

תרגול 5 – החוק השני ואנטרופיה

החוק השני ; אנטרופיה ; אנטרופיה בתהליך בלתי-הפיך ; (אנטרופיה והסתברות סטטיסטית)

החוק השני:

החוק השני דן בכיוון מועדף של תהליכים ובקביעה מתי תהליך הוא ספונטאני.

- תהליך ספונטאני- תהליך שמתרחש ללא התערבות חיצונית, מרגע שהתחיל אין צורך בפעולה חיצונית על מנת שימשיך.
- תהליך לא ספונטאני- תהליך שלא יתרחש ללא פעולה חיצונית מתמשכת, מצריך שיפעול חיצוני על מנת להתרחש.
- אם תגובה היא ספונטאנית, התגובה ההפוכה לה אינה ספונטאנית.
- גם תהליכים ספונטאניים וגם תהליכים לא ספונטאניים **עשויים להתרחש!!**

אנטרופיה:

פונקציה מצב המתארת את הכיוון הטבעי של התרחשות תהליכים מסומנת באות S . הגדרת האנטרופיה על פי קלאוסיוס:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$
$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$
$$0 = \oint dS = \oint \frac{dQ_{rev}}{T}$$

לכן, כדי לחשב את ΔS אנו חייבים להשתמש בתהליך הפיך, שכן יש לנו את הגדרתו (כפונקציה של T ו dq) רק עבור תהליך הפיך.

השינוי באנטרופיה בכל תהליך נתון כ: $dS \geq \frac{dQ}{T}$, כאשר ה " $>$ " מייצג תהליך ספונטאני לא

הפיך וה " $=$ " מייצג תהליך הפיך. המקרה של " $<$ " אינו אפשרי פיזיקאלי.

במערכת מבודדת $dQ=0$, לכן במערכת כזו האנטרופיה גדלה בתהליך ספונטאני (לא הפיך).

$$dS \geq \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow (dS)_Q \geq 0$$

עבור מערכת לא מבודדת, נחשב את האנטרופיה הן של המערכת והן של הסביבה, כך

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{surr} \quad \text{שהסכום של השתים יהיה מערכת מבודדת:}$$

ואז נוכל להשתמש בהגדרות הספונטאניות של תהליכים עבור מערכת מבודדת. לסיכום:

$$\Delta S_{tot.} > 0 \quad \text{תהליך ספונטאני לא הפיך}$$

$$\Delta S_{tot.} = 0 \quad \text{תהליך הפיך}$$

$$\Delta S_{tot.} < 0 \quad \text{תהליך לא פיסיקלי (בלתי אפשרי) במערכת מבודדת.}$$

שאלה 1:

1. לשרטט טבלה ריקה (להזכיר את הטבלה מתרגול קודם -- כל סוגי התהליכים).
2. למלא סוגי תהליכים ואפסים.
3. זהויות הנובעות משימוש בחוק ה I.
4. אנרגיה פנימית של גז אידיאלי.
5. עבודת דחיסה איזותרמית (מתרגול קודם).
6. שימוש בחוק ה II (בניח שכל התהליכים הפיכים).

המסלול	סוג התהליך	w	ΔQ	ΔU	ΔS
A->C	איזותרמי	$-\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$-w = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	0	$\frac{q_{rev}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
A->B	אדיאבטי	$\Delta U = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1)$	0	$C_V \Delta T = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1)$	0
B->C	איזוכורי	0	$\Delta U = \frac{3}{2} nR(T_1 - T_2)$	$C_V \Delta T = \frac{3}{2} nR(T_1 - T_2)$	$\int_{T_2}^{T_1} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$

ניתן לראות שהאנרגיה החופשית:

$$\Delta U_{AC} = 0$$

$$\Delta U_{ABC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) + \frac{3}{2} nR(T_1 - T_2) = 0$$

ואכן זה מה שציפינו לקבל כי האנרגיה החופשית היא פונקציה מצב.

כעת נראה מה קורה עם האנטרופיה:

$$\Delta S_{AC} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S_{ABC} = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$TV^{\gamma-1} \stackrel{AB \text{ adiab.}}{=} Const \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_P-1}{C_V}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_P-C_V}{C_V}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{nR}{C_V}}$$

$$\Delta S_{ABC} = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = C_V \ln\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{nR}{C_V}}\right] = C_V \frac{nR}{C_V} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

ניתן לראות שגם עבור האנטרופיה קיבלנו את אותה התוצאה עבור שני המסלולים,

וכך צריך להיות משום שהאנטרופיה הינה פונקציה מצב.

