

الفصل 5: القانون الثاني والثالث للترموديناميك

2	تمهيد	1
2	التحولات التلقائية SPONTANEE والتحولات لا تلقائية NON SPONTANEE	2
3	المبدأ الثاني للترموديناميك والانتروبية ENTROPIE	3
4	تطبيقات لحساب التغير في الانتروبية ΔS	4
4	التحولات العكوسة (المتوازنة)	4.1
6	التحول المتوازن لا عكوس (لا متوازن)	4.2
6	تغير أنتروبية جسم نقي	5
6	تغير الانتروبية مع تغير درجة الحرارة	5.1
7	تغير الانتروبية خلال التحولات الطورية	5.2
8	تطبيق	5.3
9	الدراسة الإحصائية للأنتروبية	6
9	علاقة BOLTZMANN	6.1
11	الحالة الميكروسكوبية والماكروسكوبية	6.2
12	المبدأ الثالث في الترموديناميك : الانتروبية المطلقة ENTROPIE ABSOLUE	7
12	نص المبدأ الثالث	7.1
12	الانتروبية المولية المطلقة $S(T)$	7.2
14	تطبيق	7.3
15	تغير الأنبروية خلال تفاعل كيميائي	8
15	أنتروبية التفاعل الكيميائي	8.1
15	تطبيق	8.2
16	تأثير درجة الحرارة على الانتروبية المعيارية للتفاعل	8.3
17	تطبيق	8.4

الفصل 5: القانون الثاني والثالث للترموديناميك

1 تمهيد

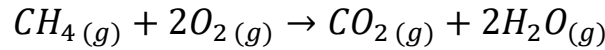
يعتبر القانون الأول للترموديناميك مبدأ لانحفاظ الطاقة، حيث أن الطاقة لا تزول ولا تستحدث، لكن تتغير من شكل لآخر كما يسمح لنا المبدأ الأول للترموديناميك بحساب وتقدير الطاقة المتبادلة بين نظام ما والوسط الخارجي. كما أنه يتسنى لنا من خلاله الربط بين تغير دالتي الحالة، الطاقة الداخلية U الأنتالبية H لتفاعل كيميائي.

بينت لنا التجربة بأن التفاعلات التي تتم بصفة تلقائية في الاتجاه المباشر، لا تتم بصفة تلقائية في الاتجاه العكوس، أي أنها لا تتم في الجهة العكسية إلا بتدخل طاقة خارجية.

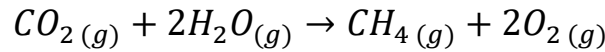
2 التحولات التلقائية Spontanée والتحويلات لا تلقائية Non spontanée

تصنف التحولات الترموديناميكية (الفيزيائية أو الكيميائية) إلى:

- تحولات تلقائية Transformations spontanées: وهي التي تحدث دون تدخل عامل خارجي، كتفاعل احتراق الميثان:



- تحولات لا تلقائية Transformations non spontanées: وهي التي تحدث بفعل تدخل عامل خارجي، كتفاعل غاز ثنائي أكسيد الكربون مع الماء، وإلا لأمكن ذلك من حل المشاكل الطاقوية (إنتاج CH_4) والمشاكل البيئية (خفض CO_2 من الجو):



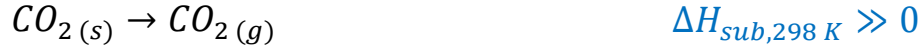
إن من بين اهتمامات علم الترموديناميك هو التنبؤ بتلقائية تفاعل من عدمها. بصفة عامة، عندما تكون الحالة النهائية لنظام ما أكثر استقراراً من حالته الابتدائية فإن التحول سيكون تلقائياً. إن الملاحظ في الجمل الكيميائية أن معظم التحولات التلقائية تكون ناشرة للحرارة، أي أن: $\Delta H < 0$ ، لكن التجربة بينت أن هنالك بعض التحولات التلقائية تكون ماصة للحرارة كتجمد الماء تحت درجة حرارة $0^\circ C$. الأمثلة الموضحة أدناه كلها تحولات تلقائية:

$H_2O_{(l)} \xrightarrow{T < 273 K} H_2O_{(s)}$	$\Delta H_{solid} > 0$
$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	$\Delta H_{diss} > 0$
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \xrightarrow{T = 300 K} CO_2(g) + H_2(g)$	$\Delta H_R < 0$

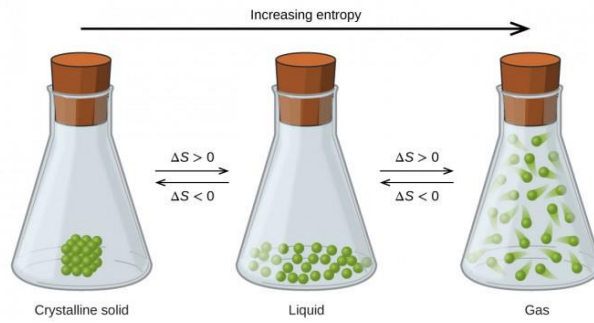
نلاحظ أن إشارة التغير في الأنتالبية أو الطاقة الداخلية لتحول كيميائي أو فيزيائي لا تكفي لوحدها لتحديد تلقائية جملة من عدمه.

