جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: حساب قيمة الانتروبي

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية:Intropy calculations

م.م اوس زبن عبدالمجيد

حساب التغيرات في الانتروبي:

1-التغيرات في الانتروبي في العمليات الأديباتية:

في النظام المعزول لا يتم فقدان او اكتساب اي كمية من الحرارة اي ان q=0 وبذلك فان $\Delta S = 0$ بالنسبة للعملية الاديباتية العكسية ، اما اذا كانت العملية اديباتية غير عكسية فان التغير في الانتروبي في نظام معزول سوف تزداد، الا انه يجب ان يؤخذ التغير في الانتروبي الكلية(اي التغير في الانتروبي لكل من النظام والمحيط)، وبذلك يصبح لدينا للنظام الاديباتي: $\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} \geq 0$

حيث ان اشارة المساواة تنطبق إذا تمت العملية عكسيا، اما اشارة اللامساواة فانها تنطبق اذا كانت العملية غير عكسية.

2- التغيرات في الانتروبي في العمليات الأيزوثرمية:

ان انتقال الحرارة من جسم لآخر عند حصول انخفاض متناه في الصغر في درجة الحرارة يعد تغيرا عكسياً، وذلك لانه يمكن عكس اتجاه سريان الحرارة وذلك باجراء تغيير متناه في الصغر في درجة حرارة أحد الجسمين(مثلا ذوبان الثلج عند درجة انصهاره) وبما ان T ثابتة لذا يمكن اجراء التكامل للمعادلة:

$$ds = \frac{dq\ rev}{T}$$

لنحصل على :

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

q_{rev} تمثل كمية الحرارة الممتصة من التبادل العكسي.

وبما ان الضغط ثابت في هذه العملية، فان كمية الحرارة تساوي التغير في الانثالبي، لذا فان:

$$\Delta S_{sys.} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{q\ rev}{T}$$

حيث يمكن استخدام هذه المعادلة ايضا لحساب التغير في الانتروبي للتسامي او عند تحول الصلب من شكل الى اخر. وبما ان الحرارة الممتصة من قبل النظام تساوي الحرارة المفقودة من قبل المحيط، لذا فان التغير في الانتروبي للمحيط تساوي التغير في الانتروبي للنظام ولكن بإشارة سالبة:

$$\Delta S_{surr.} = -\frac{q\ rev}{T}$$

لذلك فان التغير في الانتروبي الكلية لعملية أيزوثرمية عكسية تساوي:

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} = 0$$

اما اذا كانت العملية الأيزوثرمية غير عكسية، فان: $\Delta S_{surr.} \geq \frac{q\ rev}{T}$

وبذا فان : $\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sys.} + \Delta S_{surr.} > 0$

وبصورة عامة للعمليات الأيزوثرمية(عكسية وغير عكسية)فان:

$$\Delta S_{surr.} \geq \frac{q\ rev}{T} \qquad \Delta S_{univ.} \geq 0$$

التغير في الأنتروبي للغاز المثالي:

يمكن حساب التغير في الانتروبي للنظام بسبب زيادة درجة الحرارة على اعتبار ان التغير في درجة الحرارة يمكن ان يتم بصورة عكسية.

في العمليات الأنعكاسية وفي حالة استخدام الغاز المثالي.

من القانون الأول $dE=dq-dw$

$$dq=dE+dw$$

ان كمية الحرارة الممتصة لكل مول من المادة في كل خطوة متناهية في الصغر تساوي حاصل ضرب السعة الحرارية C في الفرق في درجات الحرارة dT لذا فان :،

$$dE=C_v dT$$

$$dw=pdV$$

بالتعويض : $dq= C_v dT+ pdV$

بالنسبة لمول من الغاز المثالي : $P=RT/V$

بالتعويض : $dq= C_v dT + RTdV/V$

بقسمة طرفي المعادلة على T : $dq/T= C_v dT/T + RdV/V$

بما ان $dS=dq/T$ من القانون الثاني ، و بتكامل طرفي المعادلة باستخدام الحدود مع افتراض أن C_v في مدى ضيق من درجات الحرارة.