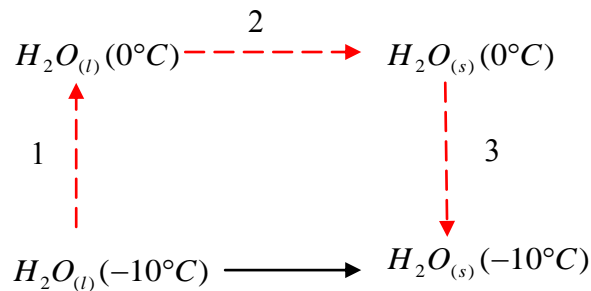
שאלה 2:

א. התהליך המתרחש במערכת הוא: $H_2O_{(l)}(-10^\circ C) \rightarrow H_2O_{(s)}(-10^\circ C)$

תהליך הקיפאון של מים מקוררים ביתר אינו תהליך הפיך. תהליך הפיך הוא תהליך שאם נבצע שינוי קטן מאוד במערכת נוכל לחזור לכיוון השני זאת אומרת לנזל את המים שקפאו. אך כאן אין זה המצב.

ולכן לפי החוק השני של התרמודינאמיקה: $\Delta S \geq \frac{dq}{T}$ השוויון מתקיים רק אם התהליך הפיך.

ננצל את העובדה שהאנטרופיה הינה פונקציה מצב ונחפש מסלול שיוביל אותנו בסופו של דבר לאותו מצב, אך בהבדל קטן – המסלול שנבחר יהיה מסלול הפיך:



בחימום או קירור של חומר שהינם תהליכים הפיכים ניתן לחשב את האנטרופיה, היות והחום העובר בתהליך הוא פונקציה של הטמפרטורה:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{CdT}{T}$$

לשם החישוב נחשב כל אחד מהתהליכים:

$$\Delta S_1 = \int \frac{dq}{T} = \int_{263}^{273} \frac{nC_{P(water)}dT}{T} = nC_{P(water)} \ln\left(\frac{273}{263}\right) = 1mole \cdot 75 \frac{J}{K \cdot mole} \ln\left(\frac{273}{263}\right) = 2.8 \frac{J}{K}$$

ניתן לראות שקיבלנו אנטרופיה חיובית וזה אכן מה שאנו מצפים לקבל כאשר אנו מחממים כי חימום מעלה את האנטרופיה.

בתהליכי קיפאון, היתוך, עיבוי ואידוי אנו יודעים שבמהלך התהליך הטמפרטורה נשארת קבועה. כמות החום שעוברת אינה פונקציה של הטמפרטורה, לכן אין אינטגרציה במקרה הזה על הטמפרטורה. נתון לנו בשאלה חום ההיתוך, לכן חום הקיפאון שווה לו אך הסימן שלילי.

$$\Delta S_2 = \frac{-Q_m}{T} = \frac{-6000 \frac{J}{mole} \cdot 1mole}{273K} = -22.0 \frac{J}{K}$$

באמת קיבלנו אנטרופיה שלילית ואנו יודעים שמעבר מנוזל למוצק מעלה את הסדר במערכת ולכן האנטרופיה יורדת.

$$\Delta S_3 = \int \frac{dq}{T} = \int_{273}^{263} \frac{nC_{P(ice)} dT}{T} = nC_{P(water)} \ln\left(\frac{263}{273}\right) = 1 \text{mole} \cdot 38 \frac{\text{J}}{\text{K mole}} \ln\left(\frac{263}{273}\right) = -1.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

ושב כאן קיררנו את המערכת אנו מצפים שהאנטרופיה תקטן ואכן כך מתקבל.

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -20.6 \frac{\text{J}}{\text{K}}, \text{ ולבסוף,}$$

ב. אנטרופית הסביבה אינה הופכית לאנטרופית המערכת. הסביבה חשה רק בחום המועבר אליה בתהליך הקיפאון, הסביבה למעשה היא יתרת המים, המצויה בטמפרטורה של 263K. כזכור, חום המועבר בלחץ קבוע שווה לאנתלפייה.