3 المبدأ الثاني للترموديناميك والأنتروبية Entropie

هناك عامل آخر يمكننا من التعرف على تلقائية جملة لتطور نظام ما، حالة فوضى الجملة (Etat de désordre du système) قبل وبعد التحول. لفهم ذلك ندرس التحول التلقائي لتسامي ثنائي أكسيد الكربون عند درجة حرارة $298 K$.



نلاحظ أنه رغم كون التفاعل ماص للحرارة $\Delta H_{sub,298 K} \gg 0$ إلا أن التفاعل تلقائي. إن هذا التفاعل يصاحبه زيادة في فوضى النظام. تكون جزيئات $CO_2(s)$ في الحالة الصلبة منظمة، لكن الأمر يختلف في الحالة الغازية، أين تكون جزيئات $CO_2(g)$ غير منتظمة: الحالة النهائية للجملة أكثر فوضى من الحالة الابتدائية، إذن في هاته الحالة يتغلب عامل الفوضى على العامل الطاقوي.



إن كمية فوضى نظام ما كما تقدم، يمكن حسابها عن طريق معامل ترموديناميكي يدعى بـ "الأنتروبية" S « Entropie ».

قدم الفيزيائي الألماني Clausius سنة 1845 المبدأ الثاني للترموديناميك على أنه أثر معامل الفوضى لتحول تلقائي. ينص هذا المبدأ على أن كل نظام معين يمكن تمييزه بدالة حالة سعوية تدعى يدعى بـ "الأنتروبية" S « Entropie »، وهي معرفة كالتالي:

"عندما يتم تحول الجملة تلقائيا من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية تبقى أنتروبية الكون ثابتة في حالة التحولات المتوازنة (العكوسة) وتزداد أنتروبية الكون في حالة التحولات غير متوازنة (لا عكوسة)".

باعتبار الكون = الجملة + المحيط، جملة معزولة فإن:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

$$\Delta S_{univ} = 0 \quad \text{تحول تلقائي عكوس (متوازن)}$$

$$\Delta S_{univ} > 0 \quad \text{تحول تلقائي لا عكوس (لا متوازن)}$$

عرف Clausius (1854) الدالة الترموديناميكية S بالعلاقة:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

حيث T : درجة الحرارة التي تمتص فيها الجملة من المحيط δQ_{rev} بطريقة عكوسة (متوازنة).

- إذا كان T متغيرا من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية فإن:

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{\sum Q_{(i) rev}}{T_i} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- إذا كان T ثابتا أثناء التحول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية (تحول إيزوثيرمي) فإن:

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q_{rev}}{T}$$

- في حالة تحول متوازن عند ضغط ثابت نكتب:

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

بما أن S دالة حالة فإن ΔS للتحول العكوس والاعكوس هو واحد عندما يتم التحول من نفس الحالة الابتدائية والحالة النهائية فإن:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S > \frac{Q_{irr}}{T}$$

4 تطبيقات لحساب التغير في الأنتروبية ΔS

4.1 التحولات العكوسة (المتوازنة)

تمدد إيزوثيرمي عكوس لغاز مثالي، ومنه:

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0$$

$\Delta U = f(T)$ هو دالة لدرجة الحرارة (مفعول جول)، ونكتب:

$$Q_{rev} = -W_{irr} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

التغير في الأنتروبية للجملية أثناء تمدد الغاز المثالي:

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

بما أن التحول متوازن فإن العمل المقدم من طرف النظام يساوي العمل الذي يستقبله الوسط الخارجي، أما كمية الحرارة المستقبلية من طرف

الجملية تساوي كمية الحرارة المقدمة من طرف الوسط الخارجي، حيث:

$$Q_{ext} = -Q_{sys} = -Q_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$T_{ext} = T_{sys}$$

$$\Delta S_{ext} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 0$$

الزيادة في أنتروبية الكون = نقصان أنتروبية الوسط الخارجي وأنتروبية الكون تبقى ثابتة، أي تبقى أنتروبية الكون ثابتة في حالة التحولات التلقائية المتوازنة.

تطبيق

أحسب التغير في الأنتروبية لـ $n \text{ mol}$ لغاز مثالي خلال تمدد إيزوثيرمي عكوس، عندما يتغير الضغط من حالة 1 إلى حالة 2. هل النتيجة تتوافق مع المبدأ الثاني للترموديناميك؟

$$P_2 = \frac{P_1}{4}$$

$$n = 0,5 \text{ mol}$$

معطيات:

التغير في أنتروبية النظام:

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = 0,5 \times 8,314 \times \ln \frac{P_1}{\frac{P_1}{4}} = 5,76 \text{ j/K} > 0$$

بما أن التمدد عكوس، فإن:

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{P_1}{P_2} = -5,76 \text{ j/K}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 0$$

نعم تتوافق مع المبدأ الثاني للترموديناميك.

