

## القانون الثاني في الدينامية الحرارية

يحدث في هذا الكون بعض العمليات بشكل تلقائي ولايها الاخر هكذا ، فالجسم الساخن يبرد تلقائيا ولا يسخن الجسم البارد مطلقا، والغاز يتمدد من المكان المملؤ به الى المكان الفارغ ولا يحدث العكس مالم توجد قوة خارجية تؤثر في ذلك .

تعرف العملية التلقائية بأنها " : العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير من أي عامل خارجي)". (وليس من الضروري أن تكون هذه العمليات سريعة لأن السرعة ليست شرطاً مهماً في تحديد التلقائية). "والتفاعل الذي يحدث عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط أو التآيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (spontaneous reaction)، أما إذا كان لا يحدث عند تلك الظروف فيسمى تفاعلاً غير تلقائي (non spontaneous).

تسير العمليات الكيميائية نحو التوازن ، وبصورة عامة تسير جميع النظم في اتجاه حالة التوازن .

ان القانون الاول في الدينامية الحرارية لم يناقش العمليات اللاتلقائية وانما نص فقط على ان الطاقة تبقى محفوظة داخل الانظمة حتى اذا تغيرت من شكل الى اخر.اي ان القانون الاول اهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها من شكل لآخر في حين يختص القانون الثاني بدراسة حالات التوازن التي يطمح لها النظام.

## الصيغة العامة للقانون الثاني في الدينامية الحرارية

الصيغة الاولى لكلفن ( Kelvin ) :

من المستحيل اجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول الى شغل دون نقل حرارة في الوقت نفسه من مستودع حار الى مستودع بارد.

الصيغة الثانية لكلاسيوس ( Clausuis ):

من المستحيل ان تنتقل حرارة من مستودع بارد الى مستودع حار دون ان تحول في الوقت نفسه كمية من الشغل الى حرارة.

ان الدوال التي استخدمت في القانون الاول الترموديناميكي هي  $U, H$  وهي دوال ترمو ديناميكية لا يعتمد عليها لتفسير سير العمليات التلقائية في الكون الى التوازن.

لذلك سندخل دوال جديدة للحصول على التفسير الكيميائي لحالة الاتزان ، ومنها دالة الانتروبي .

## دالة الانتروبي

الانتروبي والذي يرمز له بالرمز (S) هو : مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى - العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام. أو باختصار : الانتروبي هو مقياس للعشوائية (مقياس لعدم الإنتظام).

الأنثروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام)، لذا فإنه يقاس التغير فيه ( $\Delta S$ ) لأي عملية يتم فيها تغيير النظام من حالته الابتدائية إلى حالته النهائية

$$S_f: \text{أنثروبي النظام في الحالة النهائية, } S_i: \text{أنثروبي النظام في الحالة الابتدائية} \quad \Delta S = S_f - S_i$$

إذا افترضنا أن كمية من الحرارة مقدارها ( $q$ ) تمتص من قبل نظام مكون من قطعة ثلج (حيث يلاحظ أن التركيب البلوري للثلج والذي تحتل فيه جزيئات الماء مواقع منتظمة في الشبكة البلورية يتحطم تدريجياً، وتصبح جزيئات الماء أقل انتظاماً نتيجة لذوبانها أي تزداد درجة الفوضى أو العشوائية في النظام. وإذا كانت كمية الحرارة قد امتصت من قبل النظام عند درجة الحرارة المطلقة ( $T$ ) فإن مقدار التغير في أنثروبي النظام يعطى حسب المعادلة

$$\oint dS = 0$$

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

حيث ان :

$T$  درجة الحرارة المطلقة

$dq_{rev}$  : المقدار المتناهي في الصغر من الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة  $T$

$$S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{من العلاقة التالية :}$$

اي ان مقدار التغير في الانثروبي مساويا الى حاصل قسمة كمية الحرارة الممتصة في عملية عكسية على درجة الحرارة . وعندما تكون  $q$  ممتصة من قبل النظام تكون موجبة فتكون قيمة الانثروبي موجبة . بينما تكون قيمة الانثروبي سالبة عندما تنبعث كمية من الحرارة من النظام .

