



محاضرات

الكيمياء الطبيعية

المستوي الرابع (شعبة الكيمياء الحيوية)
المحاضرة الخامسة

اعداد

أ.د/ فرحات فودة علي فودة

أستاذ الكيمياء الحيوية



الشغل المبذول (Work (W):

في الديناميكا الحرارية، الشغل [Work (W)] يعرف على أنه كمية الطاقة التي يمكنها الانتقال من النظام إلى خارج النظام

(a system and its surroundings) وذلك خلال التغير في حالة النظام وكمنتيجة لذلك يتم تحويل هذه الطاقة بالكامل إلى إحدى صور الشغل والذي يعرف بالشغل الميكانيكي (mechanical work) خارج النظام (in the surroundings).

وفي هذه الحالة تعتمد الطاقة التي تنتقل ما تنتج (product) على القوة الخارجية (intensity factor) (X) الناشئة والمسافة التي تؤثر من خلالها هذه القوة (distance, Y) فإنه يمكن كتابة العلاقة بين الشغل والقوة والمسافة على النحو التالي:

$$dW = F_{\text{ext}} dL_{\text{or}} \quad dW = X dY$$

حيث أن

X تعبر عن القوة الخارجية الناشئة وهذه لها علاقة بقيمة (Y) وجهد الطاقة [potential energy (E_p)]

وبالتالى يمكن كتابتها على الصورة:

$$X = (dE_p/dY)$$

F_{ext} القوة فى حالة الشغل الميكانيكى.

L, y تعبر عن المسافة.

وحيث أن مثل هذه العمليات تحدث فى الأنظمة التى يتحكم فيها الضغط والحجم الخاص بالنظام وعلى ذلك فإن الضغط يمثل هنا القوة المؤثرة على وحدة المساحات ويمكن كتابتها بالحد (P_{ext}) ويعرف بأنه الضغط الخارجى

(P_{ext} , external pressure)

وكذلك التغير في حجم النظام يمكن كتابته بالحد (dV) وبالتالي يمكن كتابة المعادلة الخاصة بالشغل المبذول الناتج عن هذا النظام بالصورة التالية:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

ويعرف الشغل "W" هنا بأنه الشغل المبذول في حالة التمدد (Expansion work).

وفي حالة تمدد الغاز فإن (dV) تكون موجبة وبالتالي تكون (W) سالبة وهذا يدل على أن الشغل المبذول بواسطة الغاز. أما إذا انضغط الغاز فإن قيمة (dV) تكون سالبة وبالتالي (W) تكون موجبة دلالة على أن الشغل المبذول على الغاز. وبذلك يمكن استخدام العلاقة السابقة في جميع العمليات الحسابية المتعلقة لحساب كمية الشغل المبذول بشرط أن يحدد طبيعة التمدد (expansion) أو الإنضغاط (الإنكماش) (contraction)، أي تحدد العلاقة بين (P_{ext}) ، (V) .

فمثلا في حالة تمدد الغاز تحت ضغط خارجي ثابت كما هو الحال في النظم المفتوحة للضغط الجوي يؤدي ذلك إلى:

$$W = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

ولكي يحدث هذا التمدد لابد أن يكون الضغط الداخلي (internal pressure) أكبر من الضغط الخارجي (external pressure).

ولكن هناك تمددات أخرى وهي التي تحدث عندما يكون التمدد متزنًا (بمعنى أن كل من الضغط الخارجى والضغط الداخلى متساويان ويسمى فى هذه الحالة (mechanical equilibrium)، قد يكون التمدد إنعكاسيا (reversible).

ويتضمن ذلك أن يكون الضغط الخارجى أصغر من الضغط الداخلى بمقدار متناهى فى الضغر طوال عملية التمدد وفى هذه الحالة فإن

$$\text{الضغط الخارجى (P}_{\text{ext}}) = \text{ضغط الغاز (P)}$$

وعند إجراء التكامل في المعادلة السابقة نحتاج علاقة بين

(P_{ext}) ، (P) ، (V) الحجم. ويمكن الحصول على هذه العلاقة بين الحجم والضغط إذا اعتبرنا النظام غاز مثالي يتكون من عدد المولات (n) moles فإنه يمكن استخدام قانون الغاز المثالي

$$PV = nRT$$

فإنه يمكن استبدال قيمة (P_{ext}) ، (P) في المعادلة بقيمة (P) من المعادلة العامة للغاز المثالي

$$P = (nRT)/V$$

وعند ثبوت درجة الحرارة وبإجراء التكامل يعطى

The integration of equation:

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} d(\ln V) \quad W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} [(nRT)/V] dV$$

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1)$$

ويلاحظ من المعادلات السابقة أنه نجد أن الشغل (W) يتوقف،
يعتمد على العملية المختارة لهذا الغرض كما أن الشغل الناتج في
العمليات العكسية (reversible processes) أكبر من الشغل
الناتج من العمليات غير العكسية (irreversible
processes).

وكما ذكر سابقا فإن طبيعة الشغل المبذول يختلف حسب العملية (process) فهناك العديد من صور الشغل قد يكون شغل ميكانيكى (Mechanical)، شغل وزنى (Gravitational)، شغل تمددى (Expansion)، شغل سطحى (Surface)، شغل إلكتروكيميائى من الخلية (Electrochemical cell) .(work

ويمكن توضيح ذلك من خلال الجدول التالي:

م	العملية Process	العلاقة المستخدمة	تعريفات
١ -	الشغل الميكانيكي Mechanical work	$dW = F_{ext} dL$	F_{ext} القوة الخارجية L المسافة
٢ -	الشغل الخطي	$dW = KL dL$	KL قوة الشد

<p>الكتلة m</p> <p>وزن ثابت g</p> <p>المسافة L</p>	$dW = mg dL$	<p>الشغل الوزني</p> <p>Gravitational work</p>	<p>٣ -</p>
<p>الضغط الخارجي P_{ext}</p> <p>الحجم V</p>	$dW = -P_{ext} dV$	<p>الشغل التمددي</p> <p>Expansion work</p>	<p>٤ -</p>
<p>شد السطح</p> <p>مساحة السطح A</p>	$dW = \gamma dA$	<p>الشغل السطحي</p> <p>Surface work</p>	<p>٥ -</p>

المحتوى الحرارى الممتص Heat (q):

فى الديناميكا الحرارية، تعرف الحرارة (Heat) على أنها الطاقة (energy) التى يمكنها الانتقال من النظام إلى خارجه. وخلال هذا التغير فى حالة النظام وكذا نتيجة لانتقال (transferred) الطاقة داخل وخارج النظام (surroundings) يحدث إختلاف فى درجة الحرارة بين النظام داخله وخارجه.

على العكس يحدث الشغل فقط نتيجة لإنتقال الحرارة (heat transfer) مباشر من النقطة، المكان الذي يحتوى على درجة حرارة عالية إلى المكان المنخفض فى درجة الحرارة. وعلى ذلك فإن كمية الحرارة الممتصة يمكن حسابها من العلاقة التالية وذلك تحت ظروف ثابتة من الضغط الخارجى:

$$q = n C_p \Delta T = m C_p \Delta T$$

حيث أن:

m تعبر عن الكتلة الجرامية.

C_p تعبر عن السعة الحرارية التخصّصية (Specific heat capacity).

ΔT التغير فى درجة الحرار، n الكمية بالمول.

مثال ١ إحسب الشغل المبذول في حالة تمدد (1 mol) من غاز مثالي من ٠.٠١ سم^٣ إلى ٠.١ سم^٣ وذلك عند درجة ٢٥° م.
الحل

يمكن حساب كمية الشغل المبذول في حالة التمدد، في الظروف العكسية من العلاقة التالية.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} [(nRT)/V]dV = -nRT \ln(V_2/V_1)$$
$$= -(1.00 \text{ mol})(8.314 \text{ j/K/mol})(298 \text{ K}) \ln(0.100 \text{ m}^3/0.010 \text{ m}^3)$$

مثال ٢ : إحسب التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) عند تحويل 1 mol من الماء إلى بخار تحت ضغط (1 atm.) ودرجة حرارة (100°C). والحرارة الكامنة لتبخير الماء (40.670 j/mol). كما يمكن معاملة بخار الماء على أنه غاز مثالي .

