كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : **الثامنة** /نظري/د.سمير معروف

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

ويعني هذا أن $\frac{|q_1|}{|q_2|} < \frac{|\acute{q}_1|}{|\acute{q}_2|}$ وحيث إن $|q_1| = |\acute{q}_1|$ و $|q_2| = |\acute{q}_2|$ فإن $|W'| =$

$|W|$ أي أن هذا الزوج من الدورات سيأخذ حرارة من المنبع الساخن ويحول جزءا منها إلى كمية مكافئة من العمل بدون تغير آخر في الجملة أو في وسطها، وهذا مخالف لنص كلفن للقانون الثاني في الترموديناميك، ومن خلال ما تقدم استنتج كارنو نظريته التي تنص على أن (**المردود النظري لآلة عكوسة يعتمد فقط على درجتي حرارة المنبعين ومستقل عن طبيعة المادة العاملة**). علينا أن نبدأ بقياس سلم درجة الحرارة الذي يعتمد على القانون الثاني في الترموديناميك، قبل التوصل إلى نص القانون الثاني قابل للتطبيق مباشرة في مجال الكيمياء.

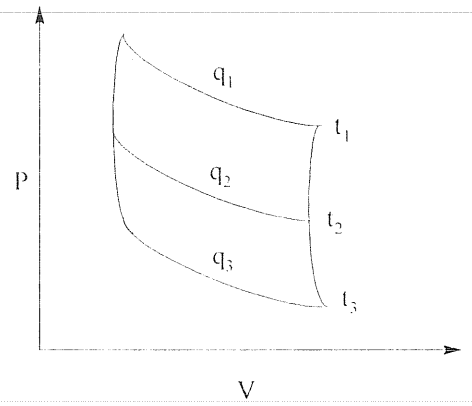
4-3: مقياس درجة الحرارة الترموديناميكية

The thermodynamics temperature scale

سنستخدم خلال هذه الفقرة قيم الحرارة المطلقة لتبسيط ما يرد من رموز، وما نبغيه هو تبيان أن نسبة q_1 الحرارة المطروحة في المنبع الباردة إلى q_2 الحرارة الممتصة من المنبع الساخن لمحرك كارنو عكوس، تساوي نسبة تابع لدرجة حرارة المنبع البارد إلى التابع نفسه في درجة حرارة المنبع الساخن. يعتمد هذا على نتيجة نظريه كارنو بأن جميع المحركات العكوسة التي تعمل بين خزانات الحرارة نفسها متساوية في كفائتها. نظرا لاعتماد كفاءة محرك كارنو العكوس على نسبة الحرارة q_1 إلى q_2 فلا بد أن تكون هذه النسبة تابعا ما لدرجة حرارة المنبعين، يعبر عن هذا بالعلاقة:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1 , t_2) \qquad (4\text{-}3)$$

حيث تمثل t سلم درجة الحرارة الاختباري المستخدم في اشتقاق كفاءة محرك كارنو العكوس.



الشكل (3-3): دورتان عكوستان لكارنو لهما خطوة مشتركة $(t_1>t_2>t_3)$.

تعمل دورة كارنو العليا بين منبعين بدرجتي حرارة t_1 و t_2 وتعمل السفلى بين t_2 و t_3 .

ويكون من أجل الدورة العليا:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1 , t_2)$$

ومن أجل الدورة السفلى:

$$\frac{q_2}{q_3} = f(t_2 , t_3)$$

كذلك يمكن لمحرك حراري أن يعمل بين t_1 و t_3 كما واضح في الشكل ومنه.

$$\frac{q_1}{q_3} = f(t_1 , t_3)$$

ومنه يمكن أن نكتب:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{f(t_1,t_2)}{f(t_2,t_3)} = f(t_1 , t_2)$$

حيث تختصر t_3 عند أخذ النسبة، وبالتالي يمكن أن نكتب:

$$f(t_1,t_2) = \frac{h(t_1)}{h(t_2)}$$

أو:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{h(t_1)}{h(t_2)} \qquad (5\text{-}3)$$

وهكذا فإن q هي خاصة ترمومترية، وأبسط مقياس درجة حرارة يمكن استنتاجه من هذه اللنتيجة وبحيث تكون متناسبة مباشرة مع درجة الحرارة أي.