- وحدات الانثروبي جول/مول . كلفن

- ان دالة الانثروبي دالة لحالة لذلك يكون التغير في هذه الدالة لعملية دورية مساويا صفر اي ان

$$\oint \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

- لعملية عكسية اديباتكية يكون  $dS = 0$

- لعملية تلقائية  $dS > 0$

اي ان العمليات التلقائية تسير باتجاه زيادة الانثروبي .

## حساب التغير في الانثروبي عند تسخين النظام

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

ان التغير في الانثروبي لاي عملية يعرف بالمعادلة الاتية:

$$S_{T2} - S_{T1} = \Delta S = \int_{T1}^{T2} \frac{dq_{rev}}{T}$$

عند ارتفاع درجة الحرارة من  $T_1$  الى  $T_2$

$$dq = nC dT$$

حيث  $n$  عدد المولات و  $C$  حرارة النوعية

وبتعويض هذه المعادلة في المعادلة التي تسبقها نحصل على :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$$

وبالتكامل وعلى افتراض عدم تغير السعة الحرارية مع درجات الحرارة نجد ان

$$\Delta S = n C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

عند ثبوت الضغط

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

وعند ثبوت الحجم

وعند حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة يجب عندها اخذ التكامل بصورة كاملة للمقدار غير المعادلة

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$$

$$C = a + b T + c T^2$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} (a + b T + c T^2) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \left[ \int_{T_1}^{T_2} a \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} b T \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} c T^2 \frac{dT}{T} \right]$$

مثال ١: احسب مقدار التغير في الانتروبي عند تسخين 2مول من غاز الهيليوم عند ضغط (1 atm) من درجة حرارة 27°C الى درجة حرارة 117°C.

مثال ٢: احسب الزيادة في الانتروبي لمول واحد من غاز الميثان عندما ترتفع درجة الحرارة من 300K الى 1000K اذا علمت ان  $C_p(\text{CH}_4) = 23.6 + 6.78 \times 10^{-3} T - 29.3 \times 10^{-5} T^2$

## التغير في الانتروبي الناتج من تغير الطور

يحدث التغير في الطور عند درجة حرارة ثابتة يكون فيها طوران في حالة توازن . فاذا كانت العملية رجوعه فعندها تكون الحرارة الممتصة مساوية لمقدار الحرارة الكامنة للانتقال ( $\Delta H_{tr}$ ) ودرجة الحرارة مساوية للدرجة التي يحدث عندها الانتقال .

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{tr}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

Vap=Vaporization      التبخر

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{sub}}{T}$$

Sub=sublimation      التسامي

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{fus}}{T}$$

Fus=fusion      الانصهار

## التغير في الانتروبي للغازات المثالية

$$dU = C_v dT$$

مقدار التغير بالطاقة الداخلية

$$dq = T dS$$

ومن تعريف الانتروبي

وبتعويض هاتين العلاقتين في القانون الاول للدينامية الحرارية نحصل على:

$$dU = dq - dw$$

من القانون الاول في الترموديناميك

$$C_v dT = T dS - PdV$$

حيث ان  $dw = pdv$

$$p = \frac{RT}{v} \quad \text{لمول واحد}$$

للغاز المثالي :

بالتعويض عن  $p$  يكون لدينا :

$$C_v dT = T dS - RT \frac{dv}{v}$$

بالقسمة على  $T$  يكون

$$C_v \frac{dT}{T} = \frac{T dS}{T} - \frac{RT}{T} \frac{dv}{v}$$

$$C_v \frac{dT}{T} = dS - R \frac{dv}{v}$$

$$dS = \frac{Cv dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

تبين هذه المعادلة ان الانتروبي دالة لدرجة الحرارة T والحجم v.

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

اي ان :

عند تكامل المعادلة الاخيرة بين حدود درجة الحرارة  $T_1$  و  $T_2$  والحجم  $V_1$  نحصل على مقدار التغير الحاصل في الانتروبي:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} Cv \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

على فرض  $Cv$  لا تعتمد على T :

$$\Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

مثال : احسب مقدار التغير في الانتروبي الحاصل من تمدد غاز تمددا رجوعيا (عكسيا) بثبوت درجة الحرارة من حجم 10L الى حجم 100L عند درجة حرارة 300K و ( $P_1 = 1 \text{ atm}$ ).