الحل

$$P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm.} = 101325 \text{ N m}^{-2}$$

$$V_1 = 18 \text{ ml} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0.0224 \times (373/273) = 0.0306 \text{ m}^3$$

الحل

$$P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm.} = 101325 \text{ N m}^{-2}$$

$$V_1 = 18 \text{ ml} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0.0224 \times (373/273) = 0.0306 \text{ m}^3$$

نلاحظ حدوث تمدد تحت ضغط ثابت وعلى ذلك فإن كمية

الشغل يمكن إيجادها من المعادلة: $W = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$

$$W = -101325(0.0306 - 18 \times 10^{-6})$$

$$W = -3100 \text{ j}$$

$$\Delta U = q + W$$

$$= 40670 + (-3100) = 40670 - 3100 = 37570 \text{ j}$$

مثال ٣ : ما هي قيمة (q) اللازمة لتسخين ١٢٥ جم من الماء من درجة حرارة ٢٥°م إلى درجة حرارة ٩٥°م. علماً بأن السعة الحرارية التخصيفية للماء السائل (Liquid water) $C_p = 4.2 \text{ j/K/g}$.

الحل

$$\begin{aligned}q &= n C_p \Delta T = m C_p \Delta T \\&= (125 \text{ g})(4.2 \text{ j/K/g})(368 - 288) \\&= 42000 \text{ j} = 42 \text{ Kj}\end{aligned}$$

وتعني القيمة الموجبة (positive value) الناتجة بأن الحرارة تكون ممتصة بواسطة النظام [the water] by [the system] وذلك من خارج النظام (From the surroundings).

مثال ٤ : مع الأخذ في الاعتبار أن هناك نظام ما يحتوي على (1 mol) من غاز وحيد الخلية (الذرة) (monoatomic) وموجود داخل مكبس (مضخة). احسب التغير في درجة الحرارة (ΔT) لهذا الغاز إذا كانت قيمة ($q = 50 \text{ j}$) وقيمة ($w = -100 \text{ j}$).

الحل

من خلال القانون الأول فإن From the first law,

$$\Delta U = q + W$$

$$= 50 + (-100)$$

$$= -50 \text{ j/mol}$$

وحيث أن الغاز (monatomic ideal gas) فإن

$$\Delta U = \Delta U(\text{thermal}) = 3/2 R \Delta T$$

$$= 3/2 R \Delta T$$

$$\therefore \Delta T = \Delta U / (3/2 R) = (-50$$

$$\text{J/mol}) / [3/2(8.314 \text{ J/K/mol}) =$$

$$\Delta T = -4.0 \text{ K}$$

التطبيقات المتخصصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية:

Specific application of the first law:

١ - التمدد العكسي لغاز مثالي تحت ظروف ثابتة من

درجة الحرارة: Reversible isothermal

expansion of an ideal gas:
وتحت هذه الظروف تكون:-

$$\Delta U = \Delta H = 0 \quad (1)$$

$$P_{\text{ext}} = P$$

$$q = -W \quad (2)$$

$$W = - PdV = -nRT \ln(V_2/V_1) = \ln(P_2/P_1)$$

- التمدد في ظروف متساوية للضغط الجوي لغاز مثالي عند
درجة حرارة ثابتة: **Isothermal isobaric**
expansion of an ideal gas:

وتحت هذه الظروف تسمى أيضا بالعملية الغير عكسية
(irreversible process) وعلى ذلك فإن

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$q = -W$$

$$W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}} nRT(1/P_2 - 1/P_1)$$

٣- تغير الطور تحت ضغط متساوي ودرجة حرارة ثابتة:

Isothermal isobaric phase change:

تحت هذه العملية العكسية لتغير الطور (طور النظام) فإنه يمكن إستنتاج العلاقات التالية:

$$q = \Delta H$$

$$W = - P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}\Delta V$$

$$\Delta U = q + W$$

٤ - التمدد الأديباتي العكسي لغاز مثالي:

Reversible adiabatic expansion of an
ideal gas:

وتحت ظروف هذه العملية فإن

$$q = 0$$

$$\Delta U = W = \int n C_v dT = n C_v (T_2 - T_1)$$

بينما الإنثالبي ΔH فإنه يساوي

$$\Delta H = \int n C_p dT = n C_p (T_2 - T_1)$$

٥ - التمدد لاتبادلي الحرارة لغاز مثالي تحت ظروف
متساوية من الضغط الجوي:

**Isobaric adiabatic expansion of an ideal
gas:**

وتعرف هذه الظروف (بالظروف الغير عكسية
irreversible) ولذلك فإن:

$$q = 0$$

$$|W = - P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \Delta V (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = n C_v dT (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n C_p dT (T_2 - T_1)$$

وتحت هذه العملية (الظروف) يمكن إيجاد درجة الحرارة النهائية من كل من المعاملتين الآتيتين:

$$T_2 = T_1 - (P_{\text{ext}} \Delta V) / (n C_v)$$

$$T_2 = T_1 \left\{ \frac{[C_v + (P_{\text{ext}} R / P_1)]}{[C_v + (P_{\text{ext}} R / P_2)]} \right\}$$

٦ - Joule-Thomson Effect : تأثير جول - تامسون

يمكن قياس تأثير هذا العامل تجريبيا وذلك في عملية يكون فيها الإنثالبي ثابت (Constant enthalpy) بمعنى حدوث هذا التأثير في العمليات التي تجرى تحت ظروف التبريد (cooling) وبذلك يكون (Joule-thomson effect).

$$\mu \text{ (Joule-Thomson effect)} \equiv (dT/dP)_H$$

وذلك للغازات الحقيقية (real gases) والتي تعاني (تتعرض) لتمدد لا تبادلي للحرارة (adiabatic) نتيجة لوجودها داخل نظام مغلق ومحكوم بصمام.

وذلك للغازات الحقيقية (real gases) والتي تعاني (تتعرض) لتمدد لا تبديلي للحرارة (adiabatic) نتيجة لوجودها داخل نظام مغلق ومحكوم بصمام.

وعندما تكون قيمة (μ) موجبة يعطي هذا دلالة على أنه سوف يحدث تبريد (cooling) للغاز المتمدد وهذا راجع نتيجة لأن الشغل المبذول يستهلك من الطاقة الداخلية للغاز.

ويمكن من المعادلة السابقة إستنتاج العلاقة التالية بعد إعادة ترتيبها وإجراء التفاضل فقط.

$$\Delta T = \frac{P_2}{P_1} \mu dP$$

أمثلة محلولة عن

التطبيقات التخصصية للقانون الأول للديناميكا

مثال ١: احسب $U, \Delta H, W, q, \Delta$ في حالة الإنضغاط العكسي لـ (2.00 mol) من غاز مثالي وذلك تحت ضغط من (1.00 bar) إلى (100.00 bar) على درجة حرارة 25°C .

الحل

هنا الإنضغاط العكسي هو التمدد العكسي تحت ظروف ثابتة من درجة الحرارة ملحوظة: (bar) بار: هي وحدة لقياس الضغط حيث أن واحد بار = مليون دايين/سم^٢.

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$q = -W$$

$$W = nRT \ln(P_2/P_1)$$

$$= (2.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J/K/mol})(298) \\ \ln(100.00 \text{ bar}/1.00 \text{ bar})$$

$$= 22.8 \text{ kJ}$$

مثال ٢: احسب في حالة تمدد (إنضغاط) ٢ مول من غاز مثالي وذلك تحت ضغط (1.00 bar) إلى (100.00 bar) على درجة حرارة ٢٥ °م علما بأن الضغط الخارجي (P_{ext}) يساوي (500.0 bar).

الحل

تحت هذه الظروف فإن

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$q = -W$$

$$W = -P_{\text{ext}} nRT (1/P_2 - 1/P_1)$$

فإنه يمكن حساب قيمة (W) من العلاقة السابقة

$$W = -P_{\text{ext}} nRT (1/P_2 - 1/P_1)$$

$$= -(500.0 \text{ bar})(2.00 \text{ mole})(8.314)(298)(1/100.0 \text{ bar} - 1/1.00 \text{ bar})$$

$$= 2.45 \text{ MJ}$$

$$\therefore q = -2.45 \text{ MJ}$$

مثال ٤ : احسب (ΔU) , (q) , (W) , (H) في حالة تمدد
لاتبادلي الحرارة (تمدد إديباتيكي) (adiabatic)
وكذلك في حالة إنضغاط عكسي (Reversible)
compression) لمول واحد (1.00 mol) من غاز
مثالي أحادي (monatomic) من (0.1000 m^3) إلى
 (0.0100 m^3) في درجة حرارة 25°C .

