

كيمياء فيزيائية (1) {ديناميكا حرارية}

المحاضرة الخامسة

Example

محرك معين ذو قوة 5000 W وكفاءة 25% فإذا كان المحرك يطلق حرارة مقدارها 8000 J في كل دورة فأجيب:

أ. الطاقة الممتصة في كل دورة

ب. الشغل الذي يبذله المحرك في كل دورة

$$P = 5000W \quad e = 1 - \frac{q_1}{q_2}$$

$$\varepsilon = 0.25 \quad 0.25 = 1 - \frac{8000}{q_2}$$

$$q_1 = 8000J \quad q_2 = 10,667 J$$

$$W = q_2 - q_1 \rightarrow W = q_2 - 8000$$

$$W = 2667 J$$

مثال:

كفاءة محرك كارنوت 30% فإذا كان المحرك يمتص 800 J من الحرارة في كل دورة من مستودع ساخن عند 500 K فاحسب:

أ. الطاقة الحرارية المنطلقة في كل دورة.

ب. درجة حرارة المستودع البارد

$$e = \frac{W}{q_2} \rightarrow 0.30 = \frac{W}{800J} \quad W = 240 J$$

$$W = q_2 - q_1 \rightarrow W = 800 - q_1$$

$$q_1 = 560 J$$

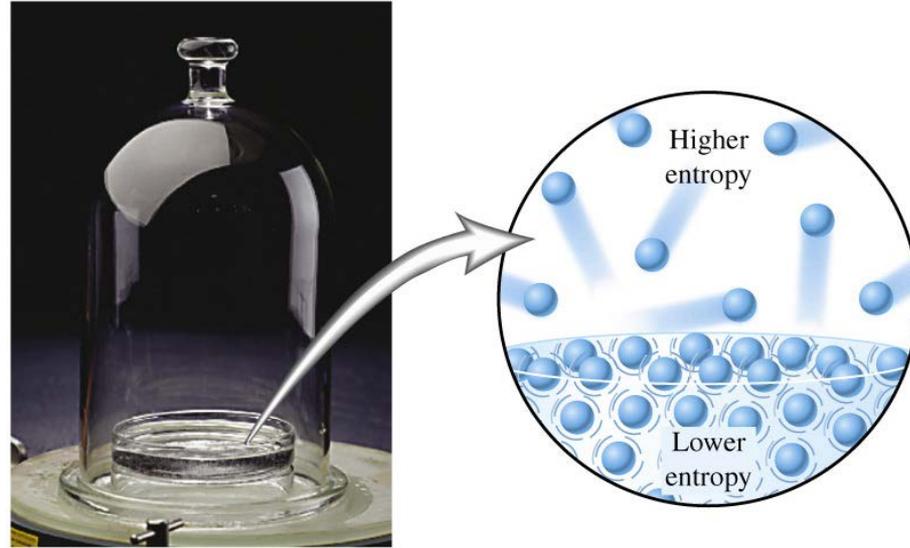
$$e_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} \rightarrow 0.30 = 1 - \frac{T_1}{500}$$

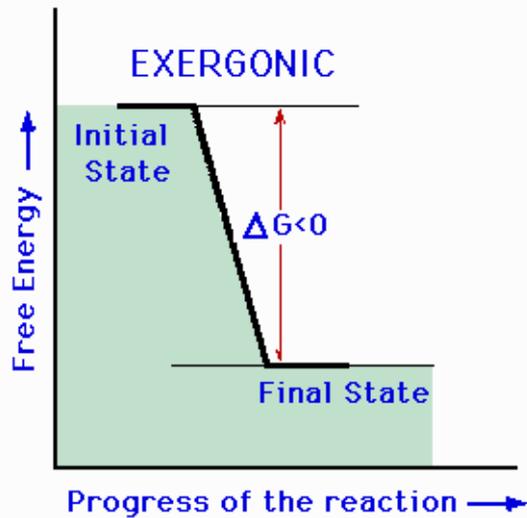
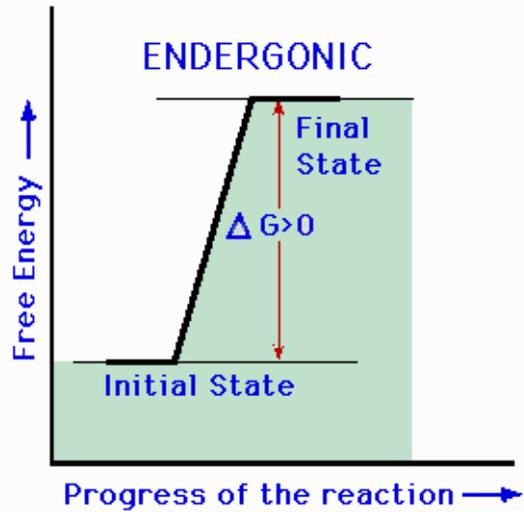
$$T_1 = 350 K$$

التغير فى الانتروپى فى عملية لانعكاسية

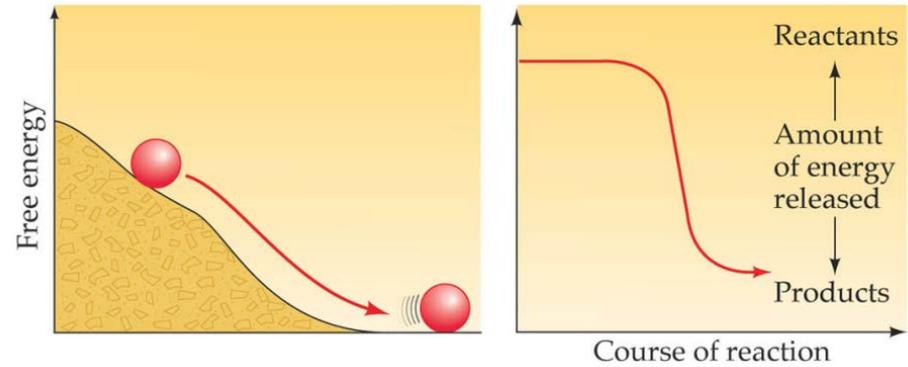
عندما تتسبب الحرارة من نقطة درجة حرارتها عالية الى نقطة درجة حرارتها منخفضة أو عندما يتمدد الغاز فى الفراغ فإن العملية تكون تلقائية ويقال عنها ثيرموديناميكيا انها لانعكاسية كل العمليات الطبيعية تكون لانعكاسية وتكون القوة الدافعة التى تجعل العملية تسير تلقائيا هو نقص التوازن فى هذه العملية