4.2 التحول المتوازن لا عكوس (لا متوازن)

تمدد إيزوثيرمي لا عكوس لغاز مثالي، ومنه: التغير في أنتروبية الجملة هو نفسه كما في حالة التمدد العكوس من الحالة الابتدائية للنهائية:

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = -\frac{W_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta U = Q_{irr} + W_{irr} = 0$$

$$Q_{irr} = -W_{irr} = P_{ext}(V_2 - V_1)$$

بالنسبة للوسط الخارجي:

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q_{irr}}{T} = \frac{W_{irr}}{T} = -\frac{P_{ext}(V_2 - V_1)}{T} < 0$$

علما أن:

$$|W_{rev}| > |W_{irr}|$$

$$Q_{rev} > Q_{irr}$$

منه:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = \frac{Q_{rev} - Q_{irr}}{T} = \frac{|W_{rev}| - |W_{irr}|}{T} > 0$$

$$\Delta S_{univ} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{P_{ext}(V_2 - V_1)}{T} > 0$$

أي يوجد تكوين للأنتروبي في حالة التحول لا عكوس، أي: $\Delta S_{univ} > 0$

5 تغير أنتروبية جسم نقي

5.1 تغير الأنتروبية مع تغير درجة الحرارة

نعتبر زيادة درجة الحرارة لجسم نقي من T_1 إلى T_2 دون تغير الحالة الفيزيائية. عندما يتم التحول عند ضغط ثابت فإن كمية الحرارة العنصرية δQ_P المقدمة من طرف الجملة من أجل تغير dT هي:

$$\delta Q_P = nC_P dT = dH$$

في حالة التحول العكوس (المتوازن) يكون تفاضل الأنتروبية كالتالي:

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} = nC_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

- إذا كانت C_p السعة الحرارية عند ضغط ثابت ثابتة في المجال $[T_1, T_2]$ فإن:

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

- إذا كانت C_p السعة الحرارية متغيرة مع درجة الحرارة، على سبيل المثال: $C_p = a + bT + cT^2$ نقوم بتكامل العلاقة:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

- عندما يتم التحول عند حجم ثابت فإن: $\delta Q_V = nC_V dT$ ومنه فإن التغير في الأنثروبي يصبح:

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

5.2 تغير الأنثروبية خلال التحولات الطورية

تغير الحالة الفيزيائية (الطورية) (**Changement d'état (ce)**) لجسم نقي هو تحول عكوس يتم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين، تدعى الحرارة المتبادلة لـ 1 mol من الجسم النقي عند درجة الحرارة T_{ce} مع الوسط الخارجي بالحرارة اللاتية L أو أنثالبية التحول الطوري ΔH_{ce} ومنه التغير في الأنثروبية يسمى أنثروبية التحول الطوري ΔS_{ce} ومنه:

$$\Delta S_{ce} = \frac{L_{ce}}{T_{ce}} = \frac{\Delta H_{ce}}{T_{ce}}$$

يعبر عن حرارة تغير الطور (تغير الحالة الفيزيائية) L أو أنثالبية التحول الطوري ΔH_{ce} بوحدة J/mol من أجل T_{ce} معينة (عند ضغط معين)، ΔS_{sys} يمكن أن يكون موجب أو سالب حسب التحول الطوري مثل:

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} > 0 \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} > 0 \quad \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}} > 0$$

في الحالات الثلاث، يرافق الزيادة في الفوضى (**désordre**) تغيراً في الحالة الفيزيائية، لكن يؤدي تكاثف غاز أو تجمد سائل إلى نظام ذي حالة منظمة (**ordonné**) وهو ما يفسر القيم السالبة لـ ΔS :

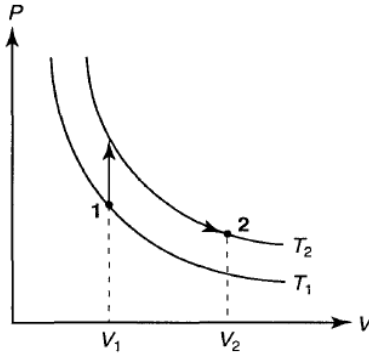
$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap}$$

$$\Delta H_{solid} = -\Delta H_{fus}$$

$$\Delta S_{cond} = -\Delta S_{vap} < 0$$

$$\Delta S_{solid} = -\Delta S_{fus} < 0$$

5.3 تطبيق



عبر عن تغير الأنتروبية لـ $n \text{ mol}$ من غاز مثالي عند انتقاله من الحالة 1

إلى الحالة 2 (n, T_2, V_2) من الحالة 1 (n, T_1, V_1) .

يتم هذا التحول عبر مرحلتين:

- المرحلة a : عبر تحول إيزوكوري حيث: $V_1 = V_2$

- المرحلة b : عبر تحول إيزوترمي حيث: $T_1 = T_2$

الحل

- من تحول إيزوكوري:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q = nC_V dT$$

$$(dS)_V = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T}$$

- من أجل تحول إيزوترمي:

$$\delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W = PdV$$

$$\delta Q = PdV = \frac{nRT}{V} dV = nRT \frac{dV}{V}$$

$$(dS)_T = \frac{\delta Q}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

إذن و من أجل $C_V = C^{te}$:

$$dS = (dS)_V + (dS)_T$$

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

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

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

6 الدراسة الإحصائية للأنتروبية

تعرف الأنتروبية كيفيا على أنها مقياس لدرجة عشوائية (فوضى) النظام، أما النموذج الرياضي الكمي قد اقترح من طرف الفيزيائي النمساوي Ludwig Eduard Boltzman سنة 1870 والذي أعطى تفسيراً إحصائياً "فيزيائياً" لدالة الأنتروبية:

الأنتروبية S لجملة في حالة ماكروسكوبية (مرئية) تحدد بمقادير مثل: P, V, T ، أما في الحالة الميكروسكوبية (غير مرئية) فإنها تحدد عدد الحالات المجهرية الكلية للنظام Ω (موضع وسرعة وطاقة جميع الدقائق المكونة للجملة في زمن ما).