الحل

في مثل هذه الحالة يجب أولاً حساب، تقدير درجة الحرارة
النهائية (final temperature) من العلاقة
التالية:

مثال ٤ : احسب $(\Delta U), (q), (W), (H)$ في حالة تمدد
لاتبادل الحرارة (تمدد إديباتيكي) (adiabatic)
وكذلك في حالة إنضغاط عكسي (Reversible)
compression) لمول واحد (1.00 mol) من غاز
مثالي أحادي (monatomic) من (0.1000 m^3) إلى
 (0.0100 m^3) في درجة حرارة 25°C .

الحل

تحت هذه الظروف فإن

$$q = 0$$

$$\Delta U = W = n C_v dT = n(3/2)R \Delta T (T_2 - T_1)$$

$$T_1 = 298 \text{ K}, T_2 = 1383 \text{ K}$$

$$= (1.00 \text{ mol})(3/2)(8.314)(1383 - 298)$$
$$= 13.6 \text{ KJ}$$

بينما

1383

$$\Delta H = n C_p dt = n(5/2)R \Delta T$$

298

$$= 22.6 \text{ KJ}$$

مثال ٥: احسب $(\Delta U), (q), (W), (H)$ في حالة تمدد لا تبديلي الحرارة وتحت ضغط متساوي لكمية قدرها (1.00 mol) لغاز مثالي وحيد الخلية (monatomic) من (1.00 dm^3) على درجة حرارة 25°C إلى (10.00 dm^3) وكان الضغط الخارجي $= (1.00 \text{ bar})$.

الحل

في مثل هذه الحالة يكون التمدد غير عكسي (irreversible) ويكون

$$q = 0$$

T_2 T_2

$$\Delta U = n C_v dT \quad , \quad \Delta H = n C_p dT$$

 T_1 T_1

ولذلك يجب حساب درجة الحرارة النهائية (T_2) فإن

$$T_2 = 226 \text{ K}$$

$$\Delta U = W = (1) (3/2)(8.314)(226-298)$$

$$= -0.90 \text{ KJ}$$

حيث أن $C_v = 3/2 R$ لغاز مثالي وحيد الخلية
(monatomic)

$$\Delta H = (1.00 \text{ mol})(5/2)(8.314)(226 - 298)$$

$$= -1.50 \text{ KJ}$$

$$C_p = 5/2 R$$

حيث أن

٥ - احسب التغير في الإنثالبي (ΔH) عند تسخين ١ مول من غاز مثالي ثنائي الخلية (الذرة) (diatomic) من درجة حرارة (0°C to 100°C) وليس هناك إسهامات اهتزازية.

الحل

حيث أن الغاز مثالي ثنائي الخلية (diatomic gas) فإن

$$C_p = 7/2 R \quad \text{فإن} \quad C_v = 5/2 R$$

$$\Delta H = \int C_p dt = 7/2 R (T_2 - T_1)$$

$$= 2909.9 \text{ J/mol}$$

٦ - كيف يمكن إيجاد الحجم النهائي لكمية (1.00 mol) لغاز عند درجة حرارة (C°0) والضغط (1.00 bar). وكانت كمية الحرارة المكتسبة (q = 1000 J) وذلك خلال عملية تمدد عكسي تحت ظروف ثابتة (isothermal)، وتسمى تحت ظروف عازلة.

الحل

تحت هذه الظروف من التمدد العكسي وتحت ظروف ثابتة فإن

$$q = nRT \ln(V_2/V_1)$$

وحيث أن

$$V_1 = 22.7 \text{ dm}^3$$

وبالتالي يمكن التعويض عن القيم في المعادلة السابقة

$$1000 \text{ J} = (1.) (/K/mol)(273 \text{ K})$$

$$\ln(V_2/22.7) = 0.441$$

$$\therefore V_2 = 35.3 \text{ dm}^3$$

مسائل عامة

١ - إذا كانت السعة الحرارية لغاز مثالي وحيد الخلية (monatomic) $(C_p = 5/2 R)$. احسب التغير في الإنثالبي (ΔH) عند تسخين (2.50 mol) من هذا الغاز من درجة حرارة $(25^\circ\text{C to } 125^\circ\text{C})$.

٢ - احسب السعة الحرارية C_p ، C_v لغاز الميثان $[\text{CH}_4]$ على درجة حرارة 25°C علما بأن

$V = 2917.0 \text{ cm}^{-1}$ ، 1533.6 cm^{-1} مع الإعتبار أن الغاز مثالي وخطي. واحسب التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) عند رفع الحرارة إلى 125°C .

٣- إحسب كمية الحرارة المكتسبة (q)، الشغل المبذول (W)، $U\Delta$ والتغير في الإنتالبي لكمية قدرها (5.00 moles) من غاز مثالي ثنائي الخلية (diatomic ideal gas) إذا سمح له للتمدد إيزوثيرمي على درجة حرارة 25°C من (0.020 to 0.1000 m³) وذلك في الحالات التالية:

(أ) تمدد إيزوثيرمي عكسي.

(ب) تمدد أيزوبارتيكي عند ثبوت الضغط عند (1.00 bar).

٤ - إحصب قيمة Joule-Thomson experiment (μ للهواء (air) على حرارة (C°0) وذلك بإستخدام النتائج التالية.

$$b = 0.0377 \quad a = 1.380 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2} \\ \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p = 29.171 \text{ J/K/mol}$$

وذلك على ضغط (1.00 bar).

٥ - إحصب (ΔU), (q), (W), (H) لغاز مثالي وحيد الخلية (monatomic) كميته (1.00 mol) في حالة تمدد أدياباتيكي عكسي من 0.150 m^3 إلى 0.0130 m^3 على درجة حرارة 25°C .



محاضرات

الكيمياء الطبيعية

المستوي الرابع (شعبة الكيمياء الحيوية)
المحاضرة السادسة

اعداد

أ.د/ فرحات فودة علي فودة

أستاذ الكيمياء الحيوية



الأنتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

Entropy and the Second Law of Thermodynamics

يرتبط جزء كبير جدا من علم الكيمياء بحالة الإتزان وسير التفاعلات الكيميائية للوصول لحالة الإتزان ويعتبر القانون الثاني للديناميكا الحرارية هو المدخل الأساسي لدراسة الإتزان للتفاعلات الكيميائية وبقابلية العمليات والتفاعلات الكيميائية لسير تلقائيا.

الصيغ العامة للقانون الثاني للديناميكا الحرارية:

General statements of the second law of thermodynamics:

يمكن توضيح الصيغ المختلفة لحالات القانون الثاني في النقاط التالية:

١- الصيغة الأولى والتي تنص على أنه من المستحيل إجراء عملية دورية (دورانية) يتم فيها إنتقال الحرارة من حيز (مستودع) ساخن إلى مكان (مستودع) بارد دون أن ينتج عن ذلك شغل work.

٢- الصيغ الثانية والتي تنص على أنه لكي ينتج الشغل work لابد من إنتقال الحرارة من خزان بارد إلى خزان ساخن دون أن تحول في نفس الوقت كمية معلومة من الشغل إلى حرارة.

٣- لا تستطيع تشغيل آلة "محرك" بكفاءة عالية أكبر من آلة "محرك" كارنوت Carnot engine.

٤- آلة محرك بيربيتول Perpetual-motion machine وهي نوع آخر وهي التي يمكنها إستخراج وإنتاج حرارة (T) من حولها بالرغم من عدم وجود شغل work حولها ويمكنها إعادة ذلك إلى الحالة الابتدائية وذلك لأنها لا يمكنها تحويل "انتقال" الحرارة إلى نظام آخر يحتوى على درجة حرارة أقل من النظام المحتوى على حرارة (T).

٥- الأنتروبي، العشوائية Randomness في النظام Universe تزداد إلى آخره.. وكل هذه الحالات والصيغ المختلفة يمكن القول بأنها تقلل، تخفض إلى حالة تأكيدية لعمليات حقيقية ومعظمها عمليات غير عكسية

Most of these statements can be reduced to the assertion that all real processes are irreversible.

هذا بمعنى أن النظام وما حوله The system and the surroundings لا يمكنه بأي حال من الأحوال إعادة تخزين Restored الحالات الأصلية original states.

