Course Name: Thermodynamics
Course Code: 4022135-3

قسم الكيمياء
Department of Chemistry

PART 2

- SPONTANEITY & ENTROPY
- THE SECOND LAW
- THE THIRD LAW

جامعة أم القرى
UMM AL-QURA UNIVERSITY

CHAPTER OVERVIEW

The purpose of this chapter is to explain chemical change and spontaneity in quantitative terms. Entropy is a measurement that defines the spontaneity of a chemical or physical change. Three spontaneous processes are discussed: isothermal expansion process, isobaric and isochoric processes in heating, and in-phase transition. Heat engines and their efficiency are discussed as examples of systems with spontaneous processes. The chapter ends with an introduction to the third law of thermodynamics and that the entropy of a perfect crystal is zero at 0 K. This means that the entropy of a reaction can be measured from the entropies of the reactants and products in their standard states.

CHAPTER OBJECTIVES

By the end of this chapter, the students will be able to:

- ☐ Show the direction of spontaneity in different situations
- ☐ Define different statements of the Second Law of thermodynamics
- ☐ Derive different mathematical forms of the Second Law of thermodynamics
- ☐ Apply suitable thermodynamic entropy measurements for different processes
- ☐ Discuses Carnot cycle and Carnot engine
- ☐ Calculate efficiency of a heat engine
- ☐ Measure coefficient of performance for non-spontaneous processes
- ☐ State the Third Law of thermodynamics and the Nernst heat theorem
- ☐ Measure standard entropy of a chemical reaction

CHAPTER REFERENCES

- “Essentials of Physical chemistry,” Arun Bahl, B.s. Bahl, and G.D. Tuli, Chapter (9)
- “Physical Chemistry,” Peter Atkins and Julio de Paula, Chapter (3)
- **Lectures slides in PDF format: Part 1, Part 2, Part 3**

CHAPTER ASSIGNMENTS & ASSESSMENTS

Chapter Assignments:

- Equations review worksheet
- Concepts review worksheet
- Problem solving worksheet (Evaluation will be oral)

Chapter Assessments:

- Warmup questions
- Quiz (practice quiz)
- Examination questions
- Check Your Understanding

CONTENTS

WARMUP QUESTIONS

التشتت في المواد الصلبة أكبر من المواد السائلة

- The disorder in a solid is greater than that in a liquid. (✓ or X)

solid < liquid < Gas

" ميل عملية ما إلى الحدوث بصورة تلقائية " spontaneity

- The tendency of a process to occur naturally is called equilibrium. (✓ or [✓ X])

التغير التلقائي يحدث في اتجاه واحد ، ولكي يتم عكسه يجب بذل شغل

- A spontaneous change happens unidirectional or in one way. For a reverse change to occur, work always has to be done. ([✓ ✓] or X)

→ enthalpy and entropy

- For a spontaneous change to occur, time is not a factor. A spontaneous reaction can be a rapid or very slow reaction. ([✓ ✓] or X)

إذا لم يكن النظام في حالة اتزان فإن التغير التلقائي أمر لا مفر منه التغير يستمر حتى يصل النظام إلى حالة الاتزان

- If the system is not in the equilibrium, a spontaneous change is unavoidable. The change will continue until the system reaches the state of equilibrium. ([✓ ✓] or X)

hot → cold

one

- Thermal heat transfers between cold and hot reservoirs in both directions. (✓ or [✓ X])
- Absolute zero kelvin is attainable. (✓ or [✓ X])

لا يمكن الوصول إلى الصفر المطلق

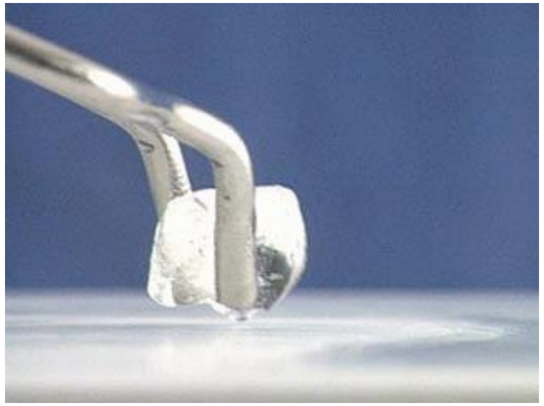
$\frac{1,987}{,082} =$

$(\ldots atm) \xrightarrow[8.3]{101,3} 0$

SPONTANEOUS PROCESS → " العمليات التلقائية "

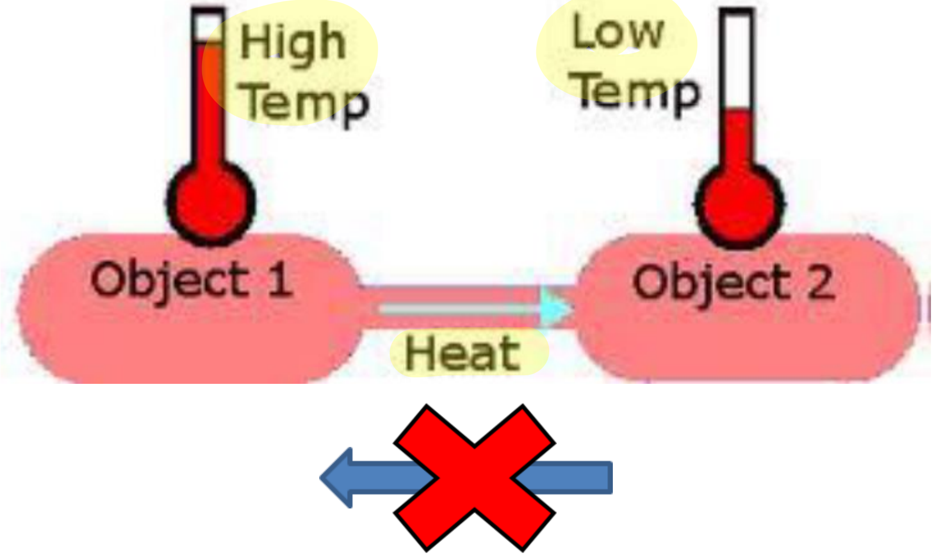
العمليات التلقائية تحدث بشكل طبيعي في النظام دون أي إجراء خارجي يتم تطبيقه على النظام