$$\int_{S1}^{S2} dS = Cv \int_{T1}^{T2} ln\frac{dT}{T} + R \int_{V1}^{V2} ln\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S= C_v \ln\frac{T2}{T1} +R \ln\frac{V2}{V1}$$

وبدلالة الضغط ودرجة الحرارة من المعادلة العامة للغازات المثالية فان :

$$\Delta S= C_p \ln\frac{T2}{T1} +R \ln\frac{P1}{P2}$$

1-عند ثبوت درجة الحرارة:

أي أن T2=T1 بالتعويض في المعادلتاناعلاه :

$$\Delta S_t= R \ln\frac{V2}{V1}$$

$$\Delta S_t= R \ln\frac{P1}{P2}$$

2-اعتماد الأنتروبي على درجة الحرارة:

أولا : عند حجم ثابت :بما أن الحجم ثابت فإنV1=V2

$$\Delta S= C_v \ln\frac{T2}{T1}$$

ثانيا : عند ثبات الضغط: بما أن الضغط ثابت فإن P1=P2

$$\Delta S= C_p \ln\frac{T2}{T1}$$

ان الحقيقة المعروفة بان الانتروبي تكون دائما أكبر عند درجات الحرارة العالية تتفق تماما مع زيادة عشوائية حركة الجزيئات عند الدرجات الحرارية العالية. ان هذه المعادلة يمكن تطبيقها تحت ضغط ثابت او حجم ثابت .فاذا تمت عملية التسخين تحت ضغط ثابت فعندئذ تستخدم C_P ، وإذا تمت تحت حجم ثابت فتستخدم C_v.

وبذلك يمكن تلخيص المعادلات السابقة بما يلي:

العملية غير العكسية بثبوت لضغط $\mathbf{\Delta}S_{uni}=\mathbf{\Delta}S_{sus}+\mathbf{\Delta}S_{surr}$ ، $\mathbf{\Delta}s=q/T$ ، $q=C_p(T_2-T_1)$

وللغاز المثالي $\Delta S= C_p \ln\frac{T2}{T1} +R \ln\frac{P1}{P2}$ ، $\Delta S= C_v \ln\frac{T2}{T1} +R \ln\frac{V2}{V1}$

1- العملية الايزوثيرمية (T ثابتة) :

$$\Delta S_t= R \ln\frac{V2}{V1}$$

$$\Delta S_t= R \ln\frac{P1}{P2}$$

2- العملية الايزوبارية (P ثابت) :

$$\Delta S= C_p \ln\frac{T2}{T1}$$

3- العملية الايزوكورية (V ثابت) :

$$\Delta S= C_v \ln\frac{T2}{T1}$$

4- العملية الاديباتية (q=0) (ΔS=0) :

$$C_p \ln\frac{T2}{T1}= R \ln\frac{P2}{P1}$$

$$C_v \ln\frac{T2}{T1}= -R \ln\frac{V2}{V1}$$

امثلة:

1- تمدد مول من غاز مثالي الى عشرة اضعاف حجمه تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتة .ما مقدار التغير في الانتروبي لهذه العملية؟

2- احسب التغير في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية للتمدد الايزوثرمي العكسي لمول من الغاز المثالي من $0.01m^3$ الى $0.1m^3$ عند 298 °K؟

3- احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 1 مول من الفضة من 1500°K الى 298 °K تحت ضغط ثابت اذا تمت العملية :

أ- عكسيا

ب- لا عكسيا وذلك بوضع الفضة في فرن عند 1500 °K

اذا علمت ان معدل السعة الحرارية للفضة تساوي 25.9 جول.مطلقة$^{-1}$-مول$^{-1}$

4- احسب الزيادة في الانتروبي لمول من غاز الاوكسجين عند تسخينه تحت ضغط ثابت من درجة 298°K الى 873 °K.اذا علمت ان السعة الحرارية لغاز الاوكسجين تساوي 31.087 جول.مطلقة$^{-1}$.مول$^{-1}$-؟

