

## تأبعية تغير $\Delta H$ لدرجة الحرارة:

من أجل جملة ترموديناميكية تتحول من وضعها البدائي  $A$  إلى الوضع  $B$  فيكون الأثر الحراري لهذا التحول هو الفرق بين انتالبية الجملة في وضعها النهائي وانتالبيتها في وضعها البدائي:

$$\Delta H = H_B - H_A$$

إن المشتق الجزئي لهذه العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة مع بقاء الضغط ثابتاً هو:

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta H_B}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta H_A}{\delta T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = C_B - C_A$$

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = \Delta C_P$$

نلاحظ أنه إذا كانت قيمة المشتق موجبة أي أن قيمة  $\Delta H$  تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.

وإذا كانت قيمة المشتق سالبة أي أن قيمة  $\Delta H$  تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة.

وعندما تكون قيمة  $\Delta C_p \approx 0$  أي أن المشتق معدوم تقريباً وتكون  $\Delta H$  ثابتة ومستقلة عن  $T$ .

يمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل التالي:

$$d(\Delta H) = \Delta C_p \cdot dT$$

يمكن مكاملة هذه العلاقة بطريقتين:

1. الطريقة التقريبية: عندما تكون  $C_p$  مستقلة عن درجة الحرارة في مجال التكامل بين

$$T_1, T_2$$

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1}$$

2. الطريقة الدقيقة: أي أن  $C_p$  غير مستقلة عن درجة الحرارة في مجال التكامل بين  $T_1$  ,  $T_2$  .  
حيث تُعطى  $C_p$  لأي مادة على شكل تابع خطي:

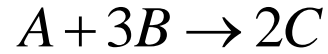
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \dots$$

$$d(\Delta H) = (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \dots).dT$$

$$\int d(\Delta H) = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \dots).dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \text{const.} + \Delta aT + \Delta b \frac{T^2}{2} + \Delta c \frac{T^3}{3} + \Delta d \frac{T^4}{4} + \dots$$

مسألة:



من أجل التفاعل الافتراضي:

بفرض أن قيم السعات الحرارية مقدرة بوحدة الكالوري تعطى بالعلاقات التالية:

$$A \quad C_P = \frac{1}{T} + 2$$

$$B \quad C_P = T - 2$$

$$C \quad C_P = 3T^2$$

المطلوب حساب  $\Delta C_P$  للتفاعل عند الدرجة  $300 K^o$  وحساب  $\Delta H$  عند رفع درجة الحرارة إلى

$400 K^o$ .

$$\Delta C_P = \sum_{\text{نواتج}} n.C_P - \sum_{\text{داخل}} n.C_P$$

$$\Delta C_P = 2C_{P(C)} - [C_{P(A)} + 3C_{P(B)}]$$

$$\Delta C_P = 2 \times 3T^2 - \left[ \left( \frac{1}{T} + 2 \right) + 3 \times (T - 2) \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= 6T^2 - \frac{1}{T} - 2 - 3T + 6 \\ &= 6T^2 - 3T - \frac{1}{T} + 4 \end{aligned}$$

$$\Delta C_P = 6(300)^2 - 3(300) - \frac{1}{300} + 4 = 539104 \text{ cal./mol}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P . dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left[ 6T^2 - 3T - \frac{1}{T} + 4 \right] dT$$

$$\Delta H = \frac{6}{3} [T^3]_{T_1}^{T_2} - \frac{3}{2} [T^2]_{T_1}^{T_2} - [\ln T]_{T_1}^{T_2} + 4[T]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = 2(400^3 - 300^3) - \frac{3}{2}(400^2 - 300^2) - \ln \frac{400}{300} + 4(400 - 300)$$

$$\Rightarrow \Delta H = 7389400 \text{ cal./mol}$$

# المبدأ الثاني في الترموديناميك



تتم معظم الظواهر الطبيعية بشكل تلقائي وتكون معظمها عمليات غير عكوسة، على

سبيل المثال، تنتشر الحرارة بشكل تلقائي من الأجسام الساخنة إلى الباردة تلقائياً.

