

Ain Shams University
Faculty of Engineering
Mech. Power Eng. Dpt.

جامعة عين شمس
كلية الهندسة
قسم هندسة القوى الميكانيكية



الديناميكا الحرارية Thermodynamics

ا.د. / محمد نبيل صبري

Prof. Mohamed-Nabil Sabry

الطبعة الخامسة

5th Edition

المحتويات

7.....	تمهيد موجه لأعضاء هيئة التدريس	0.
11.....	INTRODUCTION مقدمة	1.
11.....	مجال دراسة الديناميكا الحرارية	1 - 1
12.....	الخطوط العامة للدراسة	2 - 1
14.....	النص بالإنجليزية ENGLISH TEXT	3 - 1
15.....	BASIC CONCEPTS مفاهيم أساسية	2.
15.....	النظم SYSTEM	1 - 2
15.....	وجهتي النظر الماكرو سكوبية MACROSCOPIC والميكرو سكوبية MICROSCOPIC	2 - 2
16.....	خواص الحالة STATE PROPERTIES ومفهوم الاتزان EQUILIBRIUM	3 - 2
16.....	الإجراءات والدورات PROCESSES AND CYCLES	4 - 2
17.....	المفاهيم والقوانين CONCEPTS AND LAWS	5 - 2
17.....	الأبعاد والوحدات DIMENSIONS AND UNITS	6 - 2
19.....	الكثافة DENSITY والخواص المتعلقة بها	7 - 2
20.....	الضغط PRESSURE	8 - 2
21.....	درجة الحرارة TEMPERATURE والقانون الصفري ZERO'TH LAW	9 - 2
22.....	مقاييس درجة الحرارة TEMPERATURE SCALES ووسائل قياسها	10 - 2
25.....	مبدأ بقاء المادة CONSERVATION OF MASS	11 - 2
26.....	النص بالإنجليزية ENGLISH TEXT	12 - 2
30.....	أمثلة محلولة على المفاهيم الأساسية EXAMPLES	13 - 2
33.....	ENERGY والطاقة والقانون الأول FIRST LAW أشكال الطاقة	3.
33.....	تعريف الطاقة	1 - 3
33.....	أشكال الطاقة الميكانيكية MECHANICAL ENERGY FORMS	2 - 3
34.....	شغل القوى الموزعة في حجم النظم WORK OF VOLUME DISTRIBUTED FORCES	3 - 3
36.....	شغل القوى الموزعة على السطح WORK OF SURFACE DISTRIBUTED FORCES	4 - 3
39.....	شغل القوى المؤثرة على الخط WORK OF LINE DISTRIBUTED FORCES	5 - 3
40.....	الطاقة الداخلية INTERNAL ENERGY	6 - 3
41.....	الحرارة HEAT	7 - 3
41.....	أشكال أخرى للطاقة OTHER FORMS	8 - 3
42.....	صيغات القانون الأول FIRST LAW FORMULATIONS	9 - 3
45.....	النص بالإنجليزية ENGLISH TEXT	10 - 3
50.....	أمثلة محلولة على مفاهيم الطاقة EXAMPLES	11 - 3

4. المادة النقية PURE SUBSTANCE ومعادلات الحالة EQUATIONS OF STATE 55.....

55.....	تعريف	1 - 4
55.....	PHASE CHANGE تغير الطور	2 - 4
60.....	THERMODYNAMIC TABLES AND CHARTS جداول وخرائط الخواص الترموديناميكية	3 - 4
63.....	IDEAL GAS EQUATION OF STATE معادلة الحالة للغازات التصورية	4 - 4
64.....	CALORIFIC EQUATION OF STATE معادلات الحالة الحرارية	5 - 4
67.....	REAL GAS EQUATION OF STATE معادلات الحالة للغازات الحقيقية	6 - 4
71.....	IDEAL GAS MIXTURES مخاليط الغازات التصورية	7 - 4
74.....	ENGLISH TEXT النص بالإنجليزية	8 - 4
81.....	EXAMPLES أمثلة محلولة على المادة النقية ومعادلات الحالة	9 - 4

5. تطبيقات على القانون الأول للديناميكا الحرارية 87.....

87.....	CLOSED SYSTEM PROCESSES إجراءات النظم المغلق	1 - 5
89.....	OPEN SYSTEM PROCESSES إجراءات النظم المفتوح	2 - 5
93.....	PROBLEM SOLVING METHODOLOGY منهجية التعامل مع مسائل تبادل الطاقة	3 - 5
96.....	ENGLISH TEXT النص بالإنجليزية	4 - 5
100.....	EXAMPLES أمثلة محلولة على القانون الأول	5 - 5

6. القانون الثاني للديناميكا الحرارية SECOND LAW OF THERMODYNAMICS 109.....

109.....	تعريف	1 - 6
109.....	SOURCES OF IRREVERSIBILITY مصادر اللا انعكاسية	2 - 6
110.....	HEAT ENGINES الآلات الحرارية	3 - 6
113.....	SECOND LAW STATEMENTS صياغات القانون الثاني	4 - 6
114.....	EQUIVALENCE OF SECOND LAW STATEMENTS تكافؤ صياغات القانون الثاني	5 - 6
116.....	CARNOT CYCLE AND CARNOT PRINCIPLES دورة كارنو وتبعاتها	6 - 6
121.....	ENGLISH TEXT النص بالإنجليزية	7 - 6
126.....	EXAMPLES أمثلة محلولة على القانون الثاني	8 - 6

7. الاضمحلال ENTROPY 131.....

131.....	CLAUSIUS INEQUALITY متباينة كلاوزيوس	1 - 7
133.....	ENTROPY (CLOSED UNIFORM SYSTEM) الاضمحلال في نظم مغلق متجانس	2 - 7
134.....	ENTROPY AS A FUNCTION OF STATE PROPERTIES الاضمحلال كدالة في باقي خواص الحالة	3 - 7
137.....	T-S AND H-S CHARTS خرائط T-s و H-s	4 - 7
138.....	ENTROPY OF A NON-UNIFORM SYSTEM اضمحلال النظم غير المتجانس	5 - 7
139.....	ENTROPY OF AN OPEN SYSTEM اضمحلال النظم المفتوح	6 - 7

142.....	ENTROPY FROM CARATHEODORY	الاضمحلال من صياغة كاراثيودوري	7 - 7
144.....	ENTROPY AND THERMODYNAMIC PROBABILITY	الاضمحلال والاحتمالية الترموديناميكية	8 - 7
148.....	PRINCIPLE OF ENTROPY INCREASE	مبدأ زيادة الاضمحلال	9 - 7
148.....		تأملات فلسفية حول قوانين الديناميكا الحرارية	10 - 7
154.....	ENGLISH TEXT	النص بالإنجليزية	11 - 7
165.....	EXAMPLES	أمثلة محلولة على الاضمحلال	12 - 7
175.....	EXERGY OR AVAILABILITY	القابلية	8
175.....	PREAMBLE	تمهيد	1 - 8
175.....	MAXIMUM WORK AND IRREVERSIBILITY	أقصى شغل واللاانعكاسية	2 - 8
176.....	AVAILABILITY – EXERGY	القابلية	3 - 8
178.....	SECOND LAW EFFICIENCY	الكفاءة من منظور القانون الثاني	4 - 8
179.....	ENGLISH TEXT	النص بالإنجليزية	5 - 8
182.....	EXAMPLES	أمثلة محلولة على القابلية	6 - 8
184.....	EXERCISES	تمارين	9
201		مراجع	

تمهيد موجه لأعضاء هيئة التدريس

هذا التمهيد موجه للمتخصصين أو لأعضاء هيئة التدريس الراغبين في استخدام الكتاب كمساعد لتدريس المقرر. أما القارئ الذي يتعرف لأول مرة على علم الديناميكا الحرارية فالأفضل أن ينتقل مباشرة للمقدمة الواردة في الفصل الأول.

هذا الكتاب يمثل الجزء الأول من كتابين عن الديناميكا الحرارية، وهو يغطي ما اصطلح على تدريسه في مادة Thermodynamics 1 في أغلب الجامعات، والتي تشمل المفاهيم الأساسية Basic concepts وخواص المادة النقية Pure substance والغازات التصورية Ideal gases والقانونين الأول والثاني للديناميكا الحرارية First Law and Second Law of thermodynamics. يشمل الجزء الأول أيضا إدخال مفاهيم أساسية مبنية على القانون الثاني وأهمها الاضمحلال Entropy والقابلية Exergy or Availability.

أما الجزء الثاني والذي سيظهر في كتاب مستقل، فيغطي المادة التي اصطلح على تسميتها Thermodynamics 2 والتي تشمل تطبيق المفاهيم الأساسية في أحد المجالين التاليين. المجال الأول يضم الدورات بكافة أشكالها مثل دورات توليد الطاقة في صورة شغل Power cycles ودورات التبريد Refrigeration cycles. يستخدم مفهوم القابلية لتحليل هذه الدورات واستنباط وسائل تحسينها. المجال الثاني يتعرض لمواضيع متقدمة مثل مبادئ الديناميكا الحرارية الكيميائية Chemical thermodynamics، بما في ذلك الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium، بالإضافة لمعادلات ماكسويل الترموديناميكية Maxwell thermodynamic relations والتي تستخدم لحساب خواص الغازات الحقيقية.

علم الديناميكا الحرارية علم مستقر إلى حد كبير، ولكن ما زالت هناك بعض الخيارات التي تميز كتاب عن آخر. هذه المقدمة هدفها استعراض تلك الخيارات وشرح أسباب الأخذ بها.

الخيار الأول يتعلق باللغة

أجمع علماء التربية في العالم، على أن استيعاب المفاهيم الأساسية المجردة يتم بسهولة حينما تصل للطالب بلغته الأم عن لو تلقاها بلغة أجنبية، مهما كانت درجة إتقانه لها. التعلم باللغة الإنجليزية (إن لم تكن هي اللغة الأم) له بعض المزايا أيضا، حيث إنه يفتح للطالب الطريق للاطلاع على مراجع أجنبية، كما أنه يسمح له حينما يتخرج أن يتعامل مع منتجات يتم تبادلها عبر التجارة الخارجية، مواصفاتها مكتوبة عادة باللغة الإنجليزية. الجمع بين الميزتين، كان خيار الكثير من الدول المتقدمة غير الناطقة باللغة الإنجليزية (فرنسا وألمانيا على سبيل المثال) بطرق مختلفة. المواد التي تدرس في السنوات الأولى والتي عادة ما تتعرض لمفاهيم أساسية مجردة يجب أن يعتمد الشرح فيها على اللغة الأم، أما المواد في السنين الأخيرة، وهي عادة ما تكون مكرسة للتطبيقات، فيها نسب متفاوتة من المواد التي تدرس بالإنجليزية، حيث إن التطبيقات هي التي ستؤول للخريج للتعامل مع آلات أو معدات بمواصفات مكتوبة باللغة الإنجليزية عادة. باعتبار أن هذا الكتاب مكرس لمادة تلعب فيها المفاهيم الأساسية المجردة دورا كبيرا، فإن الشرح سيتم أساسا باللغة العربية، عدا المصطلحات التي تظهر باللغتين. ولكن اللغة الإنجليزية ستبقى حاضرة أيضا وبقوة في عدة مواضع في هذا الكتاب:

- جميع المصطلحات الواردة في الكتاب ستظهر باللغتين العربية والإنجليزية.
- جميع الرموز والمعادلات ستكتب كما لو كانت في كتاب باللغة الإنجليزية (حروف لاتينية وإغريقية)
- جميع الأبواب تنتهي بنص باللغة الإنجليزية يتعرض بشكل مختصر لجميع المفاهيم الواردة في النص العربي
- جميع الأمثلة وحلولها مكتوبة باللغة الإنجليزية
- يصاحب الكتاب عرض تقديمي (Power point presentation) باللغة الإنجليزية على أساس أن أغلبه أشكال بيانية أو معادلات أو مصطلحات في جمل قصيرة جدا. الشرح بداخل المدرج يتم باللغة العربية، ولكن المادة العلمية المتمثلة في شرائح العرض التقديمي والمكتوبة باللغة الإنجليزية تبقى مع الطالب للمراجعة السريعة. وبذلك يكون الطالب قد فهم بالأسلوب الميسر باستخدام لغته الأم، وفي نفس الوقت حصل على جرعة كافية من اللغة الإنجليزية في هذه المادة، لكي يتابع مرجع أجنبي، أو لكي يتفاعل مع أجهزة ومعدات مستوردة.

الخيار الثاني يتعلق بدور الكتاب كجزء من وسائل التعلم

حيث إن هذا الكتاب مخصص أساسا لكي يكون سندا للطالب في إطار مقرر معد بصورة تسمح بالتعلم الإلكتروني E-Learning، فإن الكاتب حرص على أن يشتمل على كافة المعلومات والقواعد والمعادلات المطلوبة بدون استثناء، ولكن في أسلوب موجز إلى حد كبير، يصلح لإيجاد المعلومة المطلوبة بسرعة وبدون إسهاب. المقرر الإلكتروني به مساعدات شرح أخرى متعددة مثل المحاضرات الكاملة المسجلة بالفيديو وتمارين تفاعلية وروابط لمواقع بها موارد تعليمية إضافية، بحيث تضمن الاستيعاب الجيد للمادة، بصورة أكثر شمولاً من مجرد كتاب.

الخيار الثالث يتعلق بالدقة في تعريف المفاهيم الأساسية والدقة في استنباط المعادلات المرتبطة بها

يتجلى ذلك في عدة مواضع في الكتاب، أولها أسلوب حساب الشغل. كثير من الطلاب يتصور أن هناك أسلوب واحد لحسابه وهو $W = \int PdV$ وهو أمر ليس صحيحا. في هذا الكتاب نبدأ بتعريف الشغل كمفهوم عام ثم ننقل لدراسة أنواع القوى المحدثة له من حيث مصدرها أو من حيث توزيعها الفراغي (مركزة في نقطة أو موزعة على مساحة مثلا). نستنبط بدءا من التعريف الأساسي أولا الشغل الناتج عن قوى مختلفة مثل قوى المرونة أو قوى المجال الكهربائي مثلا وكلاهما لا يحتوي لا على ضغط ولا على حجم! وبالتالي فإن العلاقة المذكورة أعلاه لا تنطبق. ثم نأتي للشغل الناتج عن قوى الضغط التي تحدث تغيرا في الحجم (شغل تغير الحجم work of changing volume). نكتب أولا العلاقة التي تسمح بحساب الشغل في صورتها العامة، بدءا من المفاهيم الأساسية، ثم نطبق عليها ثلاثة شروط تبسيطية وهو ما سيصل بنا إلى الصورة المعروفة المذكورة أعلاه. ويتم التوكيد على أن هذا الصورة صحيحة إذا وإذا فقط تحققت الشروط الثلاثة. في الكثير من الكتب يتم الاستنتاج بصورة متسرعة إلى حد ما، بحيث لا يرى الطالب ما كان يجب أن نفترضه لكي نستخدم المعادلة الناتجة. ثم نقدم أمثلة بها ضغط وحجم ولكن الشغل لا يساوي الصيغة أعلاه، لعدم تحقق أحد الشروط الضرورية.

يتجلى ذلك أيضا في أكثر من موضع خاص بالقانون الثاني وبالأخص بالاضمحلال entropy. القانون الثاني يؤكد أساسا أن جميع الإجراءات الحقيقية غير انعكاسية irreversible. المقصود بذلك أنه إذا تم إجراء على نظم ما فلا يمكن العودة بالنظم وجوارها لحالتها الابتدائية. كلمة "العودة" تفترض ضمنا أن المسألة تتعلق بالزمن. في الحقيقة القانون الثاني يتعلق أساسا بفكرة أن الزمن لا يعود للوراء. وبالرغم من ذلك فإن الزمن غائب في جميع المعادلات التي نكتبها والمستنتجة من القانون الثاني، وهو أمر مستغرب ويجب أن يستوقفنا، وخاصة أن إغفال الزمن يؤدي لعلاقات غير صحيحة أو على

الأقل غير دقيقة في بعض الأحوال كما سنرى فيما يلي. لحسن الحظ أن ذلك ليس له تأثير على العلاقات النهائية التي نستخدمها يوميا ولكنه يجنبنا المرور على خطوات ببنية غير صحيحة أو على الأقل غير دقيقة، وبالتالي قد يسهم ذلك في إزالة قدر كبير من الإبهام الوارد في الكثير من الكتب وذلك في موضوع مجرد وصعب الاستيعاب أصلا.

نبدأ أولا بمبدأ زيادة الاضمحلال principal of entropy increase الخاص بالنظم المنعزلة isolated systems والذي يكتب عادة على الصورة:

$$\Delta S \geq 0$$

(حيث يرمز S إلى الاضمحلال). لاحظ أن الرمز Δ لا يعني سوى الفارق بين أي حالتين، بدون اشتراط أي علاقة بينهما. من المفهوم ضمنا أننا نتوقع أن نحسب الفارق بين حالتين الثانية فيهما تأتي زمنيا بعد الأولى. ولكن ذلك مفهوم ضمنا فقط. العلاقة بصورتها السابقة لا تمنعنا من حساب الفارق بين أي حالتين حتى ولو كان ذلك في الاتجاه الزمني المعاكس. الأفضل، أو الأكثر دقة، أن نكتب هذا المبدأ على الصورة:

$$dS/dt \geq 0$$

(حيث يرمز t للزمن) وبذلك لا نحتاج لافتراض أي شيء، لنحصل على علاقة صحيحة دائما. قد يعترض البعض باعتبار أن ذلك كان مفهوما بالبداية ولا جديد في ذلك. هذا المثال البسيط الهدف منه التحضير لمثال آخر أقل بداهة سيظهر فيه كيف يؤدي إغفال دور الزمن إلى مشاكل لا لزوم لها ويمكن تجنبها بسهولة.

فلندرس حالة نظم يتبادل حرارة Q مع جواره. يعبر عادة عن التغير في الاضمحلال حينئذ بإحدى الصورتين:

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} \quad \text{or} \quad \Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

بداخل التكامل كمية تعبر عن مقدار صغير من الحرارة المتبادلة. ولكن لأن هذا المقدار ليس تقاضا تماما، إذ أن الحرارة خاصة إجراء وليست خاصة حالة فلا يصح أن نقول dQ . كل هذا صحيح ولا نجادل فيه. ولكن الكمية المكتوبة لا معنى لها، إذ لا يصح أن أجري التكامل على كمية ليست معرفة تعريفا واضحا. لا يكفي أن أقول إنها ليست تقاضا تاما، بل يجب أن أوضح ما هي تحديدا. الحقيقة أن هذا الرمز الغريب δ أو d غير موجود في جميع كتب الرياضيات تحت علامة التكامل (أقصد كتب الرياضيات وليس كتب الديناميكا الحرارية).

تجنب هذا الخطأ أمر يسير، يبدأ بتعريف صحيح للحرارة ذاتها. في أغلب الكتب، تعرف الحرارة على أنها طاقة تعبر حدود النظم نتيجة لفرق في درجات الحرارة وليست مرتبطة بعبور مادة. ولكن مهلا: ما الذي يحدث لحظيا إذا نشأ فارق في درجات الحرارة بين نظمين متجاورين؟ هناك علم كامل اسمه انتقال الحرارة heat transfer يؤكد أن ما ينشأ لحظيا هو "فيض" حراري Q heat flux يقاس بوحدة الوات. هذا العلم بالكامل مكرس لحساب الفيض كدالة في فرق درجات الحرارة فقط لا غير، وذلك في الحالات المختلفة. أما الحرارة Q ، ووحداتها جول، فهي تكامل الفيض على الزمن. بل أن جميع فروع الفيزياء، وليس فقط انتقال الحرارة، مبنية على ان فارق الجهد يولد فيضا. فارق الجهد الكهربائي يولد تيار كهربائي، فارق التركيز بين نقطتين يولد فيض من الكتلة، إلخ. بل أن الوحدة الأساسية في الكهرباء مثلا هي وحدة التيار (أمبير) أما الشحنة (كولومب) فهي وحدة مشتقة وتساوي أمبير ثانية، كدليل على أن الفيض هو الأساس. التعريف المعطى عادة للحرارة هو إذن تعريف للفيض الحراري وليس الحرارة. وبالتالي فإن الكمية القليلة من الحرارة التي كنا نريد أن نستخدمها لحساب الاضمحلال هي ببساطة Qdt وهي كمية مكونة من حاصل ضرب كميتين كالتاهما معرفة تعريفا واضحا لا ليس فيه، ويصبح بذلك:

$$\Delta S \geq \int \frac{Qdt}{T} \quad \text{or} \quad \frac{dS}{dt} \geq \frac{Q}{T}$$

الطريف أنه بدءاً من هذه النقطة الصحيحة رياضياً، سنصل، باستخدام رياضة بسيطة وواضحة، لذات النتائج التي تصل إليها جميع الكتب التي تستخدم الصورة الرياضية غير الصحيحة، وبالأخص معادلة جيبس Gibbs formula:

$$T dS = dU + P dV$$

في هذا الكتاب سنذكر الأسلوبين أعلاه في كتابة تغير الاضمحلال ونوضح الفرق بينهما حتى يحصل القارئ على الصورة الكاملة ولكيلا يتوه الطالب عند قراءة مراجع خارجية.

الخيار الرابع يتعلق بأسلوب إدخال مفهوم الاضمحلال . Entropy

المدخل المعتاد لهذا المفهوم يعتمد على متباينة كلاوزيوس Clausius inequality، وهو ما سنذكره في البداية، ونستخدمه لاستنباط العلاقة بين الاضمحلال وباقي الخواص. ولكننا لن نقف عند هذه النقطة. لا نريد أن نكتفي بأن يصل القارئ لمعادلات ليستخدماها في حل المسائل، ولكننا نسعى ليشعر بمعنى النتائج التي يحصل عليها. ولذلك، فسندخل من ثلاثة مداخل لهذا المفهوم المجرد والهام جداً في ذات الوقت، منهم المدخل التقليدي المشار إليه. المدخل الثاني يعتمد على صياغة كاراثيودوري Caratheodory للقانون الثاني. يمتاز هذا المدخل بأنه يركز أساساً على إجراء وليس دورة. كما أنه يركز على كون الاضمحلال خاصة حالة تتغير أثناء أي إجراء إذا وإذا فقط كان هناك تبادل حرارة أو تدخل أي مصدر من مصادر اللانعكاسية. وبالتالي يصبح مفهوماً للطالب المعنى الفيزيائي للحدين الذين يظهران في معادلة تعريف الاضمحلال. المدخل الثالث والأخير يعتمد على الترموديناميكا الإحصائية Statistical thermodynamics. ويمتاز بأنه يوضح بجلاء كيف يؤثر مقدار الفوضى أو عدم النظام أو العشوائية مباشرة على قيمة الاضمحلال. الحرارة هي صورة من صور الطاقة التي تتميز عن الشغل بكون طاقة حركة الجزيئات موجهة في جميع الاتجاهات بصورة عشوائية، بعكس الشغل أو طاقة الحركة العامة للجسم، فإنهما يتمان حينما تتحرك جميع الجزيئات (أو على الأقل نسبة محسوسة منهم) بصورة منظمة في نفس الاتجاه. كما أن الاحتكاك يقلل من درجة تنظيم حركة الجزيئات ويضفي عليها درجة من العشوائية. وبالتالي يشعر أيضاً الطالب بصورة محسوسة بمعنى كل حد من حدي المعادلة المعرفة للاضمحلال. كل واحد من هذه المداخل الثلاثة يصل في النهاية لنفس المعادلة ولكنه يلقي ضوءاً من زاوية مختلفة على هذا المفهوم المجرد وبالتالي يصل القارئ في نهاية الفصل إلى إحساس جيد بمعنى هذا المفهوم الجديد وتبعاته، أكثر من مجرد ترديده لعلاقات صماء.

1. مقدمة Introduction

1 - 1 مجال دراسة الديناميكا الحرارية

علم الديناميكا الحرارية (أو الترموديناميكا) Thermodynamics يدرس عمليات تحول الطاقة من صورة إلى أخرى. يتضح من هذا التعريف أن مجال دراسته يتسع ليشمل جميع الظواهر الطبيعية والصناعية حيث إن جميع الإجراءات التي تتم على ظهر الكرة الأرضية، بل في الكون، ترتبط بعمليات تبادل أو تحول للطاقة. الشمس هي مصدر الطاقة الرئيسي للكرة الأرضية وبدونها تتوقف الحياة. الشمس ليست فقط مسؤولة عن توفير درجة حرارة مناسبة للحياة على الأرض، ولكنها توفر الطاقة اللازمة لتبخير المياه evaporation من البحار والمحيطات، وحينما يرتفع البخار لأعلى (اكتساب طاقة وضع potential energy) يبرد في طبقات الجو العليا (تبادل حرارة heat transfer) ويتكثف condensates وتتكون بذلك السحب. تتولى الرياح wind (شكل آخر من الطاقة، ينتج أيضا من الشمس) توزيع السحب قبل أن تهطل المياه منها مطرا تنتظره جميع الكائنات الحية (نباتات وحيوانات وبشر). كما أن حركة الرياح تؤدي لتولد طاقة كهربية في السحب يتم تفريغها electric discharge في صورة برق. كما أن الشمس تغذي النباتات بالطاقة اللازمة للقيام بعملية التمثيل الضوئي اللازمة لنموها، والتي تتغذى عليها جميع الكائنات الحية الأخرى من خلال استهلاك الطاقة الكيماوية chemical energy المخزنة في الثمار. عدد عمليات تبادل وتحول الطاقة داخل جسم الإنسان وجميع الكائنات الحية الأخرى أيضا كبير ومتنوع. الزلازل والبراكين والعواصف كلها ظواهر طبيعية تتجلى فيها عمليات تحول للطاقة بمعدلات عالية. تحتاج جميع الصناعات لطاقة وهي أحد أهم أسباب ارتفاع معدل استهلاك الطاقة في الدول المتقدمة مقارنة بالدول النامية.

نظرا لكل ما تقدم فإن الطاقة لها تاريخ مع البشر وكثيرا ما كانت العنصر الحاسم في انتقال البشر من عصر لعصر آخر، من خلال ترويض شكل ما من أشكال الطاقة. امتلاك النار، وهي شكل من أشكال الطاقة، أدى لتحولات كبيرة في حياة البشر من خلال إمكانية صهر المعادن وعمل أدوات صيد وزراعة مفيدة. يؤرخ للثورة الصناعية الأولى باختراع الآلة البخارية والتي فتحت الباب لبناء آلات تحل محل العمل اليدوي. أما الثورة الصناعية الثانية فيؤرخ لها بامتلاك الطاقة الكهربائية. الطاقة النووية أعطت للدول التي امتلكت هذه التكنولوجيا مزايا عسكرية واستراتيجية حاسمة.

إن معدلات استهلاك الطاقة العالية والمتزايدة بالإضافة لمحدودية المصادر المتاحة منها الآن، والآثار البيئية Environmental Impact المدمرة من خلال التغيرات المناخية climate changes الناتجة عن حرق الوقود الأحفوري fossil fuel دفعتنا للبحث عن مصادر جديدة ومتجددة للطاقة New and Renewable Energy Sources سواء الطاقة الشمسية solar energy أو طاقة الرياح wind energy وغيرها مع ترشيح استهلاكها Energy Conservation، وكل ذلك يعتمد أيضا بدرجة كبيرة على المبادئ الترموديناميكية.

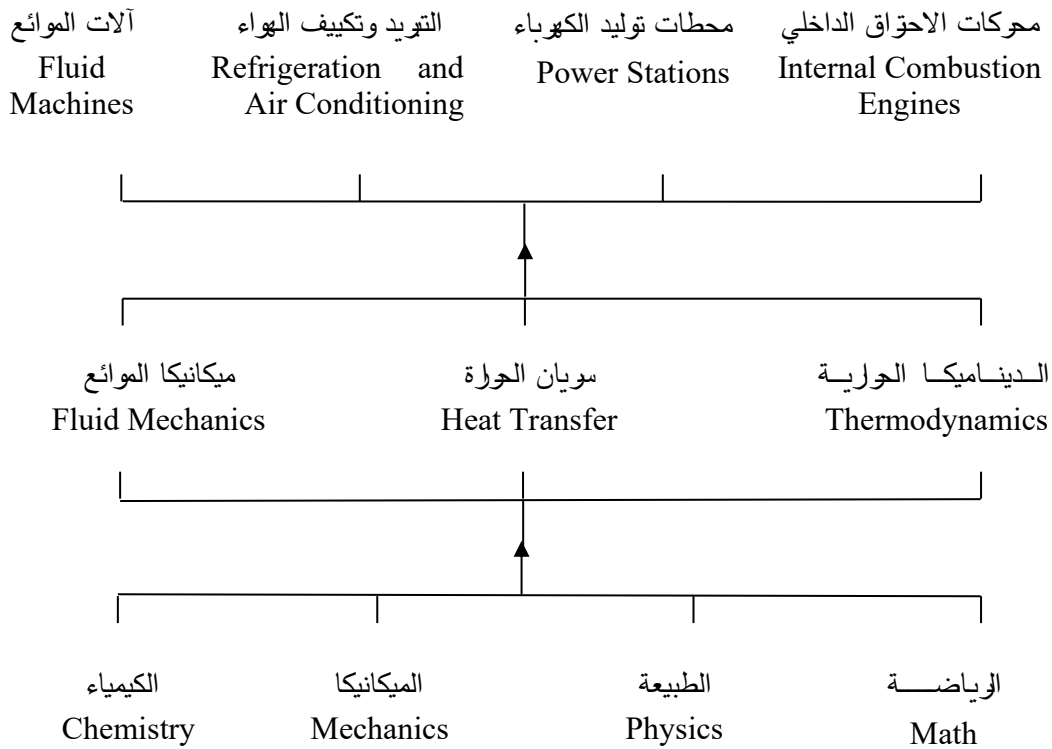
كان تحول الحرارة إلى طاقة ميكانيكية وبالعكس هو البداية التاريخية لعلم الديناميكا الحرارية، ومنه جاء اسمه. سيحتل هذا التحول مكانا بارزا في دراستنا نظرا لطبيعته الخاصة، ولكن بدون إغفال الأشكال الأخرى لتحولات الطاقة حيث إن قوانين الديناميكا الحرارية قوانين عامة تسري على تحولات الطاقة بجميع صورها.

من الناحية التعليمية، فإن بناء معلومات مهندس الطاقة يتم على ثلاثة مستويات كما هو موضح بالجدول 1-1. المستوى الأول (من أسفل) يحتوي على العلوم الأساسية مثل: رياضة، فيزياء، ميكانيكا، كيمياء والتي تلزم لدراسة المواد التي ستليها. في المستوى التالي تأتي المواد الهندسية الأساسية (أي المواد الهندسية ذات الطابع النظري). تشمل علم الديناميكا الحرارية، كما ذكرنا آنفا، وهو يدرس تحول الطاقة من صورة لأخرى وبالأخص تحول الطاقة الحرارية إلى طاقة ميكانيكية وبالعكس. علم سريان (أو انتقال) الحرارة Heat Transfer يدرس انتقال الحرارة من مكان لآخر ولكن بدون

التحول إلى صورة أخرى. أما علم ميكانيكا الموائع Fluid Mechanics فيدرسا انتقال وتحول الطاقة الميكانيكية لصورها المختلفة (شغل ميكانيكي - طاقة وضع - طاقة حركة). الكثير من مبادئ علمي انتقال الحرارة وميكانيكا الموائع تتبع من الديناميكا الحرارية، حيث إنهما معنيان بتبادل الطاقة. ولكن جرى العرف على إفرادها على عدد كبير من المواد، للطلاب المتخصصين في مجال الطاقة حتى يمكن دراسة كل نوع من أنواع تبادل الطاقة بالتفصيل الذي يستحقه، أو على العكس ضم جميع هذه المواد في مادة واحدة لطلاب الأقسام الأخرى والذين لا يهتمون كثيرا بالتفاصيل (عادة ما تسمى المادة المجمعلة هندسة حرارية). في المستوى الأخير نجد المواد الهندسية التطبيقية. بنظرة سريعة على هذا السطر الأخير يمكن التعرف على التطبيقات الممكنة للديناميكا الحرارية: محركات الاحتراق الداخلي Internal Combustion Engines، محطات توليد الكهرباء Power Plants، أجهزة التكييف والتبريد Refrigeration and Air Conditioning، آلات الموائع Hydraulic Machines مثل المضخات والضواغط والتوربينات.

جدول 1-1 موقع الديناميكا الحرارية في البرنامج الأكاديمي

Table 1 – 1 The place of Thermodynamics in the academic program



2 - 1 الخطوط العامة للدراسة

يتعرض هذا الجزء الأول لأساسيات الديناميكا الحرارية. سنبدأ فيه بعرض عام لبعض المفاهيم الأساسية (فصل 2) التي يتعامل معها علم الترموديناميكا، يليها إدخال لمفهوم الطاقة وقانون بقاؤها وهو القانون الأول (فصل 3). إن تبادل الطاقة يحدث في إطار العالم المادي ولذلك يجب دراسة الخصائص الترموديناميكية للمواد التي تتأثر بعملية التبادل (فصل 4). بعد ذلك يصبح من الممكن دراسة تطبيقات هامة للقانون الأول (فصل 5). سيتم عرض القانون الثاني (فصل 6) قبل الدراسة التفصيلية لأحد أهم تبعاته وهو الاضمحلال (فصل 7). نختتم ببعض التطبيقات على القانون الثاني (فصل 8).

في الجزء الثاني من هذه المادة سنطبق القوانين الأساسية لدراسة الآلات الحرارية الهامة، كما سنتعرض لأحد التفاعلات الكيميائية الهامة، وهو عملية الاحتراق، من وجهة النظر الترموديناميكية. وفي النهاية نتعرض لعملية الاتزان الترموديناميكي والعلاقات الترموديناميكية المتقدمة بين خواص المواد المتعلقة بتبادل الطاقة.

1. Introduction

1.1. The field of Thermodynamics

Thermodynamics studies energy transformations from one form to another, which encompasses virtually all natural and industrial phenomena. Processes occurring without energy exchange are rather rare. Heat from sun, kinetic and potential energies as well as latent heats linked with wind and rain, electricity from thunder, chemical energy in food that is transformed through metabolism into other useful forms are all examples of energy exchanges in natural phenomena to name just a few. In industrial processes, combustion engines, steam power plants producing electricity, energy exchanges in refrigerators, air conditioning devices and pumps, chemical industries are also few among many areas base on thermodynamics.

The high rate of increase of energy consumption, linked with industrialization as well as modernization, has resulted in negative environmental impact and energy crisis worldwide. Thermodynamics is also useful in exploiting new and renewable energy sources (solar, wind ...) as well as energy conservation to reduce consumption of this scarce resource.

Academically, in a simplified scheme of three levels: Fundamental sciences (Math, Physics ...), Basic Engineering Sciences, Applied Engineering Sciences, thermodynamics is in the second level, paving the way for applications including internal combustion engines, power plants, HVAC (heating refrigeration and air conditioning) and Fluid machines.

1.2. Study plan

Basic concepts will be reviewed in chapter 2, followed by energy concepts and an introduction to First Law in chapter 3. Properties of materials exchanging energy are presented in chapter 4. These chapters constitute a necessary introduction to applications of the First Law (chapter 5) and introduction of the Second Law (chapter 6) of Thermodynamics. Chapter 7 defines an important consequence of the second law, which is Entropy, while chapter 8 studies an application, which is Exergy or availability.

2. مفاهيم أساسية Basic Concepts

1 - 2 النظام System

النظم System هو أي جزء من الكون قررنا أن نركز عليه دراستنا. الجزء الباقي من الكون يسمى الجوار Surroundings or Neighborhood والفاصل بينهما يسمى الحدود Boundaries. الحدود قد تكون مادية أو تخيلية، كما أنها قد تكون ساكنة أو متحركة. فمثلا إذا أردنا أن ندرس ما يحدث لغاز موجود داخل وعاء محكم، فإن حدود النظم مادية وهي جدار الوعاء وهي ساكنة، إن كان الوعاء لا يتحرك. إما إذا كان الوعاء به فتحة تسمح بدخول وخروج الغاز، فإن جزء من حدود النظم تخيلي وليس ماديا (المساحة المرتبطة بالفتحة) ولكن هذه الحدود ما زالت ساكنة أيضا. مثال آخر، إذا أردنا أن ندرس حركة طائرة، فإننا عادة ما نتخيل نظم عبارة عن متوازي مستطيلات يحيط بالطائرة ويتحرك معها بنفس سرعتها، لندرس ما يحدث بداخل هذا النظم. هذا النظم حدوده تخيلية، كما أنها ليست ساكنة. إذا كانت المادة لا تعبر حدود النظم يسمى نظم مغلق Closed System وأحيانا ما يسمى كتلة تحت الملاحظة Control mass. أما إذا كانت المادة تعبر حدود النظم فيسمى نظم مفتوح Open System وأحيانا ما يسمى حجم تحت الملاحظة Control volume. النظم المنعزل Isolated System لا تعبر حدوده مادة ولا طاقة.

2 - 2 وجهتي النظر الماكروسكوبية Macroscopic والميكروسكوبية Microscopic

يمكن دراسة الديناميكا الحرارية من وجهتي نظر مختلفتين. في وجهة النظر الأولى والمسماة ماكروسكوبية Macroscopic (والتي تشكل أساس الديناميكا الحرارية التقليدية Classical Thermodynamics) نعتبر أن المادة التي تتبادل الطاقة كلاً متصلاً a continuum of mater بصرف النظر عن تركيبها الداخلي Internal structure من جزيئات أو ذرات. وتقوم الدراسة على الخصائص التي لها تأثير على حواسنا (وبالتالي يمكن قياسها) سواء بصورة مباشرة أو غير مباشرة كالضغط ودرجة الحرارة، الخ.

أما في وجهة النظر الثانية والمسماة ميكروسكوبية Microscopic نعتبر أن المادة التي تتبادل الطاقة مكونة من عدد كبير من الجزيئات molecules في حالة حركة دائبة وتصادمات عشوائية. ندرس أولاً سلوك الجزيء الواحد ثم يتم الحصول على الخصائص الكلية Global Properties التي يمكن الإحساس بها بحواسنا (والتي تشكل عماد وجهة النظر الماكروسكوبية) عن طريق أخذ متوسطات على كل الجزيئات باستخدام الطرق الإحصائية.

إن وجهة النظر الميكروسكوبية (والتي تشكل أساس علم الترموديناميكا الإحصائية Statistical Thermodynamics) تساعد على فهم عدد من الظواهر التي من الصعب فهمها باستخدام وجهة النظر الماكروسكوبية. ولكن يعيها أنها تعتمد على عدد من الفروض بشأن تركيب المادة الداخلي وسلوك الجزيئات بالإضافة لأنه للوصول إلى العلاقات بين الخواص الكلية - ذات الأهمية العملية - يلزم استخدام وسائل رياضية معقدة نسبياً بالمقارنة بوجهة النظر الماكروسكوبية.

في هذه الدراسة سنستخدم أساساً الترموديناميكا الكلاسيكية مع الاكتفاء بالإشارة للترموديناميكا الإحصائية في مواضع قليلة باستخدام رياضة مبسطة، لتوضيح وتفسير بعض الظواهر التي لا يوجد لها تفسير هين باستخدام الطرق الكلاسيكية.

2 - 3 خواص الحالة State Properties ومفهوم الاتزان Equilibrium

عندما يتبادل النظم طاقة مع جواره، فإن حالته State تتغير. ولذلك فنحن بحاجة لكميات طبيعية نستطيع أن نصف بها الحالة كميًا قبل وبعد تبادل الطاقة. إذا كانت هذه الكميات لا تعتمد على الطريقة التي وصل بها النظم إلى هذه الحالة ولكن على الحالة نفسها فقط فإن هذه الكميات تسمى خاصة حالة State Properties من أمثلة هذه الخواص الضغط والحجم والسرعة، الخ.

يمكن لهذه الخواص أن تصف الحالة الداخلية Internal state وهي التي تصف النظم بدون الإشارة لجواره (مثل الحجم ودرجة الحرارة) أو الحالة الخارجية External state وهي التي تصف حالة النظم بالنسبة لجواره (مثل السرعة وطاقة الوضع).

تنقسم خواص الحالة إلى خواص كمية Extensive properties أي تعبر عن مدى كبر النظم (مثل الكتلة والحجم والوزن...) وخواص غزارة Intensive properties وهي لا تعتمد على كتلة النظم ولكنها ثابتة في كل جزء منه (مثل درجة الحرارة والكثافة...). لأجل التمييز بسهولة بين النوعين السابقين، نتخيل أن لدينا نظم عرفنا عليه خاصة حالة وكانت قيمتها x . إذا قسمنا النظم تخيلياً إلى جزأين متساويين، فهل تكون الخاصة المناظرة في كل جزء قيمتها x أم $x/2$ ؟ إذا كانت الخاصة المعنية هي الكتلة أو الحجم، فإن قيمة حجم أو كتلة نصف النظم هي نصف حجم أو كتلة النظم الكلي. وبالتالي فهي خواص كمية. أما إذا كانت الخاصة المعنية هي درجة الحرارة مثلاً، فإن قيمة درجة حرارة نصف النظم هي ذاتها قيمة درجة حرارة النظم الكلي، وبالتالي فهي خاصة غزارة. أما الخواص النوعية Specific Properties فهي خواص غزارة نتجت عن قسمة خاصة كمية على خاصة كمية أخرى. مثلاً الحجم النوعي Specific Volume يعرف بأنه الحجم مقسومة على الكتلة (أي مقلوب الكثافة في الواقع) وبالتالي فإنه يعتبر خاصة غزارة. مثال آخر كثافة الشحنات الكهربائية Electric charge density على سطح مكثف كهربائي وهي معرفة على أنها الشحنة الكهربائية مقسومة على مساحة المكثف وكلاهما خواص كمية ولكن النسبة بينهما خاصة نوعية وبالتالي حالة خاصة من خواص الغزارة.

يجب أن نلاحظ أنه لأجل تعريف خواص النظم يجب أن يكون النظم متزاناً System in equilibrium. النظم المتزن هو النظم الذي لا يستطيع أن يحدث أي تغير في حالته تلقائياً Spontaneously أي بدون مؤثر خارجي. سيستتبع ذلك بالضرورة تساوي بعض خواص الغزارة بداخل النظم مثل الضغط (للاتزان الميكانيكي Mechanical equilibrium) ودرجة الحرارة (للاتزان الحراري Thermal equilibrium). هناك شروط أخرى للاتزان الكيماوي Chemical equilibrium ستدرس في الجزء الثاني. يكون النظم متزاناً مع نظم آخر (أو مع جواره) إذا لم يحدث أي تغير في حالتيهما عند اتصالهما ببعضهما البعض.

2 - 4 الإجراءات والدورات Processes and cycles

الإجراء Process هو مجموع الحالات التي يمر بها نظم إذا تغيرت خاصة حالة واحدة على الأقل فيه بشكل مضطرب. إن خواص الحالة لا تعرف لنظم إلا في حالة الاتزان. عندما يحدث أي تغير في النظم فإنه يمر بسلسلة من حالات عدم الاتزان. على سبيل المثال، إذا ضغط مكبس على نظم، فإن المنطقة القريبة من المكبس سيرتفع ضغطها أولاً قبل باقي النظم، مما يعد خروجاً عن حالة الاتزان، ولكن الضغط سرعان ما يتجانس بداخل النظم ويعود بذلك إلى حالة الاتزان. نفس الشيء بالنسبة لسريان الحرارة حيث أن درجة الحرارة على السطح يجب أن تكون مختلفة عن باقي الجسم لكي تنتشر الحرارة بسرعة ونستعيد حالة الاتزان بعد ذلك. فإذا كان الانحراف عن حالة الاتزان صغيراً، أو إذا استمر لفترة زمنية قصيرة صعب قياس أي شيء خلالها، فإننا يمكن أن نهمله للتبسيط ونقول إن الإجراء شبه متزن Quasi - equilibrium Process. هناك إجراءات خاصة تتم بثبوت أحد الخواص مثل الإجراء بثبوت الحجم Isochoric or Isometric or

Constant Volume أو الإجراء بثبوت الضغط Isobaric or Constant Pressure أو الإجراء بثبوت درجة الحرارة (Isothermal or Constant Temperature) أو الإجراء اللاتبادلي (Adiabatic) الذي يتم بدون تبادل حرارة. الدورة Cycle هي مجموعة من الإجراءات تنتهي بحالة مطابقة للحالة الابتدائية.

2 - 5 المفاهيم والقوانين Concepts and Laws

دراسة الظواهر الطبيعية المختلفة يتضح أنها جميعاً مرتبطة ببعضها البعض بالعديد من علاقات التأثير المتبادل المتشابهة بحيث أنه يجب اعتبار الكون ككل لا يتجزأ. ولكن لأجل فهم (أي تمثل) هذه الظواهر المعقدة يلجأ الإنسان لتقسيم العالم الموحد إلى عدد من الكيانات المجردة تسمى مفاهيم Concepts. ولأن العالم موحد فإن هذه المفاهيم يجب أن تزود بعدد من القوانين Laws التي تربط بينها لكي تكتمل الصورة.

على سبيل المثال فإن الضغط Pressure ودرجة الحرارة Temperature، وهي مفاهيم مجردة، هما وسيلتان مختلفتان للتعبير عن حركة الجزيئات العشوائية في وعاء له حيز ما، كما سنرى فيما بعد. وبالتالي فإن هناك علاقة تربط بين الضغط ودرجة الحرارة وحجم الوعاء، وهو ما يسمى بمعادلة الحالة Equation of state.

إن المجموعة المترابطة من المفاهيم والقوانين التي صنعها الإنسان ليست هي الواقع ولكنها مجرد تمثيل له في صورة نموذج Model يمكننا من فهم الواقع والتنبؤ بالظواهر المختلفة والقدرة على توجيهها. وبالتالي فإن مجموعة المفاهيم والقوانين تتطور بتطور المعرفة الإنسانية كما (بإدخال مفاهيم وقوانين جديدة) ونوعاً (بإحلال مفاهيم جديدة أكثر تعبيراً عن الواقع محل مفاهيم قديمة).

هذه المبادئ الفلسفية العامة تتحقق بجلاء في دراسة الديناميكا الحرارية. فإن المفاهيم الحالية عن الطاقة والمادة تختلف عما كان سائداً في القرون السابقة كما أنه بنقد دراستنا للديناميكا الحرارية - كما سنرى - سنجد أنفسنا باستمرار بحاجة لإضافة مفاهيم جديدة ولكل مفهوم جديد سينظره قانون جديد يربط بينه وبين المفاهيم المعرفة سابقاً. في جميع الدراسات العلمية، هناك قوانين يمكن استنتاجها أو إثباتها استناداً لقوانين أخرى. وبالتالي، يجب أن يكون هناك قوانين ابتدائية، لا برهان لها ولكنها تعتمد على تراكم خبراتنا في الحياة لمدة طويلة وتصبح باتفاق الجميع قانوناً معتمداً Law. الاسم الأدق لهذا النوع من القوانين هو المبدأ Principle. تستخدم المبادئ لإثبات القوانين الأخرى، والتي بدورها تنتج قوانين أخرى وهكذا. وجود المبادئ ضروري في جميع المواد العلمية، وتكون دراسة العلم في الحقيقة هي التعرف عليها ثم استنتاج ما يمكن استنتاجه منها. القانونان الأول والثاني للديناميكا الحرارية هي في الحقيقة مبادئ وليست قوانين، ولكن التسمية (قانون وليس مبدأ) تاريخية وليس من المناسب تغييرها.

2 - 6 الأبعاد والوحدات Dimensions and Units

أي كمية يمكن قياسها لها، بالتعريف، أبعاد Dimension. يمكن أن يعبر كميًا عن البعد بواسطة وحدات Units مختلفة. على سبيل المثال فإن اليوم والشهر والسنة هي وحدات مختلفة ولكنها تشترك جميعاً في التعبير عن نفس البعد وهو الزمن.

القوانين الطبيعية تقيم علاقات بين مختلف الكميات الطبيعية، وبالتالي بين مختلف الأبعاد أيضاً. ولهذا إذا اختيرت بعض الأبعاد كأبعاد أساسية Basic Dimension، فإن باقي الأبعاد يمكن استنتاجها منهم. على سبيل المثال، نستنتج أبعاد السرعة من قسمة بعد المسافة على بعد الزمن.

جدول 2-1 الوحدات الأساسية للنظام الدولي

Table 2 – 1: SI Base Units

Quantity	Unit Name	Unit Symbol	Si Supplementary Units		
Length	meter	m	Quantity	Name	Symbol
Mass	kilogram	kg	Plane angle	radian	Rad
Time	second	s	Solid angle	steradian	Sr
Electric current	Ampere	A			
Thermodynamic temperature	Kelvin	K			
Amount of matter	mole	mol			
Luminous intensity	candela	cd			

جدول 2-2 بعض الأبعاد المشتقة في النظام الدولي

Table 2- 2 Derived SI Units

Quantity	Name	Symbol
Area	square meter	m ²
Volume	cubic meter	m ³
Speed, velocity	meter per second	m/s
Acceleration	meter per second squared	m/s ²
Density	kilogram per cubic meter	kg/m ³
Specific volume	cubic meter per kilogram	m ³ /kg
Current density	Ampere per square meter	A/m ²

Examples of SI Derived Units with Special Names

Quantity	Name	Symbol	Expression in Terms of Other Units	Expression in Terms of SI Base Units
Force	Newton	N		m. kg/s ²
Pressure	Pascal	Pa	N/m ²	kg/(m.s ²)
Frequency	Hertz	Hz	1/s	1/s
Energy, work, heat	Joule	J	N.m	m ² . kg/s ²
Power	Watt	W	J/s	m ² . kg/s ³
Quantity of electricity	Coulomb	C	A.s	s. A
Electric potential	Volt	V	W/A	m ² . kg/(s ³ .A)
Capacitance	Farad	F	C/V	s ⁴ . A ² /(m ² .kg)
Electric resistance	Ohm	Ω	V/A	m ² . kg/(s ³ .A ²)
Conductance	Siemens	S	A/V	s ³ .A ² /(m ² .kg)
Magnetic flux	Weber	Wb	V.s	m ² . kg/(s ² .A)
Magnetic flux density	Tesla	T	Wb/m ²	kg/(s ² . A)
Inductance	Henry	H	Wb/A	m ² .kg/(s ² . A ²)
Luminous flux	lumen	lm		cd.sr
Illuminance	lux	lx		cd.sr/m ²

هناك العديد من أنظمة الوحدات وإن كان النظام الدولي ("S.I. "Système International") هو النظام الذي اتفق عليه دولياً، وهو في طريقه لإحلال باقي الأنظمة تدريجياً. هناك سبعة أبعاد أساسية في النظام الدولي: الطول length، الكتلة mass، الزمن time، شدة التيار الكهربائي electric current intensity، درجة الحرارة temperature، كمية المادة quantity of matter وشدة الاستضاءة luminous intensity (انظر

جدول 1-2). وحدة كمية المادة هي الكيلوجرام-جزء أو الكيلو مول kilo Mole. والكيلو مول هو كمية من المادة تحوي عدداً من الجزيئات يساوي عدد الجزيئات الموجود في 12 kg من الكربون C. أي أن عدد الجزيئات هو عدد أفوجادرو Avogadro's number N_A من هذا يتضح أن كتلة الكيلوجرام - جزئ (أو الكيلو مول) من أي مادة مقدرة بالكيلوجرام تساوي عددياً الوزن الجزيئي μ Molecular weight. على سبيل المثال فإن:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol of O}_2 &= 0.032 \text{ kg of O}_2 \\ 1 \text{ kmol of N}_2 &= 28. \text{ kg of N}_2 \\ 1 \text{ kmol of H}_2 &= 2. \text{ kg of H}_2 \end{aligned}$$

عموماً إذا كان عدد المولات n Number of moles والكتلة m Mass والوزن الجزيئي μ فإن: $m = n \cdot \mu$. من الأبعاد الأساسية يمكن أن نحصل على العديد من الأبعاد المشتقة Derived Units (انظر جدول 2-2).

أن أهم ما يميز النظام الدولي هو الاتساق Coherence بمعنى أن الوحدات المشتقة يتم الحصول عليها من الوحدات الأساسية بدون استخدام معاملات تحويل. على سبيل المثال فإن وحدة القوة Force F وهي النيوتن Newton N تعرف من قانون نيوتن الثاني مباشرة بدلالة الكتلة m والعجلة a :

$$\begin{aligned} F &= m a \\ \Rightarrow 1 \text{ N} &= 1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ m/s}^2 \end{aligned}$$

بينما في أنظمة الوحدات المسماة بالهندسية فإن القوة لها وحدة معرفة بشكل مستقل (مثل وزن الرطل Pound force (lbf) ولذلك يصبح من الضروري كتابة قانون نيوتن الثاني كما يلي: $F = m \cdot a / g_c$ حيث g_c معامل يلزم لضبط الوحدات. قيمة g_c تساوي عددياً عجلة الجاذبية الأرضية عند سطح الأرض.

7 - 2 الكثافة Density والخواص المتعلقة بها

تعرف الكثافة Density المتوسطة لنظم بأنها نسبة كتلته إلى حجمه. بما أن الكثافة يمكن أن تتغير من نقطة لأخرى داخل النظم، فإنه يجب تعريف الكثافة الموضعية. اعتبر حجم صغير ΔV حول النقطة المراد معرفة الكثافة بها. إذا كانت كتلته Δm فإن الكثافة ρ Density هي: $\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow \varepsilon} (\Delta m / \Delta V)$

حيث ε حجم صغير جداً بالمقارنة بأبعاد النظم ولكنه يحوي عدداً كافياً من الجزيئات حتى يصبح تعريف الكثافة له معنى. إذا تركنا الحجم ΔV يؤول للصفر فسوف تظهر المشكلة الآتية: إما أن تقع النقطة في الفراغ بين الجزيئات أو الفراغ بداخل الذرة وفي هذه الحالة تكون الكثافة صفراً، وإما أن تقع النقطة على نواة أحد الذرات فتكون الكثافة كبيرة جداً (لأن المادة تتركز في أنوية الذرات). بالإضافة إلى ذلك فإن حركة الجزيئات الدائبة ستجعل الكثافة عند أي نقطة تتغير بسرعة كبيرة بين الصفر وبين قيمة أخرى كبيرة جداً بمرور جزئي على هذه النقطة. ولذلك فإن الخواص الكلية يجب أن يشتمل تعريفها على متوسط على حجم أو زمن صغير ولكن نهائي Finite. الحجم ε يمكن أن يكون صغيراً جداً حيث إن الميكرون المكعب من الهواء عند ضغط واحد جو ودرجة حرارة 20°C مثلاً يحوي 25 مليون جزئي. بالإضافة للكثافة

المنسوبة للكتلة ρ Mass Density، يمكن تعريف الكثافة الجزيئية $\bar{\rho}$ Molal Density أي نسبة ما جمع من مادة (مقدرة بعدد الكيلومول) إلى الحجم (μ هو الوزن الجزيئي Molecular Weight):
 $\bar{\rho} = \rho / \mu$
 الحجم النوعي Specific Volume v يعرف كالاتي:
 $v = 1 / \rho$
 بينما الحجم النوعي الجزيئي \bar{v} Molal Specific Volume فهو:
 $\bar{v} = 1 / \bar{\rho} = \mu v$
 في النهاية فإن الكثافة النسبية s_g Specific Gravity يعبر عنها كالاتي:
 $s_g = \rho / \rho_0$
 حيث ρ_0 هي كثافة مرجع Reference Density بالنسبة للسوائل على سبيل المثال تكون ρ_0 هي عادة كثافة الماء عند درجة 20°C . كل الخواص المذكورة في هذا البند هي بالطبع خواص غزارة.

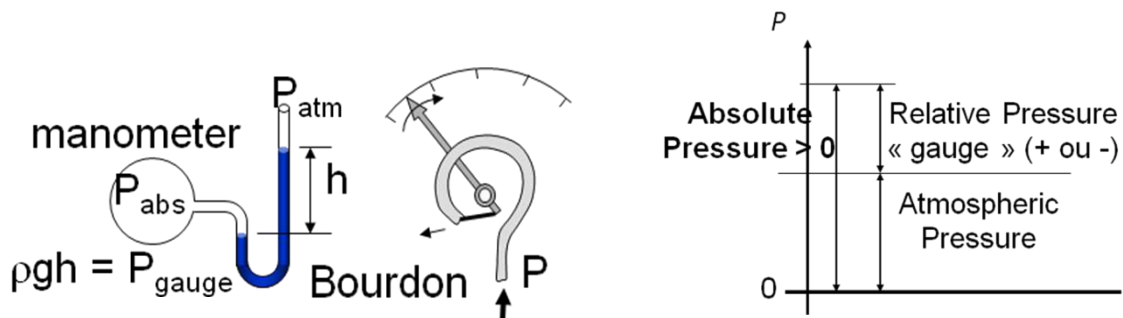
8 - 2 الضغط Pressure

إذا وضعت مساحة صغيرة ΔA حول نقطة في مائع في اتجاه ما، فإن جزيئات المائع ستصطدم بها وترتد منها، أي أن كمية حركتها ستتغير، محدثة بذلك قوة عمودية ΔF_n . يعرف الضغط P عند هذه النقطة بأنه:

$$P = \lim_{\Delta A \rightarrow \varepsilon} (\Delta F_n / \Delta A)$$

حيث ε مساحة صغيرة جدا بالنسبة لأبعاد النظم ولكن كبيرة بما يكفي لكي يصطدم بها عدد كبير من الجزيئات لكي يصبح تعريف الضغط له معنى. ولأن حركة الجزيئات عشوائية، فإن قيمة الضغط لا تعتمد على اتجاه المساحة ΔA في مائع ساكن، تبعا لما يعرف بقانون باسكال Pascal law. حينما يتحرك المائع بسرعات عالية، فإن تغير الضغط مع الاتجاه لا يكون مهما، ولكننا لن نتطرق لهذه المسألة تاركين دراستها لعلم ميكانيكا الموائع Fluid Mechanics. إن وسائل قياس الضغط (Pressure Gauges (or Gages) تقيس عادة الفرق بين الضغط في نقطة ما (ويسمى الضغط المطلق Absolute Pressure) وبين الضغط الجوي Atmospheric Pressure. يسمى هذا الفرق الضغط المقاس Gauge Pressure. لتعيين الضغط المطلق، يجب أن يستخدم بارومتر Barometer لقياس الضغط الجوي لإضافته للضغط المقاس.

الشكل 1-2 يوضح العلاقة بين هذه الضغوط. أكثر وسائل قياس الضغط شيوعا هي المانومتر Manometer ومقياس بوردون Bourdon Gage (أنظر شكل 2-2).



شكل 2-2 أجهزة قياس الضغط (المقاس)

شكل 1-2 العلاقة بين الضغط المطلق والضغط المقاس

يُقاس فرق الضغط ΔP بواسطة مانومتر باستخدام وزن عمود سائل الفارق بين كثافته وكثافة السائل في العمود الآخر هو $\Delta \rho$ وارتفاعه h تبعا للعلاقة:

$$P_{abs} - P_{atm} = \Delta \rho g h$$

حيث g هي عجلة الجاذبية الأرضية. أما مقياس بوردون، ففيه أنبوب على شكل جزء من قطع ناقص، يتصل بالمائع المراد قياس ضغطه. عندما يؤثر المائع بضغط ما، فإن الأنبوب ينفرج مسافة تتناسب مع هذا الضغط. يتصل بطرف الأنبوب رافعة ثم ترس مثبت عليه مؤشر لتبيان مدى الانفراج وبالتالي قيمة الضغط.

9 - 2 درجة الحرارة Temperature والقانون الصفري Zero'th Law

بالرغم من أن درجة الحرارة T Temperature يسهل إدراكها مباشرة بالحواس، إلا أنه من العسير إعطاء تعريف كمي دقيق لها قبل دراسة القانون الثاني. يرجع ذلك لكونها خاصة غزارة Intensive. فالطول مثلا، وهو خاصة كم، يمكن قياسه بمضاهاة النظم المراد قياسه بطول أخذ كمرجع (المتر) لمعرفة عدد الأمتار (أو أجزاء المتر) التي يمكن رصها الواحد بجوار الآخر ليصل للطول المراد قياسه. كما يمكن تجزئة النظم لعدد من الأجزاء طول كل جزء فيه يساوي الطول المرجعي. نفس الشيء بالنسبة للكتلة أو الحجم. ولكن درجة الحرارة، باعتبارها خاصة غزارة غير قابلة للتجزئة بتجزئة النظم، وهنا تكمن الصعوبة. الخواص السابقة (الكثافة والضغط) كانت خواص نوعية، أي نسبة خاصتي كم (الكتلة على الحجم، أو القوة على المساحة)، وبالتالي أمكن تعريفها وقياسها بسهولة. تفيدنا وجهة النظر الميكروسكوبية في فهم ما تعبر عنه درجة الحرارة وهي مقياس لقدرة جزيئات نظم على نقل شدة استثارته (في صورة طاقة حركة للجزيئات) إلى نظم آخر. إنها دالة في طاقة الحركة المتوسطة للجزيء الواحد (من وجهة النظر هذه تعتبر خاصة نوعية).

أما من وجهة النظر الماكروسكوبية فإننا نعلم بحواسنا أن هناك أجسام ساخنة وأخرى باردة، وأن درجة سخونة لها تأثير على خواص أخرى مثل الحجم والمقاومة الكهربائية... الخ. كما نعلم من خبرتنا أيضا أنه إذا تلامس جسم ساخن مع آخر بارد في غرفة معزولة عن الجوار، فإن الجسم البارد يدفأ والساخن يبرد. سنبنّي مقياسا مؤقتا بناء على ما سبق من ملحوظات، إلى أن نصل للقانون الثاني. لا نستطيع أن نعتمد على حواسنا لوضع مقياس لدرجة الحرارة حيث إن الحواس قد تعطي انطبعا خاطئا. على سبيل المثال فإن المواد المختلفة الموجودة عند نفس الدرجة تعطي أحيانا الانطباع بأنها من درجات سخونة مختلفة. جرب مثلا أن تمس رخام وخشب متواجدين في غرفة واحدة لمدة طويلة في يوم بارد وبالتالي درجة حرارتهما متساوية ولكن الإحساس مختلف، إذ أنه سينتابك شعور خاطئ بأن الخشب أدفأ.

لأجل عمل مقياس موضوعي لدرجة الحرارة (أي لا يعتمد على حواس المراقب) سنبدأ بتعريف تساوي درجة الحرارة. إذا وضع نظامان في غرفة معزولة حراريا عن الجوار فإننا نلاحظ أن الخواص الطبيعية للنظامين (مثل الحجم والمقاومة الكهربائية... الخ) تتغير إلى أن تصل لحالة تثبت فيها خواص النظامين وتظل كذلك مهما مر من زمن. تسمى هذه الحالة بالاتزان الحراري Thermal Equilibrium. يقال لنظامين أنهما متزانان حراريا لو كان الاتصال الحراري بينهما لا يحدث أي تغيير في خواصهما. إذا اتزن جسمان حراريا مع جسم ثالث كل على حدة، فإن هذين الجسمين يتزانان حراريا مع بعضهما البعض:

If A is in equilibrium with C; B is in equilibrium with C \Rightarrow A is in equilibrium with B

القانون السابق يسمى بالقانون الصفري Zero'th Law لأنه صيغ تاريخيا بعد القانونين الأول والثاني بينما كان ينبغي أن يسبقهما منطقيا. بهذا القانون نكون قد عرفنا تساوي درجة الحرارة. إذا اتزن حراريا عدد من الأجسام مع جسم آخر محدد يؤخذ كمرجع، فإن جميع هذه الأجسام تكون في نفس درجة الحرارة، ويمكن أن تؤخذ حالة الجسم المرجع كمبين لهذه الدرجة. يسمى الجسم الذي يؤخذ كمرجع ترمومتر Thermometer، وخاصة الحالة التي تستخدم لمعرفة إن كان الترمومتر قد وصل لاتزان حراري، أي لبيان درجة الحرارة، تسمى الخاصة الترمومترية Thermometric Property.

2 - 10 مقاييس درجة الحرارة Temperature scales ووسائل قياسها

لأن درجة الحرارة لا تقاس مباشرة ولكن عبر تأثيرها على خواص أخرى، فإن عمل مقياس لدرجة الحرارة كان سابقاً أمراً اختيارياً أو اصطلاحياً Conventional إلى حد بعيد، إلى أن ظهر المقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة، الذي سندرسه في نهاية القانون الثاني، والذي وضع أسساً موضوعية لقياس درجة الحرارة.

لأجل عمل مقياس لدرجة الحرارة ينبغي أن:

- نختار خاصية ترمومترية Thermometric property مناسبة سهلة القياس، تتأثر تأثيراً ملحوظاً بدرجة الحرارة ولا تتأثر بأي شيء آخر إلا بقدر قليل، لكي نستخدمها لبناء الترمومتر
- نفرض علاقة بين درجة الحرارة والخاصة الترمومترية المختارة لكي نستخدمها لحساب درجة الحرارة اعتماداً على قيمة الخاصة الترمومترية المقاسة.
- قد تحوي العلاقة عدداً من الثوابت الاختيارية. لحساب تلك الثوابت نقوم بوضع الترمومتر عند عدد من النقاط الثابتة fixed points وهي نقاط درجة حرارتها ثابتة لها قيم تحددت اصطلاحاً باتفاق دولي (جدول 2-3) ونقيس قيمة الخاصة الترمومترية عندئذ.

سنستعرض الآن الخواص الترمومترية المستخدمة عادة لقياس درجة الحرارة. لاحظ أننا مؤقتاً مضطرين لافتراض العلاقة بين الخاصة الترمومترية ودرجة الحرارة، وذلك حتى نصل للمقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة الذي تمكن من حل هذه المشكلة.

2-10-1 حجم سائل كتلته ثابتة في أنبوب زجاجي مغلق.

السائل المستخدم يكون عادة الزئبق. يقاس الحجم بارتفاع عمود من السائل في أنبوب مدرج. إذا كانت درجة الحرارة t والخاصة الترمومترية (الارتفاع) x فإن العلاقة بينهما تفرض خطية: $t = ax + b$ ولتعيين الثوابت a, b يلزم تحديد نقطتين ثابتتين fixed points متفق عليهما دولياً حتى يمكن توحيد قراءة الترمومترات المختلفة. هناك العديد من النقاط الثابتة التي اتفق عليها في مؤتمر دولي عام 1948)

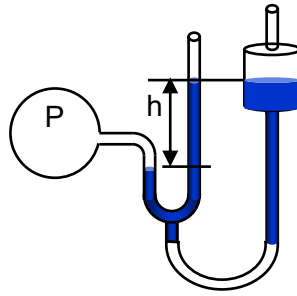
جدول 2-3). لأجل بناء مقياس سيلزيوس Celsius Scale فإننا نختار نقطة ذوبان الثلج تحت ضغط 1 جو Ice point، ونقطة غليان الماء تحت ضغط 1 جو أيضاً Steam point. في مقياس سيلزيوس تأخذ درجات الحرارة (t_c) لهاتين النقطتين القيمتين المتفق عليهما اصطلاحاً: 0 و 100 على الترتيب وفي مقياس فهرنهايت Fahrenheit Scale، تأخذ درجات الحرارة (t_f) القيمتين المتفق عليهما أيضاً 32 و 212 على الترتيب، وبذلك تكون العلاقة بين المقياسين:

$$t_f = 32 + (9/5) * t_c \quad t_c = (5/9) * (t_f - 32)$$

2-10-2 ضغط غاز حجمه ثابت

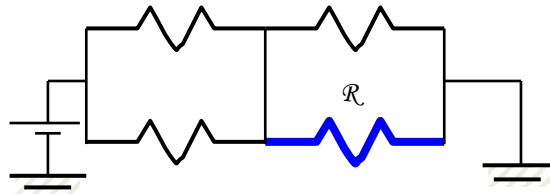
يتكون الجهاز من وعاء زجاجي به غاز كتلته ثابتة (شكل 2-3) يتصل به أنبوب مانومتري يحتوي عادة على زئبق. عندما يسخن الغاز يتمدد، ولكن برفع عمود الزئبق الجانبي لأعلى يعود الغاز لحجمه الابتدائي ويمكن قراءة الضغط بواسطة المانومتر مباشرة. إذا كانت الخاصة الترمومترية هي (الضغط) x فإنه من قانون جي لوساك Gay Lussac للضغوط المنخفضة: $T = ax$. لأجل تعيين الثابت a فإنه يلزم تحديد نقطة ثابتة واحدة.

Pressure of a gas
at fixed volume



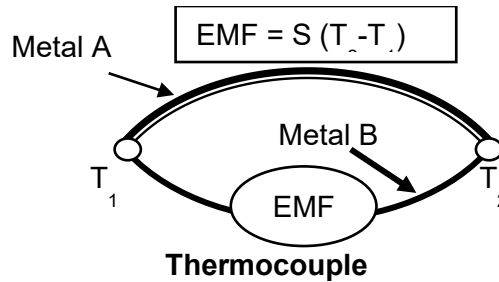
شكل 2-3 ترمومتر الغاز

Resistance Thermometer
(Platinum)



$$R = a + bT + cT^2$$

شكل 2-4 ترمومتر المقاومة الكهربائية



Thermocouple

شكل 2-5 المزيج الحراري

جدول 2-3 بعض النقاط الثابتة

Defining fixed points	T (K)	t (C)
Triple point of hydrogen	13.81	-259.34
Normal boiling point of neon	27.102	-246.048
Triple point of oxygen	54.361	-218.789
Normal boiling point of oxygen	90.188	-182.952
Triple point of water	273.16	0.01
Normal boiling point of water	373.15	100.00
Normal freezing point of tin	505.078	231.928
Normal freezing point of zinc	692.73	419.58
Normal freezing point of silver	1235.08	961.93
Normal freezing point of gold	1337.58	1064.43

تختار عادة النقطة الثلاثية للماء water triple point لهذا الغرض وتعرف بأنها درجة الحرارة التي يتواجد فيها الماء في أطواره الثلاثة: صلب وسائل وبخار (سنعرف المزيد عن هذه النقطة عند دراسة المادة النقية). لأجل بناء مقياس كلفن Kelvin scale فإن درجة الحرارة T_K لهذه النقطة أحد النقاط الثابتة: 273.16، أما في مقياس رانكين Rankin scale فإن درجة الحرارة T_R اختيرت لتكون: 491.69. وحيث أن درجة حرارة النقطة الثلاثية للماء هي 0.01 في مقياس سيلزيوس و 32.02 في مقياس فهرنهايت (جدول 2-4) فإننا نصل للعلاقات التالية:

$$T_K = (5/9) T_R \quad T_R = t_f + 459.67 \quad T_K = t_c + 273.15$$

درجة الحرارة في مقياس كلفن أو رانكين تسمى درجة الحرارة المطلقة Absolute temperature.

سنرى فيما بعد، أثناء دراسة القانون الثاني، أن هذا المقياس يتطابق مع المقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة.

جدول 2-4 تناظر درجات الحرارة في المقاييس المختلفة Table 2-4 Different temperature scales

Fixed point	Celsius	Fahrenheit	Kelvin	Rankine
Absolute zero	-273.15	-549.67	0.00	0.00
Ice point	0.00	32.00	273.15	491.67
Triple point of water	0.0100	32.02	273.16	491.69
Water boiling point	100.00	212.00	373.15	671.67

3-10-2 المقاومة الكهربائية Electric resistance

تزيد المقاومة الكهربائية للمعادن بزيادة درجة الحرارة ولذلك تستخدم الدائرة المبينة بالشكل 4-2 **Error! Reference source not found.** المعادن المستخدمة هي النيكل أو النحاس أو البلاتين. العلاقة بين المقاومة الكهربائية \mathcal{R} ودرجة الحرارة t تفرض:

$$\mathcal{R} = a + b t + c t^2$$

وبالتالي نحتاج لثلاث نقاط ثابتة لكي نجد الثوابت a, b, c وبالتالي تتم معايرة الترمومتر

4-10-2 القوة الدافعة الكهربائية Electromotive لمزدوج حراري Thermocouple

عندما يتصل سلكان من معدنين مختلفين في نقطتين (شكل 2-5 **Error! Reference source not found.**) ويوضع أحد الطرفين في درجة حرارة باردة T_c والآخر في درجة حرارة ساخنة T_h فإنه تتولد قوة دافعة كهربية $\Delta \mathcal{V}$ تتناسب مع الفرق بين الدرجتين:

$$\Delta \mathcal{V} = S (T_h - T_c)$$

يسمى ثابت التناسب معامل سيبيك Seebeck coefficient S ونحتاج لوضع الطرفين عند نقطتين ثابتتين لقياسه.

5-10-2 شدة الإشعاع Intensity of radiation

تستخدم هذه الخاصية لقياس درجات الحرارة العالية. من قانون ستيفان - بولتزمان Stefan - Boltzmann فإن شدة الإشعاع I تزيد بزيادة درجة الحرارة المطلقة T تبعا للعلاقة: $I = a T^4$ يستخدم لذلك البيرومتر الضوئي Optical pyrometer حيث تقارن شدة إشعاع الجسم المراد قياس درجة حرارته بشدة إشعاع صادر من مصدر معلوم (عادة ما يكون فتيلة كهربية Electric Filament). عند تساوي شدة إشعاع الجسمين (بالمقارنة البصرية) تكون درجة حرارة الجسم هي نفسها درجة حرارة الفتيلة الكهربائية والتي سبق أن عوبرت.

بقي أن نلاحظ أن الترمومترات المختلفة (سواء المبنية على خواص ترمومترية مختلفة أو المبنية على نفس الخاصة ولكن مصنوعة من مواد مختلفة) تعطي قراءات مختلفة قليلا إذا استخدمت لقياس درجة حرارة جسم ما، إلا بالطبع عند النقاط الثابتة التي عوبرت عندها. ترجع الاختلافات البسيطة بين الترمومترات المختلفة إلى كون العلاقة المفترضة بين الخاصة الترمومترية ودرجة الحرارة هي علاقة مبسطة بينما العلاقة الحقيقية للمواد المختلفة تعتمد على درجة الحرارة بصورة معقدة. الاستثناء الوحيد من هذه الملاحظة هي الترمومتر الغازي عندما يكون ضغطه منخفضا. فهو يعطي نفس القراءة أيا كان نوع الغاز المستخدم. سنرى فيما بعد كيف أن قراءته تنطبق أيضا مع المقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة.

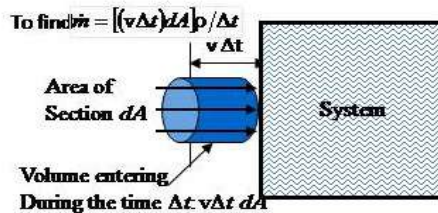
11 - 2 مبدأ بقاء المادة Conservation of mass

ينص مبدأ بقاء المادة Conservation of Mass على أن المادة لا تفنى ولا تخلق من عدم، أي أن مجموع الكتل التي تدخل حدود نظم يساوي مجموع الكتل التي تخرج منه بالإضافة للزيادة في كتلة النظم (هذا القانون لا يصلح بالطبع للظواهر النسبية Relativistic phenomena). إذا كانت كتلة النظم هي m_s ورمزنا لمعدل تصريف الكتلة Mass Flow Rate بالرمز \dot{m} فإن $dm_s/dt = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$ حيث \dot{m}_{in} هو معدل دخول الكتلة و \dot{m}_{out} هو معدل خروجها. يمكن حساب معدل تصريف الكتلة في الدخول أو الخروج كالاتي. تخيل أن لدينا مساحة متناهية في الصغر dA على حدود النظم، يدخل من خلالها مائع كثافته ρ بسرعة مركبتها العمودية على المساحة هي v . خلال زمن قصير dt يدخل النظم حجم معين من المائع (شكل 2-6) في شكل أسطوانة قاعدتها dA وارتفاعها $v dt$. وبالتالي فإن الكتلة التي تدخل من خلال هذه المساحة خلال الزمن dt هي: $\rho v dt dA$.

أي أن معدل دخول الكتلة لوحد الزمن عبر هذه المساحة هو $\rho v dA$. وبالتالي فإن معدل دخول الكتلة لوحد الزمن

$$\dot{m} = \int_{cross\ section\ area} \rho v dA$$

عبر كامل حدود النظم هي:



شكل 2-6 قانون بقاء الكتلة

حيث v هي المركبة العمودية للسرعة على السطح. فإذا كان حاصل الضرب ρv ثابتا، فإن: $\dot{m} = \rho v A$

وإذا كان بالإضافة لذلك النظم قد وصل لحالة استقرار Steady State أي أن معدل تغير كتلته مع الزمن أصبح

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

فإن: 1 ويخرج من نقطة 2، فإن:

2. Basic Concepts

2.1. System

System is defined as any part of the universe that is under study. Surroundings (or neighborhood) constitute the remaining part, while boundaries represent the common zone between them. Boundaries can be material or fictitious, moving or stationary, depending on the phenomenon under study. By “part of the universe” one may mean a certain quantity of matter. In this case, boundaries will move and/or deform with matter, i.e. matter may never leave the system, which is called then closed system or control mass. By “part” one may also mean a certain zone in space, which can be crossed by matter. The latter case is defined as an open system or a control volume. Finally, an isolated system is defined as a system that does not allow neither mass nor energy exchange across its boundaries.

2.2. Microscopic and Macroscopic points of view

In the Macroscopic point of view, thermodynamics considers matter as a continuum, regardless of its internal molecular structure. The opposite but complementary Microscopic point of view studies each individual molecule in its perpetual and random motion, in order to obtain, through statistical analysis of all molecules, global properties such as pressure and temperature. Macroscopic view is the main tool used here, except for few cases where simplified microscopic view is used for the sake of a better understanding of the underlying physics of some processes.

2.3. State properties and equilibrium

A system may change its state due to energy exchange, as can be observed by a change of physical quantities describing it. A physical quantity that describes a state, which depends on the state itself not the path followed to reach the state, is called a state property. A state property may be internal (describing the system itself such as pressure, volume) or external describing system relation w.r.t. its neighborhood (velocity, height). The state can be extensive (i.e. proportional to system size, such as mass or volume) or intensive, when it acquires the same value in every part of the system (such as temperature or density). A specific property is a special case of intensive properties obtained as the ratio of two other extensive properties (such as density).

Notice that state properties can only be defined for systems in equilibrium, or at least quasi-equilibrium. A system is in equilibrium when it cannot produce any spontaneous change in its state, and hence in its state properties, allowing measurement of such properties. During any process, where state properties are continuously changing with time due to an external effect, system may depart from equilibrium. If departure is small in amplitude, or only occurring for a very short time, intermediate states are considered as in quasi-equilibrium.

2.4. Processes and cycles

A process is a sequence of states a system goes through if at least one state property changes continuously. When a state property changes, system is temporarily out of equilibrium, until the new value diffuses through the whole system. If departure from equilibrium was small in amplitude and/or for a very short period, the process is said to be in quasi-equilibrium. Common processes include the constant volume process (also called isochoric or isometric), constant pressure (also called isobaric), constant temperature (also called isothermal) and the adiabatic process in which no heat is exchanged. A set of processes ending at the initial state is called a cycle.

2.5. Concepts and Laws

To understand and assimilate complicated events occurring in nature, human mind tends to identify separate abstract entities, called concepts. But, since the world is unified, to restore the complete picture, one needs to add laws relating these concepts. Concepts and laws relating them are inseparable. Changing the set of concepts describing a phenomenon, would automatically result in a new set of laws. Some laws can be proved using other laws. Hence there must be a set of starting laws that can only be proved by our longtime and shared experience. These are called principles, such as the First and Second Laws of thermodynamics.

2.6. Dimensions and units

Any measurable quantity has, by definition, a dimension. A dimension can be expressed using different units (day, month and year are different units for the same dimension: time). Physical laws establish relations between different quantities and hence between the dimension of each (the dimension of velocity is the ratio of length dimension by time). In the international system of units (S.I. "Système International"), seven units were selected (one for each dimension) as basic units (see Table 2 – 1) out of which all other units can be derived (see Table 2 – 2).

2.7. Density and related properties

Density ρ of a system is the ratio of system mass to its volume [kg/m^3]. To define local density, a small volume should be selected around the desired point that is small enough to let the value be local but not too small to fall in the intermolecular space. Its inverse is called the specific volume v [m^3/kg]. Quantity of matter [in kmol] can replace mass to get molal density $\bar{\rho}$ [kmol/m^3], or molal specific volume \bar{v} [m^3/kmol]. Obviously $\bar{\rho} = \rho/\mu$, $\bar{v} = \mu v$.

2.8. Pressure

Pressure is the force exerted by molecules impinging and bouncing over a unit area. Again, to get local pressure, the area should be small enough to let the pressure be local, but not too small to lie in the area between molecules. In SI, pressure unit is Pascal (symbol Pa, Equal to N/m^2). Other practical units include $\text{bar} = 10^5 \text{Pa}$, $\text{kgf}/\text{cm}^2 = 0.98 \text{bar}$. Atmospheric pressure can be measured by a barometer; its standard value is 1.013bar. Any other pressure is measured by a pressure gauge (such as Bourdon gauge or manometer Figure 2-2) which can only measure the difference between absolute pressure and atmosphere. The difference is called gauge pressure (Figure 2-1). For a manometer, the pressure difference is given by $P_{abs} - P_{atm} = \Delta\rho g h$, where h is the difference of height between the two columns, $\Delta\rho$ is the density difference between liquids in the columns and g is the acceleration of gravity.

2.9. Temperature

Although we do have a common feeling of temperature, at least qualitatively, it is difficult to construct a precise quantitative temperature scale at this level of study. This will be done after introducing the Second Law. From the microscopic point of view, a clearer understanding of temperature can be obtained: it is the ability of molecules in a system to transmit their intensity of excitation (molecular kinetic energy) to another system. Temperature is thus a function of the average kinetic energy per molecule.

At the macroscopic level, we know, from our senses and our everyday experience, that:

- some bodies are 'hotter' than others.
- when they are brought into contact, they tend at equilibrium to be equally hot or cold
- other, measurable, physical properties are affected by their state (hot/cold)

Let us build upon these observations to construct a temporary temperature scale, to use until the Second Law is introduced. Let us first define thermal equilibrium as the state of two bodies that are brought into contact in an isolated environment for a long period such as no spontaneous changes may occur, as can be observed by all other physical properties. This leads us to the definition of temperature equality:

If body A is in thermal equilibrium with body B; body B is in equilibrium with body C; then bodies A and C should be in thermal equilibrium.

The above statement is called the Zero'th Law of thermodynamics.

2.10. Temperature scales

To build a temperature scale, a physical property should be chosen that depends mainly on temperature, with very low sensitivity to any other effect. Such quantity is called a thermometric property. It will be used to construct a thermometer. A relation between the thermometric property and temperature has to be assumed (this will not be needed after introducing the Second Law). The relation may have a set of arbitrary constants. Their values will be obtained by subjecting the thermometer to points having fixed temperatures agreed upon internationally (see Table 2 – 3). In the sequel, thermometers using different thermometric properties will be briefly described.

2.10.1. The volume of a fixed mass of liquid in a closed glass tube

Liquid used is usually mercury. Volume is measured by the height of a liquid column x . the relation is assumed as: $t = a x + b$, where a and b are arbitrary constants. In the Celsius scale, they are selected such as $t_c = 0$ at ice melting and $t_c = 100$ at water boiling, both are at atmospheric pressure. In the Fahrenheit Scale, at the same fixed points, $t_f = 32$ and 212. Fahrenheit and Celsius scales are related by: $t_c = (5/9) * (t_f - 32)$; $t_f = 32 + (9/5) * t_c$

2.10.2. The pressure of a gas at constant volume

The pressure of a gas captured in a constant volume (Figure 2-3) can be easily measured by a manometer. According to Gay Lussac, for low pressures, pressure is proportional to the absolute temperature: $T = ax$. To determine constant a , one needs only one fixed point. Absolute temperature scales (T_K for Kelvin and T_R for Rankin scales) are related as follows:

$$T_K = t_c + 273.15; T_R = t_f + 549.67; T_K = 5/9 T_R$$

It will be proven later, after introducing the Second Law, that this scale is identical with the thermodynamic temperature scale

2.10.3. Electric resistance

Electric resistance is assumed to vary with temperature according to a parabolic law. Platinum resistance thermometer (Figure 2-4) uses this principle. Three fixed points are needed to obtain the three arbitrary constants in the parabolic equation.

2.10.4. Electromotive force developed in a thermocouple

When two different electric conductors are joined at both ends, one joint subjected to a hot medium, the other subjected to a cold medium (Figure 2-5), an electromotive force is created that is proportional to the temperature difference. Constant of proportionality is called the Seebeck coefficient. This phenomenon is called the Seebeck effect, which can be used to measure temperature.

2.10.5. Radiation intensity

According to Stefan-Boltzmann law, radiation intensity is proportional to the fourth power of temperature. This can be used to measure high temperature in a furnace when direct contact with the hot body is undesirable.

2.11. Conservation of mass

The principle of conservation of mass simply states that the rate of masses entering a system \dot{m}_{in} minus the rate of masses leaving \dot{m}_{out} should be equal to the rate by which system mass m_s accumulates with time, i.e.: $dm_s/dt = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$. In order to express the rate of masses entering a system, assume an element of area dA (figure 2-6), having a density ρ , across which fluid of velocity v normal to it enters for a short period Δt . It is clear from figure that the volume entering through this area dA during that time Δt is: $v \Delta t dA$. Hence, the time rate of entering masses through this small area dA is: $d\dot{m}_{in} = \rho v dA$. Hence: $\dot{m} = \int_{cross\ section\ area} \rho v dA$, which is valid

for both inlet and outlet. At steady state, if fluid enters with a uniform velocity at section 1 and leaves, also with a uniform velocity at section 2, we receive:

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2. \quad .$$

Solved Examples 2: BASIC CONCEPTS

Example 2. 1 A mass of 10 slugs is to be accelerated to 180 in/s². Find the force necessary in poundal, lbf, N, Dyne and kgf.

Answer:

From Newton's Second Law we get $F: F = m \sqrt{a} / g \sqrt{c}$

Where g_c is a constant that depends on the units used (see the table below). The elementary units relations needed are:

1 ft = 12 in, 1 in = 0.0254 m, 1 m = 100 cm

1 slug = 32.174 lbm, 1 lbm = 0.4535 kg, 1 kg = 1000 g.

mass unit	accel. unit	force unit	g_c	m	a	F
lbm	ft/s ²	Poundal	1.0	321.74	15.00	4826.10
lbm	ft/s ²	lbf	32.174	321.74	15.00	150.00
slug	ft/s ²	lbf	1.0	10.00	15.00	150.00
kg	m/s ²	N	1.0	145.91	4.572	667.10
g	cm/s ²	Dyne	1.0	145910	457.2	66.71*10 ⁶
kgf	m/s ²	kgf	9.81	145.91	4.572	68.03

Note that: 1 lbf = 32.174 poundal = 0.4535 kgf.

1 kgf = 9.81 N, 1 N = 10⁵ Dyne.

Example 2. 2 A mass of 50 lbm is placed at an altitude where the acceleration of gravity is 30 ft/s². Find its weight in lbf, N.

Answer:

Applying Newton's second law: $F = m \sqrt{a} / g \sqrt{c}$

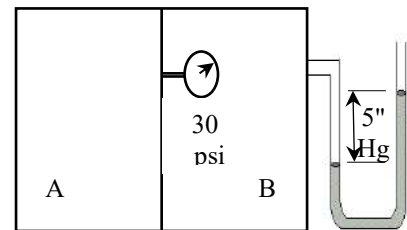
Weight $w = 50 \text{ lbm} * 30 \text{ ft/s}^2 / 32.174 = \underline{46.62 \text{ lbf}}$

NB: The weight of 50 lbm is not always 50 lbf!

To get the weight in N use: $F = m a$

Weight $w = (50 * 0.4535 \text{ kg}) * (30 * 0.3048 \text{ m/s}^2) = \underline{207.34 \text{ N}}$

Example 2. 3 If the atmospheric pressure is 1 atm, what are the gage and absolute pressures of gases A and B in bar if manometer reading was 5" mercury and that of the pressure gauge is 30 psi?