5- تمدد مول من غاز مثالي الى عشرة اضعاف حجمه تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتة .ما مقدار التغير في الانتروبي لهذه العملية؟

6- احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 1 مول من غاز مثالي من حجم 100 لتر في درجة حرارة 50°م الى حجم150 لتر عند درجة حرارة150° م ، اذا علمت ان Cv = 32.94جول.مطلقة$^{-1}$.مول$^{-1}$-؟

7- احسب ΔS لمول واحد من غاز مثالي عندما يتمدد عكسيا من حجم واحد لتر إلى حجم 10 لتر عند 25°C؟

8- احسب التغير في الأنتروبي المرافق لتبخر مول واحد من غاز (Ar) إذا علمت أن التغير في الإنثالبي (ΔH)للتبخير يساوي (6519 J/mol) عند درجة غليان الآرجون الإعتيادية (-85.7 ºC) وهل هذا التغير زيادة في الأنتروبي أو نقص؟

9- احسب التغير في الأنتروبي ΔS للتحول التالي عند ضغط جوي واحد ,ودرجة غليان الماء العادية (100 ºC)؟

$$H_2O_{(L)} \leftrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^\circ = 40617.1 \text{ J/mol}$$

10-احسب الطاقة المطلوبة لزيادة حجم مادة بمقدار 1.0 cm^3 والتي تكون عكسية لضغط قدره 1atm ؟ اذا تمدد لتران من غاز H_2 تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة إلى حجم نهائي 4L فما

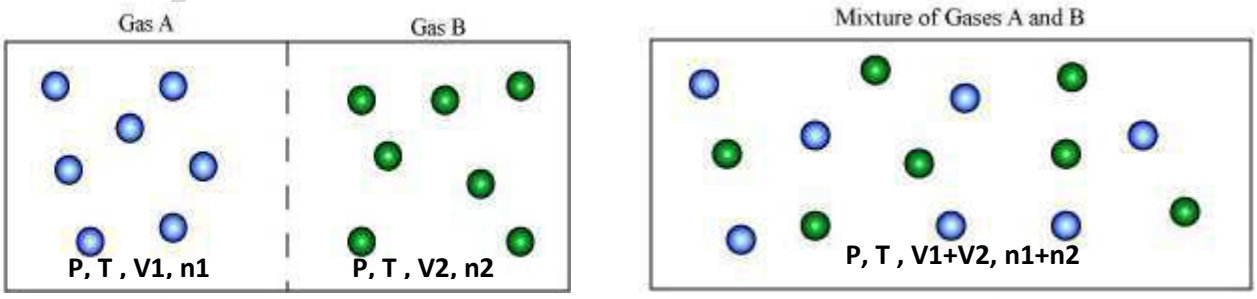
11- هو الشغل المبذول إذا كانت عملية التمدد هذه عكسية وتحت ثبوت درجة الحراة.

سمح لكمية محددة من غاز أن تتمدد أديباتيا وعكسيا عند درجة 25 ℃ من ضغط 200 جو إلى 20 جو

12- احسب درجة الحرارة النهائية معطيا C_p=7 Cal.mol^{-1}.deg^{-1}

13- كم يكون الشغل اللازم لكي يضغط غاز من حجم 5 لتر إلى حجم 2.5 لتر وذلك بتأثير ضغط ثابت قدرة 1 جو؟

التغير بالانتروبي لمزيج من الغازات المثالية :



عندما يوضع n_1 مول من غاز A عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة مفصولا عن n_2 مول من غاز B عند نفس الضغط ودرجة الحرارة ، فانه عند ازالة الحاجز سينتشر الغازين بشكل تلقائي ، وبما ان