التغيرات في الأنثروبي Entropy change

يمكن استخدام التغيرات في الأنثروبي في التنبأت التلقائية لعمليات ثابت الطاقة ففي حالة الطاقة المحددة

فإن العمليات يمكن حدوثها تلقائيا Spontaneously ونتيجة لذلك فإنه يحدث زيادة في الأنثروبي.

وسوف نعرف الأنثروبي Entropy or بأنه حالة عشوائية للطاقة حيث لا يمكن استخدامها لعمل شغل (حرارة مفقودة)

حيث كل مركب له طاقة معينة ممكن أن تكون على هيئة جزئين هما:

- ١- جزء ممكن الإستفادة منه في عمل شغل (طاقة حرة).
- ٢- جزء لا يمكن تحويله إلى شغل عند درجة حرارة ثابتة ويرمز له بالرمز (S) ومقداره يتوقف على عشوائية النظام، عدم إنتظام الجزيئات للمادة وتسمى Entropy.

ويمكننا وضع صيغتان تعبران معا عن قانون الطبيعة
والذي نطلق عليه القانون الثاني للديناميكا الحرارية
والتعبيران هما.

(١) عند إجراء أي عملية إنعكاسية فإن التغير في الإنتروبي
للعلمية يساوي صفرا فإنه يمكن Entropy change
لذلك فإن هذا التعبير $\Delta S_{mech\ res} = 0$ القول بأن
يعطينا وسيلة لإستنتاج التغير في إنتروبي النظام.

٢) عند إجراء العمليات غير الإنعكاسية أي التي يعجزها
الإتزان ولذلك فهي تلقائية الحدوث فإن أنتروبي العملية
سوف يزداد. وبالتالي إذا أمكن بطريقة ما معرفة التغير
($\Delta S_{mech\ res}$) وكذلك (ΔS) في أنتروبي النظام
فاحتمال حدوث هذه العملية تلقائياً .
وبالتالي يمكننا حساب قيمة التغير في أنتروبي النظام

وحسب وصفنا لخاصية الأنتروبي فإن قيمة $\Delta S_{\text{therm res}} = 0$ وحيث أنه يمكن أن نتصور أن عملية التبخير عملية إنعكاسية بفرق متناه في الصغر بين درجتى حرارة النظام والخزان الحرارى فإن التعبير الأول للقانون الثانى يتطلب أن تكون $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ وباعتبار ΔS تمثل التغير فى أنتروبي النظام فإن

$$\Delta S_{\text{therm res}} + \Delta S = 0$$

$$\Delta S_{\text{therm res}} = \Delta S_{\text{hot res}} + \Delta S_{\text{cold res}}$$

دورة كارنوت The Carnot Cycle:

دورة كارنوت تعبر عن آلة بسيطة خاصة لإجراء تحويل الحرارة إلى شغل work والتي أدت إلى إدراك أن النظام في حالة ما له مقدار معين من الأنثروبي والتي أمكن المهندس الفرنسي سادي كارنوت "Sadi Carnot" في عام ١٨٢٤ تحليلها حيث أنه وجد أن أسلوب عملها لا يختلف كثيرا عن آلة بخارية أو آلة احتراق داخلي إلا أنها لا تصلح لأن تكون جهازا عمليا.

ودورة واحدة لهذه الآلة لها التأثير المحصل لإستخدام الحرارة من خزان حرارى ساخن ثم إنتاج بعض الطاقة الميكانيكية وإعطاء بعض الحرارة لخزان حرارى بارد وتعمل الآلة باستمرارية تكرر هذه الدورة.

ويعتبر محرك كارنوت Carnot engine حالة حقيقية Idealized لمحرك الحرارة وينتج من دورة حقيقية يمكن إيضاها.

Heat Reservoir at T_h

خزان حراري عند درجة حرارة T_h

المحتوى الحراري عند درجة حرارة T_h q_h

المحرك Engine --- W

المحتوى الحراري عند درجة حرارة T_c q_c

Heat Reservoir at T_c

خزان حراري عند درجة حرارة T_c

وحلقة "دورة" كارنوت تتكون مع أربع خطوات بالنسبة للغاز المثالي يمكن إيضاها:

الخطوة الأولى:

تمثل تمدد الغاز عكسي أيسو ثرميا عند درجة حرارة عالية (T_h) من حجم ابتدائي (V_1) إلى حجم (V_2) ولذلك يبذل الغاز شغلا وتنساب الحرارة من الخزان الحراري الساخن إلى الغاز.

1- A reversible isothermal expansion From V_1 to V_2 at T_h

فيكون الشغل المبذول (W) على الغاز في هذه الحالة هو

$$W = -Pdv = -RT_h$$

$$(dv/v) = -RT_h \ln (V_2/V_1)$$

وحيث أن الغاز مثالي وأن درجة الحرارة ثابتة لذلك تكون

$$\Delta U = 0 \quad \text{وينتج من القانون} \quad \Delta U = q + W \quad \text{وحيث}$$

$$\Delta U = 0$$

$$0 = q + W$$

$$q = -W$$

فأنه يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$q = -W = RT_h \ln (V_2/V_1)$$

الخطوة الثانية:

وهذه تمثل تمدد عكسي أديباتيكي Adiabatic من حجم (V_2) إلى حجم (V_3) فتتخفض درجة حرارته إلى درجة حرارة أقل من $T_c \rightarrow T_h$ ويعمل الغاز شغل ولكن لا يحدث تبادل حراري.

الخطوة الثالثة :

وفيها يحدث إنضغاط عكسي أيسو ثرميا عند درجة الحرارة الأقل (T_c) من حجم (V_3) إلى حجم (V_4) ويسمى

Reversible isothermal compression

ويمكن حساب الشغل المبذول في هذه الخطوة بالعلاقة التالية: ويحدث في نفس الوقت نقل كمية من الحرارة من الغاز إلى المستودع الحراري البارد فإن:

$$W = - \int_{V_3}^{V_4} P dv = - RT_c$$

$$(dv/v) = -RT_c \ln (V_4/V_3)$$

$$q = -W = + RT_c \ln (V_4/V_3)$$

الخطوة الرابعة:

يحدث فيها إنضغاط عكسي أديباتيكيًا من الحجم (V_4) إلى الحجم الأصلي (V_1) وترتفع درجة الحرارة إلى الحرارة المرتفعة (T_h) التي عندها بدأت الدورة ولا يوجد تبادل حراري وفي هذه الخطوة يبذل شغل على الغاز وأن قيمة (W) قيمة موجبة. وفي محرك كارنوت يكون كل من

$$q_h = q_1 \quad q_c = q_3$$

ويمكن التأكد الآن من أن الدورة بأكملها تطيع القانون الأول
للديناميكا الحرارية. وحيث أن الخطوتين (٢)، (٤)
متساويتان عددياً ومختلفتان في الإشارة بأنهما تتعادلان
وتلغيان بعضهما البعض وبذلك يكون الشغل المبذول في
الدورة يكو

$$W = W_1 + W_3$$

$$W = - RT_h \ln (V_2/V_1) - RT_c \ln (V_4/V_3) \quad \text{أو}$$

ويمكن تبسيط هذه العلاقة إذا أركنا أن الخطوتين
الأدبياتيتين (٢)، (٤) تربطان بين الحجم الأربعة فإن

$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$

وبالتالي تصبح العلاقة السابقة على النحو التالي

$$W = -R(T_h - T_c) \ln (V_2/V_1)$$

بينما كمية الحرارة الخالصة التي يمتصها الغاز يمكن
إيجادها بالعلاقة التالية

$$q = q_1 + q_2$$

$$= RT_h \ln (V_2/V_1) + RT_c \ln (V_4/V_3)$$

أو باستخدام العلاقة $V_2/V_1 = V_3/V_4$ نحصل على

$$q = R(T_h - T_c) \ln (V_2/V_1)$$

بينما كمية الحرارة الخالصة التي يمتصها الغاز يمكن
إيجادها بالعلاقة التالية

$$q = q_1 + q_2$$

$$= RT_h \ln (V_2/V_1) + RT_c \ln (V_4/V_3)$$

أو باستخدام العلاقة $V_2/V_1 = V_3/V_4$ نحصل على

$$q = R(T_h - T_c) \ln (V_2/V_1)$$

مثال:

مع الأخذ في الاعتبار تشغيل محرك كارنوت على درجات حرارة ما بين صفر[°]م، ٥٠٠[°]م باستخدام ١ مول (واحد مول) من غاز مثالي وحيد الذرة **ideal monatomic gas** إذا كان

$$V_1 = 0.0100 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0.1000 \text{ m}^3$$

والمطلوب:

١- حساب W ، q ، V_3 ، V_4 ، ومحتوى التغير في الطاقة الداخلية في كل خطوة من خطوات دورة كارنوت.