A spontaneous process **WILL OCCUR** (***Naturally***) in a system **WITHOUT** any **outside action** being performed **on the system.**



Ice will melt, but water will not spontaneity return back to ice above 0 ^oC

ينصهر الثلج ولكن الماء لا يتحول مرة
أخرى إلى الثلج



Heat goes from high to low temperature spontaneity

تنتقل الحرارة من الجسم الأعلى في درجة
الحرارة إلى الجسم الأقل في درجة الحرارة بصورة تلقائية

NON-SPONTANEOUS PROCESS

العمليات الغير تلقائية

العمليات الغير تلقائية لا تحدث في النظام حتى يتم تنفيذ إجراء خارجي على النظام

A non-spontaneous process **WILL NOT OCCUR** in a system **UNTIL** an **outside action** is performed **on the system.**

لا تحدث الا بمؤثر خارجي

رفع جسم عن الارض

Object rising from earth is non-spontaneous

$2\,Fe\,(s) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow Fe_2O_3\,(s)$ ('rust')

CRITERIA OF SPONTANEITY

« معايير التلقائية »

نقص الطاقة الداخلية او المحتوى الحراري التغير التلقائي يكون مصحوب بـ

In general, a spontaneous change is accompanied by a decrease of internal energy or enthalpy

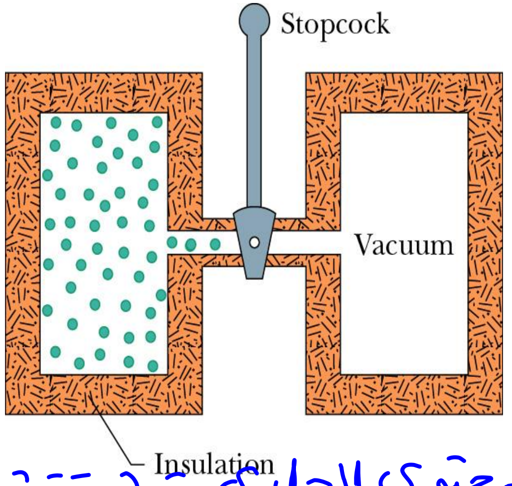
ماذا عن التمدد الحر

- What about free expansion?

$\Delta U = 0$

ماذا عن العمليات الماصة للحرارة

- What about endothermic process?



Ice melting

يمتص حرارة

Water evaporating

يمتص حرارة

الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري قد لا تتنبأ دائما بالتلقائية

Internal energy and enthalpy may not always predict spontaneity

العشوائية

Entropy is a new criteria for spontaneity

معيار جديد للعشوائية

ENTROPY → إنتروبي

Entropy: A thermodynamic state quantity that is a measure of the randomness or disorder of the molecules of the system.

هو مقياس لمدى تشتت جزيئات النظام

أعلى تشتت

More disordered

Higher entropy

↔

Less disordered

Lower entropy

أقل تشتت

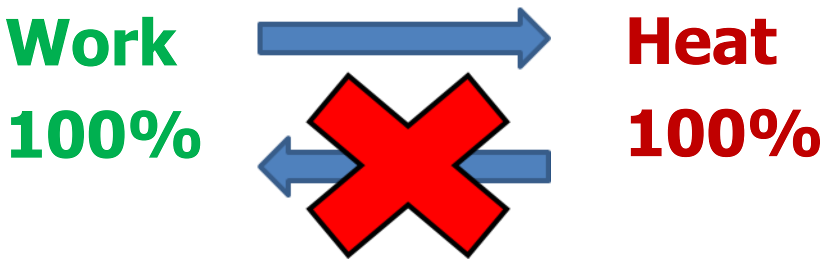
القانون الثاني للديناميكا الحرارية

STATEMENTS OF SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

Kelvin Statements

لا يمكن لأي عملية أن تمتص الطاقة الحرارية
whole
وتحولها بالكامل إلى شغل دون فقد

- "No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work"



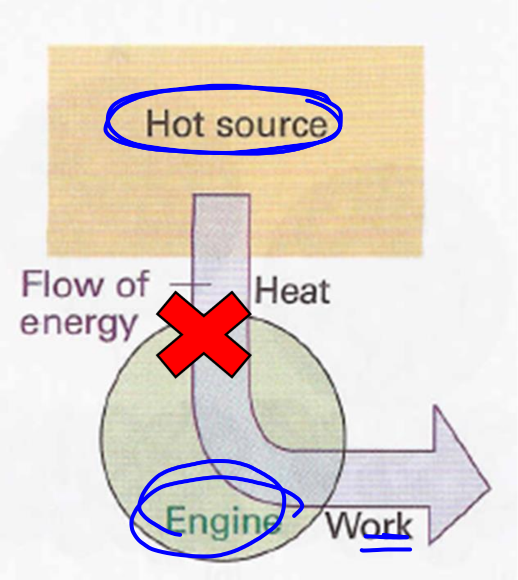
STATEMENTS OF SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

Kelvin Statements

من المستحيل لدى نظام أن يخضع للعمليات الدورية التي تحول الطاقة الحرارية بالكامل إلى شغل

