كيمياء فيزيائية (1) {ديناميكا حرارية}

المحاضرة الرابعة

مقدمة:

على الرغم من أن القانون الاول للديناميكا الحرارية يعطى فكرة عن العلاقة بين الانواع المختلفة للتغيرات الحرارية والشغل البذول فإنه لايعطينا معلومات عن مصدر الحرارة أو إتجاه الحرارة أو إتجاه سريانها

طبقا للقانون الاول يمكن إنتقال الحرارة من درجة منخفضة الى درجة مرتفعة بدون المعاونة من الخارج ولكن من الوجهة العملية لايمكن تحقيق ذلك فإن الحرارة تنسلب تلقائيا من جسم ساخن الى جسم بارد

والتجربة أوضحت أن:

أ. المياه تنساب الى أسفل الوادى

ب. بخار البترول والاكسجين عندما يتحدان وفى وجود شرارة كهربية يمكن تفاعلهما فى متكينة السيارة ليعطيا خليطا من غازى $H_2O + CO_2$

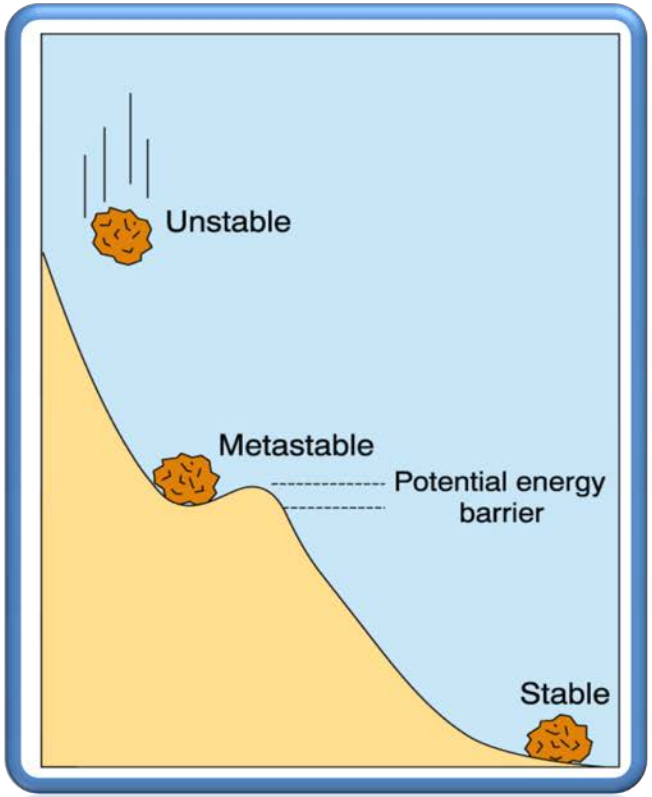
جـ. الكهربية تميل الى الانسياب من نقطة ذات جهد عالى الى نقطة ذات جهد منخفض

د. عند خلط محلولان لكلوريد الصوديوم ونترات الفضة يتكون راسبا من كلوريد الفضة

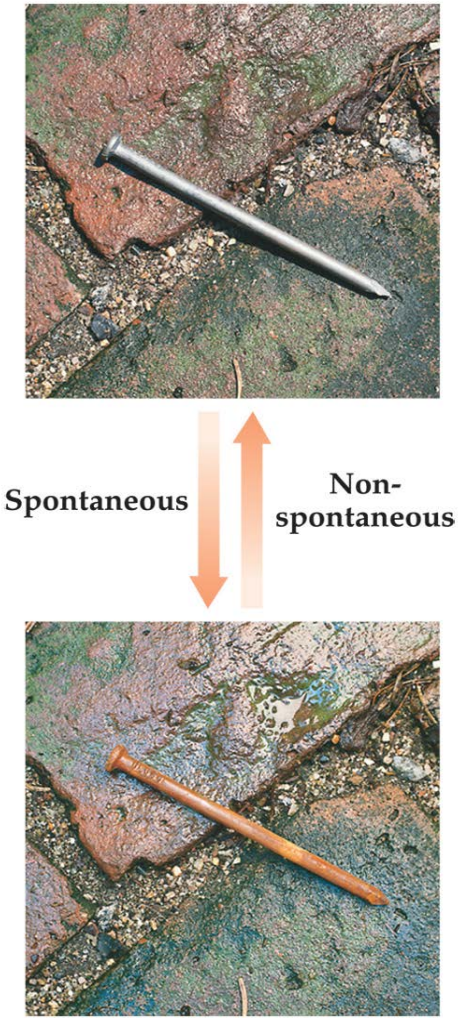
ويمكننا أن نسأل أنفسنا لماذا لايحدث عكس العمليات السابقة بمعنى:

- إنسياب المياه من أسفل الى أعلى
- إتحاد ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء ليعطيا الاكسجين
- أن تنساب الكهرباء من جهد منخفض الى أخر مرتفع

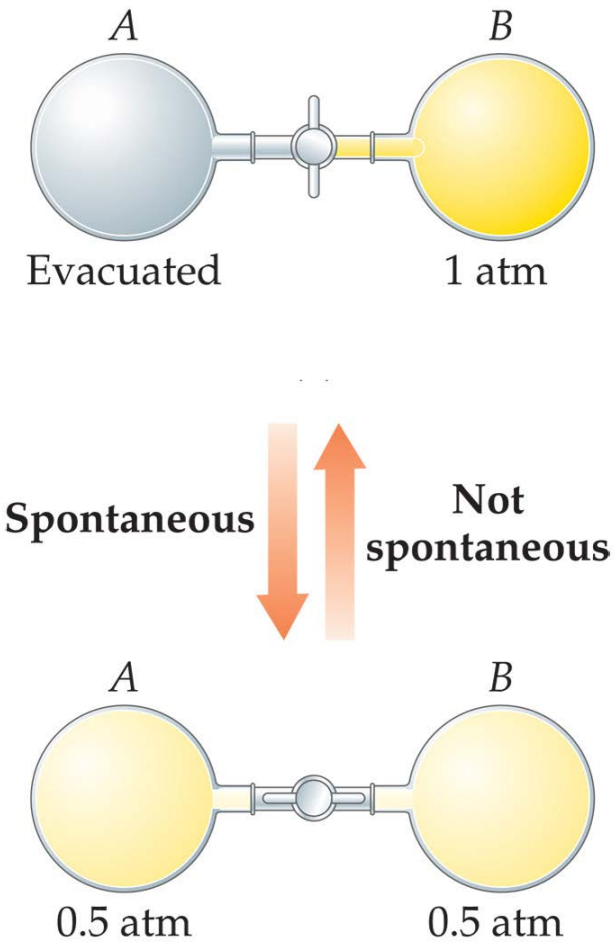
من هذه الملاحظات نتبين أن كل العمليات التى تحدث فى الطبيعة تميل الى أن تكون تلقائية وفى إتجاه واحد يوصل الى الاتزان



العملية الانعكاسية هى العملية التى يستمر فيها النظام أثناء تغيره فى حالة من الاتزان ويكون فيها التغير بطيئا جدا



صدأ الحديد يتكون تلقائيا عند تعرض الحديد للماء والأكسجين


A
B
Evacuated
1 atm
Spontaneous
Not spontaneous
A
B
0.5 atm
0.5 atm

ففى التغيرات الانعكاسية يصل الشغل المبذول بالنظام الى أقصاه بمعنى أن

$W_{rev} > W_{irr}$ وكذلك $q_{rev} > q_{irr}$

W_{rev} هو الشغل المبذول بالنظام أو على النظام فى عملية إنعكاسة

W_{irr} هو الشغل المبذول بالنظام أو على النظام فى عملية غير إنعكاسة

q_{rev} هى كمية الحرارة المنتقلة فى عملية إنعكاسة

q_{irr} هى كمية الحرارة المنتقلة فى عملية غير إنعكاسة

بمعنى أن النظام فى التغيرات الانعكاسية يمتص أقصى كمية طاقة ممكنة من الوسط المحيط ويبذل كذلك أقصى شغل ممكن على الوسط المحيط

القانون الثانى للديناميكا الحرارية

تعريف كلفن :