٢- حساب W ، q ، $U\Delta$ للعملية كلها **For overall process**

٣- مثل الهيكل للمثال السابق على شكل دورة مثل دورة كارنوت وعليها الكميات المحسوبة لمثل هذه الآلة:

الحل

يمكن إيجاد العلاقة بين درجات الحرارة والحجوم باستخدام المعادلات التالية:

$$T_h C_v/R V_2 = T_c C_v/R V_3 ,$$

$$T_h C_v/R V_1 = T_c C_v/R V_4$$

وحيث أن

$$C_v = 3/2 R \quad \text{For an ideal monatomic gas}$$

للغاز المثالي وحيد الذرة

فإنه يمكن تحويل المعادلة السابقة لإيجاد قيمة (V_3) فإن

$$V_3 = V_2 (T_h/T_c)^{C_v/R} , \quad C_v = 3/2R/R = 3/2$$
$$= (0.1000 \text{ m}^3)(773\text{K}/273)^{3/2} = 0.477 \text{ m}^3$$

وبالتالي يمكن إيجاد قيمة (V_4) بالعلاقة التالية

$$V_4 = V_3(V_1/V_2)$$

وبالتعويض على قيم الحجم فيمكن إيجاد قيمة V_4

$$V_4 = (0.47 \text{ m}^3)(0.0100 \text{ m}^3/0.1000 \text{ m}^3)$$
$$= 0.0477 \text{ m}^3$$

بينما قيم كل من U , Δ , W , q لكل خطوة يمكن تقديرها باستخدام المعادلات التالية:
في الخطوة الأولى:

$$\Delta U(1) = 0$$

$$\begin{aligned} -q &= W_1 = -nRT_h \ln (V_2/V_1) \\ &= -(1.00 \text{ mol})(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (773 \text{ K}) \\ &\quad \ln (0.1000 \text{ m}^3 / 0.100 \text{ m}^3) \\ &= -14.80 \text{ KJ} \end{aligned}$$

في الخطوة الثانية:

$$q(2) = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta U(2) = W_2 &= n \int_{T_c}^{T_h} C_v dT = n \int_{T_c}^{T_h} \frac{3}{2} R dT \\ &= (1.00 \text{ mol}) \left(\frac{3}{2} \right) (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (273 \text{ K} - 773 \text{ K}) \\ &= -6.24 \text{ KJ}\end{aligned}$$

في الخطوة الثالثة:

$$\Delta U_{(3)} = 0$$

$$\begin{aligned} -q_{(3)} = W_3 &= -nRT_c \ln (V_4/V_3) \\ &= -1.00 \text{ mol})(8.314)(273) \ln \\ &\quad (0.0477/0.477) \\ &= 5.23 \text{ KJ.} \end{aligned}$$

في الخطوة الرابعة: For the Fourth step

$$q(4) = 0$$

$$\Delta U(4) = W(4) = n C_v \frac{T_h - T_c}{T_c} = 6.24 \text{ KJ}$$

بينما يمكن حساب قيمة كل من q , U , ΔW للعملية كلها (الدورة كلها) فإنه يمكن القول بأن

$$\Delta U = 0$$

$$\begin{aligned} -q = W &= -nR(T_h - T_c) \ln (V_2/V_1) \\ &= -(1.00)(8.314)(773-273) \ln (0.1000 \\ &\quad \text{m}^3/0.0100 \text{ m}^3) \\ &= -9.57 \text{ KJ} \end{aligned}$$

ويمكن أخيرا توضيح الهيكل لدورة كارنوت وتمثيل القيم المحسوبة على المخطط للدورة وكمية الشغل (W) الناتجة عن آلة كارنوت .

الخزان الحرارى على درجة الحرارة العالية T_h

C°Heat Reservoir at 500

المحتوى الحرارى $q_h = 14.80 \text{ KJ}$

عند درجات الحرارة العالية

آلة كارنوت Carnot $W = -9.57 \text{ KJ}$

الشغل Engine

المحتوى الحرارى عند $q_c = -5.23 \text{ KJ}$

درجات الحرارة المنخفضة

C°Heat Reservoir at 0

الخزان الحرارى على درجة المنخفضة T_c

معدل كفاءة المحرك الحراري (كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل)

Efficiency of a heat engine:

من المعروف أن أي آلة لها كفاءة للتشغيل وتحسب عادة كفاءة الآلة على أساس الشغل الخالص الذي تؤديه الآلة لكل كمية طاقة حرارية مستهلكة من الخزان الحراري الساخن. ففي آلة الإحتراق الداخلي مثلا تقاس الطاقة الميكانيكية الناتجة من كمية الوقود معلومة والتي تناظر كمية الحرارة الممتصة من الخزان الحراري الساخن.

فإنه يمكن إيجاد معدل الكفاءة Efficiency وعادة
يكون معدل الكفاءة كنسبة مئوية (%) ويمكن تمثيلها
بالمعادلة التالية:

$$\varepsilon = 100 (-W/q_h)$$

حيث أن :

ε معدل الكفاءة للآلة.

W الشغل المبذول

q_h المحتوى الحرارى عند درجات الحرارة العالية.

وبالتالى فإنه يمكن إيجاد معدل الكفاءة لألة كارنوت
Carnot engine وذلك باستبدال كل من q_h , W
بالتغير فى درجات الحرارة لكل خزان حرارى فإنه يمكن
إستنتاج العلاقة التالية.

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = 100 [(T_h - T_c)/T_h]$$

حيث ان

T_h درجة حرارة الخزان الحرارى العالية:

T_c درجة حرارة الخزان الحرارى المنخفضة.

وعلى ذلك فإنه يمكن حساب معدل الكفاءة لألة
كارتون للمثال السابق وذلك بالتعويض عن قيم كل من q ,
 W , T_h , T_c فإن:
معدل كفاءة كارتون:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{carnot}} &= 100 [-(-9.57 \text{ KJ}) / (14.80 \text{ KJ})] \\ &= 64.7\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{carnot}} &= 100 [(773 \text{ J} - 273 \text{ K}) / (773 \text{ J})] \\ &= 64.7\%\end{aligned}$$

المبردات :Refrigerators

ممکن أي آلة إستخدامها كمبرد لضخ الحرارة من خزان بارد إلى خزان ساخن كما هو موضح بالشكل التالي:

Heat Reservoir at T_h

خزان حراري على درجة حرارة T_h

q_h

Refrigerator

W

الشغل

المبرد

Heat Reservoir at T_c

خزان حراري على درجة حرارة T_c

وبالتالي يمكن إيجاد معامل الأداء "معامل التنفيذ"
للمبرد والمعامل محسوب كنسبة مئوية (%) وذلك بواسطة
العلاقة التالية:

$$\varepsilon_{\text{Ref}} = 100 (W/q_c)$$

ويمكن أيضا استخدام مبردات كارنوت Carnot
refrigerator والعلاقة المستخدمة في حساب معامل
الأداء للمبرد كما يلي:

$$\varepsilon_{\text{Carnot Ref}} = 100 \text{ معامل الأداء لمبردات كارنوت} \\ [(T_h - T_c)/T_h]$$

مثال ٣: إحصاء معامل الأداء الأمثل لمبرد تجاري عند تشغيله بين درجات الحرارة من (-١٠م°) وهي تمثل درجة الحرارة الداخلية Inside temperature ودرجة حرارة ٢٥م° (درجة حرارة الغرفة). ما هي كمية أقل شغل يمكن أن ينتج عند كمية من الحرارة قدرها (100 J) وذلك من حركة الحرارة من داخل المبرد.