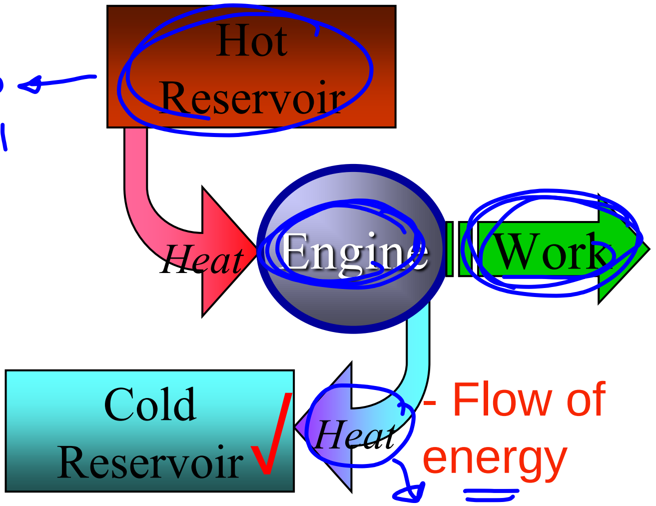
- "It is impossible for a system to undergo a cyclic process that turns heat completely into work done on the surroundings."

يتم بذلك على الوسط المحيط



"وقود"

مصدر الطاقة الحرارية



حرارة ✓✓

تفقد

STATEMENTS OF SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

الصورة الرياضية للقانون الثاني

Mathematical Forms

تزداد الانتروبي للنظام المعزول أثناء حدوث التغير التلقائي

- "The entropy of an isolated system increases in the course of a spontaneous change."

for isolated

$$\Delta S_{iso}^{sys} \geq 0$$

قيمة الانتروبي تكون موجبة لنظام التلقائي

- Total entropy is positive for spontaneity;

القانون الثاني للنظام المغلق

2ed Law for a closed system:

for closed

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S^{sys} + \Delta S^{sur} \geq 0$$

العمليات العكسية لا تولد انتروبي على الإطلاق

- Reversible processes do not generate entropy overall."

$$\Delta S_{Tot} = 0$$

- 2ed Law Clausius Inequality equation:

$$\Delta S^{sys} \geq \frac{\overset{\text{Heat}}{q^{sys}}}{\underset{\text{Temp}}{T^{sys}}}$$

Equality applies to the reversible case (maximum work)

المساواة تطبق في الحالة العكسية

أقصى شغل

MATHEMATICAL ENTROPY EXPRESSIONS FOR SYSTEMS

العلاقة الرياضية الانتروبي
للأنظمة

- **From Clausius Inequality:** $dS^{sys} = \frac{dq_{rev}^{sys}}{T^{sys}}$
- **Overall change:** $\Rightarrow \Delta S^{sys} = \int_i^f \frac{dq_{rev}^{sys}}{T^{sys}} = \frac{q_{rev}}{T}$

التغير الكلي

Unit J/K ← الوحدة

- **Exercise:** Calculate the change of entropy when 25 kJ of energy is transferred reversibly and isothermally as heat to a large block of iron at 100 ^{0}C.

ΔS q_{rev}

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \Rightarrow \Delta S = \frac{25 \times 10^3 J}{373.15\ K} = 67\ J/K$$

MATHEMATICAL ENTROPY FOR DIFFERENT PROCESSES

لو الانتروبي للعمليات المختلفة

A. Isothermal Reversible Expansion/ Compression:

التغير في الانتروبي لكل "التمدد أ الانضغاط" العكسي الثابت حراريا

التمدد الحراري

- For isothermal expansion: $\underline{\Delta T = 0}$, $\underline{\Delta U = 0}$, $q \underline{= -w}$

التمدد الحراري الانعكاسي

- For reversible isothermal expansion: $\underline{q} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

الانتروبي للتمدد الحراري الانعكاسي

- Entropy for isothermal expansion: $\boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}} \leftarrow$

Compression
or
expansion //

$\leftarrow$ $\boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}}$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

MATHEMATICAL ENTROPY FOR DIFFERENT PROCESSES

- **Exercise:** Calculate the change of entropy for an irreversible compression of oxygen gas. The initial pressure of the gas is 1.00 bar in a volume of 100 L. The final pressure of the gas is 10.0 bar and the temperature is 400 K.

ΔS

P_i

V

P_f

$P_i V_i = n R T_i$

$\Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$

1 bar → ,987 atm

$$\Rightarrow n = \frac{P_i V_i}{R T_i} = \frac{(0.987\ atm)(100\ L)}{(0.082\ Latm\ /K\ mol\ )(400\ K)} = \underline{3.00\ \text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (3.00\ \text{mol})\ (8.314\ \text{J/K mol})\ \ln \frac{1.00}{10.0} = \underline{-\ 57.4\ \text{J/K}}$$

MATHEMATICAL ENTROPY FOR DIFFERENT PROCESSES

التغير في الانتروبي عند التسخين والتبريد

B. Entropy Change upon Heating / Cooling:

- Entropy from 2ed Law: $\Delta S = \int_i^f \frac{dq}{T}$
- For isobaric process (Constant P): $\rightarrow dq_{(P)} = dH = C_P dT$

$$\rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dH}{T} = \int_i^f \frac{C_P dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\rightarrow \Delta S = nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \leftarrow$$

عند ثبوت الضغط

- For isochoric process (Constant V): $dq_{(V)} = dU = C_V dT$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dU}{T} = \int_i^f \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \leftarrow$$

عند ثبوت الحجم

Cooling

Heating

MATHEMATICAL ENTROPY FOR DIFFERENT PROCESSES

- **Exercise:** Calculate the change in entropy ΔS for the system of Argon gas at $\overset{t_1}{25.00}$°C and 1.00 atm in a $\overset{V_1}{500.0}$ cm^3 container compressed to $\overset{V_2}{50.0}$ cm^3 and simultaneously cooled to $\underset{t_2}{-25.00}$°C, given $C_{v,m}$= 12.48 J K^{-1} mol^{-1}. How do you rationalize the sign of sign of ΔS?