العملية الانعكاسية هى العملية التى لها ميل تلقائى للحدوث وتسمى هذه العملية تلقائية

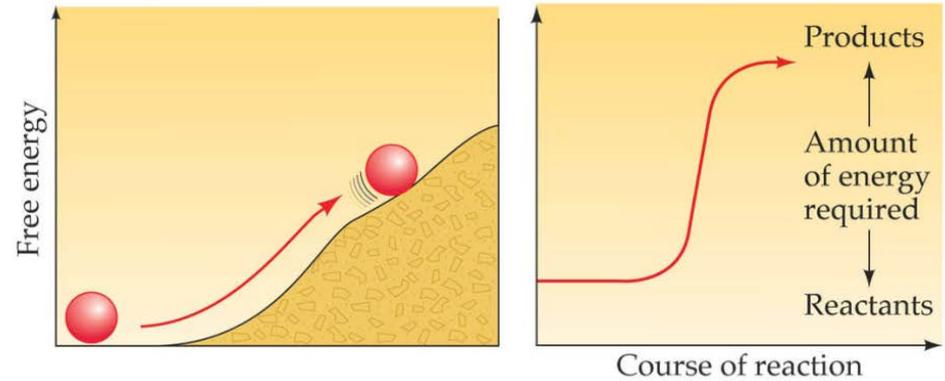




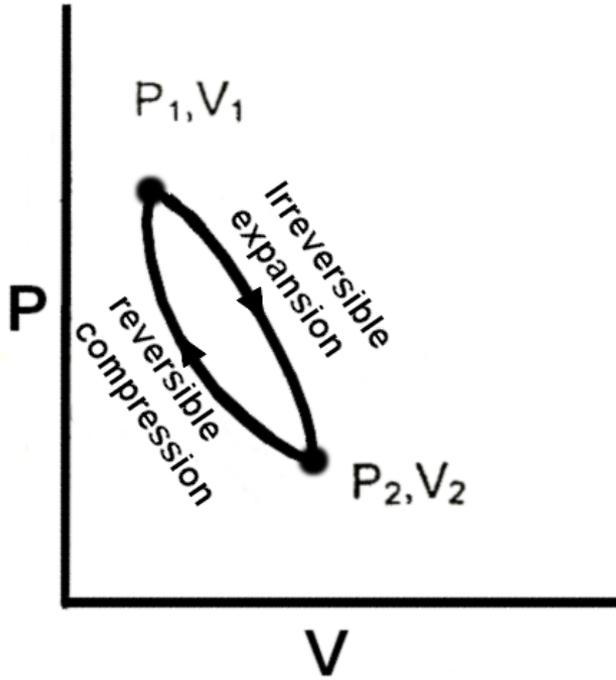
(a) Exergonic reaction



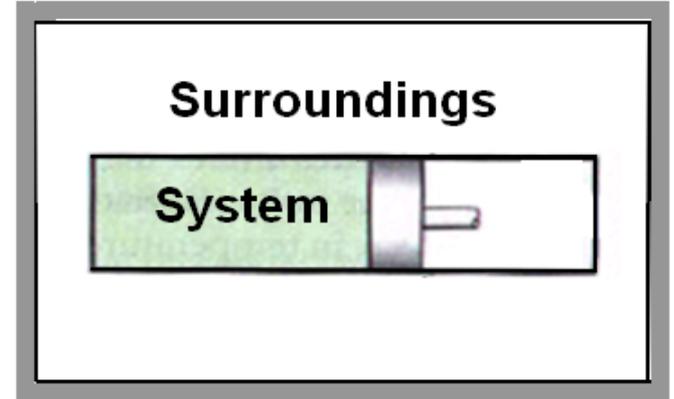
(b) Endergonic reaction



إذا إعتبرنا إسطوانة تحتوى على كمية من الغاز ومحاطة بخزان حرارى كبير والاسطوانة والخزان الحرارى معزولين عن الوسط الخارجى ففى دورة واحدة فإن النظام يمر بالخطوتين التاليتين:



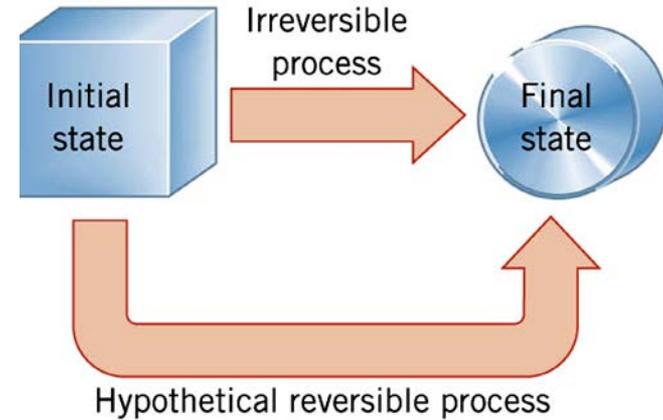
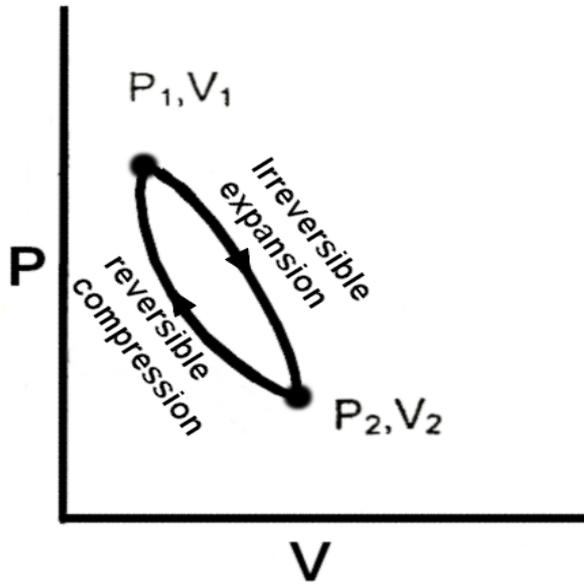
1. التمدد الايزوثيرمالى الانعكاسى
2. الانضغاط الايزوثيرمالى الانعكاسى



1. التمدد الايزوثيرمالي الانعكاسي:

نعتبر حرارة النظام ثابتة T ونسمح للمادة الموجودة في الاسطوانة بالتمدد ايزوثيرماليا ولاانعكاسيا من حجم V_1 الى حجم V_2 فيمتص النظام طاقة مقدارها q من الوسط المحيط ويبذل شغل مقداره W ويكون اقل من شغل التمدد الانعكاسي W_{rev}

بما أن التغير في الانتروبي دالة حالة بمعنى انها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا تعتمد على مسار التغير لذلك:



$$\Delta S \text{ for irreversible process} = \Delta S \text{ for hypothetical reversible process}$$

$$\Delta S_{\text{irr}, V_1 \rightarrow V_2(\text{system})} = \Delta S_{\text{rev}, V_1 \rightarrow V_2(\text{system})} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

وحيث ان الوسط فقد حرارة q

$$\Delta S_{\text{Surr.}} = -\frac{q}{T} \quad \Delta S_{\text{surr}} \text{ التغير فى إنتروبي الوسط}$$

$\Delta S_{\text{expansion}}$ التغير الكلى فى الانتروبي نتيجة التمدد أيزوثيرماليا ولاإنعكاسيا

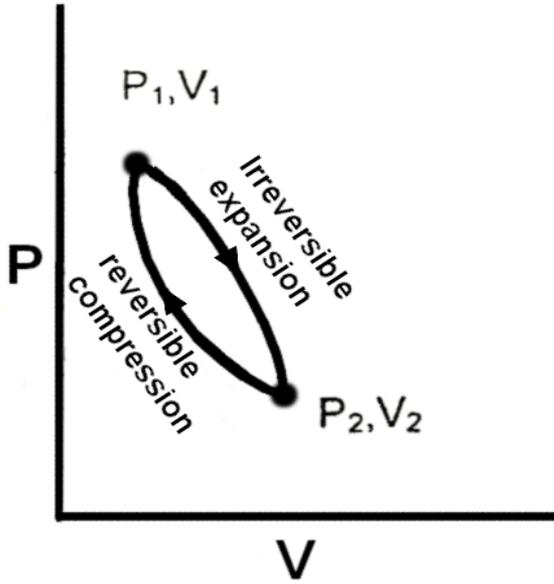
$$\Delta S_{\text{expansion}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{Surr.}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} - \frac{q}{T} > 0$$

حيث $q_{\text{rev}} > q$

ولذلك فإنه فى العملية الاتعكاسية والتي تحدث ايزوثيرماليا فى نظام معزول يؤدي ذلك الى زيادة الانتروبي الكلى للنظام

2. الانضغاط الازوثيرمالي الانعكاسي:

وإذا انضغطت المادة الموجودة في الاسطوانة ايزوثيرماليا وانعكاسيا من حجم V_2 الى حجم V_1 يفقد النظام طاقة مقدارها q_{rev} الى الوسط المحيط



$$\Delta S_{sys} = -\frac{q_{rev}}{T} \quad \Delta S_{sys} \text{ التغير في إنتروبي النظام}$$

$$\Delta S_{Surr.} = \frac{q_{rev}}{T} \quad \Delta S_{surr} \text{ التغير في إنتروبي الوسط}$$

$\Delta S_{compression}$ التغير الكلي في الانتروبي نتيجة الانضغاط

$$\Delta S_{compression} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{Surr.} = -\frac{q_{rev}}{T} + \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

التغير الكلى فى الانتروپى للعملية الدائرية الانعكاسية ΔS_{total}

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{Surr.} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q}{T} > 0$$

وعليه فإنه لاى عملية دائرية ولاإنعكاسية يكون هناك زيادة فى الانتروپى

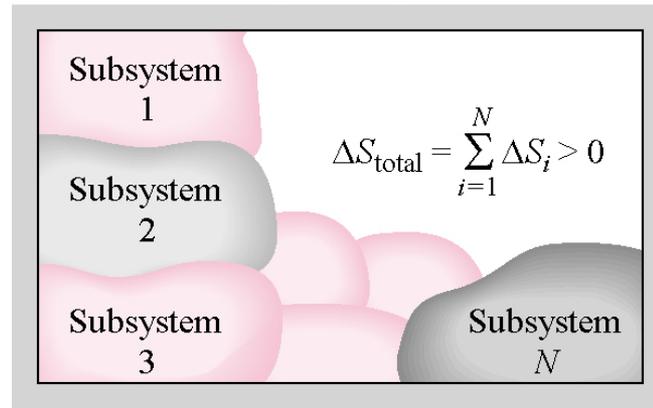
فألوسط يفقد حرارة مقدارها q فى عملية التمدد الانعكاسى ولكن يكتسب حرارة q_{rev} فى الانضغاط الانعكاسى

