من A إلى B، التغير بالإنتروبي يحسب من خلال العلاقة q_h/T_h ، حيث q_h تمثل الطاقة المجهزة إلى النظام على شكل حرارة من المصدر الساخن.

2- هنا لا يكون الغاز في تماس مع المصدر الساخن وبالتالي يخضع لعملية تمدد أديباتيكي عكسي، عند التحرك من B إلى C، وبالتالي لا تغادر الطاقة النظام على شكل حرارة بذلك فإنَّ التغير بالإنتروبي يكون مساوياً إلى صفر. عليه تستمر عملية تمدد الغاز إلى حين انخفاض درجة الحرارة من T_h إلى T_c (درجة حرارة المبرد).

3- أما هنا فإنَّ الغاز يكون في تماس مع المبرد وبالتالي يخضع إلى عملية تقلص عكسية وبثبوت درجة الحرارة، عند التحرك من C إلى D، عند T_c . وهنا تتحرر الحرارة إلى المبرد، لذا فإنَّ التغير بالانتروبي للنظام نحصل عليه من العلاقة q_c/T_c ، عليه فإنَّ قيمة q_c تكون سالبة.

4- في النهاية لا يكون المبرد في تماس مع الغاز، بالتالي يخضع الغاز لعملية إنضغاط أديباتيكية عكسية عند التحرك من D إلى A. أما درجة الحرارة فتكون مساوية إلى T_h ، لا تدخل الطاقة إلى النظام على شكل حرارة، وعليه فإنَّ التغير بالانتروبي يكون مساوياً إلى صفر.

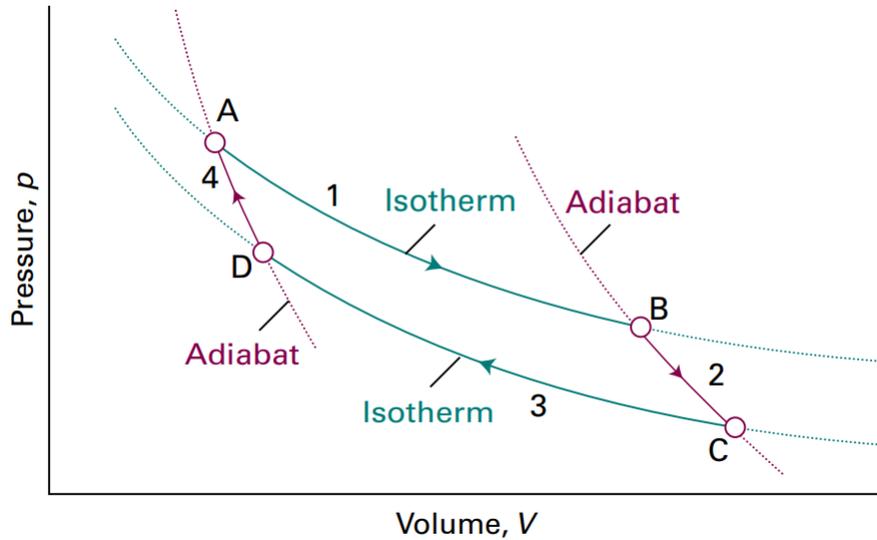


Figure 4-7: The basic structure of a Carnot cycle. Stage 1 is the isothermal reversible expansion at the temperature T_h . Stage 2 is a reversible adiabatic expansion in which the temperature falls from T_h to T_c . Stage 3 is an isothermal reversible compression at T_c . Stage 4 is an adiabatic reversible compression, which restores the system to its initial state.

التغير الكلي للانتروبي لدورة كارنوت بكاملها يحسب من عملية جميع الإنتروبي وللخطوات الأربعة المذكورة في أعلاه، وحسب المعادلة التالية:

$$dS_{tot} = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} \quad (4-15)$$

الخطوة التالية هو بيان أنَّ مجموع المصطلحين في الجهة اليمنى من المعادلة مساوي إلى صفر للغاز المثالي، وهذا يؤكد أن الإنتروبي هو دالة حالة.