6.1 علاقة Boltzmann

تعطى العلاقة بين الأنتروبية S وعدد الحالات المجهرية Ω كالتالي، وهاته المعادلة افتراضية غير قابلة للاشتقاق، حيث:

$$S = K_B L n \Omega$$

لجزئية واحدة فقط

$$S = R L n \Omega$$

ل 1 mol من الجزيئات

$$K_B = \frac{R}{N_A}$$

K_B : ثابت Boltzmann

في جملة معزولة التحول التلقائي اللامتوازن يصبح بـ $\Delta S > 0$ أي تزداد الأنتروبي S في الاتجاه الذي تزداد فيه Ω (عدد الحالات الميكروسكوبية)، يمكن أن نعبر عنه بزيادة عشوائية الجملة (اللانظام) أي الحالة التي تكون أكثر احتمالا.

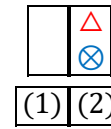
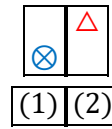
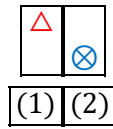
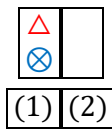
مثال 1:

توزع جزيئين متماثلين A و B في إناء يتكون من حجرتين يمين ويسرى، حيث:

$\Omega = 1$	$\Omega = 2$	$\Omega = 2$	$\Omega = 1$	عدد الحالات الميكروسكوبية
$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{1}{4}$	الاحتمال

مثال 2:

نعتبر دقيقتين لغازين مثاليين متواجدين في وعاء ذي غرفتين متصلتين (حركة الدقائق عشوائية) فإن الحالة الممكنة هي:



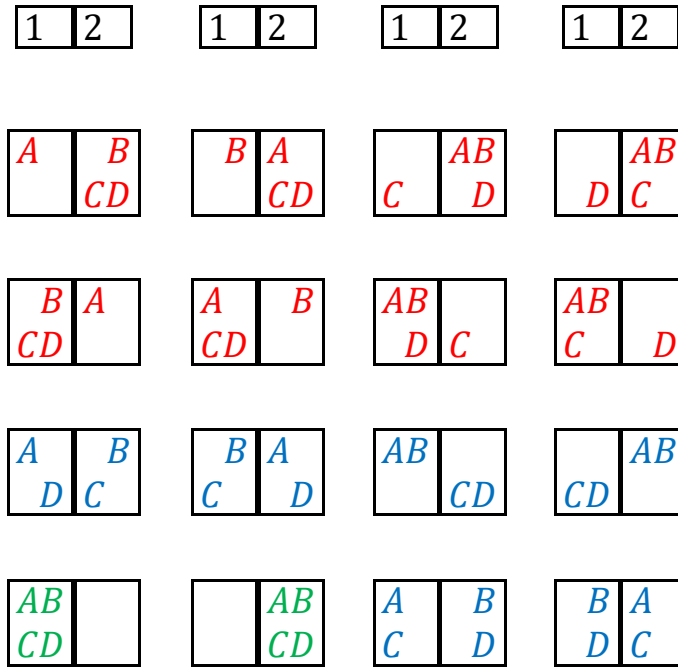
ومنه فإن احتمال التواجد P في الغرفتين 1 و 2

$$P_{(1)} = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2}$$

$$P_{(1),(2)} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$$

مثال 3:

ليكن لدينا 4 دقائق متماثلة وموزعة على غرفتين 1 و 2 متصلتين فيما بينهما:



- عدد الحالات الممكنة: $\Omega = 2^N = 2^4 = 16$ حيث: N تمثل عدد الدقائق.

- احتمال تواجد دقيقتين في غرفة واحدة: $\frac{6}{16}$

- احتمال تواجد دقيقة واحدة في غرفة واحدة (أي 3 دقائق في الغرفة الأخرى): $\frac{8}{16}$

- احتمال تواجد 4 دقائق في غرفة واحدة: $\frac{2}{16}$

- عندما نجمع الاحتمالات الممكنة نتحصل على 1.

$$\frac{6}{16} + \frac{8}{16} + \frac{2}{16} = 1$$

بالنسبة للاحتمال الأخير، يمكن تقسيمه أيضا إلى احتمال تواجد 4 دقائق في الغرفة 1: $\frac{1}{16}$ و احتمال تواجد 4 دقائق في الغرفة 2: $\frac{1}{16}$

تعميم: إن احتمال تواجد كل دقائق الغاز في غرفة واحدة هو:

$$P = \frac{1}{2^n}$$

حيث: n عدد دقائق الغاز

$$P_{(1)} = \frac{1}{2^{N_A}} \cong 0$$

فمثلا 1 mol يحتوي على N_A من الدقائق، ونكتب:

أي أن الانتشار التلقائي لغاز كي يشغل كل حجم الوعاء الذي يتواجد فيه هو الاحتمال الأكبر.