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (6\text{-}3)$$

حيث يدل الرمز T على درجة الحرارة الترموديناميكية، بالتعويض في العلاقة *(3-3)* نجد.

$$\varepsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (7\text{-}3)$$

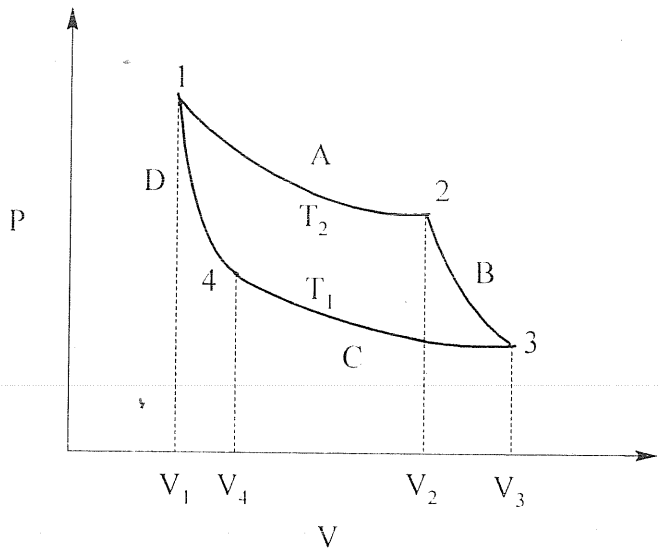
وتمثل هذه النتيجة فرضية كارنو بأن المردود النظري لآلة عكوسة يتعلق فقط بدرجة حرارة المنبعين.

لقد كان كلفن أول من قدم تعريفا لدرجة الحرارة على هذا النحو، لذلك أطلق على السلم الترموديناميكي اسم سلم كلفن تخليدا لذكراه.

تتألف دورة كارنو من أربع خطوات كما هو مبين في الشكل *(3-4)*.

تنجز كل خطوة بشكل عكوسي، سوف نستنتج أولا تبادل الطاقة بين الجملة وبين المنبعين الحراري والميكانيكي في كل خطوة.

لتبسيط الاستنتاج الرياضي للعمليات افترض استخدام الغاز المثالي كمادة عاملة، كما افترض أيضا أن كمية الغاز العامل مقدارها جزيء غرامي واحد، وتكون في الدورة الخطوات الآتية.



الشكل *(3-4)*: مراحل دورة كارنو

الخطوة *(1)*:

يتمدد الغاز بشكل متساوي الدرجة (المرحلة A) عند درجة حرارة T_2 من حجم ابتدائي V_1 إلى حجم نهائي V_2، حيث يأخذ الغاز كمية من الحرارة من المنبع الساخن قدرها q_2 ويقوم بعمل على الوسط قدره W_1، ويكون وفقا للقانون الأول في الترموديناميك حيث $\Delta U = 0$ وبالتالي.

$$W_1 = q_2 = RT_2 ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (8\text{-}3)$$

الخطوة *(2)*:

يتمدد الغاز بشكل كظوم (المرحلة B) من الحجم V_2 إلى الحجم V_3، فتنخفض درجة حرارته من الدرجة T_2 إلى الدرجة T_1، وبما أن التحول كظوم فلا يوجد تبادل حراري مع الوسط $(q = 0)$ ويكون تغير الطاقة الداخلية مساويا:

$$\Delta E_2 = - W_2 = C_1(T_1 - T_2)$$

ويكون العمل الذي يقوم به الغاز موجبا لأن الغاز يقوم بعمل على الوسط ويعطى بالعلاقة:

$$W_2 = - C_1(T_1 - T_2) \qquad (9\text{-}3)$$

الخطوة (3):

ينضغط الغاز بشكل متساوي الدرجة عند الدرجة T_1 من حجم V_3 إلى حجم V_4 المرحلة C ويقوم الوسط في هذه الحالة بعمل على الغاز، ويتم نقل كمية من الحرارة إلى المستودع البارد قدرها q_1 ويكون.

$$W_3 = q_1 = R.T_1 ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (10\text{-}3)$$

وحيث $\Delta U = 0$، ونلاحظ وبما أن $V_4 < V_3$ يكون العمل سالبا أي العمل يتم على الغاز وتعطى كمية من الحرارة إلى المنبع البارد.

الخطوة (4):

ينضغط الغاز بشكل كظوم من الحجم V_4 إلى حجمه الأصلي في بداية الدورة V_1 المرحلة D، وترتفع درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 التي بدأت عندها الدورة، ولا يوجد تبادل حراري في هذه المرحلة $q = 0$، ويكون تغير الطاقة الداخلية:

$$\Delta E_4 = - W_4 = C_1(T_2 - T_1)$$

أما العمل الذي يتم على الغاز فيعطى بالعلاقة:

$$W_4 = - C_1 (T_2 - T_1) \qquad (11\text{-}3)$$

حيث في هذه الخطوة يبذل عمل على الغاز وبالتالي تكون قيمته سالبة.