4-6 Entropy as state function for a perfect gas

للحصول على التغير بالإنتروبي، في البداية يجب أن يتم ملاحظة أنّ التمدد الأديباتيكي العكسي للغاز المثالي يتجه بالنظام من المصدر الساخن (T_h) إلى المصدر البارد (T_c)، وكما موضح في الخطوة الثانية (B-C) الشكل (4-7)، بالتالي فإنّ المعادلة المستخدمة لحساب التغير بالإنتروبي لهذا النوع من التمدد هي (2-55) و (2-51):

$$\Delta S = \frac{C_v}{n} \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ _Revise Chapter 2_} \quad (2-51)$$

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c, \text{ where } VT^c = \text{constant} \text{ _Revise Chapter 2_} \quad (2-55)$$

وكما يجب ملاحظة أن الطاقة المنتقلة على شكل حرارة خلال العملية العكسية وبثبوت درجة الحرارة للغاز المثالي، [الخطوة 1 (A-B) والخطوة 3 (C-D)] الشكل (4-7)، وبالاعتماد على المعادلة (4-2):

$$dS = \frac{q_{rev}}{T} \quad (4-2)$$

يمكن حسابها من خلال المعادلتين التاليتين (4-16) و (4-17):

$$q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}, \text{ Stage 1} \quad (4-16)$$

$$q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}, \text{ Stage 3} \quad (4-17)$$

الخطوة الأولى: تخص حساب الحجم لعملية التمدد الأديباتيكي:

في النظام الأديباتيكي ولعملية التمدد العكسي فإنّ العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة يتم حسابها من خلال المعادلة (2-55)، بذلك فإنّ:

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c, \text{ for the path D to A (stage 4)} \quad (4-18)$$

$$V_C T_c^c = V_B T_h^c, \text{ for the path B to C (stage 2)} \quad (4-19)$$

وعند ضرب المعادلة (4-18) بالمعادلة (4-19) نحصل على المعادلة التالية:

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c \quad (4-20)$$

وعند حذف درجة الحرارة من طرفي المعادلة تبسط المعادلة (4-20) نحصل على:

$$V_A V_C T_h^\epsilon T_c^\epsilon = V_D V_B T_h^\epsilon T_c^\epsilon \quad (4-21)$$

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B} \quad (4-22)$$

الخطوة الثانية: هنا يتم تأكيد العلاقة بين الحرارتين المنتقلتين q.

من خلال هذه الخطوة يمكن استخدام المعادلة (4-22)، في حساب الطاقة المتبددة الى المبرد وحسب المعادلة التالية:

$$q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (4-23)$$

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}}{-nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_h}{T_c} \quad (4-24)$$

من المعادلة أعلاه يمكن ملاحظة أنّ q_h تمتلك الإشارة السالبة (لأنّ الحرارة قد سحبت من المصدر الساخن)، أما q_c ، تمتلك الإشارة الموجبة (لأنّ الحرارة قد انتقلت إلى المبرد)، لذا النسبة بينهما ستكون سالبة، وبالتالي يمكن إعادة كتابتها وحسب المعادلة التالية:

$$\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \quad (4-24)$$

المعادلة أعلاه تعطي التغير بالإنتروبي الكلي ولكل دورة كارنوت، لذا فإنّ التغير الكلي للغاز المثالي يساوي صفر وحسب المعادلة (4-24).

Example 5: The Carnot cycle can be regarded as a representation of the changes taking place in a heat engine in which part of the energy extracted as heat from the hot reservoir is converted into work. Consider an engine running in accord with the Carnot cycle, and in which 100 J of energy is withdrawn from the hot source ($q_h = -100$ J) at 500 K. Some of this energy is used to do work and the remainder is deposited in the cold sink at 300 K. According to eqn (4-24), the heat deposited is

Solution 5: $q_h = -100 \text{ J}$, $T_h = 500 \text{ K}$ and $T_c = 300 \text{ K}$

$$q_c = -q_h \times \frac{T_c}{T_h} \quad (4-24)$$

$$q_c = (-100 \text{ J}) \times \frac{300 \text{ K}}{500 \text{ K}} = +60 \text{ J}$$