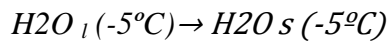
### التغير في الانتروبي للعمليات غير الرجوعية :

ان التغير في الانتروبي لمثل هذه العمليات يمكن توضيحه بالشكل التالي :

الانتروبي دالة حالة اي انها لا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام للتغير من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية . لذلك اذا حدثت عملية غير عكسية تغير فيها النظام من حالة معينة الى اخرى واستطعنا خلال مسارات اخرى تجري بصورة عكسية من نقل النظام من الحالة نفسها الى الحالة الاخرى امكننا ان نحسب التغير في الانتروبي من العلاقة التالية:

$$\Delta S_{\text{irr}} = \sum \Delta S_{\text{rev}}$$

مثال : انجماد الماء في درجة حرارة اوطأ من درجة انجماده عملية غير عكسية .



$$\Delta S = ?$$

## التغير في الأنثروبي لمزيج من الغازات المثالية:

عند مزج ( $n_1$ ) مول من غاز حجمه ( $v_1$ ) لتر مع ( $n_2$ ) مول من غاز حجمه ( $v_2$ ) لتر، يمكن حساب مقدار التغير في الأنثروبي عند ثبوت  $T$  و  $P$  وعدم حصول تفاعل كيميائي كالآتي:  
 $s_1, s_2$  أنثروبي الغازين الأول والثاني على التوالي.

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

ومادامت قيمة كل من  $x_1, x_2$  أقل من الواحد (لأنها كسر مولي) فإن القيمة اللوغارتمية لها سالبة وعند ضربها بالقيمة السالبة ( $-R$ ) تصبح  $\Delta S$  قيمة موجبة وهذا يؤكد كون عملية مزج غازين تتم بصورة تلقائية.

**مثال/** مزج 3 mol من غاز النيتروجين مع 5 mol من غاز الهيدروجين عند ضغط 1 atm ودرجة 25 °C ، افترض ان سلوك هذين الغازين سلوكاً مثالياً، احسب انثروبي المزج.

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2}} = \frac{3}{3 + 5} = 0.375$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{5}{5 + 3} = 0.625$$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$= -8.314(3 \times \ln 0.375 + 5 \times \ln 0.625) = 5.2925 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

## دورة كارنوت The Carnot Cycle

تعد الخطوة التي قام بها العالم الفرنسي الشاب سادي كارنوت Sadi Carnot عام ١٨٢٥ من أهم الخطوات باتجاه القانون الثاني للترموديناميك حيث قام بتفسير آلية عمل الماكينة البخارية التي تم تصميمها من قبل المهندس الأسكتلندي جيمس واط James Watt (١٧٣٦ - ١٨١٩). إن أول ظهور للماكينة البخارية كان بإسطوانة واحدة مع مكبس حيث يقوم البخار المتولد عنه دخوله الإسطوانة بتحريك المكبس باتجاه الخارج وبعد أن يتم تبريد الإسطوانة يتحرك المكبس بالاتجاه المعاكس (إلى الداخل).

هنالك فقدان كبير بالحرارة بمثل هذا النوع من المكائن حيث لم تتعد كفاءتها هذا النوع ١%. إن الابتكار العظيم للعالم واط هو استخدام إسطوانتين مربوطتين مع بعضهما حيث تكون أحدهما بدرجة حرارة البخار وتبقى الأخرى باردة، وبهذه الطريقة تم زيادة كفاءة الماكينة إلى حوالي ١٨%.

لقد كانت مساهمة كارنوت النظرية كبيرة جداً حيث أوضح بأن الشغل المنجز من قبل الماكينة يعتمد على انتقال الحرارة من درجة حرارة عالية ( $T_h$ ) إلى درجة حرارة واطئة ( $T_c$ ). ثم التعبير عن نوع مثالي للماكينة حيث يتم استخدام رجوعية تامة وبذلك تكون كفاءة الماكينة في حالتها العظمى عندما تعمل بين درجتين حراريتين مختلفتين.