نتائج

- 1- إن الدراسة الإحصائية الفعلية تمكننا من التنبؤ باتجاه تطور جملة ديناميكية، والحالة النهائية للتطور هي الحالة ذات الاحتمال الأكبر.
- 2- إن هاته الدراسة مشاهجة لدراسة المبدأ الثاني (الأنتروبية S) لأن الأنتروبية تمكننا من التنبؤ باتجاه التطورات الترموديناميكية.
- 3- تتطور جملة في الاتجاه ذي الاحتمال الأكبر: أي عدد الحالات الممكنة يعني: الفوضى.

6.2 الحالة الميكروسكوبية والماكروسكوبية

يمكن للحالة الماكروسكوبية (مثل الضغط) أن لا تتغير بينما تتغير الحالة الميكروسكوبية (الوضع، السرعة، الطاقة، ..)، أي توجد عدة حالات ميكروسكوبية Ω من أجل حالة واحدة ماكروسكوبية. في المثال 3 عدد الحالات الميكروسكوبية $\Omega = 16$ والاحتمال هو:

$$P = \frac{1}{\Omega}$$

إن الأنتروبية S لجملة في حالة ماكروسكوبية معينة هي تابع لعدد الحالات الميكروسكوبية الممكنة Ω التي يمكن أن تتواجد فيه، حيث:

$$S = K_B \ln \Omega = \frac{R}{N_A} \ln \Omega$$

$$R = 8,314 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$N_A = 6,023 \times 10^{23}$$

احتمال وجود جميع الجزيئات في حجرة واحدة $P = \frac{1}{2^n}$ حيث: n عدد دقائق الغاز.

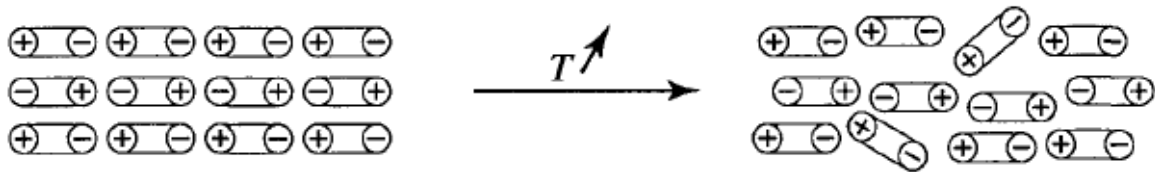
ففي حالة $n = N_A = 6.023 \times 10^{23}$ من الدقائق، فإن: $P_{(1)} \cong 0$ وهذا ما يفسر تمدد الغاز في الحجيرتين بطريقة تلقائية.

7 المبدأ الثالث في الترموديناميك : الأنتروبية المطلقة Entropie Absolue

7.1 نص المبدأ الثالث

عند درجة الحرارة المطلقة $0K$ ، أنتروبية كل الأجسام النقية ذات بنية بلورية مثالية تكون معدومة.

يمكن فهم هذا المبدأ باستعمال التفسير الإحصائي للأنتروبية. عند درجة الحرارة المطلقة $0K$ ، تتواجد كل الأجسام النقية في حالة صلبة وبنية بلورية مثالية دون عيوب. تتواجد كل ذرة أو جزيئة مكونة للشبكة البلورية وفق توجه أو تموضع منتظم ومعين.



*cristal parfait d'un sel ionique
à $T = 0K$*

*cristal réel
à T ambiante*

في هاته الحالة، تتوافق الحالة الماكروسكوبية لجسم نقي لتموضع واحد للدقائق المكونة له، أي حالة ميكروسكوبية واحدة: $\Omega = 1$.

حسب علاقة Boltzmann:

$$S_0 = K_B \ln \Omega = K_B \ln 1 = 0$$

ملاحظة:

توصل الكيميائي الألماني Walther Nerst سنة 1906 إلى أن أنتروبية التفاعل بين أجسام بلورية مثالية نقية تقارب $0 \frac{J}{mol.K}$ عندما يتم التفاعل عند الصفر المطلق $0K$. من جهة أخرى، سمحت عدة دراسات أجريت على تفاعلات أكسدة وإرجاع باستخلاص أنه عند درجات الحرارة في حدود الصفر المطلق تؤول أنتروبية التفاعلات نحو $0 \frac{J}{mol.K}$.