وبتطبيق القانون الأول في الترموديناميك على هذه الدورة، وحيث إن الغاز يعود إلى حالته الابتدائية، وبالتالي تغير الطاقة الداخلية خلال الدورة بالكامل يساوي الصفر. وبالتالي وفقا للقانون الأول في الترموديناميك يكون:

$$\Sigma q = \Sigma W$$

ويكون العمل الناتج عن الدورة هو:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \qquad (12\text{-}3)$$

ونلاحظ من الخطوتين *(2)* و *(4)* أنهما متساويتان عدديا ومختلفتان بالإشـــارة وبالتالي تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل:

$$W = W_1 + W_3$$

أو

$$W = R.T_2 ln\frac{V_2}{V_1} + R.T_1 ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (13\text{-}3)$$

استنادا إلى التحولات الكظومة (التي درسناها فـــي الفـــصل الأول) تـــرتبط الحجوم مع درجات الحرارة في الخطوتين *(2)* و *(4)* بالعلاقات:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V/R} = \frac{V_3}{V_2} \qquad ; \qquad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V/R} = \frac{V_4}{V_1}$$

وبالتالي:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

وبالتعويض في العلاقة *(13-3)* نجد:

$$W = R.T_2 ln\frac{V_2}{V_1} + R.T_1 ln\frac{V_1}{V_2}$$

أو

$$W = R.T_2 ln\frac{V_2}{V_1} - R.T_1 ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$W = R(T_2 - T_1)\ ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (14\text{-}3)$$

وكما رأينا فإن مردود الدورة يحسب على أساس العمل الصلفي الذي تؤديه الآلة لكل كمية طاقة حرارية مستهلكة من المنبع الحراري الساخن، ونحصل على مردود الدورة بتعويض العلاقة *(3-14)* و *(3-8)* في العلاقة *(3-2)* أي:

$$\varepsilon = \frac{W}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1)\ln\frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln\frac{V_2}{V_1}}$$

وبالاختصار نحصل على:

$$\varepsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (3\text{-}15)$$

حيث T_2 درجة حرارة المنبع الساخن و T_1 درجة حرارة المنبع البارد.

نلاحظ من هذه العلاقة أن مردود الدورة يزداد بازدياد درجة حرارة المنبع الساخن وإنقاص درجة حرارة المنبع البارد، ولكن وبما أن المنبع البارد هو الجو المحيط، فلا يمكن إنقاص درجة حرارته لذلك يجب العمل على ازدياد درجة حرارة المنبع الساخن.

وبمقارنة العلاقتين *(3-3)* و *(3-15)* نجد:

$$\varepsilon = 1 - \frac{|q_1|}{|q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (3\text{-}16)$$

3-5: الإنتروبية *The Entropy*

نجد من العلاقة *(3-16)* أنه يمكن أن نكتب:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{|q_1|}{T_1} = \frac{|q_2|}{T_2}$$

وبما أن q_1 و q_2 متعاكستان بالإشارة فيكون:

$$\frac{q_1}{T_1} = -\frac{q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

وبما أن $q = 0$ للتحولات الكظومة العكوسة، فيكون من أجل دورة كارنو:

$$\sum_{cycl} \frac{q_{rev}}{T} = 0 \qquad (17\text{-}3)$$

على الرغم من أن q ليس تابع حالة (فهو تابع طريق) وأن $q_{cycl} \neq 0$ إلا أن $(q/T)_{cycl} = 0$ من أجل دورة كارنو العكوسة، وحيث أن دورة كارنو لا تتعلق بالجملة المستخدمة (مردود الدورة ليس له علاقة بطبيعة المادة العاملة)، لذا فإن العلاقة (17-3) تطبق على جميع الدورات العكوسة، أي أن التابع q/T هو تابع حالة وأطلق عليه كلاوزيوس اسم الإنتروبية، ويعني التغير أو الاستحالة، ويرمز لهذا التابع بـ S وهو خاصة سعوية (يتعلق بكمية المادة المستخدمة) ويعرف فقط بدلالة الفروقات أي أن.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \qquad (18\text{-}3)$$

إن التابع dS هو تفاضل تام تعتمد قيمته على الحالتين الابتدائية والنهائية للجملة، أي أنه إذا تمت أية عملية بصورة عكوسة فإن نسبة كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة بصورة عكوسة إلى درجة الحرارة الثابتة يعطي تغير الإنتروبية للجملة.