الحرارة المكتسبة بواسطة الخزان الحرارى هى $q_{rev} - q$ وعليه يكون الانتروپى المكتسب بواسطة الخزان الحرارى هو:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q}{T} > 0$$

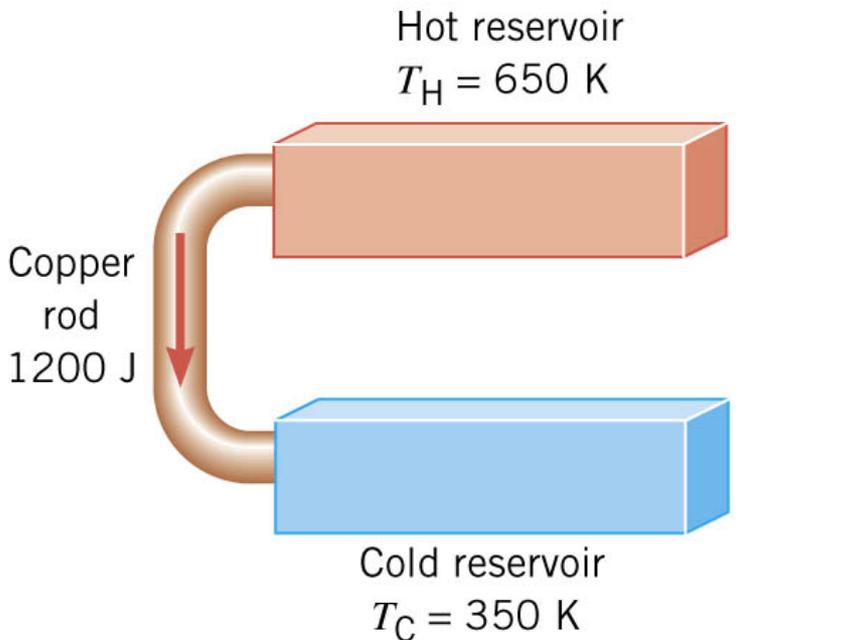
وفي نفس الوقت الشغل المبذول بالمادة الفعالة في التمدد الانعكاسي هو W بينما الشغل المبذول على المادة الفعالة هو W_m وعليه يكون الشغل النهائي في الدورة هو $W - W_m$ وهو اقل من الصفر لان $W_m > W$ والقيمة السالبة للشغل تدل على أن الشغل بذل على النظام وهذا أدى لانطلاق طاقة أمتصت بالوسط المحيط وأدى الى زيادة الانتروبي للوسط المحيط

(Isolated)



Any irreversible process increases the entropy of the universe.

مثال: زيادة إنتروبي الكون



إذا كانت كمية من الحرارة مقدارها 1200 J تنتقل تلقائيا خلال قضيب من النحاس من مستودع ساخن عند 650 K الى مستودع اخر بارد عند 350 K. فاحسب كمية الزيادة في إنتروبي الكون بواسطة هذه العملية الغير انعكاسية.

$$\Delta S_{\text{universe}} = \underbrace{-\frac{1200 \text{ J}}{650 \text{ K}}}_{\text{Entropy lost by hot reservoir}} + \underbrace{\frac{1200 \text{ J}}{350 \text{ K}}}_{\text{Entropy gained by cold reservoir}} = \boxed{+1.6 \text{ J/K}}$$

الانتروبي والقانون الثالث للديناميكا الحرارية (التفسير الجزيئي للانتروبي)

مما سبق يتضح أن:

لأي عملية انعكاسية تكون $\Delta S=0$

لأي عملية لانعكاسية تكون $\Delta S \neq 0$

وحيث أن كل العمليات الطبيعية تكون تلقائية ولاانعكاسية

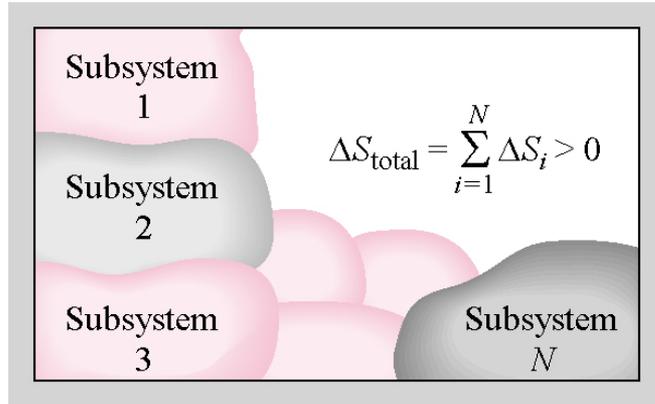
فإنها تكون مصحوبة بزيادة في الانتروبي ولذلك يكون

إنتروبي الكون في زيادة مستمرة

القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

“إنتروبي الكون يكون دائما في إزدیاد ويتجه نحو حده الاقصى”