من خلال المثال أعلاه يمكن الاستنتاج على أنّ المعادلة (4-2) لا تستخدم فقط للغاز المثالي بل يمكن استخدامها في حساب أية مادة مطلوبة، وبالتالي يمكن استخدام هذه المعادلة في حساب ما يسمى بكفاءة (Efficiency) حرارة المحرك، والتي يرمز لها بالرمز η (eta)، وحسب المعادلة التالية:

$$\eta = \frac{\text{Work performed}}{\text{heat absorbed from the hot source}} = \frac{|W|}{|q_h|} \quad (4-25)$$

من خلال المعادلة (4-25) يمكن ملاحظة أنّ المعادلة تستخدم الإشارة المطلقة (|...|)، وذلك لأنّ الكفاءة قيمة موجبة. وكما يمكن من خلال هذه المعادلة التأكد من أنّه كلما ازدادت درجة الحرارة المجهزة من قبل المصدر الحراري (الخان الساخن) كلما ازدادت كفاءة المحرك (الشغل المنجز من قبل المحرك). ومن المعادلة (4-25)، يمكن القول أنّ الطاقة المجهزة من قبل المحرك على شكل شغل (أنظر الشكل 4-8)، هي عبارة عن الفرق بين الطاقة الحرارية المجهزة من قبل المصدر الساخن والطاقة الحرارية المتبددة في المبرد وكما موضح في المعادلة التالية:

$$\eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} \quad (4-26)$$

ومن المعادلة (4-24)، يمكن التعبير عن المعادلة (4-26) بدلالة درجة الحرارة وبالتالي:

$$\eta = 1 - \frac{|T_c|}{|T_h|}, \text{ Carnot Efficiency} \quad (4-27)$$

ومن الأمثلة على كفاءة المحرك، الطاقة المنتقلة على شكل حرارة ($|q_h| = 20 \text{ kJ}$) من المصدر الساخن، والطاقة المتبددة في المبرد ($|q_c| = 15 \text{ kJ}$)، وبالتالي فإنّ الشغل المنجز من قبل المحرك يكون مساوي إلى:

$$|q_h| - |q_c| = |20 \text{ kJ}| - |15 \text{ kJ}| = 5 \text{ kJ}$$

وكما موضح في الشكل (4-8).

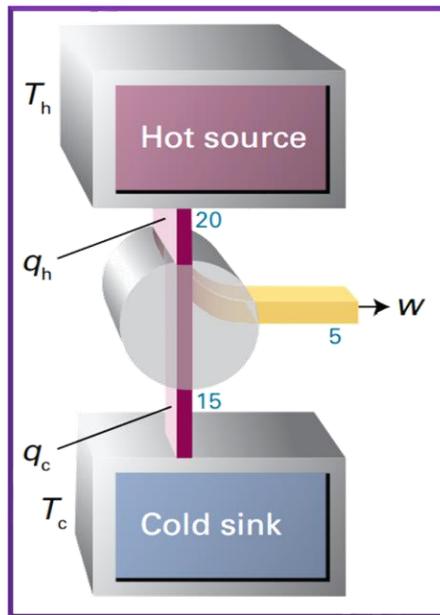


Figure 4-8: A sample of measuring the efficiency of the engine.

Example 6: A certain power station operates with superheated steam at 300°C ($T_h = 573 \text{ K}$) and discharges the waste heat into the environment at 20 °C ($T_c = 293 \text{ K}$). The theoretical efficiency is therefore

Solution 6: $T_h = 573 \text{ K}$ and $T_c = 293 \text{ K}$

$$\eta = 1 - \frac{|T_c|}{|T_h|} \quad (4-27)$$

$$\eta = 1 - \frac{293 \text{ K}}{573 \text{ K}} = 0.489 \text{ or } 48.9 \%$$

ملاحظتين عمليتين مفيدتين: الأولى أنّ هنالك بعض الفقدان في الطاقة نتيجة الاحتكاك الميكانيكي، والثانية أنّ المحركات لا تعمل بالنظام العكسي.