الحل

يمكن حساب معامل الكفاءة الأعلى الأمثل الذي يمكن حدوثه من آلة كارنوت Carnot engine باستخدام العلاقة السابق توضحها كما يلي:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Carnot}} &= 100 [(298 \text{ K} - 263 \text{ K})/263 \text{ K}] \\ &= 13.3\%\end{aligned}$$

ومن ثمة فإنه يمكن حساب كمية أقل شغل يمكن حدوثه في العلاقة التالية:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Ref}} &= 100 (W/q_c) \\ 13.3 &= 100 (W/100 \text{ J}) \\ \therefore W &= 13.3 \text{ J}\end{aligned}$$

المعادلات المستخدمة في حسابات الأنتروبي

Entropy calculations

تعريف الأنتروبي :Definition of entropy

من خطوات دورة كارنوت يمكن توضيح العلاقة

التالية:

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = 100 [(q_h - q_c)/q_h] = 100 [(T_h - T_c)/T_h]$$

وبإعادة ترتيب هذه العلاقة نحصل على:

$$(q_c/T_c) + (q_h/T_h) = 0$$

وفي أي عملية عكسية يجب أن يؤخذ في الاعتبار
جمع أكبر عدد من دورات كارنوت المتساوية وبالتالي يمكن
الحصول على العلاقة التالية:

$$\Sigma (q_{rev}/T) = 0$$

حيث أن:

q_{rev} العكسية
تعبّر عن المحتوى الحراري للعملية

. reversible cyclic process

T درجة الحرارة المطلقة.

ومن خلال الظروف السابقة - يمكن تعريف هذه الحالة بالأنثروبي Entropy والذي يرمز له بالرمز (S) فإنه يمكن إيجاد:

$$dS = [(d q_{rev})/T]$$
$$\Delta S = \int d [(d q_{rev})/T]$$

وتوضح المعادلات السابقة معدل التغير في الأنثروبي "التغير في الأنثروبي Entropy change للنظام" والذي يمكن حسابه في عملية عكسية فقط Reversible process وهذا سوف يختلف في العمليات الغير عكسية irreversible processes.

ففي العمليات العكسية فإن معدل التغير في الأنتروبي يمكن الحصول عليه من العلاقات التالية:

$$\Delta S(\text{system}) = -\Delta S(\text{surroundings})$$

$$\Delta S(\text{universe}) = \Delta S(\text{system}) + \Delta$$

$$S(\text{surroundings}) = 0$$

بينما في الحالات الغير عكسية فإن

$$\Delta S(\text{system}) > 0$$

التغير في الأنتروبي للنظام بالنسبة لكمية الحرارة
المكتسبة، كمية الحرارة المنتقلة:

$\Delta S(\text{system})$ for heat transfer:

يمكن إستنتاج العلاقة التي توضح التغير في
الأنتروبي للنظام بالنسبة لكمية الحرارة المكتسبة "المنتقلة"
transferred عكسيا وتحت ظروف ثابتة من درجة
الحرارة Isothermally كما يلي:

$$\Delta S(\text{system}) = q_{\text{rev}}/T$$

بينما تحت الظروف العكسية لعملية أديباتيكي
adiabatic process فإن معدل التغير في الأنثروبي
يكون على الصورة التالية:

$$\Delta S(\text{system}) = 0$$

ولكن في نظام ما تم تعرضه لحالة إنتقالية من حالته
الأولى I إلى حالته الثانية II أي يكون حالة عكسية عند
ثبوت درجة الحرارة فإن معدل التغير للأنثروبي يكون

$$\Delta_{I \rightarrow II} \Delta S(\text{system}) = [(\Delta_{I \rightarrow II} H)/T]$$

حيث أن:

$\Delta_{I \rightarrow II}$ التغير في المحتوى الحراري للحالتين

I ، II.

مثال ٤: ما هي التغيرات في الأنثروبي لكمية من الماء قدرها ١ مول تم تعرضه لعملية تبخير عكسي ودمج "خلط" على درجات حرارة ١٠٠°م، صفر°م على التوالي مع فرض أن:

معدل التغير للتبخير $\Delta_{\text{vap}} H = 40.656 \text{ KJ mol}^{-1}$

معدل التغير للخلط $\Delta_{\text{fus}} H = 6.009 \text{ KJ mol}^{-1}$

وقارن كميا بين التغيرات في الأنثروبي في كل حالة.

الحل

أولاً: بالنسبة لحالة التبخير For the vaporization
فإن التغير في الأنتروبي لحالة التبخير يمكن إيجاده
بالعلاقة التالية:

$$\Delta_{\text{vap}} \Delta S(\text{system}) = \{[(1.00 \text{ mol})(40.656 \text{ KJ mol}^{-1})][(10^3 \text{ J}) / (1 \text{ KJ})]\} / 273.15 \text{ K}$$
$$= 108.95 \text{ JK}^{-1}$$

ثانياً: بالنسبة حالة الخلط For the fusion فإن

$$\Delta_{\text{fus}} \Delta S_{\text{(system)}} = [(1.00)(6.009)(10^3 \text{ J})]/273.15 \text{ K} \\ = 22.00 \text{ JK}^{-1}$$

ونلاحظ أن القيم لمعدل التغير في الأنثروبي للنظام $\Delta S_{\text{(system)}}$ دليلاً على الزيادة نتيجة لزيادة العشوائية increase in randomness وذلك نتيجة لتغير الحالة السائلة إلى الحالة الغازية .

معدل التغير في الأنتروبي للنظام مع تغيرات درجة الحرارة والضغط والحجم :

$\Delta S(\text{system})$ for volume - pressure - temperature changes:

أولاً: بالنسبة لنظام تعرض لحالة تمدد عكسي:

for a system undergoing a reversible expansion:

تحت هذه الظروف يمكن إيجاد معدل التغير في التغير في الأنتروبي بالعلاقات التالية:

$$\Delta S(\text{system}) = \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT + \int_{V_1}^{V_2} (dP/dT)_v dV$$

$$\Delta S_{(\text{system})} = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT - \int_{P_1}^{P_2} (dv/dT)_p dp$$

بينما في حالة الغاز المثالي **for an ideal gas** فإن
 $(dp/dT)_v = R/V$, $(dV/dT)_p = R/P$

ويمكن إستبدال هذه القيم في العلاقات السابقة وإجراء التكامل يمكن الحصول على:

$$\Delta S_{(\text{system})} = \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT + R \ln (V_2/V_1)$$

$$\Delta S(\text{system}) = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT - R \ln (P_2/P_1)$$

بينما في حالة الغازات الحقيقية Real gases يمكن استخدام العلاقات السابقة مع تغير بعض الحالات في المعادلات وإعادة التكامل ولكن تحت ظروف التكثيف For condensed states فإن:

$$(dP/dT)_V = \alpha/K \quad \text{وكذلك} \quad (dV/dT)_P = \alpha V$$

فإنه يمكن إيجاد معدل التغير في الأنتروبي تحت ظروف
 التكتيف "حالة التكتيف" condensed state.

$$T_2 \quad V_2$$

$$\Delta S(\text{system}) = \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT + \int_{V_1}^{V_2} (\alpha/K) dV$$

عند التغير في الحجم

$$T_2 \quad P_2$$

$$\Delta S(\text{system}) = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT - \int_{P_1}^{P_2} (\alpha V dP)$$

عند التغير في الضغط

مثال ٥: احسب معدل التغير في الأنثروبي للنظام $\Delta S(\text{system})$ لعملية تمدد عكسي تحت ظروف ثابتة من درجة الحرارة لكمية قدرها واحد مول من غاز مثالي عند حجوم قدرها 0.100 m^3 ، 0.010 m^3 ودرجة حرارة ثابتة قدرها 298 درجة مطلقة.

الحل

يمكن إيجاد معدل التغير في الأنثروبي للنظام.