الدالة

ΔS is a state function, so we can separate the whole process into separate processes:

$PV=nRT$

$$\Rightarrow n = \frac{P_i V_i}{R T_i} = \frac{(1.00\ atm)(500\times10^{-3}\ L)}{(0.082\ Latm\ K^{-1}\ mol\ -^{1})(298.15\ K)} = 2.04\times10^{-2}\ \text{mol}$$

$$\Delta s_{compression} = nR\ \ln\frac{V_f}{V_i} = (2.04\times10^{-2}\ \text{mol})\ (8.314\ \text{J/K mol})\ \ln\frac{50.00}{500.0} = -\ 0.391\ \text{J/K}$$

$$\Delta S_{cooling} = n\ C_{v,m}\ \ln\frac{T_f}{T_i} = (2.04\times10^{-2}\ \text{mol})\ (12.48\ \text{J/K mol})\ \ln\frac{248.15}{298.15} = -\ 0.0468\ \text{J/K}$$

$$\Delta S_{Tot} = \Delta s_{compression} + \Delta s_{cooling} = -\ 0.391\ \text{J/K} - 0.0468\ \text{J/K} = -\ 0.438\ \text{J/K}$$ **<u>for the system</u>**

MATHEMATICAL ENTROPY FOR DIFFERENT PROCESSES

C. Entropy Change of Phase Transitions:

الانتروبي في تحول الحالات اطوار ⇒

- At constant P:

$$\boxed{dq_{(P)} = dH}$$

- Entropy from 2ed Law: $dS_{Trans} = \dfrac{dq^{Sys}_{trans}}{T_{Trans}} = \dfrac{dH^{Sys}_{trans}}{T_{Trans}}$

Overall Change: $\Delta S_{Trans} = \int_{i}^{f} \dfrac{dH^{Sys}_{trans}}{T_{Trans}} = \dfrac{\Delta H^{Sys}_{trans}}{T_{Trans}}$

Note: use temperature of phase transition

استخدم درجة حرارة انتقال الطور

$$\rightarrow \boxed{\Delta S_{Trans} = \frac{\Delta H^{Sys}_{trans}}{T_{Trans}}}$$

جامعة أم القرى
UMM AL-QURA UNIVERSITY

قسم الكيمياء
Department of Chemistry

ENTROPY OF VAPORIZATION

Entropy change of vaporization:

التغير في الانتروبي للتبخير

$$\Delta S_{vap,m} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{T_b}$$

درجة حرارة الغليان

عدد المولات

$$\boxed{\Delta S_{vap} = \frac{n\,\Delta H_{vap,m}}{T_b}}$$

كثير من السوائل تعطي نفس molar entropy حوالي 85 J/K

“More liquids give the same S_m of vaporization about 85 JK^{-1} mol^{-1} called Trouton’s rule” قاعدة تروتن

ENTROPY OF A SUBSTANCE AT SOME TEMPERATURE

ـــه الانتروبي لمادة عند درجة حرارة معينة تكثر الانتروبي عند التسخين وتحول الحالة

D. Entropy Change upon Heating and Phase Transitions:

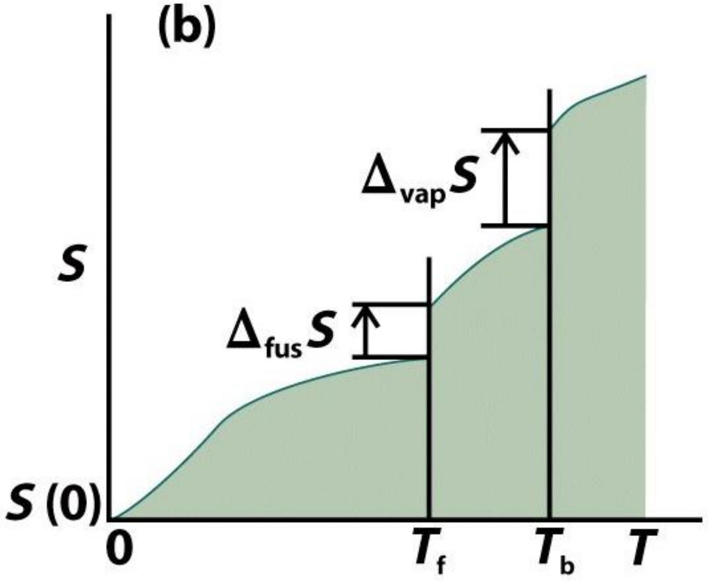
solid

صهر

تبخير

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_P(s)}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_P(l)}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C_P(g)}{T}$$

⇒ Entropy of a system increases from **S = 0** **at T = 0** **to some final S at T** is given by the contribution up to that temperature



ENTROPY OF A SUBSTANCE AT SOME TEMPERATURE

ΔS^o_m

Exercise: Calculate the standard entropy change when 1.50 mole of Br_2 (s) at **- 7.25°C** is heated to Br_2 (g) at **75.35°C** . $Br_2(s) \rightarrow Br_2(l) \rightarrow Br_2(l) \rightarrow Br_2(g) \rightarrow Br_2(g)$

Given: $C_{p,m}(Br_2(l)) = 75.69$ J/Kmol , $\Delta H_{melt,m}(Br_2) = 10.57$ KJ/mol
$C_{p,m}(Br_2(g)) = 36.02$ J/Kmol , $\Delta H_{vap,m}(Br_2) = 49.45$ KJ/mol

$\mathbf{T_f(Br_2) = -7.25°C}$, $\mathbf{T_b(Br_2) = 59.25°C}$

التغير القياسي للانتروبي

درجة الحرارة المقصودة

$$\Rightarrow \Delta S^o_m = \frac{\Delta H^o_{melt}}{T_f} + C_{p,m(l)} \ln\frac{T_b}{T_f} + \frac{\Delta H^o_{vap}}{T_b} + C_{p,m(g)} \ln\frac{T}{T_b}$$

$$\Delta S^o_m = \frac{10.57\times10^3 \text{ J/mol}}{265.9\ K} + 75.69 \text{ J/K mol } \ln\frac{332.4}{265.9} + \frac{49.45\times103 \text{ J/mol}}{332.4\ K} + 36.02 \text{ J/K mol } \ln\frac{348.9}{332.4}$$

$$\Delta S^o_m = 207.1 \text{ J/K mol} \rightarrow \Delta S^0 = 1.50 \text{ mol} \times 207.1 \text{ J/K mol} = \boxed{311 \text{ J/K}}$$

ENTROPY DISCUSSION QUESTIONS

Problem 1: Calculate the entropy change in the evaporation of 1.00 mole of water at 100°C. Latent heat of evaporation of water is 9,650 cals per mole.

