

كفاءة الماكنة Efficiency of Engine

تعرف كفاءة الماكنة حسب المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{W_{\max}}{q_h}$$

حيث تمثل ε كفاية الماكنة.

نرى من المعادلة اعلاه بأنه كلما كان الشغل المنجز من قبل النظام أكبر بالنسبة للحرارة المجهزة له من قبل الخزان الحار (Hot Reservoir) كلما كانت الكفاءة عالية بالنسبة للماكنة. بإمكاننا أن نحسب كفاءة المكائن وذلك باستخدام التحولات الحرارية فقط وبذلك يحسب الشغل المنجز من قبل الماكنة بحساب الفرق بين الحرارة المجهزة للنظام بواسطة الخزان الحار والحرارة العائدة للخزان البارد:

$$\varepsilon = \frac{q_h - q_c}{q_h} = 1 - \frac{q_c}{q_h}$$

القانون الثاني للترموديناميك يفرض بأن كل المكائن رجوعية لها نفس الكفاية بغض النظر عن تركيبها أو بنيتها.

وكفاءة ماكنة كارنوت تحسب وفق المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

عل: لا توجد ماكنة تكون كفاءتها 100% .

ج: لان ذلك يتطلب مستودع حراري درجة حرارته صفر مطلقة (T_c) ومن المستحيل الوصول الى تلك الدرجة.

مثال/ ماكنة كارنوت تعمل بين درجة حرارة 500°C و 0°C باستعمال مول واحد من غاز مثالي احادي الذرة وكان الحجم الابتدائي 0.01 m^3 والحجم النهائي 0.1 m^3 احسب كل من ΔU , W , q , V_4 , V_3 لكل خطوة ثم احسب ΔU , W , q الكلية.

الخطوة الاولى

$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 8.314 \times 773 \times \ln(0.1/0.01) = -14.8 \text{ KJ}$$

$$q = 14.8 \text{ KJ}$$

الخطوة الثانية:

$$q_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = nC_V(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (273 - 773) = -6.24 \text{ KJ}$$

$$W_2 = -6.24 \text{ KJ}$$

الخطوة الثالثة

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{273}{773} = \left(\frac{0.1}{V_3}\right)^{1.67-1}$$

$$V_3 = 0.43 \text{ m}^3$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{773}{273} = \left(\frac{V_4}{0.1}\right)^{1.67-1}$$

$$V_4 = 0.045 \text{ m}^3$$

$$W_3 = -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} = -1 \times 8.314 \times 273 \times \ln(0.045 / 0.43) = 5.13 \text{ KJ}$$

$$q = -5.138 \text{ KJ}$$

الخطوة الرابعة

$$q_4 = 0$$

$$\Delta U_4 = nC_V(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (773 - 273) = 6.24 \text{ KJ}$$

$$W_2 = 6.24 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 - 6.24 + 0 + 6.24 = 0$$

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= -14.8 + (-6.24) + 5.138 + 6.24 = -9.662 \text{ KJ}$$

$$\varepsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times 100 = \frac{773 - 273}{773} \times 100 = 64.68\%$$

القانون الثالث في الدينامية الحرارية:

لكل مادة انتروبي محدد القيمة ، ولكن بدرجة الصفر المطلق يمكن ان يصبح الانتروبي صفرا، وهو يصبح كذلك فعلا في مادة تامة البلورية . المواد الصلبة تامة النقاوة التي تصل في الصفر المطلق (0K) الى اقصى حالات النظام بحيث يختفي اي اثر لما يسمى بعدم الانتظام اي ان $S=0$ عند الصفر المطلق.

قادنا القانون الاول لمفهوم الطاقة الداخلية في حين افادنا القانون الثاني الى مفهوم الانتروبي . اما القانون الثالث فلم يأت بمفهوم جديد ولا يوجد دليل قاطع لهذا القانون لاستحالة الوصول لدرجة الصفر المطلق ، بل ان بعض العلماء يترددون بتسميته بقانون في الدينامية الحرارية .

يمكن ايجاد الانتروبي لاية مادة في درجة الحرارة T وضغط معين باستخدام العلاقة:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T$$

وعند $T=0$ يكون $S=0$ وعليه فان

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T$$

اي ان اهمية القانون الثالث تحقق امكانية استخدامه لحساب القيم المطلقة للانتروبي للمواد النقية من القياسات المختبرية فقط .

وهذه القيم المطلقة للانتروبي موجودة عادة في جداول عند درجات حرارة معينة وتستخدم لحساب مقدار التغير في الانتروبي المصاحب للتفاعلات الكيميائية.

$$\Delta S_r^0 = \sum_p \Delta S - \sum_R \Delta S$$

القانون الصفري في الدينامية الحرارية:

اذا اخذنا ثلاثة مجاميع A و B و C وكان A في توازن حراري مع C وكان B في توازن مع C فإن A, B يكونان في توازن حراري ايضا.

دالات الطاقة الحرة:

طاقة كيبس الحرة

Gibbs Free Energy (G)

دالة ثرموديناميكية جديدة وجدها العالم Gibbs وتصف حالة النظام عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة.

وتكتب العلاقة الرياضية لها وبالنسبة إلى تغير ملحوظ في قيمة G كالاتي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH : مقدار التغير في المحتوى الحراري للتفاعل.

ΔS : مقدار التغير في الأنتروبي للتفاعل.

وهذه العلاقة مهمة لحساب مقدار التغير في قيمة أي من هذه الدوال الثلاثة من معرفة التغير في الدالتين الأخيرتين عند ثبوت درجة الحرارة.