Answer:

$$P_{B \text{ gage}} = \rho g h = 13600 * 9.81 * (5 * 0.0254 \text{ m}) * 10^{-5} = \underline{0.169 \text{ bar}}$$

$$P_{B \text{ abs}} = P_{B \text{ gage}} + 1 \text{ atm} = 0.169 + 1.013 = \underline{1.182 \text{ bar}}$$

The Bourdon gage reading indicates the difference between the gas pressure to which it is connected and the gas pressure in which the gage is placed, i.e.:

$$P_{A \text{ gage}} = P_{B \text{ gage}} + 30 \text{ psi} = 0.169 + 30 / 14.504 = \underline{2.237 \text{ bar}}$$

$$P_{A \text{ abs}} = P_{B \text{ abs}} + 30 \text{ psi} = 1.182 + 30 / 14.504 = \underline{3.25 \text{ bar}}$$

$$\text{Or } = P_{A \text{ gage}} + 1 \text{ atm} = 2.237 + 1.013 = \underline{3.25 \text{ bar}}$$

Example 2.4 It is required to construct a liquid-in-glass thermometer of Celsius temperatures in the range -25°C to 100°C . The following table gives the specific volume (in cm^3/g) of three different fluids at different temperatures as indicated by an ideal gas thermometer. Which of the three fluids is more suitable?

Answer:

For the liquid-in-glass thermometer we can assume that the reading t^* follows the relation:

$$t^* = a x + b$$

Where x is the specific volume of the fluid, the constants a , b are determined such that the reading is exact at 0°C and 100°C , then:

$$t^* = 100 * (x - x_0) / (x_{100} - x_0)$$

Where x_0 and x_{100} are specific volumes at 0°C and 100°C respectively, Applying this relation we get t^* for all three fluids as indicated in the table:

$t^{\circ}\text{C}$	water		isopropyl alcohol		Mercury	
	x	t^*	x	t^*	x	t^*
-25	-	-	1.2167	-18.8	0.073220	-25.0
0	1.0002	0.0	1.2475	0.0	0.073556	0.0
25	1.0029	6.2	1.2800	19.8	0.073890	24.9
50	1.0121	27.5	1.3170	42.4	0.074225	49.9
75	1.0259	59.4	1.3604	68.8	0.074561	74.9
100	1.0135	100.0	1.4116	100.0	0.074898	100.0

Water is clearly the worst of the three liquids; besides yielding very poor accuracy, it freezes at 0°C . Isopropyl alcohol, although better than water, is also unacceptable because its specific volume dependence on temperature is not quite linear in this range. Mercury is best, because its specific volume varies linearly with temperature between 0 and 100°C .

Example 2.5 Air enters a 5 cm diameter heating tube at a velocity of 1 m/s and a density of 1.2 kg/m^3 . Because of heating air leaves the tube at a density of 0.8 kg/m^3 , what is the mass flow rate of air and the exit velocity?

Answer:

Assuming that this is a steady flow process,

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \rho_1 v_1 A_1 \\ &= 1.2 * 1.0 * \pi * (0.05)^2 / 4 = 2.036 * 10^{-3} \text{ kg/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_2 &= \dot{m} / \rho_2 A_2 \\ &= (2.036 * 10^{-3}) / (0.8 * \pi * (0.05)^2 / 4) = 1.5 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Example 2.6 A thermometer is being designed such as to use a thermometric property called p , which is assumed to have the following relation with the absolute temperature T : $T = a \ln(p/p_0) + b$, where p_0 is a known property value at a reference condition (assume $p_0 = 2$) and both a and b are adjustable parameters. The thermometer has been calibrated by subjecting it to two temperatures belonging to the international set of standard fixed points: point 1 is the freezing point of tin (231.928°C), point 2 is the freezing point of zinc (419.527°C). Thermometer readings were respectively $p_1 = 3$, $p_2 = 5$. Find appropriate values for parameters a and b .

Answer:

Applying the logarithmic relation at both fixed points: $T_i = a \ln(p_i/p_0) + b$, where $i = 1$ or 2 , we get two equations in the unknowns a and b . Note that T is the absolute temperature, which is equal to the Celsius temperature plus 273.15. Hence:

$$231.928 + 273.15 = a \ln(3/2) + b \quad (1)$$

$$419.527 + 273.15 = a \ln(5/2) + b \quad (2)$$

By solving above equations we get $a = 367.247$; $b = 356.172$.

Example 2.7 A barometer is used in an airplane to measure its altitude. At ground level, barometer reading is 758 mm Hg. At a certain height, the same barometer reads 510 mm Hg. What is the airplane height, assuming average air density is 1.1 kg/m^3 ?

Answer:

Barometer reading indicates a pressure difference of:

$$\Delta P_{\text{barometer}} = (758 - 510)/1000 * 13\,600 * 9.81 = 33\,872 \text{ Pa}$$

Atmospheric pressure difference between the unknown height H and ground:

$$\Delta P_{\text{atmospheric}} = H * 1.1 * 9.81 = \Delta P_{\text{barometer}} = 33\,872 \text{ Pa}$$

$$\text{Hence } H = 3\,066.2 \text{ m.}$$

Example 2.8 In a refrigerator, pressures at evaporator inlet (which lies within the freezing compartment) as well as at compressor outlet (which is also at inlet of the serpentine lying behind the refrigerator) were measured giving respectively 120 mm Hg vacuum and 25 psi. What is the pressure difference in kPa?

Answer:

Since evaporator pressure is vacuum, i.e. negative compared to atmospheric pressure, then pressure difference is:

$$\begin{aligned} \Delta P &= 25 / 14.504 * 10^5 + (120/1000 * 13\,600 * 9.81) \text{ Pa} \\ &= 172\,370 + 16\,010 \text{ Pa} = 188.38 \text{ kPa.} \end{aligned}$$

3. أشكال الطاقة Energy والقانون الأول First Law

3 - 1 تعريف الطاقة

إن الطاقة Energy بصورها المختلفة والمتعددة وتبدلاتها المستمرة كامنة في كل المادة. بل أن الطاقة والمادة صورتان لشيء واحد كما أثبت أينشتاين، ولذلك فإن وضع تعريف للطاقة يمثل نفس صعوبة تعريف المادة. بصورة عامة فإن الطاقة كمية قياسية يمكن تعريفها بأنها القدرة على إحداث تأثير.

يمكن وضع تعريف أكثر دقة لكل صورة من صور الطاقة على حدة، وهو ما سنفعله في هذا الفصل. إن إمكانية تحويل أي صورة من هذه الصور إلى الأخرى (كليا أو جزئيا)، كما تؤكد لنا الخبرة العملية، هو الذي يجعلنا نجمع كل هذه الصور في مفهوم عام موحد وهو مفهوم الطاقة.

غالبا ما يصعب معرفة الكمية الكلية للطاقة الموجودة في النظم، بعكس التغير في هذه الطاقة الذي يمكن معرفته بسهولة وهو ما يهمنا بصورة عملية. ولذلك فإنه يعرف لصور الطاقة المختلفة مستوى صفري أو مستوى مرجع reference level (Datum) تساوي عنده الطاقة الصفر اصطلاحا. وتقاس الطاقة كتغير حدث من المستوى الصفري إلى مستواها الفعلي.

تنقسم صور الطاقة إلى طاقة عابرة Crossing لحدود النظم (مثل الشغل Work والحرارة Heat) وإلى طاقة مختزنة stored داخل النظم (مثل الطاقة الداخلية internal energy وطاقتي الوضع Potential والحركة Kinetic) كما سندرس بالتفصيل في الأقسام التالية.

3 - 2 أشكال الطاقة الميكانيكية Mechanical energy forms

أشكال الطاقة الميكانيكية تضم الشغل وطاقتي الوضع والحركة. سنبدأ بدراسة الشغل، حيث إنه يلعب دورا محوريا، وسنتناول الطاقات الأخرى في ذات السياق. إن الشغل Work بالتعريف هو طاقة تعبر حدود النظم نتيجة لتأثير قوة تؤدي لتحريك أو إزاحة مادة. لاحظ المكونات الثلاثة للتعريف. أولا يجب أن يعبر حدود النظم، وبالتالي فإن قوى الفعل ورد الفعل المتبادلة بين جسمين يقعان داخل النظم، لا تبدل شغلا حيث إن هذه القوى تقبع بالكامل داخل حدود النظم. كما أن التعريف يشترط وجود قوة بالإسناد، أي أن حركة النظم بدون أية قوة مقاومة لها لا تبدل شغلا. وفي النهاية يجب أن تكون هناك إزاحة مادية لها مركبة في اتجاه القوة.

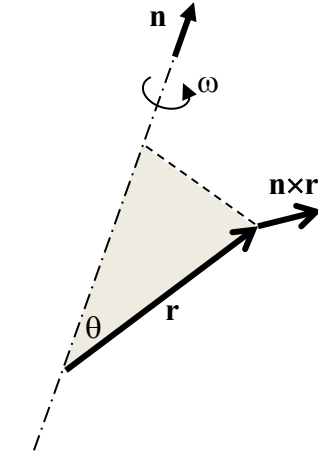
هناك اصطلاحان للإشارة. الاصطلاح الأول يعتبر القوة المؤثرة من النظم على جواره F_{sys} موجبة. وفي هذه الحالة يكون الشغل المبذول من النظم على جواره موجبا، والشغل المبذول من الجوار على النظم سالبا. الاصطلاح الثاني يعتمد على الإشارة المعاكسة، أي أنه يعتبر القوة المؤثرة على النظم F_{ext} موجبة (وبالتالي أيضا الشغل المبذول على النظم). بالرغم من أن الاصطلاح الثاني هو الأحدث والأكثر اتساقا مع باقي الإشارات، إلا أنه ما زال أقل شيوعا. ولقد أثرنا استخدام الاصطلاح الأقدم، إلى أن يصبح الاصطلاح الجديد أكثر انتشارا. ولكننا سنبدأ بالمدخل الأحدث وهو تعريف القدرة Power \dot{W} أولا، وهي حاصل الضرب المقياسي Scalar Product للقوة التي يؤثر بها النظم على جواره F_{sys} في سرعة المادة التي تؤثر عليها هذه القوة v_m وكتلتهما كميتان معرفتان سابقا أثناء دراسة علم الميكانيكا:

$$\dot{W} = \mathbf{F}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m$$

ومنها يصبح الشغل هو تكامل القدرة بالنسبة للزمن:

$$W = \int \dot{W} dt = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m dt = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot d\mathbf{x}_m \quad (\text{حيث } d\mathbf{x}_m \text{ هي إزاحة المادة التي تؤثر عليها القوة)}$$

في حالة الحركة الدورانية، إذا كانت السرعة الزاوية ω لدوران جسم حول محور متجه الوحدة في اتجاهه هو \mathbf{n} وكانت نقطة الأصل واقعة على هذا المحور للتبسيط، وكان متجه الموضع \mathbf{r} position vector لأي نقطة في الجسم هو المتجه الواصل بين نقطة الأصل والنقطة المعنية (شكل 1-3) فإن المتجه $\mathbf{n} \times \mathbf{r}$ هو متجه عمودي على المستوى (المظلل) المكون من المتجهين \mathbf{n} و \mathbf{r} وقيمه $|\mathbf{r}| \sin \theta$. وبالتالي فإن السرعة الانتقالية لهذه النقطة هي: $\mathbf{v}_m = (\mathbf{n} \times \mathbf{r})\omega$



شكل 1-3 متجهات الحركة الدورانية

ومن هنا نشق القدرة كحاصل الضرب القياسي للقوة المؤثرة والسرعة:

$$\dot{W} = \mathbf{F}_{sys} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{r})\omega = T \omega$$

في العلاقة السابقة يظهر العزم T Torque للقوة حول محور الدوران: $T = \mathbf{F}_{sys} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{r})$. ومنه نحسب الشغل:

$$W = \int \dot{W} dt = \int T \omega dt = \int T d\theta$$

هناك أشكال عديدة للشغل سندرس هنا أهمها، مع تقسيمها حسب التوزيع الفراغي Spatial Distribution للقوى المحدثة للشغل. فقد تكون هذه القوى موزعة داخل جسم النظم أو على سطحه أو على خط فيه.

3 - 3 شغل القوى الموزعة في حجم النظم work of volume distributed forces

من الأمثلة الشائعة لهذه القوى هي قوة الجاذبية الأرضية Earth Gravitational Force، ولكنها تشمل أيضا قوى المرنة Elastic Forces أو القوى الناشئة عن وجود مجال كهربائي Electric Field في حالة احتواء النظم على شحنات موزعة بداخله أو مجال مغناطيسي Magnetic Field في حالة مرور تيار كهربائي بداخل النظم. كثيرا ما نجمع هذه القوى لقوة واحدة مؤثرة في نقطة هي مركز ثقل الجسم مثلا. وبالتالي ندرس في هذا القسم أيضا شغل القوى المركزة في نقطة.

1-3-3 شغل قوى الجاذبية

إذا تحرك جسم كتلته m في مجال قوى محافظ Conservative Force Field (كالحركة تحت تأثير الجاذبية وفي غياب الاحتكاك) فإن هناك شغل يبذل على ذلك الجسم. وتظل هذه الطاقة مختزنة في الجسم في صورة طاقة وضع، يمكن أن تتطلق مرة أخرى في صورة شغل أو طاقة حركة عندما يعود لوضعه الابتدائي (بما أن المجال محافظ).

من أمثلة المجالات المحفوظة مجال الجاذبية الأرضية Earth Gravitational Field. القوة التي يؤثر بها النظم على جواره هي: $F_{sys} = mg$. حيث g هو متجه يمثل عجلة الجاذبية الأرضية رأسيا لأسفل: $g = -g \mathbf{k}$ هو متجه الوحدة رأسيا لأعلى). فإذا تحرك الجسم مسافة $d\mathbf{r}$ مركبتها الرأسية $dz = \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}$ فإن ذلك يمثل شغلا مقداره:

$$W = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot d\mathbf{r} = - \int m g \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = - \int m g dz. \text{ For constant } g: W = - m g (z_2 - z_1)$$

لاحظ أن الشغل يكون سالبا، أي مبدولا على النظم، إذا كان الارتفاع النهائي أعلى من الابتدائي. هذا الشغل يؤدي لزيادة ما يسمى بطاقة الوضع Potential energy:

$$\Delta (PE) = m g (z_2 - z_1).$$

وبأخذ الارتفاع z_1 كمستوى صفري لطاقة الوضع يقاس أي ارتفاع آخر z اعتبارا منه فإن طاقة الوضع تكون ببساطة:

$$PE = m g z$$

وهي طاقة مختزنة فيه.

2-3-3 شغل قوى التسارع

إذا أثرت قوة خارجية F_{ext} على جسم كتلته m بحيث أدت إلى تسارع $a = dv/dt$ فتتبعنا لقانون نيوتن:

$$W = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot d\mathbf{x} = - \int \mathbf{F}_{ext} \cdot d\mathbf{x} = - \int m (dv/dt) \cdot d\mathbf{x} = - \int m \mathbf{v} \cdot d\mathbf{v} = - \frac{1}{2} m (v_2^2 - v_1^2)$$

لاحظ أن الشغل يكون سالبا، أي مبدولا على النظم، إذا كانت السرعة النهائية أعلى من السرعة الابتدائية. هذا الشغل

يؤدي لزيادة ما يسمى بطاقة الحركة Kinetic energy:

$$\Delta (KE) = \frac{1}{2} m (v_2^2 - v_1^2)$$

وهي طاقة مختزنة فيه. من المستحيل تحديد السرعة v إلا بالاستناد إلى إحداثيات تؤخذ كمرجع Reference

system of coordinates. في المسائل التي ستدرس هنا ستؤخذ إحداثيات مرتبطة بالأرض لقياس السرعة. وبذلك يكون

المستوى الصفري لطاقة حركة جسم هو عندما يكون ساكنا بالنسبة للأرض. ويعبر عن طاقة الحركة كالآتي:

$$KE = \frac{1}{2} m v^2$$

نفس الشيء يمكن إتباعه بالنسبة لطاقة الحركة الدورانية Rotational Kinetic Energy KE_r :

$$KE_r = \frac{1}{2} I \omega^2$$

حيث I هو عزم القصور الذاتي Moment of Inertia و ω هي سرعة الدوران الزاوية Angular Velocity.

3-3-3 شغل قوى المرونة:

إذا كان لدينا نظاما مرنا (ياي مثلا) أثرت عليه قوة خارجية F_{ext} فإن طوله يتغير بمقدار يتناسب مع هذه القوة ويسمى

الاستطالة Displacement x ، والتي تعرف بأنها الطول الفعلي ناقصا الطول الحر free length في حالة عدم وجود

قوى خارجية. تصبح القوة إذن $F_{ext} = k x$ حيث k ثابت (يسمى معامل المرونة stiffness) يعتمد على نوع المادة

وأبعادها. لاحظ أن قوة رد فعل النظم هي $F_{sys} = -F_{ext} = -kx$. فلنأخذ محور السينات متجها لليمين (شكل 3-

.Error! Reference source not found.(2)

x			
$\dot{W} > 0$	$\dot{W} < 0$	$\dot{W} > 0$	$\dot{W} = \mathbf{F}_{sys} \cdot \mathbf{v} < 0$
د. انكماش ضد مقاومة	ج. استطالة بقوة خارجية	ب. تمدد ضد مقاومة	أ. انضغاط بقوة خارجية

شكل 2-3 شغل قوى المرونة

إذا أثرت قوة خارجية على النظم بحيث تؤدي لانضغاط الياي، فإن القدرة هي حاصل ضرب قوة رد الفعل التي يؤثر بها النظم على جواره (موجبة في هذه الحالة. **Error! Reference source not found.** شكل 2-3 - أ) في السرعة و هي سالبة. أي أن القدرة وبالتالي الشغل سالبان. وهذا طبيعي حيث إن هناك شغل يبذل على النظم ويجب أن يكون سالبا تبعا لاصطلاح الإشارات. إذا تركنا الياي يتمدد بعد ذلك ضد قوة مقاومة (يحرك جسما مثلا). فإن القوة التي يؤثر بها النظم والسرعة لهما نفس الاتجاه (شكل 2-3 - ب): شغل موجب، يؤثر به النظم على جواره. لاحظ، أنه في حالة التمدد الحر، أي أن الياي لا يحرك جسما ولكنه يتمدد بدون مقاومة، فإن القوة تكون صفرا، وبالتالي الشغل أيضا ينعدم. إذا قمنا بشد الياي بواسطة قوة خارجية (شكل 2-3 - ج) فإن الشغل سالب. وإذا تركناه ينكمش (شكل 2-3 - د) لوضعه الأصلي ضد مقاومة (يحرك جسما) فإن الشغل يكون موجبا. الشغل يساوي: $W = -\int_1^2 kx dx = -(k/2)(x_2^2 - x_1^2)$

3-3-4 شغل المجال الكهربائي:

إن الجهد الكهربائي \mathcal{V} Electric Potential عند نقطة ما هو بالتعريف الشغل اللازم لإحضار وحدة الشحنات إلى هذه النقطة ضد قوى مجال كهربائي. وبالتالي إذا دخل النظم تيار كهربائي شدته (أي كمية الشحنات في وحدة الزمن) I ، فإن ذلك يمثل قدرة مبذولة على النظم مقدارها حاصل ضرب الجهد (الشغل لوحدة الشحنات) في التيار (الشحنات في الثانية): $\dot{W} = -\mathcal{V} I$ (القدرة سالبة إذا كان التيار داخلا للنظم، حيث إنه يمثل شغلا مبذول على النظم). وعليه، فإذا كان لدينا نظما به عدد N من نقاط التوصيل الكهربائية بحيث كان الجهد الكهربائي عند أي نقطة i فيها \mathcal{V}_i وبحيث كان يدخل تيار شدته I_i من خلالها للنظم، فإن القدرة الإجمالية المبذولة على النظم هي:

$$\dot{W} = -\sum_{i=1}^N \mathcal{V}_i I_i$$

في الحالة الخاصة لمقاومة \mathcal{R} بين نقطتين A و B يعبر خلالها تيار I يدخل من النقطة A (ويعتبر بذلك موجبا) ويخرج من النقطة B (ويعتبر حينئذ سالبا) فإن القدرة المبذولة على النظم تساوي:

$$\dot{W} = -(\mathcal{V}_A I + \mathcal{V}_B (-I)) = -(\mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B) I = -I^2 \mathcal{R}$$

الشغل ينتج عن تكامل القدرة مع الزمن. في حالة التيار المستمر فإن النتيجة هي ببساطة القدرة مضروبة في الزمن. ولكن في حالة التيار المتردد، فإن كل من الجهد وشدة التيار يتغيران مع الزمن ويجب إجراء التكامل بعناية.

3 - 4 شغل القوى الموزعة على السطح work of surface distributed forces

يعرف الإجهاد Stress \mathbf{s} عند نقطة على السطح بأنه القوة منسوبة لوحدة المساحات على السطح عند هذه النقطة. هناك دائما قوتان متضادتان، إحداهما هي القوة المؤثرة على النظم لوحدة المساحات من الخارج \mathbf{s}_{ext} ، والأخرى هي رد فعل النظم \mathbf{s}_{sys} . لإجهاد النظم \mathbf{s}_{sys} مركبتان إحداهما عمودية على السطح وهي الضغط $P \mathbf{n}$ (حيث \mathbf{n} هو متجه الوحدة العمودي على السطح خارجا منه و P قيمة الضغط القياسية، وبالتالي يكون الضغط الذي يبذله النظم على جواره في نفس الاتجاه) والأخرى مماسة له وتسمى إجهاد القص Shear Stress \mathbf{t} . لكي تبذل هذه القوى شغلا ينبغي أن يكون للمادة عند سطح النظم سرعة \mathbf{v}_m . القدرة والشغل يعبر عنهما كالتالي:

$$\dot{W} = \int_A \mathbf{s}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m dA;$$

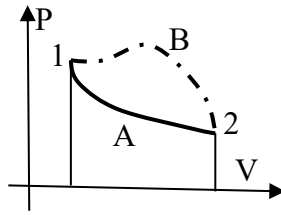
$$W = \int \left(\int_A \mathbf{s}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m dA \right) dt = \int \left(\int_A \mathbf{s}_{sys} \cdot \frac{d\mathbf{x}_m}{dt} dA \right) dt; \quad (d\mathbf{x}_m = \mathbf{v}_m dt)$$

لاحظ أن \mathbf{v}_m هي سرعة المادة الموجودة عند حدود النظم وليس سرعة حدود النظم والتي يرمز لها بالرمز \mathbf{v}_s .

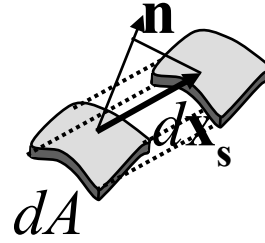
بالنسبة للإجراء المتزن أو شبه المتزن (أي في غياب أي احتكاك وبالتالي في غياب إجهاد القص t) هناك حالتان خاصتان يمكن التعبير فيهما عن شغل القوى السطحية العمودية (أي الضغط) بصورة مبسطة، سنتناولهما بشيء من التفصيل لأهميتهما.

1-4-3 شغل تغير الحجم Work of changing Volume

الحالة الأولى هي عندما يكون النظم مغلقا، أي أن المادة لا تعبر حدود النظم والضغط منتظم (إجراء شبه متزن). وهو يعني أن تكون مركبة سرعة المادة v_m الموجودة عند سطح النظم عموديا على هذا السطح هي نفس مركبة سرعة السطح v_s عموديا عليه: $v_m \cdot \mathbf{n} = v_s \cdot \mathbf{n}$.



شكل 3-4 شغل تغير الحجم



شكل 3-3 تحرك جزء من السطح

فلندرس حركة جزء من النظم (شكل 3-3. **Error! Reference source not found.**) مساحته dA . هذا الجزء يتحرك مسافة قدرها dx_s . ولكن حيث أن النظم مغلق، فإن المركبة العمودية لها هي نفسها المركبة العمودية لحركة المادة: $\mathbf{n} \cdot dx_s = \mathbf{n} \cdot dx_m$. وبالتالي فإن الحجم الناتج عن هذه الحركة dV هو مساحة القاعدة dA مضروباً في الارتفاع $\mathbf{n} \cdot dx_s$. وحيث أن الإجهاد ليس به سوى المركبة العمودية $P\mathbf{n}$ (نظراً لافتراض عدم وجود احتكاك) وبالتالي فإن الشغل يأخذ الصورة المبسطة:

$$W = \int \left(P \int_A \mathbf{n} \cdot \frac{dx_m}{dt} dA \right) dt = \int \left(P \frac{dV}{dt} \right) dt = \int P dV$$

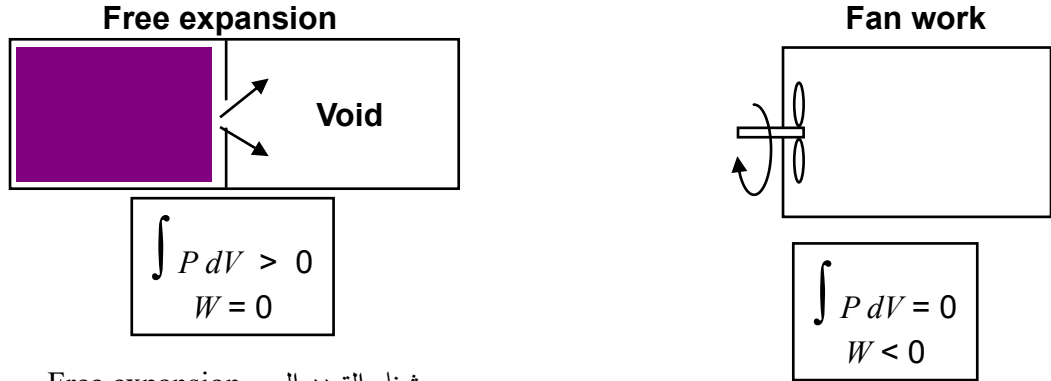
لذا يسمى شغل القوى السطحية العمودية عندئذ شغل تغير الحجم.

إذا مثلنا الإجراء على محاور الضغط P والحجم V في صورة المنحنى A المتصل الواصل من 1 إلى 2 (**Error! Reference source not found.**) فإننا نرى أن شغل تغير الحجم هو المساحة الواقعة أسفل المنحنى. ونلاحظ أن الشغل يعتمد على نوع الإجراء وليس فقط على النقطتين 1 و 2 حيث أنه كان يمكن أيضاً الوصول من 1 إلى 2 عن طريق الإجراء B الممثل بالخط المتقطع (شكل 3-4. **Error! Reference source not found.**) والذي يحد أسفله مساحة أكبر.

لاحظ أن الصورة المبسطة التي استنبطناها للتعبير عن شغل تغير الحجم تخص الإجراء المتزن أو شبه المتزن فقط، حيث يكون الضغط منتظماً وينعدم الاحتكاك. في غير تلك الأحوال لا تعبر هذه العلاقة عن الشغل كما نرى من النظم الموضح في الشكل 3-5 - أ. في هذه الحالة تبذل المروحة شغلاً على النظم، ورغم كون حجمه ثابتاً (وبالتالي $P dV = 0$) في الواقع فإن القوى التي تؤثر بها ريشة المروحة على الهواء مماسة للسرعة وبالتالي تؤدي أساساً للاحتكاك والذي كان يجب إهماله للوصول للصيغة المبسطة. لأجل حساب الشغل في هذه الحالة ينبغي الرجوع إلى الصيغة العامة.

كما أنه يمكن أن يتغير الحجم بدون بذل شغل كما في حالة التمدد الحر. إذا كان هناك حاجز (شكل 3-5 - ب) يقسم نظم مغلق إلى جزأين أحدهما به غاز والآخر فراغ، ثم كسر هذا الحاجز، فإن الغاز يقوم بإجراء التمدد الحر ليملاً

الفراغ الموجود بالنظم. لا ينتج أي شغل عن هذا الإجراء لأنه لا توجد قوة تقاوم التمدد وليست هناك وسيلة لتبادل الشغل مع الجوار. بالرغم من أن $\int P dV$ في هذه الحالة له قيمة تختلف عن الصفر، إلا أنه لا يعبر عن شيء حيث إن إجراء التمدد الحر غير متزن (الضغط ليس منتظما).



ب. شغل التمدد الحر Free expansion

أ. شغل المروحة Fan work

شكل 3-5 في حالة الإجراء غير المتزن، فإن الشغل ليس $\int PdV$

2-4-3 شغل السريان (أو طاقة الانسياب) Flow Work or Energy

أما الحالة الثانية والتي يمكن فيها إيجاد شغل القوى الموزعة على السطح بسهولة فهي عندما تعبر السطح مادة (نظم مفتوح) أي أن سرعة المادة عند السطح تختلف عن سرعة السطح ذاته: $\mathbf{v}_m \cdot \mathbf{n} \neq \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n}$. للتبسيط، سنأخذ محاور تتحرك مع النظم بسرعتة بحيث تتعدم سرعة السطح بالنسبة لهذه المحاور: $\mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n} = \mathbf{0}$ (لاحظ أن \mathbf{v}_m لا تساوي صفرا وإلا ما دخلت المادة أو خرجت). في هذه الحالة، فإن حركة المائع الذي يدخل أو يخرج من النظم، في وجود قوى ضغط، تمثل شغلا يبذل على النظم لإدخال المائع، أو يبذله النظم على جواره لإخراج المائع. لذلك يسمى شغل القوى السطحية العمودية عندئذ شغل السريان Flow work. فإذا انعدم الاحتكاك يكون الإجهاد هنا أيضا $P\mathbf{n}$ ، كما أن حجم المائع الذي يخرج من النظم عبر المساحة الصغيرة dA يساوي لنفس السبب المذكور في البند السابق: $\mathbf{n} \cdot d\mathbf{x}_m dA$ وبالتالي يصبح الشغل أيضا PdV . فإذا كان المائع يدخل من منطقة 1، سنفرض أن الضغط عندها منتظم وقدره P_1 ويخرج من نقطة 2 وكان الضغط عندها أيضا منتظما وقيمته P_2 ، فإن شغل السريان الإجمالي هو: $P_2V_2 - P_1V_1$. لاحظ أن شغل دخول المائع سالب لكونه مبدولا على النظم.

سنرى فيما بعد أنه، لأسباب عملية، لن ندخل شغل السريان في حساب الشغل الكلي ولكن سيؤخذ في الاعتبار ضمن أشكال أخرى للطاقة. يلاحظ أنه إذا استخدمت قاعدة التكامل بالتجزئ فإن شغل تغير الحجم يصبح:

$$dPV = P dV + V dP$$

$$\Rightarrow - \int V dP = \int P dV - (P_2V_2 - P_1V_1)$$

الحد الأول من الطرف الأيمن هو شغل تغير الحجم، أما الحد الثاني من نفس الطرف فهو شغل السريان. يمثل الطرف الأيمن ككل ما يسمى بالجزء المفيد من الشغل في النظم المفتوح (أي شغل تغير الحجم، مطروحا منه الشغل اللازم لتحريك المائع) ويعبر عنه بسهولة باستخدام الطرف الأيسر من المعادلة الأخيرة.

3-4-3 ملاحظة بشأن الاحتكاك

إذا احتك جسمان ببعضهما البعض، فإن الشغل المتبادل بينهما يؤدي إلى زيادة استتارة الجزيئات على سطح الجسمين أي إلى زيادة الطاقة الداخلية لهما. فإذا زادت درجة الحرارة عن الجو المحيط، خرجت هذه الطاقة من الجسمين في صورة حرارة، أي أن الاحتكاك هو ظاهرة تؤدي إلى تحول الشغل إلى طاقة داخلية و / أو حرارة ولكنه لا يمثل صورة جديدة من

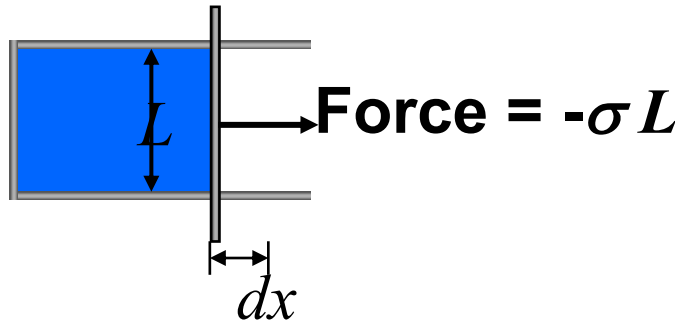
صور الطاقة. أن ما اصطلح على تسميته شغل أو طاقة الاحتكاك Frictional Work or Energy ليس في حقيقة الأمر سوى الفرق بين الشغل الذي تم تباعده بالفعل W_{actual} وبين الشغل الذي كان يمكن تباعده بدون احتكاك W_{ideal} . على سبيل المثال فإن الشغل الذي يعطيه البخار لتوربين يتحول الجزء الأكبر منه إلى شغل على محور التوربين بينما يتحول الباقي إلى حرارة إضافية يحملها وسيط التبريد بعيدا عن التوربين. نظرا لإشارة الشغل التي اصطلاحنا عليها فإن المقدار النظري التالي (نظري بمعنى أنه لا يمثل شغلا حقيقيا):

$$W_{friction} = W_{actual} - W_{ideal} \leq 0$$

يكون دائما سالبا (أو صفرا). ففي حالة قيام النظم ببذل شغل على الجوار فإن الشغل (الموجب) الفعلي يكون أقل من الشغل النظري بفرض غياب الاحتكاك مما يحقق المتباينة. أما إذا كان الشغل مبدولا على النظم (أي سالبا)، فإن الاحتكاك يؤدي لزيادة القيمة المطلقة للشغل الفعلي عن الشغل النظري. ولكن حيث إن كلاهما سالب، فإن المتباينة تتحقق أيضا، وذلك سواء كان الشغل مبدولا على النظم أو بذله النظم على الجوار.

5 - 3 شغل القوى المؤثرة على الخط work of line distributed forces

حينما يتشارك مائعان في سطح يفصل بينهما، فإن هناك قوة تظهر على السطح مماسة له تميل إلى الإقلال من مساحة السطح. فإذا قطعنا سطح الانفصال interface بسطح آخر (قد يكون حقيقيا أو تخيليا) فإن خط التقاطع (والمسمى هنا خط التلاقي contact line) تؤثر عليه قوة تسمى قوة التوتر السطحي Surface Tension عموديا على خط التلاقي ومماسية لسطح الانفصال في اتجاه الإقلال من مساحة سطح الانفصال. سنسمي متجه الوحدة في هذا الاتجاه s . معامل التوتر السطحي σ Surface Tension Coefficient هو القوة المؤثرة لوحدة الأطوال من خط التلاقي وهو لا يعتمد إلا على المائعين وعلى درجة الحرارة. إذا كان السطح الذي يقطع سطح الانفصال مكون من جسم صلب، فقد يعتمد معامل التوتر السطحي على جودة السطح الصلب، وبالأخص خشونته. وللتعبير عن الشغل المتعلق بهذه القوى، فلندرس حالة مبسطة وهي حالة سطح حر بين مائعين (على سبيل المثال: أحد المائعين ماء أو صابون والآخر هواء) محدود بقضيب معدني ثابت على شكل حرف U بالإضافة لقضيب معدني آخر مستقيم ويمكن أن يتحرك (شكل 3-6 Error! Reference source not found.). إذا اعتبرنا أن النظم هو السطح الحر للسائل، فإن القوة التي يؤثر بها على القضيب المستقيم هي $F_{sys} = \sigma Ls$. هذه القوى يمكن لها أن تبذل شغلا إذا تحرك هذا الخط عموديا على نفسه (في اتجاه s) مسافة قيمتها المطلقة dx بحيث تزيد مساحة السطح الحر بما يساوي $dA = L dx$ ، وبالتالي فإنه الشغل يصبح: $W = \int \sigma dA$. ولذلك أحيانا ما يعرف معامل التوتر السطحي بأنه طاقة السطح surface energy لوحدة المساحات. العلاقة السابقة تشمل جميع الأسطح التي تغيرت، وبالتالي فإذا كان السائل غشاءا يتعرض للهواء من الجهتين، فيجب ضرب العلاقة السابقة في 2.



شكل 3-6 شغل قوى التوتر السطحي

6 - 3 الطاقة الداخلية Internal Energy

عند دراسة القانون الأول للديناميكا الحرارية سيتم إدخال مفهوم الطاقة الداخلية Internal Energy بصورة ماكروسكوبية وسيتم إثبات أنها خاصة حالة وسنرى كيف يمكن ربطها بباقي الخواص. ما يعيننا الآن هو مجرد التعرف على هذه الصورة من الطاقة باستخدام تصورات ميكروسكوبية لفهم طبيعتها لا أكثر وللتمييز بينها وبين الأشكال الأخرى. إن الطاقة الداخلية هي مجموع الطاقات التي تمتلكها جزيئات جسم ما بمختلف صورها. وهي تشمل طاقتي الحركة والوضع والطاقة الكيماوية والنوية لجزيئات النظم. وهي إذن طاقة مختزنة.

هـب أن لدينا نظم به N جزيء من نفس النوع، كتلة الجزيء m . كتلة النظم ككل: $M=Nm$. متجه السرعة للجزيء i هو \mathbf{v}_i . نظرا للحركة العشوائية للجزيئات، فإن سرعة كل جزيء مختلفة عن الجزيء الآخر كما أنها تتغير مع الزمن بسرعة كبيرة نتيجة لتصادم الجزيئات مع بعضها البعض. السرعة المتوسطة لكل الجزيئات: $\mathbf{v}_{avg} = \sum_1^N \mathbf{v}_i / N$ تمثل سرعة النظم ككل. قد تكون السرعة المتوسطة صفرا، إذا كان النظم ساكنا، ولكن هذا لا يعني أن الجزيئات بداخله ساكنة، بل أنها تتحرك بسرعات عشوائية متوسطة صفرا. يعرف انحراف السرعة بأنه الفارق بين سرعة أي جزيء والسرعة المتوسطة: $\mathbf{v}_i^* = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{avg}$ مجموع طاقات الحركة لكل الجزيئات يمكن التعبير عنه بما يلي:

$$KE = (m/2) \sum_1^N |\mathbf{v}_i|^2 = (m/2) \sum_1^N |\mathbf{v}_i^* + \mathbf{v}_{avg}|^2 = (m/2) \sum_1^N |\mathbf{v}_i^*|^2 + m \sum_1^N \mathbf{v}_i^* \cdot \mathbf{v}_{avg} + (m/2) \sum_1^N |\mathbf{v}_{avg}|^2$$

حيث إن السرعة المتوسطة ثابتة، فإنه يمكن إخراجها من علامة الجمع في الحدين الأخيرين من الطرف الأيمن في المعادلة السابقة. وبالتالي يصبح الحد الأخير من الطرف الأيمن من هذه المعادلة ممثلا لطاقة حركة الجسم بالنسبة لرصد يرى سرعة النظم ككل: $(m/2) \sum_1^N |\mathbf{v}_{avg}|^2 = (mN/2) |\mathbf{v}_{avg}|^2 = (M/2) |\mathbf{v}_{avg}|^2 = KE_{body}$. أما الحد الأوسط في الطرف الأيمن فيساوي صفرا لأن: $\sum_1^N \mathbf{v}_i^* = \sum_1^N (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{avg}) = N(\mathbf{v}_{avg} - \mathbf{v}_{avg}) = 0$. الحد المتبقي من هذه المعادلة يمثل طاقة الحركة المرتبطة بالحركة العشوائية للجزيئات $KE_{molecules}$ ، بغض النظر عن سرعة النظم ككل. هذه الطاقة تمثل جزءا مما نسميه الطاقة الداخلية للنظم. ما ذكرناه فيما سبق يتعلق بطاقة الحركة الانتقالية للجزيئات. ولكن يجب أن يضاف إليه أيضا بالنسبة للجزيئات متعددة الذرات طاقة الحركة الدورانية بل وطاقة الحركة الناجمة عن ذنبية الذرات بداخل الجزيء الواحد. سيعاد ذكر هذه الطاقات بالتفصيل فيما بعد حينما نسعى لإيجاد علاقات تربط بين الطاقة الداخلية وبين باقي الخواص مثل الضغط ودرجة الحرارة.

لنفس السبب، فإن مجموع طاقات الوضع لجزيئات نظم تتكون من جزأين. الجزء الأول يمثل طاقة الوضع للنظم ككل لوقوعه في مجال قوى يؤثر على جميع جزيئاته. الجزء الثاني يمثل طاقة الوضع الناجمة عن القوى المتبادلة بين الجزيئات وبعضها البعض. يظهر أثر هذه القوى حينما نسعى لكسر جسم صلب، حيث إننا نحتاج لقوة خارجية لإبعاد الجزيئات عن بعضها البعض. كما تظهر حينما نقوم بتسخين سائل لتحويله لبخار. في هذه الحالة أيضا فإن ابتعاد الجزيئات عن بعضها البعض ضد قوى التجاذب الداخلية لكي تتحول من الحالة السائلة للحالة الغازية يحتاج لطاقة خارجية. تشكل طاقة الوضع هذه جزءا من الطاقة الداخلية أيضا. بل أن الجزيء الواحد المكون من عدة ذرات به طاقة كامنة نتيجة للقوى المتبادلة بين ذراته وهي الطاقة الكيماوية والتي يمكن أن تظهر في مختلف التفاعلات الكيماوية في صورة حرارة، مضافة أو مزالة حسب طبيعة مكونات ونواتج التفاعل. وبالمثل فإن عناصر أنوية الذرة الواحدة (البروتونات والنيوترونات) تتجمع معا بفعل طاقة تسمى الطاقة النووية وهي طاقة هائلة تظهر في التفاعلات النووية. كل هذه الأشكال من الطاقة (طاقة الحركة العشوائية للجزيئات، طاقة الوضع المرتبطة بالقوى المتبادلة بين الجزيئات، الطاقة الكيماوية والطاقة النووية) تشكل معا ما يسمى بالطاقة الداخلية.

3 - 7 الحرارة Heat

الحرارة هي الطاقة التي تعبر حدود النظم نتيجة لاختلاف درجات الحرارة بين النظم وجواره وليست مرتبطة بعبور المادة. لاحظ أيضا أن التعريف به ثلاثة شروط. الشرط الأول أن تكون طاقة عابرة لحدود النظم، وليست مختزنة فيه. عندما يتم تسخين نظم من مصدر خارجي عبر سطحي مادي، فإن الطاقة التي تعبر الحدود تسمى حرارة أما حينما تستقر في النظم وتصبح طاقة مختزنة (يعبر عنها بارتفاع درجة حرارة النظم أو بتغير طوره بالتبخير مثلا) فتسمى طاقة داخلية. الشرط الثاني أن تكون ناتجة عن اختلاف درجات الحرارة وذلك لتمييزها عن الشغل. والشرط الثالث هو عدم ارتباط ذلك بعبور مادة، فإذا اخترق حدود النظم مائع ساخن نقول إنه أضيف للنظم مادة ذات طاقة داخلية عالية بالإضافة لشغل سريان. مجموع هاتين الطاقين يسمى الطاقة المحملة أو الإنثالبي enthalpy.

اصطلح على أن تكون الحرارة المضافة إلى نظم موجبة والمزالة منه سالبة. هناك ميكانيزمات أساسية لنقل الحرارة وهي التوصيل Conduction والإشعاع Radiation والحمل Convection. إن نقل الحرارة بالتوصيل يتم عن طريق تلامس جسمين لهما درجات حرارة مختلفة، وبالتالي تكون طاقة حركة جزيئاتهما مختلفة. وعن طريق الاصطدامات المباشرة المتكررة بين جزيئات الجسمين تتعادل درجتي حرارتهما وبذلك تنتقل الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم البارد. بالنسبة للغزات على وجه الخصوص تنتقل الحرارة أيضا مع الإلكترونات الحرة Free Electrons من المناطق الساخنة إلى المناطق الباردة.

أما نقل الحرارة بالإشعاع فلا يلزم له تلامس الأجسام. إن الحركة العشوائية للجزيئات واصطداماتها المتكررة تؤدي إلى دفع إلكترون إلى مدار أعلى من مداره الأصلي. ذلك الإلكترون يكون في حالة استثارة وعندما يعود لمداره الأصلي يطلق الطاقة الزائدة في صورة إشعاع بأطوال موجية مختلفة. الإشعاع الحراري ليس إلا موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية معينة ($10^{-3}m \rightarrow 7 \cdot 10^{-7}$). تصدر جميع الأجسام مهما كانت درجة حرارتها إشعاعا حراريا يزيد بزيادة درجة الحرارة. حينما يتواجه جسمان بدرجات حرارة مختلفة، فإن الجسم الأسخن يرسل إشعاعا حراريا أكثر مما يستقبل من الجسم البارد وبذلك تنتقل الحرارة بينهما.

يذكر أحيانا الحمل Convection كميكانيزم لنقل الحرارة. فعندما يسخن جزء من مائع، فإنه يتحرك من مكانه تحت تأثير فرق الكثافة بينه وبين باقي المائع، ويحل محله مائع آخر أبرد منه الذي يسخن بدوره وهكذا إلى أن تنتقل الطاقة إلى كل المائع. يسمى ذلك بالحمل الحر Free Convection، أما إذا كانت الحركة أو الانقلاب نتيجة قوة خارجية (مروحة أو مضخة) فيسمى بالحمل القسري Forced Convection.

هناك مادة كاملة ستخصص لكيفية حساب الحرارة المنتقلة بجميع الميكانيزمات وهي مادة انتقال الحرارة Heat transfer. لن نتطرق هنا إلا لحالات بسيطة جدا، تاركين الدراسة التفصيلية لهذه المادة. تبقى أن نقول إن كمية الحرارة التي تعبر حدود النظم أثناء أسلوب ما لا تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولكن أيضا على الأسلوب مثلها في ذلك كمثل الشغل كما سيتضح لنا بصورة كمية فيما سيلي.

3 - 8 أشكال أخرى للطاقة Other forms

هناك أشكال أخرى من الطاقة. الطاقة الكيماوية والطاقة النووية، والتي نعتبرها هنا جزءا من الطاقة الداخلية، يمكن أن ينظر إليها في علوم أخرى كطاقات منفصلة، بغرض دراستها تفصيليا. كما أنه هناك أيضا الطاقة الناتجة عن تحول كتلة إلى طاقة تبعا لنظرية النسبية. تتطلق هذه الطاقة بكميات هائلة في تفاعلات الاندماج النووي وهي مصدر الطاقة الشمسية. بالإضافة لذلك هناك أيضا الطاقة الضوئية والصوتية... الخ من أشكال الطاقة التي لن نتناولها بالبحث في هذا الكتاب.

9 - 3 صياغات القانون الأول First Law formulations

ينص القانون الأول على أن الطاقة لا تفتنى ولا تخلق من عدم بل أنها تتحول من صورة إلى أخرى مع الاحتفاظ بقيمتها الكلية ثابتة. بالرغم من بساطة هذا القانون إلا أنه أداة فعالة لحل العديد من المسائل الحرارية المعقدة. سنحاول في خلال هذا الفصل أن نصيغ هذا القانون في صيغة رياضية تصلح للتعامل مع المسائل الحرارية. سنبدأ بالنظم المغلق ثم ننتقل إلى النظم المفتوح، كي نحصل على الصيغة العامة.

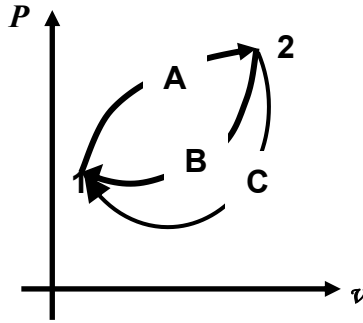
1-9-3 القانون الأول لدورة في نظم مغلق

ينص القانون الأول للنظم المغلق على أنه إذا أجريت دوره كاملة على النظم فإن مجموع الطاقات التي تعبر الحدود يساوي صفراً. وذلك بديهي لأن الحالة النهائية للنظم مطابقة لحالته الابتدائية وبالتالي لا يوجد أي تغير في الطاقات المختزنة، ولذلك يدخل النظم كمية مساوية لما يخرج منه أثناء الدورة الكاملة. من الفصل السابق نعرف أن الطاقات العابرة هي الحرارة والشغل وبالأخذ في الاعتبار مصطلح الإشارات لكل منها نجد أنه إذا رمز للحرارة المتبادلة في دورة كاملة Q_c وللشغل W_c فإن:

$$Q_c = W_c$$

2-9-3 الطاقة الداخلية خاصة حالة

يمكن تطبيق القانون الأول على دراسة إجراء واحد فقط وذلك على النحو التالي. نفرض أن لدينا نظم مغلق ينتقل من الحالة 1 إلى الحالة 2 عبر مسار ما يرمز له بالرمز 1A2 (كما هو موضح بالشكل 7-3 Error! Reference **source not found.**) الحرارة والشغل خلال هذا الإجراء يرمز لهما بالرمز Q_{1A2} و W_{1A2} على الترتيب. فإذا فرض أن النظم عاد إلى حالته الابتدائية 1 عبر مسار آخر وليكن 2B1 فإننا نعلم من مبدأ بقاء الطاقة مطبقاً على دورة أن: $Q_{1A2} + Q_{1B2} = W_{1A2} + W_{1B2}$.



شكل 7-3 تطبيق القانون الأول على دورة

أما إذا عاد من 2 إلى 1 عبر مسار آخر وليكن 2C1 فإنه من مبدأ بقاء الطاقة: $Q_{1A2} + Q_{2C1} = W_{1A2} + W_{2C1}$ وبطرح هاتين المعادلتين نجد أن: $Q_{2B1} - W_{2B1} = Q_{2C1} - W_{2C1}$ وبما أن المسارين 2B1 و 2C1 مساران عامان، فإننا نستطيع أن نؤكد أنه لجميع المسارات بين النقطتين 1 و 2 يكون الفرق: $Q - W$ مقدارا ثابتا لا يتوقف الا على النقطتين 1 و 2 وليس على الإجراء. إذن: $Q_{12} - W_{12} = E_2 - E_1$ حيث Q_{12} و W_{12} هما على الترتيب الحرارة والشغل لأي إجراء يبدأ من الحالة 1 وينتهي بالحالة 2 أما $E_2 - E_1$ فهو مقدار التغير في خاصة حالة سنسميها الطاقة الداخلية الكلية Total Internal energy وهي تمثل إجمالي الطاقات

المختزنة في النظم. يمكن وضع أي قيمة اختيارية لها عند أي حالة تؤخذ كمرجع، ويحتسب التغير فيها من حالة إلى أخرى باستخدام المعادلة الأخيرة. من الواضح أن التغير فيها لا يعتمد على الإجراء ولكن على الحالتين الابتدائية والنهائية فقط. تشمل هذه الطاقة جميع الطاقات المختزنة مثل طاقتي الحركة والوضع للنظم ككل وأي شكل آخر للطاقة إن وجد، بالإضافة للطاقة الداخلية. الطاقة الداخلية الكلية تنقسم إلى:

$$E = U + KE + PE$$

حيث PE هي طاقة الوضع للنظم ككل، KE طاقة الحركة للنظم ككل، والجزء المتبقي هو U الطاقة الداخلية Internal energy إذا كتبت هذه العلاقة لوحدة الكتل فإنها تصبح:

$$e = u + v^2/2 + gz$$

حيث e هي الطاقة الداخلية الكلية النوعية Total Specific Internal Energy و u الطاقة الداخلية النوعية Specific Internal Energy و v السرعة و z الارتفاع عن مستوى مرجع. يعبر الحد الثاني في الطرف الأيمن عن طاقة الحركة النوعية والحد الثالث عن طاقة الوضع النوعية.

3-9-3 القانون الأول للنظم المفتوح والصورة العامة

عندما تعبر المادة حدود النظم، فإنها تكون محملة بأشكال مختلفة من الطاقة، يجب أن تؤخذ في الاعتبار في موازنة الطاقة الإجمالية. يمكن للمادة أن تحمل طاقة داخلية وطاقة حركة وطاقة وضع بالإضافة إلى أشكال أخرى من الطاقة. كما أن عملية دخول وخروج المادة يلزم لها بذل طاقة كما رأينا من قبل وهي شغل السريان Flow work. لأسباب عملية محضة سندمج شغل السريان مع الطاقات التي تحملها المادة عند عبورها حدود النظم مع طرحه من شغل الإجراء. لعمل الموازنة العامة للطاقة، نفرض أن لدينا نظم كتلته m_s به طاقة داخلية كلية نوعية e_s . ونفرض أن النظم دخلته كتلة مقدارها m_{in} تحمل طاقة داخلية كلية نوعية e_{in} وتبذل شغل سريان $P_{in} v_{in}$ ، كما خرجت منه كتلة مقدارها m_{out} تحمل طاقة داخلية كلية نوعية e_{out} ويبذل عليها شغل سريان $P_{out} v_{out}$. إذا صاحب ذلك تبادل حرارة Q_{12} وشغل W_{12} (لاحظ أن هذا الشغل لا يشمل شغل السريان)، فإننا نجد أن موازنة الطاقة تصبح:

$$Q_{12} - W_{12} + m_{in} (e + Pv)|_{in} - m_{out} (e + Pv)|_{out} = \Delta (m_s e_s)$$

$$e = u + \frac{1}{2}v^2 + gz \quad \text{في غياب أشكال الطاقة الأخرى فإن:}$$

نلاحظ أنه سواء في الدخول والخروج فإن e (التي تحوي u) تظهر دائما مجموعة مع حاصل الضرب Pv . ولذلك سنعرف حالة جديدة اسمها الطاقة المحملة (انثالبي Enthalpy) كالآتي :

$$H = U + P V$$

$$h = u + P v$$

والطاقة المحملة النوعية specific enthalpy:

وبذلك يصبح القانون الأول:

$$Q_{12} - W_{12} + m_{in} (h + \frac{1}{2} v^2 + gz)|_{in} - m_{out} (h + \frac{1}{2} v^2 + gz)|_{out} = \Delta (m_s (u + \frac{1}{2} v^2 + gz)|_s)$$

لاحظ أن الطاقة المحملة h ليست إلا خاصة حالة، ولا تمثل طاقة إلا إذا كانت خاصة لمادة تعبر حدود النظم، لاحظ أيضا أن الطاقة المحملة لها مستوى صفري مثلها في ذلك مثل الطاقة الداخلية. فإذا كتبنا الآن الموازنة السابقة في صورة المعدل الزمني فإنها تصبح:

$$\dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_{in} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \Big|_{in} - \dot{m}_{out} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \Big|_{out} = \frac{d}{dt} \left[m_s \left(u + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \Big|_s \right]$$

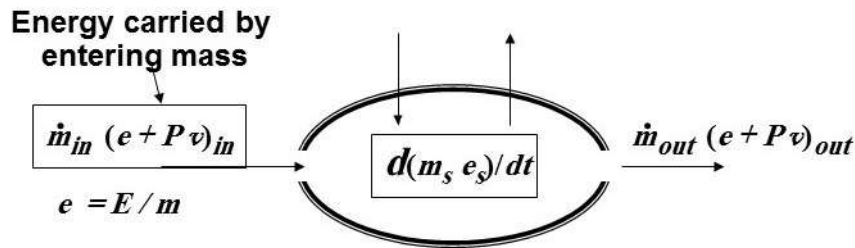
حيث \dot{Q} و \dot{W} و \dot{m} هي على الترتيب معدلات تبادل الحرارة والشغل والكتلة بالنسبة للزمن. يلاحظ أن هذه الصورة تصلح أيضا للنظم المغلق إذا وضعنا $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = 0$ ولذلك فهي تعد الصيغة العامة للقانون الأول للديناميكا الحرارية (شكل 3-8).

إذا كان النظم مغلق، تتعدم الكتل الداخلة أو الخارجة، وبالقسمة على كتلة النظم يختصر القانون الأول الى:

$$q - w = \Delta u + \frac{1}{2} \Delta v^2 + \Delta gz$$

حيث تعبر w , q عن الحرارة والشغل لوحددة كتلة النظم. أما الرمز Δ فيعبر عن التغير مع الزمن بين قبل وبعد الإجراء. إذا كان السريان مستقرا Steady Flow أي أن جميع الكميات الواردة في الموازنة لا تتغير مع الزمن، فإننا نجد من قانون بقاء المادة أن $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \dot{m}$. وإذا قسمنا على \dot{m} نحصل على:

$$q - w = \Delta h + \frac{1}{2} \Delta v^2 + \Delta gz$$



شكل 3-8 الصورة العامة للقانون الأول

لاحظ أنه في حالة النظم المغلق، لم تظهر الطاقة المحملة h نظرا لعدم وجود كتل داخلة أو خارجة. أما في حالة النظم المفتوح مع سريان مستقر ظهرت الطاقة المحملة h ، وهو أمر طبيعي، ولكن لم تظهر الطاقة الداخلية u . لم تظهر ليس لأنه نظم مفتوح ولكن لأن السريان مستقر وبالتالي فإن لا شيء يتغير مع الزمن، أي أن الحد الذي يحوي u ينعدم. في الحالة العامة، أي نظم مفتوح وليس خاضعا لسريان مستقر، فسيظهر كل من u و h .

التشابه الظاهري بين الحالتين الخاصتين قد يكون مخادعا. في الحقيقة فإن جميع الطاقات الواردة هي في حالة النظم المغلق لوحددة كتلة النظم، أما في حالة النظم المفتوح مع سريان مستقر، فإنها لوحددة كتلة المواد الداخلة أو الخارجة ولا تأثير لكتلة النظم. كما أن الرمز Δ الذي يظهر في حالة النظم المغلق فإنه يرمز للتغير مع الزمن. أما في حالة النظم المفتوح مع سريان مستقر، فإنه لا يوجد أي تغير مع الزمن، ولكن الرمز Δ يدل على التغير بين حالة المواد الداخلة وحالة المواد الخارجة من النظم.

3. Energy concepts

3.1. Definition of energy

In order to define an abstract concept, such as energy, one may either use a general statement that may not give sufficient insight, such as “the capacity to produce a change”. The other approach used here is to define a set of concrete special cases (concrete forms of energy) and define in a second step energy as the common feature between all special cases. The common feature is the ability of one form to be transformed into the other. Each energy form has a datum reference value, because what matters is always the change in energy level, not its absolute value. Energies can be classified into either “crossing” system boundaries, or “stored” within system boundaries.

3.2. Mechanical energies

Mechanical energies include work as well as potential and kinetic energies. Work will be mainly studied in this section. Work is defined as an energy that crosses system boundaries due to the action of a force displacing matter. The above definition contains three elements that are all mandatory. Action and reaction forces lying within the system do not produce work because they do not cross system boundaries. Free system movement against no resistance does not produce work because there is no force. Finally, if matter does not move, there is no work either.

Sign convention adopted here is that work is positive when it is done by the system on surroundings. This entails considering as positive the force exerted by the system \mathbf{F}_{sys} on surroundings, which is opposed to the force \mathbf{F}_{ext} exerted by external sources on the system. Since displacement always occur in a certain time, it is natural to expect the appearance of velocity of a material body $\mathbf{v}_m = d\mathbf{x}_m/dt$. In this book, mechanical power \dot{W} is first defined as the scalar product of force and velocity:

$$\dot{W} = \mathbf{F}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m.$$

Work W is deduced by integration over time:

$$W = \int \dot{W} dt = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m dt = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot d\mathbf{x}_m.$$

For rotational motion, if angular velocity was ω , revolving around an axe having a unit normal \mathbf{n} in its direction (Figure 3-1), and if the position vector \mathbf{r} was a vector from origin (lying on the axe) to the point in question then: $\mathbf{n} \times \mathbf{r}$ is a vector perpendicular to the plane formed by \mathbf{n} and \mathbf{r} having the amplitude: $|\mathbf{r}| \sin \theta$. Hence, the translational velocity of the point in question is: $\mathbf{v}_m = (\mathbf{n} \times \mathbf{r})\omega$. Out of which we get the power:

$$\dot{W} = \mathbf{F}_{sys} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{r})\omega = T \omega ; \text{ where } T = \mathbf{F}_{sys} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{r}) \text{ is the torque.}$$

It can be easily deduced that: $W = \int T \omega dt = \int T d\theta$

Forms of work will subsequently be studied according to their spatial distribution.

3.3. Work of forces distributed over the volume

This includes forces due to gravitational, elastic and electric fields. Forces distributed over volume are sometimes grouped into one force acting in the center of gravity. Therefore, this section also applies to point forces.

3.3.1. Work due to gravitational forces

If a body of mass m moves in a conservative force field, such as gravity g , due to the action of a force changing its height z , then the work of this force is transformed into an energy stored in the body called the potential energy (\mathbf{k} is the unit vector vertically upwards):

The force exerted by the system is its weight: $\mathbf{F}_{sys} = -m g \mathbf{k}$. Hence:

$$W = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot d\mathbf{r} = - \int m g \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = - \int m g dz. \text{ For constant } g: W = -m g (z_2 - z_1)$$

Due to the sign convention, work is negative, i.e. done on the system, if the height increases. Based on a suitable reference level for z , potential energy can be expressed as: $PE = mgz$.

3.3.2. Work due to a force causing acceleration

If a body of mass m changes its velocity v , due to the action of an external force, then the work done by this force is transformed into an energy stored in the body called kinetic energy. From Newton's 2nd law, the force $\mathbf{F}_{ext} = m dv/dt$, hence by integration we easily obtain:

$$W = \int \mathbf{F}_{sys} \cdot d\mathbf{x} = - \int \mathbf{F}_{ext} \cdot d\mathbf{x} = - \int m (dv/dt) \cdot d\mathbf{x} = - \int m \mathbf{v} \cdot d\mathbf{v} = - \frac{1}{2} m (v_2^2 - v_1^2)$$

Work is negative, i.e. done on the system, if system velocity increases. Kinetic energy can thus be expressed using a suitable reference for velocity: $KE = \frac{1}{2} m v^2$. Similarly, for a body of inertia I and rotational velocity ω rotational kinetic energy KE_r is defined by: $\frac{1}{2} I \omega^2$.

3.3.3. Work due to elastic forces

For an elastic medium external force is proportional to elongation x : $\mathbf{F}_{ext} = kx$, where k is a constant called stiffness. Due to sign convention, we obtain by integration:

$$W = - \int_1^2 kx dx = -(k/2)(x_2^2 - x_1^2)$$

The result of this work, if negative (i.e. done on the system), is an increase of stored elastic energy. The latter is expressed as $\frac{1}{2} kx^2$ where x is the elongation measured from the free length (length for no applied external force).

3.3.4. Work of an electric field

The electric potential φ_i at a given point i is defined as the work done to bring a unit charge from infinity to this point. Since current I_i entering a system at point i is defined as charges entering system per second, power is thus:

$$\dot{W} = - \sum_{i=1}^N \varphi_i I_i \quad (\text{where } N \text{ is the total number of points}).$$

3.4. Work of surface forces

The stress \mathbf{s}_{sys} at a point on a surface is defined as the force per unit area exerted by the surface on its surroundings. It has two main components, a normal component $P\mathbf{n}$ where P is the pressure and \mathbf{n} is the unit outward normal and a tangential component \mathbf{t} called the shear stress. In order for this force to produce mechanical power, the material at the surface must have a nonzero velocity \mathbf{v}_m . The velocity of boundaries at the same point \mathbf{v}_s may have a normal component that is equal to that of \mathbf{v}_m (closed system: $\mathbf{v}_m \cdot \mathbf{n} = \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n}$) or different (open system). Power and work have the general expressions:

$$\dot{W} = \int_A \mathbf{s}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m dA;$$

$$W = \int \left(\int_A \mathbf{s}_{sys} \cdot \mathbf{v}_m dA \right) dt = \int \left(\int_A \mathbf{s}_{sys} \cdot \frac{d\mathbf{x}_m}{dt} dA \right) dt; \quad (d\mathbf{x}_m = \mathbf{v}_m dt)$$

For quasi-equilibrium processes, specifically in the absence of friction, \mathbf{t} vanishes, which gives rise to two important special cases, studied below.

3.4.1. Work of changing volume

For a closed system ($\mathbf{v}_m \cdot \mathbf{n} = \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n}$) with uniform pressure (quasi equilibrium), we get, assuming that $\mathbf{t}=0$, P is uniform and closed system (hence $\mathbf{n} \cdot d\mathbf{x}_m = \mathbf{n} \cdot d\mathbf{x}_s$):

$$W = \int \left(P \int_A \mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{x}_m}{dt} dA \right) dt = \int \left(P \frac{dV}{dt} \right) dt = \int PdV$$

The equality of $\int_A \mathbf{n} \cdot d\mathbf{x}_m dA$ and dV can be seen from Figure 3-3. The last simple expression $W = \int PdV$ or equivalently $w = \int Pdv$, can be represented on a P - v chart by the area under the curve showing how P varies with v in a given process (Figure 3-4). Obviously, the area, and hence the work, depends on the process type and not only initial and final states.

It is important to notice that the result is valid if and only if assumptions used to obtain it were satisfied. Figure 3-5 shows two counter examples where assumptions are not satisfied,

hence the simple result obtained above does not hold. Case 1 is that of fan work (friction non-negligible hence $t \neq 0$), while case 2 is that of free expansion (no resisting force, hence non-uniform pressure).

3.4.2. Flow work

For an open system, if the pressure and normal velocity were both uniform over each area where fluid can cross the boundaries (but different over different areas), in the absence of shear ($t=0$), work exchanged over a particular area A_2 say becomes:

$$W = \int_{A_2} (\mathbf{s}_{\text{sys}} \cdot d\mathbf{x}_m) dA = P_2 \int_{A_2} (\mathbf{n} \cdot d\mathbf{x}_m) dA = P_2 V_2$$

where V_2 is the volume leaving the system through area A_2 . If fluid entered the system through another area A_1 say, then the work would be:

$W = P_2 V_2 - P_1 V_1$, which is called the flow work. Flow work at exit area 2 is positive because it is done by the system on leaving masses, while that at inlet area 1 is negative because it is done by the surroundings on entering masses.

From the identity: $dPV = P dV + V dP$ one may deduce:

$$\Rightarrow - \int V dP = \int P dV - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

The first term in the RHS represents the work of changing volume, while the second term represents the flow work, i.e. the work needed to circulate the fluid. Hence the RHS as a whole represents the useful work in an open system, which can be easily expressed using the LHS. That is why flow work for an open system never appears as a separate quantity. It is included in another form of energy called enthalpy (see section below on First Law).

3.4.3. A remark concerning friction

In case friction was present, then the real work that can be obtained from a system (W_{actual}) would be less than the ideal work W_{ideal} . Also, the real work needed to compress the system would be greater in absolute value than that of an ideal frictionless case. But since work done on the system is negative, the following expression always holds:

$$W_{\text{friction}} = W_{\text{actual}} - W_{\text{ideal}} \leq 0$$

Please note that W_{friction} does not represent any actual work, it only expresses the difference between real and ideal cases.

3.5. **Work of a force distributed over a line**

When two fluids are brought into contact, in presence of a 3rd phase such as solid walls, a force appears on the interface that is tangential to that surface, tending to retract the interface. It is called the surface tension. If another surface, which can be real or fictitious, intersects the interface a line is formed called the contact line. The direction of this force is perpendicular to the contact line, as well as tangential to the interface, in the sense of retracting the interface. The unit vector in this direction will be denoted \mathbf{s} . The force is proportional to the length of the contact line. The constant of proportionality giving the surface tension force per unit length of contact line is called the surface tension coefficient σ .

$$d\mathbf{F}_{\text{sys}} = \sigma dl \mathbf{s} \quad (dl \text{ is the length of a portion of the contact line}).$$

For the simple case where \mathbf{s} does not vary along contact line:

$$\mathbf{F}_{\text{sys}} = \sigma l \mathbf{s} \quad (\text{see Figure 3-6})$$

Surface tension coefficient depends mainly on the nature of both fluids as well as temperature. It may also depend on intersecting surface quality if it was a rough solid.

If the fluid at the contact line moves a distance $d\mathbf{x}_m$ tending to increase interface area (i.e. opposed to \mathbf{s}), this force will produce a work given by:

$$W = \iint \sigma dl \mathbf{s} \cdot d\mathbf{x}_m = - \int \sigma dA$$

where dA is the increase of interface area. That is why surface tension coefficient is also defined as surface energy per unit area.

3.6. Internal energy

The precise quantitative description of the internal energy has to be postponed until the First Law is introduced. The objective of this section is to understand the concept based on microscopic and qualitative considerations. Suppose we have a system composed of N molecules, each having the same mass m but a different velocity \mathbf{v}_i ($i \in [1, N]$). The average velocity, defined as $\mathbf{v}_{avg} = (1/N) \sum_i \mathbf{v}_i$, is the velocity at which the body as a whole moves. Molecules vibrate around this average velocity, at a relative velocity $\mathbf{v}^*_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{avg}$. Summing kinetic energies of all molecules, using their absolute velocity gives, after some algebra, two terms: kinetic energy of the body as a whole $(mN/2) |\mathbf{v}_{avg}|^2$, plus an ‘internal’ kinetic energy that is linked with relative (vibration) velocity of molecules $(1/N) \sum_i |\mathbf{v}^*_i|^2$. The latter constitutes part of the so-called internal energy of the body. It cannot be directly seen, except through a microscope, but it can be indirectly felt because it increases with temperature. In fact, holding a hot body gives a painful sensation due to the impact of high velocity molecules on our skin.

Similarly, each molecule possesses a potential energy due to all forces acting on it. Some of these forces are external, such as gravity or electric field. The potential energy due to them is the potential energy of the body as a whole. In addition, there are intermolecular forces that may lead to an ‘internal’ potential energy, which constitutes a second part of the internal energy. This part plays a role through the work needed to break a solid into two pieces. It also plays a role through the heat required to evaporate a liquid, resulting in larger molecular separation.

Internal energy is a concept grouping all energies related to molecules of a body. This includes internal kinetic and potential energies mentioned above. It also includes chemical energy stored in molecules as well as nuclear energy stored in atoms.

3.7. Heat

Heat is defined as an energy that crosses system boundaries due to a temperature difference, which is not linked with masses crossing the boundaries. All three conditions are necessary to describe the related energy as heat. When a body is heated through an impermeable surface, energy crossing the boundaries is called heat. But when this energy becomes stored in the system in the form of a temperature increase or a phase change it is called an internal energy. If a hot mass crosses the boundaries, the energy crossing is not heat, but internal energy and flow work (also called enthalpy – see later in the section about the First Law).

Sign convention is that heat added to the system is positive. Heat exchanged during a process depends, not only initial and final states, but also the nature of the process.

3.8. Other forms of energy

Chemical energy stored in molecules as well as nuclear energy stored in atoms can be considered as part of internal energy. There are other forms including optical, acoustic, magnetic ... that are not considered in this work.

3.9. First Law of Thermodynamics

3.9.1. First Law formulations

First Law of thermodynamics is simply the principle of conservation of energy.

3.9.2. First Law for a cycle in a closed system

For a system undergoing a full cycle, all stored energies at the end of the cycle would be at the same level as at the start of it. Hence the sum of all crossing energies should be zero:

$Q_c = W_c$ where Q_c and W_c are respectively heat and work exchanged during the cycle.

3.9.3. Internal energy as a state property

Let us examine the two cycles 1A2B1 and 1A2C1 (Figure 3-7), composed of processes 1A1, 2B1 and 2C1. For both cycles the first law gives:

$$Q_{1A2} + Q_{1B2} = W_{1A2} + W_{1B2}$$

$$Q_{1A2} + Q_{2C1} = W_{1A2} + W_{2C1}$$

Subtracting gives: $Q_{2B1} - W_{2B1} = Q_{2C1} - W_{2C1}$

Since processes 2B1 and 2C1 are totally arbitrary, the difference $Q - W$ over any process depends on initial and final states only, regardless of the process: $Q - W = E_2 - E_1$. Energy E is called the Total Internal energy. It contains all kinds of stored energies. $E = U + KE + PE$ where U is the internal energy, KE the kinetic energy and PE the potential energy. When divided by system mass it reads: $e = u + v^2/2 + gz$; where e is the specific total internal energy and u the specific internal energy.

3.9.4. General form of the First Law

If matter crosses the boundaries, it carries with it its total internal energy (internal, kinetic and potential energies) into or out from the system. For the sake of convenience, flow work linked with mass transfer is usually subtracted from the total work and added to other forms of energies carried by crossing masses. This gives the following energy balance for a process changing the state of an open system of mass m_s from state 1 to state 2, during which m_{in} and m_{out} masses enter or leave the system (Figure 3-8):

$$Q_{12} - W_{12} + m_{in} (h + \frac{1}{2} v^2 + gz)|_{in} - m_{out} (h + \frac{1}{2} v^2 + gz)|_{out} = \Delta (m_s (u + \frac{1}{2} v^2 + gz)|_s)$$

where h , defined as $u + Pv$, is called the specific enthalpy. It is a state property, which may represent energy if and only if it is linked with masses crossing system boundaries. As an energy, it must have a reference level. Instantaneous energy balance per unit time reads:

$$\dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_{in} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \Big|_{in} - \dot{m}_{out} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \Big|_{out} = \frac{d}{dt} \left[m_s \left(u + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \Big|_s \right]$$

where \dot{Q} , \dot{W} and \dot{m} represent respectively thermal power, mechanical power and mass flow rate. The above form is the most general one, from which the law for a closed system can be deduced by setting $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = 0$. First Law takes then the form:

$$q - w = \Delta u + \frac{1}{2} \Delta v^2 + \Delta gz$$

where q and w are work and heat exchanged per unit mass of the system, while the symbol Δ means change over time from an initial to a final state. For an open system undergoing a steady state process, $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \dot{m}$; $d[.]/dt = 0$. By dividing over \dot{m} , the First Law takes the form:

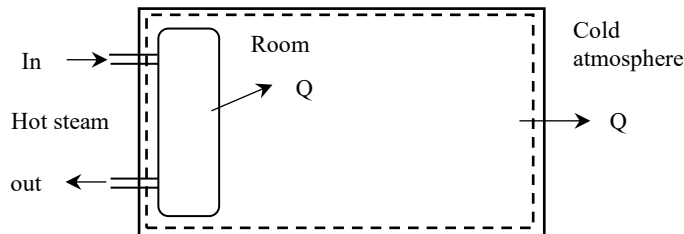
$$q - w = \Delta h + \frac{1}{2} \Delta v^2 + \Delta gz$$

where q and w here have a different meaning, which is energies per unit entering or leaving masses. Similarly, the symbol Δ here does not relate to time (flow is steady) but to the difference between entering and leaving masses.

Finally note that u has not appeared in the open system undergoing steady flow, not because it is an open system, but because it is a steady process, hence the term containing u disappears. In the general case of an open system but not steady state, both u and h should appear.

Solved Examples 3: ENERGY CONCEPTS

Example 3.1 A room is heated with steam radiators in a winter day. Hot steam enters the radiators where it condenses giving its energy to the room. Examine the following systems regarding heat transfer: a) Radiator; b) Room; c) room + radiator

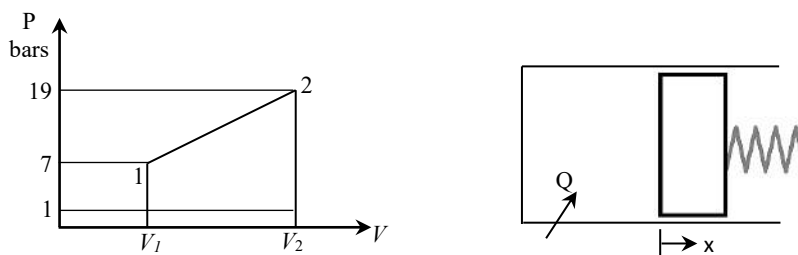


Answer:

- a) Radiators: The energy that enters the radiators with steam is not heat since it is linked with matter crossing the boundary. Heat leaves the radiators through the surface as shown $\Rightarrow \underline{\text{Heat}} = -Q$
- b) Room: Heat enters the room from the radiators and leaves it to the atmosphere. At steady state (constant room temperature) both heats should be equal and opposite in sign $\Rightarrow \underline{\text{Heat}} = Q + (-Q) = 0$
- c) Room+radiators: Heat = $\underline{-Q + 0 = -Q}$

Example 3.2 A cylinder, in which the piston is restrained by a spring, contains 1 liter of a gas at a gage pressure of 6 bars. Initially the spring force just balanced the gas pressure the gas is heated such that the volume reached 3 liters. If the spring constant is $6 \cdot 10^4 \text{ N/m}$, the cross sectional area of the cylinder is 100 cm^2 , the atmospheric pressure is 1 bar, find the total work done by the gas. How much is done against the spring alone?

Answer:



Initial height of the cylinder $= V_1/A = 1000/100 = 10 \text{ cm}$

Final height of the cylinder $= V_2/A = 3000/100 = 30 \text{ cm}$

Increase in spring force $\Delta F = k\Delta x = 6 \cdot 10^4 \cdot (0.3 - 0.1) = 12000 \text{ N}$

Final absolute pressure $P_2 = P_1 + \Delta F/A = (6+1) + (12000 \cdot 10^{-5}/(100 \cdot 10^{-4})) = 19 \text{ bar}$

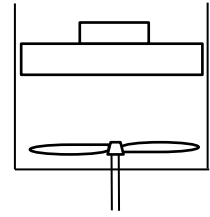
Since the spring force varies linearly with the displacement then the pressure P should also vary linearly with the volume V . hence, the process can be represented as in figure.

The work done by the gas $W_1 = \int P dV = \frac{1}{2} (P_2 + P_1) \cdot (V_2 - V_1)$
 $= \frac{1}{2} (19+7) \cdot 10^5 \cdot (3-1) \cdot 10^{-3} = \underline{2600 \text{ J}}$

Work against spring $W_2 = W_1 - \text{work against atmosphere } W_a$
 $= W_1 - P_{\text{atm}} \cdot (V_2 - V_1) = 2600 - 1 \cdot 10^5 \cdot (3-1) \cdot 10^{-3} = \underline{2400 \text{ J}}$

N.B: Spring work could have also been calculated as $\frac{1}{2} k(x_2^2 - x_1^2) = 2400 \text{ J}$

Example 3.3 In the vertical piston, cylinder and fan arrangement shown in figure, the initial air pressure was 2 bars; the fan was set in motion at 300 rpm (revolutions per minute) by applying a torque of 10 N.m during 30 minutes, As a result, the volume of air has changed from 1 liter to 2.75 liters. Taking air as the system, find the total work of the process as well as the flow work.



Answer:

There is a fan work W_f done on the system (-ve) and a work done on the piston W_p (+ve).

$$W_f = -T \cdot \omega \cdot \text{time} = -10 \cdot (300 \cdot 2\pi/60) \cdot (30 \cdot 60)/1000 = -565.5 \text{ kJ}$$

$$W_p = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$

But, the force is constant (weight of the piston)

$$\begin{aligned} \Rightarrow W_p &= \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{x} = P A \Delta x = P \Delta V \\ &= 2 \cdot 10^5 \cdot (2.75 - 1) \cdot 10^{-3} / 1000 = 0.35 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{Total work} = W_f + W_p = -565.5 + 0.35 = \underline{\underline{-565.15 \text{ kJ}}}$$

Flow work = 0 (closed system)

Example 3.4 A water pump has a suction pipe of 6 in diameter and a delivery pipe of 3 in diameter. Water enters the suction pipe at the datum level and a suction pressure of 300 mm Hg, and leaves the delivery pipe 3 meters above at a gage pressure of 1.2 bars. If the pump delivers 10 liters/s of water having a density of 1000 kg/m³, find the rate of increase of potential energy, kinetic energy and the flow work. Calculate the work of changing volume. Hence, deduce the power required by the pump assuming no friction losses. If the pump rotates at 300 rpm, find the driving torque.

Answer:

$$\begin{aligned} \text{Rate of increase of potential energy } \dot{P}_e &= \dot{m}gh \\ &= (10 \cdot 10^{-3} \cdot 1000) \cdot 9.8 \cdot 3 = \underline{\underline{294 \text{ W}}} \end{aligned}$$

Since $\dot{m} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$ from the conservation of mass

$$\begin{aligned} \text{The inlet velocity } v_1 &= \dot{m} / (\rho_1 A_1) \\ &= 10 / (10^3 \cdot 0.25 \cdot \pi \cdot (6 \cdot 0.0254)^2) = 0.548 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\text{Similarly } v_2 = \dot{m} / (\rho_2 A_2) = 10 / (10^3 \cdot 0.25 \cdot \pi \cdot (3 \cdot 0.0254)^2) = 2.192 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned} \text{Rate of increase of kinetic energy } \dot{K}_e &= \frac{1}{2} \dot{m} (v_2^2 - v_1^2) \\ &= \frac{1}{2} \cdot 10 \cdot (2.192^2 - 0.548^2) = \underline{\underline{22.5 \text{ W}}} \end{aligned}$$

$$\text{The volumetric flow rate } \dot{V} = \dot{m} / \rho = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Rate of flow work } \dot{F}_w = P_2 \dot{V}_2 - P_1 \dot{V}_1 = (P_2 - P_1) \dot{V}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{(water is incompressible so } \dot{V}_2 &= \dot{V}_1 = \dot{V}) \\ &= ((1.2 + 1.013) - (1.013 - 300/750)) \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{1600 \text{ W}}} \end{aligned}$$

Work of changing volume = 0 (because water is incompressible)

$$\text{Pump power} = -(\dot{P}_e + \dot{K}_e + \dot{F}_w) = - (294 + 22.5 + 1600) = \underline{\underline{-1.9145 \text{ kW}}}$$

$$\text{Torque} = \text{power} / \omega = 1914.5 / (300 \cdot 2\pi/60) = \underline{\underline{61 \text{ N.m}}}$$

N.B: The pump power is negative because work is done on the system

Example 3.5 Repeat the same calculations of Example 3.4, but replace the water pump by an air compressor, and let air enters the suction pipe at a density of 0.8 kg/m³ and assume $Pv^{1.4} = \text{constant}$. Consider that the mass flow rate is 0.1 kg/s

Answer:

$$\text{Rate of increase of potential energy } \dot{P}_e = \dot{m}gh = 0.1 * 9.8 * 3 = \underline{2.94 \text{ W}}$$

$$\text{The inlet velocity } v_1 = \dot{m} / (\rho_1 A_1) = 0.1 / (0.8 * 0.25 * \pi * (6 * 0.0254)^2) = 6.85 \text{ m/s}$$

$$\text{To find } \rho_2: P_1 v_1^{1.4} = P_2 v_2^{1.4}$$

$$\begin{aligned} \text{The final density } \rho_2 &= 1/v_2 = (P_2/P_1)^{1/1.4} * (1/v_1) \\ &= ((1.2+1.013)/(1.013-300/750))^{1/1.4} * 0.8 = 2.0 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{The outlet velocity } v_2 = \dot{m} / (\rho_2 A_2) = 0.1 / (2.0 * 0.25 * \pi * (3 * 0.0254)^2) = 10.96 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned} \text{Rate of increase of kinetic energy } \dot{K}_e &= \frac{1}{2} \dot{m} (v_2^2 - v_1^2) \\ &= \frac{1}{2} * 0.1 * (10.96^2 - 6.85^2) = \underline{3.664 \text{ W}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rate of flow work } \dot{F}_w &= P_2 V_2 - P_1 V_1 = \dot{m} (P_2/\rho_2 - P_1/\rho_1) \\ &= 0.1((1.2+1.013)/2 - (1.013-300/750)/0.8) * 10^5 = \underline{3402.5 \text{ W}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Work of changing volume } \dot{W}_v &= \dot{m} \int P dv = \dot{m} P_1 v_1^{1.4} \int dv/v^{1.4} \\ &= \dot{m} P_1 v_1^{1.4} (v_2^{-0.4} - v_1^{-0.4}) / (-0.4) = \dot{m} (P_1 v_1 - P_2 v_2) / 0.4 \\ &= 0.1((1.013-300/750)/0.8 - (1.2+1.013)/2) / 0.4 = \underline{-8.5 \text{ kW}} \end{aligned}$$

$$\text{Compressor power} = -(\dot{P}_e + \dot{K}_e + \dot{F}_w) + \dot{W}_v = \underline{-11.9 \text{ kW}}$$

$$\text{Torque} = \text{power} / \omega = 11900 / (300 * 2 * \pi / 60) = \underline{379 \text{ N.m}}$$

Note that potential and kinetic energy changes are negligible, which is often the case for gases, except for very high velocity flows (usually supersonic). Work of changing volume dominates, unlike the case of liquids where this work vanishes.

Example 3. 6 Oil flows through a converging nozzle having an inlet diameter of 10 cm and an outlet diameter of 5 cm. The pressure difference across the nozzle is 1.5 bars, and the oil density is 750 kg/m³, its viscosity being 0.01 kg/m.s. Knowing that the change in kinetic energy is due to the change in the flow work, find the inlet and outlet velocities.

Answer:

$$\text{From mass balance } \dot{m} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

$$\Rightarrow v_2 = v_1 * (A_1/A_2) = v_1 * (10/5)^2 = 4v_1 \text{ -----(1)}$$

It's clear that the kinetic energy increases. This means that the flow work should be negative in order to compensate for the energy required to accelerate the flow.

$$\begin{aligned} \text{The flow work } \dot{F}_w &= P_2 V_2 - P_1 V_1 = \dot{m} (P_2/\rho_2 - P_1/\rho_1) = \dot{m} (P_2 - P_1) / \rho \\ &= -\dot{m} * 1.5 * 10^5 / 750 = -200 \dot{m} \end{aligned}$$

$$\text{The increase of kinetic energy } \dot{K}_e = \frac{1}{2} \dot{m} (v_2^2 - v_1^2)$$

Since the increase in kinetic energy is due to the flow work solely we have:

$$\begin{aligned} \dot{K}_e + \dot{F}_w &= 0 \\ \frac{1}{2} \dot{m} (v_2^2 - v_1^2) - 200 \dot{m} &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow (v_2^2 - v_1^2) = 400 \text{ -----(2)}$$

$$\text{From (1) and (2) we get } \underline{v_1 = 5.164 \text{ m/s}; v_2 = 20.666 \text{ m/s}}$$

N.B: - There is no work in this problem because there is no force associated with displacement, except for the so-called flow work. The latter is, by definition, considered as part of enthalpy, not of work. The integral $\int P dv$ does not represent work because pressure is not uniform. Hence, the integral $-\int V dP$ has also no physical meaning.

Example 3. 7 Gravitational force F between any 2 bodies is given by the following law:

$F = G m_1 m_2 / r^2$, where G is the universal gravitation constant $6.67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{kg s}^2)$ m_1 and m_2 are masses of both bodies and r is the distance between their centers of gravity. If earth radius r_e is 6400 km and gravitational acceleration at sea level g is 9.81 m/s^2 , estimate the mass of earth. Develop an expression for potential energy of a point mass at sea level

compared to a reference at infinity from earth where gravitational forces vanish. Find the escape velocity v_e , which is defined as the velocity at which a vertically launched body will never come back to earth, assuming no air resistance.

Answer:

Gravitational force exerted by earth on a body is the origin of its weight. Hence, assuming m_1 is body mass and m_2 is earth mass:

$$m_1 g = G m_1 m_2 / r_e^2 \text{ i.e.}$$

$$m_2 = g r_e^2 / G = 9.81 * (6400*1000)^2 / 6.67*10^{-11} = 6.02 * 10^{24} \text{ kg}$$

Change in potential energy while moving from sea level to infinity is given by:

$$\Delta PE = \int_{r_e}^{\infty} F dr = \int_{r_e}^{\infty} (G m_1 m_2 / r^2) dr = G m_1 m_2 / r_e$$

This should be compensated by an initial kinetic energy, given by:

$$\Delta KE = m_1 v_e^2 / 2$$

Equating both energies gives:

$$v_e = \sqrt{2 G m_2 / r_e} = \sqrt{2 * 6.67 * 10^{-11} * 6.02 * 10^{24} / 6.4 * 10^6} \sqrt{1000} = 11.2 \text{ km/s}$$

Example 3. 8 An airplane of mass 25 metric tons is flying at a velocity of 900 km/h at an altitude of 1km above sea level. Air drag force is 28kN. Express kinetic and potential energies in MJ, kWh and BTU. Express power needed to drive the airplane in MW, HP and BTU/s.