إذا افترضنا إن مول واحد من غاز مثالي داخل إسطوانة مزودة بمكبس وتحت ضغط ابتدائي  $P_1$  وحجم ابتدائي  $V_1$  ودرجة حرارة ابتدائية  $T_h$ . الشكل ٥-١١ يمثل رسم الضغط مقابل الحجم لدورة كارنوت حيث تجري أربعة عمليات رجوعية بالنظام:

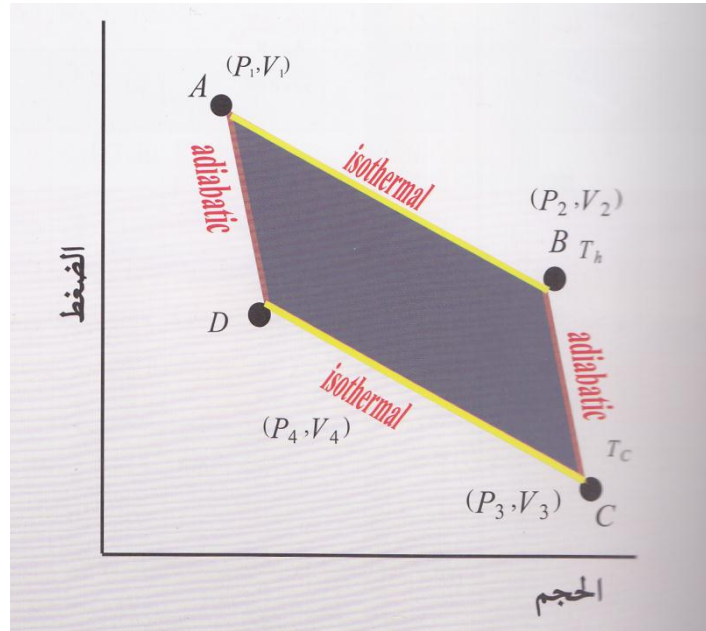
**الخطوة الأولى:** يجري التحول من الحالة A إلى الحالة B عبر عملية تمدد للغاز بتمائل حراري Isothermal Expansion حيث يتم تغيير الضغط والحجم إلى  $P_2$  و  $V_2$  على التوالي مع بقاء درجة الحرارة ثابتة ( $T_h$ )، حيث يمكننا أن نتخيل بأن الإسطوانة مغمورة بسائل درجة حرارته تساوي  $T_h$ .

**الخطوة الثانية:** تتضمن حصول تمدد أديباتيكي (دون انتقال حرارة من وإلى النظام) ويمكن لهذه العملية أن تحصل بإحاطة الإسطوانة بمواد عازلة. بما إن الغاز سينجز شغلاً خلال عملية

التمدد ولا يوجد هنالك تغيير بدرجة الحرارة، لذلك فإن درجة الحرارة يجب أن تنخفض إلى  $T_c$  ويتغير الضغط والحجم إلى  $P_3$  و  $V_3$  على التوالي.

**الخطوة الثالثة:** يتم انضغاط الغاز بعملية التماثل الحراري Isothermal Compression وعند درجة الحرارة  $T_c$  ليصبح الضغط والحجم  $P_4$  و  $V_4$  على التوالي.

**الخطوة الرابعة:** وتتضمن إنجاز شغل على النظام وعدم السماح بتغيير في كمية الحرارة، و يحصل ذلك بارتفاع درجة الحرارة من  $T_c$  إلى  $T_h$  ويعود الضغط والحجم إلى حالتها الأولى  $P_1$  و  $V_1$  على التوالي.



مخطط دورة كارنوت

**حساب الشغل والطاقة الداخلية وكمية الحرارة لدورة كارنوت:**

**١. الخطوة الأولى: (A→B)**

وهي خطوة تمدد الغاز بعملية رجوعية وبتماثل حراري (أيزوثيرمي) Reversible Isothermal Expansion عند درجة حرارة  $T_h$  وعليه فإن التغير بالطاقة الداخلية يساوي صفر.