إن تغير تابع الحالة في أية دورة مغلقة يساوي الصفر، وينطبق هذا على تابع الإنتروبية الجديد، ويكون من أجل دورة كارنو:

$$\Delta S_{cycl} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \qquad (19\text{-}3)$$

وبما أنه لا يحصل تغير في الإنتروبية خلال الخطوتين الكظومتين من دورة كارنو $q = 0$ فيكون:

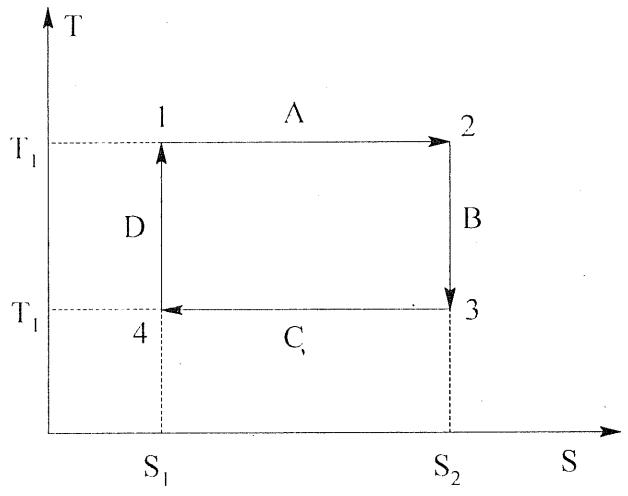
$$\Delta S_{cycl} = \frac{q_1}{T_1} + 0 + \frac{q_2}{T_2} + 0 = 0$$

ومن أجل العملية الدورية نكتب:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \qquad (20\text{-}3)$$

نجد من تعريف الإنتروبية، العلاقة *(18-3)* أن واحداتها هي عبارة عن واحدة كمية الحرارة (طاقة) مقسومة على درجة الحرارة، وحيث أن واحدة الطاقة في الجملة الدولية هي الجول ودرجة الحرارة تقدر بالكلفن فتكون واحدة الإنتروبية هي *J/K*، وتكون واحدة الإنتروبية المولرية في الترموديناميك هي *cal/K.mol* أو *J/K.mol*.

يمثل الشكل الآتي الخطوات الأربع A و B و C و D لدورة كارنو في حالة الغاز المثالي بدلالة الإنتروبية.



الشكل *(3-5)*: دورة كارنو بدلالة الإنتروبية

لم نفرق بين خواص الإنتروبية متعددة الفوائد، لكن الجدير بالذكر الآن هو أننا بدأنا في الفصل الأول بالخاصتين P و V وأدخلنا مفهوم درجة الحرارة وقياسها من خلال القانون الصفر في الترموديناميك، وأيضا مفهوم الطاقة الداخلية والآن أصبح لدينا مفهوم الإنتروبية ودرجة الحرارة الترموديناميكية من خلال القانون الثاني

في الترموديناميك وبما أن القانون الثالث والأخير من قوانين الترموديناميك يتعامل مع خاصية الإنتروبية، فإن هذه الإنتروبية هي في الواقع الخاصية الترموديناميكية الجديدة والأخيرة للجمل التي لا يتضمن سوى نوع واحد من العمل هو PV. سنقوم بإدخال بعض توابع الحالة الإضافية مع شرح فوائدها الترموديناميكية.

3-5-1: معنى الإنتروبية

يمكن فهم معنى الإنتروبية بأخذ التمثيلات الوصفية لها، والتي يمكن استنتاجها من الفكرتين الآتيتين.

آ – الإنتروبية تعين درجة اللانظامية أو العشوائية للجملة *(disorder)*.

ب– تغير الإنتروبية يقيس سعة التغير التلقائي للجملة.

وسوف نوضح ذلك.