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

האנתלפייה, כפי שראינו בשבוע שעבר, היא פונקצית מצב. כלומר, מסלול החישוב לא משנה, ולכן נוכל לחשבה כסכום האנתלפיות של שלושת התהליכים ההפוכים.

$$\begin{aligned} \Delta H &= -nC_{P(water)}\Delta T + Q_m + nC_{P(ice)}\Delta T = \\ &= -1 \text{mole} \cdot 75 \frac{\text{J}}{\text{K mole}} \cdot 10 \text{K} + 6000 \frac{\text{J}}{\text{mole}} \cdot 1 \text{mole} + 1 \text{mole} \cdot 38 \frac{\text{J}}{\text{K mole}} \cdot 10 \text{K} = 5630 \text{J} \\ \Delta S_{\text{sur}} &= \frac{\Delta H}{T} = \frac{5630 \text{J}}{263 \text{K}} = 21.4 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = -20.6 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 21.4 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0.8 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{נסכם את השינוי באנטרופיה:}$$

סך כל השינוי שקיבלנו באנטרופיה גדול מאפס, כפי שציפינו לקבל בתהליך.

שאלה 3:

א. תתכנה שתי אפשרויות למצב שיווי משקל בניסוי: כל הקרח נמס (בסוף הניסוי מים בטמפרטורה שבין 0 ל 80 מעלות) או שלא כל הקרח נמס (בסוף הניסוי מים וקרח בשיווי משקל). נחשב תחילה את החום הדרוש להמסת כל הקרח ואת זה הדרוש לקירור כל המים ל-0 מעלות:

החום הנדרש כדי להתיך את כל הקרח הינו:

$$Q_{\text{ice-melt}} = L_{\text{ice}} \times m_{\text{ice}} \times M_{W(\text{ice})} = 5980 \frac{\text{J}}{\text{mole}} \cdot 36 \text{g} \cdot \frac{1}{18 \frac{\text{g}}{\text{mole}}} = 11960 \text{J}$$

החום הנדרש כדי לקרר את המים לטמפרטורה של 0 מעלות:

$$Q_{\text{water-cool}} = C_{P(water)} \times m_{(water)} \times M_{W(water)} \times \Delta T = 75.5 \frac{\text{J}}{\text{mole K}} \cdot 18 \text{g} \cdot \frac{1}{18 \frac{\text{g}}{\text{mole}}} \cdot (273 - 353) \text{K} = -6040 \text{J}$$

ניתן לראות שהמסת כל הקרח דורשת כמות חום גדולה מקירור כל המים ולכן מה שיקרה הוא שהמים יתקררו ל-0 מעלות ולא כל הקרח יותך. לפיכך, הטמפרטורה הסופית של המערכת היא 0 מעלות צלסיוס.

ב. נשתמש בתוצאה שקיבלנו בסעיף א עבור קירור המים, חום זה יהיה שווה לחום המסת הקרח בסימן הפוך, ולכן כמות החום ששימשה להמסת הקרח ידועה. מכאן שהשינוי באנתרופיה לתהליך המסת הקרח הינו:

$$\Delta S_{ice-melt} = \frac{Q_{ice-melt}}{T} = \frac{6040J}{273K} = 22.1 \frac{J}{K}$$

את השינוי באנתרופיה לקירור המים נחשב ע"י החום הסגולי שכן יש שינוי בטמפרטורה:

$$\Delta S_{water-cool} = \int_{80^{\circ}C}^{T_{eq}} \frac{C_p n}{T} dT = C_p m M_w \ln\left(\frac{T_{eq}}{353K}\right) = 75.5 \frac{J}{moleK} 18g \frac{1}{18 \frac{g}{mole}} \ln\left(\frac{273}{353}\right) = -19.4 \frac{J}{K}$$

ומכאן שהשינוי הכולל באנתרופיה הוא:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{water-cool} + \Delta S_{ice-melt} = -19.4 \frac{J}{K} + 22.1 \frac{J}{K} = 2.7 \frac{J}{K}$$

ג. התהליך הוא אדיאבטי – חום לא נכנס או יוצא מהמערכת (המערכת מבודדת). העבודה גם היא אפסית משום שבהמסת כמות הקרח הקטנה הנפח כמעט ולא שונה. לכן נוכל להסיק שהשינוי באנרגיה הפנימית הינו בקירוב אפס.