Answer

$$KE = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} * 25000 * (900*1000/3600)^2 / 10^6 = 781.25 \text{ MJ}$$

$$= 781.25 * 1000 / 3600 \text{ kWh} = 217.01 \text{ kWh}$$

$$= 781.25 * 10^6 / 1055 \text{ BTU} = 740 521 \text{ BTU}$$

$$PE = m g H = 25000*9.81*1000 / 10^6 = 245.25 \text{ MJ}$$

$$= 245.25 * 1000 / 3600 \text{ kWh} = 68.13 \text{ kWh}$$

$$= 245.25 * 10^6 / 1055 \text{ BTU} = 258 739 \text{ BTU}$$

$$Power = Drag force * velocity = 28000*(900*1000/3600) / 10^6 = 7 \text{ MW}$$

$$= 7 * 10^6 / 746 \text{ HP} = 9 383 \text{ HP}$$

$$= 7 * 10^6 / 1055 \text{ BTU/s} = 6 635 \text{ BTU/s}$$

Example 3. 9 Aswan High Dam retains incoming water such as to create a water level difference of 80 m of water level upstream of the dam compared to the water level downstream of the dam. The dam has gates at its bottom that can control water flow through the dam. At a given moment, the open area by the gates was 70 m². Assuming no friction and that the water density is 1,000 kg/m³, find: a) Water speed through the gates; b) Water mass discharge; c) Maximum electric power a turbine can produce using water power

Answer

Taking as a system the water upstream of the dam:

There is neither work nor heat exchanged by tis system.

Stored energies inside the system do not change with time (steady flow).

Hence entering masses are at the water high level with a negligible velocity.

Leaving masses through the gates are at the reference level with high speed.

First Law gives: $\dot{m}_{in} (g h)_{in} = \dot{m}_{out} (\frac{1}{2} v^2)_{out}$.

$$\Rightarrow v_{out} = \sqrt{2 g h} = \sqrt{2*9.8*80} = 39.6 \text{ m/s}$$

From mass balance, mass flow rate is: $\dot{m} = \rho v A = 1,000*39.6*70 = 2.772*10^6 \text{ kg/s}$

Turbine power: $\dot{W} = \dot{m}_{in} (g h)_{in} = \dot{m}_{out} (\frac{1}{2} v^2)_{out} = 2,173 \text{ MW}$

4. المادة النقية Pure Substance ومعادلات الحالة Equations of State

1 - 4 تعريف

تعرف المادة النقية Pure substance بأنها المادة التي لها تركيب كيميائي Chemical Composition متجانس Homogeneous وغير متغير Invariable في جميع أطوارها Phases. يعرف الطور Phase على أنه الحالة التي توجد عليها مجموعة كبيرة من الجزيئات بحيث يكون التركيب الكيميائي والخواص الطبيعية متجانسين بداخلها. الأطوار المعروفة للمادة هي الطور الغازي والطور السائل وعدد من الأطوار الصلبة التي يباظر كل منها تركيب بلوري Crystalline Structure معين. يمكن للأطوار المختلفة أن توجد في آن واحد في اتزان فيما بينها إذا توافرت شروط خاصة كما سيتبين في هذا الفصل.

يمكن للمواد المكونة من مخلوط Mixture من عدة عناصر أو مركبات كيميائية (مثل الهواء) أن تعامل معاملة المادة النقية بشرط ألا يحدث تغير في طور أي من مركبات المخلوط وإلا اختلف التركيب الكيميائي للأطوار المختلفة نظراً لاختلاف درجات حرارة تغير الطور لكل مركب. فعند إسالة الهواء مثلاً، ونظراً لاختلاف درجة حرارة تكثف الأكسجين عن درجة تكثف النيتروجين، فإنه تبعاً لدرجة الحرارة، قد يكون تركيب الطور السائل مختلفاً عن تركيب الطور الغازي.

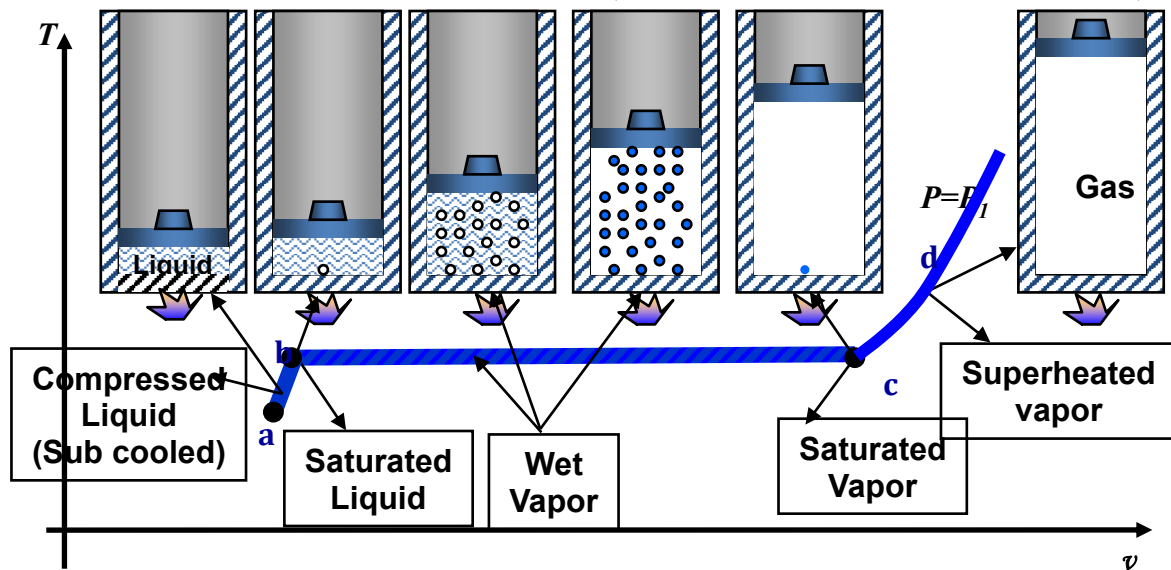
ستقتصر دراسة المادة النقية في هذا الفصل على الخواص التي سبق تعريفها وبالتحديد الضغط والحجم النوعي ودرجة الحرارة بالإضافة للخواص الحرارية وهي الطاقة الداخلية والطاقة المحملة. هناك خواص حالة أخرى، أهمها الاضمحلال، ستعرف في الفصول التالية وسندرس عند إدخال كل خاصية جديدة كيف تتغير هذه الخاصة بتغير حالة المادة النقية.

2 - 4 تغير الطور Phase change

إن تغيرات الطور تتم بنفس الطريقة كفيها لجميع المواد النقية وهو ما سيوصف في هذا القسم.

1-2-4 التبخر بثبوت الضغط

سندرس ما يحدث لوحدته كتلة من سائل حينما تضاف إليه حرارة بثبوت الضغط ستمثل حالة المادة باستخدام المحاور المبينة في شكل 1-4 أي درجة الحرارة T بدلالة الحجم النوعي v .



شكل 1-4 التبخر بثبوت الضغط

نفرض أننا نبدأ بسائل تمثل حالته بالنقطة a. إذا أضيفت حرارة بثبوت الضغط يلاحظ أن درجة الحرارة ترتفع ويزداد الحجم النوعي زيادة طفيفة نتيجة للتمدد الطبيعي. ويستمر ذلك إلى أن نصل إلى نقطة b يبدأ عندها تغير الطور بتبخر Evaporation جزء من السائل. يسمى السائل عند نقطة b وقيل ظهور أول فقاعة بخار، سائلا مشبعا Saturated liquid. بالاستمرار في إضافة حرارة بثبوت الضغط فإن درجة الحرارة تثبت بينما يزداد الحجم النوعي زيادة ملحوظة نتيجة لاستمرار التبخر. برغم ثبوت خاصتي الغزارة الضغط ودرجة الحرارة فإن الحالة تتغير بسبب زيادة كمية البخار على حساب كمية السائل ويظهر ذلك بزيادة الحجم النوعي. يستمر ذلك حتى يتبخر كل السائل ونصل إلى النقطة c. تسمى الحالة عند هذه النقطة بعد تبخر آخر قطرة سائل، بخارا مشبعا Saturated vapor، ويسمى أحيانا بخار جاف مشبع Dry and Saturated vapor. بعد ذلك فإن إضافة حرارة بثبوت الضغط تؤدي إلى زيادة درجة الحرارة والحجم النوعي معا.

على امتداد الخط bc هناك خليط من بخار مشبع له خواص النقطة c وسائل مشبع له خواص النقطة b. هذا الخليط في اتزان ميكانيكي Mechanical Equilibrium (نفس الضغط في الطورين) وحراري Thermal Equilibrium (نفس درجة الحرارة في الطورين) ويسمى البخار الرطب Wet Vapor. وتسمى درجة حرارة الخليط بدرجة حرارة التشبع Saturation temperature والضغط المناظر يسمى ضغط التشبع Saturation Pressure. لاحظ أنه في حالة التبخر Evaporation أو التكثف Condensation فإن تحديد الضغط الذي يحدث عنده تغير الطور يستتبعه تحديد درجة الحرارة والعكس بالعكس. لأجل التمييز بين الحالات المختلفة للبخار الرطب عند ضغط تشبع معين، نعرف خاصة حالة تسمى معامل الجفاف Dryness Fraction x أو الجودة Quality كالآتي:

$$x = m_g / (m_g + m_f)$$

حيث m_g هي كتلة البخار و m_f هي كتلة السائل. فإذا رمزنا للحجم النوعي للسائل المشبع بالرمز v_f وللبخار المشبع بالرمز v_g وللفارق بينهما بالرمز v_{fg} أي أن $v_{fg} = v_g - v_f$ فإن الحجم النوعي للبخار الرطب v_x يمكن حسابه كما يلي: إذا أخذنا 1 kg من البخار الرطب، فإن به x kg من البخار و $(1-x)$ kg من السائل. حجم البخار v_g وحجم السائل v_f (وذلك فإن الحجم الكلي (وبالتالي الحجم النوعي لأن الكتلة الإجمالية تساوي 1 kg) يساوي:

$$v_x = x v_g + (1-x) v_f$$

وباستخدام تعريف v_{fg} الموضح أعلاه، يمكن أيضا استنتاج العلاقتين الآتيتين من العلاقة السابقة:

$$v_x = v_f + x v_{fg}$$

$$v_x = v_g - (1-x) v_{fg}$$

وينطبق ذلك على أية خاصة نوعية أخرى للبخار الرطب، مثل الطاقة الداخلية u أو الطاقة المحملة النوعية h ، حيث

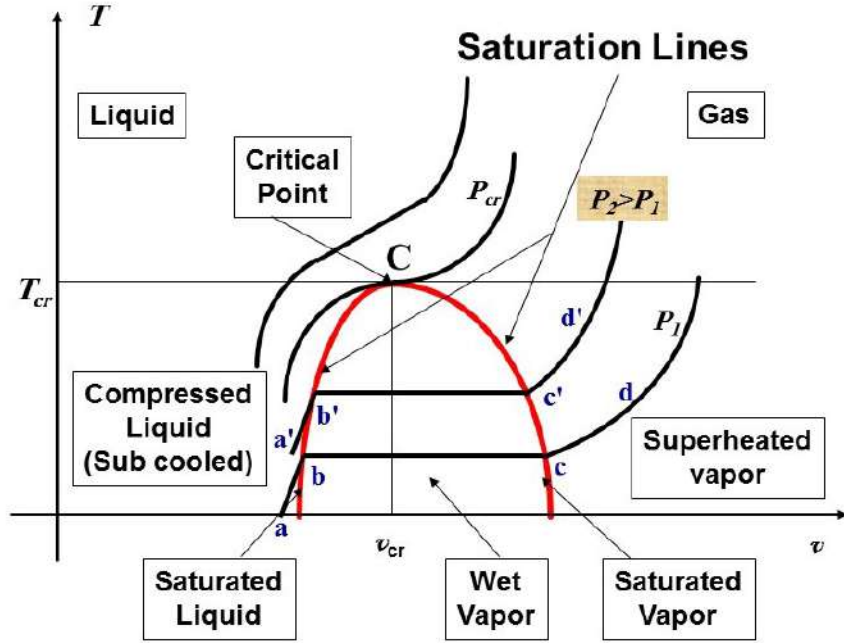
يمكن حسابها من الخاصة النوعية المناظرة للسائل والبخار المشبعين ومعامل الجفاف باستخدام نفس صورة المعادلات:

$$u_x = x u_g + (1-x) u_f$$

$$h_x = x h_g + (1-x) h_f$$

تسمى الحرارة المضافة من النقطة b إلى النقطة c بالحرارة الكامنة للتبخير Latent Heat of Evaporation. يسمى البخار عند نقطة مثل d بخارا محمصا Superheated Vapour والفرق بين درجة حرارته ودرجة حرارة البخار المشبع عند نفس الضغط (أي درجة حرارة النقطة c) يسمى درجة التحميص Degree of Superheat.

وبالمثل فإن السائل عند نقطة مثل a يسمى سائلا مضغوطة Compressed Liquid أو سائل تحت مبرد Subcooled Liquid ويسمى الفرق بين درجة حرارة السائل المشبع عند نفس الضغط (أي عند النقطة b) وبين درجة حرارته بدرجة تحت التبريد Degree of Subcooling.



شكل 2-4 التبخر عند ضغوط مختلفة وخطوط التشبع

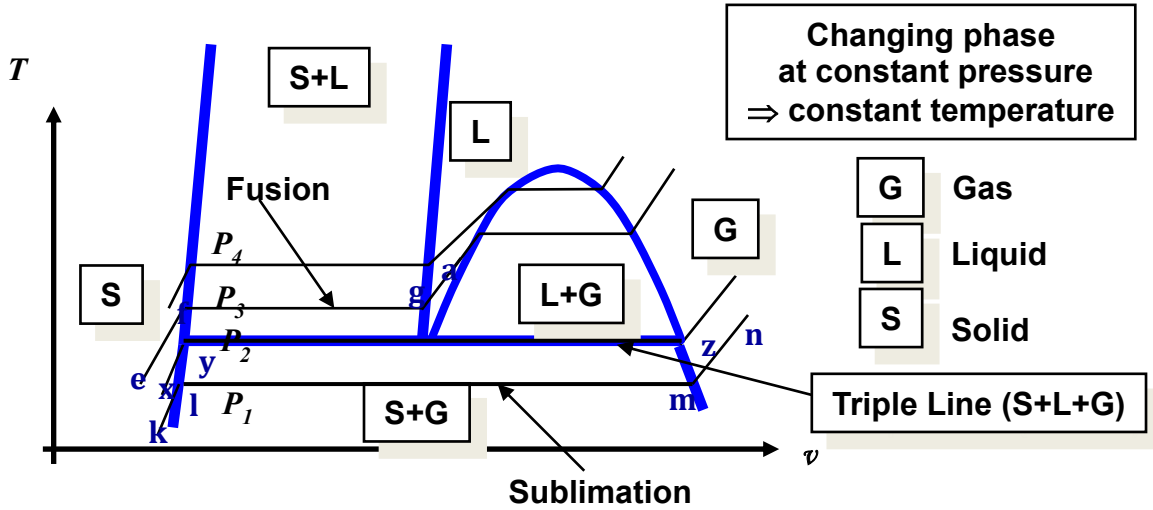
إذا كررنا هذه التجربة ولكن عند ضغط أعلى (شكل 2-4) أي بداية من النقطة a' ، فإن السائل يصبح مشبعاً عند نقطة b' ثم يتبخر كلية عند النقطة c' ليتحصص بعد ذلك عند النقطة d' . وبتكرار التجربة عند ضغوط مختلفة نحصل في النهاية على خطي التشبع Saturation Lines للسائل والبخار وهما على الترتيب المحل الهندسي للنقاط b' ، c' ، d' . يتلاقى هذان الخطان عند النقطة الحرجة Critical Point. عند هذه النقطة تتساوى الخواص الطبيعية للسائل والبخار فيكون كلاهما عند الضغط الحرج P_c ودرجة الحرارة الحرجة T_c Critical Temperature والحجم النوعي الحرج v_c Critical Specific Volume وبذلك يصعب التمييز بينهما. أن منحنى ثبوت الضغط يكون له عند هذه النقطة مماساً أفقياً. وإذا تكررت التجربة عند ضغوط أعلى فإن التحول من سائل إلى غاز يتم بصورة تدريجية. اصطلاح أن الغاز الذي تقل درجة حرارته عن T_c يسمى بخار Vapour، ويسمى غاز Gas عندما تزيد درجة حرارته عن T_c . من المفيد أن نقارن بين نقطة في منطقة السائل مثل a' والنقطتين b ، b' وكلتاها تمثلان سائل مشبع. النقطة a' لها نفس ضغط النقطة b' ولكن درجة حرارتها أقل، ومنه جاء الاسم subcooled liquid لأن درجة الحرارة أقل مما يلزم للتشبع عند نفس الضغط. أما إذا قارنا النقطة a' بالنقطة b فنسجد أنها عند نفس درجة الحرارة ولكنها عند ضغط أعلى من ضغط التشبع المناظر لنفس الدرجة، ومنه جاء الاسم compressed liquid.

1-2-4 الانصهار والتسامي

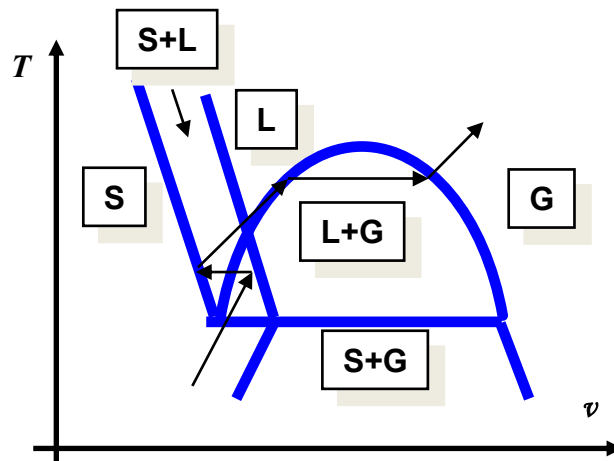
عندما تسخن مادة صلبة بثبوت الضغط فإنه يحدث لها تغير في الطور إلى الحالة السائلة فيما يسمى بالانصهار Fusion أو إلى الحالة الغازية مباشرة فيما يسمى بالتسامي Sublimation. تحدث عمليات تغير الطور هذه بصورة مشابهة لعملية التبخر إلى حد ما، إلا أننا ينبغي أن نميز في هذه الحالة بين مواد تتمدد عند الانصهار (وهي الحالة العادية) والممتلئة في الشكل 3-4 ومواد تتكسح shrinks عند الانصهار مثل الماء والممتلئة في الشكل 4-4.

إذا سخنا مادة صلبة تتمدد عند الانصهار بثبوت الضغط (تمثل بالنقطة e) فإن درجة الحرارة ترتفع وتصاحبها زيادة مهمة في الحجم النوعي حتى نصل إلى نقطة مثل f حيث تصبح المادة الصلبة مشبعة وتبدأ في الانصهار بثبوت درجة الحرارة حتى ينتهي الانصهار عند النقطة g.

عند أي نقطة على الخط fg في خريطة T, v يكون هناك خليط متزن من مادة صلبة خواصها تمثل بالنقطة f ومادة سائلة خواصها تمثل بالنقطة g. وإذا استمر التسخين بعد ذلك نحصل على سائل كما في النقطة a ثم يتم التبخير كما سبق. وتسمى الحرارة المضافة للوصول من f إلى g بالحرارة الكامنة للانصهار Latent Heat of Fusion. إذا قمنا بنفس التجربة عند ضغط أعلى نحصل على خط انصهار آخر عند درجة حرارة ثابتة أيضا ولكنها أعلى من سابقتها. يمكن كما سبق أن نرسم المحل الهندسي لجميع النقاط التي يبدأ عندها الانصهار، والمحل الهندسي الذي ينتهي عنده، لكي نحصل على خطين شبه متوازيين شكل 3-4. إما إذا كانت المادة تتكمش عند الانصهار فالمحل الهندسي مختلف (شكل 4-4).



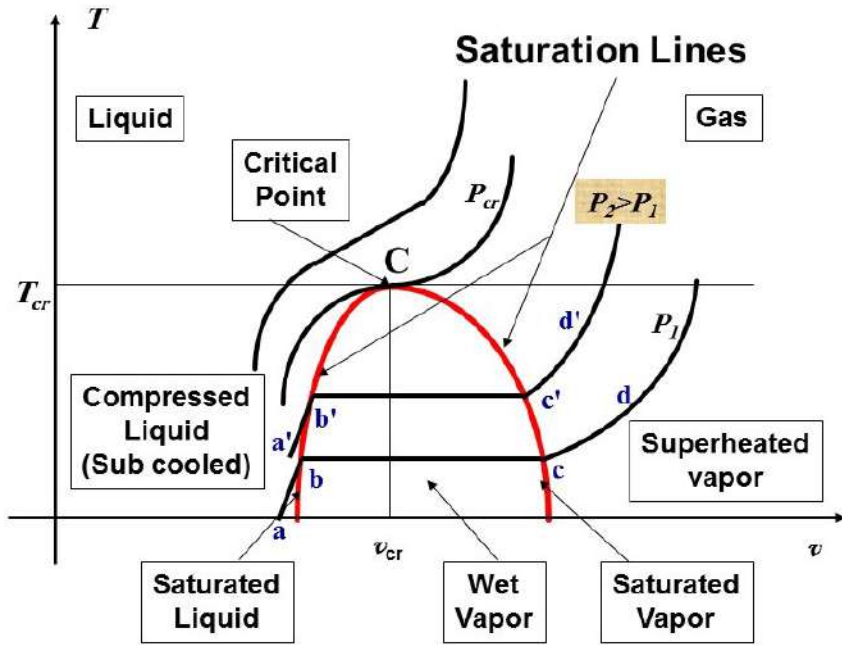
شكل 3-4 الانصهار والتسامي لمادة تتمدد عند الانصهار



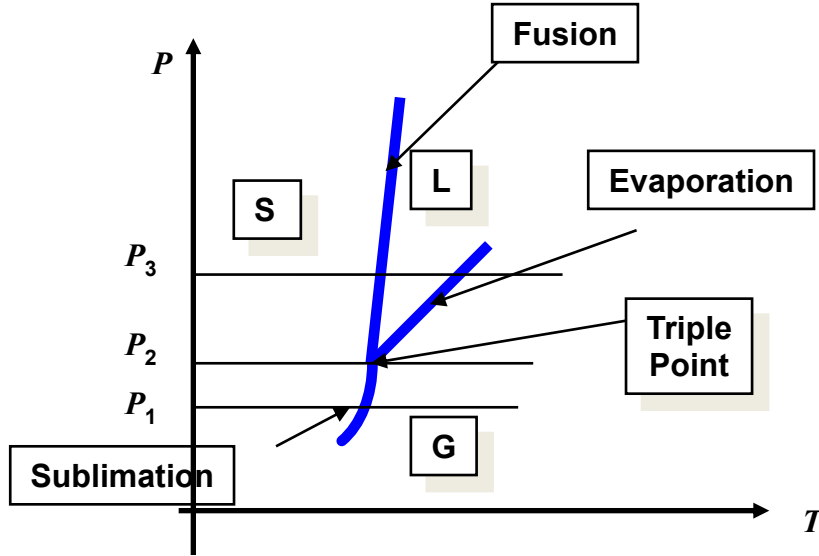
شكل 4-4 الانصهار والتسامي لمادة تتكمش عند الانصهار

إذا بدأنا التسخين عند ضغط منخفض جدا كما هو ممثل بالنقطة k (شكل 3-4) فإن المادة الصلبة تبدأ في التحول إلى بخار مباشرة عند النقطة l ويتم التحول إلى بخار عند النقطة m ثم يتحمص بعد ذلك كما هو موضح بالنقطة n. تسمى هذه العملية (التبخير من صلب إلى بخار مباشرة) بالتسامي Sublimation. وتسمى الحرارة المضافة للوصول من f إلى g بالحرارة الكامنة للتسامي Latent Heat of Sublimation. هناك ضغط معين x يقع بين e,k إذا بدأنا عنده التسخين، فإن المادة الصلبة تصل إلى الحالة y التي يبدأ عندها ظهور سائل وبخار في آن واحد. وتستمر هذه الأطوار الثلاثة في اتزان حراري كما تظل درجة الحرارة ثابتة أثناء التسخين إلى أن نصل للحالة z حيث تتحول كل المادة إلى بخار يسمى الخط yz بالخط الثلاثي Triple Line.

أحيانا ما تمثل الإجراءات السابقة على خريطة P, T (شكل 4-5). فإذا بدأنا بتسخين مادة صلبة عند الضغط الثابت P_3 فإن الانصهار يتم في نقطة واحدة في هذه الخريطة (تناظر الخط fg شكل 3-4) حيث أن درجة الحرارة تظل ثابتة أثناء الانصهار بثبوت الضغط. وباستمرار التسخين يتم التبخر عند نقطة واحدة أيضا في خريطة P, T (تناظر الخط bc



شكل 2-4) حيث أن درجة الحرارة تظل ثابتة أثناء التبخر بثبوت الضغط. يسمى المحل الهندسي للنقاط التي يحدث فيها انصهار في خريطة P, T بخط الانصهار Fusion Line. لاحظ أن خطي التشبع للسائل والبخار ينطبقان في خريطة P, T ويسميان خط التبخر Evaporation Line، وإن خط التبخر طوله محدود ينتهي بالنقطة الحرجة. في خريطة P, T تتطبق النقطتان 1,m (شكل 3-4) وتقعان على الخط المسمى بخط التسامي Sublimation Line. نقطة تلاقي خطوط الانصهار والتبخير والتسامي في هذه الخريطة (والتي تناظر الخط yz شكل 3-4) تسمى النقطة الثلاثية Triple Point. لاحظ أن النقطة الثلاثية للماء تختلف عن نقطة الثلج والمعرفة على أنها النقطة التي يبدأ عندها الثلج في الانصهار عند ضغط 1 جو



شكل 4-5 تغير الطور على خريطة P, T

3 - 4 جداول وخرائط الخواص الترموديناميكية Thermodynamic tables and charts

لأجل معرفة الخواص الترموديناميكية، يمكن قياسها عند الأطوار المختلفة، وكذا عند اتزان الأطوار، كما يمكن استنباط علاقات رياضية بناء على فروض تبسيطية. في هذا القسم سندرس كيف يمكن إنشاء جداول الخواص المقاسة، مرجئين العلاقات الرياضية للقسم التالي. سنبدأ أولاً بمعرفة عدد خواص الحالة المطلوبة لوصف الحالة، من خلال قاعدة الطور، ثم ننتقل لكيفية إنشاء الجداول على ضوء النتيجة.

1-3-4 قاعدة الطور

إن خواص أي مادة نقية تعتمد أساساً على نوع وكمية الطاقة التي تتبادلها مع جوارها. ولذلك فإن عدد خواص الغزارة اللازمة لوصف حالة المادة وصفاً كاملاً يعتمد على أنواع الطاقة التي يمكن أن تتبادلها هذه المادة. كما سنرى في الفصل التالي المتعلق بأشكال الطاقة والقانون الأول، إن أنواع الطاقة التي تعبر حدود النظم تنحصر في الحرارة والشغل. من تعريف الحرارة، المعطى في الفصل التالي، فإن خاصية الغزارة التي تصف عمليات تبادلها هي درجة الحرارة. أما بالنسبة للشغل فإن هناك كما رأينا في الفصل السابق عدة طرق لتبادلها. بالنسبة للشغل اللازم لضغط غاز مثلاً، شغل تغير الحجم، فإن خاصية الغزارة المناظرة هي الضغط، وبالنسبة للشغل اللازم لإمرار تيار كهربائي فإن الخاصية هي الجهد الكهربائي.... الخ. نخلص من ذلك بالاستنتاج التالي والمسمى بمبدأ الحالة State Principle : عدد خواص الغزارة المستقلة اللازمة لتحديد الحالة الترموديناميكية لنظم متزن يساوي عدد الطرق المختلفة لتبادل الطاقة، أي عدد الطرق المختلفة لبذل الشغل زائد واحد لتبادل الحرارة. أي أنه في غياب التأثيرات الكهربائية والمغناطيسية... الخ، فإن عدد خواص الغزارة اللازمة لوصف حالة مادة نقية تساوي 2 مثل الضغط ودرجة الحرارة. ولكن إذا كان هناك شغل للمجال الكهربائي فإننا نحتاج خاصية غزارة ثالثة مثل الجهد الكهربائي. لاحظ أنه في المقابل إذا وضعنا شرط مثل أن تحوي المادة على طورين مختلفين في حالة اتزان حراري، فإن ذلك يمثل شرط إضافي، ويوازي إعطاء معلومة إضافية، وبالتالي يقل عدد خواص الغزارة اللازمة لوصف حالة المادة بمقدار واحد. لاحظ أيضاً أنه إذا كانت المادة غير نقية فإنه يلزمنا إضافة خواص غزارة أخرى تصف تركيز المواد المختلفة في المخلوط.

عدد خواص الغزارة اللازمة لوصف حالة مادة يسمى أيضا عدد درجات الحرية F degrees of freedom، أي عدد الخواص التي يمكن تغييرها بحرية بحيث لا يتأثر عدد الأطوار في المادة. لأجل معرفة عدد درجات الحرية F وضع جيبس Gibbs قاعدة الطور phase rule التي سنستنتجها في هذه الفقرة. تخيل أن هناك نظم عدد المركبات فيه c وعدد الأطوار p . في كل طور نحتاج إلى $c-1$ خاصية لوصف تركيز المواد المختلفة (حيث أن مجموع تركيز المواد المختلفة يساوي 1). كما نحتاج لكل طور لخاصية غزارة مثل الضغط ودرجة الحرارة (بالإضافة لخواص غزارة إضافية في حالة تبادل شغل غير شغل تغير الحجم، مثل شغل المجال الكهربائي أو شغل قوى المرونة إلخ). إذن مجموع الخواص المطلوبة لوصف p طور هي:

$$p(c - 1 + 2) = p(c + 1)$$

ولكن هناك شروط للاتزان بين الأطوار المختلفة تشمل هذه الشروط الاتزان الميكانيكي (تساوي الضغط) والاتزان الحراري (تساوي درجة الحرارة) والاتزان الكيماوي حيث إن كل مركب من المركبات c يجب أن يتوزع بين الأطوار المختلفة بنسب تضمن الاتزان الكيماوي بين أي طورين (تدرس شروط الاتزان بالتفصيل في الترموديناميكا الكيماوية في الجزء الثاني من الكتاب، ولا يعيننا الآن سوى معرفة أن هذه الشروط يجب أن تظهر). أي أنه هناك عدد من شروط الاتزان يساوي:

$$(p - 1)(c + 2)$$

وبالتالي فإن عدد درجات الحرية F هو:

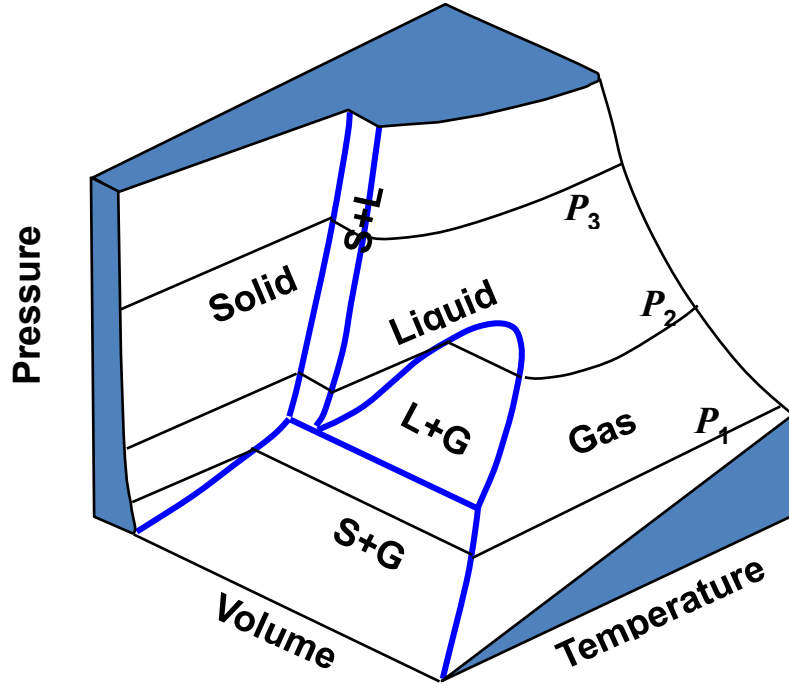
$$F = p(c + 1) - (p - 1)(c + 2)$$

$$F = c - p + 2$$

بالنسبة للمادة النقية ($c = 1$)، عندما يكون هناك طور واحد ($p = 1$) نجد أن $F = 2$ كما ذكرنا في بداية الفقرة. على خطوط التشبع يكون هناك طورين ($p = 2$) إذن $F = 1$. أي أنه يكفي تحديد خاصية غزارة واحدة لتعيين حالة كل من الطورين (السائل أو البخار) تعيينا كاملا. أما لتعيين حالة المخلوط فإنه يلزم بالطبع معرفة نسبة كل طور في المخلوط (يتأتي ذلك مثلا بتعيين معامل الجفاف). في النقطة الثلاثية هناك ثلاثة أطوار ($p = 3$) وبالتالي $F = 0$.

2-3-4 الأسطح الترموديناميكية

يمكن استخدام الأشكال الفراغية لتمثيل حالة المادة النقية وذلك بتمثيل ثلاثة من خواص الحالة على ثلاثة محاور متعامدة سنستخدم هنا الضغط والحجم النوعي ودرجة الحرارة ولكن يمكن استخدام خواص أخرى سنعرفها فيما بعد أثناء دراسة القانونين الأول والثاني.



شكل 4-6 الأسطح الترموديناميكية لخواص مادة تتمدد عند الانصهار

بما أنه في حالة وجود طور واحد يكفي تعيين خاصيتين للحالة حتى تتحدد الخاصة الثالثة (كما توضح قاعدة الطور) فإن حالات المادة التي تناظر طور واحد تمثل بسطح فراغي. وبالمثل فإن حالات المادة التي تناظر اتزان بين طورين تمثل بمنحنى فراغي. إن شكل 4-6 يمثل الأسطح الترموديناميكية Thermodynamic Surfaces للخواص $P-v-T$ أي الضغط والحجم النوعي ودرجة الحرارة لمادة تتمدد عند الانصهار.

4-3-3 هيكل جداول وخرائط الخواص الترموديناميكية

إن استخدام الأسطح الترموديناميكية الفراغية لتبادل المعلومات عن العلاقات المقاسة معملياً بين الخواص المختلفة ليس عملياً. ولذلك صممت جداول وخرائط خصيصاً للاستخدامات الهندسية.

إذا تخيلنا عدة مستويات، يناظر كل منها ضغط ثابت مثلاً، تقطع كل منها الأسطح الترموديناميكية الموضحة في شكل 4-6 فإن نتيجة التقاطع هي الخطوط السوداء قليلة السمك (شكل 4-6) وهي تمثل خطوط ثبوت الضغط. فإذا أسقطت جميع هذه الخطوط بالإضافة لخطوط التشبع (الخطوط الزرقاء السمكية) على المستوى المكون من محوري درجة الحرارة والحجم النوعي نحصل على ما يسمى بخريطة درجة الحرارة والحجم النوعي Tv Chart، وهي الخريطة التي درسناها في بداية هذا الفصل (شكل 4-3 على سبيل المثال). يمكن عمل نفس الشيء باستخدام عدة مستويات يناظر كل منها درجة حرارة ثابتة مثلاً، لتقطع الأسطح الترموديناميكية في خطوط تساوي درجة الحرارة والتي بإسقاطها على المستوى المكون من محوري الضغط والحجم النوعي نحصل على خريطة الضغط والحجم النوعي Pv Chart. وبالمثل باستخدام عدة مستويات لتساوي الحجم النوعي، نحصل على خريطة P, T (شكل 4-5).

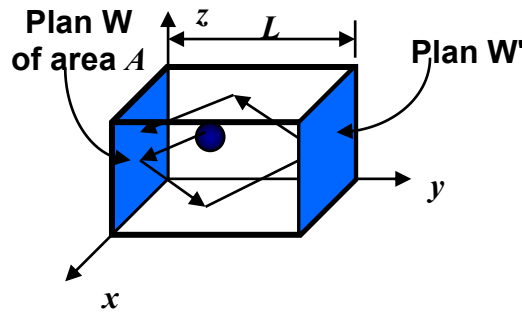
أما الجداول فهي تعتمد على عدد الأطوار. فإذا كان هناك طورين في حالة اتزان حراري يكون الجدول له مدخل واحد (عادة الضغط أو درجة الحرارة) يناظره باقي الخواص لكل من الطورين ويسمى جدول تشبع Saturation Table. بالنسبة للطور الغازي فيجب أن يكون للجدول مدخلين: الضغط ودرجة الحرارة، بمعرفتهما نجد باقي الخواص. أحياناً لا تتوفر جداول للسائل المضغوط حيث إن خواصه لا تتأثر كثيراً بالضغط ويمكن اعتبارها لا تعتمد عليه ولكن تعتمد على درجة الحرارة. ولذلك يمكن استخدام خواص السائل المشبع الذي له نفس درجة حرارة السائل المضغوط بالرغم من أن السائل

المشبع ضغطه مختلف. إذا كان فارق الضغط كبير جدا، فإننا نجد عادة في الجدول تصحيح يأخذ ذلك في الاعتبار كما سنرى في الأمثلة. نفس الشيء بالنسبة لخواص المواد الصلبة.

4 - 4 معادلة الحالة للغازات التصورية Ideal gas equation of state

أحيانا يكون استخدام الجداول أو الخرائط غير مجد وذلك في حالة استنباط علاقات رياضية أو في حالة استخدام الحاسبات الآلية. في هذه الأحوال يصبح من المطلوب الحصول على معادلات لوصف العلاقة بين خواص الحالة لكل مادة. هناك معادلات تم استنباطها على أساس معلمي بحت Empirical. ولكن بالنسبة للغازات، إذا وضعت بعض الفروض التبسيطية الخاصة بعلاقة الجزيئات ببعضها البعض، فإنه يمكن استنباط علاقة بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة باستخدام نظرية الحركة للغازات kinetic theory of gases. هذه المعادلة بالطبع تقريبية بسبب الفروض الموضوعة. وهي تصلح أساسا للغازات عند ضغوط منخفضة ودرجات حرارة مرتفعة وبالأخص بعيدا عن خط التشبع. يسمى الغاز الذي يحقق هذه الفروض بالغاز التصوري، وأحيانا يسمى غاز مثالي Ideal or perfect Gas. إن الفروض التي يخضع لها الغاز التصوري هي الآتية:

- الجزيئات متباعدة جدا عن بعضها البعض بحيث:
 - يهمل حجمها بالنسبة للحجم الكلي للغاز.
 - تهمل قوى التجاذب والتنافر بين بعضها البعض.
 - زمن التصادم مهمل بالنسبة للزمن الذي تقطع فيه المسار الحر.
 - الجزيئات كروية وملساء وتامة المرونة أي أن طاقة حركتها انتقالية محضة بدون اتجاه مميز، ولا تفقد بالتصادم مع الإناء أو مع بعضها البعض.
- لاحظ أن صفة "تصوري" التي يمكن أن نلحقها بالغاز، ليست مرتبطة بنوع الغاز أو بتركيبه الكيميائي، ولكنها مرتبطة بكون كثافته منخفضة. أي غاز، أيا كان نوعه، يمكن أن يصبح تصوريا إذا انخفض ضغطه أو إذا زادت درجة حرارته بحيث يبتعد عن خطوط التشبع وكذا عن النقطة الحرجة. كما أنه يمكن أن يفقد هذه الصفة إذا ارتفع ضغطه أو قلت درجة حرارته بصورة كبيرة تجعله قريبا من خطوط التشبع أو من النقطة الحرجة.



شكل 4-7 استنباط معادلة الحالة للغاز التصوري

لاستنباط هذه العلاقة نفرض أنه لدينا مكعب طول ضلعه L كما هو موضح بالشكل 4-7 يحوي N جزيئ كتلة كل منها m_0 . فإذا كانت مركبة سرعة أحد الجزيئات في اتجاه المحور y هي v_y ، فإن هذا الجزيء حينما يتصادم مع الوجه W فإن كمية حركته تتغير بالمقدار: $\Delta \text{ momentum} = m_0 (v_y - (-v_y)) = 2m_0 v_y$.
 والزمن اللازم لكي يرتد من الوجه W' ويعود مرة أخرى للوجه W هو: $\Delta \text{ time} = 2L / v_y$

وبذلك تكون القوة المتوسطة المؤثرة على الوجه W هي : $F = \Delta \text{ momentum} / \Delta \text{ time} = (m_0 / L) \sum v_y^2$
 والضغط هو القوة مقسومة على مساحة الوجه $A=L^2$: $P = (m_0 / L A) \sum v_y^2 = (m_0 / V) \sum v_y^2$: حيث V هو الحجم ($V=L^3$).

وإذا أخذنا في الاعتبار مبدأ تساوي توزيع طاقة الحركة على المركبات الثلاث للسرعة نتيجة التصادمات العشوائية العديدة بين الجزيئات فإن : $\sum v_y^2 = 1/3 N v_{rms}^2$
 حيث v_{rms} هي جذر متوسط مربعات السرعة Root Mean Square Velocity وبذلك يكون الضغط P محققاً للعلاقة

$$P V = 1/3 N m_0 v_{rms}^2$$

وبالقسمة على عدد الأوزان الجزيئية n Number of Moles نحصل على:

$$P \bar{v} = (N/n) [(1/3)m_0 v_{rms}^2]$$

المعامل الأول في الطرف الأيمن (بين الأقواس الدائرية) يمثل عدد الجزيئات في كل وحدة وزن جزيئي، أي أنه بالتعريف يساوي عدد أفوجاردو N_A Avogadro's Number وهو من الثوابت الفيزيائية:

$$N_A = 6.0225 \cdot 10^{23} \text{ Molecules/ g-mole}$$

المعامل الثاني في الطرف الأيمن (بين الأقواس المربعة) يتناسب مع طاقة الحركة الانتقالية المتوسطة للجزيء. وبما أن هذه هي الصورة الوحيدة للطاقة الداخلية (نظراً لعدم وجود طاقة وضع حيث أن قوى التجاذب مهملة) فهي تتناسب بالضرورة مع درجة الحرارة: $(1/3) m_0 v_{rms}^2 = k T$

حيث k هو ثابت بولتزمان Boltzmann's Constant وهو أيضاً من الثوابت الفيزيائية $k = 1.38054 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

إذن:

$$P \bar{v} = \bar{R} T$$

حيث $\bar{R} = N_A \cdot k$ هو الثابت العام للغازات Universal Gas Constant : $\bar{R} = 8.314 \text{ J/ kmol- K}$

وبذلك نكون قد استنتجنا معادلة الحالة للغازات التصورية. إذا ضربنا طرفي المعادلة في n عدد الأوزان الجزيئية نجد:

$$P V = n \bar{R} T$$

وفي النهاية بقسمة طرفي المعادلة الأخيرة على الكتلة نصل إلى الصورة:

$$P v = (n/m) \bar{R} T = R T \quad \text{حيث } R \text{ هو الثابت المميز أو الخاص للغاز } R = \bar{R} / \mu = \bar{R} (n/m)$$

نلاحظ أن معادلة الحالة للغازات التصورية تحقق قانون بويل – ماريوت Boyle – Mariotte التجريبي والذي ينص على: إذا ثبتت درجة حرارة كمية معينة من الغاز فإن حجمه يتناسب عكسياً مع الضغط المطلق في أي إجراء شبه متزن. كما أن هذه المعادلة تحقق قانون شارل – جاي لوساك Charles-Gay Lussac التجريبي أيضاً والذي ينص على الآتي: إذا وضعت نفس الكمية من الغاز في حالتين مختلفتين كلاهما متزنة داخلياً، فإننا نجد أن:-

- إذا كان الضغط ثابتاً فإن درجة الحرارة المطلقة تتناسب مع الحجم.
- إذا كان الحجم ثابتاً، فإن درجة الحرارة المطلقة تتناسب مع الضغط المطلق.

5 - 4 معادلات الحالة الحرارية Calorific equation of state

نعلم من قاعدة الطور أنه إذا كانت لدينا مادة نقية من طور واحد، ليست تحت تأثيرات كهربية أو مغناطيسية الخ، فإن حالتها تتحدد تماماً إذا ما علمت خاصتي حالة. فإذا حددنا الضغط والحجم النوعي مثلاً في نظم مكون من مادة ما، فإن هناك قيمة واحدة فقط لدرجة الحرارة وقيمة واحدة فقط للطاقة الداخلية النوعية، وقيمة أخرى للطاقة المحملة النوعية، تناظر

هذه الحالة. يمكن أن تقاس هذه القيم وتوضع في جداول أو خرائط خاصة لكل مادة كما رأينا في الأقسام السابقة. كما يمكن استنباط علاقة تربط بين الخواص الحرارية (الطاقة الداخلية والطاقة المحملة) وبين باقي الخواص فيما يسمى معادلة الحالة الحرارية Calorific equation of state، وهي علاقة تكمل معادلة الحالة Thermal equation of state السابق دراستها والتي اقتصر على العلاقة بين الضغط والحجم النوعي ودرجة الحرارة.

1-5-4 السعة الحرارية Heat capacity (أو الحرارة النوعية specific heat)

قبل أن ندرس معادلات الحالة الحرارية، سنعرف أولاً السعة الحرارية Heat Capacity (ويقال لها أحيانا الحرارة النوعية Specific Heat). تعرف السعة الحرارية بثبوت الحجم c_v Constant Volume Heat Capacity وكذا السعة الحرارية بثبوت الضغط c_p Constant Pressure Heat Capacity كالآتي:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \bar{c}_v = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_v \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad \bar{c}_p = \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial T} \right)_p$$

(جميع الكميات الواردة إذا تواجدت شرطة أعلاها هي كميات منسوبة لعدد الأوزان الجزيئية أما إذا لم تكن هناك شرطة فهي منسوبة لوحدة الكتلة).

كما تعرف نسبة الحرارة النوعية γ specific heat ratio بأنها: $\gamma = c_p / c_v$

سنسعى في البنود التالية لإيجاد العلاقة بين الطاقة الداخلية والطاقة المحملة وباقي الخواص للحالات المختلفة.

2-5-4 الغازات التصورية وشبه التصورية

سنبدأ بالغازات التصورية التي لها جزيء به ذرة واحدة. طاقة الحركة لهذه الجزيئات انتقالية فقط (ليست دورانية ولا اهتزازية). سبق أن أثبتنا، استنادا للنظرية الحركية للغازات (قسم 4 - 4)، أن:

$$P\bar{v} = N_A \left(m_0 v_{rms}^2 \right) / 3 = \bar{R} T$$

حيث m_0 هي كتلة الجزيء الواحد، N_A هو عدد أفوجادرو و v_{rms} هو جذر متوسط مربع السرعات لجزيئات الغاز التي تقوم بحركة انتقالية محضّة. المعامل 3 كان ناتجا عن توزيع طاقة الحركة الكلية على المركبات الثلاث للسرعة الانتقالية بالتساوي. وحيث أن الشكل الوحيد للطاقة الداخلية هو طاقة الحركة الانتقالية (طاقة الوضع مهمة نظرا لبعده المسافة بين الجزيئات في الغاز التصوري)، فإن الطاقة الداخلية تساوي:

$$\bar{u} = N_A \left(\frac{1}{2} m_0 v_{rms}^2 \right)$$

$$u = \bar{u} / \mu = \frac{3}{2} \frac{\bar{R}}{\mu} T = \frac{3}{2} RT \quad \text{ومن ثم:}$$

يلاحظ أن عدد درجات الحرية f degrees of freedom للجزيء أحادي الذرة يساوي 3 درجات حرية فقط وهي الحركة الانتقالية في أي من المحاور الثلاثة. يمكن تعميم العلاقة السابقة للجزيئات متعددة الذرات والتي لها درجات حرية إضافية نتيجة للحركة الدورانية والاهتزازية، عن طريق وضع f محل العدد 3 في المعادلة السابقة: $u = f/2 R T$

وبما أن الطاقة المحملة h تساوي بالتعريف الطاقة الداخلية مضافا إليها Pv إذن:

$$h = u + Pv = u + RT = (f/2 + 1) RT$$

من هذه العلاقات نجد أن الطاقة الداخلية والطاقة المحملة للغازات التصورية تعتمدان على درجة الحرارة فقط وليس الضغط. وهذا الاستنتاج صحيح معمليا إلى حد كبير للغازات ذات الضغط المنخفض، مقارنة بالضغط الحرج، طالما ابتعدنا

عن خطوط التشبع والتي يحدث عندها تكثف. حيث إن أي تغير في u أو h بثبوت درجة الحرارة مع تغير الضغط أو أي خاصة أخرى يكون عادة مهملا. من هذه العلاقات نجد أيضا أن:

$$c_v = (\partial u / \partial T)|_v = fR/2; \quad c_p = (\partial h / \partial T)|_p = (f/2 + 1) R ;$$

$$\gamma = c_p / c_v = (f + 2) / f ; \quad c_p - c_v = R$$

أي أن الحرارة النوعية للغازات التصورية ثابتة ولا تعتمد على درجة الحرارة. في الواقع فإن c_p, c_v للغازات الواقعية تعتمد على درجة الحرارة إلى حد ما. عند درجات الحرارة المنخفضة جدا تكون حركة جزيئات جميع الغازات حركة انتقالية فقط ($f = 3$). وبارتفاع درجة الحرارة تبدأ الحركة الدورانية في الظهور بالنسبة للجزيئات متعددة الذرات. بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرات diatomic هناك محوران فقط للدوران (حيث أن عزم القصور الذاتي حول المحور المار بالذرتين مهمل) وبالتالي فإن عدد درجات الحرية يصبح ($f = 5$)، أما الجزيئات عديدة الذرات Polyatomic فإن عدد محاور الدوران ثلاثة وبالتالي ($f = 6$). وبالإستمرار في الارتفاع في درجة الحرارة تبدأ الطاقة الاهتزازية في الظهور ويصبح للجزيئات ثنائية الذرات $f = 6$ أما الجزيئات عديدة الذرات فتأخذ قيم مختلفة حسب تركيب الجزيء. وعلى هذا فإن f تعتمد على درجة الحرارة، وبالتالي c_p, c_v, γ أيضا.

من القياسات العملية نجد أن قيم c_p, c_v, γ التي استنبطناها من معادلة الحالة للغازات التصورية تقترب جدا من الواقع عند درجات الحرارة المنخفضة نسبيا، بوضع $f=3$. بزيادة درجة الحرارة تبدأ c_p, c_v في الارتفاع تدريجيا (بينما تنخفض γ نظرا لثبوت الفرق بين c_p, c_v) حتى تثبت عند مستوى أعلى يقترب إلى حد ما من القيمة المستتبطة بوضع قيمة مناسبة لدرجات الحرية f تأخذ في الاعتبار الطاقة الدورانية. ويتكرر نفس الشيء بزيادة درجة الحرارة بالنسبة للطاقة الاهتزازية. وبناء عليه يمكن تقدير f وبالتالي $\gamma = (f+2)/f$ من الجدول 4 - 1.

وحيث أنه بالنسبة للغازات التصورية $c_p - c_v = R$ وبما أن $c_p / c_v = \gamma$ فإنه بحل المعادلتين السابقتين نجد أن:

$$c_v = R / (\gamma - 1) \quad c_p = \gamma R / (\gamma - 1)$$

ومنه يمكن أن نجد قيمة تقريبية مناسبة للسعات الحرارية للغازات التصورية بوضع قيم γ الموضحة في الجدول أعلاه. يلاحظ أنه عند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الغرفة تكون أغلب الغازات عند مستوى طاقة الحركة الانتقالية والدورانية فقط.

جدول 4 - 1 عدد درجات الحرية لتوزيع طاقات الحركة Degrees of Freedom for kinetic energy

Gas	Monoatomic		Diatomic		Polyatomic	
	f	γ	f	γ	f	γ
Movement						
Translation	3	1.67	3	1.67	3	1.67
Trans. + Rotation	3	1.67	5	1.40	6	1.33
Trans, + Rot. + Vibration	3	1.67	6	1.33	>7	

سنثبت في الجزء الثاني (عند دراسة العلاقات الترموديناميكية) أنه إذا كان هناك غاز يحقق معادلة الحالة للغازات التصورية $Pv=RT$ فإن كلا من h, u لا يمكن أن يعتمدا على الضغط ولكن قد يعتمدا على درجة الحرارة. ولذلك سنعرف الغاز شبه التصوري Semi-ideal gas على أنه غاز يتبع العلاقة $Pv=RT$ وحرارته النوعية لا تعتمد على الضغط ولكن تعتمد على درجة الحرارة، وهي نقطة الخلاف الوحيدة مع الغازات التصورية والتي كانت السعات الحرارية فيها ثابتة. إذا كان التغير في درجات الحرارة صغيرا، يمكن الاكتفاء بالنموذج المبسط للغازات التصورية. أما إذا كان التغير كبيرا (يقاس

بعدة مئات إلى عدة آلاف من الدرجات المئوية) يجب اللجوء للنموذج الممثل بالغازات شبه التصورية. من النتائج العملية تعطي c_p كدالة في درجة الحرارة في الجداول الترموديناميكية للغازات المختلفة. بناء عليها يمكن حساب h :

$$h(T) - h(T_{ref}) = \int_{T_{ref}}^T c_p(T) dT$$

نتائج التكامل موجودة في الجداول الترموديناميكية في صورة جداول تعطي h بدلالة درجة الحرارة للغازات المختلفة. أما بالنسبة للطاقة الداخلية النوعية u فيمكن حسابها من:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} [c_p(T) - R] dT = h_2 - h_1 - R(T_2 - T_1)$$

3-5-4 نظم مكون من عدة أطوار في حالة اتزان

البخار الرطب wet vapor على سبيل المثال مكون من خليط من طورين Two-phase mixture (الطور السائل والطور الغازي) في حالة اتزان حراري thermal equilibrium (كلا الطورين لهما نفس درجة الحرارة) وديناميكي mechanical equilibrium (كلا الطورين لهما نفس الضغط). كل طور منهما في حالة تشبع (سائل مشبع saturated liquid أو بخار مشبع saturated vapor). ولذلك فإن حساب خواص البخار الرطب الحرارية يعتمد على حساب خواص كل من السائل المشبع والبخار المشبع عند نفس الضغط (وبالتالي عند نفس درجة الحرارة أيضاً). إذا كانت خواص السائل المشبع عند نفس الضغط (ونفس درجة الحرارة) هي u_f, h_f وخواص البخار المشبع عند نفس الضغط u_g, h_g والفرق بينهما u_{fg}, h_{fg} فإننا نجد أن:

$$\begin{aligned} u &= x u_g + (1-x) u_f \\ u &= u_f + x u_{fg} \\ u &= u_g - (1-x) u_{fg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h &= x h_g + (1-x) h_f \\ h &= h_f + x h_{fg} \\ h &= h_g - (1-x) h_{fg} \end{aligned}$$

يمكن استنباط علاقات على نفس المنوال للخواص الحرارية أثناء الانصهار أو التجمد، أو عند تغير الطور بأية صورة أخرى.

6 - 4 معادلات الحالة للغازات الحقيقية Real gas equation of state

1-6-4 معادلات الحالة

إن معادلة الحالة للغازات التصورية لا تتفق مع سلوك الغازات الحقيقية Real Gases إلا في الضغوط المنخفضة أو درجات الحرارة العالية. كلما ارتفع الضغط أو اقتربت درجة الحرارة من درجة الحرارة الحرجة كلما زادت نسبة الخطأ في معادلة الحالة للغازات التصورية. تصل هذه النسبة على سبيل المثال % 350 بالقرب من النقطة الحرجة. ولذلك يلزم وضع معادلات حالة أخرى أكثر واقعية وبالذات بالنسبة للضغوط العالية. قد تكون هذه المعادلات مبنية على أساس تجريبي محض، وفي هذه الحالة تحتوي المعادلة عادة على العديد من الثوابت التي يتم تحديدها بحيث تتوافق نتائج التعويض في المعادلة مع القياسات العملية. من أشهر الأمثلة معادلة بياتي - بريد جمان Beattie - Bridgman. تعتمد هذه المعادلة على عدة ثوابت موجودة في جداول لكل غاز.

هناك معادلات أخرى تتبع من فكرة نظرية تكمل بالتجربة، أشهر الأمثلة هي معادلة فان درفالز Van Der Waals. الفكرة في هذه المعادلة هي محاولة تعديل معادلة الحالة للغازات التصورية لكي تأخذ في الاعتبار العوامل التي أهملتها الفروض. فلقد فرضنا مثلاً أن حجم الجزيئات مهمل بالنسبة للحجم الإجمالي الذي يشغله الغاز. عندما يرتفع الضغط ويقل

الحجم النوعي، فإن حجم الجزيئات يصبح بطبيعة الحال غير مهم. ولذلك كان أول اقتراح هو إحلال $v - b$ محل v في معادلة الحالة للغاز التصوري، حيث b ثابت يأخذ حجم الجزيئات في الاعتبار. ولقد فرضنا أيضاً أن قوى التجاذب بين الجزيئات مهمة. عندما يقترب جزء من السطح فإن الجزيئات الأخرى الواقعة على جانب واحد من هذا السطح تؤثر عليه بقوة تجاذب تتناسب طردياً مع حاصل ضرب كتلتهم في كتلة الجزيء وعكسياً مع مربع المسافة بينهم. هذه القوة تقلل من قوة ضغط الجزيئات على الجدار مقارنة بقوى الضغط السائدة بداخل الغاز. ولذلك ينبغي تصحيح الضغط بإضافة حد يتناسب مع مربع الكثافة، لنحصل على معادلة فان درفالز:

$$(P + a/v^2)(v - b) = R T$$

حيث a, b ثوابت تعتمد على نوع الغاز. يمكن اختيار قيم هذه الثوابت بتحقيق الشرطين الآتيين:

- منحني تغير الضغط مع الحجم بثبوت درجة الحرارة له مماس أفقي عند النقطة الحرجة
- منحني تغير الضغط مع الحجم بثبوت درجة الحرارة له نقطة انقلاب عند النقطة الحرجة

هذان الشرطان يتحققان معملياً لجميع الغازات الحقيقية.

نبدأ بحساب المشتقة الأولى والثانية لتغير P مع v بثبوت T :

$$(\partial P / \partial v)|_T = -R T / (v - b)^2 + 2 a / v^3$$

$$(\partial^2 P / \partial v^2)|_T = 2 R T / (v - b)^3 - 6 a / v^4$$

لأجل تحقيق الشرطين أعلاه، ينبغي أن تساوي هاتين المشتقتين صفراً عندما $T = T_c$ ومنه:

$$a = 9 R T_c v_c / 8 \quad b = v_c / 3 \quad (*)$$

عند الضغط الحرج P_c ودرجة الحرارة الحرجة T_c ، تتبأ معادلة فان در فالز بأن الحجم النوعي الحرج يجب أن يحقق

العلاقة التالية:

$$P_c = (3/8) R T_c / v_{cm}$$

استخدم الرمز v_{cm} للتعبير عن الحجم النوعي الحرج من وجهة نظر معادلة فان در فالز. (لاحظ أن معادلة الحالة للغاز التصوري كانت ستعطي عند تطبيقها عند النقطة الحرجة معادلة شبه المعادلة السابقة ولكن بدون المعامل $3/8$ مما يدل على مدى خطأ معادلة الحالة للغازات التصورية بالقرب من النقطة الحرجة). باستخدام هذا الحجم المستتب في المعادلتين (*) محل الحجم النوعي الحرج v_c :

$$a = 27 R^2 T_c^2 / (64 P_c) \quad b = R T_c / (8 P_c)$$

ثم بالتعويض عن a, b من العلاقات السابقة في معادلة فان در فالز نصل إلى:

$$(P_R + 3/v_{Rm}^2)(3 v_{Rm} - 1) = 8 T_R$$

والتي استخدمت فيها الخواص المختزلة Reduced properties المعرفة كالتالي:

$$P_R = P / P_c \quad T_R = T / T_c \quad v_{Rm} = v / v_{cm} \quad (\text{where } v_{cm} = (3/8) R T_c / P_c)$$

معادلة فان درفالز يمكن أن تصف السلوك الواقعي للغازات بصورة أكثر قبولاً من معادلة الغازات التصورية وفي مدى أوسع لتغير الضغط ودرجة الحرارة. ولكن مازال بها نسبة من الخطأ. لأجل تقليل هذا الخطأ، يجب أولاً أن نتأمل معادلة فان در فالز في صورتها الأخيرة. أهم ما يميزها هو اختفاء جميع الثوابت الاختيارية المتعلقة بنوع الغاز. كما لو كانت معادلات الحالة لجميع الغازات الحقيقية واحدة، إذا ما عبر عن خواص الحالة فيها بدلالة الخواص المختزلة. تسمى الفرضية السابقة مبدأ تناظر الحالات Law of corresponding states. هذا المبدأ صحيح ولكن بنسبة خطأ صغيرة لا تتعدى 2.5% لجميع الغازات الحقيقية.

بناء على هذا المبدأ وباستخدام جداول خواص 26 غاز مختلف، أمكن رسم خرائط الانضغاطية (شكل 4-8) Compressibility Charts، المحور الأفقي فيها هو الضغط المختزل، P_R أما المحور الرأسي فهو ما يسمى بمعامل

$$Z = P v / R T \quad : \text{Compressibility Factor } Z$$

على الخريطة نجد خطوط تساوي درجة الحرارة المختزلة والحجم المختزل التصوري Ideal Reduced Volume وتعريفه

$$v_{Ri} = v P_c / R T_c$$

من خرائط الانضغاطية يتضح أن سلوك جميع الغازات الواقعية يؤول لسلوك الغازات التصورية ($Z = 1$) عندما يكون الضغط المختزل صغيراً أو درجة الحرارة المختزلة كبيرة. وعلى سبيل المثال فإن نسبة الخطأ في معادلة الحالة للغازات التصورية لا تتعدى 3% في الحالتين الآتيتين:

$$(P_R < 0.1, T_R > 1) \quad (P_R < 2, T_R > 2)$$

لاحظ من الخريطة أنه عندما يقل الضغط عن الضغط الحرج ($P_R < 1$)، فإنه هناك إمكانية لتكثف الغاز عند درجات الحرارة التي تقل عن درجة الحرارة الحرجة ($T_R < 1$). يصاحب التكثف انخفاض شديد وفجائي في الحجم أي انخفاض شديد وفجائي في Z . بمعرفة أي خاصية حالة (ضغط أو حجم نوعي أو درجة حرارة) يمكن إيجاد الخاصية الثالثة من خريطة الانضغاطية بعد تحويلها لخواص مختزلة وإيجاد تقاطع خطوط تساوي الخاصيتين المعطيتين.

لأجل تقادي الخطأ البسيط المذكور أعلاه باستخدام خرائط الانضغاطية تبعا لنوع الغاز المستخدم، يمكن استخدام المعادلة المسماة SRK اختصارا للاسم (the Soave modification of the Redlich – Kwong equation). في هذه المعادلة يعبر عن الضغط من خلال:

$$P = \frac{\bar{R} T}{\bar{v} - b} - \alpha \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} - b)}$$

حيث:

$$a = 0.42747 (\bar{R} T_c)^2 / P_c$$

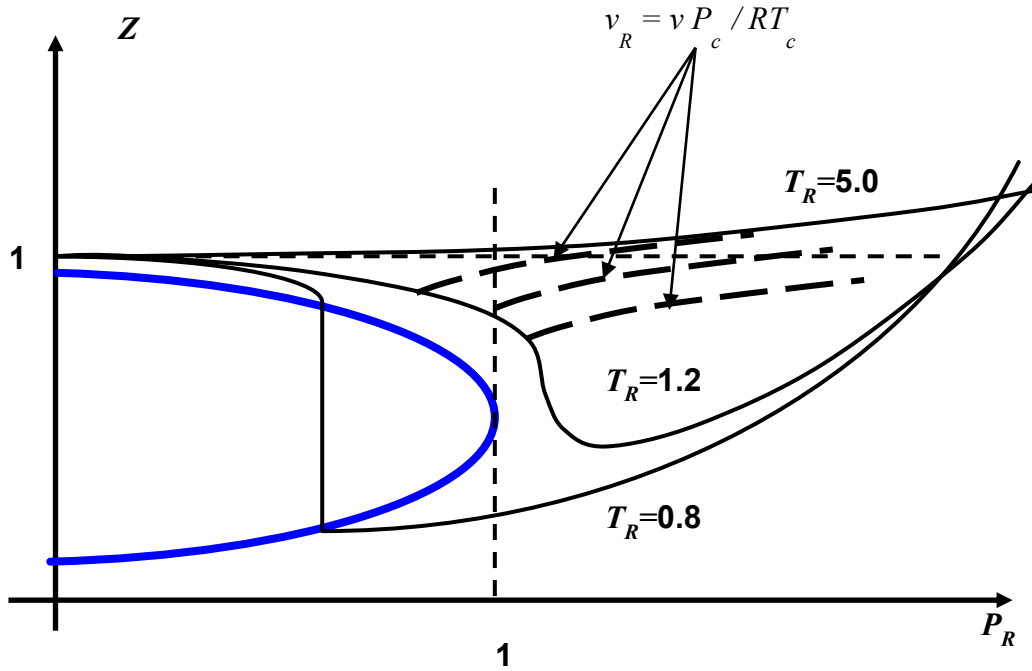
$$b = 0.08664 \bar{R} T_c / P_c$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_R} \right) \right]^2$$

$$m = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.1561 \omega^2$$

المعامل ω يسمى معامل الانحراف the acentric factor. هذا المعامل موجود في جداول لجميع الغازات ومقداره لا يتغير كثيرا تبعا لنوع الغاز ولكنه كاف لحساب خواص الحالة بصورة دقيقة.

بالتعويض عن الثوابت في المعادلة السابقة في تعريف معامل الانضغاطية Z يمكن حساب الأخير والذي سيتضح أنه لا يعتمد إلا على الخواص المختزلة بالإضافة لمعامل الانحراف. التعويض سينتج عنه معادلة من الدرجة الثالثة لها حل تحليلي معروف.



شكل 4 - 8 خريطة الانضغاطية Compressibility Chart

2-6-4 معادلات الحالة الحرارية

حالة أي نظم مكون من طور واحد (غاز فقط أو سائل فقط أو صلب فقط)، تعتمد على خاصتي حالة كما استنبطنا من قبل عند دراسة قاعدة الطور. وبالتالي فإن الخواص الحرارية u , h تعتمد على خاصيتين مثل الضغط ودرجة الحرارة مثلا. بالنسبة للغازات عند الضغوط العالية أو درجات الحرارة المنخفضة، فإن سلوكها يبتعد عن سلوك الغاز التصوري أو شبه التصوري. وبالتالي تكون هناك علاقات معقدة تربط بينها وبين الضغط ودرجة الحرارة يصعب إيجاد معادلة مبسطة لها، ولكن يجب اللجوء للجدول الترموديناميكية thermodynamic tables التي وضعت فيها قيم u , h مقاسة معمليا. يمكن أيضا استخدام خرائط الانضغاطية لحساب انحراف الطاقة المحملة للغاز الحقيقي عن نظيره شبه التصوري والذي يعرف كما يلي: $\bar{h}(T_R, P_R) - \bar{h}^*(T_R)$. (حيث \bar{h}^* هي قيمة الطاقة المحملة بافتراض أن الغاز شبه تصوري عند نفس الدرجة، أما \bar{h} فهي القيمة المطلوبة). الانحراف يمكن حسابه من خرائط الانضغاطية باستخدام أحد نتائج القانون الثاني كما سنرى لاحقا. سنكتفي هنا بالإشارة لوجود خريطة لانحراف الطاقة المحملة في الجداول وإرجاء استنتاجها لما بعد.

3-6-4 السوائل والمواد الصلبة

السوائل والمواد الصلبة مكونة أيضا من طور واحد، ولكنها تختلف عن الغازات في كون انضغاطيتها مهمة عادة. فإذا كان التغيير في الضغط كبيرا (عدة مئات من البار بالنسبة للماء مثلا)، يصبح انضغاط السائل محسوسا ويعامل مثل الغازات الحقيقية، بمعنى أن خواصه الحرارية تعتمد على كل من الضغط ودرجة الحرارة وهي مدونة في جداول ترموديناميكية. أما في الظروف العادية، فإننا نهمل اعتماد خواص السائل الحرارية على الضغط ونعتبرها معتمدة على درجة الحرارة فقط. كما أن الفارق بين السعتين الحراريتين (بثوث الضغط وبثوث الحجم) يتلاشى: $c_p = c_v = c$.

لحساب الخواص الحرارية لسائل عند ضغط عادي P ، وعند درجة حرارة ما T فإننا نلجأ للأسلوب الآتي. سنتخيل أننا بدأنا بسائل مشبع عند نفس درجة الحرارة T ولكن عند ضغط التشبع المناظر لهذه الدرجة: $P_{sat}(T)$. من المؤكد أن هذا الضغط الأخير أقل من ضغط السائل P وإلا لما كان سائلاً. ثم نتخيل أننا ضغطنا هذا السائل المشبع بدون تبادل حرارة أو أية صورة أخرى من صور الطاقة وبدون احتكاك في نظم مغلق حتى يصل للضغط P . حيث أن النظم مغلق وحيث أنه لا يوجد احتكاك وحيث أن حجم السائل لا يتغير، فإن الشغل المبذول يجب أن يكون صفراً. وبالتالي من القانون الأول، فإن الطاقة الداخلية، هي نفسها الطاقة الداخلية للسائل المشبع عند نفس درجة الحرارة:

$$u(T, P) = u_{sat}(T)$$

أما بالنسبة للطاقة المحملة، فإننا يمكن أن نقوم بنفس التجربة، ولكن في نظم مفتوح، بحيث نضغط سائلاً مشبعاً له نفس الدرجة من ضغط التشبع إلى ضغط السائل. في هذه الحالة نبذل شغلاً مقداره:

$$w = -\int_{P_{sat}(T)}^P v dP = -v_{sat}(T)(P - P_{sat}(T))$$

(تم إخراج الحجم من التكامل حيث إنه ثابت نتيجة لافتراضنا أن انضغاطية السائل مهملة). هذا الشغل يؤدي لارتفاع

$$h = h_{sat}(T) + v_{sat}(T)(P - P_{sat}(T))$$

الطاقة المحملة، وبالتالي:

الحد الثاني في الطرف الأيمن يمثل تصحيحاً للطاقة المحملة عند ضغط ما، مقارنة بقيمتها عند نفس الدرجة وضغط

آخر. وهو حد صغير جداً في الغالبية العظمى من التطبيقات.

أما بالنسبة للمواد الصلبة، فإن خواصها الحرارية تعتمد أيضاً على درجة الحرارة فقط ويمكن حسابها من خواص التشبع عند نفس الدرجة كما سبق. يلاحظ أن الطاقة المحملة ليس لها معنى في حالة المواد الصلبة. للبلورات في درجة حرارة

$$c = 3 \bar{R} / \mu$$

7 - 4 مخاليط الغازات التصورية Ideal gas mixtures

1-7-4 تعاريف

سنتناول في هذه الفقرة مخاليط الغازات التي لا تتفاعل مع بعضها البعض والتي لا يحدث لها أي تغير في الطور وتخضع لشروط الغازات التصورية. وحيث أن الطور لا يتغير، يمكن اعتبارها مادة نقية مجازاً، وهو ما نستخدمه كثيراً مع الهواء على سبيل المثال بالرغم من احتوائه على أكسجين ونيتروجين، ولكنه لا يتكثف في الظروف العادية.

سنبدأ بوضع بعض التعاريف. تعرف النسبة الوزنية Mass Fraction x_i لأي مركب غازي i في المخلوط كالاتي:

$$x_i = m_i / m_T$$

$$m_T = \sum_i m_i$$

حيث: m_i هي كتلة المركب الغازي i ، m_T الكتلة الإجمالية:

تعرف أيضاً النسبة الجزيئية Mole Fraction y_i لأي مركب غازي (i) في المخلوط كالاتي:

$$y_i = n_i / n_T$$

حيث n_i هو عدد الأوزان الجزيئية Number of Moles للمركب الغازي i و n_T العدد الإجمالي:

$$\mu_T = m_T / n_T$$

بديهي أن الوزن الجزيئي للمخلوط يعرف كما يلي:

ويمكن حسابه بدلالة النسب الوزنية أو النسب الجزيئية كما يلي:

$$\mu_T = m_T / n_T = (\sum_i m_i) / n_T = (\sum_i n_i \mu_i) / n_T = \sum_i y_i \mu_i$$

$$\mu_T = m_T / n_T = m_T / (\sum_i n_i) = m_T / (\sum_i m_i / \mu_i) = 1 / (\sum_i x_i / \mu_i)$$

وبذلك يمكن إيجاد النسب الوزنية بدلالة النسب الجزيئية أو العكس من:

$$x_i = m_i / m_T = n_i \mu_i / (n_T \mu_T) = y_i \mu_i / \mu_T$$

2-7-4 معادلات الحالة

إذا فرض أن المخلوط يحقق شروط الغازات التصورية (أي أن المسافة بين الجزيئات كبيرة جدا والاصطدامات مرنة) فإن هناك طريقتان لتمثيل ما يحدث في المخلوط.

الطريقة الأولى تعود إلى دالتون Dalton. سنفترض أن كل مركب غازي يحتل الحجم الكلي للإناء الذي يحوي المخلوط (حيث أن جزيئاته يمكن أن تتحرك بحرية داخل الإناء) أي أن حجم كل مركب يساوي حجم المخلوط ككل $V_i = V_{mix}$. كما أن درجة حرارة كل مركب هي نفسها درجة حرارة المخلوط (نتيجة للاصطدامات المتكررة بين جزيئات المركبات المختلفة يتحقق الاتزان الحراري) $T_i = T_{mix}$. الضغط الناتج عن اصطدام جزيئات المركب الغازي (i) فقط بالجدار، دوناً عن باقي الجزيئات يسمى الضغط الجزئي Partial Pressure P_i لهذا الغاز. الضغط الإجمالي P الذي يؤثر به المخلوط على الجدار هو مجموع الضغوط الجزئية لكل المركبات. يمكن حساب P_i من قانون الغازات التصورية مطبقاً على هذا المركب على حدة، كما لو كان يشغل الإناء وحده. وبالتالي تصبح معادلة الحالة لكل مكون i يتصرف كغاز تصوري، عدد أوزانه الجزيئية n_i :

$$P_i V_{mix} = n_i \bar{R} T_{mix}$$

بجمع هذه المعادلات لكل المكونات ومساواة مجموع الضغوط الجزئية بالضغط الكلي:

$$P_{mix} V_{mix} = n_T \bar{R} T_{mix}$$

أي أن المخلوط يتصرف كما لو كان غازاً تصورياً أيضاً عدد أوزانه الجزيئية هو مجموع عدد الأوزان الجزيئية لكل مكوناته. بقسمة المعادلتين السابقتين نصل إلى قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law for Partial Pressures:

$$P_i / P_{mix} = y_i$$

باستخدام تعريف الوزن الجزيئي للمخلوط، يمكن إعادة كتابة معادلة الحالة للمخلوط:

$$P V = m R T \quad (R = \bar{R} / \mu_T)$$

حيث m هي كتلة المخلوط، و R هو الثابت المميز له.

هناك طريقة أخرى لتخليق ما يحدث في المخلوط تعود إلى أماجات Amagat. بالرغم من أنها أقل قرباً من حقيقة ما يجري (مقارنة بنموذج دالتون) إلا أننا نوردتها حيث إنها تدخل تعريفاً هاماً. سنتخيل أن جميع المكونات لها نفس ضغط ودرجة حرارة المخلوط: $P_i = P_{mix} \quad T_i = T_{mix}$. ولكن كل مكون يشغل حجماً جزئياً V_i أقل من حجم المخلوط بحيث يكون مجموع الأحجام الجزئية هو حجم المخلوط. وبتطبيق معادلة الحالة للغاز التصوري لكل مكون i :

$$P_{mix} V_i = n_i \bar{R} T_{mix}$$

بجمع هذه المعادلات لكل المكونات ومساواة مجموع الحجوم الجزئية بالحجم الكلي:

$$P_{mix} V_{mix} = n_T \bar{R} T_{mix}$$

أي أن المخلوط يتصرف أيضاً كما لو كان غازاً تصورياً، وعدد أوزانه الجزيئية هو مجموع عدد الأوزان الجزيئية لكل مكوناته أيضاً. بقسمة المعادلتين السابقتين نصل إلى قانون أماجات للحجوم الجزئية Amagat's Law for Partial Volumes:

$$V_i / V_{mix} = y_i$$

ولذا تسمى النسب الجزيئية أيضاً نسب حجمية.

3-7-4 الخواص الحرارية لمخاليط الغازات التصورية

ينص قانون جيبس - دالتون Gibbs-Dalton على أن أي خاصية حالة كمية للمخلوط تساوي مجموع الخواص الكمية

المناظرة لكل مركب i على أساس أن كل مركب له نفس حجم ودرجة حرارة المخلوط وضغطه هو الضغط الجزئي:

$$u_{mix}(T) = \sum_i x_i u_i(T) \quad h_{mix}(T) = \sum_i x_i h_i(T) \quad c_{Pmix}(T) = \sum_i x_i c_{Pi}(T) \quad c_{vmix}(T) = \sum_i x_i c_{vi}(T)$$

لاحظ أنه بالنسبة للغازات التصورية، فإن الخواص الحرارية لا تعتمد على الضغط.

بالنسبة للخواص الحرارية الجزئية فإننا نستخدم نفس القوانين السابقة مع وضع y_i (النسب الجزئية) محل x_i :

$$\bar{u}_{mix}(T) = \sum_i y_i \bar{u}_i(T) \quad \bar{h}_{mix}(T) = \sum_i y_i \bar{h}_i(T) \quad \bar{c}_{Pmix}(T) = \sum_i y_i \bar{c}_{Pi}(T) \quad \bar{c}_{vmix}(T) = \sum_i y_i \bar{c}_{vi}(T)$$

4. Pure substance and the equations of state

4.1. Definitions

A pure substance is defined as a matter having a homogeneous and invariable chemical composition in all its phases. A phase is a large group of molecules having the same chemical composition and physical properties. Phases include gas, liquid and solid phases for different crystalline structures. Several phases may co-exist in equilibrium. Some materials containing a mixture of different chemical compounds, such as air, may be considered as a pure substance as long as no phase change occurs. In fact, cooling of air at very low temperature would result in condensation of oxygen before nitrogen. At those low temperatures, chemical composition of liquid and gaseous phases of air would be different. Otherwise, at normal or high temperatures, air is in only one phase: gas. It can be thus considered as pure substance under these conditions. In this chapter properties that will be considered are those previously defined, i.e. pressure, temperature and specific volume as well as internal energy and enthalpy. There are other properties that will be defined and studied later, after introducing Second Law.

4.2. Phase change

Phase changes occur in all materials according to the same general scheme presented below.

4.2.1. Evaporation at constant pressure

Suppose we start with a liquid phase in a constant pressure chamber (vertical frictionless piston and cylinder arrangement (Figure 4-1)). State changes will be shown on T - v chart. Starting point is liquid (point a). By adding heat, temperature rises, while volume slightly increases before reaching point b where the first bubble appears. State at b is called *saturated liquid*, while along any point on ab it is called *compressed or subcooled liquid*. Adding more heat will not raise temperature but will be used to evaporate liquid (large increase in volume) until we reach state c, where the last droplet evaporates, called *saturated vapor*, the state of any point along bc is called *wet vapor*. It is composed of a mixture of saturated liquid and saturated vapor in equilibrium. Heat added along bc is the *latent heat of evaporation*. Adding more heat will result in a raise of both temperature and volume. States along cd are called *superheated vapor*.

In the wet vapor region, as heat is added, the mass of saturated vapor m_g having the constant specific volume v_g increases on the expense of the mass of saturated liquid m_f having the specific volume v_f . Dryness fraction (or quality) x is defined as the percentage of vapor in the mixture by mass: $x = m_g / (m_f + m_g)$. Mixture specific volume is the direct sum of the volumes of each phase: $v = x v_g + (1-x) v_f = v_f + x v_{fg} = v_g - (1 - x) v_{fg}$. (where $v_{fg} = v_g - v_f$).

If the experience is repeated at a higher pressure ($P_2 > P_1$, figure 4-2), another curve having the same general shape will be observed except that evaporation temperature is higher, specific volume of saturated liquid (b') is slightly higher, while that of saturated vapor is smaller (c'). The locus of all saturated liquid points at different pressures is called the *saturated liquid line*, while that of saturated vapor points is called the *saturated vapor line*. Both lines meet at a point called the *critical point* (C) where properties of liquid and vapor are indistinguishable. Properties at the critical point are called critical temperature T_c , critical pressure P_c and critical specific volume v_c .

4.2.2. Fusion and sublimation

If heating starts at a solid phase (point e in figure 4-3), temperature will rise until fusion starts at point f (saturated solid). During subsequent heating, temperature remains constant until all solid has been transformed into liquid (point g). Heat received during fusion is the latent heat of fusion. Subsequent heating leads to point 'a' from which further heating will proceed as before. Repeating experience at higher pressures will give saturation lines for solid liquid

transformation, which do not meet because pressure has a negligible effect on both solid and liquid specific volumes. Figure 4-3 represents phase changes for materials that expand during fusion, which is the most common case. Water is one of few exceptions where mater shrinks during fusion. Phase change for water follows Figure 4-4.

If the previous experience was repeated at very low pressure starting from point k in Figure 4-3, then at a certain temperature point l is reached where solid is transformed directly into vapor, which is called sublimation. Heating continues until the latent heat of sublimation is added, in which case only vapor remains (point m).

If experience was repeated at a certain intermediate pressure (point x), point y is reached in which solid is transformed into both liquid and vapor simultaneously. Further heating results in a pure vapor phase (point z). The line y-z is called the triple line, because 3 phases coexist.

All above transformations can also be represented on a P - T chart Figure 4-5. Since phase change at constant pressure is also at constant temperature, phase change lines in previous figures retract here into a point. Two points are of particular interest: the triple point and the critical point.

4.3. Tables and charts for thermodynamic properties

In order to construct tables and charts, we need first to know how many intensive properties are needed to fully describe the thermodynamic state of a system.

4.3.1. Phase rule

Thermodynamic state properties describe system status from the thermodynamic point of view. This means the ability of a system to exchange energies with its surroundings. Energies that may cross the boundaries are mainly heat and work. The ability to exchange heat is governed by one state property, namely temperature. There are many forms of work. For each form, a state property is needed to describe the ability to exchange. This may include pressure (work of changing volume), electric potential (work of electric field), elastic deformation (work of elastic forces), etc.

The number of state properties required to fully describe the thermodynamic state (also called the number of degrees of freedom F) of a single phase containing a pure substance is equal to the number of possible ways of exchanging work + 1.

In case the only form of work was that of changing volume, then $F = 2$.

If the phase contained c chemical components, then we need $c-1$ concentrations to describe its content (the sum of all concentrations = 1). In case we have p phases, we need:

$p(c - 1 + 2) = p(c + 1)$ different properties to describe system status in all phases.

However, between each couple of phases there are equilibrium conditions. This includes thermal equilibrium (equal temperature), mechanical equilibrium (equal pressure) as well as chemical equilibrium (to be studied later in part II) between concentrations of each component in both phases. This gives a total of: $(p - 1)(c + 2)$ conditions. Hence, the number of degrees of freedom required to fully describe the thermodynamic state of a system is:

$$F = p(c + 1) - (p - 1)(c + 2) = c - p + 2$$

For instance, for a pure substance ($c=1$) in a single phase ($p=1$) $F = 2$. For a wet vapor ($p=2$), $F=1$. This means only one property (either pressure or temperature) is sufficient to describe the state of each phase (liquid or solid). However, the percentage of each phase still needs to be specified through the quality. Finally, for the triple point ($p=3$) all thermodynamic properties of each phase are defined and cannot be changed ($F=0$), as long as we remain in the triple point.

4.3.2. Thermodynamic surfaces

Figure 4-6 shows the relation between pressure P , temperature T and specific volume v for a given pure substance. Since, there are 2 independent state properties for any phase, relation between different state properties are represented by surfaces. States of equilibrium between 2 phases are represented by lines (one degree of freedom).

4.3.3. Structure of thermodynamic tables and charts

Plans of constant pressure at different values of pressure would intersect thermodynamic surfaces in lines, called lines of constant pressure. All these lines can be projected on the T - v plan to build the so-called T - v chart, which were presented above (Example Figure 4-3). The same can be done with plans of constant temperature that would intersect thermodynamic surfaces at different lines, which when projected on the P - v plan would result in the so-called P - v chart.

Constant pressure lines (or equivalently constant temperature lines) are functions relating T and v (or P and v) each for a given parameter: the pressure P (or the temperature T). These functions can be tabulated constructing thus the so-called thermodynamic tables.

Tables for the case of a single phase do have two entries, usually pressure and temperature, giving the specific volume, internal energy and enthalpy for each combination.

For the case where two phases are in equilibrium, tables have a single entry (either temperature or pressure). They are called saturation tables.

4.4. Equation of state for ideal gases

Tables and charts may give precise predictions of the values of state properties. However, there are many cases where a mathematical model is useful. For instance, in a design problem an optimum solution can be easily found using such model.

Mathematical model may be purely empirical or based on a simplified theory. In this section the kinetic theory of gases will be used to deduce an equation of state, i.e. an equation relating state properties. The theory is only approximate. It gives small errors for the so-called ideal gases, i.e. gases satisfying the following assumptions:

- Gas molecules are very far apart (negligible volume of molecules compared to volume occupied by the gas, negligible intermolecular forces and negligible time of impact)
- Gas molecules are spherical, smooth and perfectly elastic (motion is purely translational, no momentum losses by collisions and no preferred direction)

In order for the theory to be applicable, the medium should be a gas, i.e. not a liquid or even a wet vapor. It must also be ideal, in the sense very low density. All gases at pressures much less than their critical pressure P_c and/or at temperatures much higher than their critical temperature T_c , can be considered as ideal. Otherwise, more complicated models should be used that will be introduced in the next section.

Consider a cube of side L , in which a molecule of gas having a mass m_0 freely moves (Figure 4-7). Due to its y component of velocity v_y , it will hit the face W and bounce back with a velocity having a y component $-v_y$. Hence, momentum change is $2m_0v_y$. Time required to come back again to face W after hitting face W' is: $2L / v_y$. Hence, force on face W can be deduced from the time rate of change of momentum, which will give the pressure P on face W exerted by all molecules: $P = [2 m_0 \sum v_y^2 / (2L)] / L^2$. $\Rightarrow P V = m_0 \sum v_y^2$, where $V = L^3$ is the volume. Taking into consideration the principle of equipartition of kinetic energy along the three axes (x , y and z) due to the randomness of molecular motion, then $\sum v_y^2 = 1/3 N v_{rms}^2$ where N is the total number of molecules and v_{rms} is the root mean square velocity. Hence:

$$P V = 1/3 N m_0 v_{rms}^2$$

Dividing by the number of moles n we get:

$P \bar{v} = (N/n) [(1/3)m_0 v_{rms}^2]$; where N_A is the number of molecules per mole, i.e. Avogadro's number $6.0225 \cdot 10^{23}$ Molecules/ g-mole. The factor between squared brackets in the RHS is proportional to the translational kinetic energy of molecules. Since it is the only form of internal energy (no potential energy due to intermolecular motion, no rotational motion), this factor should be proportional to temperature: $(1/3) m_0 v_{rms}^2 = k T$, where k is Boltzmann's Constant: $1.38054 \cdot 10^{-23}$ J/K. Hence:

$P\bar{v} = \bar{R}T$; where: $\bar{R} = N_A k = 8\,314 \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$ is the Universal Gas Constant

This is the ideal gas equation of state. It may take different forms. Multiplying both sides by n : $PV = n\bar{R}T$; dividing by the mass m :

$$Pv = (n/m) \mathcal{R}T = RT \quad \text{where } R \text{ is the specific gas constant } R = \bar{R}/\mu = \bar{R}(n/m).$$

4.5. Calorific equations of state (Internal energy and enthalpy)

For a single-phase pure substance, in the absence of electric and magnetic effects, the number of degrees of freedom is two. The thermal equation of state thus gives any of the three properties: T , P or v in terms of the other two. Similarly, energy properties u and h have to be related with other state properties by the so-called calorific equations of state.