آ– يمكن، وفقا للميكانيك الكلاسيكي تفسير سلوك الجملة بوساطة السلوك الوسطي لمكوناتها من الذرات والجزيئات وتوضيح المقصود باللانظامية أو العشوائية، لنأخذ مثلا لذلك تغير حالات المادة:

– تتحرك الجزيئات في الحالة الغازية وعند الضغوط المنخفضة بحرية مع قدر ضئيل جدا من التقييد. عند ازدياد الضغط فإن العدد نفسه من الجزيئات يجبر على شغل حجم أقل وبالتالي فإن الفرصة لإيجاد جزيئة في حجم معين ستكون أكبر عند الضغط المرتفع منها عند الضغط المنخفض، وتكون بالتالي الجزيئات أكثر انتظاما (أو تتوزع بصورة أقل عشوائية حيث هناك جزء من الحجم الأصلي غير مشغول) عند الضغط المرتفع وبازدياد الضغط فإن قوى التجاذب تزداد بين الجزيئات وهذا بدوره له تأثير تقييدي في الجزيئات.

– تكون الجزيئات في الحالة السائلة متراصة لبعضها البعض أكثر بكثير من الحالة الغازية حيث إن الحجم الذي يحوي الجزيئات نفسها يكون أصغر بكثير، وهكذا تكون الجزيئات منتظمة أكثر بكثير جدا منها في الغاز تحت ضغط مرتفع حتى وإن

قوى التجاذب الجزيئية تكون أكبر مسببة حالة أكثر انتظاما. فالسوائل لها تركيب نصف بلوري.

– تكون جزيئات أو ذرات أو شوارد المادة في الحالة الصلبة موجودة في مواضع معينة في الشبكة البلورية قادرة فقط على الاهتزاز وإلى حد ما على الدوران وإذا برد الجسم الصلب فإنه حتى الاهتزاز بتناقص وتكون عندها عالية الانتظامية أو لها درجة حرية صغيرة جدا.

نقارن هذا التغير المنتظم في درجات الحرية والانتظام للجزيئات مع التغير في الإنتروبية.

ب– الطريقة الثانية للفكرة الوصفية للإنتروبية هي أنها تمثل سرعة التغير التلقائي، لنوضح ذلك بالأمثلة الآتية:

– انتشار المادة المنحلة (المذابة) في المحل من مجال التركيز العالي إلى مجال التركيز المنخفض، فإذا كان الفرق في التركيز بين المجالين في المحلول كبيرا فإن تدفق المادة المنحلة سيكون أكثر مما لو كان الفرق صغيرا، واحتمال التدفق سيكون أكبر.

– تمدد الغاز من مجال الضغط العالي إلى مجال الضغط المنخفض، كما في المثال السابق ولكن يعبر عن فرق التركيز بفرق الضغط.

– التفاعلات الكيميائية كما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع كما في المثال الآتي:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

كلما كان الفرق بين كموني مسريي الجملة كبيرا كلما كان احتمال حدوث التفاعل أكبر. عندما يكون كمونا المسريين متجاورين فلا تحدث مثل هذه التفاعلات، ولكن كلما ابتعدا عن بعضهما غالبا يكون التفاعل كاملا، وهكذا فإن الفرق بين كموني المسريين يقيس السعة للجملة حتى تتفاعل أي السعة لتغير تلقائي.

نستطيع الآن أن ندرك أن كلتا الفكرتين تقود إلى النتيجة نفسها إذا أدركنا أن الجملة التي تخضع لتغير تلقائي تتحرك إلى حالة أكثر عشوائية.

لنعد إلى العمليات التلقائية السابقة.

1- عندما تنتشر المادة المنحلة من مجال التركيز العالي إلى مجال التركيز المنخفض، فإن الجزيئات تتحرك بحرية أكبر مبتعدة بعضها عن بعض، يكون لكل جزيئة من المادة المنحلة حجم أكبر للتحرك فيه، وبالتالي تكون أقل تقييدا في الموضع، أي أن جزيئات المادة المنحلة تتوزع بشكل أكثر عشوائية خلال المحل.

2- عندما يتمدد الغاز من مجال الضغط المرتفع إلى مجال الضغط المنخفض، فتتحرك الجزيئات أكثر عن بعضها، وهكذا فإن التجاذب بين الجزيئات يكون أقل، وتعطى الجزيئات حجما أكبر للتحرك فيه أي أن الجزيئة تعطى حرية أكبر والجملة تتحرك إلى حالة أكثر عشوائية خلال هذا التمدد التلقائي.