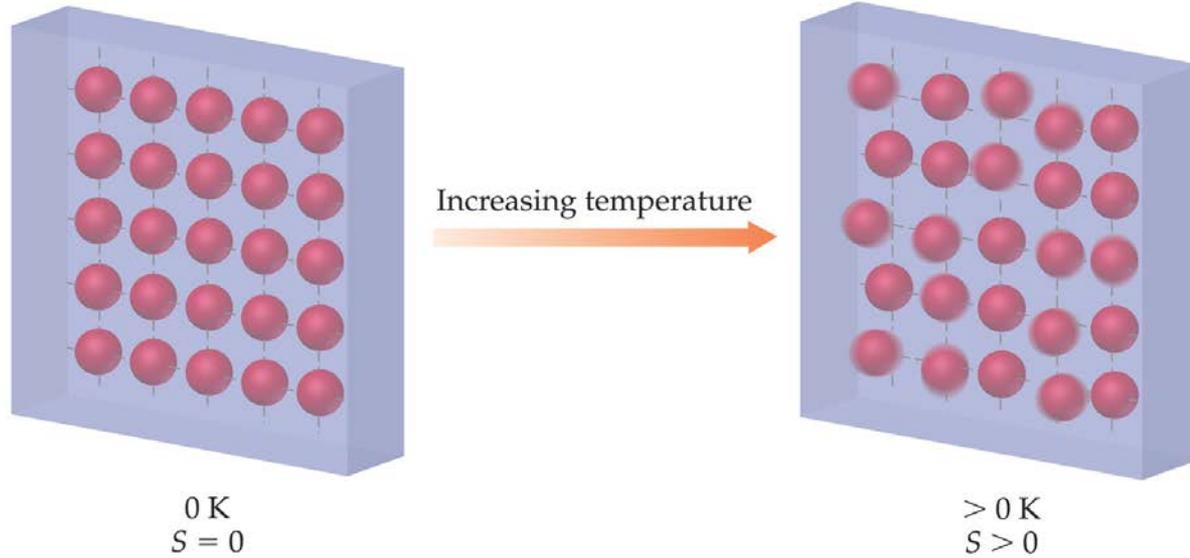
(Isolated)



$\Delta S (\text{universe}) < 0$ impossible (never observed)

الانتروبي هو معامل حالة أو خاصية فهو معامل لقدرة التغير التلقائي ويكون بذلك معامل الاستهلاك

على سبيل المثال كلما فقد النظام قدرته على التغير التلقائي كلما نفذت تلك القدرة وزاد الانتروبي. فلانتروبي هو مقياس للفوضى وعدم الترتيب العام



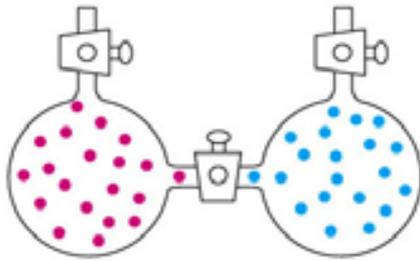
1. انتشار غاز في غاز آخر

2. تسخين قطعة من النحاس

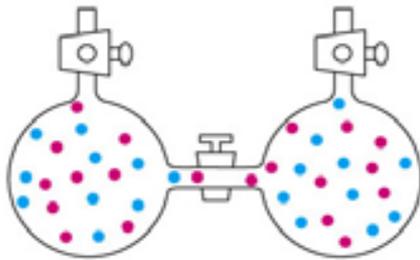
في كلا المثالين عدم الترتيب في الحاة النهائية أكبر منه في الحالة الابتدائية وعليه يكون التغير في

الانتروبي موجباً

$$\Delta S = S_f - S_i = +ve$$

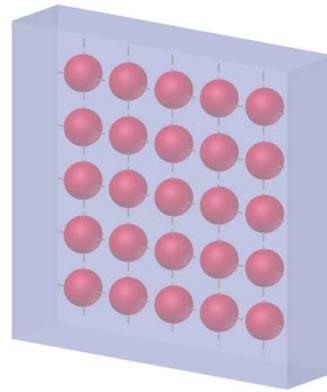


(a) Before mixing



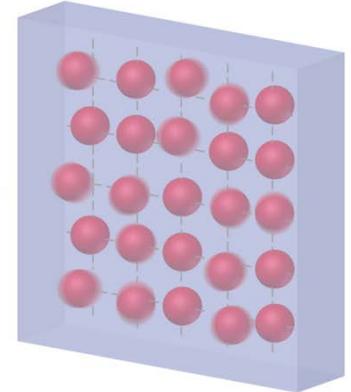
(b) After mixing

• Gas A • Gas B

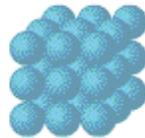


0 K
 $S = 0$

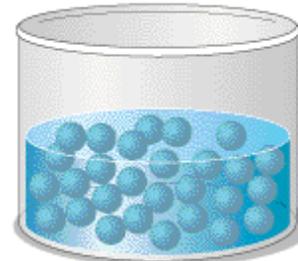
Increasing temperature



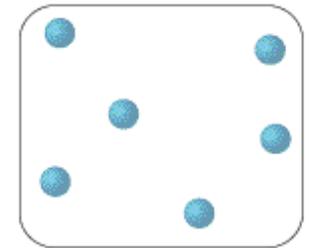
> 0 K
 $S > 0$



Solid
(Low Entropy)



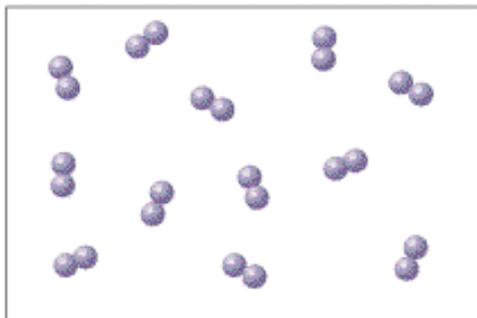
Liquid



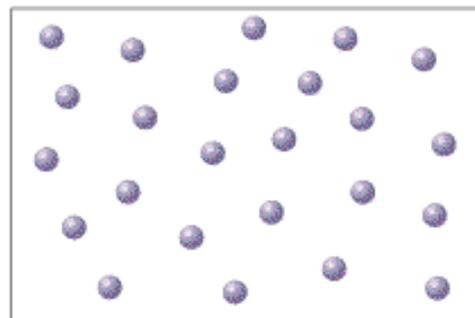
Gas
(High Entropy)