4.5.1. Specific Heats

Specific heats, also called heat capacities, are defined as follows:

$$\text{Constant volume specific heats are: } c_v = (\partial u / \partial T)|_v \quad \bar{c}_v = (\partial \bar{u} / \partial T)|_v$$

$$\text{Constant pressure specific heats are: } c_p = (\partial h / \partial T)|_p \quad \bar{c}_p = (\partial \bar{h} / \partial T)|_p$$

Specific heat with a letter c without overbar designate the specific heat per unit mass; while the letter c with overbar is used for specific heat per kmole.

Specific heat ratio is defined as: $\gamma = c_p / c_v$.

4.5.2. Ideal and semi-ideal gases

It has already been proved, based on the kinetic theory of gases (section 4.4), that for an ideal monatomic gas (i.e. molecules are composed of one atom):

$$P\bar{v} = N_A (m_0 v_{rms}^2) / 3 = \mathcal{R}T$$

where m_0 is the mass of one molecule, N_A is Avogadro's number and v_{rms} is the root mean squared velocity of gas molecules undergoing translational velocity only. The factor 3 was due to the principle of equipartition of energy, according to which kinetic energy has to be equally distributed over all possible degrees of freedom (3 in this case). Since the only form of internal energy is kinetic (negligible intermolecular forces), internal energy should be:

$$\bar{u} = N_A \left(\frac{1}{2} m_0 v_{rms}^2 \right) \quad \text{Hence: } \bar{u} = \frac{3}{2} \mathcal{R}T, \text{ i.e. } u = \bar{u} / \mu = \frac{3}{2} \frac{\mathcal{R}}{\mu} T = \frac{3}{2} RT$$

Note that the factor '3' in the above expression was due to the fact that for translational motion, there are only 3 degrees of freedom, corresponding to velocity components over the three axes (x, y and z). for diatomic molecules (i.e. containing 2 atoms per molecule), there are possibly two more degrees of freedom, over which kinetic energy may be distributed, corresponding to rotation around the two axes perpendicular to that joining both atoms. For a polyatomic molecule (more than two atoms) there are 3 degrees of freedom for rotation around the three axes. Moreover, there can be a vibration kinetic energy, corresponding to atoms moving with respect to each other inside the molecule. This represents one additional degree of freedom for diatomic gases and many for polyatomic gases. In general, the factor '3' should be replaced by f , the number of degrees of freedom. Above cases are summarized in Table 4 – 1.

Internal energy thus takes the form: $u = f/2 RT$.

While enthalpy is: $h = u + Pv = u + RT = (f/2 + 1) RT$.

From which:

$$c_v = (\partial u / \partial T)|_v = fR/2; \quad c_p = (\partial h / \partial T)|_p = (f/2 + 1) R;$$

$$\gamma = c_p / c_v = (f + 2) / f; \quad c_p - c_v = R$$

$$\text{Hence: } c_v = R / (\gamma - 1) \quad c_p = \gamma R / (\gamma - 1)$$

Clearly, specific heats remain constant for an ideal gas as long as f does not change, which is the case as long as temperature variations remain moderate. A rough estimate for f (hence γ , c_p and c_v) for most ideal gases at room temperature undergoing moderate temperature variations is obtained assuming they have both translational and rotational velocities only.

For large temperature variations (many hundreds to thousands of degrees Celsius) c_p and c_v may vary with temperature due to variations of f . In which case, there are tables giving $c_p(T)$ for different gases. Gases at such conditions are called semi-ideal, in the sense: they do satisfy the ideal gas equation of state ($Pv = RT$), their internal energy and enthalpy are only function of T (not P), but their specific heats are temperature dependent. Nevertheless, the relation $c_p - c_v = R$ still holds. Hence:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} [c_p(T) - R] dT$$

$$u_2 - u_1 = h_2 - h_1 - R(T_2 - T_1)$$

4.5.3. Multi-phase mixtures

The example considered, to show the general procedure, is that of wet vapor, which is composed of a mixture of saturated liquid and saturated vapor under thermal and mechanical equilibrium (same T and P). If specific internal energy and enthalpy for saturated liquid and gas are denoted u_f, h_f, u_g, h_g , respectively; while difference are denoted $u_{fg} = u_g - u_f, h_{fg} = h_g - h_f$, respectively, then:

$$u = x u_g + (1 - x) u_f$$

$$u = u_f + x u_{fg}$$

$$u = u_g - (1 - x) u_{fg}$$

$$h = x h_g + (1 - x) h_f$$

$$h = h_f + x h_{fg}$$

$$h = h_g - (1 - x) h_{fg}$$

Note that h_{fg} is also called latent heat of phase change at constant pressure.

Similar rules can be deduced for any other phase change.

4.6. Equations of state for real gases

4.6.1. Thermal equation of state

For high pressure (closer or greater than P_c), low temperatures (closer to or lower than T_c), the ideal gas equation of state is not valid. The Beattie Bridgman equation of state is an empirical relation that fits measured data that has a common form for all gases but with a certain number of constants that are tabulated for all gases.

Van Der Waals (VDW) equation of state is based on the ideal gas equation of state, after modifying it to take into consideration, at least partially, effects that were neglected in its derivation. The volume of molecules may not be negligible compared to gas volume, due to high density, which is the reason why the factor $(v-b)$ will replace v , where b is a constant. Also, intermolecular forces will modify observed pressure by attracting molecules hitting the walls. The force is directly proportional to the square of masses and inversely to the square of the distance between molecules. That is why the factor $(P + a/v^2)$, where a is another constant, will replace P to give:

$(P + a/v^2)(v - b) = R T$ where a and b are constants that depend on the gas. Constants will be selected such as to satisfy two conditions that are observed for all gases: The function relating pressure with volume at constant temperature has a zero first and second order derivatives at the critical point. This gives:

$$a = 9 R T_c v_c / 8 \quad b = v_c / 3 \quad (*)$$

At critical pressure and temperature P_c and T_c , VDW equation, using above a and b , predicts a specific volume that satisfies:

$$P_c = (3/8) R T_c / v_{cm}$$

The symbol v_{cm} was used to designate the specific volume as predicted by VDW. Using it in place of v_c in (*) and substituting in VDW gives:

$$(P_R + 3/v_{Rm}^2)(3 v_{Rm} - 1) = 8 T_R$$

where Reduced properties P_R , T_R , v_{Rm} are defined as:

$$P_R = P / P_c \quad T_R = T / T_c \quad v_{Rm} = v / v_{cm} \quad (\text{where } v_{cm} = (3/8) R T_c / P_c)$$

Van Der Waals equation is more precise than the ideal gas equation in a wider range. It is still not absolutely precise everywhere. It predicts that the behavior of all gases would be the same if expressed in terms of reduced properties. This is called the law of corresponding states. It holds experimentally for all gases with a negligible error. Based on it, the so-called compressibility charts were built to predict the behavior of any gas using the concept of compressibility Z (defined as $Z = Pv/RT$) as a function of P_R , T_R (Figure 4-8).

To calculate the compressibility factor Z in high precision, use can be made of the Soave modification of the Redlich – Kwong equation (SRK).

Compressibility factor Z is defined as:

$$Z = \frac{P\bar{v}}{\bar{R}T}$$

Pressure P above can be expressed from the SRK equation as:

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \alpha \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} - b)}$$

where:

$$a = 0.42747 (\bar{R}T_c)^2 / P_c$$

$$b = 0.08664 \bar{R}T_c / P_c$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_R}) \right]^2$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2$$

coefficient ω is called the acentric factor.

Substituting above expressions in the definition of Z we get an expression that only depends on reduced properties: $T_R = T/T_c$, $P_R = P/P_c$, $\bar{v}_R = \bar{v}/\bar{v}_c$, in addition to ω . It is a cubic equation in \bar{v} , having a well-known solution.

4.6.2. Calorific equation of state for real gases

For gases at high pressure P and/or low temperature T (compared to their critical point) specific internal energy u and enthalpy h depend on two state properties. They are tabulated for common gases in terms of P and T in thermodynamic tables. There are also compressibility tables for enthalpy deviation from the semi-ideal gas, which can be easily used to predict values for all real gases. Their derivation is an application of Second Law.

4.6.3. Liquids and solids

Liquids and solids are incompressible, unless pressures were extremely high. In the latter uncommon case, their calorific properties (u and h) are tabulated in thermodynamic tables similar to real gases. Otherwise, in the majority of cases, u and h depend on temperature only. Note that the difference between specific heats vanishes: $c_P = c_V = c$.

To get calorific properties for a liquid at a given P (not excessively high) and T , imagine that it has arrived to this point by compressing saturated liquid at the same temperature T through a reversible adiabatic ($q=0$) process. Original pressure $P_{sat}(T) < P$ (otherwise it would

not have been a liquid). If compression was performed in a closed volume, work $w=0$ (no change in volume); hence, $u(T, P) = u_{sat}(T)$. If compression was performed in an open system, then: $w = -\int_{P_{sat}(T)}^P v dP = -v_{sat}(T)(P - P_{sat}(T))$ (specific volume is assumed constant). Hence: $h(T, P) = h_{sat}(T) + v_{sat}(T)(P - P_{sat}(T))$. Second term in the RHS is usually small.

For solids, u depends on T only (h has no meaning). For crystals at ambient temperature:

$$c = 3 \mathcal{A} \mu.$$

4.7. Ideal gas mixtures

4.7.1. Thermal equation of state

Mixtures of non-reacting gases, not undergoing phase change, may be considered as pure substance. They will be studied here assuming their density is very low, i.e. assuming ideal gas equation holds. Mass fraction x_i and mole fraction y_i of any component i in the mixture are defined as:

$$x_i = m_i / m_T ; m_T = \sum_i m_i ; y_i = n_i / n_T ; n_T = \sum_i n_i$$

where m_i and n_i are respectively the mass and number of moles of component i .

Mixture molecular weight is defined as $\mu_T = m_T / n_T$. It can be computed from:

$$\mu_T = m_T / n_T = (\sum_i m_i) / n_T = (\sum_i n_i \mu_i) / n_T = \sum_i y_i \mu_i$$

$$\mu_T = m_T / n_T = m_T / (\sum_i n_i) = m_T / (\sum_i m_i / \mu_i) = 1 / (\sum_i x_i / \mu_i)$$

Note that: $x_i = m_i / m_T = n_i \mu_i / (n_T \mu_T) = y_i \mu_i / \mu_T$

In order to model gas behavior in a mixture, Dalton has assumed the following:

- Molecules of each component occupy the whole mixture volume V , since they are free to move everywhere
- Temperature of each component is the same as that of the mixture T , due to collisions between molecules of different components
- The pressure exerted on the walls containing the gas mixture due to the impact of molecules of component i alone, also called partial pressure P_i , is less than mixture pressure P . In fact: $P = \sum P_i$.

Hence, applying ideal gas equation for each component: $P_i V = n_i \bar{R} T$. Summing over all components gives $P V = n_T \bar{R} T$. Dividing the first relation by the second gives: $P_i / P = y_i$.

Amagat has used another model in which each gas component i occupies a partial volume V_i , such that $V = \sum V_i$; while each component has the same pressure and temperature of the mixture. Applying ideal gas equation for each component and summing as above: $V_i / V = y_i$. This is the reason why mole fractions are sometimes called volume fractions.

4.7.2. Calorific equation of state

For ideal gas mixtures, specific and molar calorific properties are obtained by summing corresponding properties for each component i , assumed it to be at the same temperature as the mixture, each multiplied by either its mass fraction x_i (to get specific properties per unit mass) or its mole fraction y_i (molar properties to get specific properties per kmole).

$$\begin{aligned} u_{mix}(T) &= \sum_i x_i u_i(T) & h_{mix}(T) &= \sum_i x_i h_i(T) & c_{Pmix}(T) &= \sum_i x_i c_{P_i}(T) & c_{vmix}(T) &= \sum_i x_i c_{v_i}(T) \\ \bar{u}_{mix}(T) &= \sum_i y_i \bar{u}_i(T) & \bar{h}_{mix}(T) &= \sum_i y_i \bar{h}_i(T) & C_{Pmix}(T) &= \sum_i y_i C_{P_i}(T) & C_{vmix}(T) &= \sum_i y_i C_{v_i}(T) \end{aligned}$$

Solved Examples 4: Pure substance and the equations of state

Example 4. 1 Compare the specific volume of superheated steam calculated using the ideal gas equation with the value given by steam tables for the following states: a) 1 bar, 150°C
b) 275 bars, 440°C.

Answer:

The ideal gas equation is $P v = R T$, $R = \bar{R}/\mu$

For steam (H₂O): $\mu = 1*2+16 \rightarrow R = 8314/18 \text{ J/kg.k}$

a) $v_{a \text{ ideal}} = RT_a/P_a = (8314/18)*(150+273)/(1*10^5) = 1.954 \text{ m}^3/\text{kg}$

From steam tables $v_{a \text{ tables}} = 1.937 \text{ m}^3/\text{kg}$

Hence the percentage error of the ideal gas eq. = 0.87%

Note that the error is small because the pressure is rather small, which provides good conditions for the application of the ideal gas model.

b) $v_{b \text{ ideal}} = RT_b/P_b = (8314/18)*(440+273)/(275*10^5) = 0.01197 \text{ m}^3/\text{kg}$

From steam tables at $P = 275 \text{ bars}$

By interpolation

P	250 bar	300 bar
v	0.0086986	0.0062267

$$v_b = (275 - 250)*(v_{300} - v_{250}) / (300 - 250) + v_{250}$$

$$= 0.00746 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Hence the percentage error of the ideal gas eq. = 60.4%

The error is large due to the high pressure, which is close to the critical pressure. Hence the ideal gas model is not applicable.

Example 4. 2 Wet steam at a pressure of 3 bars and a quality of 0.2 enters a heating tube where it evaporates at constant pressure. If the quality of the steam leaving the tube is 0.9, calculate the integrals $\int P dv$, $\int v dP$, the flow work and heat exchanged.

Answer:

The integral $I_1 = \int P dv$

Since $P = \text{const.}$, then $I_1 = P (v_2 - v_1)$

To get v_1 : $v_1 = x_1 v_g + (1 - x_1) v_f$ given: $x_1 = 0.2$

At $P = 3 \text{ bar}$ from saturated steam table $v_g = 0.6057 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_f = 0.00107 \text{ m}^3/\text{kg}$

$$\Rightarrow v_1 = 0.122 \text{ m}^3/\text{kg}$$

To get v_2 : $v_2 = x_2 v_g + (1 - x_2) v_f$ given: $x_2 = 0.9$

$$\Rightarrow v_2 = 0.545 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$I_1 = 3*10^5*(0.545 - 0.122)/1000 = \underline{126.9 \text{ kJ/kg}}$$

The integral $I_2 = - \int v dP$

Since $P = \text{const.}$, then $I_2 = 0$.

The flow work f_w : $f_w = P_2 v_2 - P_1 v_1 = P (v_2 - v_1) = \underline{126.9 \text{ kJ/kg}}$

The process work w : $w = I_1 - f_w = 0$ (No means to exchange work inside the tube)

The heat q :

Since the quantity of steam that has evaporated in the tube is $(x_2 - x_1)$ for each kg of mixture, and since the latent heat of evaporation h_{fg} at 3 bars is (from saturated steam tables): 2164 kJ/kg hence

$$q = (x_2 - x_1) h_{fg} = 0.7*2164 = 1514.8 \text{ kJ/kg}$$

Example 4.3 Calculate the specific volume of water at the following states: a) $P=20$ bars, Saturated liquid; b) $P=20$ bars, $t=200^\circ\text{C}$; c) $P=100$ bars, $t=200^\circ\text{C}$

Answer:

a) From saturated temperature steam tables:

P	19.08	23.20
v_f	0.001173	0.001190

$$v_f = 0.001173 + (20 - 19.08)(0.00119 - 0.001173)/(23.20 - 19.08)$$

$$= 0.0011735 \text{ m}^3/\text{kg}$$

(Note: one could have also used saturated pressure tables)

b) At 20 bars, saturation temperature is: $212.42 < 200^\circ\text{C}$. Hence water is subcooled. But the degree of subcooling is small. We can use saturated tables at the same temperature:

From saturated steam tables at $t=200^\circ\text{C}$

$$v_f = 0.001157 \text{ m}^3/\text{kg}$$

c) Water is at a very high pressure. From subcooled steam tables at $P=100$ bars, $t=200^\circ\text{C}$

$$v_f = 0.001148 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Example 4.4 Using the compressibility chart, find the temperature of CO_2 at the following states: a) $P=67$ bars, $v=0.0118 \text{ m}^3/\text{kg}$; b) $P=150$ bars, $v=2.02 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; c) the critical point.

Answer:

Critical values for CO_2 , as obtained from standard thermodynamic tables are:

$$P_c = 73.9 \text{ bar}, T_c = 304.2 \text{ K}, v_c = 0.0943 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Case a):

$$P_R = P/P_c = 0.9066$$

$$v_R = v P_c / R T_c = 1.517; \quad (R \text{ for } \text{CO}_2 \text{ is } 8314.5/44)$$

Hence from compressibility chart:

$$Z = 0.92$$

$$\text{Hence } T_R = 1.5, \text{ i.e. } T = 456 \text{ K}$$

Case b):

$$P_R = P/P_c = 2.03$$

$$v_R = v P_c / R T_c = 1.517;$$

Hence from compressibility chart:

$$Z = 0.4$$

$$\text{Hence } T_R = 1.32, \text{ i.e. } T = 400 \text{ K}$$

Case c):

$$P = P_c = 73.9 \text{ bar}, v = v_c = 0.002134 \text{ m}^3/\text{kg}; P_R = 1$$

The critical point is clearly marked on the chart, giving

$$T_R = 1 \text{ hence } T = T_c = 304.1 \text{ K}$$

Example 4.5 Repeat calculations of Example 4.4 using the ideal gas equation and the Van der Waals eq. and in each case estimate the error of each predicted value with respect to the value given by the compressibility chart. In addition, find the same results at the critical point.

The ideal gas eq. is $Pv=RT$ ----- (1)

$$\text{The Van der Waals eq. } (P_R + 3/v_{Rm}^2)(3 v_{Rm} - 1) = 8 T_R \text{ ----- (2)}$$

For ideal gas:

State	P (bar)	v	T	% error
-------	-----------	-----	-----	---------

a	67	0.0118	420	8%
b	150	$2.02 \cdot 10^{-4}$	160	60%
c	73.8	0.002134	83.3	72.6%

Notice that for state (a) the specific volume is about 4 times greater than the critical volume, which means density is rather low, i.e. the ideal gas equation should give a rather small error. But for states (b) and (c), the specific volume is very small (high density) which gives a very big error.

For VDW eq.:

State	P (bar)	v	P_R	v_{Rm}	T_R	T	% error
a	67	0.0118	0.908	4.05	1.52	463	1.4%
b	150	$2.02 \cdot 10^{-4}$	2.03	0.69	1.11	339	15.2%
c	73.8	0.002134	1	0.73	0.98	300	1.4%

Notice that VDW equation is significantly better than the ideal gas equation for all states, although not always correct (case b). The rather good result at the critical point is due to the fact we have imposed on this equation to satisfy it.

Example 4.6 A gas mixture having the following gravimetric analysis 70.5% N₂, 29.5% CO₂ is at 3 bars and 150°C. Find the mixture molecular weight, the volumetric analysis (the mole fraction), the partial pressure of each gas, and the mixture specific volume.

Answer:

$$\begin{aligned} \text{The mixture molecular weight } \mu_T &= 1 / (\sum_i x_i / \mu_i) \\ &= 1 / ((0.705/28) + (0.295/44)) = 31.365 \end{aligned}$$

The mole fraction is obtained from $y_i = x_i \mu_T / \mu_i$

$$\text{For N}_2 \quad \rightarrow y_{N_2} = 70.5 \cdot 31.365 / 28 = 79\%$$

$$\text{For CO}_2 \quad \rightarrow y_{CO_2} = 29.5 \cdot 31.365 / 44 = 21\%$$

The partial pressure follows the relation $P_i = y_i P_{mix}$

$$\text{For N}_2 \quad \rightarrow P_{N_2} = 0.79 \cdot 3 = 2.37 \text{ bars}$$

$$\text{For CO}_2 \quad \rightarrow P_{CO_2} = 0.21 \cdot 3 = 0.63 \text{ bars}$$

$$\begin{aligned} \text{The mixture specific volume follows the relation } v_{mix} &= RT_{mix} / P_{mix} \\ v_{mix} &= (8314 / 31.365) \cdot (150 + 273) / (3 \cdot 10^5) = 0.374 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

Example 4.7 A membrane separates a rigid tank into two rooms. Room A contains 0.4 kg of O₂ at 2 bar and 80°C. Room B contains 0.9 kg of CO at 1.2 bar and 50°C. The membrane ruptures; gases are mixed and left until their temperature reaches that of ambient air 27°C. Find the final pressure as well as the partial pressure of each gas.

Answer:

$$\text{For O}_2 \quad \mu = 32; R = 8314/32 = 259.8 \text{ J/kgK}$$

$$\text{For CO} \quad \mu = 28; R = 8314/28 = 296.9 \text{ J/kgK}$$

Hence the volume of each room can be obtained from the ideal gas eq. $PV = mRT$:

$$V_A = 0.4 \cdot 259.8 \cdot (80 + 273) / (2.0 \cdot 10^5) = 0.1834 \text{ m}^3$$

$$V_B = 0.9 \cdot 296.9 \cdot (50 + 273) / (1.2 \cdot 10^5) = 0.7193 \text{ m}^3$$

$$\text{Hence total tank volume } V = V_A + V_B = 0.9027 \text{ m}^3$$

In order to obtain mixture molecular weight as well as partial pressures, we need first to get mol fractions (also known as volume fractions). Note that volume fractions are NOT V_A/V and V_B/V . They are obtained as follows:

$$\text{Moles of O}_2: n_A = 0.4/32 = 0.0125 \text{ kmol}$$

$$\text{Moles of CO: } n_B = 0.9/28 = 0.0321 \text{ kmol}$$

$$\text{Volume fraction of O}_2: y_A = 0.0125 / (0.0125 + 0.0321) = 0.28 \text{ (28\%)}$$

Volume fraction of CO: $y_B = 1 - 0.28 = 0.72$ (72%)

Hence $\mu_{mix} = \sum_i y_i \mu_i = 0.28 * 32 + 0.72 * 28 = 29.1$

Mixture pressure can be obtained from the ideal gas equation :

$$P_{mix} = (0.4+0.9) * (8314/29.1) * (27+273) / 0.9027 / 10^5 = 1.23 \text{ bar}$$

Partial pressure of O₂: $P_A = 0.28*1.23 = 0.345 \text{ bar}$

Partial pressure of CO: $P_B = 0.72*1.23 = 0.888 \text{ bar}$

Example 4. 8 A 35 litre rigid tank contains initially 4.2 kg of O₂ at 50 bar. The tank has a safety valve that is adjusted to open if the pressure reaches or exceeds 55 bar. The tank receives heat, which raises its pressure. The safety valve opens to release 10% of the initial mass. Find initial and final temperatures assuming the gas obeys the following equation of state: a) ideal gas; b) Van Der Waals.

Answer:

The initial specific volume is: $v_1 = 0.035/4.2 = 8.33*10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$

Final specific volume is: $v_2 = 0.035/(4.2*0.9) = 9.26*10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$

Specific gas constant $R = 8314/32 = 259.8 \text{ J/kgK}$

a) Gas follows ideal Gas equation $Pv = RT$

Initial temperature $T_1 = 50*10^5 * 8.33*10^{-3}/(259.8*4.2) = 160 \text{ K}$

Final temperature $T_2 = 55*10^5 * 9.26*10^{-3}/(259.8*4.2*0.9) = 196 \text{ K}$

b) Gas follows Van Der Waals equation (VDW) $(P_R + 3/v_{Rm}^2)*(3v_{Rm} - 1) = 8T_R$

Critical constants for O₂: $P_c = 50.4 \text{ bar}$; $T_c = 154.6 \text{ K}$

$v_{cm} = 3/8 R T_c / P_c = 2.99*10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$

Initial reduced specific volume: $v_{Rm1} = v_1 / v_{cm} = 2.79$

Initial reduced pressure: $P_{R1} = P_1/P_c = 50/50.4 = 0.992$

Hence by substitution in VDW equation: $T_{R1} = 1.27$; $T_1 = T_{R1}*T_c = 196 \text{ K}$

Final reduced specific volume: $v_{Rm2} = v_2 / v_{cm} = 3.1$

Final reduced pressure: $P_{R2} = P_2/P_c = 55/50.4 = 1.09$

Hence by substitution in VDW equation: $T_{R2} = 1.46$; $T_2 = T_{R2}*T_c = 225 \text{ K}$

Example 4. 9 A rigid tank of volume 1m³ contains 2kg of H₂O initially at 3 bar. Tank is cooled until its temperature reached 105°C. Find the full initial and final states of steam.

Answer:

Since tank is rigid, initial and final specific volumes are: $v_1=v_2=V/m=1/2=0.5 \text{ m}^3/\text{kg}$

At $P=P_1=3 \text{ bar}$, $v_{f1} = 0.001073 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_{g1} = 0.6058 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Since $v_f < v < v_g$, hence tank contains wet steam.

Hence $T_1 = T_{sat} = 133.55 \text{ }^\circ\text{C}$

$x_1 = (v_1 - v_{f1})/(v_{g1} - v_{f1}) = 0.825$

At $T=T_2=105 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{f2} = 0.001047 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_{g2} = 1.4194 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Since $v_f < v < v_g$, hence tank contains wet steam.

Hence $P_2 = P_{sat} = 1.208 \text{ bar}$

$x_2 = (v_2 - v_{f2})/(v_{g2} - v_{f2}) = 0.352$

Example 4. 10 A rigid tank of volume 0.6 m³ contains 0.05 kg of wet steam at 40°C.

Extraction of 0.003 kg of saturated water has resulted in a pressure decrease, which was accompanied with heat transfer to reach equilibrium at a final mixture temperature of 30°C. Find initial and final masses of both saturated water and saturated steam.

Answer:

Initial specific volume $v_1 = 0.6/0.05 = 12 \text{ m}^3/\text{kg}$

Initial saturation specific volumes: $v_{f1} = 0.001008 \text{ m}^3/\text{kg}$; $v_{g1} = 19.523 \text{ m}^3/\text{kg}$

Hence initial dryness fraction: $x_1 = (v_1 - v_{f1})/(v_{g1} - v_{f1}) = 0.6146$

Hence initial masses: $m_{g1} = x_1 * m_1 = 0.0307$ kg; $m_{f1} = (1-x_1) * m_1 = 0.0193$ kg

After extracting 0.003kg of saturated water, the total mass has decreased to:

$$m_2 = 0.05 - 0.003 = 0.047 \text{ kg}$$

$$\text{New specific volume} = v_2 = 0.6/0.047 = 12.766 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Extraction of a certain amount of saturated liquid has resulted in a pressure decrease and hence a temperature decrease. At the new lower pressure and temperature, depending on new saturation values, evaporation or condensation may occur.

At final state ($T=30^\circ\text{C}$):

$$\text{Final saturation specific volumes: } v_{f2} = 0.001004 \text{ m}^3/\text{kg}; v_{g2} = 32.893 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{Hence Final dryness fraction: } x_2 = (v_2 - v_{f2}) / (v_{g2} - v_{f2}) = 0.388$$

$$\text{Hence Final masses: } m_{g2} = x_2 * m_2 = 0.01824 \text{ kg}; m_{f2} = (1-x_2) * m_2 = 0.02876 \text{ kg}$$

Example 4. 11 A vertical frictionless piston and cylinder arrangement contains R22, having an initial volume of 140 liters. Piston mass is 40 kg and diameter is 10 cm, while atmospheric pressure is 1 bar. Heat was added to R22 to raise its temperature from -25°C to -10°C . Find final pressure and volume, mass as well as heat and work exchanged.

Answer:

A vertical frictionless piston and cylinder arrangement means the process is conducted at constant pressure.

Initial and final pressures are: P atmospheric + piston mass * g / piston area

$$= 1 + 40 * 9.8 / (\pi (0.1)^2 / 4) / 10^5 = 1.499 \text{ bar}$$

From R22 superheat tables at point 1: 1.5 bar, -25°C ; point 2: 1.5 bar, -10°C

$$v_1 = 0.15236 \text{ m}^3/\text{kg}; u_1 = 373.36 \text{ kJ/kg}; v_2 = 0.16296 \text{ m}^3/\text{kg}; u_2 = 381.31 \text{ kJ/kg}$$

Hence:

$$\text{R22 mass } m = V_1 / v_1 = 0.14 / 0.15236 = 0.9186 \text{ kg};$$

$$V_2 = m v_2 = 0.14974 \text{ m}^3.$$

$$\text{Work } W = P (V_2 - V_1) = 1.5 * 10^5 (0.14974 - 0.14) / 1,000 = 1.461 \text{ kJ}$$

$$\text{Heat } Q = m (u_2 - u_1) + W = 8.766 \text{ kJ}$$

5. تطبيقات على القانون الأول للديناميكا الحرارية

1 - 5 إجراءات النظم المغلق Closed system processes

سندرس في هذا القسم مجموعة من الإجراءات (أو الأساليب) الخاصة التي يمكن أن تحدث لنظم مغلق، والتي تكون غالبا بثبوت أحد الخواص. للتبسيط سنهمل أي تأثيرات أخرى مثل التأثيرات الكهربائية والمغناطيسية والكيميائية.. الخ، ما لم يذكر غير ذلك. نفس الشيء بالنسبة لطاقتي الوضع والحركة الذين يمكن عادة إهمالها إلا إذا كان هناك فارق كبير في الارتفاعات أو السرعات أثناء الإجراء. يلاحظ أن طاقة وضع الغازات تكون دائما مهمة نظرا لانخفاض كثافتها. في ظل هذه الظروف فإن الشكل الوحيد للشغل في إجراء متزن هو شغل تغير الحجم. هناك بالطبع أشكال أخرى للشغل إذا كان الإجراء غير متزن أو إذا تدخلت عناصر أخرى قررنا عدم أخذها في الاعتبار هنا للتبسيط مثل التأثيرات الكهربائية أو المغناطيسية أو المرونة إلخ.

1-1-5 إجراء ثبوت الحجم Isochoric or Constant Volume Process

في حالة الإجراء المتزن، فإن الشغل يساوي صفرا. ويصبح القانون الأول: $q_{12} = u_2 - u_1$ (شكل 1-5) أما إذا كان الإجراء غير متزن أو كانت هناك مصادر أخرى للشغل، فيجب الرجوع للصورة العامة. إذا وإذا فقط كان النظم مكونا من غاز تصوري أو شبه تصوري تختصر الصورة السابقة إلى:

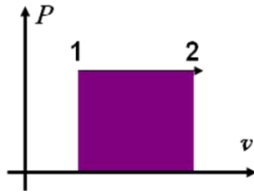
$$q_{12} = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} [c_p(T) - R] dT . \text{ For moderate } \Delta T : u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1) ;$$

(حيث أن الجداول تكتفي غالبا بإعطاء تغير c_p مع T ولا تعطي $c_v(T)$)، ويكون أيضا $T_2 / T_1 = P_2 / P_1$

$$w = P \Delta v$$

$$q = w + \Delta u = \Delta h$$

Isobaric Process
($P = \text{Constant}$)

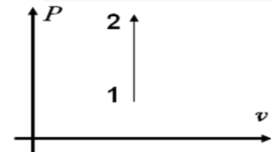


شكل 2-5 إجراء ثبوت الضغط

$$w = 0$$

$$q = \Delta u$$

Isochoric process
($v = \text{Constant}$)



شكل 1-5 إجراء ثبوت الحجم

2-1-5 إجراء ثبوت الضغط Isobaric or Constant Pressure Process

في حالة الإجراء المتزن، يكون شغل تغير الحجم: $w_{12} = \int P dv = P(v_2 - v_1)$ (شكل 2-5) وبالتالي يصبح القانون الأول: $q_{12} = w_{12} + u_2 - u_1 = P(v_2 - v_1) + u_2 - u_1 = h_2 - h_1$ يلاحظ أن ظهور الطاقة المحملة في إجراء يخص النظم المغلق هو من قبيل المصادفة. إذا كان الإجراء غير متزن يلزم استخدام الصيغة العامة. إذا وإذا فقط كان النظم مكونا من غاز تصوري أو شبه تصوري تختصر الصيغة السابقة إلى:

$$q_{12} = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT . \text{ For moderate } \Delta T : h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) ;$$

$$V_2 / V_1 = v_2 / v_1 = T_2 / T_1 \text{ ويكون أيضا}$$

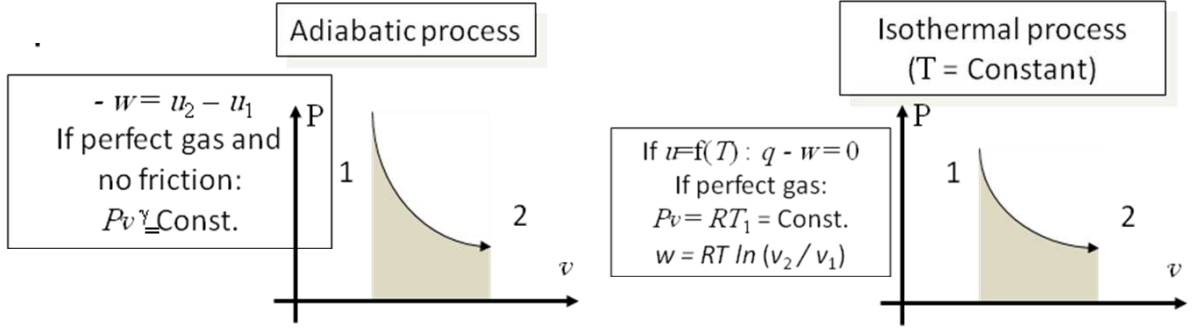
3-1-5 إجراء ثبوت درجة الحرارة Isothermal Process

إذا تمدد غاز (أو انضغط) في أسطوانة بسرعة بطيئة جدا تسمح بتبادل حرارة مع الجوار بمعدل كاف فإن ذلك الإجراء يقترب من إجراء ثبوت درجة الحرارة.

إذا كان النظم يحوي غازا تصوريا فإن الإجراء يمثل على خريطة $P-v$ كمنحنى قطع زائد $Pv = \text{Constant}$ (شكل 3-5). كما أن ثبوت درجة الحرارة يستتبع ثبوت الطاقة الداخلية (بالنسبة للغازات الحقيقية، عادة ما يكون التغير في الطاقة الداخلية صغيرا) وعلى هذا فإن القانون الأول يصبح: $q_{12} = w_{12}$

لحساب شغل تغير الحجم يمكن استخدام معادلة الحالة للغازات التصورية: $Pv = RT$ وبذلك يكون شغل إجراء ثبوت درجة الحرارة في حالة الغاز التصوري:

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = RT \int_1^2 dv/v = RT \ln(v_2/v_1) = RT \ln(P_1/P_2)$$



شكل 4-5 إجراء لاتبادلي

شكل 3-5 إجراء ثبوت درجة الحرارة

4-1-5 إجراء لا تبادلي Adiabatic Process

إذا كان النظم معزولا حراريا أو كان الإجراء يتم بسرعة لا تسمح بتبادل الحرارة فإن الإجراء يسمى لا تبادلي ويعبر عن القانون الأول كالتالي: $-w_{12} = u_2 - u_1$

فاذا كان النظم يحوي غازا تصوريا والشكل الوحيد للشغل هو شغل تغير الحجم في إجراء متزن فإن المعادلة تصبح:

$$-P dv = c_v dT$$

$$c_v dT / T = -R dv / v \quad \text{و بالتعويض من معادلة الحالة للغازات التصورية } Pv = RT \text{ نجد أن:}$$

$$\ln(T_2/T_1) = -(R/c_v) \ln(v_2/v_1) \quad \text{وبالتكامل:}$$

$$\Rightarrow T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{R/c_v} = (v_1/v_2)^{(\gamma-1)}$$

$$\text{حيث أن: } c_v = R / (\gamma - 1)$$

وباستخدام معادلة الحالة مطبقة على النقطتين 1 و 2: $P_2 v_2 / P_1 v_1 = T_2 / T_1$ نحصل على العلاقات الآتية:

$$T v^{\gamma-1} = \text{Const.}; \quad T / P^{(\gamma-1)/\gamma} = \text{Const.}; \quad P v^\gamma = \text{Const.};$$

يلاحظ أن المعادلات الأخيرة هي معادلات إجراء وليست معادلة حالة وتمثل الإجراء الموضح في شكل 4-5

إن شكل منحنى الإجراء اللاتبادلي على خريطة $P-v$ يشابه إلى حد ما الأجراء بثبوت درجة الحرارة ولكن ميله دائما أشد. يرجع ذلك لأن الأس المرفوع له الحجم في الإجراء بثبوت درجة الحرارة يساوي 1 بينما هو في الإجراء اللاتبادلي

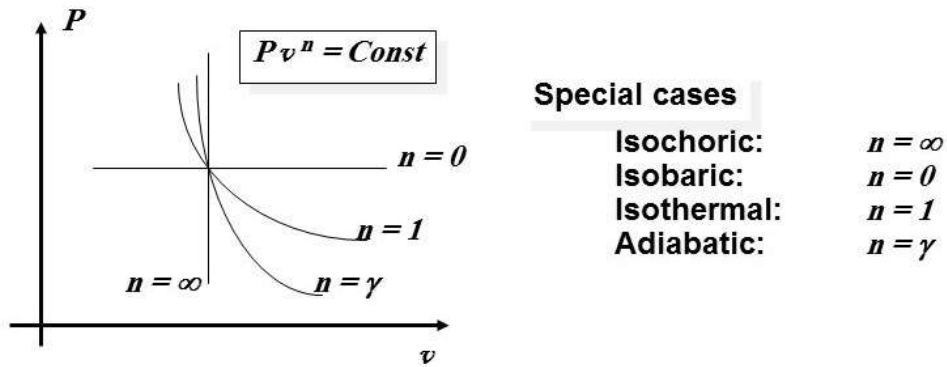
يساوي $\gamma > 1$. وعلى ذلك فإن أي تغير في الحجم يؤدي لتغير في الضغط أكبر في حالة الإجراء اللاتبادلي عنه في حالة الإجراء بثبوت درجة الحرارة.

يمكن حساب شغل تغير الحجم من أحد العلاقات الآتية :

$$-w_{12} = u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1) = (c_v / R) (P_2 v_2 - P_1 v_1) = (P_2 v_2 - P_1 v_1) / (\gamma - 1)$$

5-1-5 Polytropic process الأسى

هناك مجموعة كبيرة من الإجراءات يمكن تمثيلها بالمعادلة العامة الآتية : $P v^n = \text{Const.}$ (شكل 5-5). حيث n هو أس الإجراء index. يسمى أي إجراء يحقق هذه المعادلات بالإجراء الأسى polytropic process. يمكن للأس n أن يأخذ أي قيمة تبعا لنوع الإجراء يلاحظ ان جميع الإجراءات التي سبق دراستها في هذا البند هي حالات خاصة من هذا الإجراء تتأطر قيمة معينة للأس كما هو موضح في الشكل 5-5. يسمى أحيانا هذا الإجراء بالإجراء العام، ولكن يجب أن ينتبه القارئ لأنه لا يمثل جميع الإجراءات الممكنة ولكنه يعمم فقط عدد محدود من الإجراءات.



شكل 5-5 الإجراء الأسى

معادلة الإجراء تمكننا من حساب شغل تغير الحجم (بشرط أن يكون الإجراء متزنًا). فإذا كانت $n \neq 1$:

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = P_1 v_1^n \int_1^2 (1/v^n) dv = P_1 v_1^n (1/v_1^{n-1} - 1/v_2^{n-1}) / (n-1) = (P_1 v_1 - P_2 v_2) / (n-1)$$

أما إذا كانت $n = 1$ فإن التكامل يعطي ذات القيمة التي استنتجت سابقا للإجراء بثبوت درجة الحرارة.

2 - 5 إجراءات النظم المفتوح Open system processes

قد يكون سريان المائع عبر نظم مفتوح مستقرا أو غير مستقر. يعرف إجراء السريان المستقر بأنه إجراء في نظم مفتوح بحيث لا تتغير أية خاصية من خواصه مع الزمن. يستتبع ذلك أن معدل دخول الكتلة ثابت ويساوي معدل خروجها حتى لا تتغير كتلة النظم. كذلك معدل تبادل الحرارة أو الشغل ثابت مع الزمن. الخواص الداخلية للنظم قد تتغير من مكان إلى آخر فيه. خواص المادة عند دخولها النظم قد تختلف مثلا عن خواصها عند خروجها منه ولكن الخواص في أي نقطة ثابتة في النظم لا تعتمد على الزمن. سندرس في هذا البند بعض الأمثلة الشائعة للإجراءات من هذا النوع. وكما فعلنا في البند السابق فإننا سنهمل التأثيرات الكهربائية والكيميائية الخ كما سنهمل طاقتي الوضع والحركة مالم يذكر غير ذلك.

5-2-1 السريان في مسالك بدون تبادل حرارة او شغل

بالنسبة لسريان السوائل في مسالك بدون تبادل حرارة أو شغل فإن معادلة السريان المستقر تصبح:

$$(h + \frac{1}{2} v^2 + gz)_{in} = (h + \frac{1}{2} v^2 + gz)_{out} . \text{ But } h = u + Pv, \text{ Hence:}$$

$$\Delta u + \Delta Pv + \Delta (\frac{1}{2} v^2) + \Delta (gz) = 0$$

يعبر الحدان الأول والثاني عن التغير في الطاقة المحملة النوعية، كما يعبر الحدان المتبقيان عن التغير في طاقة الحركة وطاقة الوضع لوحدة الكتلة. إذا فرض أن الاحتكاك مهمل بحيث تظل درجة حرارة السائل ثابتة إذن $\Delta u=0$ وبالتالي:

$$P_2/\rho_2 + v_2^2/2 + gz_2 = P_1/\rho_1 + v_1^2/2 + gz_1$$

تسمى هذه المعادلة بمعادلة برنولي Bernoulli Equation. وهي صحيحة بشرط عدم وجود احتكاك (وإلا تعين إضافة الحد Δu) ولا تبادل حرارة أو شغل.

بالنسبة للغازات أو الأبخرة فإن طاقة الوضع تكون عادة مهملة وعلى ذلك فإن معادلة السريان المستقر في مسالك بدون تبادل حرارة أو شغل تصبح (سواء كان الاحتكاك موجودا أو مهملا):

$$h_2 - h_1 + (v_2^2 - v_1^2) / 2 = 0$$

تظهر أهمية الحد الثاني (والذي يعبر عن التغير في طاقة الحركة) عندما يسري المائع في مسلك متغير المقطع إذ أن سرعته تتغير تبعا لقانون بقاء الكتلة (أنظر القسم 2 - 11). فإذا كان المقطع يقل في اتجاه السريان سمي مسلك متقارب converging duct وإذا كان المقطع يزيد في اتجاه السريان سمي مسلك متباعد diverging duct. وإذا كانت السرعة تزيد في اتجاه السريان يسمى بوق nozzle وإذا كانت السرعة تقل في اتجاه السريان يسمى ناشر diffuser. وعادة ما يكون طول البوق أو الناشر صغيرا بحيث يمكن إهمال الحرارة المتبادلة والتغير في طاقة الوضع سواء كان سائلا أو غازا.

2-2-5 المبادلات الحرارية وأسلوب الخلط

المبادلات الحرارية Heat Exchangers هي معدات لتبادل الحرارة بين مائعين مختلفين. عادة ما يكون المبادل الحراري معزولا عزلا جيدا عن الجو الخارجي (إن لم يكن الجو ذاته هو أحد المائعين) حتى لا يحدث فقد في الطاقة. عادة لا توجد وسائل لتبادل الشغل في المبادل الحراري، أو إن وجدت، فهي تستخدم شغلا مهملا (مقارنة بالحرارة المتبادلة) بهدف التغلب على الاحتكاك أو تقليب الموائع. وكذلك الحال فيما يخص طاقتي الوضع والحركة. فإذا كان النظم هو المبادل ككل (النظم C) فإن القانون الأول لمبادل يمر به مائعان A, B (شكل 5-6) يصبح:

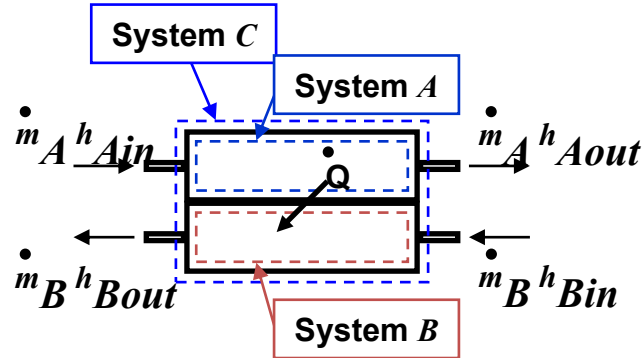
$$\text{System C: } \dot{m}_A(h_{A,out} - h_{A,in}) = -\dot{m}_B(h_{B,out} - h_{B,in})$$

أما إذا كتبنا القانون الأول لكل مائع علي حدة (النظم A والذي يتعلق بالحرارة الذي يشغله المائع A أو النظم B والذي يتعلق بالحرارة الذي يشغله المائع B) فإننا نجد:

$$\text{System A: } \dot{m}_A(h_{A,out} - h_{A,in}) = \dot{Q}_A$$

$$\text{System B: } \dot{m}_B(h_{B,out} - h_{B,in}) = \dot{Q}_B \quad \text{Note: } \dot{Q}_A = -\dot{Q}_B$$

لاحظ أنه إذا كانت الحرارة مزالة من المائع A فإنها تصبح مضافة للمائع B والعكس بالعكس.



شكل 5-6 المبادل الحراري

اما الخلاطات Mixers فهي معدات يتم فيها خلط موائع مختلفة لها طاقات محملة مختلفة في الدخول لكي تخرج منه كمخلوط له صفات متجانسة. عادة ما يكون الخلاط معزول حراريا عن الجو الخارجي حتى لا يحدث فقد في الطاقة. ينطبق على الخلاط نفس ما قيل عن المبادل الحراري من حيث الشغل وطاقتي الحركة والوضع. قانون بقاء المادة وقانون بقاء الطاقة يعطيان:

$$\sum_i \dot{m}_{i,out} h_{i,out} = \sum_j \dot{m}_{j,in} h_{j,in} \quad \sum_i \dot{m}_{i,out} = \sum_j \dot{m}_{j,in}$$

3-2-5 السريان في معدات تبادل الشغل

تشمل معدات تبادل الشغل في إجراء السريان المستقر (شكل 5-7) معدات الحصول على شغل من مائع وتسمى توربين turbine ومعدات بذل شغل على المائع مثل المضخة pump والضاغط compressor والنافخ Blower والمروحة Fan. في التوربينات يدخل سائل أو بخار أو غازات عادم بضغط مرتفع وطاقة محملة مرتفعة ويخرج بضغط منخفض بعد أن يعطي للتوربين جزءا من طاقته والتي تتحول إلى شغل. إذا كان المائع غازا يقال انه تمدد expand في التوربين. أما وسائل بذل الشغل على المائع لرفع ضغطه فهي تنقسم إلى المضخات pumps وهي التي تضخ السوائل والضاغطات compressors والتي تضغط الغازات الي ضغوط مرتفعة والنافاخات blowers وهي تضغط الغازات لضغوط ضعيفة أو متوسطة والمراوح fans وهي التي تضغط الغازات لضغوط مهمة بحيث يكون الهدف منها أساسا هو تحريك الغاز، فقط لا غير. في معدات تبادل الشغل عادة ما تكون الحرارة المتبادلة مع الجو الخارجي وكذلك التغير في طاقتي الحركة والوضع مهملين بالنسبة للتغير في الطاقة المحملة أو الشغل وعلى ذلك فإن:

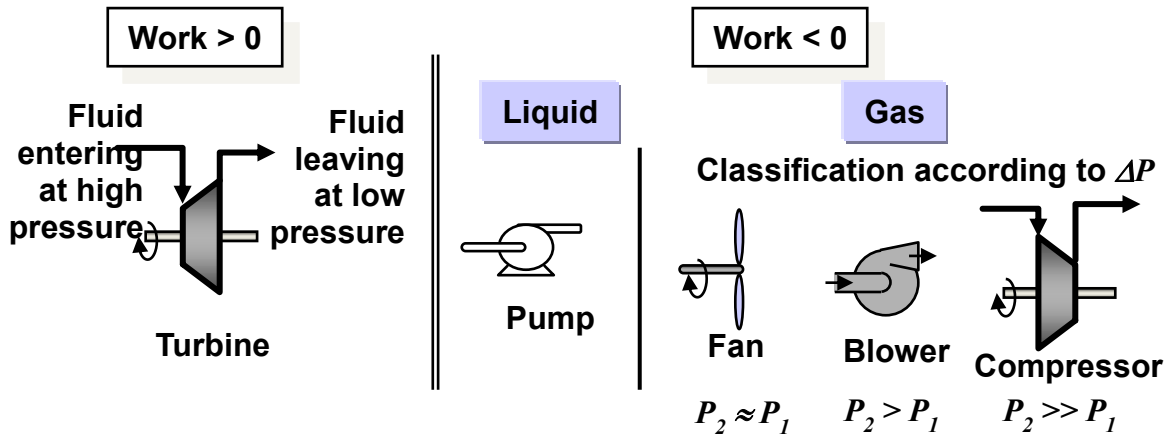
$$-w = h_2 - h_1$$

احيانا يكون الضاغط مبردا وذلك لتقليل الشغل اللازم لرفع ضغط الغاز إلى ضغط معين. حينئذ ينبغي العودة للصورة:

$$q - w = h_2 - h_1$$

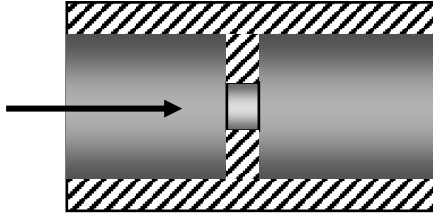
بالنسبة للمراوح فإن طاقة الحركة ليست مهمة، بل أنها الهدف الرئيسي للمروحة:

$$-w = h_2 - h_1 + (v_2^2 - v_1^2)/2$$



شكل 5-7 معدات تبادل الشغل

5-2-4 إجراء الخنق ومعامل جول - طومسون



شكل 5-8 إجراء الخنق

إذا وضع عائق في مجرى مائع فإن ضغط المائع ينخفض بعد مروره على هذا العائق نتيجة للاحتكاك. يسمى هذا الإجراء بإجراء الخنق. في الظروف الطبيعية نسعى لتجنب هذا الإجراء نظرا لفقد الطاقة الذي يمثله. ولكن هناك حالات يكون فيها هذا الإجراء مفيدا مثل التحكم في معدل السريان بواسطة صمامات أو قياس معدل السريان عن طريق قياس فرق الضغط عبر عائق. نظرا لأن أبعاد العائق تكون صغيرة فإنه يمكن إهمال الحرارة المتبادلة والتغير في طاقة الوضع.

كما أن التغير في طاقة الحركة يكون عادة مهملا إلا في حالة الغازات عند فروق ضغط عالية. الشغل يساوي صفرا نظرا لعدم وجود وسائل لتبادل الشغل عبر النظم ولذلك نجد في النهاية:

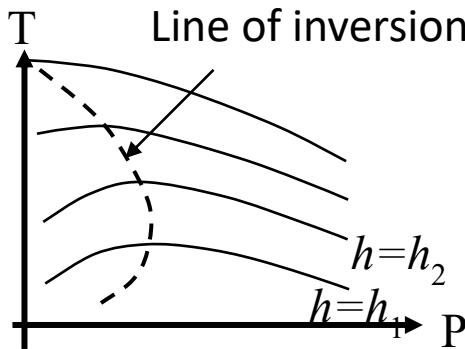
$$h_2 = h_1$$

أي أنه إجراء بثبوت الطاقة المحملة.

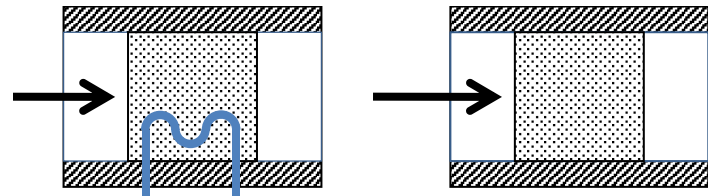
إذا كان المائع تصوريا (أو شبه تصوري) فإن ثبوت الطاقة المحملة يستتبع ثبوت درجة الحرارة بعكس الغازات الحقيقية التي يمكن أن تتغير درجة حرارتها في إجراء الخنق. بالنسبة للغازات الحقيقية فقد قام جول وتومسون بالتجربتين الآتيتين (شكل 5-9). في التجربة الأولى مرر غاز على عائق عبارة عن جدار مسامي وتم تغيير كل من الضغط ودرجة الحرارة الابتدائيين والضغط النهائي وقيست درجة الحرارة النهائية ورسمت النتائج في صورة منحنيات ثبوت الطاقة المحملة في خريطة $T - P$ (شكل 5-10). ولقد وجد أن الغاز الحقيقي يمكن أن ترتفع درجة حرارته أو تنخفض تبعا للضغط المعمول بها. تسمى النقطة التي تبدأ عندها درجة الحرارة في الانخفاض بنقطة الانقلاب Inversion point. المحل الهندسي لنقط الانقلاب لمنحنيات ثبوت الطاقة المحملة المختلفة يسمى خط الانقلاب Inversion line. وضع جول وتومسون المعامل الآتي لوصف مدى انحراف الغاز الحقيقي عن السلوك التصوري:

$$\text{Joule-Thomson coefficient } \mu = (\partial T / \partial P)_h$$

بالنسبة للغازات التصورية فإن: $\mu = 0$



شكل 5-10 منحنيات ثبوت الطاقة المحملة



شكل 5-9 تجريتي جول تومسون

في التجربة الثانية كانت تضاف أو تزال حرارة من المائع بحيث تظل درجة حرارته ثابتة قبل وبعد الخنق ولكن الطاقة المحملة كانت تتغير بالطبع. يمكن من النتائج أن نعرف المعامل الجديد

$$\text{Joule-Thomson coefficient } \mu_T = (\partial h / \partial P)_T$$

خطوط تساوي الطاقة المحملة موضحة على الخريطة. باستخدام هذين المعاملين μ , μ_T يمكن حساب جميع خواص الغازات الحقيقية كما سنرى في الجزء الثاني.

5-2-5 السريان غير المستقر

سندرس حالة خاصة من الإجراءات غير المستقرة ذات أهمية تطبيقية وهي عملية ملء أو تفريغ الخزانات بغاز مضغوط.

بالنسبة للملء فإذا فرض أن هناك خزان حجمه V به كتلة m_{before} طاقتها الداخلية u_{before} متصلة عن طريق صمام مغلق بخط أنابيب يسري فيه مائع ضغطه أعلى وطاقته المحملة h_{line} وسرعته v_{line} . نفرض أن الصمام قد فتح حتى أصبحت الكتلة داخل الخزان m_{after} والطاقة الداخلية u_{after} . فإذا لجأنا إلى الصيغة العامة للقانون الأول مع ملاحظة أنه ليس هناك شغلا وأن التغير في طاقة الوضع مهملا فأنتنا نجد أن:

$$Q = m_{after} u_{after} - m_{before} u_{before} - m_{in} (h_{line} + \frac{1}{2} v_{line}^2)$$

حيث m_{in} هي الكتلة التي دخلت، ويمكن إيجادها من قانون بقاء الكتلة: $m_{in} = m_{after} - m_{before}$

كما أن الحجمين النوعيين قبل وبعد الملء يمكن معرفتهما من: $v_{after} = V / m_{after}$; $v_{before} = V / m_{before}$ بكتابة معادلات الحالة في الخزان قبل وبعد الملء، واستخدام هذين الحجمين النوعيين، يمكن إيجاد علاقات مفيدة بين الضغط ودرجة الحرارة قبل أو بعد الملء. ستوضح الأمثلة في نهاية الفصل تفاصيل الخطوات.

أما بالنسبة للتفريغ فإنه عادة ما يتم بسرعة كبيرة بحيث تصبح الحرارة المتبادلة مهملة. نفرض أن الكتلة قبل التفريغ هي m_{before} والكتلة بعده هي m_{after} (وهي أقل من سابقتها). فإننا يمكن أن نعتبر أن الكتلة المتبقية (m_{after}) كانت في الحالة الابتدائية تشغل حجما أقل من حجم الخزان الكلي، ثم حدث لها تمدد لاتبادلي (للتبسيط سنفرضه متزنا) لكي تشغل في الحالة النهائية الحجم الكلي للخزان. أي أن النظم المناسب سيكون نظاما مغلقا يحوي الكتلة النهائية، حالته الابتدائية تشغل حجما أقل من الحجم الكلي للخزان، ولكن الحالة النهائية هي حجم الخزان ذاته، وذلك عبر إجراء تمدد لا تبادلي. يمكن بسهولة كتابة قوانين البقاء ومعادلات الحالة لهذا النظم، لإيجاد علاقة بين الكتلة التي خرجت من الخزان وبين الكثافة قبل وبعد التفريغ والتي تعتمد بدورها على الضغط ودرجة الحرارة. ستوضح الأمثلة في نهاية الفصل تفاصيل الخطوات.

3 - 5 منهجية التعامل مع مسائل تبادل الطاقة Problem solving methodology

كما أوضحنا في بداية الكتاب، فإن تبادل الطاقة يلعب دورا محوريا في جميع مناحي الحياة، سواء كانت صناعية أو طبيعية، وفي جميع المجالات العلمية والهندسية. يجبرنا ذلك على تبني نظرة شاملة للمسألة موضع الدراسة للتعامل السليم مع قضايا تبادل الطاقة، وبالتالي فإن هناك منهجية ينصح باستخدامها للتعامل مع هذه المسائل.

المنهجية المنصوح بها تتمحور حول 7 أسئلة يجب أن نسألها لأنفسنا حتى ندرك جميع أبعاد المسألة، وبالتالي نجد الأسلوب المناسب لحلها. بشكل عام، بعض الأسئلة قد لا يكون لها معنى في مسألة ما. وقد يكون للبعض الآخر أهمية محورية ويكون هو مفتاح حل المسألة. ولكن العمل بشكل منهجي يقتضي الإجابة على جميع الأسئلة قبل بداية حل المسألة. بالخبرة، فإن الإجابة الصحيحة عليها تضيق مجال الخطأ في حل المسألة لما يقرب من الصفر.

المجموعة الأولى من الأسئلة تشمل ثلاثة أسئلة مترابطة غالبا ما سنحتاج للإجابة عليها معا.

السؤال الأول: ما هو النظم system الذي سيتم التعامل مع المسألة من خلاله؟

جميع القوانين التي درسناها تتعلق بالنظم موضوع الدراسة. حينما نتحدث عن الشغل أو الحرارة مثلا فهي طاقات تعبر حدود النظم، وبالتالي يجب أن يكون النظم محددًا بشكل واضح. اختيار النظم الذي سنطبق عليه القوانين يعتمد على عدد المعطيات والمجاهيل الخاصة بهذا النظم. أحيانا ما تكون هناك طاقة متبادلة بين منطقتين من الكون، ولكن ليست لدينا أية

معلومات تكفي لحسابها، حينئذ قد يكون من المفيد أن يشمل النظم الذي نختاره المنطقتين معاً، حينئذ لا تظهر تلك الطاقة في أية موازنة حيث أنها تصبح داخلية وغير متبادلة. في بعض المسائل نحتاج لأن نختار نظمين، ونكتب المعادلات لكل نظم على حدة ونحلها معاً لإيجاد قيمة المجاهيل.

السؤال الثاني: ما هي معادلات البقاء conservation laws التي نحتاج لكتابتها للنظم المختار؟

جميع الكميات المادية المتبادلة بين النظم وجواره، تخضع بالضرورة لقانون بقاء، حيث أن المادة لا تخلق ولا تخلق من عدم. الكميات التي ينطبق عليها هذا المبدأ هي حصرياً بقاء الكتلة conservation of mass، وبقاء كمية الحركة conservation of momentum (أي اتزان القوى وقوانين الحركة لنيوتن) وبقاء الشحنة الكهربائية conservation of charge (قانون كيرشوف الثاني Kirchhoff 2nd law) وأخيراً وليس آخراً بقاء الطاقة conservation of energy. سيزضاف إلى ذلك كمية جديدة ترتبط بالقانون الثاني، سندرسها في حينها. نحتاج لكتابة قانون بقاء الكتلة أساساً في حالة النظم المفتوح وليس النظم المغلق. تظهر الحاجة لكتابة قانون بقاء كمية الحركة في حالة وجود قوى خارجية. فإذا كانت القوى متزنة يجب استخدام قوانين الإستاتيكا، أما إذا كانت غير متزنة يجب استخدام قانون نيوتن الثاني. قد تكون هناك شحنات كهربائية متبادلة أو لا. بالمثل، قد يكون هناك تبادل للطاقة أو لا. ولكن في جميع الأحوال من المفيد أن نسأل أنفسنا السؤال لكي نكتب معادلة البقاء إن كانت ضرورية أو أن نستبعدا بعد التأكد من أنها لا تنطبق.

السؤال الثالث: ماهي أشكال الطاقة forms of energy التي تتدخل في المسألة؟

لقد أفردنا فصلاً كاملاً عن أشكال الطاقة المختلفة، ونأمل أن يكون ذلك كافياً لكي يستطيع القارئ بنفسه أن يقرر ما هي أشكال الطاقة التي يجب أن تظهر في المسألة. على سبيل المثال فإن أشكال الطاقة التي كثيراً ما تسبب أخطاء للمبتدئين في هذا العلم هي الشغل والحرارة، بالرغم من أن القضية في حقيقتها بسيطة وتخضع لشروط واضحة جلية. للشغل 3 شروط سبق أن أوضحناها في الفصل الثالث، يجب أن تنطبق جميعها وإلا خلصنا أنه لا يوجد شغل. وبالمثل بالنسبة للحرارة هناك أيضاً 3 شروط سبق توضيحها في نفس الفصل بدونها لا تكون هناك حرارة.

المجموعة السابقة مرتبطة ببعضها البعض بشكل كبير حيث أن اختيار النظم مرتبط بمعرفة قوانين البقاء التي نستطيع كتابتها وأشكال الطاقة التي نستطيع أن نحسبها.

المجموعة الثانية مكونة من ثلاث أسئلة أيضاً مرتبطة ببعضها البعض بشكل كبير.

السؤال الرابع: ما هو نوع الإجراء process؟

المقصود هو معرفة طبيعة التغيرات التي تحدث للنظم من حيث تناظرها مع أحد الإجراءات المعروفة مثل ثبوت الحجم أو الضغط إلى آخره أو من حيث كونه إجراء سريان مستقر أم لا ...

السؤال الخامس: ماهي خواص الحالة الابتدائية والنهائية initial and final states المتوفرة؟

المطلوب في هذا السؤال هو حصر جميع خواص الحالة المتوفرة سواء في البداية أو النهاية (أو الدخول والخروج للنظم المفتوح). إذا ما توافر عدد كافي من الخواص، تصبح الحالة معرفة تعريفاً كاملاً، وبالتالي جميع الخواص الأخرى تصبح معروفة بالتبعية.

السؤال السادس: ما هو النموذج model المناسب لوصف العلاقات بين خواص الحالة state properties؟

قد يكون النظم مكون من غاز كثافته منخفضة وبالتالي يمكن كتابة معادلات الحالة للغاز التصوري ideal gas equations of state أو غاز شبه تصوري. وقد تكون حالة مادة النظم بالقرب من خطوط التشبع أو بداخلها، بحيث يجب البحث عن الخواص في جداول التشبع saturation tables أو جداول التحميص superheat tables. وهكذا.

السؤال الثالث السابقة ترتبط ببعضها البعض حيث أن إجراء ثبوت درجة الحرارة مثلا يستتبع معرفة درجة الحرارة النهائية بدلالة الابتدائية أو العكس. كما أن حدوث تغير للطور بثبوت الضغط، وبالتالي اختيار الجداول كنموذج، يستتبع ثبوت درجة الحرارة حيث أن الضغط ثابت، وهكذا.

السؤال السابع: هل هناك معطيات تتعلق بخواص كمية extensive properties أو بحجم النظم ككل؟

إذا كانت كل المعطيات هي خواص غزارة intensive properties فقط لا غير، أو خواص نوعية أو الشغل والحرارة لوحدتها الكتلة، فإننا لن نتمكن أبدا من حساب أية خاصية كمية، ولكن سنقتصر على الخواص النوعية. كما أننا لن نتمكن من حساب الحرارة أو الشغل بصورة مطلقة ولكن يمكننا حسابها لوحدتها الكتلة. أما إذا أعطيت خاصية كمية واحدة على الأقل (مثل الحجم أو الكتلة أو عدد الأوزان الجزيئية) أو الشغل أو الحرارة، أمكن حساب جميع الخواص الكمية الأخرى. أما إذا أعطيت أكثر من خاصية كمية، فإن النسبة بينهما قد تمثل خاصية نوعية مفيدة.

5. Applications of First Law

5.1. Closed system processes

Most common processes will be studied in this section, which are usually performed at a constant property. For simplicity, electrical, magnetic, chemical ... effects will be neglected. Unless otherwise stated, the only possible form of work is that of changing volume. Similarly, kinetic and potential energies will be neglected, unless explicitly stated.

5.1.1. Isochoric (or constant volume) process

For a quasi-equilibrium process, work is zero (Figure 5-1), hence: $q_{12} = u_2 - u_1$.

For an ideal or semi-ideal gas, this gives (in addition to $P_2/P_1 = T_2/T_1$):

$$q_{12} = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} [c_p(T) - R] dT = h_2 - h_1 - R(T_2 - T_1).$$

For moderate ΔT : $u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1)$;

5.1.2. Isobaric (or constant pressure) process

For a quasi-equilibrium process (Figure 5-2), work is $w_{12} = \int P dv = P(v_2 - v_1)$; hence:

$$q_{12} = w_{12} + u_2 - u_1 = P(v_2 - v_1) + u_2 - u_1 = h_2 - h_1$$

The appearance of enthalpy in a closed system process is merely a coincidence. For ideal or semi-ideal gases this gives (in addition to: $v_2 / v_1 = T_2 / T_1$):

$$q_{12} = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT . \text{ For moderate } \Delta T : h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

5.1.3. Isothermal (or constant temperature) process

If a gas expands (or is compressed) very slowly such as to let heat be exchanged sufficiently with its surroundings, its temperature may be kept constant.

For an ideal or semi-ideal gas this means that its internal energy also remains constant, i.e.: $q_{12} - w_{12} = 0$. Since for an ideal or semi-ideal gas $PV = RT \Rightarrow$ constant, work of changing volume is (Figure 5-3):

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = RT \int_1^2 dv/v = RT \ln(v_2/v_1) = RT \ln(P_1/P_2)$$

5.1.4. Adiabatic (no heat exchanged) process

If the system was thermally insulated, or the process was too fast for heat transfer to take place heat can be neglected: $-w_{12} = u_2 - u_1$ (Figure 5-4).

For a system containing ideal gas undergoing an adiabatic quasi-equilibrium process and the only form of work was that of changing volume:

$$P dv = c_v dT ;$$

i.e. using ideal gas equation of state:

$$c_v dT / T = - R dv / v ;$$

Hence by integration:

$$\ln (T_2/T_1) = - (R/c_v) \ln (v_2/v_1) \Rightarrow T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{R/c_v} = (v_1/v_2)^{(\gamma-1)}$$

Since $c_v = R / (\gamma - 1)$. Using state equation applied at points 1 and 2 we get:

$$T v^{\gamma-1} = \text{Const.}; \quad T / P^{(\gamma-1)/\gamma} = \text{Const.}; \quad P v^\gamma = \text{Const.}$$

Work is :

$$-w_{12} = u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1) = (c_v / R) (P_2 v_2 - P_1 v_1) = (P_2 v_2 - P_1 v_1) / (\gamma - 1)$$

5.1.5. Polytropic process

Many processes can be represented by a general relation (Figure 5-5) in the form:

$P v^n = \text{Const.}$ where n is the index. The process is called a polytropic relation. This is **NOT** the most general process, although many processes are special cases of it, such as isochoric ($n=\infty$), isobaric ($n=0$), isothermal ($n=1$) and adiabatic ($n=\gamma$).

Work of changing volume can be deduced from the process relation, assuming quasi-equilibrium and $n \neq 1$ as follows:

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = P_1 v_1^n \int_1^2 (1/v^n) dv = P_1 v_1^n (1/v_1^{n-1} - 1/v_2^{n-1}) / (n-1) = (P_1 v_1 - P_2 v_2) / (n-1)$$

For the case $n = 1$, the result is the same as that deduced earlier for the isothermal process.

5.2. Open system processes

Fluid flow across an open system may be steady or unsteady. A steady flow process is defined as an open system process during which all properties at any point in the system are time independent. Properties may be different at different points, but each is constant in time. This means that mass flow rate at inlet is equal to that at outlet, in order for system mass to be constant. As in the previous section, electric, magnetic and chemical effects are neglected, as well as kinetic and potential energies unless explicitly stated.

5.2.1. Steady flow in ducts (without heat or work)

Since $q = w = 0$; $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$ and $d(\cdot)/dt = 0$; First law reads:

$$(h + \frac{1}{2} v^2 + gz)_{in} = (h + \frac{1}{2} v^2 + gz)_{out} . \text{ But } h = u + Pv, \text{ Hence:}$$

$$\Delta u + \Delta Pv + \Delta (\frac{1}{2} v^2) + \Delta (gz) = 0$$

For a liquid, if friction was negligible, temperature remains constant, hence: $\Delta u = 0$ i.e.:

$P_2/\rho_2 + v_2^2/2 + gz_2 = P_1/\rho_1 + v_1^2/2 + gz_1$; which is called Bernoulli's Equation. It is valid if and only if it was for a liquid in a steady adiabatic flow **without** friction or work. For gases, potential energy is negligible, hence: $h_2 - h_1 + (v_2^2 - v_1^2)/2 = 0$. The latter is valid for adiabatic steady flow without work exchange and with or without friction. In a duct of variable cross section, velocity (and hence kinetic energy) may change due to the mass balance (see section 2-10). A duct is called converging (or diverging) if its cross-sectional area decreases (increases) along flow direction. If velocity increases (decreases) along the flow it is called a nozzle (diffuser).

5.2.2. Steady flow in heat exchangers

Heat exchangers are equipment to exchange heat between two fluids. They are usually thermally insulated from ambient to prevent losses (unless ambient air was one of the two fluids). No work is exchanged except that of overcoming friction, which is usually negligibly small compared to heat exchanged. Same goes for kinetic and potential energies. Three different systems may be studied (see Figure (5-6)). System A (or B) is the zone occupied by fluid A (or B) inside the exchanger. Finally, system C encompasses the whole exchanger. First law for each system is:

$$\text{System A: } \dot{m}_A (h_{A,out} - h_{A,in}) = \dot{Q}_A$$

$$\text{System B: } \dot{m}_B (h_{B,out} - h_{B,in}) = \dot{Q}_B \quad \text{Note: } \dot{Q}_A = -\dot{Q}_B$$

$$\text{System C: } \dot{m}_A (h_{A,out} - h_{A,in}) = -\dot{m}_B (h_{B,out} - h_{B,in}) \quad \text{Note: (sum of previous balances)}$$

Mixers are equipments where two or more fluids that may have different enthalpies are mixed. They are also usually thermally insulated with negligible work exchange. They are governed by the following energy and mass balances:

$$\sum_i \dot{m}_{i,out} h_{i,out} = \sum_j \dot{m}_{j,in} h_{j,in} \quad \sum_i \dot{m}_{i,out} = \sum_j \dot{m}_{j,in}$$

5.2.3. Steady flow in work exchanging devices

Equipment exchanging work with fluid energy, in a steady flow process, are depicted in Figure (5-7). If work is obtained from fluid, they are called turbine. If work is done on the fluid, they are called a pump (for liquids), a compressor (gas, high pressure), a blower (gas, moderate pressure) or a fan (gas, negligible pressure). Usually: $-w = h_2 - h_1$. Compressors are sometimes cooled to reduce work, in which case: $q - w = h_2 - h_1$. For fans:

$$-w = h_2 - h_1 + (v_2^2 - v_1^2)/2$$

5.2.4. Throttling process

If an obstacle obstructs fluid flow (Figure 5-8) then fluid pressure drops across the obstacle, which is called throttling process. It is encountered in valves. Usually, device is too small to allow heat exchange, or to manifest potential energy variation. Unless fluid was gas manifesting large pressure drop, kinetic energy variation is also neglected. There is no mean for work exchange; hence the process is done at constant enthalpy. If the fluid was ideal or semi-ideal gas then temperature remains constant. For real gases, temperature may increase or decrease. Joule and Thomson have conducted the following experiments (Figure 5-9):

- Throttling at constant enthalpy (insulated system) to measure temperature variations for real gases at constant enthalpy (Figure 5-10)
- Throttling with heat transfer to get constant temperature.

Experiments have produced the following Joule-Thomson coefficients:

$$\text{Joule-Thomson coefficient } \mu = (\partial T / \partial P)_h$$

$$\text{Joule-Thomson coefficient } \mu_T = (\partial h / \partial P)_T$$

All properties of real gases can be deduced from these coefficients as shown in Part II.

5.2.5. Unsteady flow

Filling or emptying gas tanks are important special cases of unsteady flow. If a tank of volume V initially containing a mass m_{before} and internal energy u_{before} was connected to a line where gas flows at higher pressure, enthalpy h_{line} and velocity v_{line} , tank will be filled by a mass m_{in} to reach a mass m_{after} and internal energy u_{after} . No work is exchanged in such process. Energy and mass balances give:

$$Q = m_{after} u_{after} - m_{before} u_{before} - m_{in} (h_{line} + 1/2 v_{line}^2) \quad ; \quad m_{in} = m_{after} - m_{before}$$

Note that tank specific volume changes from $v_{before} = V / m_{before}$ to $v_{after} = V / m_{after}$.

Hence, energy and mass balances, in addition to equations of state written at initial and final conditions, provide sufficient relations to solve such problem.

As for emptying, process is usually very fast leaving no room for heat exchange. It would be easier in this case to consider the closed system containing the mass that will fill the whole tank at the end of emptying process. This mass initially occupies part of tank volume. It undergoes an adiabatic expansion. For simplicity, it may be considered reversible.

5.3. **Problem solving methodology**

Since energy plays a key role in most natural and industrial phenomena, dealing with energy problems usually requires a global vision according to a methodology proposed here. It consists of asking ourselves 7 questions, the answer to which will give us this global vision.

The first 3 questions form a group to be considered simultaneously:

Question 1: What is the system?

All studied laws are applied to a given system. Heat and work are, by definition, energies crossing system boundaries. Hence, system must be chosen judiciously such as to have as many unknowns as necessary (no more, no less). Sometimes it is better to consider a large system containing many elements to eliminate interactions between them from the unknowns list. Sometimes many systems are considered concurrently to get as many equations as unknowns.

Question 2: What are conservation laws involved?

In other words, are there mass, momentum, charge or energy exchanges?

Question 3: What are energies involved?

Deciding whether heat and/or work exchanges are involved is usually a key decision in problem solving. For each of them there are 3 conditions that are all needed to decide whether

work and/or heat are present, which were amply described in chapter 3. A decision must also be made about the presence or absence of other forms of energy changes (internal energy, enthalpy, kinetic and potential energies ...).

The second group also contains 3 questions that need to be considered simultaneously:

Question 4: What is the process?

Is it a constant property process? Is it a steady flow process? ...

Question 5: What are known initial and final states?

Make a complete list of available properties. If the number of state properties at initial (or final) state was sufficient, all other properties are considered as known. Process nature may give a useful relation between initial and final state properties.

Question 6: What is the model used to relate state properties?

Is it an ideal (or semi-ideal) gas (low pressure and/or high temperature)? Is it a two phase mixture? Can we use equations of state or should we use thermodynamic tables? This question has an impact on the previous one, since specifying wet vapor pressure for instance immediately gives its temperature.

Last question is separate:

Question 7: Are there any extensive data?

If all state properties given are intensive and if either work or heat are not given or any of them is given per kilogram then it is only possible to calculate intensive properties and/or work or heat per kilogram. If, however, any extensive property is given (for instance mass or volume) or if either work or heat is given, then we can calculate other extensive properties and/or heat or work. If, finally, more than one extensive property was given, their ratio may give a useful specific property.

Solved Examples 5: The first law of thermodynamics

Example 5. 1 A 1 m³ rigid vessel containing 10 kg of steam is initially at 15 bars. The vessel is cooled by extracting 10 MJ of heat. What are the final pressure and temperature in the vessel?

Answer:

System: steam in the vessel (closed)
Conservation: Only energy
Energies: Heat, internal energy.
Process: constant volume
Properties: State 1 complete: m, V (hence v), P . State 2: only V .
Model: Steam tables
Extensive: yes: m, V, Q

The first law for a closed system without KE or PE changes:

$$Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1$$

But, $W = 0$, so for 1 kg we have:

$$q_{12} = u_2 - u_1$$

At the initial state: $P_1 = 15$ bar, $v_1 = 1/10 = 0.1$ m³/kg (this corresponds to wet steam since at 15 bar $v_{g1} > v_1$)

To get the quality x_1 : $v_1 = x_1 v_{g1} + (1-x_1) v_{f1}$

Knowing that at $P_1 = 15$ bar; $v_{g1} = 0.1317, v_{f1} = 0.001$ m³/kg $\rightarrow x_1 = 0.7575$

Hence to get u_1 : $u_1 = x_1 u_{g1} + (1-x_1) u_{f1}$

Knowing that at $P_1 = 15$ bar; $u_{g1} = 2595, u_{f1} = 843$ kJ/kg $\rightarrow u_1 = 2170$ kJ/kg

But $q_{12} = Q/m = -10000$ kJ/ 10 kg = -1000 kJ/kg

Then from the first law $u_2 = 2170 - 1000 = 1170$ kJ/kg

Initially, we had wet steam; after cooling, final phase might be either wet or liquid.

At final state we have wet steam since $v_2 = v_1 > 0.001$ m³/kg

So we obtain the following equations:

$$u_2 = 1170 = x_2 u_{g2} + (1-x_2) u_{f2} \text{ ----- (1)}$$

$$v_2 = v_1 = 0.1 = x_2 v_{g2} + (1-x_2) v_{f2} \text{ ----- (2)}$$

The unknowns are x_2, P_2 (from which we can get $u_{g2}, u_{f2}, v_{g2}, v_{f2}$)

By trial and error:

Assume $P_2 = 5$ bar ($u_{g2} = 2562, u_{f2} = 639, v_{g2} = 0.3748, v_{f2} = 0.001093$)

From eq. 1: $x_2 = 0.276$, from eq. 2: $x_2 = 0.2648$

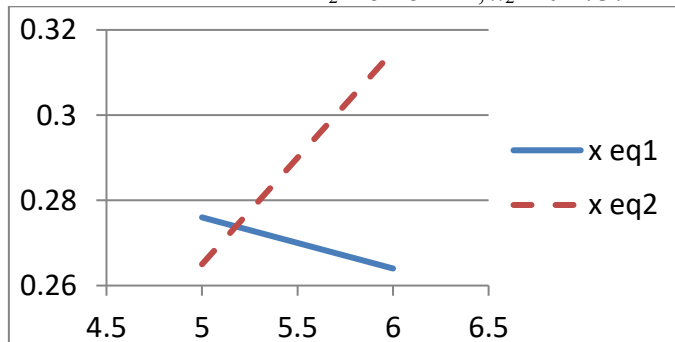
Assume $P_2 = 6$ bar ($u_{g2} = 2568, u_{f2} = 669, v_{g2} = 0.3156, v_{f2} = 0.0011$)

From eq. 1: $x_2 = 0.2638$, from eq. 2: $x_2 = 0.3147$

Eq.1 is a relation between P_2 and x_2 that can be drawn (assuming it to be a straight line) knowing two points: (5 bar, 0.276), (6 bar, 0.2638)

Similarly, for eq.2 we have the points: (5 bar, 0.2648), (6 bar, 0.3147)

The solution is obtained at the intersection: $P_2 = 5.18$ bars, $x_2 = 0.2737$



Example 5. 2 Steam enters a steam turbine at 3bar and 250°C and a rate of 15 kg/s. It leaves the turbine at 0.15 bar giving a power of 6.6 MW. Find the outlet temperature, and quality if wet.

Answer:

System: steam in the turbine (open, steady flow)

Conservation: Only energy

Energies: Work, enthalpy.

Process: unknown

Properties: State 1 complete: T, P . State 2: only P .

Model: Steam tables

Extensive: yes: m, W

The first law for steady state open system neglecting KE, PE

$$q_{12} - w_{12} = (h_2 - h_1)$$

But, usually for a turbine $q = 0$, so for 1 kg we have:

$$- w_{12} = (h_2 - h_1)$$

At initial state: $P_1 = 3 \text{ bar}, t_1 = 250^\circ\text{C}$ \rightarrow from steam tables $h_1 = 2968 \text{ kJ/kg}$

$$w_{12} = 6.6 * 1000 / 15 = 440 \text{ kJ/kg}$$

So from the first law we get $h_2 = 2968 - 440 = 2528 \text{ kJ/kg}$ (this corresponds to wet steam since at 0.15bar: $h_g > h_2$)

At $P_2 = 0.15\text{bar}$ $h_g = 2598.5, h_f = 226 \text{ kJ/kg}$ (by interpolation)

Then $h_2 = 2528 = x_2 h_g + (1 - x_2) h_f$ $\rightarrow x_2 = 0.97$

The saturation temperature corresponding to 0.15bar is from table: 53.95°C .

Example 5. 3 Oxygen (O_2) is being compressed in a piston cylinder arrangement from 1 bar and 30°C to 5bar according to the relation $Pv^{1.3} = \text{constant}$. Find the final temperature, the work and heat interaction assuming: a) Ideal gas; b) Semi-ideal gas, the constant pressure specific heat being temperature dependent according to: $c_p(T) = 37.432 + 0.0202 \theta^{1.5} - 1.78.57 \theta^{-1.5} + 236.88 \theta^{-2} \text{ kJ/kmol.K}$, where $\theta = T/100 \text{ K}$.

Answer:

System: O_2 inside the cylinder (closed)

Conservation: Only energy

Energies: Heat, work and internal energy.

Process: polytropic $n=1.3$

Properties: State 1 complete: T, P . State 2: only P .

Model: Ideal and semi ideal gas

Extensive: No

The first law for closed system neglecting KE and PE reads:

$$q_{12} - w_{12} = u_2 - u_1$$

Where $w_{12} = \int Pdv$, and knowing that $Pv^{1.3} = \text{constant}$

$$w_{12} = (P_1 v_1 - P_2 v_2) / (n - 1) = R (T_1 - T_2) / (n - 1)$$

(Since $Pv = RT$ for both cases a and b)

To get T_2 for both cases a and b:

$$T_2/T_1 = (P_2/P_1)^{(n-1)/n}$$

$$T_2 = (273+30) (5/1)^{(0.3/1.3)} = 439.3 \text{ K}$$

Hence we can calculate the work:

$$w_{12} = R (T_1 - T_2) / (n - 1) \\ = (8314/32) (303 - 439.3) / (0.3*1000) = - 118 \text{ kJ/kg}$$

Case a:

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1)$$

Where $c_v = R / (\gamma - 1)$ $\rightarrow (\gamma = 1.4 \text{ because } \text{O}_2 \text{ is diatomic})$

$$= (8314 / 32) / (0.4*1000) = 0.6495 \text{ kJ/kg.k}$$

$$\therefore u_2 - u_1 = 0.6495 (439.3 - 303) = 88.53 \text{ kJ/kg}$$

And hence $q_{12} = 88.53 - 118 = -29.47 \text{ kJ/kg}$

Case b:

$$u_2 - u_1 = \int c_v dT$$

Where $c_v = c_p - R = (c_p - 8.314) / 32$

Substituting and integrating we get:

$$\therefore u_2 - u_1 = 91.76 \text{ kJ/kg}$$

And hence $q_{12} = 91.76 - 118 = -26.24 \text{ kJ/kg}$

Example 5.4 An airplane is flying at a velocity of 800 km/h in an atmosphere at 0.6bar, 10°C. The first step of the jet propeller is a diffuser having an area ratio of 20. If air enters the diffuser at a rate of 20 kg/s and leaves at a velocity of 10 m/s, find the inlet and outlet areas, the outlet pressure and temperature and index of the process assuming it is polytropic.

Answer:

System: air in the diffuser (open system moving with the airplane, steady flow)

Conservation: mass and energy

Energies: Enthalpy and Kinetic energy.

Process: polytropic with unknown n

Properties: State 1 complete: P, T and v_1 . State 2: only v_2 .

Model: ideal gas

Extensive: yes: \dot{m}

The first law for a steady state open system neglecting PE changes:

$$q_{12} - w_{12} = (h_2 - h_1) + \frac{1}{2} (v_2^2 - v_1^2)$$

But in the diffuser $q_{12} = w_{12} = 0$

$$\therefore h_2 - h_1 = \frac{1}{2} v_1^2 - v_2^2 = c_p (T_2 - T_1)$$

The conservation of mass for steady state gives:

$$\dot{m} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

$$\therefore \rho_1 = 1/v_1 = P_1/RT_1 = (0.6 \times 10^5 \times 28.97) / (8314 \times 283) = 0.7388 \text{ kg/m}^3$$

Then $A_1 = \dot{m} / \rho_1 v_1 = 20 / (0.7388 \times 800 / 3.6) = 0.1218 \text{ m}^2$

And $A_2 = 20 A_1 = 2.436 \text{ m}^2$

To get T_2 substitute in the first law

$$\therefore T_2 = 283 + ((800/3.6)^2 - 10^2) / (2 \times 1004) = 307.5 \text{ K}$$

To get P_2 we first have to calculate ρ_2 from the mass balance

$$\rho_2 = 20 / (2.436 \times 10) = 0.821 \text{ kg/m}^3$$

Hence from the ideal gas relation

$$P_2 = RT_2/v_2 = RT_2\rho_2 = 8314 \times 307.5 \times 0.821 / (28.97 \times 10^5) = 0.7245 \text{ bar}$$

Finally to get the index: $(T_2/T_1) = (P_2/P_1)^{(n-1)/n}$

$$(n-1) / n = \ln (T_2/T_1) / \ln (P_2/P_1) = 0.44$$

$$n = 1.786$$

Example 5.5 In an insulated mixer enters 12 kg/s of CH₄ at 5 bar and 120 °C and 6 kg/s of O₂ at 5 bar and 30 °C. The mixture leaves at 4 bar. If the constant pressure specific heat of CH₄ = 2.254 kJ/kg K, while that of O₂ is 0.9216 kJ/kgK, find the mixture mass flow rate, temperature and specific heat ratio.

Answer:

System: gases inside the mixer (open, steady flow)

Conservation: mass and energy

Energies: enthalpy.

Process: mixing

Properties: Inlet states complete: P, T . Outlet state 2: only P .