שאלה 4:

נתייחס תחילה לשלב של ההתפשטות האיזותרמית (A), בה עבור גז אידיאלי השינוי באנרגיה הפנימית הוא 0 ולכן:

$$dq_A = -w = PdV = \frac{nRT_1}{V} dV$$

$$ds_A = \frac{dq_A}{T_1} = nR \frac{dV}{V}$$

עבור התהליך השני (B) של חימום איזוכורי $dv=0$ ולכן אין עבודה ומכאן:

$$dq_B = \Delta U = C_v dT$$

$$ds_B = \frac{dq_B}{T} = C_v \frac{dT}{T}$$

ולכן סך כל השינוי באנתרופיה לתהליך הוא:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_A dS_A + \int_B dS_B \\ &= \int_{V_1}^{V_2} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV \\ &= C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned}$$

וזאת מכיוון שהתהליך האיזותרמי לוקח אותנו מ (T_1, V_1) ל (T_1, V_2) , והתהליך האיזוכורי לוקח אותנו מ (T_1, V_2) ל (T_2, V_2) .

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} \xrightarrow{dT=0} \frac{nRT_1}{V_2} \xrightarrow{dV=0} \frac{nRT_2}{V_2} = P_2$$

הלחץ משתנה במהלך שני התהליכים:

עבור גז אידיאלי חד-אטומי, $C_v = \frac{3}{2}nR$, ואז:

$$\begin{aligned}\Delta S &= nR\left(\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right) = nR\left(\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{nRT_2/P_2}{nRT_1/P_1}\right)\right) \\ &= nR\left(\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{P_1T_2}{P_2T_1}\right)\right) = nR\left(\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\right) = nR\left(\frac{5}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\right) \\ \Delta S &= 1\text{mole} \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{moleK}} \left(2.5\ln\left(\frac{456\text{K}}{273\text{K}}\right) + \ln\left(\frac{1\text{atm}}{0.5\text{atm}}\right)\right) = 16.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

אנטרופיה והסתברות הסטטיסטית:

אנו נצפה, מבחינה מאקרוסקופית, שמצב ש"מ של מערכת מבודדת יהיה המצב עם ההסתברות המאקסימלית. לדוגמה, בהטלת מטבע מספר רב של פעמים, אנו מצפים שבקרב למחצית המקרים ייפול עץ ובמחצית פלי. התוצאה לא תלויה במספר הפעמים שהמטבע מוטל (כל עוד הוא גדול מאד מאד) ולכן זהו פתרון יציב לבעיה – מעין שיווי משקל.

על פי בולצמן:

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln \Omega \\ \Delta S &= S_f - S_i = k_B \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i}\end{aligned}$$

כאשר k_B הינו קבוע בולצמן ו Ω_i ו- Ω_f הם מספר האפשרויות בעלות ההסתברות השווה לסידור המערכת, עבור שני מצבים אפשריים של המערכת. ניתן לראות שהביטוי שומר על האדטיביות של האנטרופיה: מספר האפשרויות לסדר מערכת המורכבת משתי תת-מערכות, כל אחת בעלת אפשרויות לסידורים Ω ו Ω' , תהיה $\Omega \times \Omega'$. אולם מאחר וקשה להשתמש במשוואה זו, אפילו עבור מערכות פשוטות (שכן Ω קשה לחישוב), נוכל להשתמש בכללים הבאים:

■ ככל שהמצב פחות מסודר האנטרופיה גבוהה יותר (ההסתברות למצוא את המערכת במצב כזה גבוהה יותר)

■ ככל שהמולקולה יותר מורכבת האנטרופיה שלה גדלה.

$$\begin{aligned}S_{\text{gas}} &> S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}} \\ S_{\text{solution}} &> S_{\text{solvent}} + S_{\text{solute}}\end{aligned}$$

שאלה 5:

- (A) בתגובה זו מ **2 מול מוצק** אנו מקבלים **7 מול גז**. כלומר הגדלנו את אי הסדר במערכת בצורה משמעותית, מכאן שהאנטרופיה גדלה.
- (B) בתגובה זו הפכנו **תמיסה** (נוזל) למצב **מוצק**. הורדנו את אי הסדר במערכת, הפכנו את המערכת למסודרת יותר, מכאן שהאנטרופיה קטנה.
- (C) בתגובה זו משני מול גז אנו מקבלים שני מול גז. לכן קשה לקבוע מה יהיה השינוי באנטרופיה. לשם כך דרוש מידע על המבנה המולקולארי של המולקולות השותפות בתגובה. מכאן שאיכותית **לא ניתן לקבוע** כיצד תשתנה האנטרופיה.