لتفاعل: $A \rightarrow B$

يستفاد من دالة طاقة كيبس الحرة لمعرفة حدوث التفاعل كيميائياً أو فيزيائياً أو الانتقال من حالة A إلى حالة B.

إذا كان:

$\Delta G = (-) ve$ يسير التفاعل من اليسار إلى اليمين تلقائياً

$\Delta G = 0$ حالة اتزان

$\Delta G = (+) ve$ من اليمين إلى اليسار

تدل ΔH إذا كانت سالبة إن التفاعل باعث للحرارة وإذا كانت موجبة فإن التفاعل ماص للحرارة ولكن لا تخبرنا عن إمكانية حدوث التفاعل أو عدمه والاعتقاد خاطئ بأن كل تفاعل يولد حرارة يجري تلقائياً.

إن المعادلة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

توضح إن هناك مؤثرين هما الأنتالبي والأنتروبي يعملان معاً ليحددان إمكانية حدوث التفاعل أم لا وليس عامل الأنتالبي لوحده أو عامل الأنتروبي لوحده.

إن انخفاض المحتوى الحراري ($\Delta H < 0$) وزيادة الأنتروبي ($\Delta S > 0$) في آن واحد يعملان على حدوث التفاعل تلقائياً ($\Delta G < 0$) ولكن هذا الاحتمال يقع ضمن أربعة احتمالات يمكن وقوعها حسب الجدول الآتي:

H	S	G	
-	+	-	تفاعل تلقائي
+	-	+	لا يحدث تفاعل
-	-		عندما تكون T واطئة فإن $\Delta G < 0$
+	+		عندما تكون T عالية فإن $\Delta G < 0$

س) بالإعتماد على المعادلة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها؟

ج (١) إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنثالبي ΔH أي ($\Delta H = -$)، وزيادة في الإنتروبي ΔS أي أن ($\Delta S = +$) فإن

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون سالبة، وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة

(٢) إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنثالبي ΔH أي ($\Delta H = +$)،

وانخفاض في الإنتروبي ΔS أي أن ($\Delta S = -$) فإن $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون موجبة، وهذا يعني أن التفاعل سوف يكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة

(3) إذا كانت قيمة كل من ($\Delta H = +$ ، و $\Delta S = +$) فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا .

أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) عالية بشكل يجعل الحد ($T\Delta S$) أكبر من الحد (ΔH) فإن $\Delta G < 0$: أي أن قيمة ($\Delta G = -$) وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً .

ب) إذا كانت درجة الحرارة منخفضة بحيث ($\Delta H - T\Delta S > 0$) فإن $\Delta G > 0$: أي أن قيمة ($\Delta G = +$) تكون موجبة) ويكون التفاعل غير تلقائي

(4) إذا كانت قيمة كل من ($\Delta H = -$ ، و $\Delta S = -$)

أ) عند درجات الحرارة المنخفضة التي تجعل القيمة ($\Delta G < 0$) أي بالسالب ويكون التفاعل تلقائياً .

ب) عند درجات الحرارة العالية بحيث تجعل القيمة ($\Delta H - T\Delta S > 0$) فإن $\Delta G > 0$ تكون موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي .

(5) إذا كانت قيمة ($\Delta G = 0$) فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.

امثلة عامة

مثال/ مول من غاز مثالي بدرجة 27°C يتمدد عند ثبوت درجة الحرارة وبصورة عكسية من 10atm إلى 1atm احسب كل من:

$\Delta S, \Delta A, \Delta G, \Delta H, \Delta U, W, q$

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -1 * (8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}) (300k) \ln \frac{10}{1}$$

$$W = -5746 J / mol$$

بما إن درجة الحرارة ثابتة فإن كل من $\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$, أي إن:

$$q = -W, q = 5746 J / mol$$

$$\Delta G = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -1 * (8.314 J \cdot mol^{-1}) (3000) \ln \frac{10}{1}$$

$$\Delta G = -5746 J / mol$$

$$\Delta A = W = -5746 J / mol$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5746 J \cdot mol^{-1}}{300k} = 19.14 J / mol \cdot k$$

$$or \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$= \frac{0 - (-5746 J / mol)}{300k}$$

$$= \frac{+5746}{300} = 19.14 J k^{-1} mol^{-1}$$

- مثال/** مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة تحت ضغط 1atm بدرجة حرارة 273k تمدد أديباتيكياً ضد ضغط خارجي مقداره 0.315 حتى تضاعف حجمه، احسب:
- مقدار الشغل المنجز.
 - درجة الحرارة النهائية بعد التمدد الأديباتيكي.
 - التغير في الطاقة الداخلية للغاز.

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = 1 * (8.314) (273) / 1 \times 10^5$$

$$V_1 = 0.0227 m^3 .mol^{-1}$$

$$W = -P_{ext} (2V_1 - V_1)$$

$$= -(0.315 \times 10^5 Pa) (0.0227 m^3 mol^{-1})$$

$$W = -715.4 J / mol$$

بما إن العملية أديباتيكية، $q=0$ ، وعليه فإن:

$$\Delta U = W = -715.4 J/mol$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

بما إن الغاز أحادي الذرة فإن:

$$C_v = \frac{3}{2} * 8.314 \Leftrightarrow C_v = \frac{3}{2} R$$

$$-715.4 = \frac{3}{2} * 8.314 \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{-715.4}{\frac{3}{2} * 8.314} = -57.4 K$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 273 + (-57.4) = 215.8 K$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = C_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} * 8.314 (215.8 - 273)$$

$$= -57.2 J / mol$$

بما إن درجة الحرارة ثابتة ولدينا السلوك المثالي لكل من الغازين فيترتب على ذلك:

$$\Delta H = 0, \Delta V = 0$$