الغازين لا يتحدان مع بعضهما، فان التغير في الانتروبي لكل غاز هي نفسها فيما لو تمدد كل غاز من حجمه الاول الى الحجم الكلي .فاذا كان الحجم الابتدائي للغاز Aهو V_1 والحجم الابتدائي للغاز B هو V_2 فان الحجم النهائي سوف يساوي :

$$V=V1+V2$$

وباستخدام المعادلة :

$$\Delta S= C_v \ln\frac{T2}{T1} +R \ln\frac{V2}{V1}$$

فاذا كانت العملية ايزوثيرمية (Tثابتة) فان ΔS لكل غاز :

$$\Delta S_1=-n1Rln\frac{V1}{V} = -n1Rln\frac{n1}{n1+n2} = -n1RlnX1$$

$$\Delta S2=-n2Rln\frac{V2}{V} = -n2Rln\frac{n2}{n1+n2} = -n2RlnX2$$

حيث X1 و X2 تمثل الكسور المولية للغازين المتحدين ، لذا فان التغير الكلي بالانتروبي عند مزج الغازين يمثل مجموع التغيرات في الانتروبي لكلا الغازين : $\Delta S_{mix}=-n_1RlnX_1+(-n_2RlnX_2)$

ما هو التغير في الانتروبي عند مزج½ مول من غاز الاوكسجين مع½ مول من غاز النتروجين عند 25 °م، مفترضا ان الغازات مثالية؟

7-التغير في الانتروبي عند مزج السوائل الساخنة مع السوائل الباردة:

ان اضافة الماء الساخن الى الماء البارد في قنينة الثرمس تعتبر عملية تلقائية حيث يتم فيها تبادل سريع للحرارة .فلو فرضنا انه تم مزج مول واحد من الماء عند 100° م مع مول واحد من الماء عند 0 °م، فان درجة الحرارة النهائية يمكن ايجادها من المعادلة التالية:

كمية الحرارة المكتسبة = كمية الحرارة المفقودة

$$n\,C_P\,(T_h - T) = n\,C_P\,(T - T_C)$$

حيث ان T_h تمثل درجة غليان الماء ، T_c تمثل درجة انجماد الماء ، T تمثل درجة الحرارة النهائية (بعد المزج) ، C_P تمثل السعة الحرارية لمول من الماء (وفي هذه الحالة يمكن اعتبار قيمتها ثابتة للماء البارد والماء الساخن في النهائية) ، اما قيمة التغير في الانتروبي فيمكن ايجادها من خلال تطبيق المعادلة التالية:

$$\Delta S = C_P\,ln\frac{T2}{T1}$$

حيث T2 تمثل درجة الحرارة النهائية ، T1 درجة الحرارة الابتدائية

لذا فان التغير بانتروبي الماء الساخن :

$$\Delta S = C_P\,ln\frac{T}{Th}$$

وللماء البارد :

$$\Delta S = C_P\,ln\frac{T}{Tc}$$

اما التغير بالانتروبي الكلية :

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

احسب التغير في الانتروبي الكلية عند مزج 2 مول من الماء عند درجة 90 °م مع 3 مول من الماء عند درجة 40°م في قنينة الثرمس .اذا علمت ان السعة الحرارية للماء كانت ثابتة في هذا المدى من الدرجات وتساوي 75.2جول .مطلقة $^{-1}$ مول $^{-1}$ ؟

$$n\ CP\ (T_h - T) = n\ CP\ (T - T_c)$$
$$2 * 75.2\ (363 - T) = 3 * 75.2\ (T - 313)$$
$$T = 333\ °K$$
$$\Delta S1 = n\ CP\ ln\frac{T}{Th} = 2 * 75.2\ ln\frac{333}{363} = -12.9 J.K^{-1}$$
$$\Delta S2 = n\ CP\ ln\frac{T}{Tc} = 3 * 75.2\ ln\frac{333}{313} = 13.9\ J.K^{-1}$$
$$\Delta Stotal = \Delta S1 + \Delta S2$$
$$= -12.9 + 13.9 = 1.0 J.K^{-1}$$

حساب التغير في الانتروبي لانتقال او تحول الطور:

تتغير درجة انتظام المادة والطاقة عندما تتجمد المادة أو تغلي نتيجة للتغيرات في الترتيب الذي تتجمع به الجزيئات معاً .لذلك، يجب أن نتوقع أن يكون الانتقال مصحوبًا بتغيير في الانتروبي .على سبيل المثال، عندما تتبخر مادة ما، تتغير حالتها المكثفة المتراصة إلى غاز منتشر على نطاق واسع ويمكننا أن نتوقع زيادة كبيرة في إنتروبي المادة .تزداد إنتروبي المادة الصلبة أيضًا عندما تنصهر إلى سائل وعندما يتحول ذلك السائل إلى غاز.

$$\Delta Strs = \frac{\Delta H\ rans}{T\ tans}$$

فإذا كان انتقال الطور باعث اً للحرارة (كما هو الحال في عملية التجميد أو التكثيف) فإن التغير في الإنتروبي سيكون سالبا $\Delta H_{trs} < 0$ ، حيث يتوافق هذا الانخفاض في الانتروبي مع تموضع المادة والطاقة التي تصاحب تكوين صلب من سائل أو سائل . اما إذا كان الانتقال ماص اً للحرارة (كما هو الحال في عملية الذوبان والتبخر) فإن التغيير في الانتروبي يكون موجبا $\Delta Htrs > 0$ وهو ما يتوافق مع تشتت الطاقة والمادة في النظام.

ان البيانات التي تم الحصول عليها لقيم التغير في انتروبي التبخر القياسية لمجموعة من السوائل تعطي تقريبًا نفس انتروبي التبخر القياسية $85\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ هذه الملاحظة التجريبية تسمى بقاعدة تروتون **Trouton's rule**والتي يعبر عنها ب :

$$\Delta S_{vip} = \frac{\Delta H\ vib}{T\ vip} = 85\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

ولتفسير هذه القاعدة حيث يحدث تغير متماثل في الحجم عندما يتبخر السائل ويصبح بخار .وبذلك يتوقع ان تمتلك جميع السوائل قيم انتروبي التبخر القياسية متشابهة .اما السوائل التي تظهر شذوذ او انحراف عن قاعدة تروتون فيعود السبب الى ذلك الى وجود التداخلات الجزيئية القوية التي تقيد الحركة الجزيئية للسائل .نتيجة لذلك، يكون هناك تشتت أكبر للطاقة والمادة ، عندما يتحول السائل إلى بخار مما قد يحدث لسائل تكون فيه الحركة الجزيئية أقل تقييداً .مثال على ذلك هو الماء، حيث ان قيمة انتروبي التبخر العالية

للماء $J.K^{-1}.mol^{-1}$ 109 تعكس وجود بنية ناتجة عن الاصرة الهيدروجينية في السائل ، حيث تميل الاواصر الهيدروجينية إلى تنظيم الجزيئات في السائل بحيث تكون أقل عشوائية من السوائل التي لا يوجد فيها اصرة هيدروجينية.

مسائل :

احسب انثالبي التبخر للايثان إذا علمت ان درجة غليانه -88.6 ºC؟

حرارة تسامي CO2 هي (16.2 kJ/mol) وقيمة الأنتروبي للتسامي هو (, 88.5 J/mol. K) ما درجة الحرارة التي يتسامى عندهاCO2 ؟

إذا كانت حرارة انصهار البنزين تساوي (11 kJ/mol) احسب التغير في الأنتروبي عندما يتحول البنزين من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة،علماً بأن درجة انصهار البنزين(5.5 ºC). ؟
الحرارة اللازمة لصهر كلوريد الصوديوم هي 30.3kJ/mol والزيادة في الأنتروبي(8.2 J/mol K)
احسب درجة الإنصهار؟
احسب التغير في الأنتروبي الناتج من تحويل واحد مول من الثلج عند 0°C وضغط واحد جو ،انثالبي الإنصهار لكل واحد مول هو 6008 جول / مول؟

م.م أوس زين عبدالمجيد