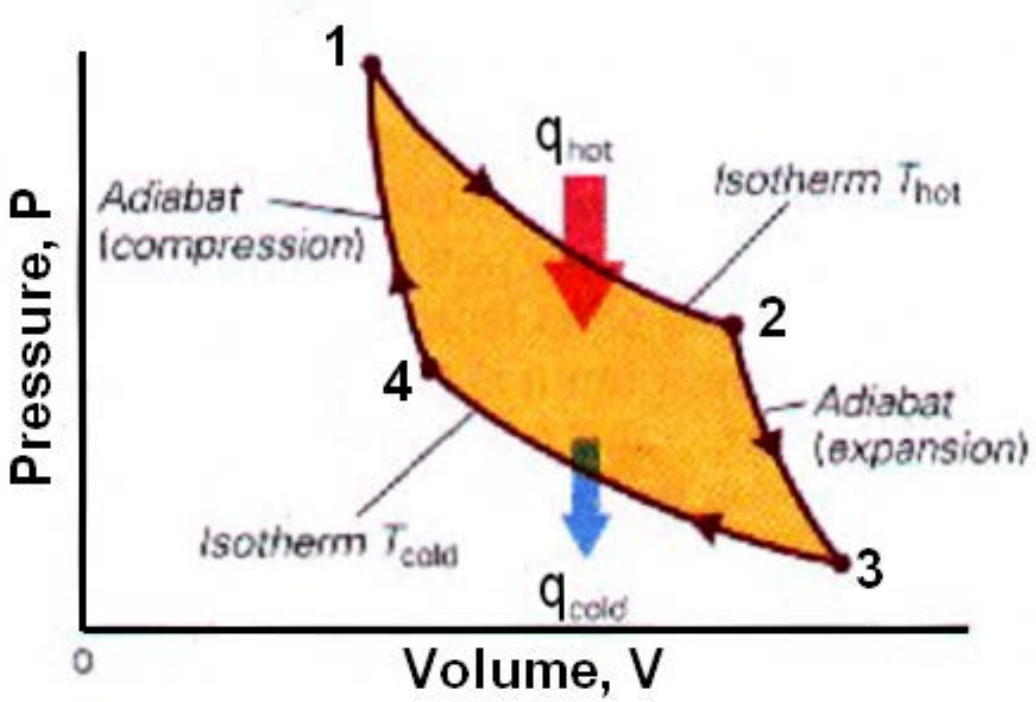
فى عملية دائرية يستحيل أخذ حرارة من مستودع بارد وتحويلها الى شغل بدون نقل حرارة من مستودع ساخن الى مستودع بارد فى نفس الوقت

تعريف كلاوزيوس :

يستحيل تصميم آلة تعمل بشكل دائرى تعمل على نقل حرارة من مستودع عند درجة حرارة منخفضة الى مستودع أخر عند درجة حرارة مرتفعة بدون أن يبذل شغل على هذه الالة بوسيلة من الوسائل الخارجية.

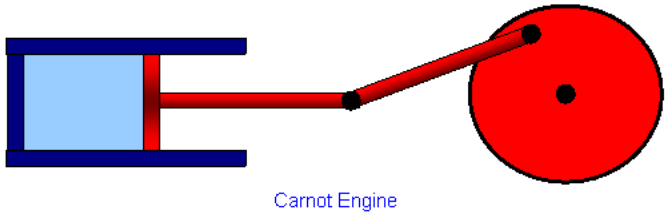
العملية الدائرية

هى عملية يعود فيها النظام الى حالته الاولى بعد إجراء العملية على عدة خطوات



دائرة كارنوت

أوضح كارنوت أنه لو كانت الالة مثالية وتعمل أيضا فى ظروف مثالية فإنها لايمكنها تحويل كل الحرارة الممتصة الى شغل. ولكن يتحول فقط جزء من الحرارة الممتصة الى شغل ويتحدد هذا الجزء بالحرارة المستعملة T_2 ,T_1 ولاتعتمد على طبيعة الالة.

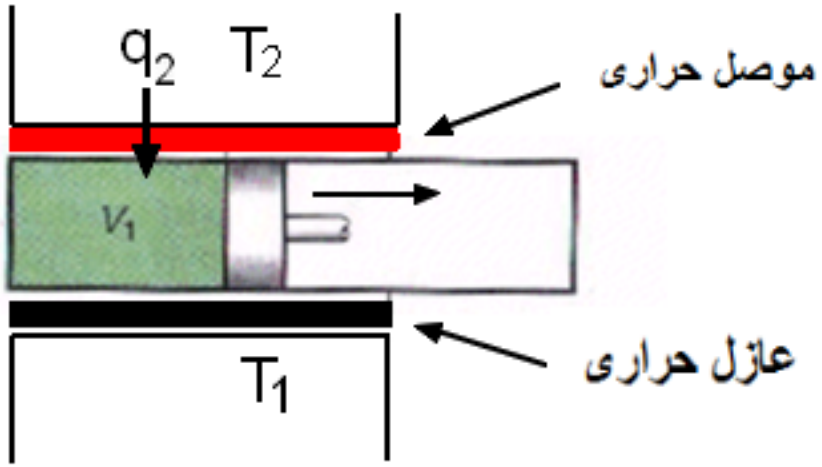


إعتبر كارنوت ألة إفتراضية تحول الحرارة الى شغل بعملية دائرية وتحتوى الالة على وزن معين من المادة الفعالة ويوجد خازانان حراريان عند درجتى حرارة ثابتة هى الاعلى هى T_2 والمنخفضة هى T_1

تتضمن دائرة كارنوت أربع خطوات:

1. التمدد الايزوثيرمالى
2. التمدد الاديباتيكى
3. الانضغاط الايزوثيرمالى
4. الانضغاط الاديباتيكى