7.2 الأنتروبية المولية المطلقة $S(T)$

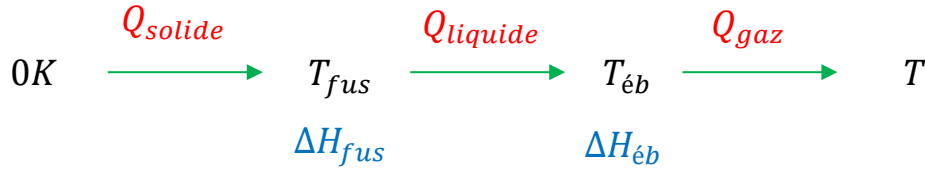
يمكن حساب الأنتروبية المولية المطلقة لجسم ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين، فإن:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \int_{T_i}^{T_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

إذا كانت $T_i = 0K$ فإن $S(T_i) = 0$ ومنه:

$$\Delta S_m = S_{m,T} - S_{m,0} = S_{m,T} = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

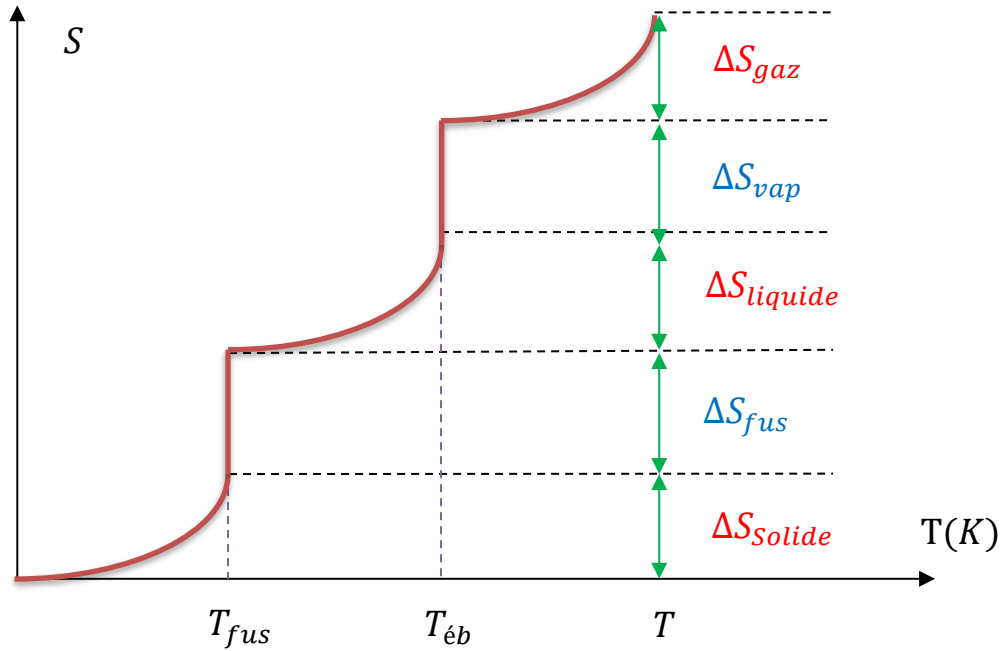
لحساب أنتروبية جسم نقي في حالة غازية، نأخذ بعين الاعتبار التحولات التالية من الحالة الصلبة وصولاً للحالة الغازية، مروراً بالحالة السائلة.



الأنتروبية المطلقة عند درجة الحرارة T هي مجموع الأنتروبيات المختلفة:

$$S_T = \Delta S_{solide} + \Delta S_{fusion} + \Delta S_{liquide} + \Delta S_{vaporisation} + \Delta S_{gaz}$$

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} C_{P(s)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} C_{P(l)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + \int_{T_{éb}}^T C_{P(g)} \frac{dT}{T}$$



عموماً، في الجداول الترموديناميكية تعطى قيم الأنتروبية المولية المعيارية S_{298K}^0 ($\frac{J}{K.mol}$) (Entropie molaire standard). يمكن حساب الأنتروبية عند درجة حرارة معينة وذلك انطلاقاً من قيم الأنتروبية المولية المعيارية عند $298K$ لجسم ما، حيث يلاحظ من خلال الجداول أن قيم الأنتروبية المولية المعيارية عند $298K$ تتراوح بين $[40 - 80] \frac{J}{K.mol}$ للأجسام الصلبة، وبين $[80 - 120] \frac{J}{K.mol}$ للأجسام السائلة، وبين $[120 - 125] \frac{J}{K.mol}$ للغازات.

7.3 تطبيق

أحسب الأنتروبية المولية المعيارية للماء الغازي، تم تسخينه حتى 110 C° . تعطى قيم أنثالبيات تغير الحالة والسعات الحرارية المعيارية:

$$\Delta H^\circ_{fus(273\text{ K})} = 6,02\text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{vap(373\text{ K})} = 40,7\text{ KJ/mol}$$

$$C_{P,H_2O(s)}^0 = 36,4 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$C_{P,H_2O(l)}^0 = 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$C_{P,H_2O(g)}^0 = 33,6 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

الحل

$$S^0_{383\text{ K}} = \int_0^{273} C_{P(s)}^0 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^\circ_{fus}}{T_{fus}} + \int_{273}^{373} C_{P(l)}^0 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + \int_{373}^{383} C_{P(g)}^0 \frac{dT}{T}$$

$$S^0_{383\text{ K}} = C_{P(s)}^0 \ln 273 + \frac{\Delta H^\circ_{fus}}{T_{fus}} + C_{P(l)}^0 \ln \frac{373}{273} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + C_{P(g)}^0 \ln \frac{383}{373}$$