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{system}) &= nR \ln (V_2/V_1) \\ &= (1.00 \text{ mol})(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \\ &\quad (0.1000/0.0100) \\ &= 19.14 \text{ JK}\end{aligned}$$

مثال ٦: إحصاء معدل التغير في الأنثروبي للنظام لعلمية عكسية عند تسخين ١ مول من الإيثانول من درجة حرارة ٢٩٨ درجة مطلقة إلى ١٥٠٠ درجة مطلقة وذلك عند ثبوت الضغط (عند ضغط ثابت) مع افتراض أن

$$C_p = 5.351 + 177.669 \times 10^{-3} T - 687.01 \times 10^{-7} T^2$$

$$+ 8.514 \times 10^{-9} T^3 \quad \text{in JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبالنسبة لعملية إيزوباريك Isobaric process يكون الجزء الثاني في المعادلة للطرف الأيمن يساوى صفر فإنه يمكن حساب $\Delta S(\text{system})$ كما يلي:

$$1500\text{K}$$

$$\Delta S(\text{system}) = (1.00 \text{ mol}) \int_{298\text{K}} (C_p/T) dT$$

$$\begin{aligned}
\Delta S_{\text{(system)}} &= (1.00 \text{ mol}) \int_{298\text{K}}^{1500\text{K}} (C_p/T) dT \\
&= 5.351 \ln(1500/298) + (177.66 \times 10^{-3} (1500 - 298) \\
&\quad - [(687.01 \times 10^{-7})/2](1500^2 - 298^2) + \\
&\quad [(8.514 \times 10^{-9})/3] \\
&\quad \quad (1500^3 - 298^3)) \\
&= 157.47 \text{ JK}^{-1}
\end{aligned}$$

مثال ٧: قارن توزيعات معدل التغير في الأنثروبي $\Delta S(\text{system})$ لعملية تبريد عكسية لكمية قدرها (واحد مول) من غاز مثالي ثنائي الذرة (ثنائي الجزيء) ideal diatomic gas من درجة حرارة 25°C إلى درجة 5°C وذلك عند ضغط ثابت قدره (1.00 bar).

الحل

من خلال المعادلات السابقة لمعدل التغير في الأنثروبي للنظام $\Delta S(\text{system})$ عند ثبوت الضغط وثبوت الحجم فإنه يمكن إيجاد معدل التغير الكلي "الإجمالي" مباشرة وكذلك يمكن استخدامها لإيجاد معدل التوزيعات (كل التوزيعات) both contributions

بالنسبة لأي غاز For the gas فإن

$$C_v = 5/2 R$$

وكذلك

$$V_1 = (nRT_1)/P$$

ويمكن إيجاد قيمة بالتعويض

$$(1.00 \text{ mol})(8.314)(298)[(1 \text{ pa m}^3)/(1 \text{ J})]$$

$$(1.00 \text{ bar})[(10^5 \text{ pa})/(1 \text{ bar})]$$

$$= 0.0248 \text{ m}^3$$

وكذلك

$$V_2 = (nRT_2)/P = [(1.00$$

$$\text{mol})(8.314)(298)]/[(1.00)(10^5)$$

$$= 0.0227 \text{ m}^3$$

ومن المعادلة التالية يمكن إيجاد معدل التغير في الأنثروبي والتوزيع في حالة التبريد

$$\Delta S_{\text{(system)}} = n \int_{T_1}^{T_2} C_v/T \, dT = n C_v \ln (T_2/T_1)$$

$$\begin{aligned} &= (1.00 \text{ mol})(5/2)(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &\ln 273\text{K}/298\text{K} \\ &= -1.82 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

بينما التوزيع في حالة التغير في الحجم فإن

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{(system)}} &= n R \ln (V_2/V_1) \\ &= (1.00 \text{ mol})(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \\ &(0.0227 \text{ m}^3/0.0248 \text{ m}^3) \\ &= -0.74 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

وبالتالى يمكن إيجاد معدل التغير فى الأنتروپى للنظام الكلى بالجمع

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{system}) &= (-1.82 \text{ JK}^{-1}) + (-0.74 \text{ JK}^{-1}) \\ &= -2.56 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

نلاحظ فى هذه الحالة

أن معدل التغير فى الأنتروپى بالنسبة للتغير فى درجات الحرارة يمثل ٧١% بينما فى حالة التغير فى الحجم يكون معدل التغير فى الأنتروپى يمثل ٢٩%.

معدل التغير في الأنتروبي للنظام تحت ظروف أيزوثرمية
(ثابتة من الحرارة) وفي حالات الخلط "mixing":

$\Delta S(\text{system})$ for isothermal mixing:

* نجد أنه عند تحضير المخلوط تحت ظروف عكسية
ودرجة حرارة ثابتة

For preparing a mixture under reversible
isothermal conditions

فإن معدل التغير في الأنتروبي للنظام:

$$\Delta S_{\text{mix}}(\text{system}) = -R \sum_i n_i \ln X_i$$

حيث أن:

n_i تمثل عدد المولات.

X_i حالة المول mol fraction (جزئية المول).

i تمثل المركب (المكون) في المخلوط

مثال ٨: ما هو التغير في الأنتروبي لتحضير مخلوط يحتوى واحد مول من غاز الأكسجين $O_2(g)$ وكمية (٢) مول من غاز الأيدروجين $H_2(g)$ مع إفتراض عدم حدوث تفاعل كيميائى وعملية الخلط تمت تحت ظروف عكسية ودرجة حرارة ثابتة . الحل
باستخدام المعادلة السابقة فإن

$$\Delta_{\text{mix}}S(\text{system}) = -R \sum_i n_i \ln X_i$$

وبالتعويض عن قيم كل من مكونات المخلوط

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S(\text{system}) &= -(8.314)[(1.00) \ln (0.333) + \\ & (2.00) \ln (0.667)] \\ &= 15.88 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

معدل التغير في الأنثروبي فيما حول النظام

$\Delta S(\text{surroundings})$:

بالنسبة لما حول النظام surroundings مع افتراض أن الحرارة يمكنها أن تنتقل عكسيا وكذلك تحت ظروف أيسوثرمية isothermally.

ومن ثم فإن

$$\Delta S(\text{surroundings}) = [q(\text{surroundings})]/T$$

مثال ٩: قارن ما بين قيم كل من $\Delta S_{universe}$ و $\Delta S(\text{surroundings})$ لعملية تم وصفها في المثال السابق رقم (٥) وهذه العملية تم حدوثها تحت ظروف عكسية و ظروف غير عكسية ضد الضغط الخارجى الثابت (0.10 bar).

الحل

بالنسبة لمعدل التغير فى الأنتروبى فيما حول النظام

$\Delta S(\text{surroundings})$

فإن المحتوى الحرارى يمكن حسابه كما يلى:

$$q(\text{surroundings}) = - nRT \ln (V_2/V_1)$$

وبالتعويض عن ذلك فى المعادلة السابقة فإن

$$\Delta S(\text{surroundings}) = -nRT \ln (V_2/V_1) \\ = -19.14 \text{ JK}^{-1}$$

بينما بالنسبة

$$\Delta S_{\text{universe}} = 19.14 + (-19.14) \\ = 0$$

ولكن تحت الظروف الغير عكسية فإن

$$\Delta S(\text{system}) = 19.14 \text{ J/K}$$

ولكن في حالة الظروف العكسية reversible فإن

$$q(\text{surroundings}) = P\Delta V$$

$$\text{وكذلك } \Delta S(\text{surroundings}) = (P\Delta V)/T$$

$$= \{(0.100)(-0.0900 \text{ m}^3) [(10^5)/1$$

$$\text{bar}]\text{(J/1 Pa m}^3)\}/298 \text{ K}$$

$$= -3.02 \text{ JK}^{-1}$$

وبالتالى فإن

$$\Delta S_{\text{universe}} = 19.14 + (-3.02) \\ = 16.12 \text{ JK}^{-1}$$

والقيمة الموجبة لمعدل التغير فى الإنتروپى "الكونى
فيرس" $\Delta S(\text{universe})$ يدل على أن المحتوى
للإنتروپى يكون بالزيادة لعملية الغاز الحقيقى
.Real gas process

المسائل المحلولة عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

مسألة رقم ١: مع الأخذ في الاعتبار أن آلة كارنوت Carnot engine تم تشغيله بين درجات حرارة ما بين صفر[°]م، ٥٠٠[°]م لكمية قدرها (١. مول) من غاز مثالي ثنائي الذرة diatomic gas إذا كان

$$V_1 = 0.010 \text{ m}^3, \quad V_2 = 0.100 \text{ m}^3$$

احسب قيم كل من $U, \Delta V, V_3, V_4, q, W$ لكل خطوة من خطوات دورة كارنوت وكذلك القيمة الإجمالية الكلية لهذه العملية مع تمثيل الكميات المحسوبة على خطوات الدورة.