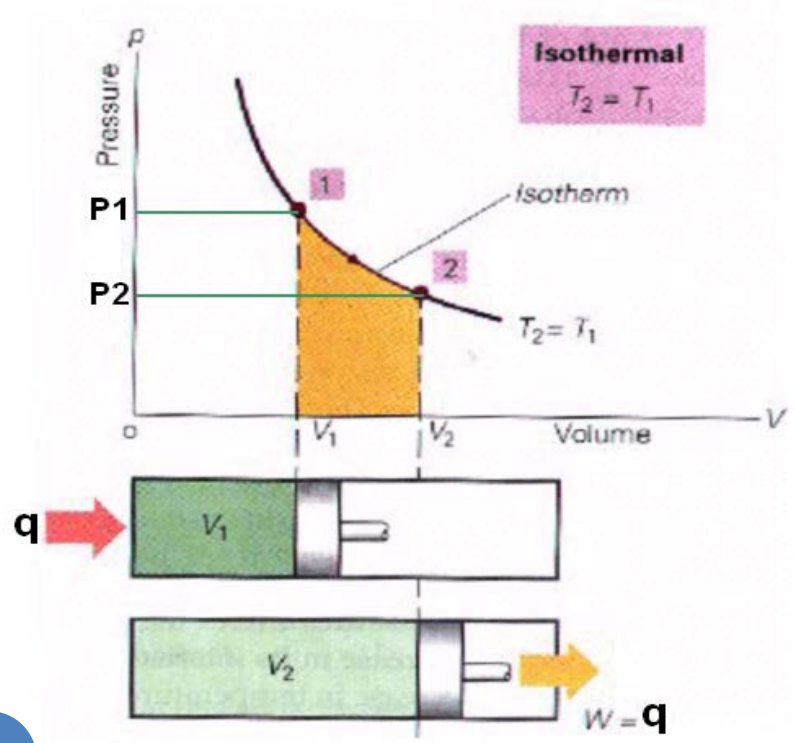
1. التمدد الايزوثيرمالى



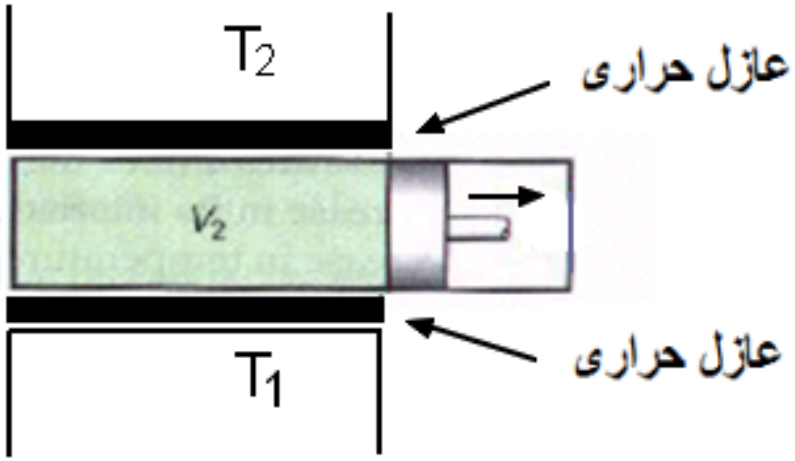
توضع اسطوانة الغاز فى الخزان الحرارى عند درجة حرارة T_2 حيث يتمدد الغاز أيزوثيرماليا وإنعكاسيا من الحجم الابتدائى V_1 الى الحجم النهائى V_2 ويتغير الضغط تباعا من P_1 الى P_2 وفى هذه الحالة يمتص النظام طاقة مقدارها q_2 من الخزان الحرارى