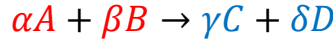
$$S^0_{383\text{ K}} = 36,4 \ln 273 + \frac{6,02 \cdot 10^3}{273} + 75,3 \ln \frac{373}{273} + \frac{40,7 \cdot 10^3}{373} + 33,6 \ln \frac{383}{373}$$

$$S^0_{383\text{ K}} = 359,7 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$$

8 تغير الأنثروبية خلال تفاعل كيميائي

8.1 أنثروبية التفاعل الكيميائي

ليكن لدينا التفاعل الكيميائي التالي:



تساوي أنثروبية التفاعل $\Delta_r S$ الفرق بين مجموع الأنثروبيات المطلقة للنواتج و مجموع الأنثروبيات المطلقة للمتفاعلات عند شروط الضغط ودرجة الحرارة للتفاعل الكيميائي.

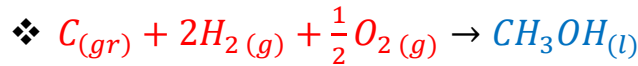
$$\Delta_r S = \sum_{j=1}^m b_j S_j - \sum_{i=1}^l a_i S_i$$

التغير في أنثروبية التفاعل $\Delta_r S$ في الظروف المعيارية هي:

$$\Delta_r S^0 = \sum_{j=1}^m b_j S^0_j - \sum_{i=1}^l a_i S^0_i$$

8.2 تطبيق

أحسب الأنثروبية المعيارية $\Delta_r S^0_{298}$ للتفاعلات التالي:

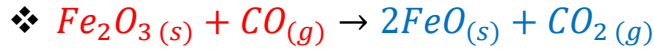


	$C_{(gr)}$	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$CH_3OH(l)$
$S^0 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$	5,75	130,7	205,2	126,8

$$\Delta_r S^0_{298} = \Delta_r S^0_{298} CH_3OH(l) - \left(\Delta_r S^0_{298} C_{(gr)} + 2\Delta_r S^0_{298} H_2(g) + \frac{1}{2}\Delta_r S^0_{298} O_2(g) \right)$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 126,8 - \left(5,75 + 2(130,7) + \frac{1}{2}(205,2) \right) = -242,9 \frac{J}{mol \cdot K}$$

يمكن تفسير القيمة المنخفضة للأنثروبية بانخفاض عدد الأطوار، عدد الجزيئات الناتجة وخاصة تطور التحول نحو حالة تكاثف أكثر نظاما (ordonné) بسبب اختفاء الأطوار الغازية.

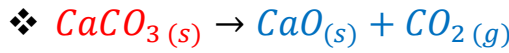


	$Fe_2O_3(s)$	$CO(g)$	$FeO(s)$	$CO_2(g)$
$S^0 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$	87,4	197,7	58,6	213,8

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2\Delta_r S_{298}^0 FeO(s) + \Delta_r S_{298}^0 CO_2(g) - (\Delta_r S_{298}^0 Fe_2O_3(s) + \Delta_r S_{298}^0 CO(g))$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2(58,6) + 213,8 - (87,4 + 197,7) = 45,9 \frac{J}{mol \cdot K}$$

عدد وطبيعة الأطوار لم يتغير، لكن ارتفاع عدد الجزيئات في النواتج ($2FeO(s)$) وهو ما يفسر ارتفاع قيمة الأنترودية.



	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$S^0 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$	92,9	38,1	213,8

$$\Delta_r S_{298}^0 = \Delta_r S_{298}^0 CaO(s) + \Delta_r S_{298}^0 CO_2(g) - (\Delta_r S_{298}^0 CaCO_3(s))$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 38,1 + 213,8 - (92,9) = 159,0 \frac{J}{mol \cdot K}$$

الارتفاع الملاحظ في أنترودية التفاعل يمكن تفسيره بارتفاع عدد الجزيئات (في النواتج) وظهور الطور الغازي (أهم سبب). أي أن الطور النهائي للتفاعل (غاز) أكثر فوضى (désordonné) من الطور الابتدائي (مادة صلبة).

8.3 تأثير درجة الحرارة على الأنترودية المعيارية للتفاعل

لحساب الأنترودية المعيارية لتفاعل ما عند درجة حرارة معينة، نكتب قانون Hess باستعمال طريقة (حلقة) ترموديناميكية تأخذ بعين الاعتبار التغيرات في الحالة الفيزيائية. نجزأ الدراسة إلى حالتين:

- تفاعل كيميائي دون تغير في الحالة الفيزيائية:

$$\left(\frac{d}{dT} \Delta_r S_T^0 \right)_P = \sum_i \gamma_i \frac{dS_{m,i}^0}{dT} = \sum_i \gamma_i \frac{1}{dT} \left(\frac{\delta Q_{p,i}^0}{T} \right) = \sum_i \gamma_i \frac{C_{p,i}^0}{T}$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_i \gamma_i \frac{C_{p,i}^0}{T} dT$$

- عندما يغير أحد مكونات التفاعل حالته الفيزيائية من 1 إلى 2:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_{j \neq i} \gamma_j \frac{C_{p,j}^0}{T} dT + \int_{T_{ce}}^T \frac{(C_{p,i}^0)_{\text{état 1}}}{T} dT + \frac{\gamma_i L_i}{T_{ce}} + \int_{T_{ce}}^T \frac{(C_{p,i}^0)_{\text{état 2}}}{T} dT$$

حيث:

L_i : الحرارة اللاتية لتغير الحالة الفيزيائية للمكون i .