أما التغير بالإنتروبي كدالة لدرجة الحرارة والضغط فيحسب من خلال المعادلة (2-45) التالية:

$$\Delta S = \frac{C_p}{n} \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{p_f}{p_i}, \text{ Revise Chapter 2} \quad (2-51)$$

4-7 The Helmholtz and Gibbs energies

لنعتبر أنّ لدينا نظام في توازن حراري مع محيطه عند درجة حرارة معينة، لذا عند حدوث التغير وانتقال الطاقة على شكل حرارة بين النظام والمحيط، فإنّ التغير بالانتروبي حسب من المعادلة التالية:

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (4-28)$$

هذه المعادلة لا تمتلك علاقة المساواة، عليه فإنّ هنالك طريقتين لتطوير هذه المعادلة وفقاً للضروف (تحت ضغط ثابت أو تحت حجم ثابت) التي تجري عندها العملية المطلوب متابعتها:

4-7-1 Criteria of spontaneity

A- Heating under constant volume and pressure

عند ثبوت الحجم لا يوجد شغل التمديد، وإنّ $(dq_v = du)$ لذا تصبح العلاقة بالشكل التالي:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (4-29)$$

المعادلة أعلاه تعبر عن التغير التلقائي البطني ويمكن إعادة ترتيبها لتصبح بالشكل التالي:

$$TdS \geq du \quad \text{at constant } V \text{ and no additional work} \quad (4-30)$$

وعندما تكون الطاقة الداخلية ثابتة تصبح المعادلة (4-30) بالشكل التالي:

$$TdS \geq 0 \quad (4-31)$$

ولكن حسب المعادلة أعلاه فإنّ $T > 0$ لذا يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$dS_{U,V} \geq 0 \quad (4-32)$$

من خلال المعادلة أعلاه فإنّ التغير بالانتروبي تحت حجم ثابت وبثبوت الطاقة الداخلية للنظام (كما في النظام المعزول) يزداد في العملية التلقائية وهو ما يتفق مع القانون الثاني للترموديناميك.

B- Heating under constant pressure

بالاستفادة من العلاقة $dq_p = dH$ ، فإنّ المعادلة (4-31) تصبح بالشكل التالي:

$$TdS \geq dH, \text{ at constan } p \text{ and no additional work} \quad (4-33)$$

$$dS_{H,p} \geq 0 \quad (4-34)$$

وهنا أيضاً في العملية التلقائية يزداد الانتروبي عندما يكون المحتوى الحراري ثابتاً للنظام، لذا وتحت هذه الظروف فإنَّ التغير بالانتروبي للمحيط يبقى ثابتاً.

يمكن التعبير عن التلقائية للنظام تحت حجم ثابت وتحت ضغط ثابت من خلال كميات ثرموديناميكية جديدة، أحدهما يدعى (Helmholtz energy)، ويرمز له بالرمز A وكما موضح في المعادلة التالية:

$$A = U - T S, \text{ Helmholtz energy} \quad (4-35)$$

والثاني يدعى (Gibbs energy) ويرمز له بالرمز G وكما موضح في المعادلة التالية:

$$G = H - T S, \text{ Gibbs energy} \quad (4-36)$$

كلا الرمزین يشيران إلى النظام، لذا عند تغير حالة النظام تحت درجة حرارة ثابتة فإنَّ كلا الرمزین سوف يتغيران وكما موضح في المعادلتين التاليتين:

$$dA = dU - TdS \quad (4-37)$$

$$dG = dH - TdS \quad (4-38)$$

أما تحت حجم ثابت فستكون المعادلة (4-38) بالشكل التالي:

$$TdS \geq dU, \text{ because } dA \leq 0 \quad (4-39)$$

أما إذا كان التغير تحت ضغط ثابت، تصبح المعادلة (4-39) بالشكل التالي:

$$TdS \geq dU, \text{ because } dG \leq 0 \quad (4-40)$$

وفقاً للمعادلتين أعلاه فإنَّ كلاً من الرمزین dA و dG مع ظروفهما يمكن أن يعبر عنهما بالشكل التالي:

$$dA_{T,V} \leq 0, \text{ and } dG_{T,p} \leq 0 \quad (4-41)$$

وفقاً للمعادلة (4-38) وعند افتراض أن التفاعل ماص للحرارة تحت ضغط ثابت نتوقع أن هنالك زيادة في المحتوى الحراري للنظام، وبالتالي زيادة في قيمة الطاقة الحرة للنظام ($\Delta G = +$). أما إذا كان التفاعل تلقائي تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يجب أن نتوقع أن هنالك نقصان في الطاقة الحرة بسبب الزيادة الكبيرة للانتروبي.