هذه الحرارة q_2 تستخدم فى فى زيادة الطاقة الداخلية وبذل شغل W_1

$$q_2 = \Delta U_1 + W_1$$
$$\Delta U_1 = q_2 - w_1$$



2. التمدد الاديباتيكى

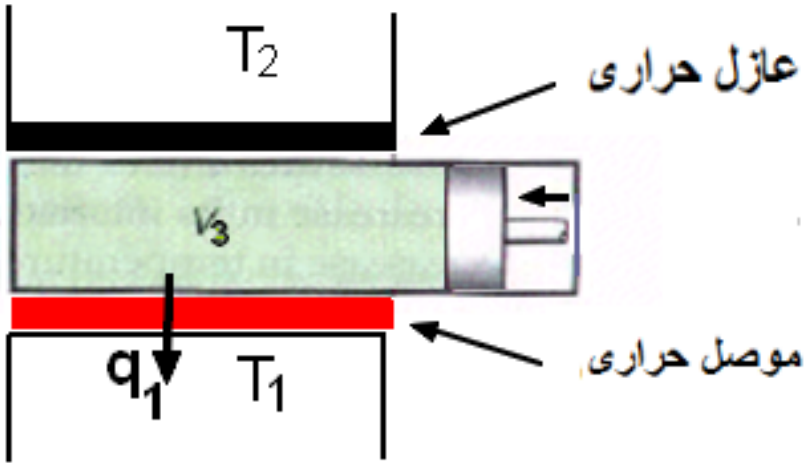


تنزع اسطوانة الغاز من الخزان الحرارى وتعزل ويسمح لها بالتمدد اديباتيكيا وإنعكاسيا من الحجم V_2الى الحجم V_3 وحيث أن النظام معزول فسوف تنخفض درجة الحرارة من T_2الى T_1

وفى هذه الحالة لايمتص النظام طاقة $q = 0$

$$0 = \Delta U_2 + W_2$$
$$\Delta U_2 = - w_2$$

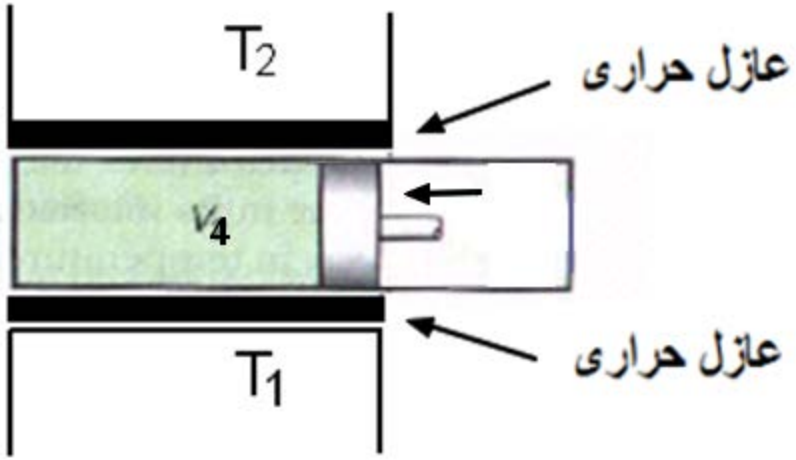
3. االانضغاط الايزوثيرمالى



توضع اسطوانة الغاز فى الخزان الحرارى عند درجة حرارة T_1 حيث يضغط الغاز أيزوثيرماليا وإنعكاسيا من الحجم V_3 الى الحجم V_4 وفى هذه الحالة تنساب حرارة مقدارها q_1 من النظام الى الخزان الحرارى ويبزل شغل مقداره W_3 على النظام

$$-q_1 = \Delta U_3 + W_3$$
$$\Delta U_3 = -q_1 - w_3$$
$$\Delta U_3 = -(q_1 + w_3)$$