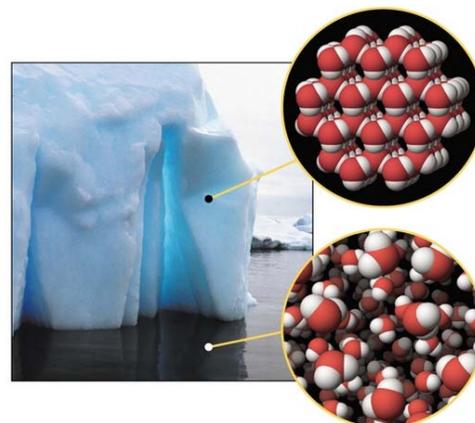
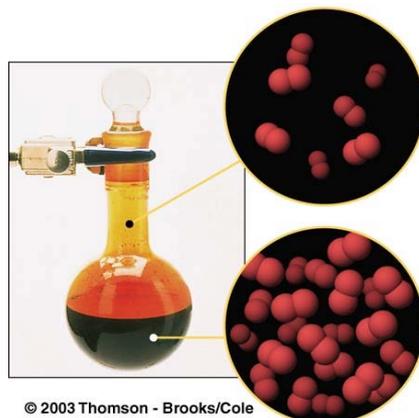
$$\Delta S_{\text{system}} > 0$$



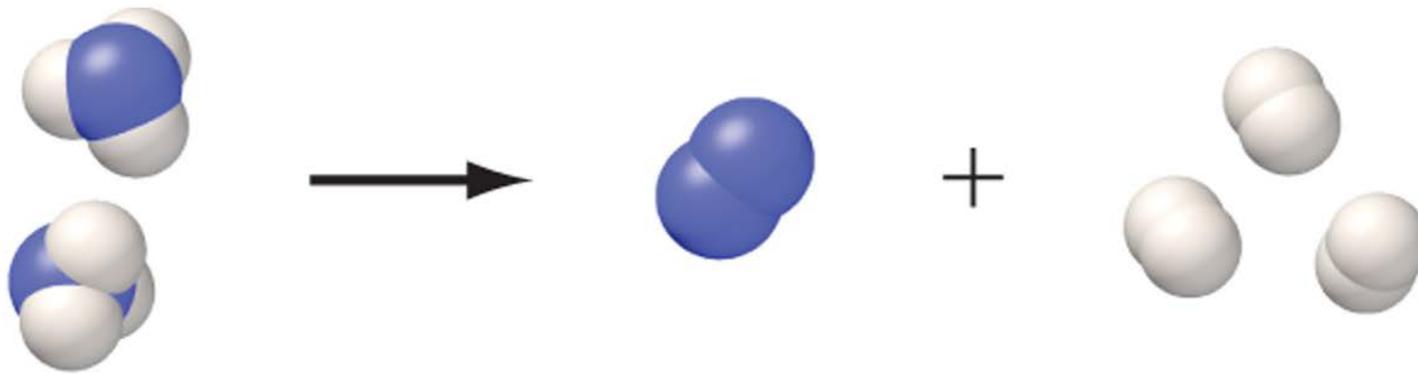
Fewer Particles (Lower Entropy)



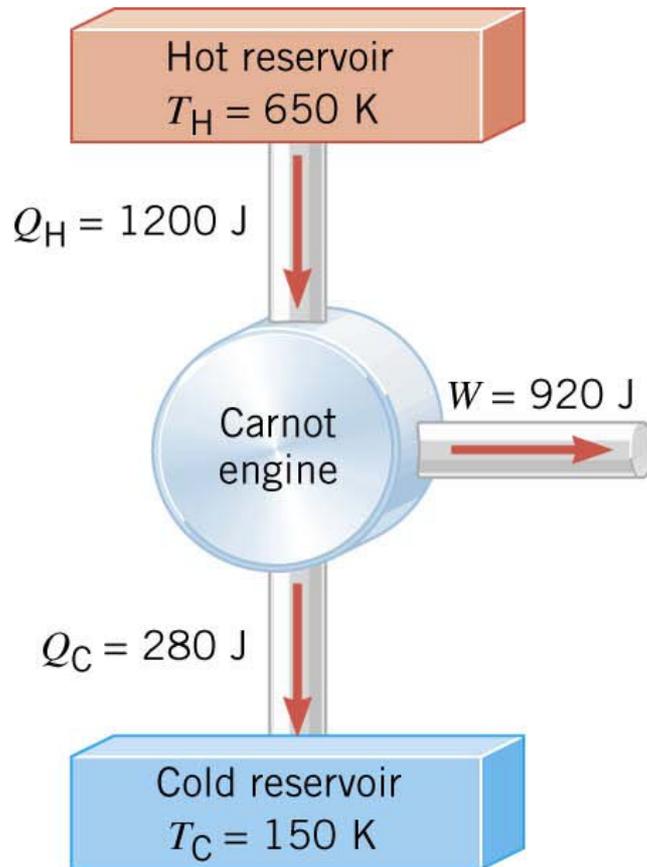
More Particles (Higher Entropy)