T_{ce} : درجة حرارة تغير الحالة الفيزيائية للمكون i .

8.4 تطبيق

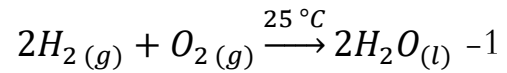
أحسب الأنتروبية المعيارية لتفاعلات اصطناع ما يلي حيث نعتبر السعات الحرارية مستقلة عن درجة الحرارة:

1- الماء السائل عند $25^\circ C$.

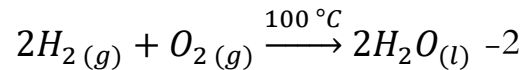
2- الماء السائل عند $100^\circ C$.

3- بخار الماء عند $100^\circ C$.

الحل



$$\Delta_r S^0 = \sum_{j=1}^m b_j S_j^0 - \sum_{i=1}^l a_i S_i^0 = 2(70,0) - (2(130,7) + (205,2)) = -326,6 \frac{KJ}{mol.K}$$



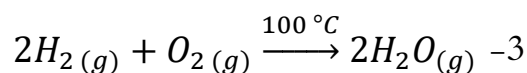
$$\Delta_r S_{373}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \sum_i \gamma_i \frac{C_{p,i}^0}{T} dT$$

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \gamma_i C_{p,i}^0 = 2(75,3) - \left(2 \frac{7}{2} R + \frac{7}{2} R\right) = 63,3 \frac{KJ}{mol.K}$$

إذن يصبح لدينا:

$$\Delta_r S_{373}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r C_P^0 \int_{298}^{373} \frac{dT}{T} = -326,6 + 63,3 \int_{298}^{373} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S_{373}^0 = -326,6 + 63,3 \ln \frac{373}{298} = -312,4 \frac{KJ}{mol.K}$$



نأخذ بعين الاعتبار التغير في الأنثروبية المتعلقة بتغير الحالة الفيزيائية، حيث:

$$\Delta_r S_{373}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_P^0 \frac{dT}{T} + \frac{\gamma_i L_i}{T_{ce}}$$

$$\Delta_r S_{373}^0 = -312,4 + 2 \frac{40,4 \times 10^3}{373} = -95,8 \frac{KJ}{mol.K}$$

TABLEAU 4.1 - ENTROPIES MOLAIRES STANDARD $S^0_{m,298}$ DE QUELQUES ÉLÉMENTS ET CORPS COMPOSÉS À 298 K ($P = P^0 = 1 \text{ bar}$)

Substance	$S^0 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Substance	$S^0 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ⁺ (aq)	0	Fe (s)	27,3
H (g)	114,7	FeO (s)	58,6
H ₂ (g)	130,7	Fe ₂ O ₃ (s)	87,4
O (g)	161,1	Fe ₃ O ₄ (s)	146,4
O ₂ (g)	205,2	FeCl ₂ (s)	118,0
O ₃ (g)	238,9	FeCl ₂ (aq)	- 24,7
OH ⁻ (aq)	- 10,9	FeCl ₃ (s)	142,3
H ₂ O (ℓ)	70,0	Fe ²⁺ (aq)	- 37,7
H ₂ O (g)	188,8	Fe ³⁺ (aq)	- 15,9
H ₂ O ₂ (ℓ)	109,6	Zn (s)	41,6
H ₂ O ₂ (g)	232,7	ZnO (s)	43,6
N ₂ (g)	191,6	C (graph)	5,7
NH ₃ (g)	192,8	C (g)	158,1
NH ₄ ⁺ (aq)	111,2	CO (g)	197,7
N ₂ H ₄ (g)	238,5	CO ₂ (g)	213,8
NO ₂ (g)	240,1	CH ₄ (g)	186,3
N ₂ O ₅ (s)	178,2	CF ₄ (g)	261,5
F ₂ (g)	202,8	CH ₃ Cl (g)	234,6
Cl ₂ (g)	223,1	CH ₃ I (g)	254,1
Br (g)	175,0	CH ₃ OH (g)	239,8
Br ₂ (ℓ)	152,2	CH ₃ OH (ℓ)	126,8
Br ₂ (g)	245,5	CH ₃ NH ₂ (g)	242,9
I ₂ (s)	116,1	C ₂ H ₂ (g)	200,9
I ₂ (g)	260,7	C ₂ H ₄ (g)	219,6
HF (g)	173,8	C ₂ H ₆ (g)	229,6
HCl (aq)	56,6	C ₃ H ₈ (g)	270,0
HCl (g)	186,9	Cyclopropane (g)	237,5
HBr (g)	198,7	Cyclopentane (g)	293,0
SO ₂ (g)	248,2	Cyclohexane (ℓ)	204,4
SO ₃ (g)	256,8	Cyclohexane (g)	298,4
CaO (s)	38,1	Benzène (ℓ)	173,5
CaCO ₃ (s)	92,9	Benzène (g)	269,4