3- في تفاعل الأكسدة والإرجاع السابق الذكر، سينزاح التوازن إلى الطرف الأيمن لأن الجملة $(\varepsilon^0=1.61V)Ce^{4+} - Ce^{3+}$ مؤكسدة أكثر بكثير من الجملة $(\varepsilon^0=0.535V)Fe^{3+} - Fe^{2+}$. قد يتبادر إلى الذهن أن هناك العدد نفسه من الشوارد فكيف يكون هناك تغير في اللا انتظامية. تكون في التفاعل الكيميائي عشوائية ترتيب الأنواع الخاصة على مختلف سويات الطاقة (الإلكترونية والاهتزازية والدورانية .. إلخ) هي الهامة، وتقاس هذه بالإنتروبية. فشوارد Fe^{2+} و Ce^{4+} تتفاعل بتبادل الإلكترونات، وعند حدوث هذا التبادل يكون هناك تغير في درجة العشوائية في ترتيب الإلكترونات على مستويات الطاقة الإلكترونية. فالفارق الأكبر في كمون مسريي الجملة يؤدي إلى تغير أكبر في العشوائية.

6-3: تغيرات الإنتروبية *Changes of entropy*

1-6-3: التمدد المتساوي الدرجة للغازات:

Isothermal expansion of gases

من تعريف الإنتروبية $dS = dq_{rev}/T$ ومن القانون الأول

$dq_{rev} = dU + dW_{rev}$ وبالتالي:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{dW_{rev}}{T}$$

فإذا كان هناك فقط عمل تمدد فيكون $dW_{rev} = PdV$ وبالتالي:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \qquad (21\text{-}3)$$

وبما أن $U = f(T, V)$ فإن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

وبالتعويض في العلاقة (21-3) نجد

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]dV \qquad (22\text{-}3)$$

فإذا اعتبرنا أن $S = f(T,V)$ فإن:

$$dS = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T dV \qquad ((23\text{-}3)$$

بمقارنة العلاقتين (22-3) و (23-3) نجد:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \qquad (24\text{-}3)$$

تبين العلاقة الأخيرة تغيرات الإنتروبية مع الحجم عند ثبات الحرارة، وهي علاقة عامة تطبق على جميع الغازات.

إذا كان الغاز مثاليا فإن $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=0$ استنادا لمفعول جول وأن $\frac{P}{T}=\frac{nR}{V}$ وتؤول العلاقة (3-24) إلى.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV=\frac{nR}{V}\Rightarrow dS=nR\frac{dV}{V}$$

ومن أجل تغير محدود يكون:

$$\Delta S=S_2-S_1=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=nR\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (25\text{-}3)$$

وبما أن S تابع حالة فإن المشتق الثاني بالنسبة لـ T و V سيكون له القيمة نفسها فيما لو اشتق بالنسبة لـ T أولا ثم V أو العكس أي:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial V}=\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T}$$

و هكذا:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial V}-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T-\frac{P}{T^2}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V=\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial T}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P \qquad (26\text{-}3)$$

استخدمت هذه العلاقةالعامة عند إيجاد الفرق C_P-C_V

3-6-2: التمددات اللامتساوية الدرجة

Non – isothermal expansion

تضاف في هذه الحالة الحرارة إلى الجملة بوضع الجملة على تماس مع منبع حراري وبحيث تكون درجة حرارته في كل الأوقات، أعلى بصورة لا متناهية في الصغر من درجة حرارة الجملة، ويكون عندئذ:

$$dq_{Ver}=CdT$$

وبالتعويض في علاقة الإنتروبية نحصل على:

$$dS = C\frac{dT}{T} \qquad (27\text{-}3)$$

نميز هنا حالتين:

آ – إذا تم تبادل الحرارة تحت حجم ثابت فإن $C = C_V = nC_{V,m}$ وبالتالي:

$$dS = n\,C_{V,m}\frac{dT}{T}$$

ومن أجل تغير محدود يكون:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n\int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}\frac{dT}{T} \qquad (28\text{-}3)$$

تتعلق $C_{V,m}$ بدرجة الحرارة عادة، لذلك يجب تعويضها ومن ثم إجراء التكامل.

ب – إذا تم تبادل الحرارة تحت ضغط ثابت فإن $C = C_P = nC_{P,m}$ وبالتالي يكون:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n\int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}\frac{dT}{T} \qquad (29\text{-}3)$$

مثال *(1)*:

إذا علمت أنه من أجل غاز الهيدروجين يكون:

$$C_{P,m} = 27.2 + 0.0038\,T \qquad J/K.mol$$

فاحسب تغير الإنتروبية عندما يتمدد $5g$ من غاز الهيدروجين من الدرجة $200K$ إلى الدرجة $500K$ تحت ضغط ثابت $(1\ atm)$.

الحل:

نحسب عدد المولات أولا