Model: ideal gas

Extensive: yes: \dot{m}

In the absence of heat, work, KE and PE the first law for the mixer (steady state open system):

$$(\dot{m} h)_{\text{CH}_4} + (\dot{m} h)_{\text{O}_2} = (\dot{m} h)_{\text{mix}}$$

And the conservation of mass gives:

$$\dot{m}_{\text{CH}_4} + \dot{m}_{\text{O}_2} = \dot{m}_{\text{mix}} = 12 + 6 = 18 \text{ kg/s}$$

Assuming ideal gases we have $h = c_p t$ (taking 0 °C as a reference)

$$\text{But } c_{p \text{ mix}} = \sum_i x_i c_{p i} = (12/18)*2.254 + (6/18)*0.9216 = 1.81 \text{ kJ/kg}$$

Substitution in the first law we get t_{mix}

$$t_{\text{mix}} = (12*2.254*120 + 6*0.9216*30) / (18*1.81) = 104.7 \text{ °C}$$

$$\gamma_{\text{mix}} = c_{p \text{ mix}} / c_{v \text{ mix}}$$

$$c_{v \text{ mix}} = \sum_i x_i c_{v i}$$

$$c_{v \text{ CH}_4} = c_{p \text{ CH}_4} - R_{\text{CH}_4} = 2.254 - (8.314/16) = 1.734 \text{ kJ/kg K}$$

$$c_{v \text{ O}_2} = c_{p \text{ O}_2} - R_{\text{O}_2} = 0.9216 - (8.314/32) = 0.6618 \text{ kJ/kg K}$$

$$\therefore c_{v \text{ mix}} = 1.377 \text{ kJ/kg K}, \gamma_{\text{mix}} = 1.314$$

Example 5.6 An insulated tank having a volume of 0.5 m³ contains CO₂ at 1 bar and 30 °C. The tank is filled by connecting it to a line where CO₂ flows at 7 bar and 45 °C, until the pressure is equalized. Find the final mass and temperature in the tank.

Answer:

System: CO₂ in the tank (open, NOT steady state)
Conservation: mass and energy
Energies: enthalpy, internal energy.
Process: constant volume, but different masses
Properties: State 1 complete: P, T . Inlet gas complete P, T .
Model: ideal gas
Extensive: yes: V

Subscript b means before filling

a means after filling

l means in the line

The general expression of the first law neglecting KE and PE and noting that no mass leaves the tank becomes:

$$Q_{12} - W_{12} + m_l h_l = m_a u_a - m_b u_b$$

But here $Q_{12} = W_{12} = 0 \quad \rightarrow m_l h_l = m_a u_a - m_b u_b$

From the mass balance we have:

$$m_l = m_a - m_b$$

Substituting in the first law:

$$(m_a - m_b) h_l = m_a u_a - m_b u_b$$

Assuming ideal gas ($h = c_p T, u = c_v T$) and dividing by c_v

$$(m_a - m_b) \gamma T_l = m_a T_a - m_b T_b \text{ ----- (1)}$$

For CO₂ take $\gamma = 1.33$ because it is triatomic.

To get m_b use the ideal gas relation $P_b V_b = m_b R T_b$

$$m_b = 1*10^5*0.5*44 / (8314*303) = 0.8733 \text{ kg}$$

Similarly, for m_a we have:

$$m_a T_a = P_a V / R = 7*10^5*0.5*44 / 8314 = 1852.3 \text{ ----- (2)}$$

Substituting in (1) we get:

$$m_a = 4.6275 \text{ kg}$$

And hence from (2) $T_a = 400.3 \text{ K} = 127.3 \text{ °C}$

Example 5.7 In a throttling calorimeter, the quality of wet steam (having a high quality) can be calculated knowing the following: Pressure before throttling = 30 bar, pressure after throttling = 1.2 bar and temperature after throttling = 150 °C. Find the quality before throttling.

Answer:

System: steam in the calorimeter (open system, steady flow)
Conservation: Only energy
Energies: enthalpy.
Process: constant enthalpy
Properties: State 1: P . State 2: complete P, T .
Model: Steam tables
Extensive: No

In a steady state open system where throttling occurs, q_{12} , w_{12} and PE can be neglected. If we neglect KE also, we get from first law:

$$h_2 = h_1$$

From table at $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$:

P	1 bar	1.5 bar
h	2777 kJ/kg	2773 kJ/kg

Hence by interpolation we find at $P_2 = 1.2\text{ bar}$: $h_2 = 2775.4\text{ kJ/kg}$

Then $h_1 = x_1 h_{g1} + (1-x_1) h_{f1} = h_2 = 2775.4\text{ kJ/kg}$

But at $P_1 = 30\text{ bar}$ $h_g = 2803$ $h_f = 1008\text{ kJ/kg}$ $\Rightarrow x = 98.5\%$

Example 5.8 A membrane separates an insulated rigid tank into two rooms A and B. Room A contains 1 kg of N_2 at 3 bar, $20\text{ }^\circ\text{C}$. Room B contains 3 kg of H_2 at 3 bar, $50\text{ }^\circ\text{C}$. If the membrane ruptures and the two gases mix, find the mixture pressure and temperature. Find also the partial pressure of both gases in the mixture

Answer:

System: 3 systems: Room A before mixing, Room B before mixing, Tank after mixing (closed)
Conservation: mass and energy
Energies: Internal energy.
Process: constant total volume
Properties: State 1 complete: P, T for both A and B, State 2: none (except from process).
Model: Ideal gas
Extensive: yes: m

Since total volume remains constant, we need to know the volumes of A and B before mixing

Since total internal energy remains constant, we need to know that of A and B before mixing

System A:

$$V_A = m_A \bar{R} T_A / \mu_A P_A = 0.29\text{ m}^3$$

$$U_A = m_A c_{v, \text{N}_2} T_A = 218.226\text{ kJ} \quad (c_{v, \text{N}_2} = 0.7448\text{ kJ/kgK})$$

System B:

$$V_B = m_B \bar{R} T_B / \mu_B P_B = 13.43\text{ m}^3$$

$$U_B = m_B c_{v, \text{H}_2} T_B = 9772.65\text{ kJ} \quad (c_{v, \text{H}_2} = 10.085\text{ kJ/kgK})$$

System: whole tank:

From the mass balance: $m_A + m_B = m_{\text{mix}} \quad \rightarrow m_{\text{mix}} = 4\text{ kg}$

From the first law since $q_{12} = w_{12} = 0$ and neglecting KE, PE

$$m_A u_A + m_B u_B = m_{\text{mix}} u_{\text{mix}} \text{----- (1)}$$

Finally the tank volume is the sum of the volume of both rooms:

$$V_A + V_B = V_{\text{mix}} \text{----- (2)}$$

$$c_{v, \text{mix}} = \sum_i x_i c_{vi} = 0.7448 * 1/4 + 10.085 * 3/4 = 7.75\text{ kJ/kg K}$$

We get directly from eq. (1): $T_{\text{mix}} = 322.3\text{ K} = 49.3\text{ }^\circ\text{C}$

Finally substituting the ideal gas relation $PV = mRT$ in (2)

$$V_{\text{mix}} = m_{\text{mix}} \bar{R} T_{\text{mix}} / \mu_{\text{mix}} P_{\text{mix}} \text{----- (3)}$$

$$\mu_{\text{mix}} = 1 / (\sum_i x_i / \mu_i) = 1 / ((0.25/28) + (0.75/2)) = 2.605$$

Hence we find from eq. (3) that $P_{\text{mix}} = 2.9996 = 3\text{ bar}$

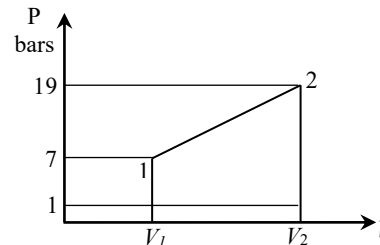
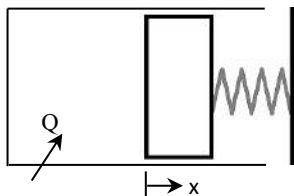
The mole fraction of each gas in the mixture can be obtained from $y_i = x_i \mu_{\text{mix}} / \mu_i$

$$y_{\text{N}_2} = 0.25 * 2.605 / 28 = 2.33\% \quad , \quad y_{\text{H}_2} = 0.75 * 2.605 / 2 = 97.67\%$$

And the partial pressure of each gas is $P_i = P_{\text{mix}} y_i$

$$P_{\text{N}_2} = 0.0233 * 3 = 0.07\text{ bar}, \quad P_{\text{H}_2} = 0.9767 * 3 = 2.93\text{ bar}$$

Example 5.9 In Example 3.2, assuming gas was N_2 initially at $27^\circ C$, find heat exchanged, final temperature as well as spring elastic energy change. Reminder: A piston and cylinder arrangement, with spring acting on the piston having an initial force just balancing gas pressure, was heated to increase its volume from 1 to 3 liters. Initial gage pressure 6 bars, atmospheric pressure 1 bar, cylinder cross sectional area 100 cm^2 and spring constant $6 \cdot 10^4 \text{ N/m}$.



Answer:

System: 3 systems: spring; piston; N_2 inside the cylinder
Conservation: momentum (force balance) and energy
Energies: Spring: work and elastic energy; Piston: work; N_2 : Work, heat and internal energy.
Process: linear relation between pressure and volume (see proof below)
Properties: for N_2 State 1: complete P, T, V . State 2: only V .
Model: ideal gas
Extensive: yes: V

System: Spring

Force balance: $\Delta F = -k \Delta x$

(F is force exerted by spring, sign of x is as shown in figure)

Energy balance: Work + Δ elastic energy = 0

Δ Elastic energy = $\frac{1}{2} k (x_2^2 - x_1^2)$

System: Piston

Force balance: $F_{spring} + F_{atmosphere} + F_{N_2} = 0$

(Signs of forces selected to be force exerted by piston, compared to positive x)

$F_{spring} = kx$; $F_{atmosphere} = P_a \cdot A$; $F_{N_2} = -P_{N_2} \cdot A$

(A = Area; P_a = Atmospheric pressure)

Hence: $\Delta P_{N_2} = k \Delta x / A = (k / A^2) \Delta V$ (V = volume)

i.e. relation between P_{N_2} and V is linear.

Initial force in spring just balanced gas pressure, hence from piston force balance:

$kx_1 / A + P_a = P_{N_2 initial}$

i.e.: $x_1 = (P_{N_2 initial} - P_a) \cdot A / k = 6 \cdot 10^5 \cdot 100 \cdot 10^{-4} / (6 \cdot 10^4) = 0.1 \text{ m}$

From geometry: $\Delta x = \Delta V / A = (3-1) \cdot 10^{-3} / 100 \cdot 10^{-4} = 0.2 \text{ m} \Rightarrow x_2 = 0.3 \text{ m}$

System N_2 :

Energy balance:

$Q - W = (U_2 - U_1)$

Work is the area under the curve in P-V chart (see figure).

$P_1 = 6+1 = 7 \text{ bar}$

$P_2 = P_1 + \Delta P_{N_2} = 7 + (6 \cdot 10^4 / (100 \cdot 10^{-4})^2) \cdot (3-1) \cdot 10^{-3} / 10^5 = 7+12 = 19 \text{ bar}$

$\Rightarrow W = (P_1 + P_2) \cdot \Delta V / 2 = (7+19) \cdot 10^5 \cdot (3-1) \cdot 10^{-3} / 2 = 2600 \text{ J}$

$U_2 - U_1 = m c_v (T_2 - T_1)$

To get m apply ideal gas equation to initial state:

$$P_1 V_1 = mRT_1 \Rightarrow m = 7 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 28 / (8314 \cdot 300) = 0.00786 \text{ kg}$$

To get T_2 , apply the same equation to final state:

$$P_2 V_2 = mRT_2 \Rightarrow T_2 = 19 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 28 / (8314 \cdot 0.00786) = 2440 \text{ K}$$

$$c_{v,N_2} = 0.7448 \text{ kJ/kgK}$$

$$U_2 - U_1 = 0.00786 \cdot 0.7448 \cdot 1000 \cdot (2440 - 300) = 12500 \text{ J}$$

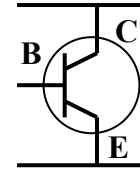
$$\Rightarrow Q = 2600 + 12500 = 15100 \text{ J}$$

Increase in spring elastic energy

= Work done by nitrogen on piston – Work done by piston on atmosphere

$$= W - P_a \cdot A \cdot \Delta x = \frac{1}{2} k(x_2^2 - x_1^2) = 2400 \text{ J}$$

Example 5. 10 A bipolar junction transistor has 3 nodes collector C, emitter E and base B. If potentials at C, B are E respectively 5V, 1.7 V et 1V and the constant currents entering C and B were respectively 200 mA and 4 mA, and if the transistor was maintained at constant temperature by the cooling system, find the work and heat exchanged per second by the transistor.



Answer:

System: Transistor
Conservation: Charge and energy
Energies: Work and heat.
Process: constant temperature
Properties: irrelevant
Model: solid phase
Extensive: yes: I

Charge conservation: sum of entering currents = 0

$$I_C + I_B + I_E = 0$$

$$\Rightarrow I_E = - (0.2 + 0.004) = - 0.204 \text{ A}$$

Energy balance:

$$\dot{Q} - \dot{W} = dU/dt$$

But at steady state, due to cooling, temperature remains stable hence internal energy also (solid material):

$$dU/dt = 0$$

Power due to electric current:

$$\dot{W} = \sum_i V_i I_i = 5 \cdot 0.2 + 1.7 \cdot 0.004 + 1 \cdot (- 0.204) = 0.803 \text{ W}$$

$$\dot{Q} = \dot{W} = 0.803 \text{ W}$$

Example 5. 11 Carbon Monoxide CO is being compressed in a piston and cylinder arrangement from 1 bar and a specific volume of $0.2 \text{ m}^3/\text{kg}$ to 48 bar in a polytropic process of index 1.3. What is the work of CO per kg? a) Assuming CO behaves as an ideal gas, find initial and final temperatures; b) Assuming CO behaves as an ideal gas **only** at the initial state, what would be the final temperature as predicted by compressibility charts?

Answer

System: CO in compressor, closed
Conservation: Energy
Energies: Work, heat and internal energy
Process: Polytropic, index 1.3

Properties: initial: P_1, v_1 given \Rightarrow complete; final: P_2 given (knowing process \Rightarrow complete)
Model: ideal gas in a), real gas using compressibility in b)
Extensive: No

For a polytropic process, model is not required to calculate final v and work:

$$v_2 = v_1 (P_1/P_2)^{1/n} = 0.01018 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{Work per kg } w = \int P dv = P_1 v_1 \int dv/v^n = (P_1 v_1 - P_2 v_2)/(n - 1)$$

$$w = (P_1 v_1 - P_2 v_2) / (n - 1) = -99.22 \text{ kJ/kg}$$

a) Model: All ideal gas:

$$R = 8314.5 / \mu = 8314.5 / (12+16) = 296.95 \text{ J/kg K}$$

$$T_1 = P_1 v_1 / R = 67.35 \text{ K}$$

$$\text{Same for } T_2 = P_2 v_2 / R = 164.56 \text{ K}$$

b) Model: Final state is real gas:

First get critical values:

$$T_c = 132.92 \text{ K} \quad P_c = 34.9 \text{ bar (table page 91)} \Rightarrow v_c' = RT_c/P_c = 0.011309 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Use compressibility chart (page 106) at $P_{R2} = P_2 / P_c = 1.375$ & $v_{R2} = v_2/v_c' = 0.9$

$$\text{Get } Z_2 \sim 0.88 \Rightarrow \text{get } T_2' = Z_2 P_2 v_2 / R = 187 \text{ K}$$

Example 5. 12 In a refrigerator, 2 g/s of Propane are circulating. Propane enters the condenser at 14 bar and 60°C. It leaves the condenser as saturated liquid. Find the rate of work and heat exchanged per second.

Answer

System: Propane in condenser, open, steady flow
Conservation: Energy
Energies: Heat and enthalpy, No Work
Process: Isobaric
Properties: initial: P_1, T_1 given \Rightarrow complete; final: saturated liquid (knowing process \Rightarrow complete)
Model: Real gas use saturation/superheat charts
Extensive: Only one, mass flowrate \dot{m}

Energy balance gives (Steady state, No work, neglect kinetic and potential energies):

$$\dot{Q} = \dot{m} (h_2 - h_1);$$

Hence, we only need initial and final enthalpies using tables:

$$\text{Propane superheat table @ 14 bar, 60°C: } h_1 = 675.46 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{Propane saturation table @ 14 bar: } h_2 = h_f = 310.26 \text{ kJ/kg}$$

$$\Rightarrow \dot{Q} = -694.4 \text{ W}$$

Example 5. 13 Nitrogen is throttled at a rate of 0.9 kg/s from a pressure of 10 bar to 1.5 bar, the outlet diameter is 10 cm. If outlet temperature was 37°C, calculate velocity at outlet and deduce temperature at inlet assuming negligible velocity at inlet. Find work and heat exchanged per second during this process.

Answer

System: Nitrogen in throttle, open, steady flow
Conservation: Mass & Energy

Energies: Enthalpy, Kinetic energy, No Work and No Heat

Process: Throttling

Properties: initial: $P_1=10$ bar, $v_1=0$ m/s; final: P_2, T_2 , given, v_2 can be calculated (\Rightarrow complete)

Model: Ideal gas

Extensive: Only one, mass flowrate \dot{m}

Mass balance:

$$\dot{m} = \rho_2 v_2 A_2; \text{ where Area } A = \pi D^2 / 4 = \pi (0.1)^2 / 4 = 0.007854\text{m}^2$$

Energy balance (only enthalpy and kinetic energy; $\dot{Q} = \dot{W} = 0$):

$$\dot{m}_{in} (h)_{in} - \dot{m}_{out} (h + \frac{1}{2} v^2)_{out} = 0; (\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} \text{ because steady flow})$$

To get v_2 , from mass balance we need first to get ρ_2 (from ideal gas eq. of state):

$$\rho_2 = P_2 / (R T_2) = 1.5 \cdot 10^5 * 28 / (8314.5 * (37+273)) = 1.6295 \text{ kg/m}^3$$

\Rightarrow from mass balance $v_2 = 70.32$ m/s

\Rightarrow From First law of thermodynamics

$$\text{KE} = \frac{1}{2} v_2^2 = h_{in} - h_{out} = c_P (T_{in} - T_{out})$$

For ideal gases we may get c_P from tables if available.

Otherwise use the formula for ideal gases $c_P = \gamma R / (\gamma - 1)$; ($\gamma = 1.4$ since diatomic).

Tables between 300 and 400 K give $c_P \sim \frac{1}{2} (29.125+29.149) / 28 = 1,042$ J/kg K

Formula for ideal gases gives $c_P \sim 1,039$ J/kg K

Let us use the formula:

$$\Rightarrow T_1 = 312.38 \text{ K}$$

6. القانون الثاني للديناميكا الحرارية Second Law of Thermodynamics

إن وصف جميع أشكال تبادل الطاقة أو تغييرها من صورة لأخرى، وبالتالي وصف أهم عنصر في جميع الإجراءات التي تحدث في الكون المادي، يعتمد على ركيزتين أساسيتين: القانون الأول والقانون الثاني للديناميكا الحرارية. في هذا الفصل، سيتم عرض القانون الثاني بصورة كيفية أكثر منها كمية، كخطوة أولى قبل التوصل للصيغة الكمية العامة في الفصل التالي. سنستخلص في نهاية الفصل التالي بعض التبعات العامة والهامة لهذين القانونين.

1 - 6 تعاريف

إن أي إجراء يتم على نظم يؤدي إلى تغيير في حالة النظم وحالة الجوار بصورة عامة. إذا أمكن إيجاد إجراء معاكس يبدأ من الحالة النهائية ويعود بالنظم والجوار لحالتيهما الابتدائيتين يقال لأي من هذين الإجراءين أنه إجراء انعكاسي Reversible process. أما إذا لم يكن من الممكن إيجاد مثل هذا الإجراء المعاكس فإن الإجراء الأول يسمى إجراء لا انعكاسي Irreversible process. بصفة عامة فإن الإجراء يكون لانعكاسيا إذا كان غير مترنا أو إذا صاحبه ظواهر مبددة dissipative مثل تلك التي تنتج عن وجود احتكاك أو لزوجة أو مقاومة كهربية إلخ. يمكن ان توصف الانعكاسية أو اللا انعكاسية بأنها داخلية إذا كانت تخص ما يحدث بداخل النظم أو خارجية إذا كانت تخص العلاقة بين النظم وجواره. يعرف الخزان الحراري heat reservoir بأنه جسم ذا سعة حرارية عالية بحيث يمكنه أن يتبادل حرارة مع أجسام أخرى بدون تغيير يذكر في درجة حرارته. للتشبيه، هب أننا نتعامل مع بحر، وبالتالي له سعة كبيرة لتخزين المياه. إذا أخذت أو أضفت كوبا من الماء منه أو إليه، فإن ذلك لا يغير من ارتفاع منسوب الماء في البحر بأي درجة تذكر.

2 - 6 مصادر اللا انعكاسية Sources of Irreversibility

1-2-6 الاحتكاك الآلي

إن الاحتكاك الآلي Mechanical friction هو أحد الظواهر المبددة. إذا تحرك جسم ذو طاقة حركة على مستوى مائل إلى أعلي فإن طاقة حركته تتحول إلى طاقة وضع جزئيا، إذ أن جزء من هذه الطاقة يتحول بالاحتكاك إلى حرارة تتسرب للجوار. وإذا عاد مرة أخرى لوضعه الابتدائي فإنه يكتسب طاقة حركة تقل عن طاقة حركته الأصلية. كما أن الجوار يتلقى حرارة نتيجة للاحتكاك. صحيح أن الجسم عاد لوضعه الابتدائي، ولكن ظروف الجوار اختلفت، حيث أن جزء من طاقة الحركة قد تحول لحرارة تسربت للجو ولا سبيل لاستعادتها مرة أخرى للعودة للوضع الابتدائي بالتمام والكمال: إذن فإن هذا الأجراء لا انعكاسي. تبعا للمكان الذي يحدث فيه الاحتكاك بالنسبة للنظم فإن الإجراء قد يكون لا انعكاسي خارجي (الاحتكاك على سطح النظم الخارجي) أو لا انعكاسي داخلي (الاحتكاك بداخل النظم).

2-2-6 إثارة المائع

إذا بذل شغل لإثارة مائع، كأن يتم تقلبيه مثلا، فإن طاقة حركة الدوامات vortices التي تنتج تتحول تدريجيا بواسطة الاحتكاك اللزج viscous friction إلى زيادة الطاقة الداخلية للمائع كما هو الحال مثلا بالنسبة لشغل المروحة في غرفة مغلقة. بطبيعة الحال لا يمكن أن تستخدم الطاقة الداخلية الناتجة لتوليد نفس الشغل الذي بذل في الإثارة. إن كان النظم هو المائع، فإنه من الواضح أن هذا الإجراء لا انعكاسي داخلي.

3-2-6 التمدد الحر

المقصود بالتمدد الحر free expansion هو إجراء يزيد فيه الحجم ولكن بدون أية مقاومة لهذا التمدد، مثلما رأينا سابقا (شكل 3-5 - ب) في حالة نظم معزول حراريا ومكون من غرفتين أحدهما مملوءة بغاز والأخرى خاوية. عند إحداث ثقب في الجدار الفاصل بين الغرفتين، يتمدد الغاز ليشغل الحجرتين ولكن يتم ذلك بدون بذل شغل، حيث إنه لا توجد قوة مقاومة. وبالتالي، نظرا لعدم تبادل حرارة، تظل درجة الحرارة ثابتة. لإعادة الغاز من الحالة النهائية بعد التمدد الحر إلى الحالة الابتدائية، بحيث يشغل غرفة واحدة فقط، ينبغي ضغط الغاز أي بذل شغل. هذا الشغل سيؤدي إلى زيادة درجة حرارة الغاز، حيث إن الخزان معزول. ينبغي إذن إزالة حرارة لإعادته للدرجة الأصلية. وبالتالي، بالرغم من أن النظم قد عاد لحالته الابتدائية تماما، إلا أن الجوار لا يعود لحالته الابتدائية، حيث إنه يكون قد فقد طاقة في صورة شغل واكتسب بدلا منها طاقة في صورة حرارة هذا الإجراء هو أيضا لا انعكاسي.

4-2-6 خلط مادتين مختلفتين

يعتبر إجراء الخلط mixing نوع من أنواع التمدد الحر. إذ أن كل مادة تتمدد داخل الحيز الذي تشغله الأخرى. ولا يمكن بالطبع إقناع الجزيئات التي اختلطت ببعضها البعض أن تعود لوضعها الأصلي بدون تدخل من الجوار لإعادة فصل المخلوط: وهو ما يمكن أن يتم ببذل شغل أو بتبادل حرارة. وفي جميع الحالات لا يعود الجوار لحالته الابتدائية.

5-2-6 سريان الحرارة

إن سريان الحرارة heat transfer يتم من جسم ساخن إلى جسم أبرد منه ولا يمكن بالطبع إعادة هذه الحرارة من الجسم البارد إلى الجسم الساخن إلا إذا بذل الجوار شغلا (تشغيل ثلاجة مثلا)، وهو ما يجعله إجراء لا انعكاسيا. قد يكون الإجراء لا انعكاسي خارجي، إذا كان فارق درجات الحرارة الذي يؤدي لسريان الحرارة يقع أساسا بين النظم وجواره، بينما درجات الحرارة داخل النظم متساوية (أو شبه متساوية). وقد يكون لا انعكاسي داخلي، إذا كان، على العكس من الحالة السابقة، فارق درجات الحرارة يقع أساسا بين سطح النظم وباقي النقاط الداخلية فيه، مع وجود فارق مهم في درجات الحرارة بين سطح النظم وجواره.

3 - 6 الآلات الحرارية Heat engines

إن الآلات الحرارية Heat engines هي آلات تعمل تبعا لدورة ثرموديناميكية Thermodynamic cycle بهدف تبادل الحرارة والشغل مع الجوار بصورة متكررة. فإذا كانت الآلة تهدف إلى تحويل الحرارة المضافة إليها إلى شغل ميكانيكي سميت محرك حراري Motor. أما إذا كانت الآلة ببذل عليها شغل بهدف تبريد وسط ما يقع في جوارها فإنها تسمى ثلاجة Refrigerator. وفي النهاية إذا بذل عليها شغل بهدف تسخين وسط في جوارها يطلق عليها اسم مضخة حرارية Heat pump.

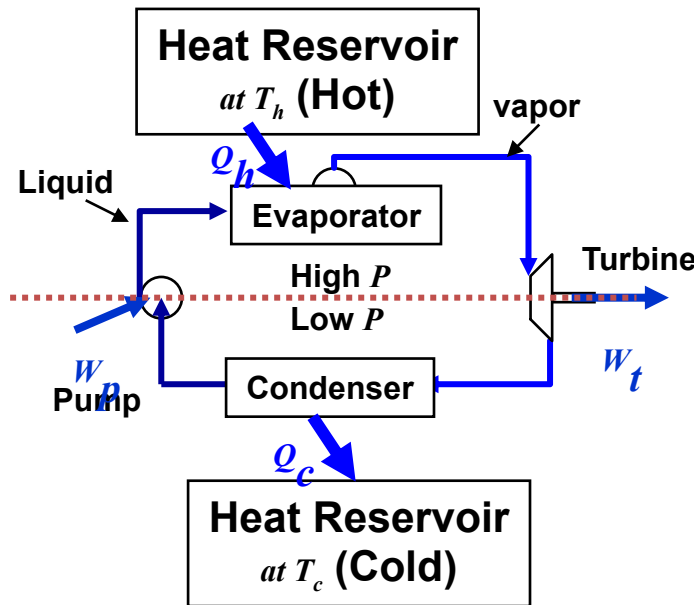
في الحياة العملية نجد أن تحويل الحرارة إلى شغل أو العكس يتم بواسطة أجهزة تعمل بصورة تكرارية حتى يمكن أن تؤدي الغرض منها لفترة طويلة وليس مرة واحدة فقط. ولهذا يلعب مفهوم الآلة الحرارية وهو مفهوم مجرد دورا أساسيا في تحليل منظومات تبادل الطاقة العملية حيث أنها تعمل تبعا لدورة ثرموديناميكية. في هذا البند سندرس بعض الآلات الحرارية الشائعة بصورة مبسطة جدا بهدف التعرف عليها ومعرفة كيفية تقييمها. كمثال للمحرك الحراري سندرس منظومة توليد الطاقة الميكانيكية بالبخار (شكل 6-1).

مبدأ عمل هذه المنظومة يعتمد على كون الشغل المتعلق بانضغاط أو تمدد بخار بين ضغطين مختلفين أكبر بكثير من الشغل المناظر لسائل بين نفس الضغطين، وذلك نظرا للاختلاف الكبير في الحجم النوعي بين السائل والبخار. للدلالة على ذلك سنكتب شغل النظم المفتوح (بافتراض إهمال الاحتكاك) في الصورة التقريبية الآتية:

$$w = -\int_{P_1}^{P_2} v dP \approx v_{avg} (P_1 - P_2)$$

حيث v_{avg} هو الحجم النوعي المتوسط أثناء الإجراء. من الواضح أن جميع قيم الحجم النوعي للبخار كبيرة، بما في ذلك القيمة المتوسطة لها وذلك مقارنة بالحجم النوعي للسائل الذي هو ثابت أثناء الإجراء. وبالتالي يتضح أن شغل البخار بين نفس الضغوط يزيد بكثير عن شغل السائل عند نفس الضغوط.

المنظومة يمكن تقسيمها لمنطقتين، في كل منطقة هناك ضغط ثابت. المنطقة الواقعة أسفل الخط المنقطع في شكل 1-6 يسود فيها ضغط منخفض، بينما تلك الواقعة أعلاه لها ضغط مرتفع. نبدأ وصف الدورة من نقطة مدخل المضخة Pump. نبذل شغلا في المضخة قدره $|W_p|$ لكي نضغط سائلا من الضغط المنخفض إلى الضغط المرتفع. سنتعامل في هذا الفصل مع القيم المطلقة للطاقة (شغل أو حرارة) بغض النظر عن الإشارة لتسهيل عرض الأفكار. بعد ذلك تضاف حرارة $|Q_h|$ ببثوت الضغط في مبخر evaporator أو مرجل Boiler من خزان حراري heat reservoir درجة حرارته مرتفعة T_h ، ثم يتمدد البخار ذو الضغط ودرجة الحرارة المرتفعان في توربين Turbine مولدا شغل قدره $|W_t|$. ويخرج البخار من التوربين بضغط منخفض، ليدخل المكثف condenser حيث يفقد حرارة $|Q_c|$ يعطيها لخزان حراري آخر ذي درجة حرارة منخفضة T_c بحيث يخرج من المكثف في صورة ماء بضغط منخفض. يدخل الماء بعد ذلك المضخة ليكمل الدورة.



شكل 1-6 مخطط لمحطة توليد طاقة ميكانيكية بالبخار

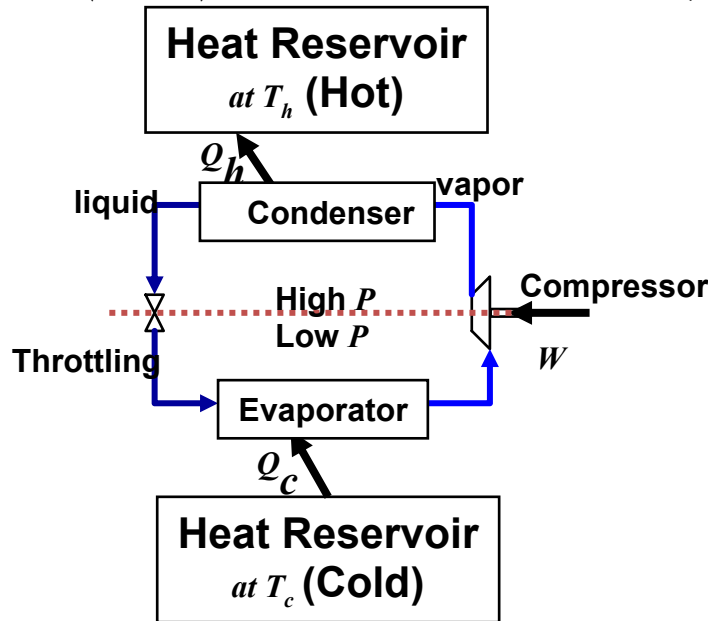
يلاحظ أن الحرارة المضافة $|Q_h|$ تم تبادلها عند درجات حرارة مرتفعة T_h بالمقارنة للحرارة المزالة $|Q_c|$ وذلك لكون ضغط التبخير أعلى من ضغط التكثف. يلاحظ أيضا أن الشغل الصافي للدورة موجب ويساوي: $|W_{net}| = |W_t| - |W_p|$. يعود ذلك للملاحظة التي سبق ذكرها حول الفرق بين شغل البخار وشغل السائل بين نفس الضغوط. من الموازنة العامة للطاقة على هذه الدورة نعلم أن الحرارة الصافية تساوي الشغل الإجمالي: $|Q_{net}| = |Q_h| - |Q_c| = |W_{net}|$

أن أهم استنتاج نصل إليه من دراسة هذه الدورة هو كون الحرارة المضافة $|Q_h|$ لم تتحول كلية إلى شغل. ولكن جزء منها فقط تحول إلى شغل والباقي أصبح حرارة مزالة $|Q_c|$. لا يمكن إعادة الاستفادة من الحرارة المزالة، على الأقل في هذه الدورة، لأنها أزيلت عند درجة حرارة منخفضة وبالتالي لا يمكن استخدامها للتسخين في هذه الدورة والذي يتم عند درجة حرارة أعلى. تعرف كفاءة المحرك الحراري η Efficiency of heat engine كالآتي:

$$\eta = |W_{net}| / |Q_h|$$

أهمية هذا التعريف ترجع لمغزاه العملي. ففي محطات توليد الكهرباء بالبخار مثلا، تمثل الحرارة المضافة مصدر الطاقة للمحطة. قد يكون هذا المصدر ناتج عن احتراق وقود أحفوري combustion of fossil fuel (البترول أو الفحم) أو مخلفات زراعية (قش الأرز مثلا) وقد يكون ناتجا من تفاعل نووي nuclear reaction أو من طاقة شمسية solar energy. أما الحرارة المزالة، فتزال للجو الخارجي أو في الغالب الأعم لمصدر مائي قريب (بحر أو نهر). هذه الطاقة لم تفتن، ولكنها تحولت لطاقة لا يمكن الاستفادة بها. أما ناتج المحطة فهو الشغل الذي سيتحول لطاقة كهربائية. وبالتالي فإن الكفاءة تمثل نسبة الطاقة المستفاد بها في المخرج (أي الشغل) إلى الطاقة المستهلكة لإنتاج هذا المخرج (الحرارة المضافة)، وهي أقل من الواحد في هذه الدورة.

لأجل الحصول على ثلاجة refrigerator أو على مضخة حرارية heat pump يكفي أن نعكس اتجاه إجراءات المحرك الحراري بفرض أنها إجراءات انعكاسية. أي أن المبخر يتحول لمكثف والمكثف لمبخر. كما أن التوربين يتحول لضغط والمضخة تتحول لتوربين أو لخانق throttle يهدف لتخفيض الضغط (شكل 2-6).



شكل 2-6 ثلاجة أو مضخة حرارية

فإذا بدأنا من نقطة الخروج من المبخر evaporator، ودخول الضاغط compressor، نجد أن لدينا بخار مشبع يضغط لا تبادليا adiabatically في ضاغط من الضغط المنخفض إلى الضغط المرتفع وذلك ببذل شغل مقداره $|W|$ ثم يتكثف بثبوت الضغط في مكثف condenser وذلك بإزالة حرارة $|Q_h|$ لخزان حراري عند درجة T_h . يدخل السائل الناتج بعد ذلك في توربين turbine، يستعاض عنه أحيانا بإجراء خنق throttling (كما هو موضح بالرسم) نظرا لقلّة الشغل المستفاد منه، حيث أنه سائل وشغله قليل جدا، فينخفض ضغطه من الضغط المرتفع إلى الضغط المنخفض. وفي النهاية يتبخر السائل في مبخر بثبوت الضغط وذلك بامتصاص حرارة $|Q_c|$ من خزان عند درجة حرارة T_c حتي نصل للحالة الابتدائية. ان المحصلة العامة للدورة هي أنه هناك شغل إجمالي بذل $|W|$ وتكون نتيجته تبريد وسط درجة حرارته

منخفضة T_c بإزالة حرارة $|Q_c|$ منه وتدفئة وسط آخر درجة حرارته مرتفعة T_h بإضافة حرارة $|Q_h|$ إليه. فإذا كان الهدف هو التبريد سميت الآلة ثلاجة refrigerator أما إذا كان الهدف هو التدفئة سميت الآلة مضخة حرارية heat pump. في الحالتين فإن معامل الأداء coefficient of performance هو نسبة الفائدة المرجوة إلى الشغل المبذول:

معامل الأداء للثلاجة Coefficient of performance of a refrigerator: $COP_{refrig} = |Q_c| / |W|$

معامل الأداء للمضخة الحرارية Coefficient of performance of a heat pump: $COP_{heatPump} = |Q_h| / |W|$

لاحظ من موازنة الطاقة أن معامل الأداء للمضخة الحرارية يجب دائما أن يزيد عن الواحد الصحيح.

4 - 6 صياغات القانون الثاني Second Law statements

إن القانون الأول ينبئنا أنه في أي إجراء يحدث فيه تحول للطاقة فإن النقصان من إحدى صور الطاقة يستتبعه زيادة في صورة أخرى وبنفس المقدار. أما القانون الثاني فهو يكمل هذه المعلومة لأنه يوضح ما إذا كان إجراء التحول هذا ممكنا ام لا. هناك عدة صياغات للقانون الثاني وكلها تحوي المعنى "محال" بصورة مباشرة أو غير مباشرة. يمكن إثبات تكافؤ جميع الصياغات كما سيتضح في القسم التالي. إثبات التكافؤ معناه إذا قبلت أحد الصياغات، يجب أن تقبل الصياغات الأخرى. أما القانون الثاني ذاته، فهو مبدأ مبني على تراكم خبراتنا على مدى السنين، وليس قانونا يمكن إثباته.

1-4-6 الصياغة العامة:

"جميع الإجراءات الحقيقية لا انعكاسية"

وبعبارة أخرى، من المحال القيام بإجراء تام الانعكاسية.

أي إجراء نقوم به، لن نتمكن أبدا من محوه بالكامل والعودة لما كنا عليه قبل الإجراء وكأن شيئا لم يكن. باختصار، الزمن لا يعود للوراء أبدا! (أنظر للمناقشة الفلسفية في نهاية الفصل التالي). بالرغم من أن جميع الإجراءات هي بالضرورة غير متزنة وتتطوي على احتكاك أو سريان حرارة إلخ أي أنها بالضرورة لا انعكاسية إلا أن بعض الإجراءات يكون فيها عدم الاتزان departure from equilibrium أو الاحتكاك صغيرا بدرجة يمكن معها إهماله فيقال أن الإجراء شبه انعكاسي quasi-reversible. وأحيانا ما تختصر هذه الكلمة في "إجراء انعكاسي" reversible مجازا. ولكن يجب أن يكون مفهوما أن هذا اللفظ تقريبي، حيث أنه لا يوجد إجراء انعكاسي في الحياة العملية.

2-4-6 صياغة كلاوزيوس Clausius statement

"الحرارة لا تسري تلقائيا spontaneously (أي بدون أي مؤثر خارجي مثل الشغل) من جسم ما إلى جسم آخر ذي درجة حرارة أعلى منه".

هذه الظاهرة نراها في حياتنا اليومية ولا تحتاج لإثبات. هذه الصياغة تخص الحرارة كحالة خاصة، ولكن يمكن بسهولة تعميمها على ظواهر فيزيائية أخرى مثل: المواد المذابة في محلول لا تنتقل من تلقاء نفسها من منطقة ذات تركيز ضعيف إلى منطقة أخرى ذات تركيز مرتفع. ومنها أيضا يمكن إثبات كل الصياغات الأخرى كما سنرى في القسم التالي.

3-4-6 صياغة كلفن بلانك Kelvin-Plank

"يستحيل بناء محرك حراري يحقق الشروط الثلاثة الآتية معا:

- يعمل تبعا لدورة كاملة works according to a cycle
- يتبادل حرارة مع خزان حرارة واحد exchanges heat with one reservoir
- ينتج شغلا "produces work"

سندرس هذه العبارة من زوايا مختلفة، في كل مرة نفترض أنه قد تحقق شرطان، ونتأمل ماذا سيحدث للشرط الثالث. تخيل أننا نقوم بجر حجر أفقياً ضد قوى الاحتكاك ذهاب وإياباً، بحيث نعود في كل مرة للنقطة الأصلية. هذا الفعل يحقق الشرطين الأولين حيث أنها دورة كاملة، كما أننا نتبادل حرارة مع خزان واحد وهو الجو الذي يقوم بامتصاص الحرارة الناتجة عن الاحتكاك. ولكن هل هذا النظم ينتج شغلاً؟ لا بل أنه يستهلك شغل لأجل التغلب على قوى الاحتكاك. تخيل أننا قد صممنا محركاً حرارياً، يتلقى حرارة من مصدر حراري ما ويعمل تبعاً لدورة كاملة بهدف إنتاج شغل. في الواقع جميع المحركات الحرارية المعروفة تقوم بذلك. هل يمكن لها أن تحقق الشرط الثاني؟ أي هل يمكن أن تتبادل حرارة مع خزان واحد؟ الإجابة لا تبعاً لصياغة كلفن بلانك، حيث أن جميع المحركات تحتاج للتخلص من جزء من الحرارة المضافة من الخزان الساخن وذلك بإزالتها في اتجاه خزان حراري آخر بارد. هذا ما رأيناه عندما استعرضنا بعض الآلات الحرارية. أي أن هذا القانون يؤكد أن كفاءة أي محرك حراري لا يمكن أن تكون 100% (المعنى "محال" يظهر هنا أيضاً). وهي مسألة نراها في حياتنا اليومية، إذ لم ينجح أحد في بناء محرك حراري كفاءته 100%. هل ذلك نتيجة قصور في التصميم؟ الإجابة لا، حيث أن ذلك كان سيتعارض مع القانون الثاني. لنفرض في النهاية أن لدينا مكبس وأسطوانة بداخلهما غاز يتلقى حرارة بمعدل ما من خزان حرارة واحد ويتمدد محدثاً شغلاً بنفس المعدل. إنه الإجراء بثبوت درجة الحرارة الذي درسناه سابقاً. وهو يحقق الشرطين الثاني والثالث. ولكنه لا يمكن أن يعمل تبعاً لدورة كاملة.

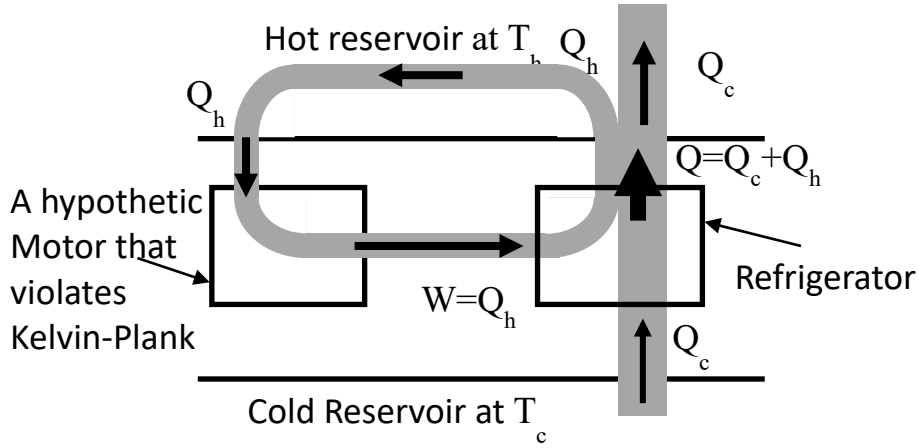
4-4-6 صياغة كاراثيودوري Caratheodory

"لا يمكن أن يلتقي إجراءان لاتبادليان انعكاسيان reversible adiabatic مختلفان في نقطة واحدة" بالرغم من أن هذه الصياغة هي أقوى الصياغات، بمعنى أنها الصياغة التي ستمكننا من استنباط علاقات هامة سندرسها في الفصل التالي، إلا أنها الأقل بدهاءة من خلال تجاربنا في الحياة العملية. إن تكافؤها مع باقي الصياغات، كما سنرى فيما بعد، هو الذي يشفع لها.

5 - 6 تكافؤ صياغات القانون الثاني Equivalence of Second Law statements

1-5-6 تكافؤ صياغتي كلا وزيبوس وكلفن بلانك

إذا كنا نؤمن بصياغة كلاوزيوس والتي تبدو بديهية، فإن ذلك يستتبع بالضرورة الإيمان بصياغة كلفن بلانك والتي تبدو أقل بدهاءة. سنفترض مؤقتاً، وعلى سبيل الجدل، أن هناك محرك يعمل بشكل يتعارض مع منطوق كلفن - بلانك، أي أنه يحول كل الحرارة المضافة إليه $|Q_h|$ من خزان حرارة ساخن ذي درجة حرارة T_h إلى شغل $|W|$ ، بدون الحاجة لإزالة حرارة إلى خزان آخر بارد لكي نثبت في النهاية أن ذلك محال. في هذه الحالة الافتراضية، يمكن أن نستخدم شغل المحرك لإدارة ثلاجة تمتص كمية من الحرارة $|Q_c|$ من خزان حرارة بارد درجة حرارته T_c وتلقي الحرارة الناتجة في الخزان الساخن (شكل 3-6).



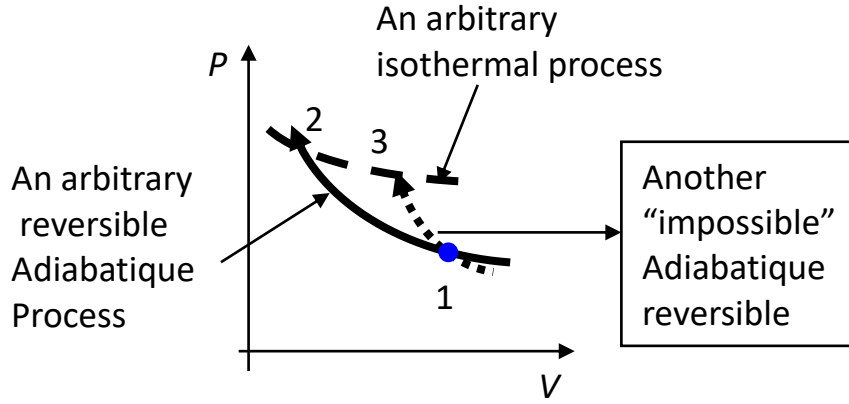
شكل 3-6 تكافؤ صياغتي كلاوزيوس وكلفن بلانك

تبعاً للقانون الأول، مطبقاً على التلاجة، فإن الحرارة التي تخرج منها للخزان الساخن $|Q|$ تساوي مجموع الطاقات التي دخلت إليها أي الشغل $|W|$ زائد الحرارة التي امتصتها التلاجة من الخزان البارد $|Q_c|$. وحيث أن الشغل المتبادل بين الآلتين هو ذاته الحرارة التي سحبها المحرك الافتراضي من الخزان الساخن $|Q_h|$ ، فإن الحرارة $|Q|$ تفوق بالتالي الحرارة $|Q_h|$. يمكن أن نستخدم جزء من الحرارة $|Q|$ التي تسلمها التلاجة للخزان الساخن لتعويض كمية الحرارة التي يسحبها المحرك الافتراضي من الخزان $|Q_h|$. في هذه الحالة سيبقى جزء مقداره $|Q_c|$ يسري باستمرار من الخزان البارد إلى الخزان الساخن. إذا درسنا النظم المكون من المحرك والتلاجة معاً، فإنه لا يستهلك شغلاً حيث أن الشغل متبادل بين عناصره الداخلية وبالتالي لا يعتبر شغلاً، ولكن هذا النظم قام بنقل حرارة من جسم بارد إلى جسم أسخن منه، وهو ما يتعارض بالطبع مع منطوق كلاوزيوس وبالتالي أمكن إثبات أن عدم تحقق صياغة كلفن بلانك يستتبع بالضرورة عدم تحقق صياغة كلاوزيوس. سنتكرد إثبات العكس (أي كون عدم تحقق صياغة كلاوزيوس يستتبع بالضرورة عدم تحقق صياغة كلفن - بلانك) للقارئ. يعتمد الإثبات على نفس المبدأ وهو نفترض أن هناك نظم يستطيع أن يخالف صياغة كلاوزيوس، ونستخدمه لإيجاد نظم آخر يخالف صياغة كلفن بلانك. وبذلك نكون قد أثبتنا التكافؤ الكامل بين الصياغتين.

2-5-6 تكافؤ صياغتي كاراثيودوري وكلفن - بلانك

إن أهم ما يميز صياغة كاراثيودوري وهي الحديثة نسبياً كونها تتعلق بأي إجراء وليس بالضرورة دورة حرارية. نفرض أن لدينا نظم في حالة ابتدائية ما تمثل على خريطة بالنقطة 1 (شكل 4-6). ونفرض أن هناك إجراء لا تبادلي انعكاسي reversible adiabatic يمكن عمله اعتباراً من هذه النقطة يمثل بالخط 1-2. أن صياغة كاراثيودوري تؤكد أنه لا يمكن أن يكون هناك إجراء لا تبادلي انعكاسي آخر يمكن أن يمر بنفس النقطة 1. لنفترض مؤقتاً أننا قد تمكننا من مخالفة صياغة كاراثيودوري وقمنا بإجراء لا تبادلي انعكاسي مختلف يبدأ من نفس الحالة 1 ليصل لحالات أخرى لا تشمل الحالة 2. سنثبت أن ذلك يؤدي بنا لوضع يتناقض مع صياغة كلفن بلانك. فلنرسم إجراء عام بثبوت درجة الحرارة isothermal، يقطع الإجراءين السابقين في النقطتين 2 و 3. بما أن الإجراء 1-3 افترض أنه انعكاسي، فسنعوم بعكسه، ليصبح الإجراء 3-1. وبذلك نكون قد أنشأنا دورة حرارية مكونة من الإجراءات الثلاثة: لا تبادلي انعكاسي 1 - 2، ثم إجراء تبادل حرارة بثبوت درجة الحرارة 2 - 3، وفي النهاية إجراء لا تبادلي انعكاسي 3 - 1. هذه الدورة تتبادل حرارة مع خزان حرارة واحد، حيث أن تبادل الحرارة لا يتم سوى في إجراء واحد (الإجراء 2-3) وهو بثبوت درجة الحرارة، أي أننا نحتاج لخزان واحد. كما أن هذه الدورة تنتج شغلاً (المساحة بداخل الدورة على خريطة PV تمثل الشغل). وبالتالي فإن هذه

الدورة تتاقض مبدأ كلفن بلانك. وبالتالي نخلص إلى أن الإجراء 3-1 لا يمكن عكسه ليصبح الإجراء 1-3، أن أنه إجراء لا انعكاسي. وبالتالي لا يوجد سوى إجراء واحد لاتباعلي انعكاسي يمكن أن يمر بالنقطة 1. يمكن أيضا بسهولة إثبات أن عدم تحقق صياغة كلفن - بلانك يستتبع عدم تحقق صياغة كاراثيودوري وبذلك نصل لتكافؤ الصياغتين.



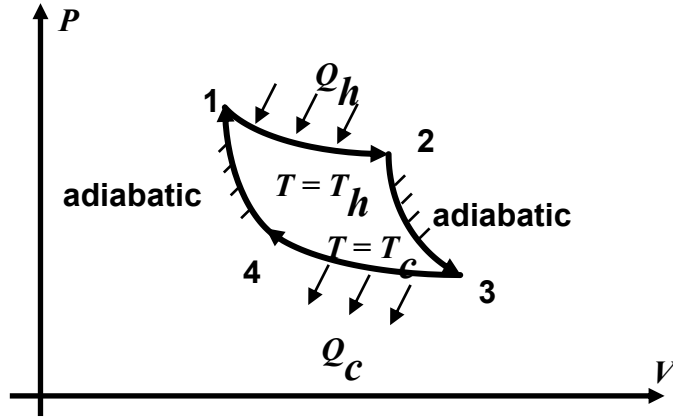
شكل 4-6 تكافؤ صياغتي كاراثيودوري وكلفن-بلانك

6 - 6 دورة كارنو وتبعاتها Carnot cycle and Carnot principles

1-6-6 وصف دورة كارنو

كان كارنو Carnot مهندسا فرنسيا يسعى في القرن التاسع عشر لعمل المحرك المثالي. الكل كان يدرك أن المحركات لا يمكن أن تكون كفاءتها 100%. ولكن المحركات الموجودة آنذ، كانت كفاءتها متواضعة جدا بالنسبة لما نعرفه اليوم. وكانت قضية كارنو كالاتي: إذا كنا لن نصل لكفاءة 100%، فهل الكفاءة المعروفة آنذ هي نهاية المطاف؟ إلى أي مدى ممكن أن نطور المحركات الموجودة؟ وهل هناك حد أقصى نظري للكفاءة أصغر من الواحد، ولكنه أفضل مما هو معروف آنذ؟ وإذا كان هذا الحد موجودا، كيف يمكن بناء محرك يصل أقرب ما يمكن للحد الأقصى؟ ولقد صمم دورة سميت باسمه بعد أن أثبت أنها تحقق أقصى كفاءة ممكنة، بدون مخالفة القانون الثاني. أي أنه من غير الممكن نظريا وعمليا بناء محرك كفاءته أعلى من كفاءة دورة كارنو. بالرغم من أن مثل هذا المحرك غير مجدي من الناحية العملية، إلا إن دورة كارنو لها أهمية كبرى في دراسة الديناميكا الحرارية كما سنري في هذا الفصل. هذه الدورة (شكل 6-5) مكونة من أربعة إجراءات انعكاسية (أو بدقة شبه انعكاسية).

بدءا من النقطة 1، نقوم بإجراء إضافة حرارة $|Q_h|$ بثبوت درجة الحرارة isothermal من خزان حراري heat reservoir درجة حرارته ثابتة T_h . يتمدد الغاز نتيجة لذلك حتى نصل للنقطة 2. نبدأ عندئذ الإجراء الثاني وهو إجراء تمدد لاتباعلي انعكاسي reversible adiabatic expansion، ينخفض فيه الضغط ويزيد الحجم. حيث أن النظم يبذل شغلا، بدون أن يحصل على حرارة، فإن درجة حرارته تنخفض إلى T_c ، وهي النقطة 3. بدءا من تلك النقطة، نقوم بعمل انضغاط بثبوت درجة الحرارة عند الدرجة التي بدأنا بها هذا الإجراء الثالث أي T_c . حيث أن النظم يتلقى شغلا بدون أن ترتفع درجة حرارته، لا بد أن يكون النظم مبردا. يتم ذلك بإزالة حرارة قدرها $|Q_c|$. وعندما نصل لنقطة ما 4، نواصل ضغط الغاز ولكن في إجراء لاتباعلي انعكاسي، مما يؤدي لرفع درجة حرارته إلى الدرجة T_h ، لكي نعود بذلك للنقطة الابتدائية 1 ونكمل الدورة.



شكل 5-6 دورة كارنو

الشغل الصافي $|W|$ وهو المساحة الواقعة بداخل الدورة على خريطة PV . من بقاء الطاقة، من الواضح أن:
 $|W| = |Q_h| - |Q_c|$

إذا عكس اتجاه دورة كارنو (أي أنها تتم مروراً بالنقاط 1 ثم 4 ثم 3 ثم 2 على الترتيب قبل العودة للنقطة 1) فإن محرك كارنو يصبح ثلاجة يبذل عليها شغل قيمته المطلقة $|W|$ فتمتص حرارة $|Q_c|$ من الخزان البارد وتعطي حرارة $|Q_h|$ للخزان الساخن. بما أن الدورة انعكاسية فإن القيم المطلقة لهذه الكميات لا تتغير في الحالتين.

2-6-6 مبادئ كارنو

وضع كارنو عدة مقترحات سميت بمبادئ كارنو Carnot Principles وهي تعتبر نتائج للقانون الثاني.

تنص النتيجة الأولى على:

"من المستحيل بناء محرك حراري يعمل بين خزانين حراريين تكون كفاءته أعلى من محرك حراري انعكاسي يعمل بين نفس الخزانين".

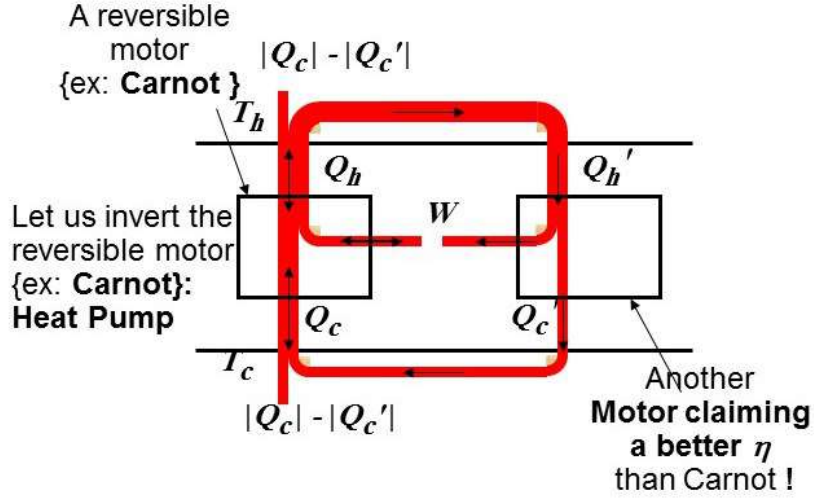
ولإثبات ذلك نفرض جدلاً عكس المبدأ، أي أن هناك محرك لا انعكاسي له كفاءة η_{irrev} أكبر من كفاءة المحرك الانعكاسي η_{rev} ، لكي نثبت في النهاية أن ذلك غير ممكن. إذا عكسنا دور المحرك الانعكاسي (شكل 6-6) فإنه يصبح ثلاجة، وسنستخدم الشغل الخارج من المحرك اللا انعكاسي $|W|$ لتحريك الثلاجة. تسحب الثلاجة حرارة $|Q_c|$ من الخزان البارد وتعطي حرارة $|Q_h|$ للخزان الساخن. فإذا كان المحرك اللا انعكاسي يسحب حرارة $|Q_h'|$ من الخزان الساخن ويلقي بحرارة $|Q_c'|$ للخزان البارد، فإن:

$$\text{if } \eta_{irrev} > \eta_{rev} \Rightarrow \frac{|W|}{|Q_h'|} > \frac{|W|}{|Q_h|} \Rightarrow |Q_h| > |Q_h'|$$

$$|Q_c'| = |Q_h'| - |W|; \quad |Q_c| = |Q_h| - |W| \quad \text{ومن موازنة الطاقة:}$$

$$\Rightarrow |Q_c| > |Q_c'| \quad \text{وبالتالي:}$$

أي أن المجموعة، المكونة من المحرك اللا انعكاسي والمحرك الانعكاسي الذي يعمل كثلاجة، تسحب حرارة صافية من الخزان البارد قدرها $|Q_c| - |Q_c'|$ وتصب نفس الحرارة في الخزان الساخن: $|Q_h| - |Q_h'|$. وذلك بدون بذل أي شغل، وهو ما يناقض القانون الثاني، صياغة كلاوزيوس.



شكل 6-6 كفاءة المحرك الانعكاسي

اما المبدأ الثاني فهو نتيجة مباشرة للمبدأ الأول ويمكن الإثبات بنفس الطريقة: "جميع المحركات الحرارية الانعكاسية التي تعمل بين نفس الخزانين الحراريين لها نفس الكفاءة". (حيث أن كفاءة أي محرك منهما لا تقل عن كفاءة الآخر، لكونهما محركين انعكاسيين، وبالتالي يصبح التساوي هو الحل الوحيد لتحقيق مبدأ كارنو الأول) وفي النهاية فإن النتيجة الثالثة تؤكد أن "كفاءة المحركات الانعكاسية لا تعتمد على نوع المادة المستخدمة ولا على كميتهما ولكن على درجتي الحرارة". وهي نتيجة مستنتجة مباشرة من النتيجة السابقة.

3-6-6 كفاءة دورة كارنو

حيث أن كفاءة جميع المحركات الانعكاسية لا تعتمد على نوع المادة أو كميتهما، وهو ما يؤكد مبدأ كارنو الثالث، فإننا سنستنبط في هذا القسم كفاءة دورة كارنو بافتراض أن المادة المستخدمة هي غاز تصوري كتلته 1 كجم للتبسيط.

$$\text{الإجراء 1 - 2 هو إجراء تمدد بثبوت درجة الحرارة إذن: } |W_{12}| = R T_h \ln(V_2/V_1) = |Q_h|$$

$$\text{الإجراء 3 - 4 هو إجراء انضغاط بثبوت درجة الحرارة إذن: } |W_{34}| = R T_c \ln(V_3/V_4) = |Q_c|$$

$$\text{الإجراء 2 - 3 هو إجراء لاتبادلي انعكاسي، إذن: } (V_3 / V_2)^{\gamma-1} = T_h / T_c$$

$$\text{الإجراء 4 - 1 هو إجراء لاتبادلي انعكاسي، إذن: } (V_4 / V_1)^{\gamma-1} = T_h / T_c$$

$$\text{من العلاقتين السابقتين نخلص إلى أن: } V_3 / V_2 = V_4 / V_1 \Rightarrow V_3 / V_4 = V_2 / V_1$$

وحيث أن المقدار بداخل اللوغاريتم الطبيعي $\ln(\)$ في الإجراءين 1 - 2 و 3 - 4 متساوي، نجد بقسمة العلاقتين

$$\text{المستنتجتين لهذين الإجراءين: } |Q_h|/T_h = |Q_c|/T_c$$

وهي نتيجة هامة لذاتها: "كمية الحرارة المتبادلة مع أي خزان في دورة كارنو تتناسب مع درجة حرارة ذلك الخزان".

تنطبق هذه النتيجة بالتالي على أي دورة انعكاسية أخرى تعمل بين نفس درجات الحرارة.

وبذلك نجد أن كفاءة دورة كارنو تساوي:

$$\eta_{Carnot} = |W| / |Q_h| = (|Q_h| - |Q_c|) / |Q_h| = (T_h - T_c) / T_h = 1 - T_c / T_h$$

6-6-4 المقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة

بما أن كفاءة دورة كارنو لا تعتمد على نوع المادة المستخدمة ولكن على درجات الحرارة فقط، فإنها وسيلة مناسبة لبناء مقياس موضوعي لدرجة الحرارة يسمى المقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة thermodynamic temperature scale. سنسمي درجة الحرارة الجديدة التي سنستنبطها من هذا المقياس T^* وهي قد تختلف من حيث المبدأ عن درجة الحرارة التي نستخدمها إلى الآن T ، لكي نثبت في نهاية القسم أنهما متساويتان.

افرض أن لدينا خزانين حراريين، أحدهما ساخن درجة حرارته T_h^* والآخر بارد درجة حرارته T_c^* . هب أننا وضعنا بينهما محركا انعكاسيا (سيأخذ الرقم 1)، يسحب حرارة مقدارها $|Q_h|$ من الخزان الساخن وينتج شغلا مقداره $|W_1|$ وبالتالي تخرج منه حرارة $|Q_c|$ إلى الخزان البارد. إن كفاءة هذا المحرك، أي كانت المادة التي يستخدمها، لا تعتمد سوى على درجات حرارة الخزانين تبعا لمبادئ كارنو:

$$\eta_1 = |W_1| / |Q_h| = f(T_c^*, T_h^*) = 1 - |Q_c| / |Q_h|$$

لا نعلم شكل هذه الدالة حاليا، ولكننا سنستنبط هذا الشكل من مبادئ كارنو. افرض الآن أننا وضعنا محركين انعكاسيين على التوالي يعملان بين نفس الخزانين (شكل 6-7) أرقامهما 2 و3 على الترتيب. المحرك رقم 2 يأخذ حرارة $|Q_h|$ من المصدر الساخن وينتج شغلا $|W_2|$ وتخرج منه حرارة $|Q_i|$ عند درجة حرارة متوسطة T_i^* تقع بين T_c^* و T_h^* . المحرك رقم 3 يأخذ تلك الحرارة $|Q_i|$ من المحرك الأول، فينتج شغلا $|W_3|$ ويعطي حرارة $|Q_c'|$ إلى الخزان البارد عند درجة حرارة T_c^* .

وحيث أن المحركين 2 و3 انعكاسيان، إذن:

$$\eta_2 = |W_2| / |Q_h| = f(T_i^*, T_h^*) = 1 - |Q_i| / |Q_h|$$

$$\eta_3 = |W_3| / |Q_i| = f(T_c^*, T_i^*) = 1 - |Q_c'| / |Q_i|$$

المجموعة المكونة من المحركين 2 و3 سويا تمثلان محركا انعكاسيا يعمل بين الدرجتين T_c^* و T_h^* . وبالتالي يجب أن تكون لهما نفس كفاءة المحرك الانعكاسي المفرد (أي رقم 1) الذي افترضناه في البداية. أي أنه إذا أخذت المجموعة المكونة من المحركين حرارة $|Q_h|$ من الخزان الساخن، فإنها يجب أن تولد نفس كمية الشغل التي ولدها المحرك المفرد، وتخرج نفس كمية الحرارة المزالة:

$$|W_1| = |W_2| + |W_3| \quad \Rightarrow \quad |Q_c| = |Q_c'|$$

وبالتالي إذا عرفنا الدالة المتممة لدالة الكفاءة: $f_c = 1 - f$

$$f_c(T_c^*, T_h^*) = |Q_c| / |Q_h|; \quad f_c(T_i^*, T_h^*) = |Q_i| / |Q_h|; \quad f_c(T_c^*, T_i^*) = |Q_c'| / |Q_i|;$$

نستنتج بمقارنة المعادلة الأولى من الصف السابق بحاصل ضرب المعادلتين الباقيتين في نفس الصف أن:

$$f_c(T_c^*, T_h^*) = f_c(T_i^*, T_h^*) = f_c(T_c^*, T_i^*)$$

وحيث أن درجات الحرارة الثلاث T_c^* , T_h^* , T_i^* مستقلة عن بعضها البعض، فإن العلاقة السابقة لا يمكن أن تتحقق

إلا إذا كانت الدالة f_c يمكن وضعها على صورة حاصل قسمة دالتين:

$$f_c(T_c^*, T_h^*) = g(T_c^*) / g(T_h^*)$$

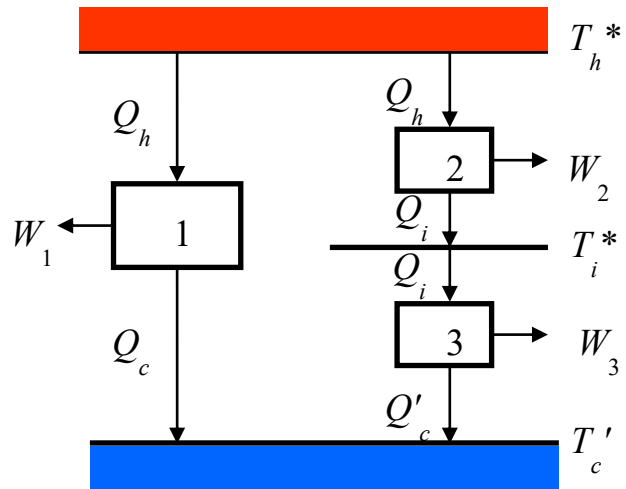
الدالة الأخيرة g يمكن أن تأخذ أية صورة نرغب فيها. أبسط صورة هي: $g(T^*) = T^*$.

وبالتالي تصبح الصورة العامة لكفاءة محرك كارنو:

$$\eta_{Carnot} = f(T_c^*, T_h^*) = 1 - T_c^* / T_h^*$$

بمقارنة تلك الصورة مع الكفاءة التي سبق استنباطها لكارنو بافتراض أن المحرك يعمل بغاز تصوري، نجد أن المقياس

الترموديناميكي لدرجة الحرارة T^* يعطي نفس درجة الحرارة التي كان سيقومها ترمومتر الغاز التصوري T



شكل 6-7 المقياس الترموديناميكي لدرجة الحرارة

6. Second Law of thermodynamics

The description of energy exchanges and/or transformations, which are at the kernel of all processes occurring in the material world, depends on two main pillars: The First and Second Laws of thermodynamics. In this chapter the Second Law will be presented in a rather qualitative way, as a first step, which will be completed in the next chapter to get the general quantitative form. At the end of next chapter, general and important consequences of both laws will be deduced.

6.1. Definitions

In general, the result of any process may be a change in the state of a system and/or its surroundings. If the actions can be reversed such as to let *both* the system and its surroundings restore their initial settings, then the process is said to be reversible. Processes may not be reversible (irreversible) if any dissipative phenomenon (such as friction) was present.

A heat reservoir is defined as a body having a huge thermal capacity that may give or receive any amount of heat without any noticeable change in its temperature, in a manner that is similar to adding a glass of water to the ocean, which will not change sea level.

6.2. Sources of irreversibility

6.2.1. Mechanical friction

If a body was thrown upwards over an inclined surface with a certain initial velocity, most of its initial kinetic energy will be transformed into potential energy. The remaining part will be transformed by mechanical friction with the surface into heat. The body will eventually come back to its initial position, but with a kinetic energy that is less than the original. Heat dissipated to ambient air by friction cannot be used to restore initial kinetic energy. The process is irreversible. Irreversibility is considered as internal or external depending on the place where friction takes place: inside the system or outside it at system boundaries.

6.2.2. Fluid excitation

If a fluid was excited, by stirring for instance, vortices created will eventually damp out by viscous friction. This process cannot obviously be reversed. If fluid is the system, then the process is internally irreversible.

6.2.3. Free expansion

Imagine an enclosure internally separated into two compartments by a wall. One of the compartments contains gas at a certain pressure and ambient temperature; the other is void. If an aperture was opened in the wall, gas will freely expand to occupy the void zone. Freely here means against no resistive force. It is not possible to 'convince' molecules to get back into their original compartment, leaving the other one void, except by doing work. If this work was done, and the whole system was left enough time to cool down to ambient temperature, gas will come back to its original state, but not the surroundings, which have exerted work on the system. The process is thus irreversible.

6.2.4. Mixing

Mixing between two materials can be considered as a double free expansion process in which each material expands to occupy the space that was originally occupied by the other material. Obviously, there is no way we can 'convince' mixed molecules to separate from each other except by an external action implying work and/or heat transfer.

6.2.5. Heat transfer

From our everyday life experience, we know that heat flows from a hot body to a colder one. Heat cannot flow in the opposite direction; unless an external work was supplied (using a refrigerator). If the temperature difference across which heat flows was within the system the

process is internally irreversible. If, on the opposite, system temperature was almost uniform, and temperature difference was with surroundings, it is called externally irreversible.

6.3. Heat engines

Heat engines are machines that work according to a thermodynamic cycle in order to exchange heat and work with surroundings repeatedly. If the objective was to produce work, at the expense of an added heat, it is called a motor. If the objective was to produce a cooling effect, at the expense of work, it is called a refrigerator. Finally, if the objective was to produce a heating effect using supplied work, it is called a heat pump.

As an example of a motor, the steam power plant (Figure 6-1) will be studied. It is based on the observation that work needed for compressing/expanding a liquid is much less than that required for a vapor between the same pressures, due to the large volume of vapor compared to that of a liquid. The plant can be divided into two zones: the low-pressure zone (below the dotted line in Figure 6-1) and the high-pressure zone (above the dotted line). Let us start from pump entry. A work $|W_p|$ is exerted to raise water pressure, which is followed by adding heat $|Q_h|$ in the boiler (evaporator) at constant pressure, from an external heat reservoir at T_h . Heat source can be either burning fossil fuel (petrol, coal) or burning agricultural or urban wastes or nuclear or solar energies, etc. Hot steam at high pressure enters the turbine to produce work $|W_t|$ before leaving as low-pressure steam. Finally, steam condenses in a condenser, by giving heat $|Q_c|$ to another colder heat reservoir at T_c . Liquid water at low pressure is fed to the pump to close the cycle.

There are two important remarks:

- Heat $|Q_h|$ has been added to the cycle at a higher temperature T_h than the temperature T_c at which heat $|Q_c|$ was rejected, because evaporation pressure is much higher than condensation pressure. Hence, it is not possible to reuse rejected heat $|Q_c|$ in the cycle, since a cold reservoir at T_c cannot give heat to a hot reservoir at T_h .
- The quantity $|W_t| - |W_p|$, is positive, since the open system work ($w=|vdP$) of compressing a liquid having a small volume in the pump is much smaller than the work of expanding vapor having a large volume, in the turbine, both operating between the same pressures. This quantity represents the net cycle work $|W_{net}|$.

As a consequence: From energy balance: $|Q_h| = |W_{net}| + |Q_c|$ and since $|Q_c|$ is not zero, cycle efficiency η defined as work gained $|W_{net}|$ divided by the heat paid $|Q_h|$ is always: $\eta < 1$. Please note that efficiency is the ratio of sought for work to the price paid to obtain it: $|Q_h|$.

As for refrigerator and heat pump, they both operate according to the same cycle (Figure 6-2), which is the inverse of that of the motor seen above. In the reversed cycle, heat and work of each process change sign. Hence, evaporator and condenser exchange their roles. The turbine becomes a compressor. The pump should have been transformed into a liquid turbine. However, work gained is too small, so it is usually replaced by a throttle to reduce pressure. If the objective was to obtain the cooling effect $|Q_c|$, the device is called refrigerator. If the objective was to obtain the heating effect $|Q_h|$ the device is called heat pump. Performance of each of the above engines is measured by the so-called coefficient of performance, defined as the ratio of what we get as a useful output ($|Q_c|$ or $|Q_h|$) to the price paid to obtain it (work):

Coefficient of performance of a refrigerator: $COP_{refrig} = |Q_c| / |W|$

Coefficient of performance of a heat pump: $COP_{heatPump} = |Q_h| / |W|$

Note that $COP_{heatPump} > 1$.

6.4. Second Law statements

Second Law completes the First Law, which states that energy is conserved, by stating that some energetic transformations are impossible, even though the total sum of energies involved

is conserved during the transformation. There are many statements of the Second Law that are equivalent as will be shown below.

6.4.1. General statement

“All actual processes are irreversible”. If dissipative phenomena causing irreversibility had a small effect that can be neglected, the process is called “quasi-reversible”. Sometimes, the previous expression is shortened to “reversible”, which is only an approximate non-precise denomination.

6.4.2. Clausius statement

“Heat cannot spontaneously flow from a colder body to a hotter body”. In more general words, the flux of any material quantity cannot be spontaneously transferred from a lower potential to a higher one. Examples of fluxes include the flux of heat, of electric current or of mass, etc. Examples of corresponding potentials include temperature, electric potential or concentration, etc..

6.4.3. Kelvin-Plank statement

“It is impossible to build a heat engine that satisfies the following conditions altogether:

- Works according to a cycle
- Exchanges heat with one reservoir
- Produces work”

For instance, consider a stone that is being dragged over a rough horizontal surface back and forth. This system operates in a cycle exchanging heat (generated due to friction) with one reservoir (ambient air); but it does not produce work, in fact it consumes work to overcome friction. In an isothermal expansion process, work is produced at the expense of heat added from one reservoir; but it does not work according to a cycle. Finally, a heat engine works according to a cycle to produce work, but it exchanges heat with two reservoirs.

6.4.4. Caratheodory statement

“Two different reversible adiabatic processes cannot have a common state”. This less obvious statement is quite helpful in deducing quantitative relations in next chapter.

6.5. Equivalence of Second Law statements

6.5.1. Equivalence of Clausius and Kelvin-Plank statements

This will be proved by ‘*reductio ad absurdum*’, i.e. the converse will first be assumed to prove that this converse is impossible. Let us assume that Kelvin-Plank statement was incorrect, i.e. assume we have a 100% efficiency motor, transforming all heat $|Q_h|$ coming from a reservoir at T_h into work $|W|$. This work can be used to drive a refrigerator (Figure 6-3) taking heat $|Q_c|$ from a reservoir at T_c to reject heat $|Q|$ to the reservoir at T_h . From energy balance: $|Q| = |W| + |Q_c| = |Q_h| + |Q_c|$. Hence, if we take the impossible motor + the refrigerator altogether as a system, the latter will be transferring heat $|Q_c|$ from a cold reservoir at T_c to a hotter reservoir at T_h , without consuming work from an external source, which is impossible from Clausius statement. It is also possible to prove that the violation of Clausius statement would lead to a situation in contradiction with Kelvin-Plank statement, which is left to the reader. Both statements are thus equivalent.

6.5.2. Equivalence of Kelvin-Plank and Caratheodory statements

This will also be proved by ‘*reductio ad absurdum*’. Suppose a reversible adiabatic process was drawn on a P - v chart (Figure 6-4) starting from state 1 to 2. Suppose another (‘*impossible*’) reversible adiabatic process was drawn from the same initial state 1 to other states not including 2. Let us draw an isothermal process starting from point 2 that intersects with the other (‘*impossible*’) process at the state 3. Since process 1-3 is reversible, it will be reversed to be 3-1. The cycle 1-2-3, exchanges heat with only one reservoir at $T_2 = T_3$ and produces work, which is impossible from Kelvin-Plank statement.

6.6. Carnot cycle and its consequences

6.6.1. Carnot cycle description

The objective of Carnot, by designing the cycle named after him, was to explore maximum limits of heat engine efficiency. It is composed of 4 reversible (precisely quasi-reversible) processes (Figure 6-5). Starting from point 1, heat is added $|Q_h|$ at constant temperature from a heat reservoir at T_h . During heat addition, gas expands until point 2. Next, expansion continues adiabatically to point 3. Gas is then compressed isothermally by rejecting heat $|Q_c|$ to a cold reservoir at T_c until point 4 is reached. Compression continues adiabatically to the initial point 1. From energy balance, net cycle work $|W| = |Q_h| - |Q_c|$. In case cycle processes were reversed, it becomes either a refrigerator or a heat pump.

6.6.2. Carnot Principles

First Carnot principle states that:

“It is **impossible** to construct a motor operating between **2 reservoirs** having an **efficiency that is better** than a **reversible** motor”

It will be proved by Reductio ad absurdum. The reversible engine can be reversed to work as a heat pump, which will be driven by another engine (Figure 6-6). Let us temporarily assume that the other engine has a higher efficiency than that of the reversible engine (to prove later that this is not possible). This would mean that for the same work $|W|$, the other engine needs to take a heat $|Q_h'|$ from the hot reservoir (at T_h) that is lower than the heat $|Q_h|$ given by the reversible engine to the same reservoir. From energy balance, heat $|Q_c'|$ exchanged with the cold reservoir (at T_c) will also be less than the corresponding heat $|Q_c|$. If we consider a system composed of both heat engines, it would continuously transfer an amount of heat $|Q_c| - |Q_c'|$ from the cold reservoir to hot reservoir without requiring any external work, which contradicts Clausius statement.

The second principle is a direct consequence. All reversible heat engines working between the same reservoirs have the same efficiency, since none of them could have an efficiency that is lower than the other.

The third and last principle is also a direct consequence, which states that the efficiency of a reversible heat engine does not depend on the nature or quantity of the material used, but only on the temperatures of heat reservoirs attached to them.

6.6.3. Carnot cycle efficiency

Since reversible efficiency does not depend on the materials used in the heat engine, Carnot's efficiency will be deduced for an engine using 1 kg of an ideal gas.

Process 1-2: Isothermal expansion: $|W_{12}| = |Q_h| = R T_h \ln (V_2 / V_1)$

Process 2-3: Adiabatic: $T_3 / T_2 = T_c / T_h = (V_2/V_3)^{\gamma-1}$

Process 3-4: Isothermal compression: $|W_{34}| = |Q_c| = R T_c \ln (V_3 / V_4)$

Process 4-1: Adiabatic: $T_4 / T_1 = T_c / T_h = (V_1/V_4)^{\gamma-1}$

Comparing adiabatic processes we find: $V_2/V_3 = V_1/V_4 \Rightarrow V_2/V_1 = V_3/V_4$

$\Rightarrow |Q_c| / |Q_h| = T_c \ln (V_3 / V_4) / T_h \ln (V_2 / V_1) = T_c/T_h \Rightarrow |Q_c| / T_c = |Q_h|/T_h$

But, net work $|W| = |Q_h| - |Q_c|$

\Rightarrow Cycle efficiency $= |W| / |Q_h| = (|Q_h| - |Q_c|) / |Q_h| = 1 - T_c/T_h$

6.6.4. Thermodynamic temperature scale

Since Carnot's efficiency only depends on temperature, not the nature of fluids involved, it is a convenient mean to build the objective thermodynamic temperature scale. The new temperature will be denoted T^* , which may not, in principle, be the same as the commonly used temperature T appearing in the whole text so far.

Derivation will proceed as follows. Consider two heat reservoirs at temperature, T_h^* and T_c^* ($T_h^* > T_c^*$). Two sets of reversible heat engines will be attached to them (Figure 6-7), each taking a heat $|Q_h|$ from the hot reservoir. Since both sets should have the same efficiency, each set should produce the same amount of work $|W|$ and reject the same amount of heat $|Q_c|$ to the cold reservoir. The first is composed of a single motor (number 1). Its efficiency is:

$$\eta_1 = |W_1| / |Q_h| = f(T_c^*, T_h^*) = 1 - |Q_c| / |Q_h|$$

where f is a universal function that does not depend on the material used by the motor. The second set is composed of two motors in series (number 2 and 3). The first of them takes the heat $|Q_h|$ from the hot reservoir to produce work $|W_2|$ and rejects heat $|Q_i|$ to an intermediate stage at T_i^* ($T_h^* > T_i^* > T_c^*$). The second motor is fed at the intermediate point to produce work $|W_3|$ and reject heat $|Q_c'|$ to the cold reservoir. Obviously, the total work of both sets should be the same, because each set is a reversible engine, which implies having the same efficiency.

$$\text{Hence: } |W_1| = |W_2| + |W_3| \quad \Rightarrow \quad |Q_c| = |Q_c'|. \text{ But}$$

$$\eta_2 = |W_2| / |Q_h| = f(T_i^*, T_h^*) = 1 - |Q_i| / |Q_h|$$

$$\eta_3 = |W_3| / |Q_i| = f(T_c^*, T_i^*) = 1 - |Q_c'| / |Q_i| = 1 - |Q_c| / |Q_i|$$

Hence by defining the complementary function to efficiency: $f_c = 1 - f$:

$$f_c(T_c^*, T_h^*) = |Q_c| / |Q_h|; \quad f_c(T_i^*, T_h^*) = |Q_i| / |Q_h|; \quad f_c(T_c^*, T_i^*) = |Q_c| / |Q_i|;$$

From which one can easily deduce:

$$f_c(T_c^*, T_h^*) = f_c(T_i^*, T_h^*) \cdot f_c(T_c^*, T_i^*)$$

Since T_i^* is totally arbitrary, above relation could only be verified if and only if:

$$f_c(T_c^*, T_h^*) = g(T_c^*) / g(T_h^*)$$

The latter function can take any arbitrary form. For simplicity, take: $g(T^*) = T^*$.

Hence Carnot's efficiency becomes:

$$\eta_{Carnot} = f(T_c^*, T_h^*) = 1 - T_c^* / T_h^*$$

In other words, the thermodynamic temperature scale gives the same temperature as the ideal gas thermometer.

Solved Examples 6: Second law of thermodynamics

Example 6. 1 A steam power plant uses a nearby river having an average temperature of 18°C, as a heat sink. The maximum temperature is dictated by metallurgical considerations to be 700 °C. Heat is added at a rate of 110 MW. Find the maximum power that this plant could possibly generate. What are the actual efficiency and the heat withdrawn to the river if this plant produces 45 MW?

Answer

System: The steam power plant (closed)
Conservation: Only energy
Energies: Heat, Work.
Process: A cycle
Properties: highest and lowest temperatures
Model: Carnot efficiency for maximum power and real efficiency for real power
Extensive: yes 2: Input heat and power \Rightarrow ratio gives efficiency

The maximum efficiency is that of Carnot

$$\eta_{max} = \eta_{Carnot} = 1 - (273+18) / (273+700) = 70.1\%$$

Hence the maximum power $W_{max} = Q \eta_{max} = 110 * 0.701 = 77.1$ MW.

The actual efficiency $\eta_{actual} = W / Q_h = 45 / 110 = 40.9\%$

The heat rejected $Q_c = Q_h - W = 110 - 45 = 65$ MW

Example 6. 2 A Carnot cycle is working between a maximum temperature of T_h and ambient temperature T_o . In order to increase the efficiency an engineer proposes the following solution. The heat sink of this Carnot cycle will be a cold box at T_c ($T_c < T_o$). In order to keep its temperature T_c constant, a refrigerator (using the reversed Carnot cycle) will withdraw heat from the cold box to the ambient air, using part of the engine work. Evaluate this solution.

Answer:

System: 4 systems: 1) The original Carnot cycle; 2) The modified cycle with new cold temperature; 3) The refrigerator 4) combination of the last two systems (closed)
Conservation: Only energy
Energies: Heat, Work.
Process: A cycle
Properties: highest, ambient and lowest temperatures
Model: Carnot efficiency and Carnot COP
Extensive: yes 2: Heats and powers of all systems \Rightarrow ratio gives efficiency and COP

System 1: The original Carnot cycle

$$\text{efficiency } \eta_l = 1 - T_o / T_h \quad (1)$$

System 2: The modified Carnot cycle:

If the engine takes Q_h from the hot reservoir then it rejects

$$Q_c = Q_h \cdot T_c / T_h \quad (2)$$

And the engine work

$$W_e = Q_h (1 - T_c / T_h) \quad (3)$$

The heat that should be withdrawn from the cold box equals the heat added to it: Q_c

System 3: The refrigerator

COP of the refrigerator working between T_o, T_c according to the reversed Carnot cycle is:

$$\text{COP}_{Carnot} = Q_c / W_c = T_c / (T_o - T_c) \quad (4)$$

The work required to drive the refrigerator W_c is:

$$W_c = Q_c / \text{COP} = Q_c (T_o - T_c) / T_c \quad (5)$$

System 4: The combined system of modified Carnot + refrigerator

The net work is $W_{net} = W_e - W_c$

Using equations (3) and (5):

$$W_{net} = Q_h (1 - T_c/T_h) - Q_c (T_o - T_c)/T_c$$

Using eq. (2) we get:

$$W_{net} = Q_h (1 - T_c/T_h) - Q_h (T_o - T_c)/T_h$$

Hence:

$$W_{net} / Q_h = 1 - T_o/T_h = \eta_I$$

Comments:

- 1) *Theoretical efficiencies of both systems are the same*
- 2) *New devices have been added in the proposed new system (cold box and refrigerator), which is a useless investment because efficiency has not improved. In practice, the situation is even worse since the added refrigerator will never have a COP as good as that of the reversed Carnot cycle, hence the efficiency will decrease!*

Example 6.3 In a heat pump catalogue, one can read: “Device is designed to obtain an inside temperature: 27°C by delivering heat to the room at a rate of: 1500 W. Electric Power consumption depends on outside temperature. For an ambient temperature of 10°C, it consumes 80 W. For an ambient temperature of 7°C it consumes 100 W. For an ambient temperature of 0°C, it consumes 140 W. Comment on electric power consumption data for each ambient temperature.

Answer

System: The heat pump (closed)
Conservation: Only energy
Energies: Heat, Work.
Process: A cycle
Properties: Ambient and room temperatures
Model: Carnot COP
Extensive: yes 2: Input heat and power \Rightarrow ratio gives COP

For each case, we will calculate both COP actual and COP Carnot

$COP_{actual} = Q_h / W$ (where $Q_h = 1500$, and W is the given electric power consumption)

$COP_{Carnot} = T_h / (T_h - T_c)$ (where $T_h = 273 + 27 = 300K$)

Case 1: $T_c = 273 + 10 = 283K$

COP actual = $1500/80 = 18.75$ COP Carnot = $300/(300-283)=17.647$

Comment: impossible; data given are obviously wrong.