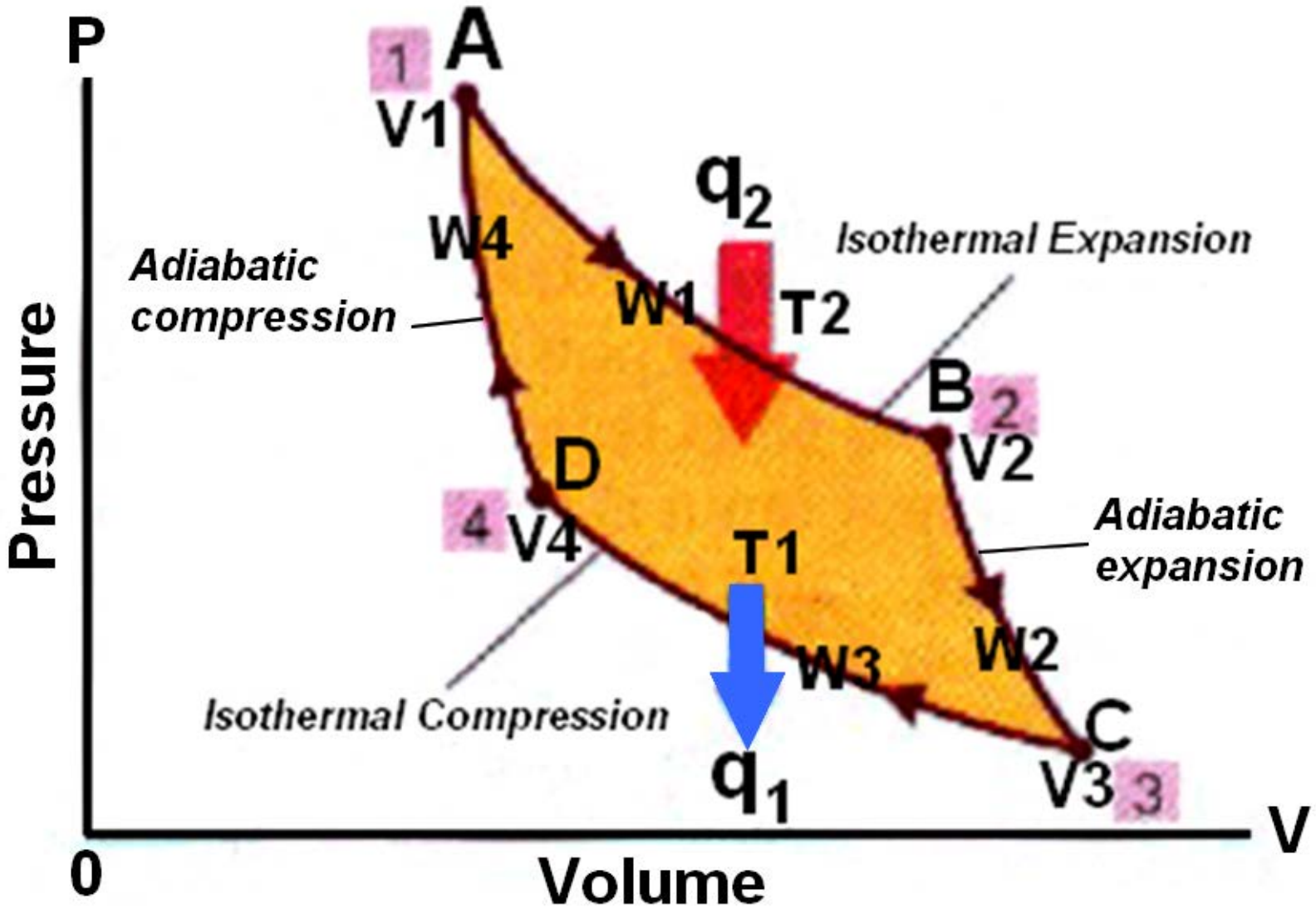
4. االانضغاط الاديباتيكى



تنزع اسطوانة الغاز من الخزان الحرارى وتعزل وتضغط المادة اديباتيكيا وإنعكاسيا من الحجم V_4 الى الحجم V_1 ويبزل شغل على المادة مقداره w_4 وحيث أن النظام معزول فسوف ترتفع درجة الحرارة من T_1 الى T_2 حيث تعود المادة الى حالتها الاصلية

وفى هذه الحالة لايفقد النظام طاقة $q = 0$

$$0 = \Delta U_4 + W_4$$
$$\Delta U_4 = - w_4$$


P
Pressure
A
1
V1
q_2
W4
Adiabatic
compression
W1
T2
Isothermal Expansion
B
2
V2
D
4
V4
T1
Adiabatic
expansion
W2
W3
Isothermal Compression
C
V3
3
q_1
V
0
Volume

وكنتيجة للخطوات الاربعة السابقة يعود النظام الى حالته الابتدائية وتكتمل بذلك الدورة الانعكاسية

التغير الكلى فى الطاقة فى العملية الدائرية الانعكاسية:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

$$\Delta U = (q_2 - w_1) - w_2 - (q_1 + w_3) - w_4$$

$$\Delta U = q_2 - q_1 - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4)$$

$$\Delta U = q_2 - q_1 - w_m$$

حيث W_m هو الشغل الكلى التام قى العملية الدائرية

وحيث أنه فى عملية دائرية يكون مجموع الطاقات الداخلية للعملية هو صفر

$$0 = q_2 - q_1 - w_m$$

$$w_m = q_2 - q_1$$

وبذلك يتضح أن جزء من الحرارة الممتصة من الخزان الساخن يمكن أن يتحول الى شغل

وحيث أن كفائة الالة ε تتحدد بجزء الحرارة الممتص بلالة عند الدرجة العالية والتى تتحول الى شغل

$$\varepsilon = \frac{W_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2}$$

يتضح من هذه المعادلة أن كفائة الالة تقل عن الواحد الصحيح وذلك لان q_1 أقل من q_2

معنى ذلك لاتوجد ألة تستطيع تحويل كل الطاقة الحرارية المعطاة لها الى شغل. وتتحدد قيمة كفائة الالة بقيم q_1, q_2 ولاتعتمد على طبيعة المادة الفعالة