Answer: 25.9 cal K^{-1}

$$\Delta S_{vap} = \frac{n\Delta H}{T_b} = \frac{1 \times 9650}{373.15} = 25.9 \ \text{Cal} \cdot K^{-1}$$

Problem 2: Calculate the entropy change involved in thermodynamic expansion of $\overset{\boxed{n}}{2.0}$ mol of a gas from a volume of $\underset{v_1}{5.0}$ liters to a volume of $\underset{v_2}{50}$ liters at $\underset{T}{303}$ K.

Answer: 38 JK^{-1}

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 2 \times 8.314 \times \ln \frac{50}{5} = 38.3 \ \text{J} \cdot K^{-1}$$

$q = 30.4 \times 10^3$ J

Problem 3: $\underline{30.40}$ kJ is required to melt one mole of sodium chloride. The entropy change during melting is $\underset{\Delta S}{28.40}$ J mol^{-1} K^{-1}. Calculate the melting point of sodium chloride.

Answer: 1070 K

$$\Delta S = \frac{q}{T} \qquad T = \frac{q}{\Delta S} = \frac{30.40 \times 10^3}{28.40} = \underline{1070 \ K}$$

دورة

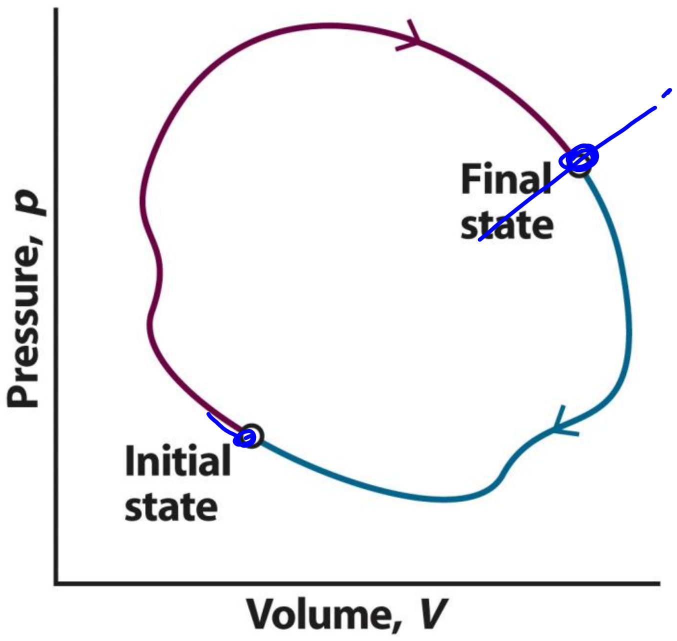
THERMODYNAMIC CYCLE ٧٢

النظام يخضع لدورة ديناميكية مكتملة عندما يخضع النظام لعدة عمليات ثم يعود مرة أخرى

- A system has completed a thermodynamic cycle when the system undergoes a series of

إلى نقطة البداية!

processes and then returns to its original state, Thus: $P_f = P_i$, $T_f = T_i$, $U_f = U_i$, $V_f = V_i$, etc



Since ΔS is a state function

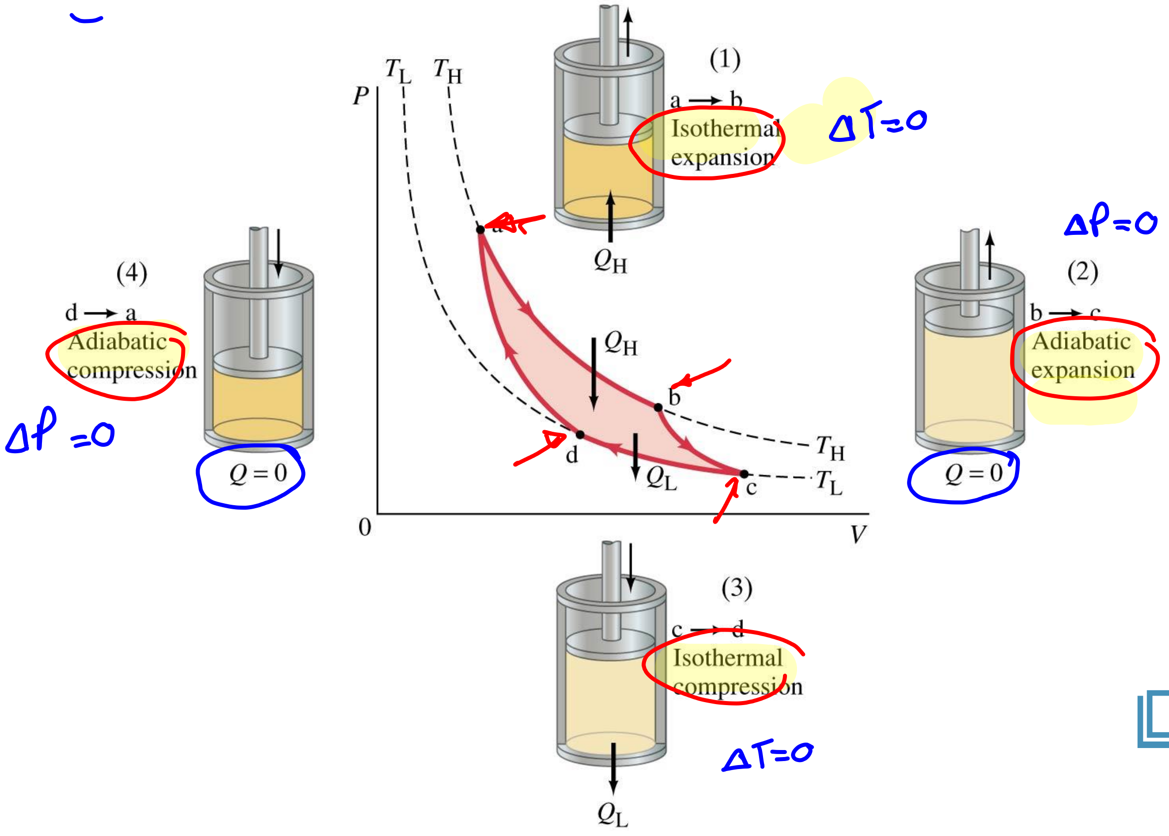
$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