Case 2: $T_c = 273 + 7 = 280K$

COP actual = $1500/100 = 15$ COP Carnot = $300/(300-280)=15$

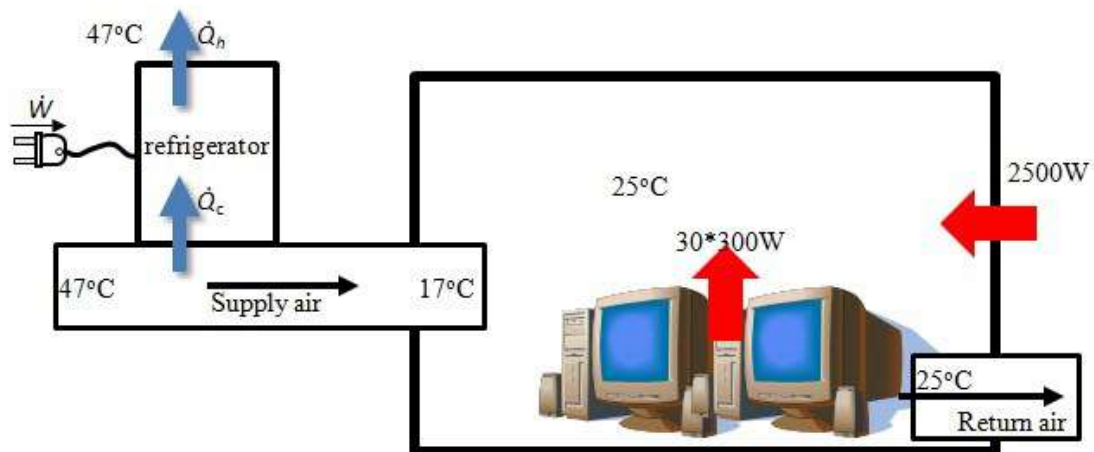
Comment: theoretically possible but practically impossible

Case 3: $T_c = 273 + 0 = 273K$

COP actual = $1500/140 = 10.714$ COP Carnot = $300/(300-273)=11.111$

Comment: possible

Example 6.4 A computer room contains 30 servers, each consuming 300W. Outside conditions are 1bar, 47°C. It is required to let inside temperature be 25°C. Due to temperature difference with outside conditions, heat will infiltrate through walls and windows at a rate of 2500W. In order to carry both heats (computer dissipation and infiltration) an air conditioning system will be installed that injects a supply air at 1bar and 17°C. Return air (i.e. air leaving the room) is at the same conditions as inside the room. Supply air is cooled from ambient to 17°C by an air conditioning system that rejects heat to ambient. If the air conditioning coefficient of performance is only 50% that of a reversible system, what is the electrical power required to drive the air conditioner? What is the heat rejected to ambient air?



Answer:

System: 3 systems: 1) Air in computer room (open, steady flow); 2) Supply air (open, steady flow); 3) The refrigerator (i.e. the air conditioning device, open steady flow)

Conservation: Only energy

Energies: Heat, Work, Air Enthalpy.

Process: A cycle

Properties: Ambient, supply and room temperatures

Model: Carnot COP (a ratio of it) for refrigerator; ideal gas for air

Extensive: yes 2: Input heat and power \Rightarrow ratio gives COP

System 1: Air in the computer room:

Room is in a steady state steady flow process

$$\dot{W} = 0$$

\dot{Q} : The room receives two sources of heat:

From computers: $30 \cdot 300 = 9 \text{ kW}$

and by infiltration: 2.5 kW

$$\Rightarrow \dot{Q} = 11.5 \text{ kW.}$$

$$\Rightarrow \text{Energy balance: } \dot{Q} = \dot{m} (h_{out} - h_{in}) = \dot{m} cp (T_{out} - T_{in})$$

$$\Rightarrow \dot{m} = 11.5 / (1.005 \cdot (25 - 17)) = 1.43 \text{ kg/s}$$

System 2: Supply air:

Air flows in a steady flow process while being cooled by the refrigerator from 47°C to 17°C .

$$\dot{W} = 0.$$

$$\Rightarrow \text{energy balance: } \dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} cp (17 - 47)$$

$$\dot{Q} = 1.43 \cdot 1.005 \cdot (17 - 47) = -43.115 \text{ kW}$$

System 3: Refrigerator (air conditioner)

$|\dot{Q}_c|$ = heat extracted from supply air = 43.115 kW

Actual COP = 50% of Carnot COP

$$\text{But Carnot COP} = T_c / (T_h - T_c) = (17 + 273) / (47 - 17) = 9.666$$

$$\Rightarrow \text{Actual COP} = \frac{1}{2} \text{ Carnot COP} = 4.833 = |\dot{Q}_c| / |\dot{W}|$$

$$\Rightarrow |\dot{W}| = 43.125 / 4.833 = 8.92 \text{ kW} = 12.12 \text{ HP.}$$

$$\text{Heat rejected to ambient air by the refrigerator} = |\dot{Q}_c| + |\dot{W}| = 52.035 \text{ kW}$$

Example 6.5 Ocean temperature at its surface is 27°C . Temperature decreases as we go deep inside the ocean, because solar rays are absorbed, to reach 17°C . It is possible to use this temperature difference to produce electricity, by placing a thermocouple between those temperatures. Two models exist in the market; each of them absorbs 30 W of heat at the hot temperature. Catalog of model 1 states it delivers 0.72 W of electricity, while catalog of model 2 states 1 W of electricity. Which one would you recommend?

Answer

System: Thermocouple
Conservation: Only energy
Energies: Heat, Work.
Process: A cycle
Properties: Upper and inside ocean temperatures
Model: Carnot efficiency as compared to real efficiency
Extensive: yes 2: Input heat and power \Rightarrow ratio gives efficiency

Assume first reversible process and get the corresponding efficiency:

$$T_h = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$T_c = 17 + 273 = 290 \text{ K}$$

Hence efficiency for a reversible cycle (Carnot):

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_c/T_h = 1/30 = 3.3333\%$$

In a second step compare with actual data:

$$\eta_{\text{case 1}} = 0.72 / 30 = 0.024 < \eta_{\text{Carnot}}$$

Comment: possible, irreversible

$$\eta_{\text{case 2}} = 1.00 / 30 = 3.3333\% = \eta_{\text{Carnot}}$$

Comment: theoretically possible, practically impossible

General comment: Recommend case 1, because case 2 is impossible in practice

Example 6. 6 It is required to heat a room by adding 2kW at 29°C, while outside temperature is 5°C. Heat will be provided for 1,000 hours per year over 2 years. Two options are available. The first option is to buy an electric heater of price 150 EGP. The second option is to buy an air conditioning system of price 2,000 EGP. The system can be considered as a heat pump having a COP that is 40% that of a Carnot engine working at the same temperatures. Knowing that the price of a kWh is 0.75 EGP, calculate the sum of initial and running costs of both options over the two years. Which is cheaper?

Answer

System: 2 systems to be compared: 1) The electric heater; 2) The heat pump
Conservation: Only energy
Energies: Heat, Work.
Process: A cycle
Properties: Room and outside temperatures
Model: Carnot COP (a ratio of it) for the heat pump
Extensive: yes 2: Input heat and power \Rightarrow ratio gives COP

For both systems, total heat required

$$Q = \text{Heat power} \times \text{number of hours} = 2 \text{ kW} \times 2,000 \text{ hr} \times 2 \text{ years} = 4,000 \text{ kWh}$$

A) Electric heater:

$$\text{Electric energy required} = \text{heat required} = 4,000 \text{ kWh}$$

$$\text{Running cost} = 4,000 \times 0.75 = 3,000 \text{ EGP}$$

$$\text{Total cost} = 3,000 + 150 = 3,150 \text{ EGP}$$

B) Heat pump (air conditioner):

$$\text{Carnot COP} = (27 + 273) / (27 - 5) = 13.64$$

$$\text{Actual COP} = 13.64 \times 0.4 = 5.4545$$

$$\text{Electric power} = \text{Heat power} / \text{COP} = 733.33 \text{ kWh}$$

$$\text{Running cost} = 733.33 \times 0.75 = 550 \text{ EGP}$$

$$\text{Total cost} = 2,000 + 550 = 2,550 \text{ EGP}$$

Comment: Heat pump is cheaper

Example 6.7 A refrigerator freezer compartment is maintained at -18°C . Refrigerator consumes 0.25 kW of electric power when ambient temperature is at 37°C . Its coefficient of performance (COP) is 40% that of Carnot working between the same temperatures. A) Find the amount of heat power extracted from the freezer. B) Find the time needed to cool and freeze 10 kg of meat starting from ambient temperature until its temperature is -18°C , knowing that: i) Heat capacity of meat BEFORE freezing is: 3.24 kJ/kg K; ii) Meat solidifies at -2°C with a latent heat of 190 kJ/kg; iii) Heat capacity of meat AFTER freezing is: 2.31 kJ/kg K

Answer

System: 2 systems: 1) The refrigerator; 2) Meat to be frozen (closed)
Conservation: Only energy
Energies: Heat, Work for refrigerator; Heat and Internal energy for the meat.
Process: A cycle for the refrigerator; Cooling for meat
Properties: Ambient, solidification and final freezing temperatures
Model: For refrigerator: Carnot COP (a ratio of it); For meat: specific heats (thermal capacities) and latent heat are given
Extensive: yes 2: Input electric power and meat mass \Rightarrow ratio gives required freezing time

System 1: The freezer:

$$\text{COP Carnot} = (-18 + 273) / (37 - (-18)) = 4.636$$

$$\text{Actual COP} = 0.4 \times 4.636 = 1.8545$$

$$\text{Heat power extracted} = 0.25 \times 1.8545 = 0.4636 \text{ kW}$$

System 2: The meat:

$$\text{Heat to start freezing} = m c_{p1} \Delta T = 10 \times 3.24 \times (37 - (-2)) = 1,263.6 \text{ kJ}$$

$$\text{Heat during solidification} = m \times \text{Latent heat} = 10 \times 190 = 1,900 \text{ kJ}$$

$$\text{Heat extracted after solidification} = m c_{p2} \Delta T = 10 \times 2.31 \times ((-2) - (-18)) = 369.6 \text{ kJ}$$

$$\text{Total heat required: Sum of all above heats} = 3,533.2 \text{ kJ}$$

$$\text{Time required} = \text{Total heat} / \text{Heat extraction power} = 3,533.2 / 0.4636 = 7,621 \text{ s}$$

$$\text{Time required} = 7,621 / 3,600 = 2.117 \text{ hr}$$

7. الاضمحلال Entropy

في الفصل السابق تعرضنا للقانون الثاني للديناميكا الحرارية من وجهة نظر كيفية. ورأينا أن هناك صياغات تتعلق بالدورات، وبالأخص كفاءة الدورات، وصياغات أخرى تتعلق بالإجراءات من حيث إمكانية حدوثها من عدمه. في هذا الفصل سندرس القانون الثاني من وجهة نظر كمية سواء بالنسبة للدورة أو الإجراء وذلك عن طريق إدخال مفهوم جديد وهو الاضمحلال Entropy. سيتم التعرف على هذا المفهوم من خلال ثلاث طرق مختلفة. الطريق الأول يعتمد على صياغات كلاوزيوس وكلفن - بلانك، والطريق الثاني ينبع من صياغة كارثيودوري أما الطريق الثالث فهو يستخدم وجهة النظر الميكروسكوبية ونظرية الاحتمالات. إن تعدد زوايا النظر هنا يهدف لترسيخ هذا المفهوم المجرد الجديد في ذهن القارئ.

1 - 7 متباينة كلاوزيوس Clausius Inequality

سبق أن رأينا في الفصل السابق عند دراسة دورة كارنو:

$$|Q_h| / T_h = |Q_c| / T_c$$

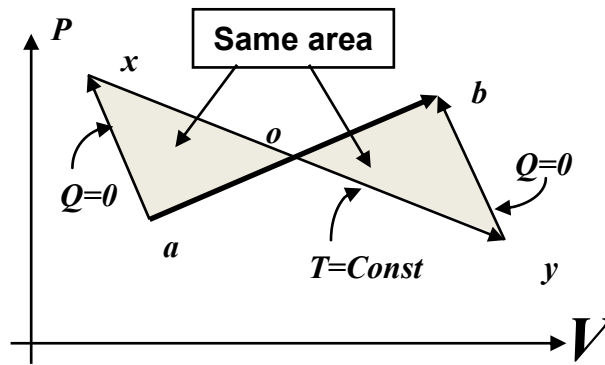
حيث $|Q_h|$ و $|Q_c|$ هما على الترتيب الحرارة المتبادلة مع الخزان الساخن ذي درجة الحرارة T_h والخزان البارد ذي درجة الحرارة T_c . وإذا كانت دورة كارنو تعمل في الاتجاه العادي لها (أي كمحرك حراري) فإن Q_h موجبة و Q_c سالبة. وبناء عليه إذا راعينا الإشارات نجد أن:

$$(Q_h / T_h + Q_c / T_c)_{rev} = 0$$

لقد وضع الرمز rev للدلالة على أن هذه العلاقة تخص المحرك الحراري الانعكاسي reversible heat engine. افترض أن لدينا محرك يتبع دورة تشبه دورة كارنو (إجراءان لا تبادليين وإجراءان بثبوت درجة الحرارة) ولكن الإجراءات لا انعكاسية، كأن تكون مشوبة باحتكاك مثلاً. نعلم من مبادئ كارنو أن هذه الدورة كفاءتها أقل من كفاءة دورة كارنو، معنى ذلك أن لنفس كمية الحرارة المضافة، فإن الشغل الناتج من الدورة اللانعكاسية سيكون أقل. من توازن الطاقة (القانون الأول) نستنتج أن الحرارة المزالة ستكون قيمتها المطلقة أكبر ولكن بما أن إشارتها سالبة إذن:

$$(Q_h / T_h + Q_c / T_c)_{irrev} < 0$$

حيث الرمز $irrev$ يدل على أن المحرك لانعكاسي irreversible engine.



شكل 1-7 إبدال إجراء عام بمجموعة إجراءات مكافئة

لأجل تعميم هذه النتائج على أي دورة عامة، سنبدأ بدراسة الإجراء الانعكاسي العام a general reversible process ab (شكل 1-7) الذي يتم فيه تبادل حرارة Q_{ab} وشغل W_{ab} . يمكن الاستعاضة عن هذا الإجراء الأصلي بمجموعة من الإجراءات الانعكاسية reversible processes المكافئة equivalent. المقصود بكونها مكافئة أنها تبدأ وتنتهي عند نفس الحالتين، كما أنها تتبادل ذات الحرارة وذات الشغل الذي يتبادلها الإجراء الأصلي. الإجراءات المكافئة

تشمل: إجراء لا تبادلي ax adiabatic process، ثم إجراء بثبوت درجة الحرارة xy isothermal process ثم إجراء لا تبادلي yb .

يجب أن يمر الإجراءان اللاتبادليان ax و yb على الترتيب بالحالة الابتدائية a والحالة النهائية b . أما الإجراء بثبوت درجة الحرارة فيختار موضعه بحيث تكون المساحة أسفل الإجراء العام ab مساوية للمساحة أسفل الإجراء $axyb$ على خريطة Pv . أي أن الشغل متساوي في الإجراءين الأصلي والمكافئ.

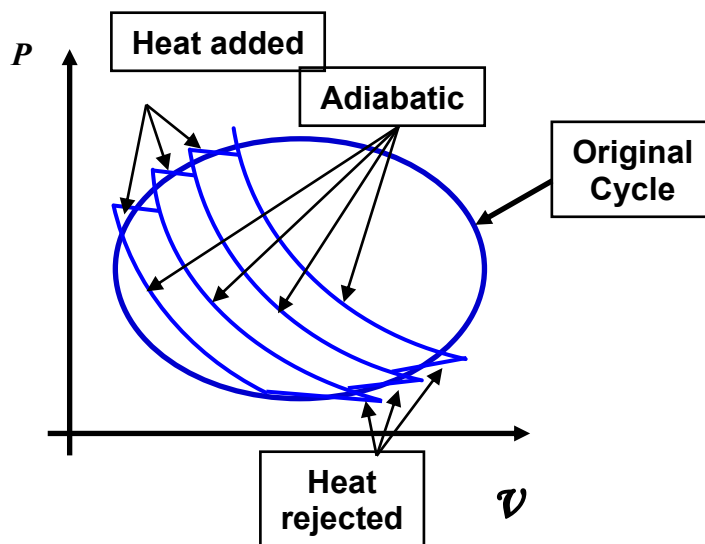
أن تساوي الحالتين الابتدائية والنهائية في الإجراءين يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (وهي خاصة حالة) متساوي في الإجراءين وبالتالي من القانون الأول نستنتج أن: الحرارة المتبادلة متساوية في الإجراءين الأصلي والمكافئ. لاحظ أن تبادل الحرارة في الإجراء $axyb$ يتم في الجزء xy فقط والذي تكون درجة الحرارة فيه ثابتة.

إذا كان لدينا محركا يتبع دورة انعكاسية ما (ليست بالضرورة دورة كارنو)، تضاف فيها الحرارة عند درجات حرارة متغيرة (أي ليس بثبوت درجة الحرارة) كما تزال الحرارة عند درجات حرارة متغيرة أيضا، فإننا يمكن أن نحلل الدورة إلى عدد كبير من دورات كارنو كما هو موضح بالشكل 2-7. نبدأ برسم إجراءين لاتبادليين يقطعان الدورة الأصلية في 4 نقاط. ثم نصل بين الإجراءين بخطين لثبوت درجة الحرارة مما يكون الإجراءات الأربعة لدورة كارنو. نختار موضع الإجراءين بثبوت درجة الحرارة بحيث تكون المساحة داخل دورة كارنو مساوية لمساحة الجزء المقطوع من الدورة الأصلية بذات الأسلوب المتبع في الفقرة السابقة. ثم نكرر ما سبق بإنشاء عدة دورات كارنو تغطي كافة مساحة الدورة الأصلية كما هو مبين بالرسم، فنكون كمن قام بتحليل الدورة الأصلية إلى عدة دورات كارنو مكافئة. لاحظ أن في مجموعة الدورة المكافئة تضاف كميات الحرارة $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n, Q_{n+1}, \dots, Q_{n-1}$ عند درجات الحرارة $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n, T_{n+1}, \dots$ وبالتالي فإن لهذه المجموعة من الدورات المكافئة نجد أن:

$$\sum_i Q_i / T_i \leq 0$$

علامة التساوي تنطبق فقط على الدورة الانعكاسية. أما إذا كانت الدورة الأصلية لا انعكاسية، فحاصل الجمع السابق

يكون سالبا.



شكل 2-7 تحليل دورة عامة لعدد من دورات كارنو

إذا زاد عدد دورات كارنو ليؤول إلى ما لا نهاية، فإن كل جزء صغير في المنحنى يتم فيه تبادل كمية صغيرة تقوّل للصفر من الحرارة. لا يمكن التعبير عن هذه الكمية باستخدام الرمز dQ حيث أن الحرارة ليست خاصة حالة ولكنها تعتمد على نوع الإجراء (سنرى فيما بعد المزيد من التفاصيل حول المقادير التفاضلية المتناهية في الصغر وعلاقتها بخواص الحالة). من الشائع في الكثير من الكتب التعبير عن تلك الكمية باستخدام الرمز δQ ، وأحيانا ما يستخدم الرمز $đQ$ ، وكلاهما غير دقيق رياضيا. سنستخدم بدلا منه الرمز $\dot{Q} dt$ حيث \dot{Q} هو المعدل اللحظي لتبادل الحرارة لوحدة الزمن عند أي نقطة في الدورة و t يمثل الزمن. والآن يمكن تحويل حاصل الجمع لتكامل مكتوب بصورة صحيحة رياضيا:

$$\int_{cycle} (\dot{Q} dt / T) \leq 0$$

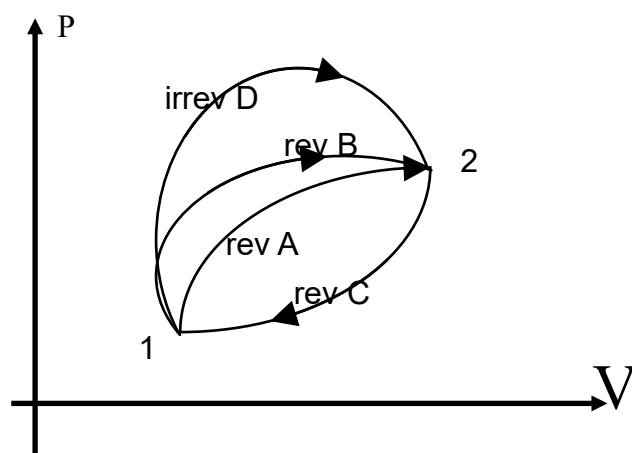
هناك صورة أخرى للتكامل السابق شائعة الاستخدام:

$$\int_{cycle} (\delta Q / T) \leq 0$$

الصورة الأخيرة عليها مأخذ رياضية حيث أنه لا يمكن إجراء التكامل على تفاضل ليس تاما، ولذلك نفضل الصورة السابقة. العلاقة الأخيرة، بأي من الصورتين، تسمى متباينة كلاوزيوس Clausius Inequality وهي تعتبر صورة كمية للتعبير عن القانون الثاني، لكونها تعمم مبادئ كارنو السابق دراستها في الفصل السابق لأي دورة عامة.

2 - 7 الاضمحلال في نظم مغلقة متجانسة Entropy (closed uniform system)

لقد بدأنا دراسة القانون الأول بصياغته لدورة حرارية في نظم مغلقة ثم استنتجنا منه علاقة تخص الإجراء العام وبالتالي خاصة حالة وهي الطاقة الداخلية. بعد ذلك عممنا ما سبق على النظم المفتوحة. في هذا البند سنقوم بنفس الشيء مع اختلاف طفيف. سنبدأ بدورة في نظم مغلقة، لنستنتج علاقة تخص إجراء ومنها نستنتج خاصة حالة جديدة وهي الاضمحلال أو الإنتروبيا Entropy. ولكننا سنشترط في البداية أن تكون درجة الحرارة متجانسة (أي ثابتة في كل نقطة من النظم ولكنها قد تتغير مع الزمن) للتبسيط. ثم ندرس أثر التغير في درجة الحرارة، قبل أن نعمم النتائج للنظم المفتوحة. سندرس الدورة اعتمادا على متباينة كلاوزيوس. نفرض أن هناك حالتين 1 و 2 يصل بينهما ثلاثة إجراءات انعكاسية 1A2 و 1B2 و 2C1 كما في شكل 3-7.



شكل 3-7 استنباط خاصة حالة من القانون الثاني

وبتطبيق متباينة كلاوزيوس على الدورتين الانعكاسيتين، نجد أن:

$$\int_{1A2} (\dot{Q} dt / T) + \int_{2C1} (\dot{Q} dt / T) = 0$$

$$\int_{1B2} (\dot{Q}dt/T) + \int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) = 0$$

وبطرح المعادلتين السابقتين، نجد:

$$\int_{1A2} (\dot{Q}dt/T) = \int_{1B2} (\dot{Q}dt/T)$$

وبما أن الإجراءات بين 1 و 2 (1A2 و 1B2) هي إجراءات عامة لا يشترط فيها إلا أن تكون انعكاسية، إذن فالتكامل في المعادلة السابقة لا يعتمد على الإجراء (طالما أنه انعكاسي) ولكن على الحالتين 1 و 2 فقط. وعلى هذا فإننا سنعرف خاصة حالة جديدة وهي الاضمحلال (انتروبيا S Entropy) كالتالي:

$$S_2 - S_1 = \int_{rev12} (\dot{Q}dt/T) \quad (*)$$

حيث $rev12$ تعني أي إجراء انعكاسي يصل من الحالة 1 إلى الحالة 2. يلاحظ أن الاضمحلال خاصة حالة كمية. يمكن أيضا تعريف الاضمحلال النوعي s Specific Entropy على أنه الاضمحلال منسوباً لوحدة الكتلة أما الاضمحلال النوعي الجزيئي \bar{s} Molal Specific Entropy فهو الاضمحلال منسوباً لعدد الأوزان الجزيئية. لندرس الآن ماذا يحدث إذا كان الإجراء لا انعكاسياً. الدورة المكونة من الإجراءات 1D2C1 (شكل 3-7) تحتوي على إجراء لا انعكاسي 1D2 بالإضافة للإجراء الانعكاسي 2C1 وبالتالي فهي دورة لا انعكاسية. إذن فإن متباينة كلاوزيوس تعطي:

$$\int_{1D2} (\dot{Q}dt/T) + \int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) < 0$$

وحيث أن التكامل الثاني يتم على إجراء انعكاسي، فإن دمج المعادلة (*) مع المتباينة السابقة، يعطي:

$$\int_{1D2} (\dot{Q}dt/T) < -\int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) = -\int_{2A1} (\dot{Q}dt/T) = \int_{1A2} (\dot{Q}dt/T) = S_2 - S_1$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{12} (\dot{Q}dt/T) + \Delta S_{irrev}; \quad \Delta S_{irrev} \geq 0$$

(as long as state 2 is chronologically after state 1)

وهو قانون عام ينطبق على أي إجراء يتم بدءاً من الحالة 1 وصولاً إلى 2. فإذا كان الإجراء انعكاسياً، تصبح $\Delta S_{irrev} = 0$. أما إذا كان لا انعكاسياً، فإن التكامل الموجود في الطرف الأيمن يكون أصغر منه في حالة الإجراء الانعكاسي وذلك بافتراض أن الحالة 2 تأتي بعد الحالة 1 زمنياً. وفي هذه الحالة يكون $\Delta S_{irrev} > 0$ لكي يعوض الفارق بين التكاملين. لاحظ أن العلاقة السابقة تفترض ضمناً أن الحالة 1 أسبق من الحالة 2، بدون أن يذكر ذلك صراحة، مما قد يخلق إبهاماً لدى المبتدئ. هناك صورة أفضل تجنبنا مثل تلك المشاكل:

$$dS/dt = \dot{Q}/T + dS_{irrev}/dt \quad dS_{irrev}/dt \geq 0$$

من العلاقة السابقة، في أي من الصورتين، نرى أن الاضمحلال خاصة حالة تزيد عند إضافة حرارة وتقل بإزالتها، ولكنها تزيد أيضاً إذا كان هناك أي مصدر من مصادر اللانعكاسية.

3 - 7 الاضمحلال كدالة في باقي خواص الحالة Entropy as a function of state properties

نفرض أن هناك نظم مغلق حدث فيه إجراء انعكاسي تغيرت فيه حالته تغيراً طفيفاً يؤول للصفر فإن الحرارة المتبادلة يعبر عنها بالمقدار التفاضلي:

$$\dot{Q}_{rev} dt = TdS$$

أثناء نفس الإجراء يتم تبادل شغل يؤول إلى الصفر يعبر عنه، في غياب التأثيرات الكهربائية والمغناطيسية إلخ، بالمقدار

$$\dot{W}_{rev} dt = PdV$$

التفاضلي:

ومنه من القانون الأول:

$$\dot{Q}_{rev} dt - \dot{W}_{rev} dt = dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow TdS = dU + PdV$$

العلاقة السابقة تسمى قانون جيبس Gibbs Formula. لاحظ أنها لا تحوي سوى خواص حالة، أي أنها يجب أن تكون صحيحة أيا كان نوع الإجراء: انعكاسي أو لا انعكاسي. كما أنها لم تشترط أي شرط خاص بنوع المادة المكونة للنظم (غاز تصوري مثلا أو سائل ...). الشرط الوحيد كان غياب التأثيرات الكهربائية والمغناطيسية ...

لندرس إجراء لا انعكاسي بين حالتين، مقارنة بإجراء انعكاسي بين نفس الحالتين. التغير في الطاقة الداخلية متساوي في الإجراءين حيث أنها خاصة حالة. وبالتالي فإن الشغل والحرارة في الإجراء اللا انعكاسي ($\dot{Q}_{irrev} dt$ و $\dot{W}_{irrev} dt$) سيكونان مختلفان عن نظيرهما الانعكاسيين بنفس القدر، حيث أنه من القانون الأول:

$$dU = \dot{Q}_{irrev} dt - \dot{W}_{irrev} dt = \dot{Q}_{rev} dt - \dot{W}_{rev} dt = TdS - PdV$$

وبالتالي:

$$\Rightarrow \dot{Q}_{irrev} dt - TdS = PdV - \dot{W}_{irrev} dt$$

$$\Rightarrow TdS_{irrev} / dt = \dot{W}_{friction} \geq 0$$

يسمى الحد الأخير بشغل الاحتكاك، بالرغم من أنه لا يمثل شغلا حقيقيا، ولكنه يمثل فقط الفارق بين الشغل الحقيقي والشغل الذي كان يمكن أن يحدث في إجراء انعكاسي.

ومنه يتضح بجلاء أن مصادر اللا انعكاسية (الكامنة في dS_{irrev}/dt) هي السبب في الفارق بين الشغل المثالي والشغل الواقعي. كما أن التحليل السابق نستطيع أن نفهم منه معنى قانون جيبس. في حالة الإجراء اللا انعكاسي: فإن TdS لا تمثل حرارة، كما أن PdV لا تمثل شغلا، ولكن كلاهما يختلف عن الحرارة أو الشغل الحقيقيين بنفس المقدار، وبالتالي يصبح قانون جيبس صحيحا في جميع الأحوال.

أحيانا ما يكتب قانون جيبس بدلالة الطاقة المحملة بدلا من الطاقة الداخلية. فمن التعريف:

$$H = U + PV \quad \Rightarrow \quad dH = dU + PdV + VdP$$

$$TdS = dU + PdV = dH - VdP$$

وبالتالي تصبح الصورة التي يظهر عليها قانون جيبس:

وهو ما يعتبر التعبير الكمي للقانون الثاني.

بكتابة صياغتي قانون جيبس لوحدة الكتل، والقسمة على T والتكامل نحصل على:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{Pdv}{T} = \int_1^2 \frac{dh}{T} - \int_1^2 \frac{vdP}{T}$$

وهي العلاقات التي سنستند إليها في الفقرات التالية لحساب تغير الاضمحلال في الحالات المختلفة.

7-3-1 تغير الاضمحلال لغاز

في حالة الغاز التصوري، فإن:

$$Pv = RT \quad ; \quad du = c_v dT; \quad dh = c_p dT$$

كما أن السعات الحرارية c_p , c_v ثابتة، وبالتالي بالتكامل:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(v_2/v_1) = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

بالنسبة للغاز شبه التصوري فإن المعادلات التي تحكمه هي نفسها تلك التي تحكم الغاز التصوري، عدا أن السعات الحرارية ليست ثابتة ولكنها تعتمد على درجة الحرارة، مما يغير من نتيجة التكامل. عادة ما تعرف الدوال التالية في درجة الحرارة:

$$s^o(T) = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad v_r(T) = \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{c_v(T)}{RT} dT\right) \quad P_r(T) = \exp\left(\int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{RT} dT\right)$$

حيث T_0 درجة حرارة مرجعية ما. عادة ما توضع هذه الدوال في جداول للغازات المختلفة. باستخدامها نجد أن:

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln(P_2/P_1) = s^o(T_2) - s^o(T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

في حالة الإجراء بثبوت الاضمحلال isentropic، $s_2 = s_1$ ، فإن العلاقة السابقة يمكن أن تعطينا بالتعويض:

$$P_2/P_1 = \exp\left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{RT} dT\right) = \frac{P_r(T_2)}{P_r(T_1)} \quad v_2/v_1 = \exp\left(-\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{RT} dT\right) = \frac{v_r(T_2)}{v_r(T_1)}$$

وهي علاقات بسيطة تسمح بحساب الضغوط أو الحجم بدلالة درجات الحرارة في إجراء لاتبادلي انعكاسي بسهولة باستخدام الجداول.

أما بالنسبة للغازات الحقيقية، فإن هناك جداول لعدد منها يعطي قيم الاضمحلال بدلالة الضغوط ودرجات الحرارة. تم إنشاء هذه الجداول باستخدام علاقات ماكسويل الترموديناميكية (في صورة معادلات تفاضلية جزئية). كما تم إنشاء خريطة عامة لتغير الاضمحلال لجميع الغازات الحقيقية باستخدام الانضغاطية وهي المسماة خريطة انحراف الاضمحلال (عن السلوك التصوري) Entropy deviation chart (wrt ideal behavior). سيتم دراسة كيفية إنشاء الجداول في الجزء الثاني من الكتاب، ولكننا نستطيع أن نستخدم الخرائط الناتجة (الموجودة في الجداول الترموديناميكية) في هذا الجزء.

2-3-7 تغير الاضمحلال للمواد السائلة والصلبة

حيث أن حجم السوائل والمواد الصلبة لا يتغير فإن:

$$s_2 - s_1 = s^o(T_2) - s^o(T_1)$$

وفي الحالة الخاصة التي يكون فيها التغير في درجة الحرارة صغيرا، فإن:

$$s_2 - s_1 \sim c \ln(T_2 / T_1)$$

3-3-7 تغير الاضمحلال أثناء تغير الطور

حيث أن الاضمحلال خاصة كمية، فإن الاضمحلال النوعي لبخار رطب مثلا، يمكن حسابه من الاضمحلال النوعي

لكل من السائل المشبع s_f والبخار المشبع s_g ومعامل الجفاف x :

$$s = x s_g + (1 - x) s_f = s_f + x s_{fg} = s_g - (1 - x) s_{fg} \quad (s_{fg} = s_g - s_f)$$

لاحظ أنه أثناء تغير الطور بثبوت الضغط، تكون درجة الحرارة أيضا ثابتة ومنه يمكن إيجاد تغير الاضمحلال أثناء

$$T ds = dh \Rightarrow s_{fg} = h_{fg} / T$$

4-3-7 تغير الاضمحلال لمخاليط الغازات

إذا كان لدينا مخلوطا من غازات تصورية ideal gas mixture نسبة الوزنية x_i mass fraction ونسبه الجزيئية

(أو الحجمية) y_i mole or volume fraction فإن اضمحلال المخلوط mixture entropy يحسب من اضمحلال كل

غاز فيه s_i على أساس نموذج دالتون Dalton model: كل غاز يشغل كامل حجم الوعاء وله نفس درجة حرارة المخلوط،

$$s = \sum_i x_i s_i \quad \bar{s} = \sum_i y_i \bar{s}_i \quad \text{Partial pressure } P_i$$

ولكن ضغطه هو الضغط الجزئي P_i : لاحظ أن إجراء الخلط هو إجراء لا انعكاسي يزيد فيه الاضمحلال بالضرورة. لنأخذ مثلا مبسطا. افترض أن لدينا

غازان 1 و 2 في حجرتين متجاورتين معزولتين حراريا، وكان لهما نفس الضغط والحجم ودرجة الحرارة:

$$P_1 = P_2 = P; T_1 = T_2 = T; V_1 = V_2 = V$$

$$m_i = \mu_i (PV / \bar{R}T) \quad \text{كتلة كل غاز تتحدد من معادلة الحالة للغازات التصورية:}$$

سنقوم بإلغاء الجدار الفاصل بين الحجرتين، بحيث يختلط الغازان ليكونا مخلوطا حجمه $V_{mix}=2V$. وحيث أن الخزائين معزولان حراريا، فستظل درجة الحرارة ثابتة $T_{mix}=T$. وحيث أن كل غاز سيتمدد لضغطه الابتدائي بثبوت درجة الحرارة، فإن ضغط كل غاز سينخفض ليصبح ضغطه الجزئي هو نصف الضغط الابتدائي:

$$P_{1-after} = P_{2-after} = P/2$$

وبالتالي يكون ضغط المخلوط هو نفسه الضغط الابتدائي: $P_{mix} = P/2 + P/2 = P$. وبالرغم من أن كل من ضغط ودرجة حرارة المخلوط هما نفسهما ضغط ودرجة حرارة الغازين قبل الخلط، إلا أن الاضمحلال سيزيد، حيث أن إجراء الخلط هو إجراء لا انعكاسي. كل غاز تمدد تمدا حرا في الحيز الذي يشغله الغاز الآخر وانخفض ضغطه بالتالي من الضغط الابتدائي إلى الضغط الجزئي النهائي. فإذا أضفنا التغير في الاضمحلال لكل غاز أثناء التمدد الحر نصل إلى:

$$\begin{aligned} \Delta S &= (PV/\bar{R}T) \{ \mu_1 [c_p \ln(T_{mix}/T_1) + R_1 \ln(V_{mix}/V_1)] \\ &\quad + \mu_2 [c_p \ln(T_{mix}/T_2) + R_2 \ln(V_{mix}/V_2)] \} \\ &= (PV/T) \{ 1/R_1 [0 + R_1 \ln(2)] + 1/R_2 [0 + R_2 \ln(2)] \} = (PV/T) 2 \ln(2) > 0 \end{aligned}$$

وهو يساوي أيضا ΔS_{irrev} حيث أنه لا يوجد أي تبادل للحرارة أثناء هذا الإجراء.

4 - 7 خرائط $T-s$ و $h-s$ $T-s$ and $h-s$ charts

عادة ما يؤخذ الاضمحلال النوعي s specific entropy كخاصة حالة تستخدم في المحور الأفقي لخرائط الخواص الترموديناميكية thermodynamic charts. أما المحور الرأسى فعادة ما يكون الطاقة المحملة النوعية specific enthalpy h (نحصل بذلك على خريطة $h-s$) أو درجة الحرارة T (نحصل بذلك على خريطة $T-s$) (شكل 4-7). إن المساحة أسفل المنحنى المناظر لأي إجراء في خريطة $T-s$ لها معنى خاص. فمن تعريف الاضمحلال

$$\int_1^2 T ds = Q_{12} + \int_1^2 T ds_{irrev} \quad \text{وبالتكامل نجد أن:} \quad T ds = \dot{Q} dt + T ds_{irrev}$$

$$\int_1^2 T ds = q_{12} + \int_1^2 T ds_{irrev} \quad \text{وإذا كتبنا نفس المعادلة لوحدة الكتل:}$$

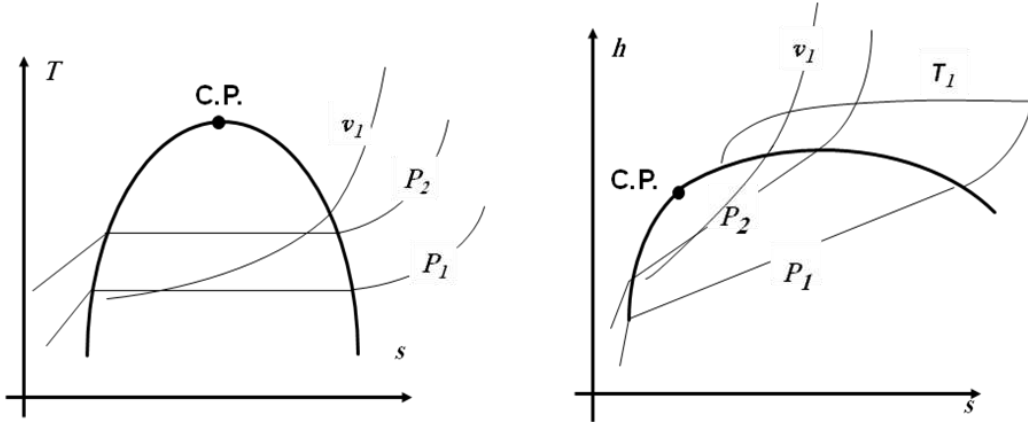
فإذا أهملنا الاحتكاك، تكون المساحة أسفل المنحنى هي ببساطة الحرارة المتبادلة، وهو سبب شعبية هذه الخريطة. لاحظ أن المساحة أسفل إجراء في خريطة $P-v$ كانت تمثل الشغل، وهو سبب شعبيتها أيضا. سندرس فيما سيلي الشكل المتوقع لخطوط ثبوت الإجراءات المختلفة على خريطتي $T-s$, $h-s$.

1-4-7 خطوط ثبوت الحجم constant volume lines

في حالة الغازات التصورية، كما رأينا من قبل، فإن ثبوت الحجم يستتبع:

$$T ds = du + 0 = c_v dT \Rightarrow T = T_0 \exp(s/c_v)$$

وذلك بأخذ درجة الحرارة T_0 مرجع (عنده $s=0$) عند التكامل. من هذه العلاقة يتبين أن منحنى ثبوت الحجم للغازات التصورية في خريطة Ts هو دالة أسية. على خريطة hs يكفي ضرب طرفي المعادلة السابقة في c_p للحصول على h . وبالتالي فإن شكل المنحنى لا يتغير. بالنسبة للغازات الحقيقية، المنحنى ليس دالة أسية ولكنه يشبهها إلى حد كبير من حيث معدل التزايد السريع (أنظر الشكل 4-7).



شكل 4-7 الشكل العام لخريطتي $T-s$, $h-s$ موضحا خطوط التشبع والنقطة الحرجة C.P.

2-4-7 خطوط ثبوت الضغط constant pressure lines

في حالة الغازات التصورية، كما رأينا من قبل، فإن ثبوت الضغط يستتبع:

$$Tds = dh - 0 = c_p dT \Rightarrow T = T_0 \exp(s/c_p)$$

وذلك بأخذ درجة الحرارة T_0 مرجع (عنده $s=0$) عند التكامل. من هذه العلاقة يتبين أن منحنى ثبوت الضغط للغازات التصورية في خريطة Ts هو أيضا دالة أسية، ولكن ميله أقل من منحنى ثبوت الحجم، حيث أن $c_p > c_v$. على خريطة $h-s$ يكفي ضرب طرفي المعادلة السابقة في c_p للحصول على h . وبالتالي الملحوظة الخاصة بالميل تسري هنا أيضا. بالنسبة للغازات الحقيقية فإن الدالة أيضا ليست أسية ولكنها تشبهها إلى حد كبير. بالنسبة لمنطقة البخار الرطب، يجب أن نلاحظ أن ثبوت الضغط يستتبع ثبوت درجة الحرارة. وبالتالي فإن منحنيات ثبوت الضغط على خريطة Ts بداخل منطقة البخار الرطب تصبح خطوطا أفقية. أما على خريطة $h-s$ فإن ثبوت درجة الحرارة له مستتبع مختلف نوعا ما:

$$Tds = dh \Rightarrow dh/ds = T = \text{const}$$

أي أن المنحنيات تصبح أيضا خطوطا مستقيمة ولكنها مائلة بميل يساوي درجة الحرارة. يزداد الميل بزيادة ضغط أو درجة حرارة التبخير ويصبح الخط مماسا لمنحنى التشبع عند النقطة الحرجة.

3-4-7 خطوط ثبوت درجة الحرارة constant temperature lines

بالنسبة لخريطة Ts فإن المنحنيات هي ببساطة خطوط مستقيمة أفقية. أما في خريطة $h-s$ فإن المنحنيات تصبح خطوطا أفقية إذا ابتعدنا عن خطوط التشبع، حيث يتحول البخار لغاز تصوري تتناسب فيه الطاقة المحملة h مع درجة الحرارة T . بالاقتراب من منحنى التشبع، تتبع خطوط ثبوت درجة الحرارة في خريطة $h-s$ نظرا للابتعاد عن سلوك الغاز التصوري. أما بداخل منطقة البخار الرطب، فإن خطوط ثبوت درجة الحرارة هي نفسها خطوط ثبوت الضغط كما ذكرنا آنفا، أي خطوط مستقيمة مائلة.

5 - 7 اضمحلال النظم غير المتجانس Entropy of a non-uniform system

في القسم السابق، ظهرت درجة الحرارة للتبسيط كخاصة حالة للنظم ككل لا تعتمد سوى على الزمن، في الصورة الكمية للقانون الثاني، والتي سنعيد ذكرها هنا لمزيد من البحث:

$$dS/dt = \dot{Q}/T + dS_{irrev}/dt \quad dS_{irrev}/dt \geq 0$$

استخدمنا هنا صورة المعدل الزمني، ولكننا سنقوم في نهاية القسم بتكامل الناتج مع الزمن، لإيجاد صيغة أكثر عمومية لتغير الاضمحلال بين حالتين: حالة ابتدائية 1 وحالة نهائية 2.

لاحظ أن الحرارة بالتعريف تعبر حدود النظم آتية من مصدر خارجي على النظم. قد يتبادل النظم الحرارة مع أكثر من مصدر خارجي عبر نقاط مختلفة على سطحه. كما أن مساحة السطح التي يتم تبادل الحرارة عبرها، قد تشهد اختلافا في درجات الحرارة بين النقاط المختلفة، إذا كان المصدر الحراري ذاته غير متجانس. سنعرف كثافة الفيض الحراري q heat flux density بأنه معدل تبادل الحرارة مع الزمن لوحدة المساحات عبر المساحة الصغيرة dA ، والتي تشكل جزءا من مساحة سطح النظم. وحدات هذه الكمية هي W/m^2 . قد تتغير هذه الكثافة وكذا درجة الحرارة من نقطة لأخرى على السطح، وعليه فإن معدل تبادل الحرارة مع الزمن يحسب من خلال التكامل على كافة نقاط السطح، أي:

$$\dot{Q} = \oint_{Area} \dot{q} dA$$

أما الحد الأول من الطرف الأيمن لصورة القانون الثاني الواردة أعلاه، فيجب إعادة كتابته بصورة أكثر دقة، إذا ما أردنا أخذ أثر تغير درجات الحرارة على كافة نقاط السطح في الاعتبار:

$$dS/dt = \oint_{Area} (\dot{q}/T) dA + dS_{irrev}/dt$$

تكامل العلاقة السابقة مع الزمن يعطي:

$$\Delta S = \int_t \left[\oint_{Area} (\dot{q}/T) dA \right] dt + \Delta S_{irrev}$$

كثيرا ما يمكن تبسيط التكامل في العلاقتين السابقتين، بافتراض أن تبادل الحرارة يتم عبر عدد محدود N من المساحات

A_i ، التي تنتمي لسطح النظم وأن درجة الحرارة T_i لا تتغير على كل مساحة منها:

$$\oint_{Area} (\dot{q}/T) dA = \sum_{i=1}^N \left(\int_{A_i} \dot{q} dA \right) / T_i = \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i / T_i$$

حيث \dot{Q}_i يمثل الحرارة المتبادلة على المساحة A_i لوحدة الزمن.

أما إذا كانت درجة الحرارة لا تتغير أيضا مع الزمن، فإن تغير الاضمحلال يختصر للصورة:

$$\Delta S = \int_t \left[\oint_{Area} (\dot{q}/T) dA \right] dt + \Delta S_{irrev} = \sum_{i=1}^N Q_i / T_i + \Delta S_{irrev}$$

حيث Q_i هي كمية الحرارة التي تم تبادلها خلال زمن الإجراء. الصيغة الأخيرة تظهر بشكل شائع في العديد من

المصادر، ولكننا قمنا هنا باستنباطها بحرص بدءا من الصورة العامة لكي يتمكن القارئ من معرفة الشروط اللازمة لاستخدامها.

6 - 7 اضمحلال النظم المفتوح Entropy of an open system

1-6-7 استنباط الصورة العامة

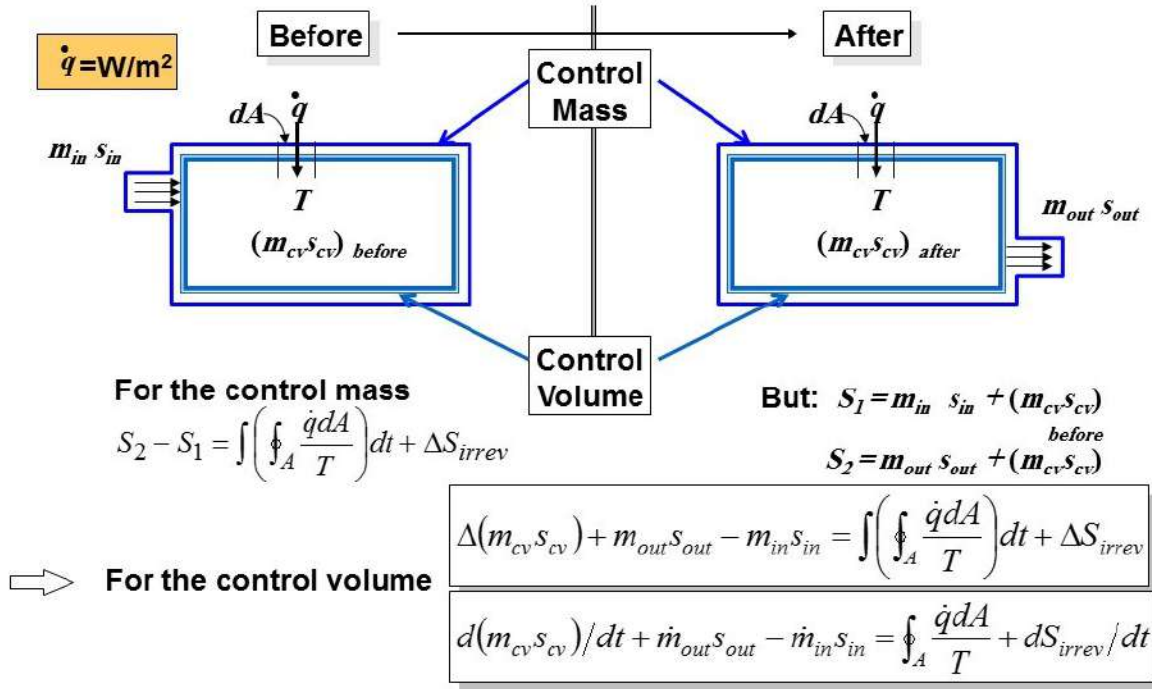
لندرس حالة نظم مفتوح control volume، ويكتب اختصارا cv (شكل 7-5). في البداية كانت الكتلة بداخل النظم

$m_{cv,before}$ واضمحلالها النوعي $s_{cv,before}$. يدخل هذا النظم كتلة مقدارها m_{in} اضمحلالها النوعي s_{in} وتخرج كتلة m_{out}

اضمحلالها النوعي s_{out} . كما يمكن للنظم أن يتبادل حرارة عبر الجدار. نفرض أنه من خلال المساحة الصغيرة dA تكون

درجة الحرارة ثابتة وتساوي T تدخل حرارة بمعدل زمني $\dot{q} dA$ ، حيث تمثل \dot{q} الحرارة المضافة لوحدة المساحات ولوحدة

الزمن. يصل بذلك النظم إلى الحالة النهائية حيث تكون الكتلة بداخله $m_{cv,after}$ واضمحلالها النوعي $s_{cv,after}$.



شكل 5-7 اضمحلال النظم المفتوح

لأجل حساب التغير في اضمحلال النظم المفتوح (المحدود في الشكل 5-7 بخط مزدوج) باستخدام العلاقة المستتبطة أعلاه للنظم المغلق، سنبدأ أولاً بدراسة النظم المغلق control mass ويكتب اختصاراً cm (المحدود في الشكل 5-7 بالخط المفرد). هذا النظم المغلق يضم المادة بداخل النظم المفتوح بالإضافة للمادة التي ستدخله في بداية الإجراء (القسم الأيسر من الشكل 5-7). وهو يتتبع هذه المادة التي ستصبح في نهاية الإجراء المادة بداخل النظم المفتوح بالإضافة للمادة التي خرجت منه (القسم الأيمن من الشكل 5-7). التغير في اضمحلال هذا النظم المغلق cm سبق أن عرفناه وهو:

$$S_{cm,after} - S_{cm,before} = \int_t \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) dt + \Delta S_{irrev}$$

حيث \dot{q} هو معدل دخول الحرارة لوحدة المساحات عبر أية نقطة على سطح النظم، و T درجة الحرارة عند نفس النقطة. أما ΔS_{irrev} فيعبر عن مصادر اللانعكاسية الداخلية للنظم. ولكن:

$$S_{cm,before} = m_{in} s_{in} + (ms)_{cv,before}$$

$$S_{cm,after} = m_{out} s_{out} + (ms)_{cv,after}$$

إذن التغير في اضمحلال النظم المفتوح cv هو:

$$(ms)_{cv,after} - (ms)_{cv,before} = (ms)_{in} - (ms)_{out} + \int_t \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) dt + \Delta S_{irrev}$$

وإذا أردنا كتابة نفس المعادلة كمعدل زمني:

$$d(ms)/dt_{cv} = (\dot{m}s)_{in} - (\dot{m}s)_{out} + \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) + dS_{irrev}/dt$$

لاحظ أن الزيادة في الاضمحلال نتيجة للا انعكاسية التي ظهرت هنا تتعلق بالمصادر الداخلية للنظم المفتوح فقط (احتكاك داخلي، سريان حرارة بين نقطتين داخليتين للنظم ...). أما إذا كان مصدر الحرارة الخارجي خزان حراري له درجة حرارة أعلى من النظم (وهو أمر طبيعي لتسهيل نقل الحرارة بسرعة)، فإن ذلك يمثل مصدرا خارجيا للا انعكاسية. لحسابها، يجب دراسة نظم أكبر مكون من النظم المفتوح والكتل الداخلة فيه والخارجة منه بالإضافة لخزان الحرارة. عندئذ نحسب التغير في اضمحلال كل نظم على حدة، ثم نجمع الكميات المحسوبة لنجد التغير في اضمحلال المجموعة. حيث أن المجموعة تمثل نظاما منعزلا لا يتبادل حرارة ولا مادة مع الجوار فإن ما حسبناه سيكون مكونا فقط من الاضمحلال الناتج عن اللا انعكاسية.

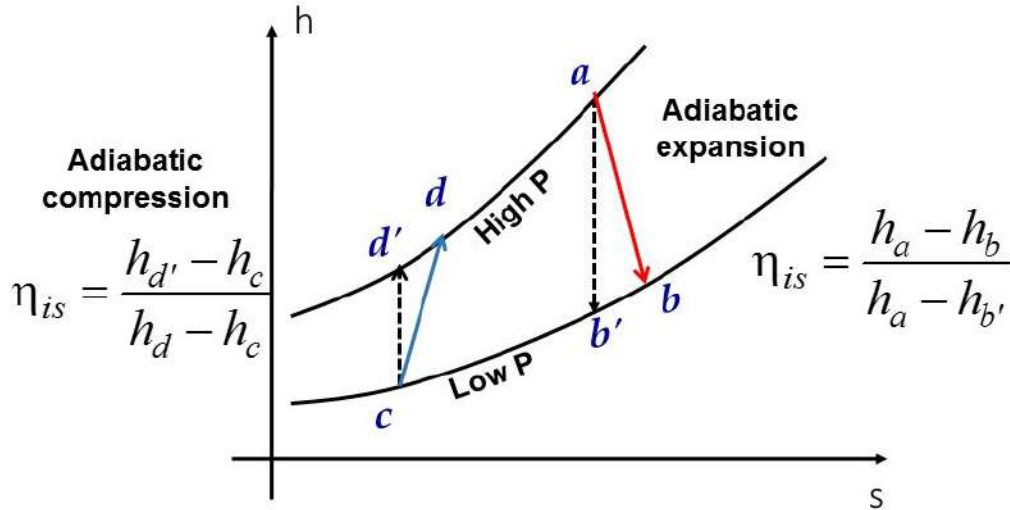
2-6-7 الكفاءة اللا اضمحلالية Isentropic efficiency

في الإجراء اللاتبادلي ($Q_{12} = 0$)، إذن: $ds = ds_{irrev}$. فإذا كان الإجراء لا تبادلي انعكاسي Reversible Adiabatic أصبح التغير في الاضمحلال صفرا أي أن الإجراء يصبح بثبوت الاضمحلال Isentropic Process. يرسم هذا الإجراء على خريطة Ts, hs كخط رأسي لأعلى (طاقة محملة وبالتالي درجة حرارة أعلى) إذا كان هناك انضغاط أو لأسفل إذا كان هناك تمدد.

أما إذا كان الإجراء لانعكاسي فإن الاضمحلال سيزيد أيا كان اتجاه الإجراء (انضغاط أو تمدد) وينحرف بالتالي خط الإجراء اللا تبادلي قليلا جهة اليمين (شكل 6-7).

أي أنه في حالة التمدد من الحالة a عند ضغط P_2 إلى ضغط P_1 ينحرف المنحنى إلى اليمين فيصل إلى الحالة b بدلا من b' وفي حالة الانضغاط بين نفس الضغوط من الحالة c ينحرف المنحنى إلى اليمين أيضا فيصل إلى d بدلا من d' . هذه هي الإجراءات الواقعية التي تحدث أثناء التمدد expansion في توربين turbine أو بوق nozzle أو الانضغاط compression في ضاغط compressor أو ناشر diffuser. لوصفها عرفت الكفاءة اللا اضمحلالية Isentropic Efficiency η_{is} كنسبة بين الإجراء الواقعي والإجراء الانعكاسي المثالي بحيث تقل دائما عن الواحد، أي:

$$\eta_{is,expansion} = (h_a - h_b)/(h_a - h_{b'}); \quad \eta_{is,compression} = (h_{d'} - h_c)/(h_d - h_c)$$



شكل 6-7 الكفاءة اللا اضمحلالية

7 - 7 Entropy from Caratheodory صياغة كاراثيودوري الاضحلال من صياغة كاراثيودوري

1-7-7 التفاضلات التامة total (or exact) differentials

قبل اشتقاق معادلة للاضحلال من صياغة كاراثيودوري، يلزمنا أن نسترجع بعض المعلومات الخاصة بالتفاضلات التامة total differentials. إن المقدار التفاضلي (du) لدالة متصلة ما u يحقق الشرط البديهي التالي: $\int_1^2 du = u_2 - u_1$. أي أن ناتج تكامل المقدار التفاضلي بين نقطتين يعتمد على نقطة البداية ونقطة النهاية فقط لا غير وليس على كيفية الوصول بين هاتين النقطتين. وهو المفهوم الذي أدخلناه في بداية الكتاب حينما تحدثنا عن خواص الحالة. يقال لهذا المقدار التفاضلي أنه تفاضل تام. أما المقدار التفاضلي Pdv مثلا، فهو يؤول للصفر أيضا (مثله كمثال (du) ولكن تكامله بين نقطتين (والذي قد يمثل الشغل في غياب الاحتكاك) لا يعتمد فقط على نقطتي البداية والنهاية ولكنه يعتمد أيضا على كيفية الوصول بين هاتين النقطتين: $\int_{1A2} Pdv \neq \int_{1B2} Pdv$. نتيجة أي من التكاملين تمثل المساحة أسفل منحنى تغير الضغط مع الحجم، أي أنها تعتمد على شكل المنحنى. وهو أيضا ما رأيناه حينما تحدثنا عن الشغل كدالة مسار وليس خاصة حالة، يقال للمقدار التفاضلي السابق أنه تفاضل غير تام. ما ذكر أعلاه لا يعدو كونه التعبير الرياضي لما قيل في بداية المنهج للتمييز بين الكميات التي يمكن أن توصف بكونها خاصة حالة (التغير فيها تفاضل تام) وبين تلك التي لا يمكن وصفها كخاصة حالة (التغير فيها ليس تفاضلا تاما). بصورة عامة، إذا كانت هناك كمية تفاضلية يظهر فيها أكثر من متغير مثلا: $f(x, y) dx + g(x, y) dy$ كيف نعرف إن كانت تفاضلا تاما أم لا؟ أجاب عن هذا السؤال أويلر Euler الذي استنبط الشرط التالي والذي عرف باسمه لكي يصبح هذا المقدار تفاضلا تاما:

$$(\partial f / \partial y)|_x = (\partial g / \partial x)|_y$$

لإثبات ذلك، هب أننا تمكنا من وضع المقدار التفاضلي في صورة تفاضل تام: $dh = f(x, y) dx + g(x, y) dy$ حيث أن h هي دالة نسعى لمعرفة إن كانت موجودة أم لا. عندئذ بتطبيق قاعدة السلسلة، يجب أن يكون:

$$dh = \partial h / \partial x dx + \partial h / \partial y dy$$

$$\Rightarrow f = \partial h / \partial x ; g = \partial h / \partial y ;$$

$$\Rightarrow \partial^2 h / \partial x \partial y = \partial f / \partial y = \partial g / \partial x$$

إذا لم يحقق المقدار التفاضلي هذا الشرط يمكن أحيانا أن نضربه في معامل (يسمى معامل المكاملة integrating factor) كما يوضح المثال التالي.

فلندرس المقدار التفاضلي:

$$2ydx + xdy$$

$$\partial(2y) / \partial y = 2 \neq \partial(x) / \partial x = 1$$

إذن فهو ليس تفاضلا تاما. ولكن بضرب المقدار السابق في x نحصل على مقدار جديد: $2xydx + x^2dy$

$$\partial(2xy) / \partial y = 2x = \partial(x^2) / \partial x = 2x$$

أي أنه أصبح تفاضلا تاما. في الواقع يمكن استنباط دالة من هذا المقدار:

$$h = x^2y \Rightarrow dh = 2xydx + x^2dy$$

$$\Rightarrow \int_1^2 (2xydx + x^2dy) = h_2 - h_1$$

2-7-7 اشتقاق العلاقة بين الاضحلال وباقي الخواص من صياغة كاراثيودوري

تمثل أية نقطة على خريطة $P-v$ حالة محددة لها خواص حالة معروفة. خطوط تساوي الضغط أو تساوي الحجم أو تساوي درجة الحرارة تمثل كل منها مجموعة منحنيات لها أشكال مختلفة (شكل 7-7 الجانب الأيسر). عند أية نقطة على

هذه الخريطة تكون خواص الحالة هي القيم الواردة على الخطوط التي تمر بها. بديهي أن خطوط تساوي أية خاصية حالة لا تتقاطع بين بعضها البعض لأن خاصية الحالة عند أية نقطة لا يمكن أن يكون لها قيمتين مختلفتين.

إن صياغة كارثودوري توهلنا لتعريف خاصة حالة جديدة. هذه الصياغة تبتئنا بأن الإجراءات اللاتبادلية الانعكاسية المختلفة لا يمكن أن تتقاطع في نقطة واحدة (أي لا يمكن أن تكون هناك حالة مشتركة بينهما إلا إذا كان الإجراءان منطبقين بالطبع). معنى هذا أننا نستطيع أن ننشئ خاصة حالة جديدة (سنسميها S) بحيث تظل ثابتة أثناء أي إجراء لا تبادلي انعكاسي reversible adiabatic بينما تأخذ قيما مختلفة على الإجراءات اللاتبادلية اللانعكاسية irreversible adiabatic المختلفة (شكل 7-7 الجانب الأيمن). واضح أنه لو كانت الإجراءات اللاتبادلية الانعكاسية تتقاطع (وهو ما تستبعده صياغة كارثودوري) لما أمكن تكوين هذه الخاصة وإلا فأية قيمة ستأخذها عند نقطة التقاطع؟.

لندرس المقدار التفاضلي الآتي لنرى ما يحققه هذا المقدار في الإجراءات المختلفة:

$$du + Pdv \quad (*)$$

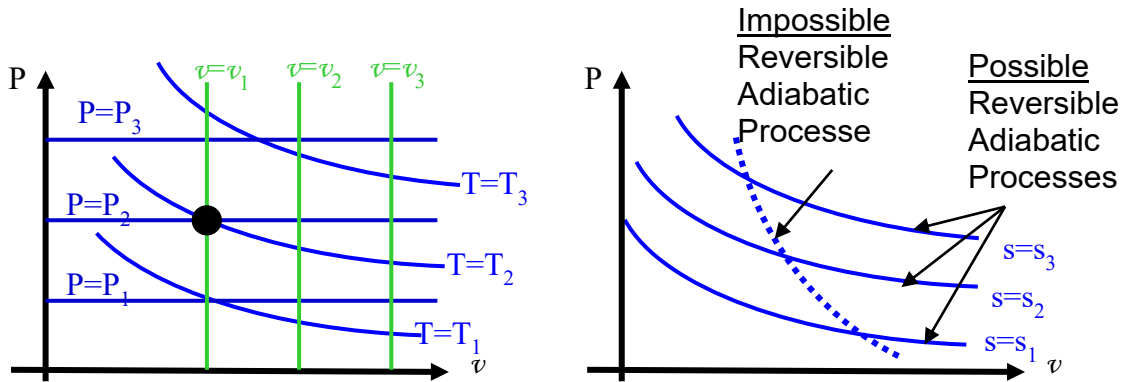
في حالة إجراء لا تبادلي انعكاسي، فإن الحد الثاني يمثل الشغل (حيث أننا حددنا أن الإجراء انعكاسي):

$$\dot{w}_{rev} dt = Pdv$$

وبالتالي فإن المقدار الممثل بالصيغة (*) ككل يمثل الحرارة وهي صفر حيث أننا حددنا أنه إجراء لاتبادلي.

$$du + Pdv = du + \dot{w}_{rev} dt = \dot{q}_{rev} dt = 0 \quad (\text{because reversible and adiabatic})$$

وبالتالي فإن المقدار التفاضلي (*) يساوي صفر أثناء الإجراء اللاتبادلي الانعكاسي.



شكل 7-7 خواص الحالة والاضمحلال كخاصة حالة جديدة

هذا المقدار التفاضلي يحقق جميع الشروط المطلوبة، عدا واحدة: إنه ليس تفاضلا تاما، وهو شرط ضروري للتعبير عن خاصية حالة. هل هناك معامل مكاملة يستطيع أن يحل هذه المشكلة؟ الإجابة نعم في حالة الغازات التصورية: وهو يساوي $1/T$. لإثبات ذلك، فلنكتب المقدار التفاضلي بعد ضربيه في معامل المكاملة:

$$(du + Pdv) / T = (c_v/T) dT + (P/T) dv .$$

شرط أويلر يعطي:

$$[\partial(c_v/T)/\partial v]_T = 0$$

$$[\partial(P/T)/\partial T]_v = [\partial(R/v)/\partial T]_v = 0$$

أي أنه بالفعل تفاضل تام. هذا الإثبات اعتمد على خواص الغازات التصورية ولا يصلح بصورة عامة. ولكنه يهدف فقط للتوضيح. إن القانون الثاني (صياغة كارثودوري) هو الضامن لوجود التفاضل التام الذي نبحت عنه بالنسبة لأية مادة

أخرى ليست بالضرورة غازا تصوريا باستخدام نفس العلاقة المستتبطة للغاز التصوري. وبالتالي نحصل على علاقة تعرف الاضمحلال كخاصة حالة وهي ما أثبتناه سابقا بدءا من متباينة كلاوزيوس:

$$ds = (du + Pdv) / T$$

$$ds = 0 \quad \text{For reversible adiabatic processes}$$

للتعرف على إشارة المقدار التفاضلي في حالة إجراء لاتبادلي لا انعكاسي، فإن يجب أن نلاحظ أن الحد الثاني يزيد عن الشغل الحقيقي. في حالة وجود احتكاك مثلا، فإن الشغل الذي يمكن الحصول عليه يقل عن الشغل الانعكاسي. أما إذا كان الشغل سالبا (مبذول على النظم) فإن الشغل يزيد كقيمة مطلقة في وجود الاحتكاك، وبالتالي وبمراعاة الإشارة تكون المتباينة التالية صحيحة في جميع الأحوال:

$$\dot{w}_{real} dt < Pdv$$

وبالتالي فإن المقدار التفاضلي سيكون موجبا حيث أن \dot{q}_{real} تساوي صفرا (الإجراء لا تبادلي) وبالتالي:

$$\dot{q}_{real} dt = 0 = du + \dot{w}_{real} dt = du + Pdv + (\dot{w}_{real} dt - Pdv)$$

وحيث أن الكمية بين قوسين سالبة (بسبب المتباينة الموضحة أعلاه) فإن مجموع الحدين الأول والثاني من الطرف

الأيمن يجب أن يكون موجبا لكي يتحقق كون الطرف الأيسر صفرا:

$$du + Pdv > 0 \quad (\text{adiabatic, but not reversible})$$

أما إذا حدث تبادل للحرارة، فإن المقدار التفاضلي قد يكون موجبا أو سالبا تبعا لاتجاه تبادل الحرارة.

بأخذ ما ذكر أعلاه في الاعتبار بشأن الشغل، أي كون شغل الإجراء الانعكاسي دائما أكبر من شغل الإجراء غير

الانعكاسي، يتبين أن:

$$ds / dt > \dot{q} / T ; \text{ i.e.: } ds/dt = \dot{q} / T + ds_{irrev} / dt.$$

$$ds_{irrev} / dt = 0 \text{ for a reversible process}$$

$$ds_{irrev} / dt > 0 \text{ for an irreversible process}$$

$$ds_{irrev} / dt < 0 \text{ is impossible}$$

8 - 7 Entropy and thermodynamic الاحتمالية والثرموديناميكية probability

هذا القسم يدرس الاضمحلال Entropy من زاوية مختلفة تماما عما سبق، والهدف منه أساسا تعدد الرؤى من زوايا مختلفة عن هذا المفهوم المجرد الجديد كي يسهل تمثله ذهنيا، وبالتالي إيجاد نوع من التوقع لدى القارئ بالحالات التي تستوجب تغيرا في قيمة الاضمحلال واتجاه التغير بالزيادة أو النقصان. ولكن بالرغم من أنه يعطي أيضا تقديرا كميا للاضمحلال إلا أنه يندر أن نلجأ لنتائج هذا الفصل في الحساب العملي، إذ أن ذلك يستتبع غالبا إجراء حسابات معقدة مسبقة تستخدم قواعد الثرموديناميكا الإحصائية Statistical thermodynamic. ولذلك سنكتفي بدراسة حالات بسيطة تعطي فيها قواعد الثرموديناميكا الإحصائية نتائج سريعة، بغرض الفهم أكثر منه بغرض امتلاك وسيلة حساب جديدة. إن الاستيعاب الجيد للمفاهيم المجردة الجديدة، ضروري لأجل التعامل الصحيح مع مسائل الديناميكا الحرارية.

يمكن أن نصل أيضا لمفهوم الاضمحلال Entropy عن طريق الثرموديناميكا الإحصائية وذلك باستخدام نظرية الاحتمالات Theory of Probability. سنبدأ بمراجعة بعض القواعد الخاصة بالعمليات العشوائية stochastic processes.

إذا كان هناك نظم يمكن أن يوجد في عدد من الحالات المختلفة، وكان اختيار كل حالة يتم بصورة تامة العشوائية totally random فإن احتمال أن يوجد النظم على أي حالة يساوي احتمال أن يشغل أي حالة أخرى. ويسمى هذا المبدأ بمبدأ تساوي الاحتمالات Equal probabilities.

على سبيل المثال، فلنعتبر زهر طاولة كثافته متجانسة. إن الرقم الذي يعطيه الزهر في أية رمية هو رقم تام العشوائية، وبالتالي إذا استخدمناه عدد كبير من المرات فسنجد أن احتمال أن نحصل على الرقم 2 مثلا هو $(1/6)$.

أن احتمال أن يقع أحد حادثين متعارضين mutually exclusive events، هو مجموع احتمال وقوع كل حادث على حدة. مثلا، احتمال أن نحصل على (2 أو 5) في رمية لزهر الطاولة هو:

$$1/6 + 1/6 = 1/3$$

إن احتمال أن يقع حادثان مستقلان في وقت واحد هو حاصل ضرب احتمال وقوع الحادثين كل على حدة. مثلا،

$$1/6 \cdot 1/6 = 1/36$$

وفي النهاية فإن عدد الطرق المختلفة التي يمكن أن نرتب بها N شيء مختلف في N حيز مختلف هو $N!$ (مضروب N).

والآن لندرس ما يحدث لصندوق به حاجز داخلي يقسمه لحجرتين متساويتين حجما A و B . الحاجز به ثقب يسمح بحركة الجزيئات بين الحجرتين. الصندوق يحوي N جزيء مرقم، أي أنه يمكن التمييز بين الجزيئات المختلفة. هذه الجزيئات تتحرك بصورة تامة العشوائية، وبالتالي فإن احتمال أن يشغل أي جزيء الحجرة A يساوي احتمال أن يشغل الحجرة B .

إن أي توزيع للجزيئات بأرقامها بين الحجرتين يسمى حالة ميكروسكوبية Microstate، وأي توزيع للجزيئات بين الحجرات لا يتقيد بأرقام الجزيئات ولكن بعدد الجزيئات الكلي في الحجرة A (N_A) وعدد الجزيئات الكلي في الحجرة B ($N_B = N - N_A$) يسمى حالة ماكروسكوبية Macrostate. على سبيل المثال إذا كان هناك 4 جزيئات مرقمة موزعة بين الحجرتين، فإن أحد الحالات الماكروسكوبية هي: جزيء واحد في الحجرة A وباقي الجزيئات الثلاثة في الحجرة B .

هناك أربعة حالات ميكروسكوبية مناظرة لهذه الحالة الماكروسكوبية وهم:

- الجزيء رقم 1 في الحجرة A وباقي الجزيئات في الحجرة B ؛
- الجزيء رقم 2 في الحجرة A وباقي الجزيئات في الحجرة B ؛
- الجزيء رقم 3 في الحجرة A وباقي الجزيئات في الحجرة B ؛
- الجزيء رقم 4 في الحجرة A وباقي الجزيئات في الحجرة B .

إن احتمال جميع الحالات الميكروسكوبية المختلفة متساوي لأن التوزيع تام العشوائية. ولكن هناك أكثر من حالة ميكروسكوبية microstate يمكن أن تشترك في كون عدد الجزيئات في الغرفة 1 مثلا (N_1) متساويا، أي أنها تشترك في نفس الحالة الماكروسكوبية macrostate. يسمى عدد الحالات الميكروسكوبية المناظرة لحالة ماكروسكوبية ما بالاحتمال الترموديناميكي Thermodynamic Probability W . وهو يختلف عن الاحتمال الرياضي Mathematical Probability المعروف، في كونه غير مقسوم على العدد الكلي للاحتتمالات.

إن عدد الطرق المختلفة لترتيب N جزيء في الصندوق (أي الحجرتين معا) هو $N!$. ولكن الجزيئات التي تشغل الحجرة A (N_A) يمكن أن تتوزع بعدد من الطرق يساوي $N_A!$ ، وبالمثل فإن عدد الطرق التي يتوزع بها N_B جزيء في الحجرة B هو $N_B!$. إذن فإن الاحتمال الترموديناميكي thermodynamic probability W_{AB} لتواجد N_A جزيء في الحجرة A و N_B في الحجرة B هو ذاته عدد الحالات الميكروسكوبية Microstates التي تعطي هذا العدد. أي أنه أيضا

عدد طرق توزيع إجمالي الجزيئات N في الحجرتين مقسوما على عدد طرق توزيع N_A جزيء في الحجرة A وعدد طرق توزيع N_B جزيء في الحجرة B :

$$W_{AB} = N! / (N_A! N_B!)$$

كمثال على العلاقة السابقة، أنشئ الجدول 1-7 ليوضح الحالات الماكروسكوبية الممكنة والحالات الميكروسكوبية المناظرة والاحتمال الترموديناميكي وذلك في حالة $N = 4$.

يلاحظ أن الحالات التي يمكن أن نشعر بها هي الحالات الماكروسكوبية فقط حيث أننا لا نستطيع أن نميز بين جزيئين موجودين في نفس الحجرة، أي في نفس الظروف.

نرى من الجدول أن توزع الجزيئات بانتظام بين الحجرتين هي حالة أكثر احتمالا من تجمعهم في أحد الحجرتين. يزداد هذا الفارق بزيادة العدد الإجمالي للجزيئات. يحتوي أي جرام جزيء من المادة على عدد كبير جدا من الجزيئات (وهو عدد أفوجادرو) وبالتالي إذا ملأنا الصندوق بغاز في الظروف العادية، سيكون احتمال توزع الجزيئات بانتظام أكبر بكثير جدا من احتمال تجمعهم في حجرة واحدة. معنى هذا أننا إذا وضعنا كل الجزيئات في حجرة واحدة وتركناها لحركتها العشوائية فإنها بعد قليل ستتوزع بانتظام على الحجرتين. هذا هو إجراء التمدد الحر الذي يصاحبه زيادة في الاحتمال الترموديناميكي. لاحظ أن إثبات ذلك تم هنا بدون الحديث عن فارق الضغط الذي يؤدي حركة الجزيئات من غرفة لأخرى، أو أي قانون فيزيائي ولكنه اعتمد فقط على كون حركة الجزيئات تامة العشوائية وعلى نظرية الاحتمالات التي تحدد الحالة الأكثر احتمالا من وجهة نظر إحصائية محضة.

جدول 1-7 الحالات الماكروسكوبية macrostates والحالات الميكروسكوبية microstates

والاحتمالية الترموديناميكية W thermodynamic probability

لتوزيع 4 جزيئات على حجرتين A, B

Macro state		$N_A - N_B$	Micro states	W
N_A	N_B	0 - 4	$1,2,3,4$	1
		1 - 3	$1, 2,3,4$ $2, 1,3,4$ $3, 1,2,4$ $4, 1,2,3$	4
$W = \frac{N!}{N_A! N_B!}$		2 - 2	$1,2, 3,4$ $1,3, 2,4$ $1,4, 2,3$ $3,4, 1,2$ $2,4, 1,3$ $2,3, 1,4$	6
		3 - 1	$2,3,4, 1$ $1,3,4, 2$ $1,2,4, 3$ $1,2,3, 4$	4
		4 - 0	$1,2,3,4$	1

نفس الشيء يمكن أن يقال عن توزيع غاز بدرجات حرارة مختلفة بين الحجرتين. الحجرة التي بها غاز أعلى في درجة الحرارة، ستحتوي جزيئات لها سرعة v_{rms} (جذر متوسط مربع السرعات، عرفت سلفا أثناء دراسة النظرية الحركية للغازات) أكثر من جزيئات الحجرة الأخرى الأبرد. من خلال الحركة العشوائية للجزيئات بين الحجرتين من جهة، ومن خلال التصادمات العشوائية بين الجزيئات وبعضها البعض من جهة أخرى، سيكون الموقف الأكثر احتمالا هو توزع الجزيئات بين الحجرتين بحيث تكون السرعة v_{rms} فيهما واحدة. أي من وجهة نظر ماكروسكوبية، ستتجه درجات الحرارة للتساوي. لاحظ مرة أخرى أن إثبات أن اتجاه الإجراء هو انتقال للطاقة من الأسخن للأبرد لم يتم بناء على قوانين فيزيائية تصف انتقال الحرارة كدالة في فرق درجات الحرارة ولكنه بني على الحركة العشوائية للجزيئات فقط لا غير وعلى الحالة الأكثر احتمالا من وجهة النظر الإحصائية المحضة. ألا يشبه ذلك صياغة كلاوزيوس للقانون الثاني الذي ينص على أن الحرارة

لا تنتقل تلقائياً من جسم بارد إلى جسم أسخن منه؟ إنه بالفعل يشبهه ولكنه الآن مبني على الحركة العشوائية ونظرية الاحتمالات. أي أننا نستطيع من حيث المبدأ أن نقدم صياغة جديدة للقانون الثاني مكافئة للصياغات السابقة، وفي ذات الوقت نستخلص منها تعبير رياضي عن الاضمحلال، بناء على علم جديد نسبياً وهو الترموديناميكا الإحصائية:

"جميع الإجراءات الحقيقية التلقائية Spontaneous Processes (أي بدون مؤثر خارجي مثل الشغل أو الحرارة) تتم من حالة ماكروسكوبية احتمالها الترموديناميكي أقل إلى حالة أخرى احتمالها أكبر، بشرط أن يكون عدد الجزيئات كبيراً". وهي الصياغة الجديدة للقانون الثاني.

واضح أن هناك علاقة بين الاضمحلال والاحتمال الترموديناميكي :

$$S = f(W)$$

لإيجاد هذه العلاقة سنتبع المنطق الآتي.

إذا فرض أن لدينا نظامان مستقلان A و B يوجد كل منهما في حالة ماكروسكوبية احتمالها W_A و W_B على الترتيب. نظراً لأن الأحداث في كل من النظامين تامة العشوائية، ولأن النظامين مستقلان، إذن الاحتمال الترموديناميكي للنظم المجمع AB الذي يشمل النظامين معا هو :

$$W_{AB} = W_A \cdot W_B$$

وفي نفس الوقت فإن اضمحلال النظم المجمع AB (بصفته خاصة كمية) هو :

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

نستنتج من ذلك أن:

$$f(W_A W_B) = f(W_A) + f(W_B)$$

بتفاضل العلاقة الأخيرة مرة بالنسبة لـ W_A ثم مرة أخرى بالنسبة لـ W_B نصل إلى المعادلة التفاضلية:

$$W_A W_B f''(W_A W_B) + f'(W_A W_B) = 0$$

وإذا وضعنا $W = W_A W_B$

$$W f''(W) + f'(W) = 0$$

وهي معادلة تفاضلية حلها:

$$f(W) = C_1 \ln W + C_2 (= S)$$

ولإيجاد الثوابت ندرس إجراء التمدد الحر لغاز تصوري في صندوق معزول بحيث يتضاعف حجمه. بما أن الشغل والحرارة يساويان صفراً فإن التغير في الطاقة الداخلية (وبالتالي درجة الحرارة) يساوي صفراً. ولكن الحجم يتضاعف، إذن الضغط ينخفض إلى النصف. أي أن التغير في الاضمحلال لكمية من الغاز تساوي 2 moles هو:

$$S_2 - S_1 = 2(\bar{c}_v \ln(T_2/T_1) + \bar{R} \ln(V_2/V_1)) = 2\bar{R} \ln(2) \quad (\because T_2 = T_1; V_2 = 2V_1)$$

ومن جهة أخرى فإنه قبل التمدد الحر كان الاحتمال الترموديناميكي لوجود جميع الجزيئات في أحد الحجرات فقط يساوي 1، أما بعد التمدد الحر، فإن احتمال توزعهم بانتظام، أي احتمال وجود N_A جزيء في كل من الحجرتين A و B (حيث N_A هو عدد أفوجادرو Avogadro's Number) هو:

$$W_1 = 1; \quad W_2 = (2N_A)! / (N_A!)^2$$

وبتطبيق قاعدة ستيرلينج Sterling formula التي تصلح لمضروب الأعداد الكبيرة: $\ln(N!) \sim N(\ln(N) - 1)$

$$\ln(W_2) = (2N_A)[\ln(2N_A) - 1] - 2[N_A(\ln(N_A) - 1)] = 2N_A \ln(2)$$

وبالتالي يمكن إيجاد الثابت C_1 بالتعويض:

$$S_2 - S_1 = 2\bar{R} \ln(2) = C_1 (\ln(W_2) - \ln(W_1)) = C_1 (2N_A \ln 2 - 0) \Rightarrow C_1 = \bar{R}/N_A = k$$

حيث k هو ثابت بولتزمان $k=1.380\ 6488\times 10^{-23}$ J/K. أما الثابت C_2 فيمكن اعتباره صفراً، إذا اخترنا الحالة الابتدائية ذات الاحتمال 1 كنقطة مرجعية يكون عندها الإضمحلال $S=0$. وبذلك نصل للعلاقة العامة التالية:

$$S = k \ln(W)$$

هذه النتيجة الهامة، هدفها الرئيسي هو الفهم أكثر منه استخدامها لحل مسائل. هدفها هو إدراك العلاقة بين الإضمحلال والعشوائية. لنصل مرة أخرى للقناعة بأنه كلما زاد الاحتكاك، زادت الحركة العشوائية للجزيئات وبالتالي زاد الإضمحلال. وأيضاً كلما أضيفت حرارة، وهي طاقة مرتبطة بالحركة العشوائية للجزيئات بعكس الشغل، زاد الإضمحلال.

9 - 7 مبدأ زيادة الإضمحلال Principle of entropy increase

إذا درسنا حالة نظم منعزل، نجد من التعريف الأساسي للتغير في الإضمحلال (وبما أن الحرارة $Q = 0$) أن اضمحلال النظم المنعزلة entropy of isolated systems يزيد باضطراد. وهو ما يسمى بمبدأ زيادة الإضمحلال Principle of entropy increase. وهو مبدأ صحيح بالنسبة للنظم المنعزلة المكونة من عدد كبير ولكن محدود من الجزيئات. معنى ذلك أن الطاقات الميكانيكية (طاقة حركة أو طاقة وضع) المتاحة بداخل نظم منعزل هي في اضمحلال decay مستمر حيث أنها تتحول بالاحتكاك (أو بأي مصدر آخر من مصادر اللانعكاسية) إلى ارتفاع في الطاقة الداخلية¹. ودرجة حرارة جميع أجزاء النظم تتجه باستمرار نحو التساوي، لأن اختلاف درجات الحرارة يستتبع وجود سريان للحرارة من المناطق الساخنة إلى المناطق الباردة (وهو أيضاً إجراء لانعكاسي) إلى أن يحدث التساوي، وحينئذ يصبح النظم غير قادر على إحداث أي تغيير تلقائي. كان هذا هو أساس ما سمي بنظرية الموت الحراري، حيث ذهب بعض المفكرين إلى القول بأن مبدأ زيادة الإضمحلال، إذا ما طبق على الكون ككل. إذا اعتبرنا الكون ككل نظاماً منعزلاً، لأنه لن يتبادل حرارة مع أي شيء آخر، فإنه سيأتي يوماً يصبح الكون كله عام ميت غير قادر على إحداث أي تغيير تلقائي. تطبيق مبدأ زيادة الإضمحلال على نظم منعزل محدود أمر نلاحظه كل يوم، ولكن توسيع نطاق المبدأ ليشمل الكون ككل للوصول لنظرية الموت الحراري، فهو أمر محل جدل وسناقشه في القسم التالي.

10 - 7 تأملات فلسفية حول قوانين الديناميكا الحرارية

حيث إن تبادل الطاقة، كما ذكرنا في بداية الكتاب، كامن في كل التفاعلات التي تجري في هذا الكون، على الأقل الجانب المادي منه، فإن القوانين التي تحكم تبادل الطاقة، أي قوانين الديناميكا الحرارية، لها مغزى يتعدى بكثير نطاق هذا العلم ويكتسب طابع فلسفي عام.

في كل علم، هناك عدد من الحقائق الأولية البديهية، التي يتفق عليها الجميع من خلال خبراتنا وتجاربنا على مدى قرون، بل آلاف السنين، والتي يتم الاستناد إليها لاستنتاج كافة القوانين الأخرى في هذا العلم. قوانين الديناميكا الحرارية ليست قوانين مستنتجة ولكنها تعتبر في مصاف الحقائق الأولية البديهية، أو ما يسمى بالمبادئ كما ذكرنا آنفاً، والتي تمت

¹ لعل هذا كان الدافع وراء اختيار كلمة اضمحلال entropy للدلالة على خاصة الحالة المناظرة: الإضمحلال بمعنى ضياع الطاقة المفيدة. أما اللفظ الأجنبي entropy فلقد أخذ من الكلمة الإغريقية "tropy" والتي تعني الدوران بالإضافة لأول حرفين من كلمة طاقة (en-ergy). لعل السبب وراء اختيار فكرة الدوران هو الإشارة للتيارات الدوامية vortices التي تقوم بدور الاحتكاك الداخلي في الموائع ذات السرعات العالية، وإلحاق لفظ يدل على الطاقة هو إشارة لأن الإضمحلال يظهر في المعادلة التي تستخدم لحساب الطاقة التي لا يمكن تحويلها إلى شغل مفيد كما سنرى في الفصل التالي بتفصيل أكبر. لقد قرر مجمع اللغة العربية اعتماد اللفظ اضمحلال، بدلاً من أية ترجمة حرفية للكلمة الإنجليزية والتي لن تعني شيئاً، حيث أنها أصلاً لا توحى للكثيرين من المتحدثين باللغة الإنجليزية بالمعنى المقصود، وهو ما نحترمه في هذا الكتاب لاعتقادنا بأنه أكثر مناسبة.

صياغتها في صورة معادلات، كي نستنتج كافة القوانين الأخرى بدءاً منها. سندرسها الآن من زاوية أخرى وهي استنتاج مبادئ فلسفية عامة بناء عليها. جميع الاستنتاجات ذات الطابع الفلسفي الواردة في هذه الفقرة ليست قوانين ثابتة ومتفق عليها من الجميع ولكنها تمثل جزء من الآثار العامة والهامة لقوانين الديناميكا الحرارية.