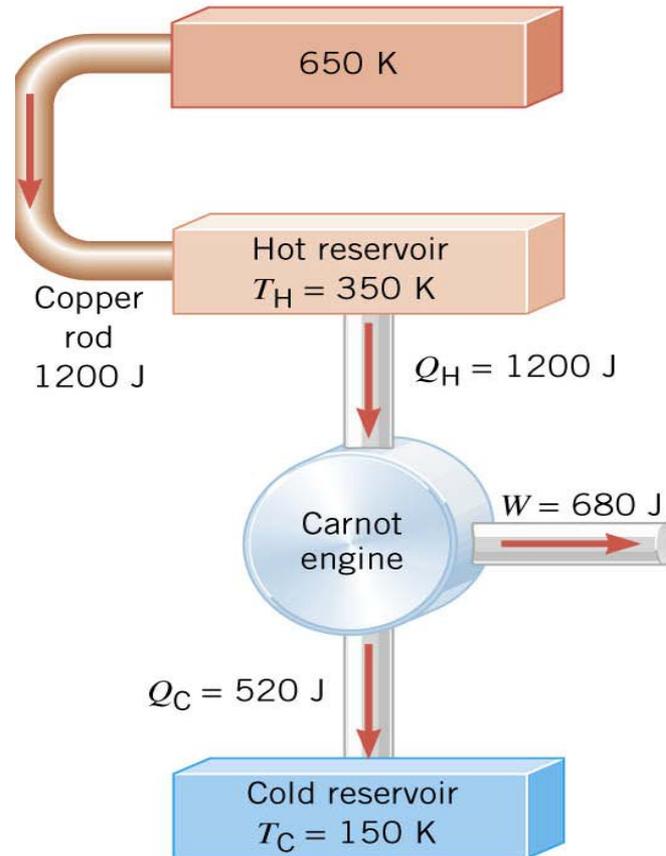
• $S_{\text{fewer moles}} < S_{\text{more moles}}$



الطاقة الغير متاحة لاجراء شغل



(a)



(b)

افترض أن 1200 J من الحرارة تعطى الى محرك تحت ظرفين مختلفين. في الشكل a الحرارة تأتي من مستودع ساخن عند درجة حرارة 650 K وفي الشكل b الحرارة تنتقل خلال قضيب من النحاس من مستودع ساخن الى آخر درجة حرارته 350 K ثم تدخل الى المحرك. في كلتا الحالتين فإن المستودع البارد درجة حرارته 150 K. احسب اقصى شغل يمكن الحصول عليه في كل حالة من 1200 J من الحرارة.

Before

irreversible heat flow $e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{150\text{K}}{650\text{K}} = 0.77$

$$W = (e_{\text{Carnot}})(1200\text{J}) = (0.77)(1200\text{J}) = \boxed{920\text{J}}$$

After

irreversible heat flow $e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{150\text{K}}{350\text{K}} = 0.57$

$$W = (e_{\text{Carnot}})(1200\text{J}) = (0.57)(1200\text{J}) = \boxed{680\text{J}}$$

$$W_{\text{unavailable}} = T_0 \Delta S_{\text{universe}}$$

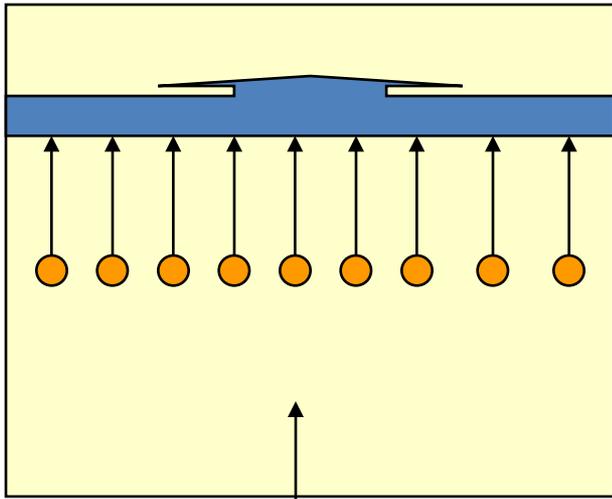
حيث T_0 هي درجة حرارة المستودع البارد

لماذا لم يتم تحويل كل كمية الحرارة الممتصة إلى شغل بشكل كامل .

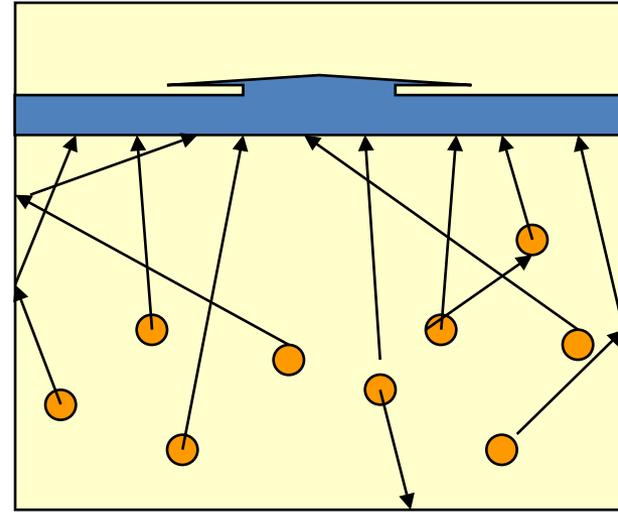
وللإجابة عن أين يذهب الفرق بين كمية الحرارة الممتصة والمنطقة .. هذا يقودنا للتفكير عما يحدث داخل الإسطوانة .

عندما تمتص جزيئات الغاز كمية من الحرارة سوف تكتسب كمية من الطاقة الحركية مما يجعلها تتحرك عشوائيا بسرعة أكبر .

وبالتالي سوف تتصادم مع بعضها البعض – مع جدار الإسطوانة – مع سطح المكبس (أي تمدد).



حرارة



حرارة

أي أن جزءاً من الحرارة الممتصة سوف يستهلك في إحداث حركة غير منتظمة لجزيئات الغاز وبمعنى آخر أن درجة عدم الانتظام لجزيئات الغاز يعتمد على كمية الحرارة التي لا تستهلك في إحداث شغل إنما تحدث حركة غير منتظمة للجزيئات .