$\Delta S = 0$

THE BASIC CARNOT CYCLE

دورة كارنوت الرئيسية

الانعكاسية



" ΔT=0 " تمدد انعكاسي

1. Reversible isothermal expansion

ΔP=0 تمدد انعكاسي

2. Reversible adiabatic expansion

ΔT=0 انضغاط انعكاسي

3. Reversible isothermal compression

ΔP=0 انضغاط انعكاسي

4. Reversible adiabatic compression

Net: $\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$

Proof using the Carnot cycle for a perfect gas

HEAT ENGINES → المحركات الحرارية

محرك البخار

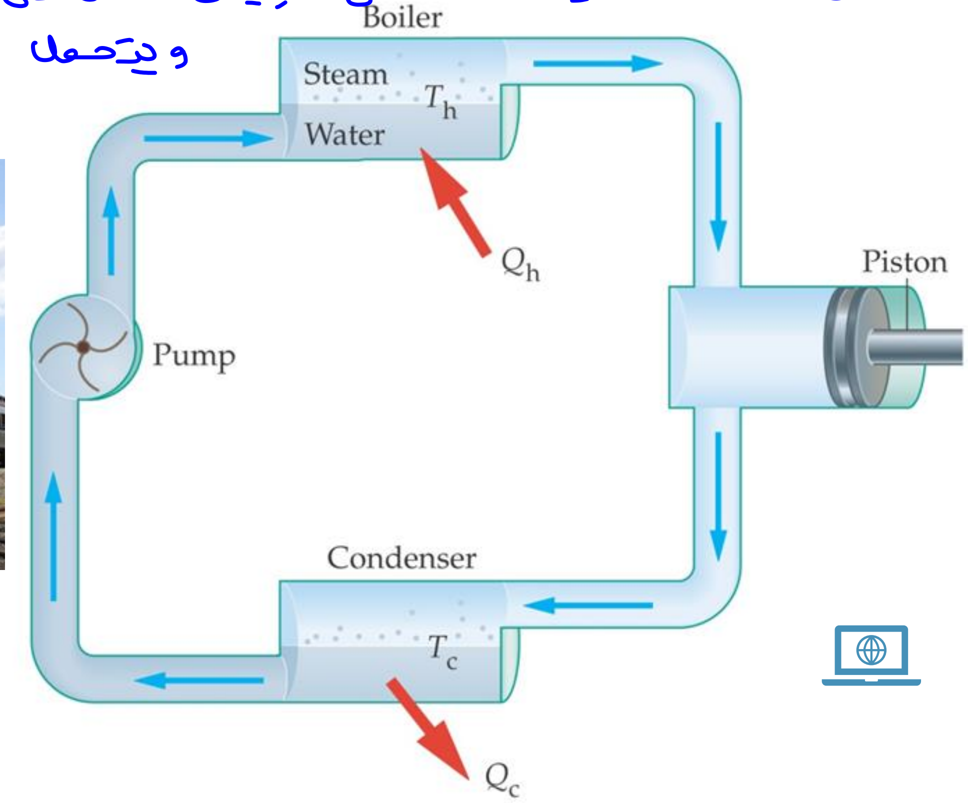
- A classic example is **the steam engine**: Fuel heats the water; the vapor expands and does work against the piston; the vapor condenses back into water again and the cycle repeats.

← يسخن الوقود الماء ← يتمدد البخار ويبذل شغل على المكبس ← يتكثف البخار مرة أخرى ويتحول إلى ماء وتتكرر الدورة

جميع المحركات الحرارية تمتلك

All heat engines have:

- **Working substance** ⇒ مادة العمل الوقود
- **High-temperature reservoir** ⇒ غرفة الحرارة العالية
- **Low-temperature reservoir** ⇒ غرفة الحرارة المنخفضة
- **Cyclical engine** ⇒ محرك دوري



HEAT ENGINE & CARNOT EFFICIENCY

المحرك الحراري و معامل كارنوت

المحرك الحراري

هو نظام ثيرموديناميكي يعمل في دورة ديناميكية التي من خلالها يتم نقل الطاقة الحرارية الكلية وتحويلها إلى شغل

- A **heat engine** is a thermodynamic system operating in a **thermodynamic cycle to which net heat is transferred** and **from which net work is delivered**.

الكفاءة

هي الطاقة الحرارية التي يتم تزويدها للمحرك وتظهر في صورة شغل

- **Efficiency (ϵ)** is the fraction of the heat supplied to the engine that appears as work.