7-10-1 وحدانية الكون

يؤكد القانون الأول أن جميع أشكال الطاقة ما هي إلى صور مختلفة لشيء واحد. التمييز بين أشكال الطاقة المختلفة يرجع إلى أسلوب التفكير البشري. لكي نتمثل الكون، كما ذكرنا في بداية الكتاب، نحتاج لتقسيمه لعناصر مختلفة، سميت مفاهيم. ولكن حيث أن التقسيم مختلق من البشر، فإن تصور الكون لا يكون كاملاً إلا بإضافة علاقة بين العناصر وبعضها البعض، وهي ما سميت قوانين. الطاقة الداخلية مثلاً ما هي إلا طاقة حركة وطاقة وضع مرتبطتان بالحركة العشوائية للجزيئات. بل أن تبادل الحرارة مرتبط ارتباطاً وثيقاً بهذه الحركة في المنطقة الواقعة على جدار النظم (والذي هو بدوره مفهوم اختلافه لدراسة الكون!). التمييز بين الطاقة الداخلية والحرارة ناجم أساساً عن أسلوب فهمنا للكون لا أكثر. بل أن الشغل مرتبط أساساً إما بالسرعة المتوسطة للجزيئات أو بطاقتها الداخلية إذا ما أخذت ككل بغض النظر عن القوى المتبادلة بين بعضها البعض. واضح أن أشكال الطاقة المختلفة، إن هي إلا أسماء أعطيناها لها لفهمها. ولكن هناك مفهوم كامن يجمع بين جميع أشكال الطاقة، وهو القدرة على إحداث تغيير أو في لفظ آخر "الحيوية" هو ما تشترك فيه أشكال الطاقة، بما في ذلك الطاقة الكيماوية والطاقة النووية إلى آخره. الطاقة إذن شيء واحد، ولكنها تغير من صورها أو من مكانها بين الحين والآخر. هذا هو المعنى الكامن خلف القانون الأول.

من جهة أخرى تؤكد نظرية النسبية الخاصة أن الطاقة يمكن أن تتحول لكتلة أو العكس. هذا ما يحدث مثلاً عند اندماج أو انشطار الذرات لجميع المواد المكونة للكون. جميع أنواع المواد التي نعرفها مكونة من ذرات تحوي نيوترونات وبروتونات والكترونات بنسب مختلفة ليس إلا. وجميع هذه العناصر الثلاثة يمكن أن تتحول لطاقة أو العكس. بإضافة القانونين معاً، القانون الأول ونظرية النسبية الخاصة، فإننا نجد أن المادة والطاقة ما هما إلا صورتان لشيء واحد أيضاً. باختصار، فإن:

القانون الأول مع نظرية النسبية الخاصة يشكلان معاً قانون وحدانية الكون.

7-10-2 الطبيعة الإحصائية للقانون الثاني

إذا عدنا للمثال الذي تمت دراسته حول توزيع الجزيئات بين حجرتين، والذي تتحرك فيه الجزيئات بين الحجرتين عشوائياً، فلقد أثبتنا أن التوزيع الأكثر احتمالاً هو التوزيع المتساوي بين الحجرتين. لم يعتمد الإثبات سوى على مبدأ واحد وهو كون حركة الجزيئات تامة العشوائية. كما أن احتمال التساوي يصبح أكبر بكثير من احتمال أي توزيع آخر كلما زاد عدد الجزيئات. من وجهة النظر الماكروسكوبية إن كان عدم تساوي التوزيع ناتج عن تركيز أكبر للجزيئات في إحدى الحجرتين، كنا سنقول أنها بها ضغط مرتفع وبالتالي ستسري الجزيئات من منطقة الضغط المرتفع لمنطقة الضغط المنخفض بناء على قوانين ميكانيكا الموائع. أما إذا كان عدم التساوي في التوزيع مبنياً على اختلاف متوسط مربع السرعات في الغرفتين، كنا سنقول بشكل ماكروسكوبي إن درجة الحرارة كانت أكبر في إحدى الغرفتين عن الغرفة الأخرى وبالتالي ستسري الحرارة بينهما بناء على قوانين انتقال الحرارة. في الحقيقة فإن أغلب قوانين الفيزياء يمكن تفسيرها بشكل إحصائي ولا نحتاج لأي افتراض آخر للوصول إليها.

هنا يجب تنبيه القارئ لضرورة التعامل بحرص مع الحالتين المتطرفتين الآتيتين، وذلك بسبب الطبيعة الإحصائية لما توصلنا إليه. الحالة المتطرفة الأولى تظهر إذا كان عدد الجزيئات قليلاً جداً. في هذه الحالة فإن احتمال التساوي سيكون

أكبر بالكاد من احتمال عدم التساوي، وبالتالي فإن احتمال عدم التساوي وارد جدا. وبالتالي أيضا فإن قوانين الفيزياء التي كنا نتوقع حدوثها لن تتحقق أو على الأقل لن تتحقق دائما. يرتبط ذلك بحقيقة معروفة في الفيزياء عموما وهي ان التغييرات الكمية تحدث أثرا كفييا. فالقوانين التي كانت صالحة في الاعداد الكبيرة قد لا تكون صالحة في الاعداد الكبيرة. تمثل مثل الاختلافات الكبيرة بين السلوك الكمي لمختلف عناصر الجدول الدوري بسبب اختلاف عدد البروتونات والنيوترونات. الحالة المتطرفة الثانية تقع إذا كان عدد الجزيئات يصل إلى ما لا نهاية، مثلا الكون كله المترامي الأطراف وعلى امتداد مليارات السنين. في هذه الحالة من الصعب التنبؤ بما سيحدث للسبب التالي. فحتى لو افترضنا أن تطبيق القانون الثاني صحيحا على مستوى الكون ككل، فإننا لا يمكن أن نغفل أن القانون الثاني لا يؤكد أن إجراء ما (أ مثلا) سيقع وإن إجراء آخر (ب مثلا) لن يقع. بل أنه يكتفي بأن يقول إن احتمال وقوع (أ) أكبر بكثير من احتمال وقوع (ب). ولكنه لا ينفي إمكانية وقوع الإجراء (ب) ضعيف الاحتمال ولو مرة واحدة في الكون المترامي الأطراف زمنا ومكانا. وإذا زاد عدد الجزيئات ليصل لما يقرب إلى المالانهاية، فإن احتمال وقوع إجراء مخالف للاتجاه العام يصبح ممكنا ولو في حيز محدود نسبيا من الكون. هذا الحيز المحدود نسبيا بالنسبة للكون ككل قد يتسع ليشمل الكرة الأرضية بأسرها في كامل عمرها المعروف وهو ما لا يمثل أية نسبة تذكر من الكون ككل زمنا ومكانا.

القانون الثاني والعديد من قوانين الفيزياء ليست صحيحة بصورة مطلقة ولكن بصورة إحصائية

7-10-3 التسيير والتخيير على ضوء الطبيعة الإحصائية للقانون الثاني

التجربة السابقة التي وضعنا فيها عددا ما من الجزيئات في علبه مكونة من حجرتين بينهما ثقب يوصل بينهما، تنبئنا بحقيقة أخرى هامة. افترضنا أن حركة الجزيئات تامة العشوائية، وأنها لا تخضع لأي قانون ينظم سلوكها، بل أنها تامة الحرية في اختيار الغرفة التي ترغب في شغلها، وفي تغيير الخيار في أي وقت. ولكن حينما نضع ملايين الجزيئات في العلبه فإنه لأسباب إحصائية محضة، فإن احتمال تواجد نصف الجزيئات في أحد الغرف والنصف الآخر في الغرفة الأخرى هو احتمال أكبر بكثير من أي احتمال آخر. الجزيء الواحد حر، بل تام الحرية، ولكن بالرغم من هذا (بل بسبب هذا) فإنه يمكن التنبؤ بسهولة بسلوك مجموعة كبيرة من الجزيئات. ألا يعد هذا مدخلا مبتكرا لتناول قضية التسيير والتخيير؟ السؤال المعتاد "هل البشر مسيروا أم مخيروا؟" يمكن الآن الإجابة عنه بسؤال آخر: ماذا تقصد بكلمة "بشر"، الإنسان الفرد أم مجموع البشرية؟

الإنسان الفرد قد يكون مخيرا، بينما جموع البشر مسيروا، لا تناقض في ذلك

7-10-4 هل الكون نظم منعزل؟

ترتبط الإجابة على هذا السؤال بنظرية الموت الحراري المبنية على اعتبار أن الكون ككل يمكن اعتباره نظاما منعزلا. فإذا اعتبرنا الكون بالفعل نظاما منعزلا، فإن مبدأ زيادة الاضمحلال سيؤدي لضرورة وصول الكون ككل لحالة موت حراري. فهل هذا الكلام صحيحا؟ بمعنى آخر هل يمكن اعتبار الكون ككل نظاما منعزلا؟ من يعتقدون أن الكون ككل نظم منعزل، يبنون افتراضهم على الاعتقاد الشائع بين العلماء (بناء على مبدأ بقاء المادة) بأن المادة المكون منها الكون مادة محدودة، أما الفراغ الذي يمكن أن تشغله هذه المادة فهو لا نهائي. كما أن هذه المادة في حالة تمدد مستمر (نظرية الانفجار الكبير Big Bang) لكي تشغل أحجاما متزايدة ولكنها دائما محدودة وبالتالي تقل دائما عن الحجم اللانهائي للكون. هناك من يجادل في شأن الكون كنظم منعزل، من خلال التشكيك في نظرية الانفجار الكبير، والتي في نهاية المطاف ليست إلا نظرية، يصعب إثباتها عمليا بشكل مباشر.

ولكننا هنا لن نشكك في نظرية الانفجار الكبير والتي تحظى بدلائل علمية كثيرة، بالرغم من صعوبة اجراء التجربة عليها. ولكننا لا نعتقد أنها دليل كافي على كون النظم منعزلا من خلال تناول جديد للقضية نطرحه هنا. التناول الجديد لا يحتاج للدخول في متاهات حول حجم الكون أو كتلته، ولكنه يعتمد على ما يحدث حولنا ونراه ونجربه كل يوم. السؤال الحقيقي هو ما المقصود بالكون أصلا! كلنا يعرف المكونات المادية للكون، ولكن السؤال الحقيقي هو ما هو موقف المعرفة والآراء والمشاعر والفنون إلخ. سنصطلح على تسمية كل هذه المفاهيم بالفكر وإن كان الاسم لا يعبر عادة عن كل المكونات المذكورة. كل هذه المفاهيم لا يجادل أحد في وجودها. ولكن هل يمكن اعتبارها جزءا من المادة؟ هناك قلة من الفلاسفة من يدعون ذلك، وإن كنا لا نشاركهم في ذلك الاعتقاد. أبسط دليل هو قانون البقاء لكل الكيانات المادية. فهل يمكن اعتبار العلم والمعرفة والمشاعر (اختصارا الفكر) ثابتة لا تزيد ولا تنقص بل تنتقل من مكان لآخر أو من صورة لآخرى؟! العلم والمعرفة هما في تزايد مستمر وغير محدود، ونقلهما من شخص لآخر لا يقلل من معرفة ناقل المعرفة، ولكنه يزيد فقط من معرفة من يتلقاها. صحيح أن الفكر بشكل عام يتأثر بالواقع المادي، والأمثلة عديدة في واقعنا. ان اكتشاف الزراعة مثلا قد حول البشر من قبائل متقلبة إلى مجتمعات مستقرة وتبع ذلك تطورات فكرية عديدة. كما أن الدخول في عالم الصناعة قد غير بشكل جذري من أفكار البشرية جمعاء. ولهذا السبب ذهب بعض الفلاسفة لاعتبار أن الفكر جزءا من المادة. ولكنهم يتجاهلون الجانب الآخر: الفكر يؤثر أيضا في المادة. الثورات، سواء كانت علمية أو سياسية، تبدأ بفكر وتتطور لواقع مادي جديد تستحدثه هذه الثورة، حينما يتبناها عدد كبير من البشر. كما أن منظومة القيم (سواء كانت مبنية على مبادئ أخلاقية عامة أو على تعاليم دينية) تخلق لدى من يتبناها مشاعر تجاه الرغبة في الالتزام بها حتى لو تعارض ذلك مع مصالحه المادية. وإلا كيف نبرر الكرم، بل كيف نبرر الأعمال البطولية والتي يضحي فيها إنسان بمصالح مادية لأجل الالتزام بفكرة أو بقيمة عليا. إنه يتصرف بطريقة تتناقض مع ما ستدفعه إليه الغريزة (ذات الطابع المادي) ولكنه يقوم بهذا التصرف بدافع فكري محض. في الحقيقة المادة والفكر كيانان مختلفان في طبيعتهما ولكنهما شديدا الصلة ببعضها البعض، وفي إطار المنظور الشامل لوحدة الكون، يجب اعتبارهما مكونين أصليين لهذا الكون.

نعود للسؤال الرئيسي: هل الكون نظم منعزل؟ بل وما هو الكون الذي نقصده؟ إن اعتبرنا أن الفكر جزءا من هذا الكون، فسيصبح نظاما منعزلا لأنه يحوي كل شيء. ولكننا لن نتمكن من تطبيق القوانين التي لا تنطبق إلا على المكون المادي فيه (مثل قانون البقاء مثلا) ولا تنطبق على المكون الفكري. أما إذا أخرجنا المكون الفكري من الكون، فسيبقى لنا المكون المادي فقط والذي يمكن تطبيق القانون الأول والثاني عليه، ولكنه لن يصبح نظاما منعزلا، إذ أن الفكر يمكن أن يؤثر فيه. وبذلك نصل إلى ما نعتقه هنا: في جميع الأحوال فإن نظرية الموت الحراري لا تستند لأساس علمي سليم. إذن:

مبدأ زيادة الاضمحلال ينطبق على نظم منعزل إذا كان مكونا من عناصر مادية حصريا

ولكن

مبدأ زيادة الاضمحلال لا ينطبق على الكون ككل بجميع عناصره المادية والفكرية المرتبطة ببعضها البعض ارتباطا وثيقا وتؤثر في بعضها البعض

7-10-5 الاضمحلال ونظرية المعلومات

وضع شانون عام 1948 أساس نظرية المعلومات information theory والتي تطورت من بعده كثيرا خاصة في الآونة الأخيرة مع ظهور أهمية البيانات الضخمة big data والتي لها تطبيقات حديثة لا حصر لها، لعل القارئ يبحث عنها في شبكة الانترنت (أحد الكيانات المرتبطة أصلا بالبيانات الضخمة) ليرى كيف أنها ستشكل عالمنا الحديث.

وضع شانون أساس نظريته معتمدا على ما أسماه بشكل صريح اضمحلال المعلومات information entropy. المقصود هنا هو الاضمحلال بمعناه الاحصائي.

تحديدا عرف هذا الاضمحلال على أنه اقل عدد من البيت binary digits or bits اللازم لوصف كيان ما وصفا كاملا. يساوي هذا العدد لوغاريتم للأساس 2 عدد الحالات الممكنة لهذا الكيان. في حالة الديناميكا الحرارية فإن الكيان المعني هو أي نظم مكون من عدد ما من الجزيئات والاضمحلال الذي عرفه هو ببساطة لوغاريتم الاحتمال الثيرموديناميكي أي ما أثبتنا أنه يساوي الاضمحلال، بغض النظر عن ثابت بولتزمان والذي هو مجرد ثابت تناسب أي أنه يعبر عن الوحدات التي اخترناها لا أكثر. بل أن تعريف كان أشمل، حيث أنه أخذ في الاعتبار حالة عدم تساوي احتمال أن يكون أي جزيء في أحد الغرف مع احتمال تواجده في الغرفة الأخرى، واعتبر أن تساوي الاحتمالات هو مجرد حالة خاصة من المفهوم الذي ابتكره. ولكن الكيان الذي يدرسه قد لا يكون نظاما من جزيئات كما هو معتاد في الديناميكا الحرارية ولكن أي نظم آخر وبالأخص "معلومة" information. قد تكون هذه المعلومة في صورة جملة أو صورة أو أي معلومة بشكل عام. احتمال تكرار أي حرف في الجملة قد لا يكون مساويا لاحتمال تكرار حرف آخر تبعا للغة المكتوبة بها الجملة. احتمال وجود لون في الصورة قد لا يكون مساويا لوجود لون آخر وهكذا. لنظريته آثار هامة جدا على علوم التشفير أو ضغط المعلومات مع الحفاظ على المعلومة الأصلية بدون تشويه. كما أنها تساعد على تقييم مدى التشويه في المعلومات الذي يمكن أن يحدث عندما تنتقل المعلومات من وسيط لوسيط آخر. هناك تجربة طريفة يمكن لأي منا أن يقوم بها وهو أن نضع عدد من الأفراد في صف ثم نهمس بكلمة في إذن أول فرد ونطلب منه أن يهمس بما سمعه في أذن من يليه في الصف وهكذا إلى أن نصل لآخر فرد في الصف. هناك احتمال كبير جدا أن يقول الأخير أنه سمع كلمة لا علاقة لها بالكلمة الأصلية نظرا للتشوه الذي يصعب منعه في نقل المعلومات.

الاضمحلال بمعناه الاحصائي له تطبيق هام في نظرية المعلومات

عفريت ماكسويل Maxwell 's Demon 6-10-7

يجرنا هذا الحديث لتأمل تجربة ذهنية اقترحها ماكسويل معتقدا أنها قد تهدد أساس القانون الثاني وكانت محل جدل علمي كبير، إلى أن وجد لها حديثا بعض المفكرين حلا علميا مقنعا. تتكون التجربة من صندوق يحوي غازا وبه حاجز مثقوب يقسمه لجزئين. هناك بوابة يمكن أن تغلق أو تفتح الثقب لتسمح بمرور جزيئات بين الجزئين. البوابة يتحكم فيها جهاز سمي تاريخيا عفريت ماكسويل. دور العفريت هو أن يفتح البوابة إذا مر جزيء سريع من الحجرة a إلى الحجرة b أو جزيء بطيء من الحجرة b إلى الحجرة a، وأن يغلق البوابة فيما عدا ذلك. بعد قليل سنجد أن الحجرة b سيتجمع بها جزيئات أسرع (وبالتالي سيكون ضغط الغاز ودرجة حرارته أكبر) من الحجرة a. يعني ذلك انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم أسخن منه، بدون بذل شغل، بالمخالفة للقانون الثاني. إذا نجح العفريت في مهمته، فسنتمكن من توليد شغل مبني على فارق درجات الحرارة المخلق. السؤال الآن هو ما هي الشروط التي ستسمح للعفريت بأداء مهمته؟ دعونا نكف عن الحديث عن عفريت ولكن عن جهاز تحكم آلي، مزود بأجهزة لرصد حركة جميع الجزيئات، وذاكرة كبيرة جدا لتسجيل المعلومات الناتجة، وقدرة فوق العادة لعمل حسابات سريعة لاتخاذ القرار الآتي: إن كان فتح البوابة في لحظة ما سيؤدي لعبور عدد جزيئات سريعة من الحجرة a إلى الحجرة b، أكبر من عدد الجزيئات السريعة التي ستعبر في ذات الوقت في الاتجاه المعاكس، فسيفتحها وسيغلقها عدا ذلك. هذا الجهاز، مثله مثل أي جهاز حاسب آلي، يحتاج لاستهلاك طاقة لتخزين المعلومات العديدة والمتلاحقة حول أوضاع الجزيئات وسرعاتها، كما يحتاج لطاقة لأجل إجراء عمليات حسابية عليها. في نهاية المطاف سيستهلك شغلا أكبر من الذي كان يأمل في الحصول عليه! كما أن الاضمحلال ذاته في هذه التجربة، وبغض النظر عن كمية الطاقة المستهلكة، لا يقل بل أنه يزيد. حيث أن ذاكرة جهاز التحكم يجب أن يتم محوها باستمرار

لتخزين المعلومات الجديدة. محو الذاكرة إجراء لا انعكاسي يزيد الاضمحلال! كما أن هذه الذاكرة الكبيرة أصبحت جزءا من النظم، وعدد الحالات الممكنة لها أصبح عددا كبيرا يزيد من الاحتمال التيرموديناميكي للنظم الكلي، أي أن انخفاض الاحتمال التيرموديناميكي للجزيئات نتيجة تركزها في غرفة سيتم على حساب ارتفاع كبير في الاحتمال التيرموديناميكي للذاكرة! هناك الكثير الذي يمكن إضافته هنا حول العلاقة بين الاضمحلال والمعلومات، والذي يحتاج لكتاب مستقل!

7-10-7 هل الكون في تطور أم في تدهور؟

القانون الثاني، والذي ينص على أن جميع الإجراءات الحقيقية لا انعكاسية، فهو يؤكد بذلك أن الكون في حالة تغير مستمر، ولا يعود للوراء أبدا. اليوم ليس مثل الأمس، وغدا لن يكون مثل اليوم، أردنا أم لم نرد!

ولكن هل هذا التغير في اتجاه الأفضل أم الأسوأ؟ هل الكون في اضمحلال مستمر، أم في تطور مستمر؟

ستجد من يقولون بأن أمس كان أفضل، ما يشار إليه أحيانا بكلمة "خير زمان". فكرة الاضمحلال الشامل سواء بالنسبة للكون ككل (الذي تضع طاقته مع الوقت، ليس بمعنى فناء الطاقة ولكن بمعنى تحولها لصور غير مفيدة) أو بالنسبة للفرد (الذي يهرم وتتدهور صحته كل يوم إلى أن يموت) هي الخلفية التي تحكم هذا التفكير. ارتبط ذلك بنظرية الموت الحراري، التي تقترض أننا سوف نصل في يوم من الأيام لعالم ميت لا يمكن أن يحدث فيه أي تغيير.

ولكننا لا نشارك المعتقد بأن الكون كله في حالة اضمحلال. ألم تكن بشرا بدائيين لا نعرف القراءة والكتابة قبل أن نصبح ما نحن عليه الآن من حضارة؟ بالأمس كان أي مرض، مهما كان بسيطا، كفيلا بحصد أرواح ملايين البشر مثل وباء الطاعون الذي اجتاح البشرية في الماضي وحصد أضعافا مضاعفة من الأرواح التي حصدتها أي وباء اليوم بما في ذلك كوفيد 19. بالأمس لم تكن نملك من أدوات إنتاج الحاجات الأساسية للبشر أو حتى الحاجات الترفيهية التي نملكها اليوم. اليوم، ازداد علمنا بأكثر بكثير مما كان يعرفه الأجداد. هل يمكن اعتبار كل هذا التطور والميراث الحضاري العلمي والفني الذي كونته البشرية على مدى آلاف السنين اضمحلالا؟ أم أن الحالة التي نحن فيها الآن هي أسوأ من حالة القبائل البدائية التي كانت تعيش على الصيد وتسكن الأشجار؟ قد يقول قائل أن هذه الشعوب البدائية كانت أفضل لأنها لم تكن لتقتل إلا لتأكل ولكننا الآن نقتل بعضنا بعضا لأسباب لا نفخر بها حقيقة! قد يكون هذا صحيحا في بعض الجوانب، ولكن من الصعب إنكار أن البشرية تتحضر عبر العصور، حتى وإن حدثت انتكاسات مؤقتة.

حتى على مستوى الإنسان، فإنه صحيح أن جسم الإنسان تضعف قدراته مع العمر، ولكنه صحيح أيضا أن معرفته وحكمته تزداد مع العمر. كما أن موت أي إنسان، يصاحبه ولادة إنسان آخر على الأقل، إن لم يكن أكثر من واحد! الطفل الجديد، سرعان ما سيبدأ من مستوى معرفة الآباء، ويزيد عليها. إن الطابع التراكمي للعلم، وخاصة بعد اختراع الكتابة، هو الحد الفاصل الذي يجعل الميزان يميل تجاه كون التطور الدائم في اتجاه الأفضل. بعض الفلاسفة يذهبون، لما أؤيدهم فيه، أن الفضيلة علم والرذيلة جهل. فلو أدرك الإنسان ما سيعود عليه أو على المجتمع ككل (الذي يبقى بعد زوار الأفراد) على المدى البعيد من عائد كبير إذا التزم بقواعد الفضيلة، أو من كوارث إذا لم يلتزم بها، فسيصبح فاضلا، وإن جهل بذلك فسيصبح فاجرا.

بناء على المناقشة السابقة نصل في نظرنا إلى أن:

القانون الثاني هو قانون التطور الدائب للكون

التأملات الفلسفية السابقة، ليس فيها ما يمكن إثباته بصورة حاسمة أو نفيه، ولكنها غيضة من فيض من تأملات نسجت على مدار العديد من السنين، والشيء الوحيد الذي تؤكد، هو محورية علم الديناميكا الحرارية!

7. Entropy

The previous chapter has introduced the Second Law in a rather qualitative form. A very simple quantitative expression was given for a cycle. In this section, Second Law will be fully analyzed to obtain a quantitative expression for a process, as well as important immediate consequences. The concept of Entropy will be introduced through three different approaches in order to grasp its physical meaning.

7.1. Clausius inequality

It has been proved in the previous chapter that for the Carnot cycle: $|Q_h| / T_h = |Q_c| / T_c$ where $|Q_h|$ and $|Q_c|$ are the absolute values of heats exchanged with the hot (index h) and cold (index c) reservoirs; while T_h and T_c are their corresponding temperatures. Since actual signs of both heats are opposite to each other, then: $(Q_h / T_h + Q_c / T_c)_{rev} = 0$, where the index rev was inserted to stress upon the fact that this result is valid for a reversible cycle only. Any other irreversible cycle working between the same temperatures would have a lower efficiency, i.e. a lower work W for the same heat added Q_h , i.e. a larger negative heat rejected Q_c , i.e.: $(Q_h / T_h + Q_c / T_c)_{irrev} < 0$. In order to generalize above results to any cycle, the general reversible process ab (Figure 7-1) during which heat Q_{ab} and work W_{ab} are exchanged will be transformed into the following set of equivalent reversible processes. Two adiabatic processes ax and yb passing through initial and final states a and b , as well as an isothermal process xy that is positioned such as to let the area under $axyb$ be the same as the area under the original process ab in a P - v chart. Comparing the original process ab with the equivalent one $axyb$ we find that they are equivalent, in the sense they both exchange the same work W_{ab} (same area under the curve) and that they both have the same internal energy change $U_b - U_a$. Hence, they should both exchange the same amount of heat Q_{ab} . Note that heat transfer in the equivalent process is only performed in the process xy which is isothermal.

If an engine was working according to any reversible cycle (not necessarily Carnot), exchanging heat with the surrounding at a variable temperature (not only 2 temperatures as in Carnot); it is always possible to divide the cycle into a large number of small Carnot cycles (Figure 7-2). A large number of reversible adiabatic lines can be drawn to divide the cycle into small portions. Between every adiabatic pair of lines two isothermal lines can be drawn to create a small Carnot cycle enclosing the same area as the portion of the original cycle enclosed between the pair of adiabatic lines. The set of small Carnot cycles created are thus equivalent to the original cycle. In the set of Carnot cycles, heats $Q_1, Q_2, Q_3 \dots$ are added at temperatures $T_1, T_2, T_3 \dots$, while heats $Q_{n-1}, Q_n, Q_{n+1} \dots$ are rejected at temperatures $T_{n-1}, T_n, T_{n+1} \dots$. Hence for the set of equivalent cycles:

$$\sum_i Q_i / T_i \leq 0 \quad (\text{equality only holds for a reversible cycle})$$

When the number of small equivalent Carnot cycles goes to infinity, every heat exchanged in each Carnot cycle becomes infinitesimal. It is NOT possible to express it as dQ , because heat is NOT a state property (see below about total differentials). In some thermodynamic books, the symbol δQ or dQ are used. Both are, mathematically speaking, not precise. The symbol $\dot{Q}dt$ (where \dot{Q} is the time rate of heat addition and t is time) will be used here. Hence:

$$\int_{\text{cycle}} (\dot{Q}dt / T) \leq 0$$

There is another form that frequently appears in thermodynamic books:

$$\int_{\text{cycle}} (\delta Q / T) \leq 0$$

However, it is mathematically questionable as the integral of a small quantity that is not a true differential is meaningless.

The above inequality (in both forms) is called Clausius inequality. It applies to any reversible (where equality holds) or irreversible cycle.

7.2. Entropy (closed uniform system)

As for the First Law, a cycle for a closed system will first be considered, before deducing an expression for a process in a closed system, followed by a generalization for an open system. A slight modification is needed though, which is the assumption of a uniform temperature, which may vary with time only. This assumption will be relaxed before generalizing to an open system.

Assume we have two states 1 and 2 that are connected by three reversible processes 1A2, 1B2 and 2C1 (Figure 7-3). Two reversible cycles can thus be created 1A2B1 and 1A2C1, Applying Clausius inequality to both reversible cycles:

$$\int_{1A2} (\dot{Q}dt/T) + \int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) = 0$$

$$\int_{1B2} (\dot{Q}dt/T) + \int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) = 0$$

Subtracting above equations gives:

$$\int_{1A2} (\dot{Q}dt/T) = \int_{1B2} (\dot{Q}dt/T)$$

Since processes between 1 and 2 are quite general, except that they must be reversible, we conclude that above integral does not depend on the path, but only on initial and final states. Hence a state property can be defined, which will be called entropy S , satisfying:

$$S_2 - S_1 = \int_{rev12} (\dot{Q}dt/T) \quad (*)$$

where the subscript rev12 means any reversible process between states 1 and 2. Specific entropy s is the entropy per unit mass while molal specific entropy \bar{s} is the entropy per kilo mole.

The cycle 1D2C1 is irreversible because it contains an irreversible process 2C1. Hence:

$$\int_{1D2} (\dot{Q}dt/T) + \int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) < 0$$

$$\Rightarrow \int_{1D2} (\dot{Q}dt/T) < -\int_{2C1} (\dot{Q}dt/T) = -\int_{2A1} (\dot{Q}dt/T) = \int_{1A2} (\dot{Q}dt/T) = S_2 - S_1$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{12} (\dot{Q}dt/T) + \Delta S_{irrev}; \quad \Delta S_{irrev} \geq 0 \quad (\text{equality holds for reversible processes})$$

Above inequality has a meaning **as long as state 2 is chronologically after state 1**. It would be better to rewrite as follows to avoid any ambiguity:

$$dS/dt = \dot{Q}/T + dS_{irrev}/dt \quad dS_{irrev}/dt \geq 0$$

7.3. Relations between entropy and other state properties

Suppose an irreversible process has taken place in a closed system during an infinitesimal time dt : Heat (from the second law) and work exchanged (assuming only work of changing volume, i.e. assuming no elastic, electric, magnetic ... effects) are:

$$\dot{Q}_{rev} dt = TdS \quad \dot{W}_{rev} dt = PdV$$

The First law then gives:

$$\dot{Q}_{rev} dt - \dot{W}_{rev} dt = dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow TdS = dU + PdV$$

which is called Gibbs formula. Note that it only contains state properties. Hence, it is true for reversible or irreversible processes. Its derivation has not assumed any state property relation that would depend on material chemical composition or phase. It is hence a universally valid relation. Let us consider an irreversible process between two states, compared to a reversible process between the same states. The change in internal energy is the same for both processes, because it is a state property. Hence irreversible actual heat and work ($\dot{Q}_{irrev} dt$ and $\dot{W}_{irrev} dt$) would both be different from their ideal reversible values (TdS and PdV) by the same amount. In fact, from the First Law:

$$dU = \dot{Q}_{irrev} dt - \dot{W}_{irrev} dt = \dot{Q}_{rev} dt - \dot{W}_{rev} dt = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow \dot{Q}_{irrev} dt - TdS = PdV - \dot{W}_{irrev} dt$$

$$\Rightarrow TdS_{irrev} / dt = \dot{W}_{friction} \geq 0$$

In the above relation, $\dot{W}_{friction}$ is the difference between actual and ideal mechanical power, which is obviously always positive (or zero if no friction).

Gibbs formula can be rewritten in terms of enthalpy:

$$TdS = dU + PdV = dH - dPV + PdV = dH - VdP$$

Dividing by mass and temperature T and integrating gives:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T} = \int_1^2 \frac{dh}{T} - \int_1^2 \frac{vdP}{T}$$

Above relations will be used in next sections to get a relation between s and other state properties for different phases and models.

7.3.1. Entropy change for a gas

For an ideal gas, $du = c_v dT$; $dh = c_p dT$ (both c_p and c_v are constant) and $Pv = RT$. Hence, by substituting in above relations and integrating:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(v_2/v_1) = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

For a semi-ideal gas, the only difference compared to an ideal gas is the fact that c_p and c_v are temperature dependent. Hence, the following quantities are usually defined and tabulated:

$$s^o(T) = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad v_r(T) = \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{c_v(T)}{RT} dT\right) \quad P_r(T) = \exp\left(\int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{RT} dT\right)$$

where T_0 is a certain reference temperature. Using above quantities gives:

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln(P_2/P_1) = s^o(T_2) - s^o(T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

For an isentropic process $s_2 = s_1$, we have:

$$P_2/P_1 = \exp\left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{RT} dT\right) = \frac{P_r(T_2)}{P_r(T_1)} \quad v_2/v_1 = \exp\left(-\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{RT} dT\right) = \frac{v_r(T_2)}{v_r(T_1)}$$

which are simple and convenient relations to calculate state properties in this process.

For real gases use can be made of thermodynamic tables giving specific entropy as a function of pressure and temperature. These tables were constructed using Maxwell's thermodynamic relations (partial differential equations) that will be studied in part 2.

7.3.2. Entropy change for solids and liquids

Since volume of solids and liquids remains essentially constant:

$$s_2 - s_1 = s^o(T_2) - s^o(T_1) \sim c \ln(T_2/T_1)$$

7.3.3. Entropy change during phase change

Because entropy is an extensive property, the specific entropy of a wet steam, for instance, can be calculated from specific entropy of saturated liquid s_f and saturated steam s_g as well as dryness fraction x through:

$$s = x s_g + (1 - x) s_f = s_f + x s_{fg} = s_g - (1 - x) s_{fg} \quad (s_{fg} = s_g - s_f)$$

Note that during phase change at constant pressure, temperature remains constant. Hence:

$$Tds = dh \quad \Rightarrow \quad s_{fg} = h_{fg} / T$$

7.3.4. Entropy change for gas mixtures

For an ideal gas mixture, having mass fractions x_i and mole (or volume) fractions y_i , mixture entropy can be calculated as the sum of the entropy of each constituent s_i based on Dalton's model: Every gaseous constituent occupies the full volume of the mixture and has the same mixture temperature, but its pressure is the partial pressure P_i :

$$s = \sum_i x_i s_i \quad \bar{s} = \sum_i y_i \bar{s}_i$$

Note that mixing is an irreversible process. Hence, entropy increases during mixing. To show it, consider the following simple example. Two gases occupy two adjacent thermally insulated rooms having initially the same pressure, volume and temperature:

$$P_1 = P_2 = P; T_1 = T_2 = T; V_1 = V_2 = V$$

The mass of each gas is calculated from ideal gas equation of state: $m_i = \mu_i (PV / \mathcal{R}T)$

The wall separating the two rooms will be eliminated allowing them to mix. Rooms are insulated, which means mixture final temperature will remain constant (no work is done by or on the system):

$$T_{mix} = T_1 = T_2$$

Each gas will expand at constant temperature to occupy double of its initial volume.

$$V_{mix} = V_1 + V_2 = 2V$$

Hence the partial pressure of each gas will be half of the initial pressure:

$$P_{1-after} = P_{2-after} = P/2$$

Mixture pressure is the sum of partial pressures; i.e. mixture pressure is the same as initial pressure:

$$P_{mix} = P/2 + P/2 = P_1 = P_2.$$

Despite the fact that pressure and temperature have not changed, entropy should change due to mixing which is an irreversible process. In fact, each gas has freely expanded in the space occupied by the other.

$$\begin{aligned} \Delta S &= (PV / \mathcal{R}T) \{ \mu_1 [c_p \ln(T_{mix}/T_1) + R_1 \ln(V_{mix}/V_1)] \\ &\quad + \mu_2 [c_p \ln(T_{mix}/T_2) + R_2 \ln(V_{mix}/V_2)] \} \\ &= (PV/T) \{ 1/R_1 [0 + R_1 \ln(2)] + 1/R_2 [0 + R_2 \ln(2)] \} = (PV/T) 2 \ln(2) > 0 \end{aligned}$$

This is also ΔS_{irrev} since process is adiabatic.

7.4. Thermodynamic charts T - s and h - s

Thermodynamic charts can be built using any two properties as coordinates. The specific entropy s is usually taken as the abscissa in thermodynamic charts. The ordinate is either specific enthalpy h (h - s chart) or temperature T (T - s chart). The area under the curve describing a process in T - s chart has a special meaning. From the definition of entropy:

$$TdS = \dot{Q}dt + TdS_{irrev}. \text{ Hence by integration: } \int_1^2 TdS = Q_{12} + \int_1^2 TdS_{irrev}.$$

Neglecting sources of irreversibility (friction for instance) means that the area under the curve is simply the heat exchanged. Remember, the area under the curve in P - v chart was the work, neglecting friction. This is the reason behind the popularity of both charts.

7.4.1. Constant volume lines

For ideal gases, as seen before, undergoing an isochoric process:

$$Tds = du + 0 = c_v dT \Rightarrow T = T_0 \exp(s/c_v)$$

(entropy was considered $s=0$ at the reference temperature T_0). Hence, constant volume lines match an exponential function in a T - s chart. For the h - s chart, both sides can be multiplied by c_p to get h . Curve shape hence does not change. For real gases, the curve is not exponential, but the increase is very rapid anyway (Figure 7-4).

7.4.2. Constant pressure lines

For ideal gases, constant pressure implies:

$$Tds = dh - 0 = c_p dT \Rightarrow T = T_0 \exp(s/c_p)$$

(entropy was considered $s=0$ at the reference temperature T_0). Hence, constant pressure lines also match an exponential function, except that the rate of increase is slower than constant volume lines since $c_p > c_v$. This also applies for the h - s chart, as before. For real gases, curves do not represent an exponential function, although they are rather similar to it (Figure 7-4). For

the wet vapor region, constant pressure implies constant temperature. Hence constant pressure lines are straight horizontal lines in T - s chart within the wet vapor region. As for the h - s chart, note that constant temperature and pressure implies:

$$Tds = dh \Rightarrow dh/ds = T = \text{const}$$

This means that constant pressure lines in the wet vapor region of the h - s chart become straight lines having a slope that increases as pressure (hence temperature) increases. At the critical point, constant pressure line becomes tangent to saturation lines.

7.4.3. Constant temperature lines

In a T - s chart, constant temperature lines are trivially straight horizontal lines. This is also true in a h - s chart, only as long as we are far enough from saturation lines, i.e. as long as the gas behavior is close enough to an ideal gas, for which enthalpy is simply proportional to temperature (Figure 7-4). Inside the wet vapor region, constant temperature lines are the same as constant pressure, i.e. they are straight inclined lines. In fact, horizontal straight constant temperature lines in the saturation region bend to match inclined lines as we approach saturation line.

7.5. Entropy of a non-uniform system

In the previous section, for simplicity, temperature was considered uniform within the system that can only vary with time. This gave:

$$dS/dt = \dot{Q}/T + dS_{irrev}/dt \quad dS_{irrev}/dt \geq 0$$

The time rate form was used here, which will be integrated with time later in this section to get an expression for entropy from an initial state 1 to a final state 2.

Note that heat is an energy that crosses system boundaries from an external source. System may concurrently exchange with different sources, having different temperatures, at different points on the boundaries. Heat flux density \dot{q} will be defined as the time rate of heat exchange by unit area through an infinitesimal area dA . Its units are W/m^2 . Hence, by integration over the whole system boundaries:

$$\dot{Q} = \oint_{Area} \dot{q} dA$$

Similarly, the first term in the quantitative expression of the Second Law becomes:

$$dS/dt = \oint_{Area} (\dot{q}/T)dA + dS_{irrev}/dt$$

Integration wrt time gives:

$$\Delta S = \int_t \left[\oint_{Area} (\dot{q}/T)dA \right] dt + \Delta S_{irrev}$$

It is usually possible to simplify above expression by assuming that heat is exchanged over a limited number of areas A_i , $i \in [1, N]$, such that temperature remains uniform over each area T_i . Hence:

$$\oint_{Area} (\dot{q}/T)dA = \sum_{i=1}^N \left(\int_{A_i} \dot{q} dA \right) / T_i = \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i / T_i$$

where \dot{Q}_i is the time rate of exchange of heat across the area A_i . If, in addition, temperature does not change with time:

$$\Delta S = \int_t \left[\sum_{i=1}^N \dot{Q}_i / T_i \right] dt + \Delta S_{irrev} = \sum_{i=1}^N Q_i / T_i + \Delta S_{irrev}$$

where Q_i is the heat exchanged across the area A_i during process time. The latter expression is very common that frequently appears in many references. In this section it was properly deduced to realize conditions of its validity.

7.6. Entropy for an open system

7.6.1. Deducing the general form

Let us study a control volume cv (i.e. open system, which is delimited by the double line wall, Figure 7-5) over a certain period of time during which a mass m_{in} enters and a mass m_{out} leaves. Mass stored in the system may change from $m_{cv,before}$ to $m_{cv,after}$. The system may also

exchange heat across any portion of its boundaries. Consider a portion dA of system boundaries having a temperature T across which heat power is $\dot{q}dA$, where \dot{q} is the heat per unit area and time.

In order to get an expression of entropy change based on the expression derived earlier for a closed system let us consider the control mass cm (i.e. closed system, which is delimited by the single line wall), which initially (left part of Figure 7-5) encloses the initial mass in the open system $m_{cv,before}$ as well as the mass that will enter m_{in} . The closed system moves with this mass, in order to contain at the end of the process the mass finally stored $m_{cv,after}$ plus the mass that leaves m_{out} (right part of Figure 7-5). Entropy change of the control mass cm is:

$$S_{cm,after} - S_{cm,before} = \int_t \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) dt + \Delta S_{irrev}$$

where ΔS_{irrev} expresses internal sources of irreversibility. But:

$$S_{cm,before} = m_{in} s_{in} + (ms)_{cv,before} \quad S_{cm,after} = m_{out} s_{out} + (ms)_{cv,after}$$

The change of entropy for the control volume cv is thus:

$$(ms)_{cv,after} - (ms)_{cv,before} = (ms)_{in} - (ms)_{out} + \int_t \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) dt + \Delta S_{irrev}$$

which can be rewritten in a time rate form:

$$d(ms)/dt_{cv} = (\dot{m}s)_{in} - (\dot{m}s)_{out} + \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) + dS_{irrev}/dt$$

Please note that the last term in the RHS expresses only internal sources of irreversibility. As for external sources, such as heat transfer with a reservoir at a temperature that is higher or lower than system temperature, it has to be calculated as follows. Consider an isolated system composed of the open system, masses entering and leaving as well as the reservoir. Calculate entropy change of each part. The sum of all changes is the total entropy production during the process.

7.6.2. Isentropic efficiency

In an adiabatic process, since there is no heat exchange, $ds = ds_{irrev}$. If the process was also reversible, then entropy change would vanish. A reversible adiabatic process is an isentropic process, which is represented in both $T-s$ and $h-s$ charts as a straight vertical line, going up (higher enthalpy and/or temperature) in case of compression or down in case of expansion. In case of an irreversible process, entropy will increase in either compression or expansion (Figure 7-6). In case of expansion from state a at P_1 to P_2 , the curve bends towards the right to reach state b instead of b' . In case of compression between same pressures from state c the curve bends towards d instead of d' . These are actual processes of expansion in a turbine or nozzle as well as compression in either compressor or diffuser. To describe them the isentropic efficiency η_{is} has been defined as a ratio between real and reversible optimal process such as to let the ratio be always less than 1, i.e.:

$$\eta_{is,expansion} = (h_a - h_b)/(h_a - h_{b'}); \quad \eta_{is,compression} = (h_{d'} - h_c)/(h_d - h_c)$$

7.7. Entropy from Caratheodory

7.7.1. Total (or exact) differentials

Before deriving a relation for entropy from Caratheodory statement of Second Law, some relations concerning total differentials has to be revised. The differential du of a continuous function u , satisfies the obvious relation: $\int_1^2 du = u_2 - u_1$. This means that the integral only depends on initial and final points, not the path followed between these points. This is the

concept introduced in the beginning of the book called state properties. In mathematical wording, the differential of a state property is a total differential. The differential quantity Pdv is also an infinitesimal quantity, but its integral depends on both initial and final points as well as the path followed between them ($\int_{A1} Pdv \neq \int_{B2} Pdv$). The result of any of these integrals is the area under the curve in a P - v chart, which obviously depends on the curve shape. That was stated in the beginning of this book about work as a path function. In mathematical wording we say that this quantity is not a total differential. In general, a differential quantity depending on two variables must satisfy a certain condition in order to be a total differential. Euler has developed a condition for the quantity:

$$f(x, y) dx + g(x, y) dy$$

To be a total differential the following condition must be satisfied:

$$(\partial f / \partial y)|_x = (\partial g / \partial x)|_y$$

To prove it, suppose a function h exists such as to transform it into a total differential:

$$dh = f(x, y) dx + g(x, y) dy$$

If this function exists, it should satisfy, applying the chain rule:

$$dh = \partial h / \partial x dx + \partial h / \partial y dy$$

$$\Rightarrow f = \partial h / \partial x ; g = \partial h / \partial y ;$$

$$\Rightarrow \partial^2 h / \partial x \partial y = \partial f / \partial y = \partial g / \partial x$$

If the above differential was not a total derivative, it is sometimes possible to transform it into a total differential by multiplying it by the so-called an integrating factor as shown by the following example. Examine the differential quantity:

$$2ydx + xdy$$

Clearly: $\partial(2y)/\partial y = 2 \neq \partial(x)/\partial x = 1$. Hence, it is not a total differential. If it was multiplied by x we get the new quantity: $2xydx + x^2dy$. Euler test gives: $\partial(2xy)/\partial y = 2x$; $\partial(x^2)/\partial x = 2x$. This means it has become a total differential. In fact the required function h exists:

$$h = x^2y \Rightarrow dh = 2xydx + x^2dy$$

$$\Rightarrow \int_1^2 (2xydx + x^2dy) = h_2 - h_1$$

7.7.2. Deriving entropy relation with other properties

Any point on a P - v chart represents a given state. Constant pressure, constant volume or constant temperature lines represent each a family of curves (Figure 7-7, left part). At each point in this chart, state properties are the values of each constant property line passing by it. Obviously, lines of constant property cannot intersect, because the state property cannot have two different values at the same state.

Caratheodory's statement of the Second law allows us to define a new state property. It states that no two reversible adiabatic lines can intersect, which means a state property can be defined, which will be called entropy s , such as to remain constant on any reversible adiabatic line (Figure 7-7 right part).

Let us study the following differential quantity:

$$du + Pdv \quad (*)$$

For a reversible process, the term Pdv will represent work:

$$\dot{w}_{rev} dt = Pdv$$

Hence the whole expression (*) would represent heat exchanged per unit mass. If the process was both reversible and adiabatic, then the above expression would vanish.

$$du + Pdv = du + \dot{w}_{rev} dt = \dot{q}_{rev} dt = 0 \quad (\text{because reversible and adiabatic})$$

if the process was adiabatic but irreversible, due to friction for instance, then:

$$\dot{w}_{real} dt < Pdv$$

If work was done by the system, friction would reduce its absolute value. If work was done on the system, friction would increase its absolute value, but since work is negative in this case, the above inequality is always true. Hence, for an adiabatic irreversible process:

$$\dot{q}_{real} dt = 0 = du + \dot{w}_{real} dt = du + Pdv + (\dot{w}_{real} dt - Pdv)$$

$$\Rightarrow du + Pdv > 0 \quad (\text{adiabatic, but not reversible})$$

In case heat was transferred, the expression (*) may be either positive or negative depending on the direction of heat transferred. This expression is not, however, a total differential because of the term Pdv .

In order to construct a state property out of it, we need an integration factor that can be easily derived for the special case of ideal gases, which is $(1/T)$. For ideal gases:

$$(du + Pdv) / T = (c_v/T) dT + (P/T) dv .$$

Euler condition gives:

$$[\partial(c_v/T)/\partial v]_T = 0$$

$$[\partial(P/T)/\partial T]_v = [\partial(R/v)/\partial T]_v = 0$$

This means that this quantity is in fact a total differential and that we can write:

$$ds = (du + Pdv) / T$$

$$ds = 0 \quad \text{For reversible adiabatic processes}$$

This does not constitute a proof of the Second Law, because it is only a special case related to ideal gases. Caratheodory's statement ensures that such state property exists in general for any material.

Considering the fact that reversible work is always greater than irreversible one, above expression can be rewritten as:

$$ds / dt > \dot{q}/T ; \text{ i.e.: } ds/dt = \dot{q}/T + ds_{irrev} / dt.$$

$$ds_{irrev} / dt = 0 \text{ for a reversible process}$$

$$ds_{irrev} / dt > 0 \text{ for an irreversible process}$$

$$ds_{irrev} / dt < 0 \text{ is impossible for any process}$$

7.8. Entropy and thermodynamic probability

Statistical thermodynamics is a powerful, though complicated, tool to study physical phenomena. It will be used here in a very simple set of cases, with the purpose of understanding the concept of entropy, when and why it should increase or decrease, rather than a tool to model or calculate its value in engineering applications.

Let us revise some data about stochastic processes. If a system can exist in a set of mutually exclusive states and if the specific state it occupies was determined in a fully random way, then the probability of occupying a state is equal to that of occupying another state. This is called the principle of equal probabilities. For instance, a dice used in backgammon or many other games, has six faces numbered from 1 to 6. If the dice density was perfectly uniform, the number obtained will be perfectly random. Hence, the probability of having the number 2 for example is $1/6$. The probability of occurrence of either of two mutually esculent events is the sum of probabilities of each. For example, the probability of having either 2 or 5 is $1/6 + 1/6 = 1/3$. The probability of occurrence of two independent events is the product of probabilities. For example the probability that a pair of dices give 6 each, is: $1/6 \cdot 1/6 = 1/36$. Finally, the number of ways N different objects can be arranged in N different rooms is factorial N : $N!$.

Consider a box having an internal partition separating it into two rooms A and B of equal volume. The partition has a hole allowing molecules movement between rooms. The box contains N numbered (hence distinguishable) molecules. Molecules move freely and randomly, hence the probability for each molecule to occupy one room is the same as that of occupying the other room. Any distribution of molecules between both rooms that takes into account their

identity is called a Microstate. A distribution that is given in terms of the number of molecules in room A (N_A) and that in room B ($N_B = N - N_A$) regardless of the identity of molecules is called a Macrostate. For example, if $N = 4$, one of the possible macrostates is $N_A = 1, N_B = 3$. There are 4 different microstates corresponding to this macrostate given by:

- Molecule no. 1 is in room A, all other molecules in room B
- Molecule no. 2 is in room A, all other molecules in room B
- Molecule no. 3 is in room A, all other molecules in room B
- Molecule no. 4 is in room A, all other molecules in room B

The probability of any microstate is equal to that of another microstate, due to the random and free motion of molecules. The thermodynamic probability of a given macrostate is defined as the number of corresponding microstates. It is similar to the usual concept of probability of the macrostate itself, except that it is not divided by N .

The number of arrangements of N distinguishable molecules in the whole box is $N!$. The number of arrangements of N_A distinguishable molecules in room A is $N_A!$, and that of N_B molecules in room B is $N_B!$. Hence, the thermodynamic probability W_{AB} of the macrostate: N_A in A, N_B in B is:

$$W_{AB} = N! / (N_A! N_B!)$$

As an example, Table 7-1 was constructed to show the result of application of this relation for all macrostates related to $N=4$.

Please note that we can only measure (or be influenced by) macrostates; because we cannot distinguish between two similar molecules present in the same room. From this table we can see that the probability of equal distribution is higher than that of all molecules in one room. The difference between both probabilities increases with the number N . A gram-mole of any material contains a large number of molecules (Avogadro's number). Hence if we put all molecules in one room and leave them to their random motion, they would tend to be equally distributed between both rooms after a short time. This is called the free expansion process, which is accompanied by an increase in the thermodynamic probability. Please note that the proof has not involved any physical law concerning pressure difference between both rooms: only stochastic analysis comparing probabilities in a fully random process.

The same can be said about temperature. If room A was filled with a gas at higher temperature than room B; molecules in room A will have a higher kinetic energy. Through random motion of molecules between both rooms, as well as random collisions between molecules, the average kinetic energy (i.e. temperature) will tend to equalize between rooms. Please note again that this result did not involve any physical law depending on temperature difference between both rooms: only stochastic analysis.

Doesn't this resemble Clausius statement of the second law? It does indeed! We can now formulate a new statement of the Second law, based on statistical thermodynamics:

"All real spontaneous processes (i.e. without any external action such as exchanging energy) occur from a macrostate having a lower thermodynamic probability to another macrostate having a higher thermodynamic probability as long as the number of particles involved is large"

Obviously, there is a relation between the thermodynamic probability and entropy:

$$S = f(W)$$

To find it, let us use the following reasoning.

Consider two independent systems A and B, having each a certain macrostate of thermodynamic probability W_A and W_B respectively. Since both systems are independent, the thermodynamic probability W_{AB} of the combined system AB, grouping both systems A and B should be:

$$W_{AB} = W_A \cdot W_B$$

Meanwhile, the entropy S_{AB} of the combined system should satisfy:

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

Hence:

$$f(W_A W_B) = f(W_A) + f(W_B)$$

By differentiating above relation once wrt W_A , then again wrt W_B , we get:

$$W_A W_B f''(W_A W_B) + f'(W_A W_B) = 0$$

Put $W = W_A \cdot W_B$:

$$W f''(W) + f'(W) = 0$$

Which is a differential equation having the general solution:

$$f(W) = C_1 \ln W + C_2 \quad (= S)$$

To get the constants C_1 and C_2 , let us study a simple special case, which is that of 2 moles of an ideal gas undergoing free expansion adiabatically such as to double its initial volume. In the absence of heat and work, internal energy and hence temperature remains constant. Since the volume doubles, the pressure would be reduced to half its initial value. Change in entropy is thus:

$$S_2 - S_1 = 2(\bar{c}_v \ln(T_2/T_1) + \mathcal{R} \ln(V_2/V_1)) = 2\mathcal{R} \ln(2) \quad (\because T_2 = T_1; V_2 = 2V_1)$$

Meanwhile, before expansion, the thermodynamic probability of all molecules present in one room $W_1 = 1$. After expansion, the thermodynamic probability of having equal distribution between both rooms, each containing one mole, i.e. Avogadro's number of molecules, is:

$$W_2 = (2N_A)! / (N_A!)^2$$

Applying Sterling formula for large numbers N : $\ln(N!) \sim N(\ln(N) - 1)$

$$\ln(W_2) = (2N_A)[\ln(2N_A) - 1] - 2[N_A(\ln(N_A) - 1)] = 2N_A \ln(2)$$

Hence, we can get C_1 by substitution

$$S_2 - S_1 = 2\mathcal{R} \ln(2) = C_1(\ln(W_2) - \ln(W_1)) = C_1(2N_A \ln 2 - 0) \Rightarrow C_1 = \mathcal{R}/N_A = k$$

In which k is Boltzmann Constant $k = 1.3806488 \times 10^{-23}$ J/K. As for C_2 it can be considered as 0 for the reference value of S when $W=1$. Hence $C_2 = 0$, i.e.:

$$S = k \ln(W)$$

This important result was derived for only one goal: understanding the physical meaning of entropy rather than using it to solve problems. Entropy is clearly related with the level of disorder.

7.9. Principle of entropy increase

For an isolated system, since $Q = 0$ by definition, entropy should continuously increase: $dS/dt = dS_{irrev}/dt > 0$, which is known as the Principle of Entropy Increase. It is true for isolated systems containing a large number but finite of molecules. This means that all mechanical energies stored in it are in continuous decay by friction being transformed into internal energy. Any temperature gradient inside the system is also in continuous decay either by direct heat transfer from hot to cold zones, or by transformation into a mechanical energy through a heat engine that will ultimately be also transformed into internal energy.

Some would rapidly conclude that the world is continuously heading towards a thermal death, when all forms of mechanical energy disappear and when the whole world is at a uniform temperature. It has been proven in the previous section that the Second Law only holds for a large number of molecules, not a small number. Does it hold for the whole universe? Is the number of molecules in the universe finite or infinite? Can the universe be considered as an isolated system? All these are questions that do not have a unique answer agreed upon by all. It is not easy to design an experiment at the scale of the universe to test the validity of the Second Law at this level. Examining the history of universe so far, it seems world is not in a state of 'decay' but rather in a state of evolution due to endless new scientific achievements. Is this evolution only apparent? Is it real but temporary? All these are questions that have popped

up during the study of thermodynamics, without having a 'final' answer. They represent an additional proof of how thermodynamics as the science of energy transformations is in the heart of all aspects of human life at large.

Solved Examples 7: Entropy

Example 7.1 A heat reservoir at 227°C loses 600J of heat to an ambient air at 27°C. Assuming process within the reservoir is reversible (uniform T), find the entropy change of the reservoir, of air and of the whole universe.

Answer

System: 3 systems: 1) The heat reservoir; 2) Ambient air; 3) Universe (sum of all systems)

Conservation: Only energy

Energies: Heat.

Process: Heat transfer

Properties: Reservoir and air temperatures

Model: Second Law

Extensive: yes, 1 value: Heat

Common model to all systems: $\Delta S = \sum Q_i/T_i + \Delta S_{irrev}$

System 1: Heat reservoir:

Within the reservoir $\Delta S_{irrev} = 0$ (internally reversible).

$\Rightarrow \Delta S_{reservoir} = -600 / (227+273) = -1.2 \text{ J/K}$ (heat is rejected)

System 2: Air:

Within air $\Delta S_{irrev} = 0$ (internally reversible).

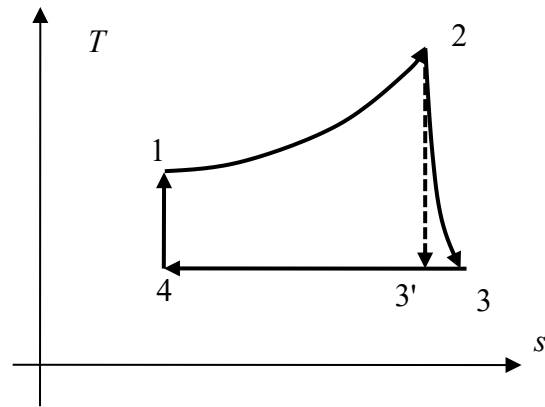
$\Delta S_{air} = +600 / (27+273) = +2.0 \text{ J/K}$ (heat is added)

System 3: Universe = Reservoir + Air:

Total heat = 0 (no heat crossing universe boundaries).

$\Delta S_{universe} = \Delta S_{reservoir} + \Delta S_{air} = 2 - 1.2 = 0.8 \text{ J/K} > 0$ (irreversible process)

Example 7.2 A cycle is performed on 1 kg of air as shown in figure. Process 12: Reversible isobaric heating from 11 bar and 60 °C to 280 °C; Process 23: Irreversible adiabatic expansion to 0.7 bar and 4.5 °C; Process 34: Reversible isothermal cooling; Process 41: Isentropic compression. Calculate the entropy change, the internal entropy production and $\sum_i q_i / T_i$ for each process as well as for the cycle, assuming that air behaves as: a) Ideal gas; b) Semi-ideal gas. Find also the efficiency of the cycle 1234 and that of the reversible cycle 123'4, and compare both to the Carnot's efficiency between the same maximum and minimum temperature



Answer:

System: Air (closed system)

Conservation: Only energy

Energies: Heat, Work and Internal energy.

Process: A cycle composed of 4 given processes

Properties: State 1: P_1, T_1 given \Rightarrow complete;

State 2: T_2 given, process 1-2 isobaric: $P_2 = P_1 \Rightarrow$ complete;

State 3: P_3, T_3 given \Rightarrow complete;

State 4: process 3-4 is isothermal $T_3 = T_4$, Process 4-1 is isentropic $s_3 = s_4 \Rightarrow$ complete

Model: Second Law + ideal gas for air

Extensive: yes, 1 value: mass $m = 1\text{kg}$

In general:

We need to use both forms of the second law:

$$\Delta s = \sum_i q_i / T_i + \Delta s_{irrev} = \int (dh - v dp) / T$$

a) $c_p = 1.005 \text{ kJ/kg.K}$, $\Delta s = c_p \ln T_2/T_1 - R \ln P_2/P_1$

b) $\Delta s = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) - R \ln P_2/P_1$ s° values are obtained from air tables as a function of T

- **Process 1-2: Reversible isobaric $\Delta s_{irrev} = 0$**

$$s_2 - s_1 = \sum_i q_i / T_i$$

a) $s_2 - s_1 = c_p \ln T_2/T_1 = 1.005 \ln (553/333)$

$$= 0.5098 \text{ kJ/kg.K} = \sum_i q_i / T_i$$

b) $s_2 - s_1 = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) = 2.324 - 1.807 = 0.517 \text{ kJ/kg.K}$

$$= \sum_i q_i / T_i \quad (\text{from air tables at } T_2, T_1)$$

- **Process 2-3: Irreversible adiabatic $\sum_i q_i / T_i = 0$**

$$\Delta s = \Delta s_{irrev}$$

a) $s_3 - s_2 = c_p \ln T_3/T_2 - R \ln P_3/P_2$

$$= 1.005 * \ln (277.5/553) - (8.3143/28.97) * \ln (0.7/11)$$

$$= 0.0975 \text{ kJ/kg.K} = \Delta s_{irrev}$$

b) $s_3 - s_2 = s^\circ(T_3) - s^\circ(T_2) - R \ln P_3/P_2$

$$= 1.624 - 2.324 - (8.3143/28.97) * \ln (0.7/11)$$

$$= 0.0905 \text{ kJ/kg.K} = \Delta s_{irrev}$$

- **Process 3-4: Reversible isothermal $\Delta s_{irrev} = 0$**

$$\Delta s = \sum_i q_i / T_i$$

But, $s_4 = s_1 \Rightarrow s_4 - s_3 = -((s_3 - s_2) + (s_2 - s_1))$

a) $s_4 - s_3 = -0.0975 - 0.5098 = -0.6073 \text{ kJ/kg.K} = \sum_i q_i / T_i$

b) $s_4 - s_3 = -0.0905 - 0.517 = -0.6075 \text{ kJ/kg.K} = \sum_i q_i / T_i$

- **Process 4-1: Isentropic compression $\Delta s = \sum_i q_i / T_i = \Delta s_{irrev} = 0$**

For the cycle 1234: $\Delta s = 0$ because it is a cycle

a) $\sum_i q_i / T_i = 0.5098 + 0 - 0.6073 + 0 = -0.0975 \text{ kJ/kg.K}$

N.B.: Above quantity is negative because cycle is irreversible – Clausius inequality

$$\Delta s_{irrev} = 0 + 0.0975 + 0 + 0 = 0.0975 \text{ kJ/kg.K}$$

N.B.: Above quantity is positive because irreversible

$$q_h = q_{12} = h_2 - h_1 = 1.005 * (553 - 333) = 221.1 \text{ kJ/kg}$$

$$|q_c| = |q_{34}| = T |s_4 - s_3| \quad (\text{reversible isothermal})$$

$$= 277.5 * 0.6073 = 168.5 \text{ kJ/kg}$$

$$\eta_{irrev} = 1 - (q_c/q_h) = 1 - (168.5/221.1) = 23.8 \%$$

b) $\sum_i q_i / T_i = 0.517 + 0 - 0.6075 + 0 = -0.0905 \text{ kJ/kg.K}$

$$\Delta s_{irrev} = 0 + 0.0905 + 0 + 0 = 0.0905 \text{ kJ/kg.K}$$

$$q_h = q_{12} = h_2 - h_1 = 557.9 - 333.4 = 224.5 \text{ kJ/kg.K}$$

$$|q_c| = |q_{34}| = T (s_3 - s_4) = 277.5 * 0.6075 = 168.6 \text{ kJ/kg}$$

$$\eta_{irrev} = 1 - (q_c/q_h) = 1 - (168.6/224.5) = 24.9 \%$$

For the cycle 123'4:

$$q_h = q_{12} = h_2 - h_1 \quad \text{as before}$$

$$|q_c| = |q_{34}| = T_4 (s_2 - s_1) \quad \text{since } s_{3'} = s_2, s_4 = s_1$$

a) $q_h = 221.1 \text{ kJ/kg.K}$

$$|q_c| = 277.5 * 0.5098 = 141.5 \text{ kJ/kg}$$

$$\eta_{rev} = 1 - (q_c/q_h) = 1 - (141.5/221.1) = 36 \%$$

N.B. reversible efficiency is greater than irreversible cycle efficiency – Carnot principle

b) $q_h = 224.5 \text{ kJ/kg.K}$

$$q_c = 277.5 * 0.517 = 143.5 \text{ kJ/kg}$$

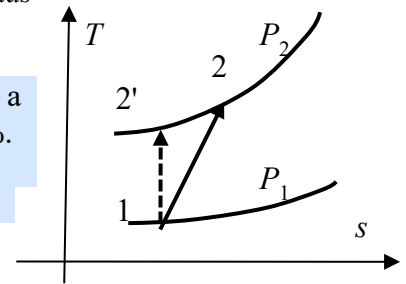
$$\eta_{rev} = 1 - (q_c/q_h) = 1 - (143.5/224.5) = 36.1 \%$$

Carnot cycle efficiency between $T_h = 553 \text{ K}$, $T_c = 277.5 \text{ K}$ is

$$\eta_{carnot} = 1 - (T_c/T_h) = 1 - (277.5/553) = 49.8 \%$$

N.B. Cycle efficiency is lower than Carnot, because heat is added at an average temperature that is lower than the highest temperature based on which Carnot efficiency has been calculated.

Example 7.3 Air at 1 bar and 24 °C is adiabatically compressed in a steady flow process to 1.7bar with an isentropic efficiency of 85%. The inlet and outlet velocities are 10 and 40 m/s respectively. Determine the final temperature, work and entropy change assuming that air behaves as: a) Ideal gas b) Semi-ideal gas.



Answer:

System: Air in compressor (open steady flow)
Conservation: Only energy
Energies: Work, Enthalpy and Kinetic energy; No Heat.
Process: Compression with an isentropic efficiency
Properties: Point 1: P_1, T_1 given = complete; Point 2: P_2 given; other property from process
Model: a) Ideal gas; b) Semi-ideal gas
Extensive: None

First, we have to calculate the isentropic process between the same pressures

- To get the final temperature

Process 12': we now consider the reversible adiabatic process 12':

- a) Isentropic + Ideal $Pv^\gamma = c$

But for air $\gamma = 1.4$ then

$$T_{2'} = T_1 (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} = 297 * (1.7/1)^{(0.4/1.4)} = 345.62 \text{ K}$$

- b) Isentropic + Semi-ideal

$$P_2/P_1 = P_{r2}/P_{r1} \quad (\text{From tables at } 297 \text{ K}, P_{r1} = 1.34)$$

$$P_{r2'} = 1.34 * (1.71/1) = 2.278$$

From gas tables at the obtained P_r get $T_{2'} = 345.61 \text{ K}$

Process 12: we now consider the adiabatic irreversible process 12:

$$\eta_{is} = (h_2 - h_1) / (h_2 - h_1)$$

- a) For ideal gas $h = c_p T$ then:

$$0.85 = (345.62 - 297) / (T_2 - 297) \Rightarrow T_2 = 354.2 \text{ K}$$

- b) Using gas tables to relate h and T then:

$$0.85 = (346.07 - 297.2) / (h_2 - 297.2) \Rightarrow h_2 = 354.7 \text{ kJ/kg}, T_2 = 354.2 \text{ K}$$

- To get the work, from the first law we have:

$$q_{12} - w_{12} = (h_2 - h_1) + (v_2^2 - v_1^2)/2 \quad q_{12} = 0 \quad \text{then:}$$

- a) For ideal gas $h = c_p T$

$$-w_{12} = 1.005(354.2 - 297) + (40^2 - 10^2)/2000 \Rightarrow w_{12} = -58.24 \text{ kJ/kg}$$

- b) Using gas tables

$$-w_{12} = (354.7 - 297.2) + (40^2 - 10^2)/2000 \Rightarrow w_{12} = -58.25 \text{ kJ/kg}$$

- To get the entropy change

- a) $s_2 - s_1 = c_p \ln T_2/T_1 - R \ln P_2/P_1$

$$= 1.005 \ln (354.2/297) - (8.3143/28.97) \ln (1.7) = 0.0247 \text{ kJ/kg.K}$$

- b) $s_2 - s_1 = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \ln P_2/P_1$

$$= (1.8698 - 1.6885) - (8.3143/28.97) \ln (1.7) = 0.029 \text{ kJ/kg.K}$$

Example 7.4 Steam expands in a turbine from 30 bar, 500 °C to 0.2bar adiabatically. If the steam flow rate is 2 kg/s, what is the maximum power that could be obtained from this turbine? What is the power and the final state of the steam when the isentropic efficiency is 90%

Answer:

System: Steam in turbine (open steady flow)
Conservation: Only energy
Energies: Work, Enthalpy; No Heat.
Process: Expansion with an isentropic efficiency
Properties: Point 1: P_1, T_1 given \Rightarrow complete; Point 2: P_2 given; other property from process
Model: Steam tables
Extensive: Yes 1: mass flow rate \dot{m}

The 1st law for steady flow without KE, PE is

$$q_{12} - w_{12} = (h_2 - h_1) \text{ but for adiabatic process } q_{12} = 0 \quad \Rightarrow -w_{12} = (h_2 - h_1)$$

Maximum work (and hence power) is for reversible process.

Process 12 is reversible adiabatic

From steam chart at 30 bar, 500 °C: $h = 3456.5$ kJ/kg $s = 7.234$ kJ/kg.K

From steam chart at 0.2 bar, $s = 7.234$:

$s_f = 0.8319$ kJ/kgK $s_g = 7.9085$ kJ/kgK $\Rightarrow s_f < s < s_g$ hence wet steam

$$x_2 = (s - s_f) / (s_g - s_f) = 0.9047$$

$$h_f = 251.38$$
 kJ/kg $h_g = 2609.7$ kJ/kg

$$h_2 = x h_g + (1-x) h_f = 2384.9$$
 kJ/kg

$$\text{Maximum power} = \dot{m} (h_2 - h_1) = 2 * (3456.5 - 2384.9) = 2143.2$$
 kW

The actual (irreversible) adiabatic process is 13

$$\eta_{is} = (h_3 - h_1) / (h_2 - h_1) = 90\%$$

$$h_3 = 3456.5 - 0.9 * (3456.5 - 2384.9) = 2492$$
 kJ/kg

$$\text{Power} = \eta_{is} P_{max} = \dot{m} (h_3 - h_1) = 0.9 * 2143.2 = 1928.8$$
 kW

Final state at 0.2 bar, $h_3 = 2492 < h_g$ wet steam $\Rightarrow t = 60.1$ °C,

$$x_3 = (h_3 - h_f) / (h_g - h_f) = 0.95$$

$$s_3 = x_3 s_g + (1-x_3) s_f = 7.555$$
 kJ/kgK

Example 7.5 Steam is compressed isothermally in a reversible steady flow process from 1.2bar and 250°C to 10bar. Find the change of entropy, the heat and work exchanged in this process assuming that the steam is a) Real gas b) Ideal gas c) Semi-ideal gas

Answer:

System: Steam in compressor (open steady flow)
Conservation: Only energy
Energies: Work, Heat and Enthalpy.
Process: Isothermal compression
Properties: Point 1: P_1, T_1 given \Rightarrow complete; Point 2: P_2 given, $T_2 = T_1 \Rightarrow$ complete
Model: 3 models: a) Steam tables; b) Ideal gas; b) Semi-ideal gas
Extensive: None

- a) Since the process is reversible $\Rightarrow \Delta s_{irrev} = 0$
 And since T is constant $\Rightarrow s_2 - s_1 = q_{12} / T$
 At 1.2 bar and 250 °C: $s_1 = 7.957$ kJ/kg.K $h_1 = 2974.2$ kJ/kg
 At 10 bar and 250 °C: $s_2 = 6.923$ kJ/kg.K $h_2 = 2942$ kJ/kg

$$s_2 - s_1 = 6.923 - 7.957 = -1.034$$
 kJ/kg.K

$$q_{12} = T (s_2 - s_1) = (250+273) * (-1.031) = -540.78$$
 kJ/kg

From the 1st law for steady flow

$$w_{12} = q_{12} - (h_2 - h_1) = -540.78 - (2942 - 2974.2) = -508.8$$
 kJ/kg

- b) If the steam is assumed to be ideal gas:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln T_2 / T_1 - R \ln P_2 / P_1$$

$$= - (8.3143/18) \ln (10/1.2) = -0.979$$
 kJ/kg.K

$$q_{12} = T (s_2 - s_1) = (250+273) * (-0.979) = -512$$
 kJ/kg

The work could be obtained either from the 1st law:

$$w_{12} = q_{12} - c_p (T_2 - T_1) = q_{12} = -512$$
 kJ/kg

$$\text{Or from: } w_{12} = - \int v dP = -RT \int dP/P$$

$$= -RT \ln (P_2/P_1) = - (8.3143/18)*523 \ln (10/1.2) = - 512 \text{ kJ/kg}$$

Please note that because steam is considered ideal and that process is isothermal, hence:

$$\int P dv = - \int v dP$$

- c) The only difference between ideal and semi-ideal gas is that c_p depends on T . when T is constant both cases give the same results!

Example 7.6 A membrane separates an insulated vessel into 2 rooms A and B. Room A contains 2 kg of CO at 120°C and 3bar. Room B contains 3 kg of O₂ at 5bar and 75 °C. if the membrane ruptures, and the two gases mix, find the final temperature and pressure, the partial pressure of each gas in the mixture and the change in entropy

Answer:

System: 3 systems: A) CO in room A; B) O₂ in room B; mix) Mixture; all are closed

Conservation: Mass and Energy

Energies: Internal energies; No Work, No Heat.

Process: Mixing in a confined space (Volume of each system is fixed)

Properties: System A: P_A, T_A given \Rightarrow complete; System B: P_B, T_B given \Rightarrow complete; System 3: all properties are to be calculated from process

Model: ideal gas mixtures

Extensive: Yes 2: masses of A and B \Rightarrow deduce mass of mix

System A:

$$\text{Initial volume of A: } V_A = m_A R_A T_A / P_A = 2*(8314.5/28)*(120+273)/(3*10^5) = 0.778 \text{ m}^3$$

$$\text{Initial internal energy: } c_{vA} = R_A/(\gamma_A-1) = (8314.5/28)/(1.4 - 1)/1,000 = 0.742366 \text{ kJ/kg K}$$

$$\Rightarrow U_A = m_A c_{vA} T_A = 2*0.742366*(120+273) = 583.5 \text{ kJ}$$

System B:

$$\text{Initial volume of B: } V_B = m_B R_B T_B / P_B = 3*(8314.5/32)*(75+273)/(5*10^5) = 0.543 \text{ m}^3$$

$$\text{Initial internal energy: } c_{vB} = R_B/(\gamma_B-1) = (8314.5/32)/(1.4 - 1)/1,000 = 0.64957 \text{ kJ/kg K}$$

$$\Rightarrow U_B = m_B c_{vB} T_B = 3*0.64957*(75+273) = 678.15 \text{ kJ}$$

System mix:

- The conservation of mass gives:

$$m_{mix} = m_A + m_B = 2 + 3 = 5 \text{ kg}$$

And hence the mass fraction of each gas is

$$x_{CO} = 2/5 = 0.4 \quad x_{O_2} = 3/5 = 0.6$$

From which we can get the mixture molecular weight

$$\mu_T = 1 / (\sum_i x_i / \mu_i) = 1 / ((0.4/28) + (0.6/32)) = 30.27$$

And hence the mole fraction can be calculated

$$y_{CO} = \mu_T f_{CO} / \mu_{CO} = 30.27 * (0.4/28) = 0.432$$

$$y_{O_2} = \mu_T f_{O_2} / \mu_{O_2} = 30.27 * (0.6/32) = 0.568$$

- The conservation of energy gives:

$$Q - W = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE$$

$$U_{after} = U_{before}$$

$$U_{mix} = m_{mix} c_{v mix} T_{mix} = U_A + U_B \text{ (assume ideal gas)}$$

$$\text{But, } c_{v mix} = \sum_i x_i c_i = (0.4*0.742366) + (0.6*0.64957) = 0.6869 \text{ kJ/kg K}$$

$$\Rightarrow T_{mix} = 367.46 \text{ K} = 94.46^\circ\text{C}$$

- The volume of the mixture is equal to the sum of the volumes of the two rooms:

$$V_{mix} = V_A + V_B$$

$$\text{From which we can easily calculate } P_{mix} = m_{mix} R_{mix} T_{mix} / V_{mix}$$

$$\Rightarrow P_{mix} = 3.82 \text{ bar}$$

- To get the partial pressures:

$$P_{CO} = P_{mix} y_{CO} = 3.82*0.432 = 1.651 \text{ bar}$$

$$P_{O_2} = P_{mix} y_{O_2} = 3.82*0.568 = 2.171 \text{ bar}$$

- To get the entropy change:

$$\Delta s = \sum x_i \Delta s_i$$

$$\begin{aligned}\Delta s_{CO} &= c_{pCO} \ln T_{mix}/T_A - R_{CO} \ln P_{CO}/P_A \\ &= 1.039 \ln (367.46 / 393) - (8.314/28) \ln (1.651 / 3) \\ &= 0.1075 \text{ kJ/kg K} \\ \Delta s_{O_2} &= c_{pO_2} \ln T_{mix}/T_B - R_{O_2} \ln P_{O_2}/P_B \\ &= 0.909 \ln (367.46 / 348) - (8.314/32) \ln (2.171/5) \\ &= 0.2663 \text{ kJ/kg K} \\ \Delta S &= 0.4 * 0.1075 + 0.6 * 0.2663 = 0.20276 \text{ kJ/kg K}\end{aligned}$$

N.B.: Entropy increases because mixing is an irreversible process

Example 7.7 Water is sprayed in an insulated de-superheater where it mixes with an entering superheated steam, to obtain saturated steam at the outlet. The conditions are: Inlet steam: $\dot{m}= 0.3 \text{ kg/s}$, $P= 27 \text{ bar}$, $t=300 \text{ }^\circ\text{C}$; Inlet water: $P= 29 \text{ bar}$, $t=40 \text{ }^\circ\text{C}$; Outlet steam: $P= 26 \text{ bar}$, saturated; Find the mass flow rate of water and outlet steam. Find also the entropy change of the system and the rate of entropy production assuming steady flow.

Answer:

System: Water (all phases) in the mixer (open steady flow)
Conservation: Mass and Energy
Energies: Enthalpies; No Work, No Heat.
Process: Mixing in a steady flow process
Properties: Inlet steam: $P_{s,in}$, $T_{s,in}$ given \Rightarrow complete; Inlet water: $P_{w,in}$, $T_{w,in}$ given \Rightarrow complete;
 Outlet steam: $P_{s,out}$ given, saturated \Rightarrow given
Model: Steam tables
Extensive: Yes 1: mass of inlet steam

The mass balance gives

$$\begin{aligned}\dot{m}_{s,out} &= \dot{m}_{s,in} + \dot{m}_{w,in} \\ \text{so } \dot{m}_{s,out} &= 0.3 + \dot{m}_{w,in} \quad (1)\end{aligned}$$

The energy balance gives (neglecting KE and PE):

$$Q - W = \sum \dot{m}_i h_i \Rightarrow \dot{m}_{s,in} h_{s,in} + \dot{m}_{w,in} h_{w,in} = \dot{m}_{s,out} h_{s,out} \quad (2)$$

From steam tables at:

$$\begin{aligned}27 \text{ bar, } 300 \text{ }^\circ\text{C} &\Rightarrow h_{s,in} = 3004 \text{ kJ/kg, } s_{s,in} = 6.609 \text{ kJ/kg K} \\ 26 \text{ bar, saturated} &\Rightarrow h_{s,out} = 2803 \text{ kJ/kg, } s_{s,out} = 6.242 \text{ kJ/kg K} \\ \text{Water } 40 \text{ }^\circ\text{C} &\Rightarrow h_{w,in} = 170 \text{ kJ/kg, } s_{w,in} = 0.572 \text{ kJ/kg K}\end{aligned}$$

Substituting in (1) and (2)

$$\begin{aligned}0.3 * 3004 + \dot{m}_{w,in} * 170 &= (0.3 + \dot{m}_{w,in}) * 2803 \\ \dot{m}_{w,in} &= 0.0229 \text{ kg/s} \\ \dot{m}_{s,out} &= 0.323 \text{ kg/s}\end{aligned}$$

the change in entropy for the system = 0 because it is in a steady state flow.

To get the rate of entropy production:

$$\begin{aligned}dS_{irrev} / dt &= \sum_i \dot{m}_i s_i - Q_r / T_r \\ &= - \dot{m}_{s,in} s_{s,in} - \dot{m}_{w,in} s_{w,in} + \dot{m}_{s,out} s_{s,out} \\ &= - 0.3 * 6.609 - 0.0229 * 0.572 + 0.323 * 6.242 \\ &= 0.0197 \text{ kW/K}\end{aligned}$$

N.B. Process is irreversible; hence dS_{irrev}/dt must be positive

Example 7.8 A vertical frictionless piston and cylinder arrangement has a cross-sectional area of 100 cm^2 contains air initially at 27°C . Piston mass is 120 kg , while atmospheric pressure is 1 bar . Air is heated by an external heat reservoir having a temperature of 527°C , as a result cylinder height has increased from 20 to 40 cm . Assuming (a) ideal gas as well as (b) semi-ideal gas, find final temperature, as well as heat and work exchanged. Find also change of entropy of air, as well as entropy production of the universe due to this process.

Answer:

System: 4 systems: 1) Piston; 2) Air in the cylinder (closed); 3) Reservoir; 4) Universe
Conservation: Momentum in system 1; Energy in system 2 and 3
Energies: Heat, Work and Internal energy
Process: Isobaric for system 2
Properties: System 1: mass, area and atmospheric pressure \Rightarrow pressure in cylinder; System 2) initial state: T_1 and V_1 given, P_1 from system 1 $\Rightarrow v_1$ and m_{air} final state: V_2 given, $P_2 = P_1 \Rightarrow$ given ; System 3: T_{res} given
Model: a) Ideal and b) semi-ideal gas
Extensive: Yes 2: V_1 and V_2

System 1: Piston

Absolute pressure is the sum of air pressure and piston weight:

$$P = 120 \cdot 9.8 / (100 \cdot 10^{-4}) / 10^5 + 1 = 2.18 \text{ bar}$$

System 2: Air in cylinder

$$V_1 = 100 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \cdot 10^{-2} = 0.002 \text{ m}^3; V_2 = V_1 \cdot 4/2 = 0.004 \text{ m}^3$$

$$m_{air} = PV_1 / RT_1 = 2.18 \cdot 10^5 \cdot 0.002 / ((8314.5/28.9) \cdot (273+27)) = 0.005052 \text{ kg}$$

$$T_2 = T_1 \cdot V_2 / V_1 = 300 \cdot 4/2 = 600 \text{ K (isobaric and ideal gas)}$$

$$\text{Work } W = \int PdV = 2.18 \cdot 10^5 \cdot (0.004 - 0.002) = 436 \text{ J}$$

$$\text{Heat } Q: Q_{air} = W + m_{air} \Delta u$$

a) Ideal gas: $\Delta u = c_v (T_2 - T_1) = 716.86 \cdot (600 - 300) = 215,357 \text{ J/kg}$

$$Q_{air} = W + m_{air} \Delta u = 436 + 0.005052 \cdot 215,357 = 1,526 \text{ J}$$

$$\Delta S_{air} = m_{air} c_p \ln (T_2/T_1) = 3.5258 \text{ J/K}$$

b) Semi-ideal gas: $\Delta u = u_2 - u_1 = 435.59 - 213.95 = 221.64 \text{ kJ/kg}$

$$Q_{air} = 436 + 0.005052 \cdot 221.64 \cdot 1,000 = 1,555.63 \text{ J}$$

$$\Delta S_{air} = m_{air} (s^o(T_2) - s^o(T_1)) = 0.005052 \cdot (2.4106 - 1.7015) \cdot 1,000 = 3.582 \text{ J/K}$$

System 3: Reservoir

$$Q_{res} = - Q_{air}$$

$$\Delta S_{res} = Q_{res} / T_{res}$$

a) Ideal gas: $\Delta S_{res} = - 1.9075 \text{ J/K}$

b) Semi-ideal gas: $\Delta S_{res} = - 1.9445 \text{ J/K}$

System 4: Universe

$$\Delta S_{irrev} = \Delta S_{res} + \Delta S_{air}$$

a) Ideal gas: $\Delta S_{irrev} = 3.5258 - 1.9075 = 1.6183 \text{ J/K}$

b) Semi ideal gas: $\Delta S_{irrev} = 3.582 - 1.9445 = 1.6375 \text{ J/K}$

(NB.: positive because irreversible)

Example 7.9 Water enters a frictionless tube at 2 bar, 50°C and a rate of 0.5 kg/s. The tube is heated by an external heat reservoir at 290°C, until a dryness fraction (quality) of 0.9 is reached at exit. Find final temperature as well as mechanical power and rate of heat exchanged. Find the rate of entropy production.

Answer:

System: 1) Water (all phases) in the (open steady flow); 2) Reservoir; 3) Universe
Conservation: Energy
Energies: Heat and Enthalpy; No Work.
Process: Isobaric in a steady flow process
Properties: Inlet steam: $P_{s,in}, T_{s,in}$ given \Rightarrow complete; Inlet water: $P_{w,in}, T_{w,in}$ given \Rightarrow complete; Outlet steam: $P_{s,out}$ given, saturated \Rightarrow given
Model: Steam tables
Extensive: Yes 1: mass flowrate of inlet steam

System 1:

At inlet, pressure is higher than saturation pressure at the same temperature:

$P_{sat}(50^\circ\text{C}) = 12.35 \text{ kPa} < 2\text{bar}$. Hence inlet fluid is in liquid state

Knowing that at 50°C : $v_f = 0.001012$; $h_f = 209.3 \text{ kJ/kg}$; $s_f = 703.7 \text{ J/kgK}$

Hence $h_1 = h_f + v_f(P - P_{sat}) = 209.5 \text{ kJ/kg}$; $s_1 = s_f = 703.7 \text{ J/kgK}$

For exit conditions at $P = 2\text{bar}$, $x_2 = 0.9$: wet steam.

$T_2 = T_{sat} = 120.23^\circ\text{C}$

$h_f = 504.68 \text{ kJ/kg}$; $h_g = 2706.6 \text{ kJ/kg}$;

$s_f = 1.53 \text{ kJ/kgK}$; $s_g = 7.1271 \text{ kJ/kgK}$.

Hence:

$h_2 = (1-x_2) h_f + x_2 h_g = 2486.4 \text{ kJ/kg}$

$s_2 = (1-x_2) s_f + x_2 s_g = 6.5674 \text{ kJ/kgK}$

For isobaric flow in a frictionless tube:

$\dot{W} = 0$

From first law for a steady flow process:

$\dot{Q} = \dot{m} (h_2 - h_1) = 0.5 * (2486.4 - 209.5) = 1138.4 \text{ kW}$

System 2: Reservoir

$$\dot{S}_{res} = \dot{Q}_{res} / T_{res} = -1138.4 / (290+273) = -2.022 \text{ kW/K}$$

System 3 : Universe**Rate of entropy production:**

Rate of entropy production is the total rate of entropy increase of the universe

It is composed of two components: change in Reservoir + change in Steam

- **Entropy change of the heat reservoir:** -2.022 kW/K

- **Entropy change of steam:**

The latter is composed of two parts: steam inside tube and steam outside tube

- *Steam inside the tube*

Inside the tube: $dS/dt = 0$ because steady state

- *Steam outside the tube*

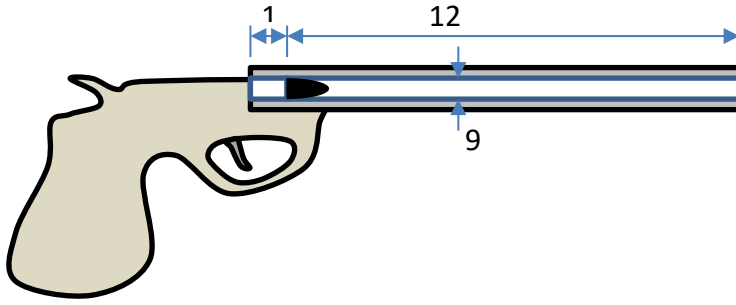
Outside the tube: 0.5 kg/s have changed their entropy from s_1 to s_2

$$\dot{S}_{steam} = \dot{m} (s_2 - s_1) = 0.5 * (6.5674 - 703.7/1000) = 2.932 \text{ kW/K}$$

\Rightarrow Total rate of entropy production is:

$$\dot{S}_{irrev} = 2.932 - 2.022 = 0.91 \text{ kW/K}$$

Example 7. 10 When a handheld gun is triggered, powder confined in a small chamber behind the bullet, is rapidly transformed into gases at high pressure and temperature that will propel the bullet. Bullet outside diameter is 9mm. Chamber height is 1cm. Bullet travels a distance of 12 cm before leaving the gun at high speed. Initial conditions in the chamber after triggering were 40 bar and 927°C . Bullet mass is 0.030 g. Expansion can be considered as adiabatic and frictionless. Gas properties can be considered as those of air. Find bullet exit velocity.