دورة كارنوت للغازات المثالية

Step #	General Case	Ideal Gas
1	$\Delta U_1 = q_2 - w_1$	$\Delta U_1 = 0$, $W_1 = q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$
2	$\Delta U_2 = - w_2$	$\Delta U_2 = -W_2 = \int_{T2}^{T1} Cv.dT$
3	$\Delta U_3 = -(q_1 + w_3)$	$\Delta U_3 = 0$, $W_3 = -q_1 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$
4	$\Delta U_4 = - w_4$	$\Delta U_4 = -W_4 = \int_{T1}^{T2} Cv.dT$

وللدورة الكاملة يكون مجموع الطاقات الداخلية = صفر

والشغل الكلى يعطى بالمعادلة التالية:

$$\because W = q_2 - q_1$$

$$\because W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T2}^{T1} Cv.dT + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + \int_{T1}^{T2} Cv.dT$$

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\therefore W = q_2 - q_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad \rightarrow (1)$$

هذه المعادلة يمكن تبسيطها وذلك بعد التحقق من الرسم السابق أن النقط V_2, V_3 هى نقط نهاية على المنحنى الاديباتيكى BC وأن V_1, V_4 هى نقط نهاية على المنحنى الاديباتيكى AD

$$T_2(V_2)^{\gamma-1} = T_1(V_3)^{\gamma-1} \qquad (2)$$

$$T_2(V_1)^{\gamma-1} = T_1(V_4)^{\gamma-1} \qquad (3)$$

بقسمة المعادلة 2 على المعادلة 3

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \qquad (4)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \qquad (5)$$

وبالتعويض فى المعادلة 1 نجد أن:

$$\therefore W = q_2 - q_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \rightarrow (6)$$

$$W = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (7)$$

كفائة الالة ε تعطى بالمعادلة التالية:

$$\varepsilon = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} \qquad (8)$$

$$\varepsilon = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (9)$$

يتضح من هذه المعادلة بأن كفائة دورة كارنوت لايمكن أن تصل الى الواحد الصحيح حيث أنه لكى تصل الى الواحد الصحيح فإن T1 لابد أن تصبح صفر ولايمكن الوصول بهذه الدرجة الى الصفر أبدا

لذلك لاتوجد ألة لها كفائة تشغيل 100% بمعنى لايمكن تحويل الحرارة كلية الى شغل بنسبة 100% فى عملية دائرية

الانتروبى (العشوائية) Entropy, S

نص القانون الثاني أنه لايمكن تحويل كل الحرارة الممتصة إلى شغل

لماذا لايحدث ذلك ؟ أين يذهب الفرق بين كمية الحرارة والشغل المبذول؟ ماهو العامل الذي يحدد مقداركمية الحرارة الذي لايمكن تحويلها إلى شغل؟

بناءا على ذلك قام كلاوسيوس باستنباط تابع ثيرموديناميكي جديد سماه الإنتروبي Entopy ويرمز له بالرمز S وهذا العامل هو الذي يحددمقدار كمية الحرارة التي لايمكن تحويلها إلى شغل .

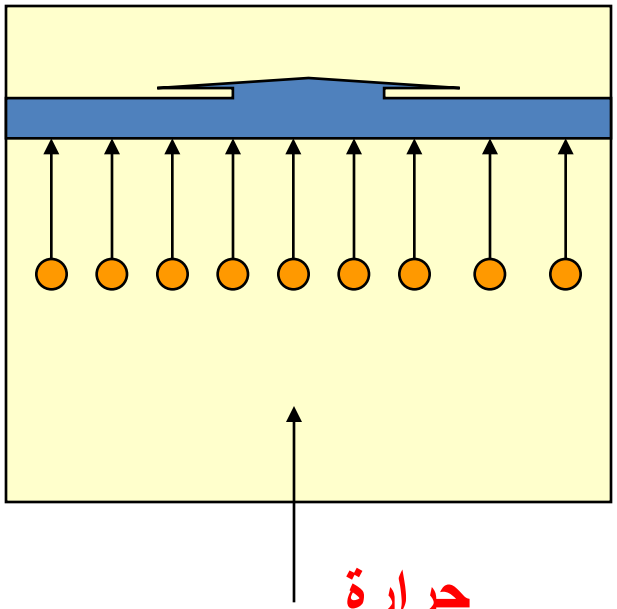
وقد لوحظ تجريبيا أن كمية الحرارة المنطلقة نتيجة انضغاط الغاز q_1 أقل من كمية الحرارة الممتصة عند تمدد الغاز q_2