أقصى شغل يتم توليده

الكفاءة

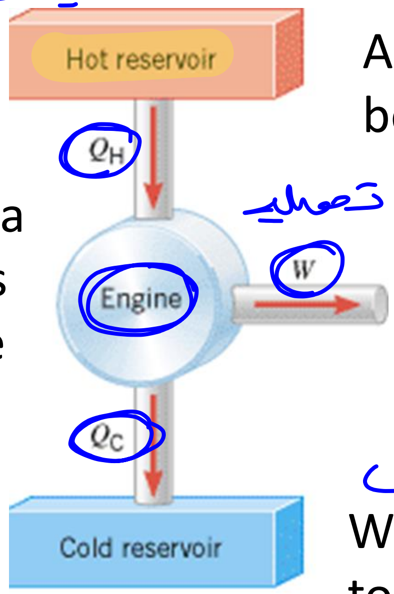
$$\boxed{\epsilon = \frac{-w_{max}}{q_h}}$$

الطاقة الحرارية

Engine undergoes a series of processes that constitute the heat engine cycle.

يخضع المحرك إلى سلسلة من العمليات التي تكون دورة المحرك الحراري

خزان توليد الطاقة الحرارية



جزء يتم تحويله لشغل

يمكن نقل كميات محددة من الطاقة الحرارية من خزان الحرارة

A finite amounts of heat (q_h) can be transferred from hot reservoir

الطاقة الحرارية المفقودة يتم نقلها إلى

Waste heat (q_c) is transferred to cold reservoir

الخزان البارد

HEAT ENGINE & CARNOT EFFICIENCY

كمية الطاقة الحرارية q_h التي يتم تزويدها من الخزانات الساخنة إلى المحرك خلال كل دورة بعض هذه الطاقة تتحول

- An amount of **heat q_h** is supplied from the hot reservoir to the engine during each
  إلى شغل والباقي يتحرر كفاقد q_c إلى الخزان البارد لضمان الاستمرارية
  cycle. Of that heat, **some appears as work, and the rest is given off as waste heat q_c** to the cold reservoir **for spontaneity**.

الشغل المبذول

الطاقة العادمة المفقودة

لأن الشغل بواسطة النظام

كمية الطاقة الحرارية من الخزان الساخن

$$q_h = (-\underline{w}) + q_c \Rightarrow -\underline{w} = q_h - q_c$$

Negative sign for work by system

الانتروبي لأقصى شغل انعكاسي

Entropy for reversible maximum work:

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{(h)} + \Delta S_{(c)} = -\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{q_h}{T_h} = \frac{q_c}{T_c}}, \quad \frac{T_c}{T_h} = \frac{q_c}{q_h}$$

Carnot Efficiency: $\epsilon = \frac{-w_{max}}{q_h} = \frac{q_h - q_c}{q_h} = \frac{q_h}{q_h} - \frac{q_c}{q_h} \Rightarrow$

$$\boxed{\epsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h}}$$

درجة حرارة الخزان البارد

درجة حرارة الخزان الحار

معامل كارنوت

جامعة أم القرى
UMM AL-QURA UNIVERSITY

قسم الكيمياء
Department of Chemistry

CARNOT EFFICIENCY

$$\epsilon = \frac{-w_{max}}{q_h}$$

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

تزداد كفاءة المحرك الحراري عندما

- **Efficiency of a heat engine increases when**
  - Tc decreases ↓
  - T_h increases ↑

Exercise: An inventor claims to have invented a heat engine that develops a thermal efficiency of 80 percent when operating between two heat reservoirs at 1000 K and 300 K. Evaluate his claim

يدعي أحد المخترعين أن كفاءة محركه 80%

$$\epsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{300}{1000} = 0.70 \text{ or } \boxed{70\%}$$

✓✓

The claim is false since no heat engine may be more efficient than a Carnot engine operating between the heat reservoirs.

لا يمكن لأي محرك حراري أن يكون أكثر كفاءة من محرك كارنوت

THE CARNOT ENGINE

محرك كارنوت — محرك تصوري يشرح العملية T_h ، T_c بشرط

Carnot Engine: is a theoretical engine explaining the process in terms of T_h and T_c

محرك مثالي — غاز مثالي — عملية انعكاسية

It assumes: ***An ideal engine** ***An ideal gas,** **and** *** A reversible process.**

وضح كارنوت أن

→ **Carnot showed that:**

جميع المحركات الانعكاسية لها نفس الكفاءة

- All reversible engines have the same efficiency.

لا يوجد محركات ذات كفاءة أعلى من المحركات الانعكاسية « محرك كارنوت »

- No engines have an efficiency higher than that of a reversible (Carnot or ideal) engine.

مثل هذه المحركات يكون لها أقصى كفاءة ممكنة لأي محرك يعمل بين T_h T_c

- Such an engine would have the maximum possible efficiency for any engine working between T_h and T_c.

CARNOT EFFICIENCY DISCUSSION QUESTIONS

Problem 1: An engine operating between $\overset{T_h}{150}$°C and $\overset{T_c}{25}$°C takes $\overset{q_h}{500}$ J heat from high temperature reservoir. Calculate the work that can be done by this engine.

Answer: 148 J

$$\frac{q_h}{T_h} = \frac{q_c}{T_c} \qquad \frac{500}{423.15} = \frac{q_c}{298.15} \qquad q_c = 352.29$$

$$-w = q_h - q_c = 500 - 352{,}29 = 147.7 \text{ J}$$

Problem 2: The boiling point of water at a pressure of 50.0 atmosphere is 265°C. Compare the theoretical efficiencies of a steam engine operating between the boiling point of water at (i) $\overset{100}{1.00}$ atmosphere. (ii) 50.0 atmosphere, assuming the temperature of the sink to be 35°C in each case.