الحل

حسب المعطيات أن الغاز ثنائي الذرة diatomic gas
فإن

$$C_v = 5/2 R$$

فإنه يمكن إيجاد قيمة V_4, V_3

$$V_3 = (0.100 \text{ m}^3)(773 \text{ K}/273)^{5/2} = 1.349 \text{ m}^3$$

$$V_4 = (1.349 \text{ m}^3)(0.010 \text{ m}^3/0.100 \text{ m}^3) \\ = 0.1349 \text{ m}^3$$

ونلاحظ هنا بالمقارنة بالمثال الأول أنه في حالة الغاز ثنائي الذرة diatomic gas في الدورة يكون الحجم عادة أكبر بكثير من الغاز وحيد الذرة monoatomic gas .
في الخطوة الأولى:

For the first step

$$\Delta U_{(1)} = 0$$

$$-q_{(1)} = W_{(1)} = -(1.0 \text{ mol})(8.314)(773) \ln \\ (0.100/0.010)$$

$$= - 14.80 \text{ KJ}$$

بينما الخطوة الثانية:

For the second step

$$q(2) = 0$$

$$\Delta U(2) = W(2)$$

$$= (1.0 \text{ mol})(5/2)(8.314)(273-773)$$

$$= -10.39 \text{ KJ}$$

بينما الخطوة الثالثة:

For the third step

$$\Delta U(3) = 0$$

$$-q(3) = W(3)$$

$$= -(1.0 \text{ mol})(8.314)(273) \ln(0.1345/1.345)$$

$$= 5.23 \text{ KJ}$$

بينما الخطوة الرابعة

For the fourth step

$$q(4) = 0$$

$$\Delta U(4) = W(4) = 10.39 \text{ KJ} = \text{نفس قيمة الشغل في}$$

الخطوة الثانية مع تغير الإشارة

بينما معدل التغير في الطاقة الداخلية ΔU للعملية ككل

Overall process يكون

$$\Delta U = 0 + (-10.39) + 0 + 10.39 = 0$$

$$-q = W = 14.80 + 0 + (5.23) + 0$$

$$= -9.57 \text{ KJ}$$

مسألة رقم ٢: ما هي كفاءة تشغيل محرك "آلة" كارنوت
Carnot engine وذلك عند تسخين الآلة ما بين عدد (٢)
خزان وعلى درجات حرارة ما بين ٥٠٠ درجة مطلقه و
١٠٠ درجة مطلقه. وما هو معامل الأداء للآلة وذلك عند
تشغيلها كمبرد على نفس الخزانين.

الحل

أولاً: بالنسبة لحرارة الآلة For the heat engine فإنه
يمكن إيجاد الكفاءة للآلة من العلاقة التالية:

$$\begin{aligned}\Sigma_{\text{carnot}} &= 100 [(T_h - T_c)/T_h] \\ &= 100 [(500 - 100)/500] \\ &= 80\%\end{aligned}$$

ثانياً بالنسبة للمبرد

For the refrigerator

فإنه يمكن إيجاد معامل الأداء من المعادلة

$$\begin{aligned}\Sigma_{\text{ref}} &= 100 [(500 - 100)/100] \\ &= 400\%\end{aligned}$$

مسألة رقم ٣: ما هو معدل التغير في الأنثروبي لكمية قدرها (١,٠ مول) من الأيدروجين $H_2(g)$ والذي تعرض لظروف تمدد عكسي من حجم قدره (0.010 m^3) على درجة حرارة (100 K) إلى حجم قدره (0.100 m^3) على درجة حرارة (600 K) مع الأخذ في الاعتبار أنه في حالة الأيدروجين يكون.

$$C_p = 29.066 - 0.836 \times 10^{-3} T + 20.17 \times 10^{-7} T^2$$

in J/K/mol

وكذلك إحسب التغيرات في الأنثروبي إذا تغيرت الظروف تماما إلى ظروف غير عكسية وذلك بوضع الأيدروجين في فرن على درجة حرارة (750 K) ويسمح له بالتمدد ضد الضغط الخارجى الثابت وقدره (1.00 bar).

الحل

مع إفتراض سلوك غاز مثالى فإنه يمكن القول بأنها
 $C_v = C_p - R = 20.752 - 0.836 \times 10^{-3} T + 20.17 \times 10^{-7} T^2$
وبالتعويض فى المعادلة الخاصة لحساب التغير فى الأنثروبي فإن

$$600 \text{ K}$$

$$\Delta S(\text{system}) = \int_{100 \text{ K}} (C_v/T) dT + nR \ln (V_2/V_1)$$

$$\Delta S(\text{system}) = [(20.752) \ln (600/100)] - [(0.836 \times 10^{-3})(600-100)]$$

$$\begin{aligned}
 & + \{ [(20.17 \times 10^{-7})/2](600^2 - 100^2) \} + \\
 & [(1.00)(8.314) \\
 & \ln (0.100/0.0100)] \\
 & = 56.26 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

بينما تحت الظروف الغير عكسية
 For the irreversible process

$\Delta S(\text{system}) =$ القيمة المحسوبة سابقا

بينما فيما حول النظام For the surroundings فإن

$$W(\text{surroundings}) = q(\text{surroundings}) -$$

$$W(\text{system})$$

فإنه يمكن حساب كمية الحرارة فيما حول النظام كما يلي:

600 K

$$q(\text{surro}) = -(1.00 \text{ mol}) C_{vdT} - W(\text{surroundings})$$

100 K

$$\begin{aligned} &= \left\{ -(20.752)(600-100) + \left[\frac{(0.836 \times 10^{-3})}{2} \right] (600^2 - 100^2) \right. \\ &\quad - \left. \left[\frac{(20.17 \times 10^{-7})}{3} \right] (600^3 - 100^3) + \left[- \right. \right. \\ &\quad \left. \left. (1.00 \text{ bar})(0.090 \text{ m}^3) \right] \right. \\ &\quad \left. \left[\frac{(10^5)}{1 \text{ bar}} \right] \left[\frac{(1 \text{ J})}{(1 \text{ pa m}^3)} \right] \right\} \\ &= -19374 \text{ J} \end{aligned}$$

وبالتالي فإن

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{surroundings}) &= (-19374 / 750 \text{ K}) \\ &= -25.8 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{universe}) &= 56.26 \text{ J/K} + (-25.8 \text{ J/K}) \\ &= 30.4 \text{ J/K} \end{aligned}$$

مسألة رقم ٤ : ما هي قيم التغيرات في الأنتروبي
Entropy changes وذلك عند تبريد (1.00 mol) من
الأكسجين $O_2(g)$ من درجة حرارة (298 K) إلى
الأكسجين $O_2(l)$ عند درجة حرارة (90.19 K) إذا تمت
العملية:

(أ) تحت ظروف عكسية.

(ب) تحت ظروف غير عكسية وذلك بوضع العينة في

الأيدروجين السائل

Liquid hydrogen على درجة (13.90

K) علما بأن

$\Delta H_{vap} = 6820 \text{ J/mol}$ على درجة

حرارة (90.19 K) وكانت

$C_p = 7/2 R$ لهذا الغاز

الحل

يجب الأخذ في الاعتبار في هذه العملية أن هناك ارتباط (إتحاد) ما بين عملية التبريد العكسي عند الضغط الثابت والحالة الإنتقالية العكسية فإنه في هذه الحالة فإن لمثل هاتان الحالتان يكون:

$$90.19 \text{ K}$$

$$\Delta S(\text{system}) = (nC_p/T) dT + [(\Delta_{\text{vap}}H)/T_{\text{bp}}]$$

$$298 \text{ K}$$

$$= \{(1.00 \text{ mol})(7/2)(8.314) \ln (90.19$$

$$\text{K}/298 \text{ K}) +$$

$$[(1.0 \text{ mol})(-6820)/90.19 \text{ K})$$

$$= -110.4 \text{ J/K}$$

فإنه في تحت الظروف العكسية يكون:

$$\Delta S(\text{surroundings}) = \Delta S(\text{system}) = 110.4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S(\text{universe}) = 0$$

بينما في الحالة الغير عكسية يكون المحتوى الحراري فيما حول النظام كما يلي:

$$90.19 \text{ K}$$

$$q(\text{surroundings}) = nC_p dT + \Delta_{\text{vap}}H$$
$$298 \text{ K}$$

$$= -(1.00 \text{ mol})(7/2)(8.314)(90.19 - 298) + (1.00 \text{ mol})(6820 \text{ J/mol})$$

$$= 12.87 \text{ KJ}$$

وبالتالي فإن

$$\Delta S(\text{surroundings}) = 12870/13.96 = 922 \text{ J/K}$$

وكذلك فإن

$$\Delta S(\text{universe}) = 922 + (-110.4)$$
$$= 812 \text{ J/K}$$