إعتماد الانتروبي على المتغيرات الخاصة بالنظام

وحيث أن للانتروبي دالة حالة للنظام فإن قيمته لأي مادة نقية يتحدد بإثنين من المتغيرات الثلاثة T, P, V

1. الانتروبي دالة حالة لدرجة الحرارة والحجم

$$S = f(T, V)$$

وتفاضله يكتب كالاتي:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot dV \quad \Rightarrow (1)$$

من القانون الاول للديناميكا الحرارية:

$$dU = q_{rev} - W_{rev}$$

$$, \because q_{rev} = TdS,$$

$$, \because W_{rev} = PdV$$

$$dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow (2)$$

$$\because U = f(T, V)$$

وتفاضلها يكتب كالاتى:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T .dV \quad \Rightarrow (3)$$

بالتعويض من المعادلة 2 فى المعادلة 3 نحصل على الاتى:

$$TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T .dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right].dV \quad \Rightarrow (4)$$

بما أن المعادلتين 1 و4 متشابهتان لذلك:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Rightarrow (5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \Rightarrow (6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \Rightarrow (7)$$

وحيث ان القيمة C_V/T موجبة دائما فإن المعادلة 6 تشير الى أنه عند ثبوت الحجم فإن الانتروبي يزداد بزيادة درجة الحرارة.

وبإعادة ترتيب المعادلتين 5 و 7 نحصل على:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow (8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \Rightarrow (9)$$

بمفاضلة المعادلة 8 بالنسبة للحجم عند ثبات T والمعادلة 9 بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبات V

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \cdot \partial V}\right) = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial V}\right) \Rightarrow (10)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \cdot \partial V} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial V}\right) + P\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow (11)$$

بمقارنة المعادلتين 10 و 11 نحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow (12)$$

بالتعويض من المعادلتين 6 و 12 في المعادلة 1 نحصل على:

$$dS = \frac{C_v}{T} \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dV \Rightarrow (13)$$

2. الانتروبي دالة حالة لدرجة الحرارة والضغط

$$S = f(T, P)$$

وتفاضله يكتب كالاتى:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad \Rightarrow (14)$$

$$\because H = U + PV$$

وتفاضله يكتب كالاتى:

$$\because dH = dU + PdV + VdP$$

من المعادلة 2:

$$dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow (2)$$

نحصل على:

$$dH = TdS + VdP \quad \Rightarrow (15)$$

$$\because H = f(T, P)$$

وتفاضلها يكتب كالاتى:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad \Rightarrow (16)$$

بمساواة المعادلتين 15 و 16

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \cdot dP \quad \Rightarrow (17)$$

بما أن المعادلتين 14 و 17 متشابهتان لذلك:

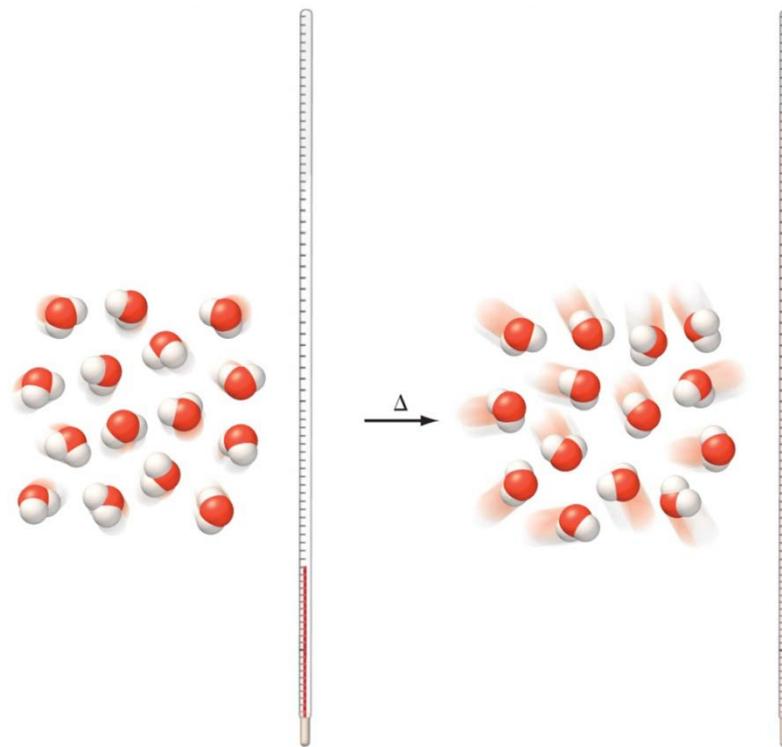
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow (18a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \Rightarrow (18b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] \quad \Rightarrow (19)$$

وحيث ان القيمة C_p/T موجبة دائما فإن المعادلة 18b تشير الى أنه عند ثبوت الضغط فإن الانتروبي يزداد بزيادة درجة الحرارة.

$$S_{\text{lower temp}} < S_{\text{higher temp}}$$



وبإعادة ترتيب المعادلتين 18a و 18b نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow (20)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad \Rightarrow (21)$$

بمفاضلة المعادلة 20 بالنسبة الى P عند ثبات T والمعادلة 21 بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبات P

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \cdot \partial P}\right) = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial P}\right) \quad \Rightarrow (22)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \cdot \partial P} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial P}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow (23)$$

بمقارنة المعادلتين 22 و 23 نحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow (24)$$

بالتعويض من المعادلتين 18b و 24 في المعادلة 14 نحصل على:

$$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dP \Rightarrow (25)$$

المعادلتين 13 و 25 هي معادلات عامة وتتنطبق على المواد الصلبة والسائلة

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dV \Rightarrow (13)$$

$$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dP \Rightarrow (25)$$