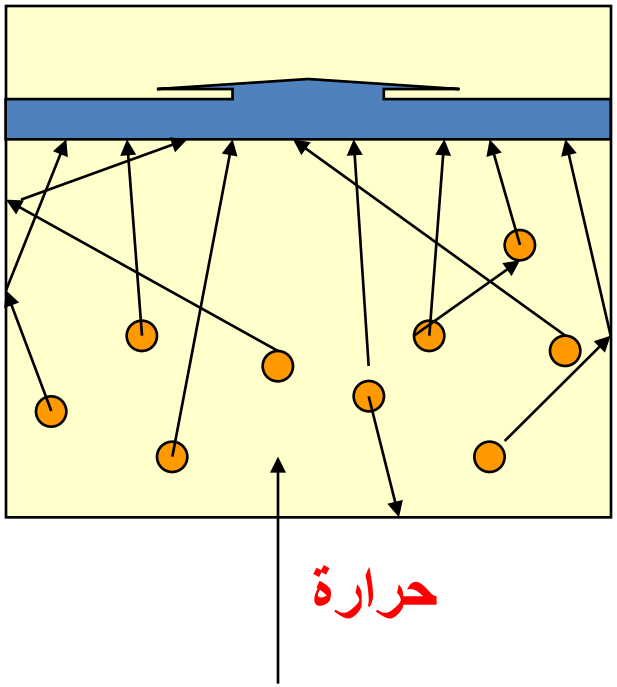
وهذا يؤكدأنه لم يتم تحويل كل كمية الحرارة الممتصة إلى شغل بشكل كامل .

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

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

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





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

الإنتروبي : هو مقياس يحدد مقدار عدم الإنتظام في الأنظمة الجزيئية .

$$\in = \frac{w_{net}}{q_2} = 1 + \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_1}{T_1} = -\frac{q_2}{T_2}$$

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

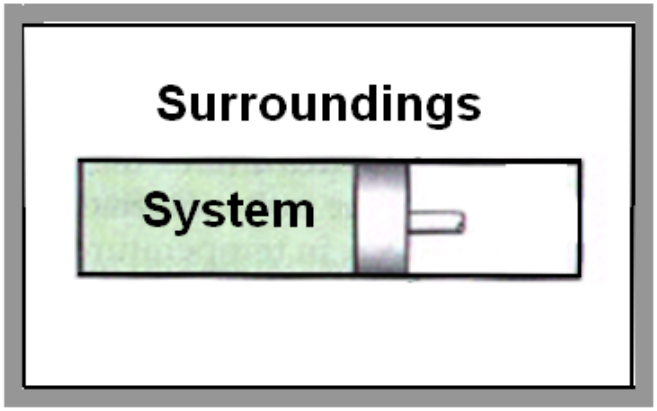
$$S_1 - S_2 = \Delta S = 0$$

حيث أن العملية تتضمن تغيرين أحدهما أيزوثيرماليا والاخر أدياباتيكيا

التغير فى الانتروبى فى عملية إنعكاسية

فى العملية الانعكاسية وعلى سبيل المثال فى دورة كارنوت يكون التغير الكلى فى الانتروبى = صفر
حيث يعود النظام الى حالته الثيرموديناميكية الاصلية وهى ممثلة بالعلاقة:

$$\sum \left(\frac{q_{rev}}{T}\right) = \frac{q_2}{T_2} + \left(-\frac{q_1}{T_1}\right) = 0$$



إذا إعتبرنا إسطوانة تحتوى على كمية من الغاز ومحاطة بخزان حرارى كبير والاسطوانة والخزان الحرارى معزولين عن الوسط الخارجى

نعتبر حرارة النظام ثابتة T ونسمح للمادة الموجودة فى الاسطوانة بالتمدد أيزوثيرماليا وإنعكاسيا من حجم V_1 الى حجم V_2 فيمتص النظام طاقة مقدارها q_{rev} من الوسط المحيط

التغير فى إنتروبى النظام ΔS_{sys}

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T}$$

التغير فى إنتروبى الوسط ΔS_{surr}

$$\Delta S_{Surr.} = -\frac{q_{rev}}{T}$$

التغير الكلى فى الانتروبى نتيجة التمدد $\Delta S_{expansion}$

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

وإذا انضغطت المادة الموجودة فى الاسطوانة أيزوثيرماليا وإنعكاسيا من حجم V_2 الى حجم V_1 فيفقد النظام طاقة مقدارها q_{rev} الى الوسط المحيط

التغير فى إنتروبى النظام ΔS_{sys}

$$\Delta S_{sys} = -\frac{q_{rev}}{T}$$

التغير فى إنتروبى الوسط ΔS_{surr}

$$\Delta S_{Surr.} = \frac{q_{rev}}{T}$$

التغير الكلى فى الانتروبى نتيجة الانضغاط $\Delta S_{compression}$

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

التغير الكلى فى الانتروبى للعملية الدائرية ΔS_{cycle}

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{expansion} + \Delta S_{compression} = 0$$