ايضاً تمتد الغازات من الضغوط المرتفعة إلى الضغوط المنخفضة تلقائياً.

وكذلك تنتشر الجزيئات في المحاليل المتباينة بالتركيز من التركيز المرتفع إلى

المنخفض تلقائياً.

هذه العمليات التلقائية لا يمكن عكسها إلا بصرف عمل يدعى بالعمل التعادلي.

مثال جمل التبريد، وضغط الغاز بواسطة آلات ضاغطة.

يصف هذا المبدأ إمكانية حدوث التحولات الطاقية الترموديناميكية ودرجة حدوثها

ووضع التوازن فيها.

من أجل التحويلات التلقائية غير عكسه تزداد أنتروبية

الجملة الترموديناميكية، ومن أجل التحويلات الترموديناميكية

العكوسة حيث يكون تغير الأنتروبية معدوم.

## تابع الأنتروبية:

1. تمدد تلقائي عكوس متساوي الدرجة: إذا كان الغاز مثالياً يكون  $\Delta E = 0$  أي حسب المبدأ الأول.

$$\Delta E = Q - w \quad \Delta E = 0$$

$$\Rightarrow Q = w$$

$$Q = w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

بتقسيم طرفي العلاقة على درجة الحرارة وبفرض أن عدد المولات تساوي الواحد:

$$\frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

إن نسبة  $\frac{Q}{T}$  هو تابع حالة يتبع الحالة البدائية والنهائية للجملة الترموديناميكية ويمثل تغير تابع الأنثروبية  $\Delta S$ :

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

$$\frac{Q}{T} = \frac{\text{cal.}}{\text{mol.K}^0} \quad \text{cal. / mol. K}^0 \text{ (eu).}$$

إذا امتصت الجملة كمية من الحرارة قدرها  $Q$  وبالتالي تزداد الأنثروبية لأن  $V_2 > V_1$  إن قيمة  $Q$  الممتصة من الوسط الخارجي أي خسر مقدار  $Q$ :

$$\Delta S_{\text{جملة}} = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{وسط}} = \frac{Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وحسب الصفة التجميعية لتوابع الحالة نجد:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{جملة} + \Delta S_{وسط}$$

$$\Delta S_{tot} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + (-R \ln \frac{V_2}{V_1}) = 0$$

أي لا تتغير الأنثروبية من أجل التحولات العكوسة متساوي الدرجة.

2 . تمدد غير عكوس تلقائي متساوي الدرجة:

عندما يتمدد غاز في الهواء فإنه لا يقوم بأي عمل رغم التغير في حجمه ولا يتم امتصاص أي كمية من الحرارة من الوسط الخارجي إذاً:

$$W = 0 \quad q = 0$$

$$\Delta S_{وسط} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\Delta S_{tot} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

أي تردد أنثروبية الجملة ككل عند حدوث تحول غير عكوس  
متساوي الدرجة، وبالتالي يمكن عد تابع الأنثروبية معياراً  
للتحول التلقائي متساوي الدرجة العكوس أو اللاعكوس (ثابتة أو  
متزايدة على الترتيب).

## حساب تغيرات الأنترودية:

1. تحولات عند حجم ثابت لتحول عكوس:  $V = const.$

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

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} \quad : \delta Q_V = C_V dT$$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_V dT}{T}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

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

2 . تحولات عند ضغط ثابت:  $P = const.$

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} \quad : \delta Q_P = C_P dT$$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_P dT}{T}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

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



٣ . تغير الأنتروبية التي ترافق التحولات لغاز كامل:

حسب المبدأ الأول لتحول عكوس من أجل مول واحد من غاز مثالي:

$$dE = \delta Q - PdV$$

$$\bar{C}_V dT = \delta Q - \frac{RT}{V} dV$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \bar{C}_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وعند تغير كل من الضغط والحجم ودرجة الحرارة:

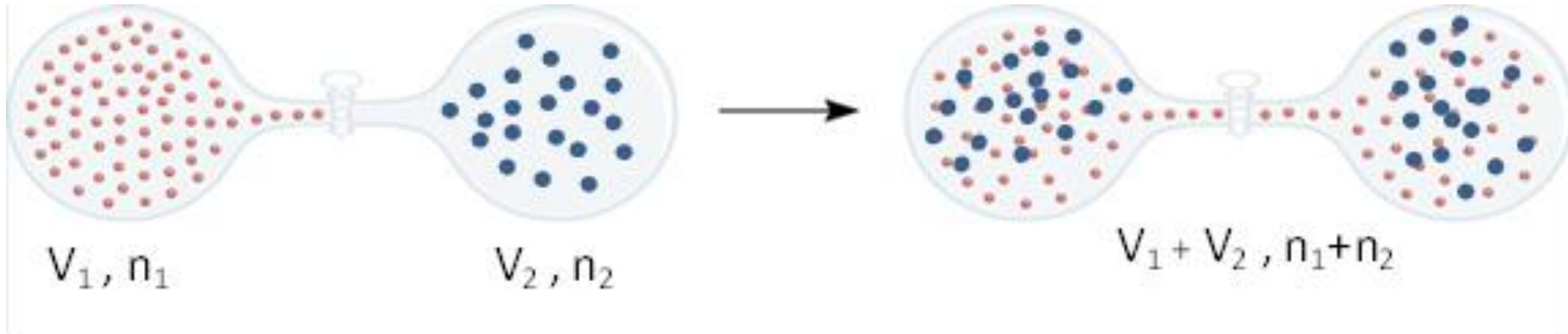
$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{P_1 \cdot V_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \bar{C}_V \ln \frac{P_2}{P_1} + \bar{C}_V \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= (\bar{C}_V + R) \ln \frac{V_2}{V_1} + \bar{C}_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = \bar{C}_P \ln \frac{V_2}{V_1} + \bar{C}_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

٤ . تغير الأنتروبية الذي يصاحب امتزاج غازات غير متفاعلة:



عند فتح حاجز بين وعاءان يحتويان على غازين ( $V_1, V_2, n_1, n_2$ ) سيحدث انتشار

لجزيئات الغاز الأول عبر الثاني والعكس صحيح حتى تبلغ الجملة وضع التوازن. هذه

العملية تلقائية بسبب تزايد الأنتروبية ولن يرافقتها تغير بالطاقة الداخلية كما في الشكل

يكون الحجم الكلي للغازين  $V_1 + V_2$

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2}$$

تابع الأنثروبية عبارة عن تابع حالة له الصفة الجمعية:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S_{mix} = n_1 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2}$$

حسب فرضية أفوكادرو :

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} \quad \frac{V_2 + V_1}{V_2} = \frac{n_2 + n_1}{n_2}$$

$$\Delta S_{mix} = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_2 + n_1}{n_2}$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{mix} = n_1 R \ln \frac{1}{X_1} + n_2 R \ln \frac{1}{X_2}$$

نقسم الطرفين على:  $n_{tot} = n_1 + n_2$

$$\Rightarrow \frac{\Delta S_{mix}}{n_{tot}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} R \ln \frac{1}{X_1} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} R \ln \frac{1}{X_2}$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} X_1 R \ln X_1 - n_{tot} X_2 R \ln X_2$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} R \sum_i X_i \ln X_i$$

مسألة :

ما هو مقدار تغير الأنثروبية الكلية في الدرجة 25 مئوية عند مزج  
32 g من غاز الأوكسجين و 84 g من غاز الآزوت  
و 220 g من غاز ثاني اكسيد الكربون.

$$n_{O_2} = \frac{32}{32} = 1mol$$

$$n_{N_2} = \frac{84}{28} = 3mol$$

$$n_{CO_2} = \frac{220}{44} = 5mol$$

$$n_{tot} = 9mol$$

$$X_{O_2} = \frac{1}{9}$$

$$X_{N_2} = \frac{3}{9}$$

$$X_{CO_2} = \frac{5}{9}$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} R \sum_i X_i \ln X_i$$

$$\Delta S_{tot} = -1.987 \times 9 \times \left[ \frac{1}{9} \ln \frac{1}{9} + \frac{3}{9} \ln \frac{3}{9} + \frac{5}{9} \ln \frac{5}{9} \right] = 16.754 \text{ cal./molK}^0$$