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$$

$$W_{A \rightarrow B} = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وبتطبيق القانون الأول للدينامية الحرارية (قانون حفظ الطاقة):

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B}$$

وعليه فإن:

$$q_{A \rightarrow B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## ٢. الخطوة الثانية: (B→C)

تتضمن هذه الخطوة عملية تمدد رجوعي أديباتيكي Reversible Adiabatic Expansion يضمن حصول العملية الأديباتيكية. بما إن العملية أديباتيكية فإن:

$$q_{A \rightarrow B} = 0$$

وكما أوضحنا سابقاً، إنه بالعمليات الأديباتيكية يكون التغير بالطاقة الداخلية لمول واحد من الغاز وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta U = C_v(T_c - T_h)$$

لذلك فإن التغير بالطاقة الداخلية بالخطوة (B→C) سيكون كما يأتي:

$$W_{(B \rightarrow C)} = C_v(T_c - T_h)$$

## ٣. الخطوة الثالثة: (C→D)

وتتضمن هذه الخطوة وضع الإسطوانة في حمام حراري درجة حرارته  $T_c$  وضغط الغاز رجوعياً حتى يصبح حجمه  $V_4$  وضغطه  $P_4$ . بما إن العملية هي عملية تماثل حراري أيزوثيرمية فإن:

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = 0$$

والشغل المنجز على النظام يساوي:

$$W_{C \rightarrow D} = -RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

إن قيمة الشغل موجبة وذلك لأن  $V_3 > V_4$ . وحسب القانون الأول للثرموديناميك فإن:

$$q_{C \rightarrow D} = -RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

#### ٤. الخطوة الرابعة: (D→A):

يتم ضغط الغاز رجوعياً وبعملية أديباتيكية لذلك فإن قيم  $q$  ستكون صفر:

$$q_{D \rightarrow A} = 0$$

$$\Delta U_{(D \rightarrow A)} = C_v (T_h - T_c)$$

$$W_{(D \rightarrow A)} = C_v (T_h - T_c)$$

$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

$$= 0 + C_v(T_c - T_h) + 0 + C_v(T_h - T_c) = 0$$

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

وحيث ان  $W_2$  و  $W_4$  متساويتان عددياً ومختلفتان بالاشارة فأنهما يلغيان بعضهما البعض وبذلك يكون الشغل الكلي المنجز خلال الدورة يساوي:

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

$$= -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + (-RT_c \ln \frac{V_4}{V_3})$$

#### الماكنة الحرارية والمضخة الحرارية

الفرق ما بين الماكنة الحرارية Thermal Engine والمضخة الحرارية Thermal Pump الماكنة الحرارية تنتج شغلاً من انتقال الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد. والمضخة الحرارية هي ماكنة حرارية تعمل بالعكس ويتم فيها تحويل الحرارة من جسم بارد إلى جسم حار بعد أن يتم بذل شغل عليها.

#### كفاءة الماكنة Efficiency of Engine

تعرف كفاءة الماكنة حسب المعادلة الآتية:

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

حيث تمثل  $\varepsilon$  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 للماكينة. بإمكاننا أن نحسب كفاءة المكائن وذلك باستخدام التحولات الحرارية فقط وبذلك يحسب الشغل المنجز من قبل الماكينة 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 للثرموديناميك يفرض بأن كل المكائن رجوعية لها نفس الكفاية بغض النظر عن تركيبها أو بنيتها.

وكفاءة ماكينة كارنوت تحسب وفق المعادلة الآتية:

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

**علل:** لا توجد ماكينة تكون كفاءتها 100% .

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

**مثال/** ماكينة كارنوت تعمل بين درجة حرارة  $500^\circ\text{C}$  و  $0^\circ\text{C}$  باستعمال مول واحد من غاز مثالي احادي الذرة وكان الحجم الابتدائي  $0.01 \text{ m}^3$  والحجم النهائي  $0.1 \text{ m}^3$  احسب كل من  $\Delta U$ ,  $W$ ,  $q$ ,  $V_4$ ,  $V_3$  لكل خطوة ثم احسب  $q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  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

$$q_4 = 0$$

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

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

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

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

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

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

ربط القانون الاول بالقانون الثاني في الدينامية الحرارية

$$dU = \underline{d}q - \underline{d}w$$

$$C_V dT = T dS - P dV$$

بالقسمة على  $T$

$$T dS = C_V dT + P dV$$

$$+ R \ln \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{وعند اخذ التكامل يصبح}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{عند ثبوت الحجم}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{عند ثبوت درجة الحرارة}$$

وباستخدام العلاقة  $C_p - C_V = R$  و  $V = RT/P$  والتعويض عنهما في المعادلة\*:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = (C_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \left[ \frac{RT_2}{P_2} / \frac{RT_1}{P_1} \right]$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{عند ثبوت } T$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{عند ثبوت } P$$

### 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.