أما إذا كان التفاعل باعثاً للحرارة والذي عادةً يكون تلقائياً فإنَّ قيمة المحتوى الحراري تكون أقل من صفر وبالتالي فإنَّ الطاقة الحرة أيضاً تكون أقل من صفر ($\Delta G = -$)، حيث عندها المقدار Tds يكون سالباً بمقدار قليل، أي أقل من حالة التفاعل الماص للحرارة.

ملاحظة: للدورة الكاملة فإنَّ كلاً من $dA = 0$ و $dG = 0$.

4-8 The third law of thermodynamics

يمكن معرفة الانتروبي المطلق للمادة من خلال القانون الثالث للديناميك الحراري والذي ينص على إنَّ الانتروبي للمادة البلورية التامة التبلور والنقية مساوية إلى صفر عند درجة الحرارة المطلقة $T = 0$. إذا تم اعتبار أنَّ الانتروبي لجميع المواد يجب أن يكون موجباً عند درجات الحرارة الأعلى من الصفر المطلق، يمكن أن يعطى التغير بالانتروبي من خلال المعادلة التالية:

$$\Delta S = S_T - S_0 \quad (4-42)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \text{ where } q_p = C_p dT \quad (4-43)$$

$$\Delta S = S_0 - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (4-44)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln T \quad (4-45)$$

حيث تُعرَّف S_T بالانتروبي القانون الثالث أو انتروبي المواد الصلبة الخالية من العيوب البلورية، على سبيل المثال عند دراسة بلورات أول أكسيد الكربون لوحظ أنَّ قيمة الانتروبي له عالية بسبب وجود عيوب بلورية في الشبكة مما يزيد من عشوائية النظام، لذا من خلال القانون الأول للديناميك الحراري يمكن دراسة ومعرفة الفرق في الانتروبي بين درجة الصفر المطلق ودرجة الحرارة T وذلك من خلال تطبيق المعادلة (4-43):

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - 0$$

إنَّ الانتروبي للمادة عند أية درجة حرارية نسبة إلى الانتروبي عند الصفر المطلق يمكن ايجادها من تكامل المقدار dq_{rev}/T ما بين الصفر المطلق ودرجة الحرارة المطلوبة وهذا يتطلب قياس السعات الحرارية للمادة وقياس إنثالي الانتقال لجميع الانتقالات للمواد في هذا المدى من درجات الحرارة.

وعند توفر المعلومات حول إنثالبي الانصهار عند درجة الانصهار T_m وإنثالبي التبخر عند درجة الغليان T_b فإن الانتروبي للقانون الثالث عند درجة الحرارة T (فوق درجة الغليان للمادة) يمكن حسابها كالتالي:

$$S_T^o = \int_0^{T_m} \frac{C_{p(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_{fus}H^\ominus}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_{p(l)}}{T} + \frac{\Delta_{vap}H^\ominus}{T_b} \int_{T_b}^T \frac{C_{p(g)}}{T} dT \quad (4-46)$$

إنَّ قيم S^o تختلف من مادةٍ لإخرى. إنَّ الإنتروبي القياسي للغازات أعلى من السوائل والمواد الصلبة. كما أنَّ انخفاض قيمة الانتروبي للماء ($70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، مقارنةً ببقية السوائل وهذا يتفق مع كون الماء يأخذ شكلاً شبه بلوري بسبب وجود أوامر هيدروجينية.

ملاحظة: الانتروبي للغازات أعلى من المواد السائلة والصلبة، وكما إنَّ الانتروبي للمواد ذات الليونة العالية أعلى من المواد ذات الليونة الواطئة، وعندما تمتلك المادة شكلين بلوريين أحدهما فلزي والآخر غير فلزي فإنَّ الانتروبي للشكل الغير فلزي تكون أقل. يطبق هذا القانون في حالة الصفر المطلق (0 K).

$$S_T = C_{p(s)} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_{fus}H^\ominus}{T_f} + C_{p(l)} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_{vap}H^\ominus}{T_b} \quad (4-47)$$

The End of Chapter Four