Answer:

System: 1) Expanding gas (closed); 2) Bullet
Conservation: Energy
Energies: System 1) Work and internal energy, No heat; System 2) Work and kinetic energy.
Process: isentropic expansion
Properties: System 1): initial state: P_1, T_1 given \Rightarrow complete, V_1 ; final state: V_2 given
Model: ideal gas
Extensive: Yes 3: V_1, V_2 , mass of bullet

System 1: Gas

$$P_1 = 40 \text{ bar}$$

$$T_1 = 927 + 273 = 1200\text{K}$$

$$\text{Cross sectional area } A = \pi/4 (0.009)^2 = 6.36 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$V_1 = \text{Initial height} * A = 0.01 * A = 6.36 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$V_2 = \text{Total height} * A = (0.01+0.12) * A = 8.27 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Assuming gases properties are those of air:

$$\text{Mass of air } m_a = PV / RT = 40 \cdot 10^5 * 6.36 \cdot 10^{-6} / (8314/28.9 \cdot 1200) = 7.36 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

Assuming reversible adiabatic:

$$\Rightarrow PV^\gamma = \text{Constant}$$

$$\Rightarrow T_2 / T_1 = (V_1 / V_2)^{(\gamma-1)}$$

$$T_2 = 1200 (1/13)^{0.4} = 430.13\text{K}$$

$$\text{From first law : } Q - W = U_2 - U_1 (Q = 0)$$

$$\Rightarrow W = m_a * c_v * (T_1 - T_2) = 7.36 \cdot 10^{-6} * 719 * (1200 - 430.13) = 4.08 \text{ J}$$

System 2 : Bullet

Part of the work received by expanding gases is lost in pushing outside air at the other side of the bullet: $W_a = P_a (V_2 - V_1) = 10^5 * (8.27 - 0.636) \cdot 10^{-6} = 0.7634 \text{ J}$

$$- W = \Delta \text{KE}$$

$$-(0.7634 - 4.08) = \frac{1}{2} m_{\text{bullet}} v^2$$

$$v = 470 \text{ m/s}$$

NB : temperature variations are high. It would be more accurate to use the semi-ideal model:

$$v_r(T_2) / v_r(T_1) = V_2 / V_1 = 13$$

$$v_r(T_2) = v_r(T_1) * 13 \Rightarrow T_2 = 481.42\text{K}$$

$$W = m_a (u_1 - u_2) = 7.36 \cdot 10^{-6} * (933.13 - 345.75) = 4.323 \text{ J}$$

For which bullet velocity would have been: 487 m/s

Example 7. 11 Example 7.11 In a jet engine enters 0.3 kg/s of fuel as well as 3.6 kg/s of air. After combustion exhaust gases are at 6 bar and 517°C. Their properties may be considered as those of air, semi-ideal. Gases expand in a nozzle in a reversible adiabatic process to exit from it at 1 bar and very high speed to produce a thrust. Find exit temperature and exit

velocity. Find exit density as well as exit cross-sectional area. What is the entropy change during expansion?

Answer

System: 1) Combustion chamber; 2) Nozzle (open steady flow)
Conservation: System 1: Mass; System 2: Mass and Energy
Energies: System 1) No need; System 2) Enthalpy and kinetic energy, No Heat, No Work.
Process: isentropic expansion
Properties: System 2): initial state: P_1, T_1 given \Rightarrow complete; final state: P_2 given
Model: Semi-ideal gas
Extensive: Yes 2: mass of fuel and mass of air

Systems 1:

$$m_{tot} = m_{fuel} + m_{air} = 3.9 \text{ kg/s}$$

System 2:

Initial, final states: For nozzle: $P_1 = 6 \text{ bar}$, $T_1 = 517+273 = 790 \text{ K}$; $P_2 = 1 \text{ bar}$

• **Mass balance:**

$$m_{tot} = \rho_2 v_2 A_2$$

• **Energy balance:**

$$(h_2 - h_1) + \frac{1}{2} (v_2^2 - v_1^2) = 0. \quad (v_1 \approx 0 \text{ negligible compared to } v_2 \text{ (very high speed)})$$

\Rightarrow In order to obtain T_2, v_2, A_2 , we need to get h_1, h_2, ρ_2

$$h_1 = h(T_1) = 811.77 \text{ kJ/kg ; (from semi-ideal air tables)}$$

To get h_2, T_2 : use P_r and h from air semi-ideal gas tables:

$$P_2 / P_1 = P_r(T_2) / P_r(T_1) = 1 / 6$$

$$\text{but } P_r(T_1) = 45.65 \Rightarrow P_r(T_2) = 7.61 \Rightarrow T_2 = 486.7 \text{ K}$$

$$h_2 = h(T_2) = 489.8 \text{ kJ/kg ;}$$

$$\Rightarrow \text{from first law: } v_2 = (2 (811.77 - 489.8) * 1000)^{1/2} = 802.5 \text{ m/s}$$

$$\Rightarrow \text{From ideal gas equation of state: } \rho_2 = P_2 / R T_2 = 10^5 / (289 * 485) = 0.7142 \text{ kg/m}^3$$

$$\Rightarrow \text{from mass balance: } A_2 = m_{tot} / (\rho_2 v_2) = 0.0068 \text{ m}^2$$

Entropy change = 0 because reversible adiabatic

8. القابلية Exergy or Availability

1 - 8 تمهيد Preamble

سنسعى في هذا الفصل لاستخدام معارفنا الخاصة بالقانونين الأول والثاني بالإضافة لمبدأ زيادة الاضمحلال لاشتقاق علاقات مفيدة توضح أقصى شغل يمكن الحصول عليه من مصادر الطاقة المختلفة. من المعروف أنه مهما كانت جودة تصميم منشأة توليد طاقة، فإنه لا يمكن تحويل كل الطاقة المضافة إليها إلى شغل وإلا تعارض ذلك مع القانون الثاني. ولكي نتمكن من تقييم التصميم تقييما عادلا، فإنه من المفضل أن نقارن الشغل الناتج بأقصى شغل كان يمكن الحصول عليه نظريا بدون مخالفة القانون الثاني وليس مقارنة بالطاقة الكلية المتوفرة، والتي يجب أن يضيع منها جزء في جميع الأحوال. هذا الجزء الضائع لا يتلاشى لتعارض ذلك مع قانون بقاء الطاقة، ولكنه ضاع بمعنى أنه لم يعد من الممكن الاستفادة به، أو بعبارة أخرى تتناسب مع موضوع الفصل، طاقة فقدت "قابليتها" للتحويل إلى شغل. نفس الشيء في حالة استخدام الشغل لأداء مهمة ما، كالتبريد مثلا، فإنه من المفيد مقارنة الشغل المبذول بأقل شغل (كقيمة مطلقة) كان يتعين بذله من وجهة نظر قوانين الديناميكا الحرارية، وبغض النظر عن المفاهيم الأخرى المتوقعة والتي ستزيد من الشغل الفعلي المطلوب. لاحظ أن الشغل المبذول على النظم هو بحسب اصطلاحنا للإشارة شغل سالب. وبالتالي فإن أقل شغل ينبغي بذله كقيمة مطلقة هو أيضا أقصى شغل إذا ما أخذنا الإشارة في الاعتبار. أي أننا نبحث في الحالتين عن أقصى شغل ممكن W_{max} ، من الناحية النظرية على الأقل.

سنبدأ بحساب هذا الشغل، قبل إدخال مفهوم جديد هام يصلح لوصف كافة أشكال الطاقة وهو القابلية Availability or exergy أي قابلية هذه الطاقة للتحويل إلى شغل.

2 - 8 أقصى شغل واللاانعكاسية Maximum work and irreversibility

إذا انتقل نظم ما من حالة 1 إلى حالة 2 فإن الشغل الذي ينتج فعلا عن هذا الإجراء لا يعتمد فقط على الحالتين الابتدائية والنهائية ولكنه يعتمد أيضا على نوع الإجراء أو المسار الواصل بين الحالتين الابتدائية والنهائية. هذا فيما يخص الشغل الفعلي، أما أقصى شغل فالأمر مختلف، حيث أننا سنختار المسار الذي يحقق أقصى شغل وهو بذلك قيمة محددة. سنشتق في هذا البند علاقة تعطي أقصى شغل يمكن الحصول عليه (أو أقل شغل ينبغي بذله) باستخدام القانونين الأول والثاني مكتوبين في الصورة الموحدة التالية:

الزيادة في المختزن = ما دخل محملا على المادة التي تدخل - ما خرج محملا على المادة التي تخرج + المصادر الخارجية.

$$\frac{d}{dt} \left[m_{sys} \left(u + v^2/2 + gz \right)_{sys} \right] = \dot{m}_{in} \left(h + v^2/2 + gz \right)_{in} - \dot{m}_{out} \left(h + v^2/2 + gz \right)_{out} + \dot{Q} - \dot{W}$$

$$d(ms)_{sys}/dt = (\dot{ms})_{in} - (\dot{ms})_{out} + \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) + dS_{irrev}/dt$$

يمكن تبسيط التكامل في القانون الثاني، بافتراض أن تبادل الحرارة يتم على عدة أسطح (عددتها الإجمالي N) مساحة كل منها A_i ودرجة الحرارة على كل سطح ثابتة ومقدارها T_i وبالتالي فإن التكامل يختصر إلى:

$$\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA = \sum_{i=1}^N \int_{A_i} \dot{q} dA / T_i = \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i / T_i$$

بضرب القانون الثاني في درجة حرارة الجوار T_0 وطرحه من القانون الأول نجد:

$$\begin{aligned}\dot{W} &= \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i (1 - T_0/T_i) \\ &+ \dot{m}_{in} \left(h - T_0 s + v^2/2 + gz \right)_{in} - \dot{m}_{out} \left(h - T_0 s + v^2/2 + gz \right)_{out} \\ &- \frac{d}{dt} \left[m_{sys} \left(u - T_0 s + v^2/2 + gz \right)_{sys} \right] \\ &- T_0 dS_{irrev}/dt\end{aligned}$$

سنبدأ بالسطر الأخير والذي يعبر عن الفقد في الشغل نتيجة لمصادر اللانعكاسية المختلفة. لاحظ أن هذا الحد سالب أو صفر (في حالة الإجراء الإنعكاسي) حيث أن $dS_{irrev}/dt \geq 0$. أي أننا نستطيع إعادة كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$\begin{aligned}\dot{W} &= \dot{W}_{rev} - T_0 dS_{irrev}/dt \\ \dot{W}_{rev} &= \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i (1 - T_0/T_i) \\ &+ \dot{m}_{in} \left(h - T_0 s + v^2/2 + gz \right)_{in} - \dot{m}_{out} \left(h - T_0 s + v^2/2 + gz \right)_{out} \\ &- \frac{d}{dt} \left[m_{sys} \left(u - T_0 s + v^2/2 + gz \right)_{sys} \right]\end{aligned}$$

واضح أن الحد الأقصى للشغل الذي يمكن الحصول عليه هو \dot{W}_{rev} وهو يحدث عندما تكون $dS_{irrev}/dt = 0$ وهو شرط أن يكون الإجراء انعكاسياً.

يمثل كل حد في المعادلة السابقة أقصى ما يمكن الحصول عليه من شغل من أشكال الطاقة المختلفة من حرارة أو طاقة محملة أو طاقة داخلية أو طاقات حركة ووضع وذلك في إجراء بين حالتين معطيتين.

إن الفرق بين أقصى شغل والشغل الواقعي الذي تم الحصول عليه بالفعل يسمى اللانعكاسية \dot{I}_r : Irreversibility

$$\dot{I}_r = \dot{W}_{rev} - \dot{W} = T_0 dS_{irrev}/dt$$

وهو مفهوم يعمم مفهوم شغل الاحتكاك الذي عرف فيما قبل.

3 - 8 القابلية - Exergy Availability

في البند السابق أوجدنا أقصى شغل يمكن الحصول عليه إذا انتقلنا من حالة 1 إلى حالة 2. في هذا البند سنطور هذه النتيجة لنوجد أقصى شغل يمكن الحصول عليه بدءاً من حالة ابتدائية 1 أياً كانت الحالة النهائية. يسمى أقصى شغل عندئذ بالقابلية A Availability or Exergy أي قابلية الطاقات المتوفرة للتحويل إلى شغل.

إن الحالة النهائية 2 يجب أن تكون حالة لا يمكن الحصول منها على أي شغل، حتى يكون الشغل الذي نوجده هو أقصى شغل يمكن الحصول عليه من الحالة 1. الحالة النهائية 2 يجب أن تكون إذن هي حالة اتزان مع الجوار، أي أن الضغط ودرجة الحرارة يجب أن يتساويا مع ضغط ودرجة حرارة الجوار، كما أن السرعة النهائية يجب أن تكون صفراً وطاقة الوضع في أدنى وضع ممكن. سنعطي للحالة 2 الرمز 0 للدلالة على أنها مطابقة لحالة الجوار. من المناسب أن نكامل العلاقة السابقة التي تعطي أقصى شغل بالنسبة للزمن حتى يمكن التعبير عن الحالة النهائية بصورة صريحة. سنفترض للتبسيط، أن الكتل الداخلة والخارجة متساوية، وبالتالي فإن كتلة النظم تظل ثابتة. وبذلك تكون القابلية:

$$\begin{aligned}A &= \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i (1 - T_0/T_i) + \dot{m}_{in} \left(\psi + v^2/2 + gz \right) + \dot{m}_{sys} \left(\phi' + v^2/2 + gz \right) \\ \psi &= h - h_0 - T_0 (s - s_0); \quad \phi' = u - u_0 - T_0 (s - s_0)\end{aligned}$$

8-3-1 قابلية الطاقات الميكانيكية

في غياب جميع مصادر الطاقة المختلفة عدا طاقتي الحركة والوضع، فإن القابلية تمثل بمنتهى البساطة مجموع هاتين الطاقتين. أي أن طاقة الحركة وطاقة الوضع قابلتين للتحويل كلية إلى شغل.

8-3-2 قابلية الحرارة

في غياب جميع مصادر الطاقة الأخرى عدا الحرارة، فإن القابلية تمثل ببساطة جزءا من هذه الحرارة نسبته إلى الحرارة هي كفاءة دورة كارنو، كما يوضح الحد الأول في معادلة القابلية. كان يمكن توقع هذه النتيجة حيث أن إضافة حرارة من خزان حراري ذي درجة حرارة ثابتة لا يمكن أن نستخلص منه شغلا يزيد عن الشغل المستخلص في دورة كارنو اعتمادا على هذا الخزان كمصدر للحرارة. وهي أحد نتائج كارنو التي درسناها فيما سبق. أما إذا كان المصدر ليس خزانا حراريا أي أن درجة حرارته تتأثر بسحب حرارة منه، فإنه لا بد من العودة للصيغة الأصلية والتي تحوي التكامل $\int_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA$ وإجراء التكامل عليه بالنسبة للزمن بعناية آخذين في الاعتبار معدل تغير الحرارة المضافة عند الدرجات المختلفة.

8-3-3 قابلية الطاقة المحملة

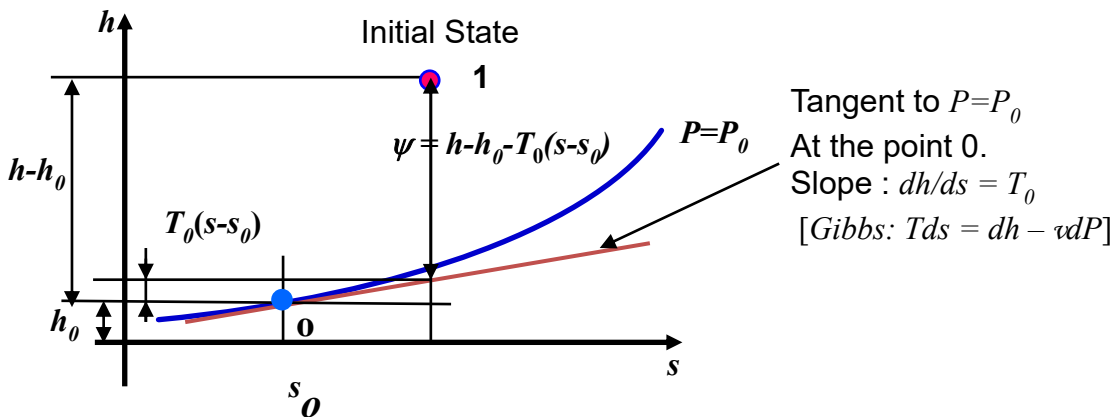
لندرس نظم مفتوح في حالة سريان مستقر مع إهمال طاقتي الحركة والوضع، حيث أن قابليتهما معروفة. إن أقصى شغل لوحدة الكتل يمكن الحصول عليه بدءا من مادة تدخل في حالة عامة وتخرج في حالة الجوار هو:

$$a = \psi = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

أي أن الدالة ψ تمثل الجزء القابل للتحويل إلى شغل من الطاقة المحملة h . تمثل هذه الدالة خاصة حالة، إذا أخذنا حالة الجوار h_0, s_0 كمرجع لكل من h, s . يمكن تمثيلها بيانيا على خريطة $h - s$ كما يلي (شكل 8-1). نبدأ بتحديد حالتين على الخريطة، الأولى تمثل الحالة المعنية 1، والثانية تمثل حالة الجوار 0. نرسم خط ثبوت الضغط المار بنقطة الجوار 0. ثم نرسم المماس لخط ثبوت الضغط عند نقطة الجوار 0، وهو ما سنسميه خط الجوار. من قاعدة جيبس، وهي أحد صور القانون الثاني فإن:

$$T ds = dh - v dP; \quad dP = 0 \Rightarrow dh / ds = T$$

نخلص من ذلك إلى أن ميل خط الجوار هو T_0 . وبالتالي، فإن المسافة الرأسية الواقعة بين النقطة المعنية وخط الجوار تمثل قابلية الطاقة المحملة للتحويل إلى شغل.



شكل 8-1 تمثيل قابلية الطاقة المحملة على خريطة $h - s$

8-3-4 قابلية الطاقة الداخلية

لندرس نظم مغلق يحوي مادة لها طاقة داخلية ما، مع إهمال طاقتي الحركة والوضع نظرا لكون قابليتهما معروفة. ينطبق على هذه الطاقة الداخلية ما ذكر عاليه بخصوص الطاقة المحملة، عدا اختلاف واحد. حينما يتمدد النظم المغلق الذي يحوي طاقة داخلية لكي يعطي شغلا، فإن جزءا من هذا الشغل يبذل ضد الضغط الجوي، ولا يمكن الاستفادة منه كشغل مفيد. وبالتالي فإن قابلية الطاقة الداخلية بإهمال الشغل المبذول ضد الجوار a' :

$$a' = \phi' = u - u_0 - T_0(s - s_0)$$

ينبغي أن تعدل بحيث تأخذ في اعتبارها الشغل المبذول ضد الجوار لتصبح:

$$a = \phi = u - u_0 - T_0(s - s_0) + P_0(v - v_0)$$

وهي أيضا خاصة حالة إذا أخذ الجوار كمرجع.

8 - 4 الكفاءة من منظور القانون الثاني Second Law efficiency

هناك منظوران مختلفان للكفاءة. الكفاءة من منظور القانون الأول هي الطاقة المستفادة مقسومة على الطاقة المدفوعة:

$$\eta_I = \text{Energy gained} / \text{Energy Paid}$$

أما الكفاءة من منظور القانون الثاني فهي القابلية المكتسبة مقسومة على القابلية المبذولة:

$$\eta_{II} = \text{Exergy gained} / \text{Exergy Paid}$$

المنظوران متكاملان. بالنسبة لمحرك حراري على سبيل المثال. الطاقة المستفادة هي الشغل الناتج من المحرك الحراري، أما الطاقة المدفوعة فهي الحرارة المضافة. ولكن كلنا يعلم أن قابلية الحرارة للتحويل إلى شغل ليست كبيرة وذلك حتى بافتراض أن جميع الإجراءات انعكاسية، ومهما اجتهدنا لعمل تصميم موفر للطاقة. للكفاءة من وجه نظر القانون الأول هدف عملي واضح وهو معرفة الثمن اللازم للحصول على شغل ما. أما إذا كان الهدف هو تقييم أداء أو جودة تصميم منشأة ما فإن الكفاءة من وجهة نظر القانون الثاني أكثر فائدة. وذلك لأن انخفاض الكفاءة من منظور القانون الأول عن الواحد الصحيح بقيمة كبيرة نسبيا، قد يكون لأسباب تتعلق بالقانون الثاني أو بسبب عيوب في تصميم المحرك الحراري، وبالتالي يمنعنا من التقييم الموضوعي لمنشأة تبادل الطاقة، بعكس الكفاءة من وجهة نظر القانون الثاني التي تظهر بجلاء مدى قرب أو بعد المنظومة عن التصميم المثالي.

إن قيمة الكفاءة من منظور القانون الثاني بالنسبة لمحرك أو أي جهاز حراري يعمل تبعا لإجراءات انعكاسية تساوي الواحد الصحيح. أما المحركات أو الأجهزة الحرارية الفعلية فإن كفاءة القانون الثاني لها تقل عن الواحد الصحيح بمقدار بعد الإجراءات عن الحالة المثالية. وفي جميع الأحوال فإن انخفاض تلك الكفاءة عن الواحد يمثل مؤشرا لوجود مصدر لضياح الشغل وبالتالي ترينا مواضع التحسين الممكنة ونستطيع بذلك تقييم أي تصميم تقييما موضوعيا.

سنذكر للتوضيح القابلية المبذولة والقابلية المكتسبة في عدد من المنشآت الشائعة.

- في التوربين فإن القابلية المدفوعة هي الانخفاض في قابلية المائع المستخدم لتوليد الطاقة (البخار أو الغاز أو الماء) أما القابلية المكتسبة فهي الشغل المولد من التوربين.
- في الضاغط يمثل الشغل القابلية المدفوعة، أما الارتفاع في قابلية المائع المضغوط هو القابلية المكتسبة.
- في المبادل الحراري، القابلية المدفوعة هي الانخفاض في قابلية المائع الساخن الذي يتم تبريده، أما القابلية المكتسبة فهي الارتفاع في قابلية المائع البارد الذي تم تسخينه، وهكذا.

8. Exergy or availability

8.1. Preamble

During this chapter, our previous knowledge of First and Second Laws will be used to obtain an expression for the maximum work W_{max} that can be obtained starting from any source of energy that does not violate the second law. The objective is to be able to qualify actual industrial processes objectively in order to detect areas of potential improvement for a better energy usage.

8.2. Maximum work and irreversibility

Work exchanged by a system during any process between states 1 and 2 depends on the process type. However, among all possible processes, the maximum work that can be obtained is a unique quantity, which will be derived in this section. Let us rewrite First and Second Laws in the following unified form:

$$\frac{d}{dt} \left[m_{sys} \left(u + v^2/2 + gz \right)_{sys} \right] = \dot{m}_{in} \left(h + v^2/2 + gz \right)_{in} - \dot{m}_{out} \left(h + v^2/2 + gz \right)_{out} + \dot{Q} - \dot{W}$$

$$d(ms)_{sys}/dt = (\dot{m}s)_{in} - (\dot{m}s)_{out} + \left(\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA \right) + dS_{irrev}/dt$$

The integral appearing in the second law will be simplified by assuming heat is exchanged across N segments, each having an area A_i and each is at a uniform temperature T_i :

$$\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA = \sum_{i=1}^N \int_{A_i} \dot{q} dA / T_i = \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i / T_i$$

Multiplying the Second Law by ambient temperature T_0 and subtracting from the First Law, gives:

$$\begin{aligned} \dot{W} &= \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i (1 - T_0/T_i) \\ &+ \dot{m}_{in} \left(h - T_0s + v^2/2 + gz \right)_{in} - \dot{m}_{out} \left(h - T_0s + v^2/2 + gz \right)_{out} \\ &- \frac{d}{dt} \left[m_{sys} \left(u - T_0s + v^2/2 + gz \right)_{sys} \right] \\ &- T_0 dS_{irrev}/dt \end{aligned}$$

The last term in the expression above is either negative or zero for reversible processes only. Hence, the reversible work is always higher than the irreversible one:

$$\begin{aligned} \dot{W} &= \dot{W}_{rev} - T_0 dS_{irrev}/dt \\ \dot{W}_{rev} &= \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i (1 - T_0/T_i) \\ &+ \dot{m}_{in} \left(h - T_0s + v^2/2 + gz \right)_{in} - \dot{m}_{out} \left(h - T_0s + v^2/2 + gz \right)_{out} \\ &- \frac{d}{dt} \left[m_{sys} \left(u - T_0s + v^2/2 + gz \right)_{sys} \right] \end{aligned}$$

The expression above gives the maximum theoretical work that can be obtained out of any source of energy in a process between two given states.

The difference between theoretical and actual work is called the irreversibility:

$$\dot{i}_r = \dot{W}_{rev} - \dot{W} = T_0 dS_{irrev}/dt$$

which is a concept that generalizes the friction work defined earlier.

8.3. Exergy or availability

After obtaining the maximum work between two states in the previous section, in this section we will go a step further by obtaining the maximum work starting from any state,

regardless of the final state. This work is called the exergy or availability i.e. the ability to transform any form of energy into work.

The final state should be one that cannot be used to produce any work. Hence, the final state should be in equilibrium with neighborhood. This means pressure and temperature should be equal to ambient. Final velocity and potential energies should vanish. Let us integrate the above expression wrt time in order to reveal the final state explicitly. Assume for simplicity that incoming and outgoing masses in an open system are equal. Hence, the availability A is:

$$A = \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i (1 - T_0/T_i) + m_{in} (\psi + v^2/2 + gz) + m_{sys} (\phi' + v^2/2 + gz)$$

$$\psi = h - h_0 - T_0(s - s_0); \quad \phi' = u - u_0 - T_0(s - s_0)$$

8.3.1. Availability of mechanical energies

In the absence of any form of energy other than kinetic and potential energies, the availability is the sum of these energies.

8.3.2. Availability of heat

If the only existing form of energy is heat, the availability is simply Carnot efficiency multiplied by heat, as shows the first term in the expression of availability, as long as heat source temperature remains constant. Otherwise, we need to integrate the term $\oint_{Area} \frac{\dot{q}}{T} dA$ taking into consideration the variation of T in the denominator.

8.3.3. Availability of enthalpy

In an open system in steady flow, disregarding kinetic and potential energies having known availability, the maximum work that can be obtained from incoming masses at a given enthalpy per unit mass is:

$$a = \psi = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

where the subscript 0 indicates ambient conditions. If ambient conditions were considered as reference values to both h and s , then the function ψ becomes a state property that can be represented in h - s chart as in Figure 8-1. Note that the tangent to the constant pressure line passing by the ambient state (T_0, P_0) is the temperature T_0 , since:

$$T ds = dh - v dP; \quad dP = 0 \Rightarrow dh / ds = T$$

The vertical distance between the any given state and the line drawn as a tangent to the constant pressure line passing by the surroundings (see Figure 8-1) represents the availability.

8.3.4. Availability of internal energy

Consider a closed system, disregarding kinetic and potential energies as above. The maximum work that can be obtained from a given internal energy can be calculated from the availability expression given above after a slight modification. In fact the work given by the system is partly exerted against ambient pressure. This part of work is not useful and should be deducted from the expression above. The availability, before deducing work against surroundings a' :

$$a' = \phi' = u - u_0 - T_0(s - s_0)$$

Deducing work against surroundings gives a :

$$a = \phi = u - u_0 - T_0(s - s_0) - P_0(v_0 - v)$$

This is also a state property, assuming ambient conditions are reference.

8.4. Second Law efficiency

There are two different views of efficiency. From the First Law, expressing energy balances, efficiency is the (useful) energy gained divided by the energy paid:

$$\eta_I = \text{Energy gained} / \text{Energy Paid}$$

The Second Law view, expressing exergy losses, efficiency is the exergy gained divided by the exergy paid:

$$\eta_{II} = \text{Exergy gained} / \text{Exergy Paid}$$

Both views are complementary. For a heat engine, useful energy gained is work which is obtained after paying an added heat. We know that the availability of heat to produce work is rather small, even with the best design reducing all forms of irreversibilities into a negligible value. Efficiency from the First Law has a practical objective that is very clear: the price needed to obtain work. As for the Second Law efficiency, it is to qualify a given design: how far has it been successful in obtaining the maximum possible work. It reaches 100% if all processes were reversible. Any deviation from this optimum value indicates a potential improvement in the design for a better energy usage.

For instance, paid and gained availabilities used to get Second Law efficiency in different systems are:

- In a turbine, availability paid is the decrease in fluid availability between inlet and outlet, while availability gained is work
- In a compressor, availability gained is the increase of availability in fluid between inlet and outlet, while the availability paid is work.
- In a heat exchanger availability paid is the decrease in the hot fluid availability, while the availability gained is the increase of cold fluid availability
- Etc ...

Solved Examples 8: Availability

Example 8. 1 In Example 7. 1, calculate the availability loss as well as Second Law efficiency.

Answer:

Availability paid by the hot heat reservoir is $|Q_{res}| (1 - T_{amb}/T_{res}) = 240 \text{ J}$

Availability gain of air is zero since it is at ambient temperature.

Hence total availability loss is 240 J and Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = 0$

Example 8. 2 In Example 7. 2, assuming that the cycle was performed on an ideal gas in open system (mass flow rate is 1kg/s), and that heat was added from a reservoir at 300°C and rejected to ambient air at 0°C, find the availability loss as well as Second Law efficiency of each process

Answer:

- **Process 1-2: Reversible isobaric heating**

Availability paid by the hot heat reservoir is $A_{paid} = |Q_{res}| (1 - T_{amb}/T_{res})$

$$|Q_{res}| = \dot{m}_{air} (h_2 - h_1) = 221.1 \text{ W}; T_{amb} = 273, T_{res} = 573 \Rightarrow A_{paid} = 115.76 \text{ W}$$

Availability gained by air is $A_{gained} = \dot{m}_{air} [(h_2 - h_1) - T_{amb} (s_2 - s_1)] = 81.92 \text{ W}$

Availability loss $A_{loss} = A_{paid} - A_{gained} = 33.84 \text{ W}$

N.B. You can easily verify that A_{loss} is also $T_{amb} \Delta S_{universe} = T_{amb} (\Delta S_{res} + \Delta S_{air})$

$$\text{where } \Delta S_{res} = Q_{res} / T_{res}$$

Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = A_{gained} / A_{paid} = 70.77 \%$

- **Process 2-3: Irreversible expansion**

Availability paid by air is $A_{paid} = \dot{m}_{air} [(h_2 - h_3) - T_{amb} (s_2 - s_3)] = 303.495 \text{ W}$

Availability gained is work $A_{gained} = h_2 - h_3 = 276.878 \text{ W}$

Availability loss $A_{loss} = A_{paid} - A_{gained} = 26.6175 \text{ W}$

(N.B. you can easily verify that A_{loss} is also $T_{amb} \Delta S_{universe} = T_{amb} (\Delta S_{air})$)

Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = A_{gained} / A_{paid} = 91.297 \%$

- **Process 3-4: Reversible isothermal cooling**

Availability paid by air is $A_{paid} = \dot{m}_{air} [(h_3 - h_4) - T_{amb} (s_3 - s_4)] = 4.3246 \text{ W}$

Availability gained by cold reservoir is $A_{gained} = |Q_{res}| (1 - T_{amb}/T_{res}) = 0 \text{ W}$

Availability loss $A_{loss} = A_{paid} = 4.3246 \text{ W}$

(N.B. you can easily verify that A_{loss} is also $T_{amb} \Delta S_{universe} = T_{amb} (\Delta S_{air})$)

Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = A_{gained} / A_{paid} = 0 \%$

- **Process 4-1: Reversible adiabatic compression**

This is a reversible adiabatic process, hence:

Availability loss $A_{loss} = 0 \text{ W}$

Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = 100 \%$

- **It appears from cycle availability analysis that the worse process (highest availability loss) requiring to be improved is process 1-2**

Example 8. 3 In example Example 7. 7, assuming ambient conditions are 27°C and 1 bar, find the rate of availability loss as well as Second Law efficiency

Answer:

At ambient conditions: $h_0 = 113.18 \text{ kJ/kg}; s_0 = 0.3946 \text{ kJ/kg K.}$

Knowing that availability of a flowing fluid due to its enthalpy is $A = \dot{m} [h - h_0 - T_0(s - s_0)]$

Availability paid = $A_{s,in} + A_{w,in} = 308 \text{ kW}$

Availability gained = $A_{s,out} = 302.08 \text{ kW}$

Rate of availability loss is $\dot{I} = T_{amb} dS_{irrev}/dt = (273+27) * 0.0229 = 5.93 \text{ kW}$

Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = A_{gained} / A_{paid} = 98 \%$

Example 8.4 A rigid tank of volume 0.2 m^3 initially contains 0.652 kg of H_2O at 2 bar . A heat reservoir at 500°C is used to heat the tank until the pressure inside it reaches 10 bar . Find initial and final temperatures inside the tank, heat and work exchanged by H_2O , entropy change of the universe as well as availability change due to this process (ambient conditions 27°C , 1 bar) and Second Law efficiency. Is it reversible?

Answer

System: 3 systems: 1) Water (all phases) in the tank (closed); 2) The heat reservoir; 3) Universe (sum of all systems)

Conservation: Only energy

Energies: Heat, internal energy. No Work.

Process: Isochoric

Properties: The tank: Initial: $m, V (\Rightarrow \text{get } v_1), P_1 \Rightarrow \text{complete}$; Final: $P_2, v_2 = v_1 \Rightarrow \text{complete}$; The Reservoir: T_{res} given

Model: Steam tables

Extensive: yes, 2 values: $m V$ in tank $\Rightarrow v$

Ambient conditions:

At ambient conditions: $u_0 = 113.176 \text{ kJ/kg}$; $s_0 = 0.3946 \text{ kJ/kg K}$, $v_0 = 0.001004 \text{ m}^3/\text{kg}$

System 1: Tank

- **Initial state:**

specific volume $v_1 = V / m = 0.2/0.652 = 0.306748 \text{ m}^3/\text{kg}$, pressure $P_1 = 2 \text{ bar}$.

From saturation steam tables at 2 bar : $v_{f1} = 0.0010605$, $v_{g1} = 0.8857$

For wet steam; $x_1 = (0.306748 - 0.0010605) / (0.8857 - 0.0010605) = 0.346$

$u_{f1} = 504.49$; $u_{g1} = 2529.5$; $\Rightarrow u_1 = u_{f1} + x_1 (u_{g1} - u_{f1}) = 1204.2 \text{ kJ / kg}$

$s_{f1} = 1.5301$; $s_{g1} = 7.1271$; $\Rightarrow s_1 = s_{f1} + x_1 (s_{g1} - s_{f1}) = 3.4641 \text{ kJ / kg K}$

availability $\phi_1 = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0) + P_0(v_1 - v_0) = 200.75 \text{ kJ/kg}$

- **Final state:**

Given: $v_2 = v_1 = 0.306748$; $P_2 = 10 \text{ bar}$

From saturation steam tables at 10 bar : $v_{g2} = 0.1944 < v_2 \Rightarrow \text{superheated}$

From superheat tables at P_2, v_2 : $T_2 = 400^\circ\text{C}$

u_2 from steam tables at $10 \text{ bar}, 400^\circ\text{C}$: 2957.3 kJ/kg

s_2 from steam tables at $10 \text{ bar}, 400^\circ\text{C}$: 7.4651 kJ/kg K

availability $\phi_2 = (u_2 - u_0) - T_0(s_2 - s_0) + P_0(v_2 - v_0) = 754.78 \text{ kJ/kg}$

$\Rightarrow Q_{tank} = m (u_2 - u_1) = 1143 \text{ kJ}$

System 2: Heat Reservoir

For reservoir $\Delta S_{res} = Q_{res} / T_{res} = -1143 / (500+273) = -1.4787 \text{ kJ/K}$

System 3: Universe

ΔS for Universe = $m(s_2 - s_1) - 1.4787 = 1.1272 > 0 \Rightarrow \text{irreversible}$

Availability paid by the hot heat reservoir is $A_{paid} = |Q_{res}| (1 - T_{amb}/T_{res}) = 699.4 \text{ kJ}$

Availability gained by steam is $A_{gained} = m (\phi_2 - \phi_1) = 361.227 \text{ kJ}$

Availability loss $A_{loss} = A_{paid} - A_{gained} = 338.17 \text{ kJ}$

N.B. You can easily verify that A_{loss} is also $T_{amb} \Delta S_{universe}$

Second Law efficiency is $\eta_{2nd} = A_{gained} / A_{paid} = 51.65 \%$

9. تمارين Exercises

1 Introduction

1.1 What are the applications of thermodynamics for an engineer?

2 Basic concepts

2.1 Write short notes on the following:

Thermodynamic properties, state, path, process, closed system, open system, isolated system, extensive properties and intensive properties.

2.2 What is meant by quasi-static process

2.3 Describe the thermodynamic equilibrium of a system.

2.4 Determine the absolute pressure of a gas in a tank if the pressure gauge mounted in the tank reads 120 kPa pressure? [221.3kPa]

2.5 What shall be the volume of a fluid having its specific gravity as 0.0006 and the mass as 10 kg? [16.67m³]

2.6 Determine the pressure of compressed air in an air vessel, if the manometer mounted on it shows pressure of 3 m of mercury. Assume density of mercury 13600 kg/m³. [501.25kPa]

2.7 If the gauge pressure of oil in a tube is 6.275 kPa and oil's specific gravity is 0.8, then determine depth of oil inside tube.[80cm]

2.8 Determine the barometer reading in mm of Hg if the vacuum measured in a condenser is 74.5 cm of Hg and absolute pressure is 2.262kPa. [760mm]

2.9 Determine the absolute pressures for the following ;

A. gauge pressure of 1.4 MPa

B. vacuum pressure of 94.7 kPa

The barometric pressure 77.2 cm Hg and density of mercury as 13600 kg/m³

2.10 Determine the pressure acting upon surface of a vessel at 200 m from the surface of sea. Take barometric pressure as 101 kPa and specific gravity of sea water as 1.025. [2.11 MPa]

2.11 A vacuum gauge gives pressure as 76 cm of mercury column, $g=9.8 \text{ m}^2/\text{s}$, density of mercury = 13.6 g/cm³. [0.91 bar]

2.12 Calculate the actual pressure of air in the tank if the pressure of compressed air measured by a manometer is 30 cm Hg and the atmospheric pressure is 101kPa.

2.13 Determine the gauge pressure at a depth of 1m in a tank filled with oil of specific gravity 0.8.

2.14 Calculate the gas pressure using mercury manometer with one limb open to atmospheric as shown. Barometer reading is 76 cm and the density of Hg = 13600 kg / m³.

3 Energy concepts

3.1 State thermodynamic equilibrium of work; also differentiate between heat and work.

3.2 What is energy? What are different forms of it?

3.3 What is the difference between the macroscopic and microscopic forms of energy?

3.4 What is work? What are different forms of it?

- 3.5 When is the energy crossing the boundaries of a closed system heat and when is it work?
- 3.6 Determine the energy required to accelerate an 800 kg car from rest to 100 km/h on a level road. [309 kJ]
- 3.7 Determine the energy required to accelerate a 1300 kg car from 10 to 60 km/h on an uphill road with a vertical rise of 40 m.[686 kJ]
- 3.8 Determine the power required for a 2000-kg car to climb a 100-m-long uphill road with a slope of 30° (from horizontal) in 10 s. (a) at a constant velocity, (b) from rest to a final velocity of 30 m/s, and (c) from 35 m/s to a final velocity of 5 m/s. Disregard friction, air drag, and rolling resistance. [(a) 98.1 kW, (b) 188 kW, (c) -21.9 kW]
- 3.9 Calculate the kinetic energy of a static satellite revolving around the earth with velocity of 1 km/s. Assume acceleration due to gravity $9.91 \text{ m}^2/\text{s}$ and gravitational force of 5kN. [254.8 MJ]
- 3.10 Determine the work required for displacing a block by 50 m and a force of 5 kN. [250kJ]
- 3.11 Determine the work done upon a spring having spring constant of 50 kN/m. spring is stretched to 0.1 m from its un-stretched length of 0.05 m. [0.0658kJ]
- 3.12 A spring balance is used for measurement of weight, at standard gravitational acceleration it gives weight of an object as 100 N, determine the spring balance reading for the same object when measured at a location having gravitational acceleration as 8.5 m/s^2 .
- 3.13 Wind is blowing steadily at a certain velocity (10 m/s). At a certain location, wind is blowing steadily at 10 m/s. Determine the mechanical energy of air per unit mass and the power generation potential of a wind turbine with 60-m-diameter blades at that location. Take the air density to be 1.25 kg/m^3 . [1770 kW]
- 3.14 A water pump that consumes 2 kW of electric power when operating is claimed to take in water from a lake and pump it to a pool whose free surface is 30 m above the free surface of the lake at a rate of 50 L/s. Determine if this claim is reasonable.
- 3.15 At winter design conditions, a house is projected to lose heat at a rate of 60,000 Btu/h. The internal heat gain from people, lights, and appliances is estimated to be 6000 Btu/h. If this house is to be heated by electric resistance heaters, determine the required rated power of these heaters in kW to maintain the house at constant temperature.[15.8 kW]

4 Pure Substance and Equations of state

- 4.1 Define perfect gas.

- 4.2 Differentiate between characteristic gas constant and universal gas constant.
- 4.3 What is meant by real gas? Why ideal equation of state cannot be used for it?
- 4.4 Write equations of state for real gas.
- 4.5 Find the missing properties.
- H_2O $T = 250^\circ\text{C}$, $v = 0.02 \text{ m}^3/\text{kg}$ $P = ?$ $u = ?$
 - H_2O $T = -2^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ kPa}$ $u = ?$ $v = ?$
- 4.6 Find the missing properties of T , P , v , u , h and x if applicable and plot the location of the three states as points in the T - v and the P - v diagrams
- Water at 5000 kPa , $u = 800 \text{ kJ/kg}$
 - Water at 5000 kPa , $v = 0.06 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- 4.7 Find the missing properties and give the phase of the substance.
- H_2O $T = 120^\circ\text{C}$, $v = 0.5 \text{ m}^3/\text{kg}$ $u = ?$ $P = ?$ $x = ?$
 - H_2O $T = 100^\circ\text{C}$, $P = 10 \text{ MPa}$ $u = ?$ $x = ?$ $v = ?$
- 4.8 Saturated liquid water at 20°C is compressed to a higher pressure with constant temperature. Find the changes in u and h from the initial state when the final pressure is a) 500 kPa , b) 2000 kPa , c) $20\,000 \text{ kPa}$.
- 4.9 The volume of a high altitude chamber is 40 m^3 . It is put into operation by reducing pressure from 1 bar to 0.4 bar and temperature from 25°C to 5°C . How many kg of air must be removed from the chamber during the process? Express this mass as a volume measured at 1 bar and 25°C . Take $R = 287 \text{ J/kg K}$ for air.
- 4.10 A steel flask of 0.04 m^3 capacity is to be used to store nitrogen at 120 bar , 20°C . The flask is to be protected against excessive pressure by a fusible plug, which will melt and allow the gas to escape if the temperature rises too high. (i) How many kg of nitrogen will the flask hold at the designed conditions? (ii) At what temperature must the fusible plug melt in order to limit the pressure of a full flask to a maximum of 150 bar ?
- 4.11 A balloon of spherical shape 6 m in diameter is filled with hydrogen gas at a pressure of 1 bar abs. and 20°C . Later, the pressure of gas is 94 per cent of its original pressure at the same temperature, what mass of original gas must have escaped if the dimensions of the balloon are not changed.

4.12 The gravimetric analysis of air and other data are as follows:

Constituent	Percentage	Molecular weight
Oxygen	23.14	32
Nitrogen	75.53	28
Argon	1.28	40
Carbon dioxide	0.05	44

Calculate: (i) Gas constant for air;
(ii) Apparent molecular weight.

4.13 Following is the gravimetric analysis of air:

Constituent	Percentage
Oxygen	23.14
Nitrogen	75.53
Argon	1.28
Carbon dioxide	0.05

Calculate the analysis by volume and the partial pressure of each constituent when the total pressure is 5 bar.

4.14 A mixture of hydrogen (H₂) and oxygen (O₂) is to be made so that the ratio of H₂ to O₂ is 2: 1 by volume. If the pressure and temperature are 1 bar and 25°C respectively, if there is 1 kg of H₂ calculate: i) The mass of O₂ required; ii) The volume of the container.

4.15 A gaseous mixture of composition by volume, 78% H₂ and 22% CO is contained in a vessel. It is desired that the mixture should be made in proportion 52% H₂ and 48% CO by removing some of the mixture and adding some CO. Calculate per mole of mixture the mass of mixture to be removed, and mass of CO to be added. Assume that the pressure and temperature in the vessel remain constant during the procedure.

4.16 The following is the volumetric analysis of a producer gas: CO = 28%, H₂ = 13%, CH₄ = 4%, CO₂ = 4%, N₂ = 51%. The values of C_p for the constituents CO, H₂, CH₄, CO₂ and N₂ are 29.27 kJ/mole K, 28.89 kJ/mole K, 35.8 kJ/mole K, 37.22 kJ/mole K, 29.14 kJ/mole K respectively. Calculate the values of C_p, C_v in (kJ/kg K) and (kJ/mole K) for the mixture.

4.17 The analysis by weight of a perfect gas mixture at 20°C and 1.3 bar is 10% O₂, 70% N₂, 15% CO₂ and 5% CO. Determine:

- (i) Partial pressures of the constituents;
- (ii) Gas constant of mixture.

4.18 A mixture of ideal gases consists of 4 kg of nitrogen and 6 kg of carbon dioxide at a pressure of 4 bar and a temperature of 20°C. Find:

- (i) The mole fraction of each constituent,
- (ii) The equivalent molecular weight of the mixture,
- (iii) The equivalent gas constant of the mixture,
- (iv) The partial pressures and partial volumes,
- (v) The volume and density of the mixture, and
- (vi) The C_p and C_v of the mixture.

Take γ : for $\text{CO}_2 = 1.286$ and for $\text{N}_2 = 1.4$.

4.19 Consider a gas mixture that consists of 3kg of O_2 , 5kg of N_2 , and 12kg of CH_4 . Determine:

- a) The mass fraction of each component
- b) The mole fraction of each component
- c) The average molar mass
- d) The gas constant of the mixture

[(a) 0.15, 0.25, 0.60; (b) 0.092, 0.175, 0.733; (c) 19.6kg/mol; (d) 0.424kJ/kg.K]

4.20 A mixture of carbon monoxide and oxygen is to be prepared in the proportion of 7kg to 4kg in a vessel of 0.3 m^3 capacity. If the temperature of the mixture is 15°C determine the pressure in the vessel. If the temperature is then raised to 40°C what will be the new pressure in the vessel? **[29.94 bar, 32.54bar]**

4.21 A mixture of 6kg of oxygen and 9kg of nitrogen has a pressure of 3bar and a temperature of 20°C . Determine for the mixture:

- a) The mole fraction of each component;
- b) The specific gas constant;
- c) The volume and density;
- d) The partial pressures and volumes.

[(a) 0.369, 0.632; (b) 0.282kJ/kg.K; (c) 4.13m^3 , 3.63kg/m^3 ; (d) 1.11 bar, 1.53m^3 , 1.9 bar, 2.61m^3].

4.22 A mixture of 1kmol CO_2 and 3.5kmol of air is contained in a vessel at 1 bar and 15°C . The volumetric analysis of air can be taken as 21% oxygen and 79% nitrogen. Calculate:

- a) The masses of CO_2 , O_2 and N_2 and the total mass;
- b) The percentage of carbon content by mass;
- c) The molar mass and the specific gas constant for the mixture;
- d) The specific volume of the mixture

[(a) 44kg, 23.55kg, 77.5kg, 145.05kg; (b) 8.27%; (c) 32.2kg/mol, 0.2581kJ/kg.K; (d) $0.7435\text{m}^3/\text{kg}$].

4.23 A producer gas has the following volumetric analysis: 29% CO , 12% H_2 , 3% CH_4 , 4% CO_2 , 52% N_2 . Calculate the value of c_p and c_v for the mixture. The values of \tilde{c}_p for the constituents are as follows: for CO , $\tilde{c}_p=29.27\text{kJ/kmol K}$; for H_2 , $\tilde{c}_p=28.89\text{kJ/kmol K}$; for CH_4 , $\tilde{c}_p=35.80\text{kJ/kmol K}$; for CO_2 , $\tilde{c}_p=37.22\text{kJ/kmol K}$; for N_2 , $\tilde{c}_p=29.14\text{kJ/kmol K}$. The molar masses may be taken as follows; for H_2 , 2kg/kmol; for CH_4 , 16kg/kmol;

for CO₂, 44kg/kmol; for N₂, 28kg/kmol. [29.6707kJ/kmol.K, 21.3562kJ/kg.K, 1.1793kJ/kg.K, 0.8488kJ/kg.K].

- 4.24 An exhaust gas is analyzed and is found to contain by volume, 78% N₂, 12% CO₂ and 10% O₂. What is the corresponding gravimetric analysis? Calculate the molar mass of the mixture and the density if the temperature is 550°C and the total pressure is 1 bar. [72%, 17.4%, 10.6%; 30.32kg/kmol; 0.443kg/m³].
- 4.25 Determine the mass of oxygen contained in a tank of 0.042 m³ at 298 K and 1.5*10⁷ Pa considering it as perfect gas. Also determine the mass using compressibility charts [8.25, 8.84].
- 4.26 What will be specific volume of water vapor at 1 MPa and 523 K, if it behaves as perfect gas? Also determine the same considering generalized compressibility chart. [0.241m³/kg, 0.234m³/kg].
- 4.22 Calculate the pressure of CO₂ gas at 27°C and 0.004 m³/kg treating it as ideal gas. Also determine the pressure using Van der Waals equation of state. [14.17 MPa, 6.9MPa].
- 4.27 Determine molecular weight and gas constant for a mixture of gases having 65%N₂, 35%CO₂ by mole. [33.6kg/K mol, 0.247kJ/kg.K].
- 4.28 Considering air as a mixture of 78% N₂, 22% O₂ by volume determine gas constant, molecular weight, C_p and C_v for air at 25°C. [0.2879kJ/kg.K, 28.88kg/K mol, 1.0106kJ/kg.K, 0.722kJ/kg.K].
- 4.29 What minimum volume of tank shall be required to store 8 kmol and 4 kmol of O₂ and CO₂ respectively at 0.2MPa, 27°C? [149.7m³].
- 4.30 Two tanks A & B containing O₂ and CO₂ have volumes of 2 m³ and 4 m³ respectively, tank A is at 0.6 MPa, 37°C and tank B at 0.1 MPa and 17°C. The two tanks are connected through some pipe to allow for adiabatic mixing of two gases. Determine final pressure and temperature of mixture. [0.266MPa, 30.6°C].
- 4.31 Determine the molecular weight and gas constant for some gas having C_p = 1.969kJ/kg.K, C_v = 1.507kJ/kg.K. [18.04kg/kmol, 0.461kJ/kg.K].
- 4.32 In 5 kg mixture of gases at 1.013 bar and 300 K the various constituent gases are as follows: 80 % N₂, 18 % O₂, and 2 % CO₂. Determine the specific heat at constant pressure, gas constant for the constituents and mixture and molar mass of mixture taking $\gamma = 1.4$ for N₂ and O₂ and $\gamma = 1.3$ for CO₂. Universal gas constant = 8314 J/kg.K.

- 4.33 A gas mixture comprises of 75 % N₂, 18 % O₂, 7 % CO₂ by volume at 0.5 MPa and 107°C. For 5 kg mass of mixture carry out gravimetric analysis and determine the partial pressure of gas mixture.
- 4.34 A steel insulated tank of 6 m³ volume is equally divided into two chambers using a partition. These partitions of tank contain N₂ gas at 800 kPa and 480 K and CO₂ gas at 400 kPa and 390 K. determine the equilibrium temperature and pressure of the mixture after removing the partition. Use $\gamma = 1.4$ for N₂, $\gamma = 1.3$ for CO₂.
- 4.35 A mixture of 18 kg hydrogen, 10 kg nitrogen and 2 kg carbon dioxide is put into a vessel at atmospheric conditions. Determine the capacity of the vessel and the pressure in vessel if it heated up to twice of initial temperature. Take ambient temperature as 27°C.

5 First Law of Thermodynamics

- 5.1 In an internal combustion engine, during the compression stroke, the heat rejected to the cooling water is 50 kJ/kg and the work input is 100 kJ/kg. Calculate the change in internal energy of the working fluid stating whether it is a gain or loss. [**50 kJ/kg**].
- 5.2 In an air motor cylinder, the compressed air has an internal energy of 450 kJ/kg at the beginning of the expansion and an internal energy of 220 kJ/kg after expansion. If the work done by the air during the expansion is 120 kJ/kg, calculate the heat flow to and from the cylinder. [**110 kJ/kg**].
- 5.3 0.3 kg of nitrogen gas at 100 kPa and 40°C is contained in a cylinder. The piston is moved compressing nitrogen until the pressure becomes 1 MPa and temperature becomes 160°C. The work done during the process is 30 kJ. Calculate the heat transferred from the nitrogen to the surroundings. [**3 kJ**].
- 5.4 When a stationary mass of gas was compressed without friction at constant pressure, its initial state of 0.4 m³ and 0.105 MPa was found to change to final state of 0.20 m³ and 0.105 MPa. There was a transfer of 42.5 kJ of heat from the gas during the process. How much did the internal energy of the gas change? [**21.5 kJ**].
- 5.5 A container is divided into compartments by a partition. The container is completely insulated so that there is no heat transfer. One portion contains gas at temperature T₁ and pressure p₁ while the other portion also has the same gas but at temperature T₂ and pressure p₂. How will the First Law of Thermodynamics conclude the result if partition is removed?

- 5.6 Air enters a compressor at 105 Pa and 25°C having volume of 1.8 m³/kg and is compressed isothermally to 5 × 10⁵ Pa. Determine: (i) Work done ; (ii) Change in internal energy ; and (iii) Heat transferred. [**- 289.7 kJ/kg, 0, - 289.7 kJ/kg**].
- 5.7 A cylinder containing the air comprises the system. Cycle is completed as follows: (i) 82000 N-m of work is done by the piston on the air during compression stroke and 45 kJ of heat are rejected to the surroundings. (ii) During expansion stroke 100 kN-m of work is done by the air on the piston. Calculate the quantity of heat added to the system. [**63 kJ**].
- 5.8 A paddle wheel stirs a tank containing air. The work input to the paddle wheel is 9000 kJ and the heat transferred to the surroundings from the tank is 3000 kJ. Determine: (i) Work done. (ii) Change in internal energy of the system. [**0, 6000 kJ**].
- 5.9 In a system, executing a non-flow process, the work and heat per degree change of temperature are given by $dW/dT = 200 \text{ W-s/}^\circ\text{C}$ and $dQ/dT = 160 \text{ J/}^\circ\text{C}$.What will be the change of internal energy of the system when its temperature changes from $T_1 = 55^\circ\text{C}$ to $T_2 = 95^\circ\text{C}$? [**- 1.6 kJ**].
- 5.10 A fluid system, contained in a piston and cylinder machine, passes through a complete cycle of four processes. The sum of all heat transferred during a cycle is - 340 kJ. The system completes 200 cycles per min. Complete the following table showing the method for each item, and compute the net rate of work output in kW. [**1133.33 kW**]
- | Process | Q (kJ/min) | W (kJ/min) | ΔE (kJ/min) |
|---------|------------|------------|---------------------|
| 1-2 | 0 | 4340 | — |
| 2-3 | 42000 | 0 | — |
| 3-4 | - 4200 | — | - 73200 |
| 4-1 | — | — | — |
- 5.11 The power developed by a turbine in a certain steam plant is 1200 kW. The heat supplied to the steam in the boiler is 3360 kJ/kg, the heat rejected by the system to cooling water in the condenser is 2520 kJ/kg and the feed pump work required to pump the condensate back into the boiler is 6 kW. Calculate the steam flow round the cycle in kg/s. [**1.421 kg/s**].
- 5.12 A closed system of constant volume experiences a temperature rise of 25°C when a certain process occurs. The heat transferred in the process is 30 kJ. The specific heat at constant volume for the pure substance comprising the system is 1.2 kJ/kg°C, and the system contains 2.5 kg of this substance. Determine: (i) The change in internal energy; (ii) The work done. [**75 kJ, -45 kJ**].
- 5.13 A fluid system undergoes a non-flow frictionless process following the pressure-volume relation as $p = 5 V + 1.5$ where p is in bar and V is in m³. During the process, the volume changes from 0.15 m³ to 0.05 m³ and the system rejects 45 kJ of heat. Determine: (i) Change in internal energy. [**-25 kJ**] (ii) Change in enthalpy. [**-50 kJ**].

- 5.14 The properties of a system, during a reversible constant pressure non-flow process at $p = 1.6$ bar, changed from $v_1 = 0.3$ m³/kg, $T_1 = 20^\circ\text{C}$ to $v_2 = 0.55$ m³/kg, $T_2 = 260^\circ\text{C}$. The specific heat of the fluid is given by the equation:

$$c_p = \left(1.5 + \frac{75}{T + 45} \right)$$

Where T is in $^\circ\text{C}$. Determine: (i) Heat added/kg; (ii) Work done/kg; (iii) Change in internal energy/kg; (IV) Change in enthalpy/kg. [**475.94 kJ/kg, 40 kJ/kg, 435.94 kJ/kg, 475.94 kJ/kg**].

- 5.15 1 kg of gaseous CO₂ contained in a closed system undergoes a reversible process at constant pressure. During this process 42 kJ of internal energy is decreased. Determine the work done during the process. Take $c_p = 840$ J/kg $^\circ\text{C}$ and $c_v = 600$ J/kg $^\circ\text{C}$. [**- 16.8 kJ**].
- 5.16 90 kJ of heat are supplied to a system at a constant volume. The system rejects 95 kJ of heat at constant pressure and 18 kJ of work is done on it. The system is brought to original state by adiabatic process. Determine: (I) The adiabatic work ; (ii) The values of internal energy at all end states if initial value is 105 kJ. [**13 kJ**].
- 5.17 0.2 m³ of air at 4 bar and 130 $^\circ\text{C}$ is contained in a system. A reversible adiabatic expansion takes place until the pressure falls to 1.02 bar. The gas is then heated at constant pressure until enthalpy increases by 72.5 kJ. Calculate: (i) The work done; (ii) The index of expansion, if the above processes are replaced by a single reversible polytropic process giving the same work between the same initial and final states. Take $c_p = 1$ kJ/kg K, $c_v = 0.714$ kJ/kg K. [**85.454 kJ, 1.062**].
- 5.18 A housewife, on a warm summer day, decides to beat the heat by closing the windows and doors in the kitchen and opening the refrigerator door. At first she feels cool and refreshed, but after a while the effect begins to wear off. Evaluate the situation as it relates to First Law of Thermodynamics, considering the room including the refrigerator as the system.
- 5.19 A cylinder contains 0.45 m³ of a gas at 1×10^5 N/m² and 80 $^\circ\text{C}$. The gas is compressed to a volume of 0.13 m³, the final pressure being 5×10^5 N/m². Determine:
- (i) The mass of gas.
 - (ii) The value of index 'n' for compression.
 - (iii) The increase in internal energy of the gas.
 - (iv) The heat received or rejected by the gas during compression.
- Take $\gamma = 1.4$, $R = 294.2$ J/kg $^\circ\text{C}$. [**0.433 kg, 1.296, 49.9 kJ, -17.54 kJ**].
- 5.20 Air at 1.02 bar, 22 $^\circ\text{C}$, initially occupying a cylinder volume of 0.015 m³, is compressed reversibly and adiabatically by a piston to a pressure of 6.8 bar. Calculate : (i) The final temperature ; (ii) The final volume ; (iii) The work done. [**507.24 K, 0.00387 m³, -2.751 kJ**].

- 5.21 0.44 kg of air at 180°C expands adiabatically to three times its original volume and during the process, there is a fall in temperature to 15°C. The work done during the process is 52.5 kJ. Calculate c_p and c_v .
- 5.22 1 kg of ethane (perfect) gas is compressed from 1.1 bar, 27°C according to a law $pV^{1.3} = \text{constant}$, until the pressure is 6.6 bar. Calculate the heat flow to or from the cylinder walls. Given: Molecular weight of ethane = 30, $c_p = 1.75 \text{ kJ/kg K}$. [**84.45 kJ/kg**].
- 5.23 0.1 m³ of an ideal gas at 300 K and 1 bar is compressed adiabatically to 8 bar. It is then cooled at constant volume and further expanded isothermally so as to reach the condition from where it started. Calculate: (i) Pressure at the end of constant volume cooling. [**4.4 bar**]. (ii) Change in internal energy during constant volume process. [**- 20.27 kJ**]. (iii) Net work done and heat transferred during the cycle. [**- 5.45 kJ**]. Assume $c_p = 14.3 \text{ kJ/kg K}$ and $c_v = 10.2 \text{ kJ/kg K}$.
- 5.24 0.15 m³ of an ideal gas at a pressure of 15 bar and 550 K is expanded isothermally to 4 times the initial volume. It is then cooled to 290 K at constant volume and then compressed back polytropically to its initial state. Calculate the network done and heat transferred during the cycle. [**81.03 kJ**].
- 5.25 10 kg of fluid per minute goes through a reversible steady flow process. The properties of fluid at the inlet are $p_1 = 1.5 \text{ bar}$, $\rho_1 = 26 \text{ kg/m}^3$, $C_1 = 110 \text{ m/s}$ and $u_1 = 910 \text{ kJ/kg}$ and at the exit are $p_2 = 5.5 \text{ bar}$, $\rho_2 = 5.5 \text{ kg/m}^3$, $C_2 = 190 \text{ m/s}$ and $u_2 = 710 \text{ kJ/kg}$. During the passage, the fluid rejects 55 kJ/s and rises through 55 meters. Determine: (I) the change in enthalpy (Δh). (II) Work done during the process (W). [**- 105.77 kJ/kg, - 39.46 kW**].
- 5.26 In a gas turbine unit, the gases flow through the turbine is 15 kg/s and the power developed by the turbine is 12000 kW. The enthalpies of gases at the inlet and outlet are 1260 kJ/kg and 400 kJ/kg respectively, and the velocity of gases at the inlet and outlet are 50 m/s and 110 m/s respectively. Calculate: (i) The rate at which heat is rejected to the turbine, and (ii) The area of the inlet pipe given that the specific volume of the gases at the inlet is 0.45 m³/kg. [**828 kW, 0.135 m²**].
- 5.27 In an air compressor air flows steadily at the rate of 0.5 kg/s through an air compressor. It enters the compressor at 6 m/s with a pressure of 1 bar and a specific volume of 0.85 m³/kg and leaves at 5 m/s with a pressure of 7 bar and a specific volume of 0.16 m³/kg. The internal energy of the air leaving is 90 kJ/kg greater than that of the air entering. Cooling water in a jacket surrounding the cylinder absorbs heat from the air at the rate of 60 kJ/s. Calculate: (i) The power required to drive the compressor. (ii) The inlet and output pipe cross-sectional areas. [**118.5 kW, 0.0708 m², 0.016 m²**].
- 5.28 In a steam plant, 1 kg of water per second is supplied to the boiler. The enthalpy and velocity of water entering the boiler are 800 kJ/kg and 5 m/s. The water receives 2200 kJ/kg of heat in the boiler at constant pressure. The steam after passing through the turbine comes out with a velocity of 50 m/s, and its enthalpy is 2520 kJ/kg. The inlet is 4 m above the turbine exit. Assuming the heat losses from the boiler and the turbine to the

- surroundings are 20 kJ/s, calculate the power developed by the turbine. Consider the boiler and turbine as single system. **[458.8 kW]**.
- 5.29 A turbine, operating under steady-flow conditions, receives 4500 kg of steam per hour. The steam enters the turbine at a velocity of 2800 m/min, an elevation of 5.5 m and a specific enthalpy of 2800 kJ/kg. It leaves the turbine at a velocity of 5600 m/min, an elevation of 1.5 m and a specific enthalpy of 2300 kJ/kg. Heat losses from the turbine to the surroundings amount to 16000 kJ/h. determine the power output of the turbine. **[616.53 kW]**.
- 5.30 Steam at a 6.87 bar, 205°C, enters in an insulated nozzle with a velocity of 50 m/s. It leaves at a pressure of 1.37 bar and a velocity of 500 m/s. Determine the final enthalpy of steam. **[2726.25 kJ]**.
- 5.31 The working fluid, in a steady flow process flows at a rate of 220 kg/min. The fluid rejects 100 kJ/s passing through the system. The conditions of the fluid at inlet and outlet are given as $C_1 = 320$ m/s, $p_1 = 6.0$ bar, $u_1 = 2000$ kJ/kg, $v_1 = 0.36$ m³/kg and $C_2 = 140$ m/s, $p_2 = 1.2$ bar, $u_2 = 1400$ kJ/kg, $v_2 = 1.3$ m³/kg. The suffix 1 indicates the condition at inlet and 2 indicates at outlet of the system. Determine the power capacity of the system in MW. The change in potential energy may be neglected. **[2.4718 MW]**.
- 5.32 A stream of gases at 7.5 bar, 750°C and 140 m/s is passed through a turbine of a jet engine. The stream comes out of the turbine at 2.0 bar, 550°C and 280 m/s. The process may be assumed adiabatic. The enthalpies of gas at the entry and exit of the turbine are 950 kJ/kg and 650 kJ/kg of gas respectively. Determine the capacity of the turbine if the gas flow is 5 kg/s. **[1353 kW]**.
- 5.33 A centrifugal air compressor delivers 12 kg of air per minute. The inlet and outlet conditions of air are $C_1 = 12$ m/s, $p_1 = 1$ bar, $v_1 = 0.5$ m³/kg and $C_2 = 90$ m/s, $p_2 = 8$ bar, $v_2 = 0.14$ m³/kg. The increase in enthalpy of air passing through the compressor is 150 kJ/kg and heat loss to the surroundings is 700 kJ/min. Find: (i) Motor power required to drive the compressor. (ii) Ratio of inlet to outlet pipe diameter. Assume that inlet and discharge lines are at the same level. **[-42.46 kW, 5.175]**.
- 5.34 In a test of water-cooled air compressor, it is found that the shaft work required to drive the compressor is 175 kJ/kg of air delivered and the enthalpy of air leaving is 70 kJ/kg greater than that entering and that the increase in enthalpy of circulating water is 92 kJ/kg. Compute the amount of heat transfer to the atmosphere from the compressor per kg of air. **[- 13 kJ/kg]**.
- 5.35 At the inlet to a certain nozzle the enthalpy of fluid passing is 2800 kJ/kg and the velocity is 50 m/s. At the discharge end, the enthalpy is 2600 kJ/kg. The nozzle is horizontal and there is negligible heat loss from it. (i) Find the velocity at exit of the nozzle. (ii) If the inlet area is 900 cm² and the specific volume at inlet is 0.187 m³/kg, find the mass flow rate. (iii) If the specific volume at the nozzle exit is 0.498 m³/kg, find the exit area of nozzle. **[634.4 m/s, 24.06 kg, 0.018887 m²]**.

- 5.36 The gas leaving the turbine of a gas turbine jet engine flows steadily into the engine jet pipe at a temperature of 900°C , a pressure of 2 bar and a velocity of 300 m/s relative to the pipe. Gas leaves the pipe at a temperature of 820°C and a pressure of 1.1 bar. Heat transfer from the gas is negligible. Using the following data, evaluate the relative velocity of gas leaving the jet pipe. For the gas at $t = 820^{\circ}\text{C}$, $h = 800$ kJ/kg and at 910°C , $h = 915$ kJ/kg. [565.7 m/s].
- 5.37 A centrifugal pump delivers 50 kg of water per second. The inlet and outlet pressures are 1 bar and 4.2 bar respectively. The suction is 2.2 m below the centre of the pump and delivery is 8.5 m above the centre of the pump. The suction and delivery pipe diameters are 20 cm and 10 cm respectively. Determine the capacity of the electric motor to run the pump. [22.2 kW].
- 5.38 During flight, the air speed of a turbojet engine is 250 m/s. Ambient air temperature is -14°C . Gas temperature at outlet of nozzle is 610°C . Corresponding enthalpy values for air and gas are respectively 250 and 900 kJ/kg. Fuel air ratio is 0.0180. Chemical energy of fuel is 45 MJ/kg. Owing to incomplete combustion, 6% of chemical energy is not released in the reaction. Heat loss from the engine is 21 kJ/kg of air. Calculate the velocity of the exhaust jet. [455.16 m/s].
- 5.39 Air at a temperature of 20°C passes through a heat exchanger at a velocity of 40 m/s where its temperature is raised to 820°C . It then enters a turbine with same velocity of 40 m/s and expands until the temperature falls to 620°C . On leaving the turbine, the air is taken at a velocity of 55 m/s to a nozzle where it expands until the temperature has fallen to 510°C . If the airflow rate is 2.5 kg/s, calculate: (i) Rate of heat transfer to the air in the heat exchanger; (ii) The power output from the turbine assuming no heat loss; (iii) The velocity at exit from the nozzle, assuming no heat loss. Take the enthalpy of air as $h = c_p t$, where c_p is the specific heat equal to 1.005 kJ/kg $^{\circ}\text{C}$ and t the temperature. [2010 kJ/s, 504.3 kW, 473.4 m/s].
- 5.40 12 kg of a fluid per minute goes through a reversible steady flow process. The properties of fluid at the inlet are $p_1 = 1.4$ bar, $\rho_1 = 25$ kg/m 3 , $C_1 = 120$ m/s and $u_1 = 920$ kJ/kg and at the exit are $p_2 = 5.6$ bar, $\rho_2 = 5$ kg/m 3 , $C_2 = 180$ m/s and $u_2 = 720$ kJ/kg. During the passage, the fluid rejects 60 kJ/s and rises through 60 meters. Determine: (i) the change in enthalpy (Δh) and (ii) work done during the process (W). [$\Delta h = -93.6$ kJ/kg; $W = -44.2$ kW].
- 5.41 In the turbine of a gas turbine unit the gases flow through the turbine is 17 kg/s and the power developed by the turbine is 14000 kW. The enthalpies of the gases at inlet and outlet are 1200 kJ/kg and 360 kJ/kg respectively, and the velocities of the gases at inlet and outlet are 60 m/s and 150 m/s respectively. Calculate the rate at which the heat is rejected from the turbine. Find also the area of the inlet pipe given that the specific volume of the gases at inlet is 0.5 m 3 /kg. [119.3 kW (heat rejected); 0.142 m 3].

- 5.42 Air flows steadily at the rate of 0.4 kg/s through an air compressor, entering at 6 m/s with a pressure of 1 bar and a specific volume of 0.85 m³/kg, and leaving at 4.5 m/s with a pressure of 6.9 bar and a specific volume of 0.16 m³/kg. The internal energy of air leaving is 88 kJ/kg greater than that of the air entering. Cooling water in a jacket surrounding the cylinder absorbs heat from the air at the rate of 59 kJ/s. Calculate the power required to drive the compressor and the inlet and outlet pipe cross-sectional areas. **[104.4 kW; 0.057 m²; 0.014 m²].**
- 5.43 A turbine operating under steady flow conditions receives steam at the following state: pressure 13.8 bar; specific volume 0.143 m³/kg; internal energy 2590 kJ/kg; velocity 30 m/s. The state of the steam leaving the turbine is: pressure 0.35 bar ; specific volume 4.37 m³/kg ; internal energy 2360 kJ/kg ; velocity 90 m/s. Heat is lost to the surroundings at the rate of 0.25 kJ/s. If the rate of steam flow is 0.38 kg/s, what is the power developed by the turbine? **[102.8 kW].**
- 5.44 A nozzle is a device for increasing the velocity of a steadily flowing stream of fluid. At the inlet to a certain nozzle the enthalpy of the fluid is 3025 kJ/kg and the velocity is 60 m/s. At the exit from the nozzle, the enthalpy is 2790 kJ/kg. The nozzle is horizontal and there is negligible heat loss from it. (i) Find the velocity at the nozzle exit. (ii) If the inlet area is 0.1 m² and specific volume at inlet is 0.19 m³/kg, find the rate of flow of fluid. (iii) If the specific volume at the nozzle exit is 0.5 m³/kg, find the exit area of the nozzle. **[688 m/s; 31.6 kg/s; 0.0229 m²].**
- 5.45 Steam at 7 bar and 200°C enters an insulated convergent divergent nozzle with a velocity of 60 m/s. It leaves the nozzle at a pressure of 1.4 bar and enthalpy of 2600 kJ/kg. Determine the velocity of the steam at exit. **[701 m/s].**
- 5.46 A centrifugal pump operating under steady flow conditions delivers 3000 kg of water per minute at 20°C. The suction pressure is 0.8 bar and delivery pressure is 3 bar. The suction pipe diameter is 15 cm and discharge pipe diameter is 10 cm. Find the capacity of the drive motor. Neglect the change in internal energy and assume that the suction and discharge are at same level. **[11.8 kW].**
- 5.47 In a steam power plant, 1.5 kg of water is supplied per second to the boiler. The enthalpy and velocity of water entering into the boiler are 800 kJ/kg and 10 m/s. Heat at the rate of 2200 kJ per kg of water is supplied to the water. The steam after passing through the turbine comes out with a velocity of 50 m/s and enthalpy of 2520 kJ/kg. The boiler inlet is 5 m above the turbine exit. The heat loss from the boiler is 1800 kJ/min and from the turbine 600 kJ/min. Determine the power capacity of the turbine, considering boiler and turbine as single unit. **[678 kW].**
- 5.48 A centrifugal compressor delivers 15 kg of air per minute. The inlet and outlet conditions of air are $C_1 = 10$ m/s, $p_1 = 1$ bar, $v_1 = 0.5$ m³/kg and $C_2 = 80$ m/s, $p_2 = 7$ bar, $v_2 = 0.15$ m³/kg. The increase in enthalpy of air passing through the compressor is 160 kJ/kg, and heat loss to the surroundings is 720 kJ/min. Assuming that inlet and discharge lines are

at the same level, find: (i) Motor power required to drive the compressor. (ii) Ratio of inlet to outlet pipe diameter. [**52.7875 kW, 5.2**]

6 Second Law

- 6.1 A heat engine receives heat at the rate of 1500 kJ/min and gives an output of 8.2 kW. Determine: (i) The thermal efficiency. (ii) The rate of heat rejection. [**32.8 %, 16.8 kJ/s**].
- 6.2 During a process, a system receives 30 kJ of heat from a reservoir and does 60 kJ of work. Is it possible to reach initial state by an adiabatic process?
- 6.3 Find the co-efficient of performance and heat transfer rate in the condenser of a refrigerator in kJ/h, which has a refrigeration capacity of 12000 kJ/h when power input is 0.75 kW. [**4.44, 14700 kJ/hr.**].
- 6.4 A domestic food refrigerator maintains a temperature of -12°C . The ambient air temperature is 35°C . If heat leaks into the freezer at the continuous rate of 2 kJ/s determine the least power necessary to pump this heat out continuously. [**0.36 kW**].
- 6.5 A house requires 2×10^5 kJ/h for heating in winter. Heat pump is used to absorb heat from cold air outside in winter and send heat to the house. Work required to operate the heat pump is 3×10^4 kJ/h. Determine: (i) Heat abstracted from outside. (ii) Co-efficient of performance. [**170 MJ/h, 6.66**].
- 6.6 What is the highest possible theoretical efficiency of a heat engine operating with a hot reservoir of furnace gases at 2100°C when the cooling water available is at 15°C ? [**87.8 %**].
- 6.7 A Carnot cycle operates between source and sink temperatures of 250°C and -15°C . If the system receives 90 kJ from the source, find: (i) Efficiency of the system; (ii) The network transfer. (iii) Heat rejected to sink. [**50.6%, 45.54kJ, 44.46 kJ**].
- 6.8 An inventor claims that his engine has the following specifications : Temperature limits 750°C and 25°C
- Power developed ... 75 kW
 Fuel burned per hour ... 3.9 kg
 Heating value of the fuel ... 74500 kJ/kg
 State whether his claim is valid or not. [**Claim of the inventor is not valid**].
- 6.9 A fish freezing plant requires 40 tons of refrigeration. The freezing temperature is -35°C while the ambient temperature is 30°C . If the performance of the plant is 20% of the theoretical reversed Carnot cycle working within the same temperature limits, calculate the power required. Given: 1 ton of refrigeration = 210 kJ/min. [**191.25 kW**].

- 6.10 Source 1 can supply energy at the rate of 12000 kJ/min at 320°C. A second source 2 can supply energy at the rate of 120000 kJ/min at 70°C. Which source (1 or 2) would you choose to supply energy to an ideal reversible heat engine that is to produce large amount of power if the temperature of the surroundings is 35°C? [**Source 2 is better**].
- 6.11 A reversible heat engine operates between two reservoirs at temperatures 700°C and 50°C. The engine drives a reversible refrigerator, which operates, between reservoirs at temperatures of 50°C and – 25°C. The heat transfer to the engine is 2500 kJ and the network output of the combined engine refrigerator plant is 400 kJ. Determine: (i) the heat transfer to the refrigerant and the net heat transfer to the reservoir at 50°C. (ii) Reconsider (i) given that the efficiency of the heat engine and the C.O.P. of the refrigerator are each 45 per cent of their maximum possible values. [**6298.6 kJ, 2618 kJ**].
- 6.12 An ice plant working on a reversed Carnot cycle heat pump produces 15 tons of ice per day. The ice is formed from water at 0°C and the formed ice is maintained at 0°C. The heat is rejected to the atmosphere at 25°C. The heat pump used to run the ice plant is coupled to a Carnot engine, which absorbs heat from a source, which is maintained at 220°C by burning liquid fuel of 44500 kJ/kg calorific value and rejects the heat to the atmosphere. Determine: (i) Power developed by the engine; (ii) Fuel consumed per hour. Take enthalpy of fusion of ice = 334.5 kJ/kg. [**5.3 kW, 1.082 kg/h**].
- 6.13 A Carnot heat engine draws heat from a reservoir at temperature T1 and rejects heat to another reservoir at temperature T3. The Carnot forward cycle engine drives a Carnot reversed cycle engine or Carnot refrigerator, which absorbs heat from reservoir at temperature T2 and rejects heat to a reservoir at temperature T3. If the high temperature T1 = 600 K and low temperature T2 = 300 K, determine: (i) the temperature T3 such that heat supplied to engine Q1 is equal to the heat absorbed by refrigerator Q2. (ii) The efficiency of Carnot engine and C.O.P. of Carnot refrigerator. [**400 K, 33.33%, 3**].

7 Entropy

- 7.1 300 kJ/s of heat is supplied at a constant fixed temperature of 290°C to a heat engine. The heat rejection takes place at 8.5°C. The following results were obtained: (i) 215 kJ/s are rejected. (ii) 150 kJ/s are rejected. (iii) 75 kJ/s are rejected. Classify which of the result report a reversible cycle or irreversible cycle or impossible results.
- 7.2 A steam power plant operates between boiler temperature of 160°C and condenser temperature of 50°C. Water enters the boiler as saturated liquid and steam leaves the boiler as saturated vapor. Verify the Clausius inequality for the cycle. Given: Enthalpy of water entering boiler = 687 kJ/kg. Enthalpy of steam leaving boiler = 2760 kJ/kg Condenser pressure = $0.124 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.
- 7.3 An iron cube at a temperature of 400°C is dropped into an insulated bath containing 10 kg water at 25°C. The water finally reaches a temperature of 50°C at steady state. Given that the specific heat of water is equal to 4186 J/kg K. Find the entropy changes for the iron cube and the water. Is the process reversible? If so why? [**1177.24 J/K**].

- 7.4 An ideal gas is heated from temperature T_1 to T_2 by keeping its volume constant. The gas is expanded back to its initial temperature according to the law $pv^n = \text{constant}$. If the entropy change in the two processes are equal, find the value of n in terms of the adiabatic index γ .
- 7.5 Air at 20°C and 1.05 bar occupies 0.025 m^3 . The air is heated at constant volume until the pressure is 4.5 bar. Then it is cooled at constant pressure back to original temperature. Calculate : (i) The net heat flow from the air. (ii) The net entropy change. Sketch the process on T-s diagram. [**-8.62 kJ, -0.013 kJ/K**].
- 7.6 0.04 m^3 of nitrogen contained in a cylinder behind a piston is initially at 1.05 bar and 15°C . The gas is compressed isothermally and reversibly until the pressure is 4.8 bar. Calculate: (i) The change of entropy, (ii) The heat flow, and (iii) The work done. Sketch the process on a p-v and T-s diagram. Assume nitrogen to act as a perfect gas. Molecular weight of nitrogen = 28. [**-0.02216 kJ/K, -6.382 kJ, 6.382 kJ**].
- 7.7 1 kg of gas enclosed in an isolated box of volume v_1 , temperature T_1 and pressure p_1 is allowed to expand freely till volume increases to $v_2 = 2v_1$. Determine the change in entropy. Take R for gas as 287 kJ/kg K . [**198.9 kJ/kg.K**].
- 7.8 0.04 kg of carbon dioxide (molecular weight = 44) is compressed from 1 bar, 20°C , until the pressure is 9 bar, and the volume is then 0.003 m^3 . Calculate the change of entropy. Take c_p for carbon dioxide as 0.88 kJ/kg K , and assume carbon dioxide to be a perfect gas. [**-0.00966 kJ/K**].
- 7.9 Calculate the change of entropy of 1 kg of air expanding polytropically in a cylinder behind a piston from 7 bar and 600°C to 1.05 bar. The index of expansion is 1.25. [**0.1626 kJ/kg.K**].
- 7.10 In an air turbine, the air expands from 7 bar and 460°C to 1.012 bar and 160°C . The heat loss from the turbine can be assumed negligible. (i) Show that the process is irreversible; (ii) Calculate the change of entropy per kg of air. [**0.02681 kJ/kg.K**].
- 7.11 A fluid undergoes a reversible adiabatic compression from 4 bar, 0.3 m^3 to 0.08 m^3 according to the law, $pv^{1.25} = \text{constant}$. Determine: (i) Change in enthalpy; (ii) Change in internal energy, (iii) Change in entropy, (iv) Heat transfer and (v) Work transfer. [**234.8 kJ, 187.84 kJ, zero, -187.84 kJ**].
- 7.12 An insulated cylinder of volume capacity 4 m^3 contains 20 kg of nitrogen. Paddle work is done on the gas by stirring it until the pressure in the vessel is increased from 4 bar to 8 bar. Determine: (i) Change in internal energy. (ii) Work done, (iii) Heat transferred, and (iv) Change in entropy. Take for nitrogen: $c_p = 1.04 \text{ kJ/kg K}$, and $c_v = 0.7432 \text{ kJ/kg K}$. [**4006.4 kJ, -4006.4 kJ, zero, 10.3 kJ/K**].
- 7.13 A rigid cylinder containing 0.004 m^3 of nitrogen at 1 bar and 300 K is heated reversibly until temperature becomes 400 K. Determine : (i) The heat supplied. (ii) The entropy

- change. Assume nitrogen to be perfect gas (molecular mass = 28) and take $\gamma = 1.4$. [**0.333 kJ, 9.584×10^{-4} kJ/kg.K**].
- 7.14 A piston-cylinder arrangement contains 0.05 m³ of nitrogen at 1 bar and 280 K. The piston moves inwards and the gas is compressed isothermally and reversibly until the pressure becomes 5 bar. Determine: (i) Change in entropy. (ii) Work done. Assume nitrogen to be a perfect gas. [**-0.0287 kJ/K, -8.036 kJ**].
- 7.15 1 kg of air initially at 8 bar pressure and 380 K expands polytropically ($p v^{1.2} = \text{constant}$) until the pressure is reduced to one-fifth value. Calculate: (i) Final specific volume and temperature. (ii) Change of internal energy, work done and heat interaction. (iii) Change in entropy. Take: $R = 0.287$ kJ/kg K and $\gamma = 1.4$. [**0.5211 m³/kg, 290.6 K, -64.14 kJ/kg, 128.29 kJ/kg, 64.15 kJ/kg, 0.193 kJ/kg.K**].
- 7.16 A closed system contains air at a pressure 1 bar, temperature 300 K and volume 0.018 m³. This system undergoes a thermodynamic cycle consisting of the following three processes in series: (i) Constant volume heat addition until pressure becomes 5 bar, (ii) Constant pressure cooling, and (iii) Isothermal heating to initial state. Represent the cycle on T-S and p-V plots and evaluate the change in entropy for each process. Take $c_p = 0.718$ kJ/kg K and $R = 0.287$ kJ/kg K. [**0.0241 kJ/K, -0.0338 kJ/K, 0.00965 kJ/K**].
- 7.17 Determine the entropy change of 4 kg of a perfect gas whose temperature varies from 127°C to 227°C during a constant volume process. The specific heat varies linearly with absolute temperature and is represented by the relation: $c_v = (0.48 + 0.0096 T)$ kJ/kg K. [**4.268 kJ**].
- 7.18 An insulated vessel of 0.5-m³ capacity is divided by a rigid conducting diaphragm into two chambers A and B, each having a capacity of 0.25 m³. Chamber A contains air at 1.4 bar pressure and 290 K temperature and the corresponding parameters for air in chamber B are 4.2 bar and 440 K. Calculate: (i) Final equilibrium temperature, (ii) Final pressure on each side of the diaphragm, and (iii) Entropy change of system. For air take $c_v = 0.715$ kJ/kg K and $R = 0.287$ kJ/kg K. [**389.6 K, 1.88 bars, 3.72 bars, 0.0165 kJ/K**].
- 7.19 In an insulated duct, air is flowing steadily. The pressure and temperature measurements of the air at two stations A and B are given below. Station Pressure Temperature A 140 kPa 60°C B 110 kPa 15°C. Establish the direction of the flow of the air in the duct. For air assume that: $c_p = 1.005$ kJ/kg K $h = c_p T$ and $v T = 0.287 p$ where p , v and T are pressure (in kPa), volume (in m³/kg) and temperature (in K) respectively.
- 7.20 3 kg of water at 80°C is mixed with 4 kg of water at 15°C in an isolated system. Calculate the change of entropy due to mixing process. [**0.16 kJ/K**].
- 7.21 (a) One kg of water at 0°C is brought into contact with a heat reservoir at 90°C. When the water has reached 90°C, find: (i) Entropy change of water. (ii) Entropy change of the heat reservoir. (iii) Entropy change of the universe. (b) If water is heated from 0°C to 90°C by first bringing it in contact with a reservoir at 40°C and then with a reservoir at

90°C, what will the entropy change of the universe be. (c) Explain how water might be heated from 0°C to 90°C with almost no change in the entropy of the universe. [**1.193 kJ/kg.K, -1.038 kJ/K, 0.155 kJ/K, 0.0818 kJ/K**].

1. *Engineering Thermodynamics (Principles and Practices)*, D.S. Kumar, Kataria and Sons, New Delhi, 2012
2. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, Yunus A. Çengel and Michael A. Boles, McGraw – Hill, Collumbus, 2010
3. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, Michael J. Moran and Howard N. Shapiro, John Wiley and sons, Hoboken, Toronto, West Sussex, Singapore, 2006
4. *Fundamentals of Thermodynamics*, Richard E. Sonntag, Claus Borgnakke and Gordon J. Van Wylen; John Wiley and sons, Hoboken, Toronto, West Sussex, Singapore, 2002
5. *The tragicomedy of classical thermodynamics*, C. A. Truesdell, Springer Verlag, 1971
6. *Thermodynamics for Engineers*, Michel Saad, Prentice Hall of India, New Delhi, 1969