(1) $\xi = 1 - \dfrac{T_c}{T_h} = 1 - \dfrac{100 + 273}{265 + 273} = {,}307$

Answer: (i) 0.174, (ii) 0.428

(2) $\xi = 1 - \dfrac{T_e}{T_h} = 1 - \dfrac{35 + 273}{265 + 273} = {,}428$

معامل الأداء التبريد

COEFFICIENT OF PERFORMANCE: REFRIGERATION

معامل الأداء

- Coefficient of performance: The least possible work required to withdraw a given amount of heat out of the cold reservoir

أقل قدر ممكن من الشغل اللازم لسحب كمية محددة من الطاقة الحرارية من الخزان البارد

كمية الطاقة العائدة من الخزان البارد

$$C_0 = \frac{q_c}{w}$$

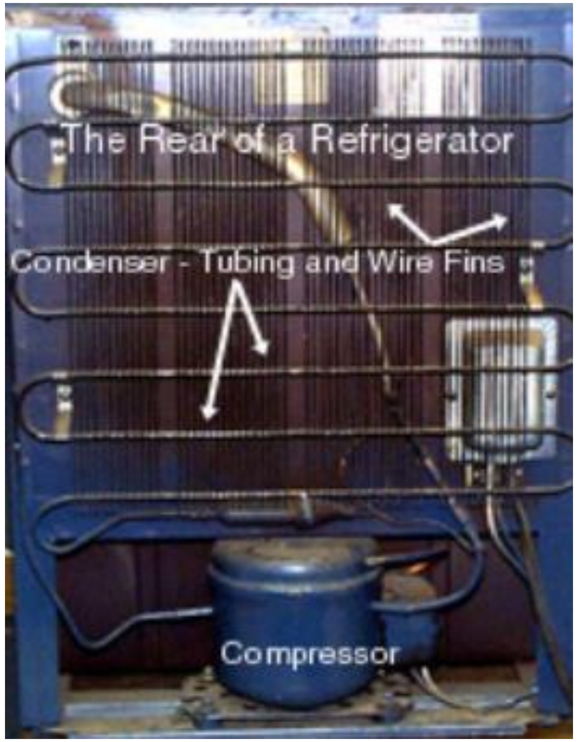
معامل الأداء

الشغل

$$C_0 = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

يقل معامل الأداء عندما

- **Coefficient of performance decreases when**
  - Tc decreases → تقل درجة حرارة الخزان البارد
  - Temperature difference T_h- T_c increases يقل



صيغة كلازيوس للقانون الثاني للديناميكا الحرارية

Clausius statement of 2ed law:

- Heat cannot flow spontaneously from a cooler to a hotter object if nothing else happens

الطاقة الحرارية لا تتدفق بصورة تلقائية من الجسم البارد الى الجسم الحار بدون وجود مؤثر خارجي

THE THIRD LAW OF THERMODYNAMICS

القانون الثالث للديناميكا الحرارية

من المستحيل الوصول إلى الصفر المطلق في عدد معين من الخطوات

"It is impossible to reach absolute zero in a finite number of steps"

الإنتروبي لجميع المواد البلورية المثالية تساوي صفر عند 0 K

"The entropy of all perfect crystalline substances is zero at T=0 K"

Nernst heat theorem

→ نظرية الطاقة الحرارية لنيرنست

وهذا يثبت أن المادة بلورية مثالية

- ✓ **$\Delta S \rightarrow 0$ as $T \rightarrow 0$ provided that the substance is perfectly crystalline**

→ **In a perfect crystal all particles are arranged uniformly. This perfection suggests that S(0) = 0**

في البلورات المثالية يتم ترتيب جميع الجسيمات بشكل موحد

وهذا يثبت أن S(0)=0 ✓

من القانون الثالث الإنتروبي في حالتها القياسية لا تساوي صفر

***From 3ed law entropies in their standard phase are non zero.**

$$\Delta S = \sum n\, S^{o}_{m}\ (Products)\ - \sum n\, S^{o}_{m}\ (Reactants)$$

الإنتروبي للنواتج

الإنتروبي للمتفاعلات

STANDARD ENTROPY OF REACTIONS

Exercise: Calculate the standard entropy of reaction at 298 K of:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\,O_2\,(g) \rightarrow 12\,CO_2\,(g) + 11\,H_2O\,(g)$$

S^o_m 360.2 JK^{-1} 205.14 JK^{-1} 213.74 JK^{-1} 69.91 JK^{-1}

$$\Delta S^o_r = \sum n\, S^o_m\ (Products) - \sum n\, S^o_m\ (Reactants)$$

$$= [(12 \times 213.74) + (11 \times 69.91)] - [360.2 + (12 \times 205.14)]$$

$$= 512.0\ J/K\,mol$$

* entropy :- thermodynamic state quantity that is a measure of the randomness or disorder of the molecules of the system.

* second law :- No process is possible in which the whole result is the absorption of heat from a reservoir and it's complete conversion into work

Carnot cycle :- an ideal reversible closed thermodynamic cycle.

* carnot engine :- atheoretical engine explaining the process in terms of T_h and T_c It assumes, ideal engine, ideal gas, reversible process

CHECK YOUR UNDERSTANDING

* spontaneous reaction :- reaction that proceeds on it's own without the external addition of energy

* cofficient of Performance :- least possible work required to withdraw agiven amount of heat out of cold reservoir

1. Define the following terms:

a) Entropy b) Second law of thermodynamics c) Carnot cycle d) Carnot engine

=> $\Delta S \to 0$ as $T \to 0$ Provided that the substance is perfectly crystaline.

e) Spontaneous reaction f) Coefficient of performance g) Nernst heat theorem

2. Derive an expression for entropy change for ideal gas associated with pressure changes at constant temperature. $\Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$

3. A process which proceeds on its own, without any outside assistance, is called:

(a) non- spontaneous process

(b) irreversible process

[✓ (c) spontaneous process]

(d) reversible process

4. Entropy is a measure of .... of molecules in a system.

(a) concentration

(b) velocity

(c) thermal motion

[✓ (d) randomness]