مقرر الديناميكا الحرارية

لطلبة الفرقة الأولى فيزياء ثانوي

العام الأكاديمي ٢٣-٢٤ الفصل الدراسي الثاني

لغة التدريس: العربية

الفصل ٤٠٢

منسق المقرر: د_عبدالسلام فؤاد عبدالهادي

البريد الألكتروني: abdelsalam.mohamed@sci.svu.edu.eg

نبذة عن المقرر: المقرر عباره عن مقدمه في علم الديناميكا الحرارية ويتناول شرح القوانين الأساسية للديناميكا الحرارية وتطبيقاتها.

المحتوى:

الديناميكا الحرارية

THERMODYNAMICS

$$dU = Tds - PdV + \mu dN$$

الفصل الأول

تعريفات اساسية

1-1 مقـ ـدمة - مفهوم ا رارة

استعمل الإنسان حواسه للتميز بين الأجسام ا ارة والأجسام الباردة. وابتدع طرقاً لتسخ الأجسام وكذلك لت يدها. بل أنه استعمل ا رارة لغايات عملية كالتدفئة والآلة البخارية.

بعد أنْ اخترع جيمس واط الآلة البخارية الستينيات من القرن الثامن عشر وال تستخدم فيها الطاقة ا رارية لتوليد طاقة حركة ميكانيكية، ولدت ا اجة لدراسة مدى تأثر خصائص نظامٍ ما با رارة.

الديناميكا ا رارية هي فرع الفيزياء ا عني بدراسة خصائص ا ادة ا اكروسكوبية (ككل) ت تأث ا رارة دون النظر إ خصائصها ا يكروسكوبية (التفصيلية). وككل أفرع الفيزياء فإن الديناميكا ا رارية مبنية على قواعد مستقاةٍ من التجربة العلمية ا خ ية، ويمكن بفضل هذا العلم اشتقاق علاقات ب كميات فيزيائية كمعاملات التمدد والإنضغاطية والسعة ا رارية النوعية ومعاملات ا غناطيسية والعازلية للمواد ومدى تأثرها با رارة. تنبئنا هذه ا بادئ أيضاً أي العلاقات الواجب ا صول عليها ياً لتحديد خصائص نظام ما.

يمكننا القول أن مبادئ الديناميكا ا رارية تلخص 3 (أو 4) قوان نتيجتها الأو والأخ ة أن ا رارة طاقة داخلية. يتعلق القانون رقم 1 وا سمى "القانون الصفري" The Zeroth Law فهوم درجة ا رارة، ح أن القانون رقم 2 ويدعى "القانون الأول الديناميكا ا رارية" هو تعميم بدأ حفظ الطاقة ليستوعب ا رارة كطاقة ويمكننا هذا القانون من إدخال مفهوم الطاقة الداخلية. يدخل "القانون الثا الديناميكا ا رارية" (وترتيبه رقم 3) مفهوم الإنترو وهي متغ يسمح بتقدير قيمة الطاقة ا ُهدرة نظامٍ ما وينص إحدى صيغه على استحالة عكس أية ظاهرة الطبيعة و صيغة أُخرى على مدى كفاءة نظامٍ ما ويل ا رارة إ شغل (أي إ طاقة). ويتعلق القانون الثالث الديناميكا ا رارية بالأنظمة ا اضعة لتأث ات تقربها من الصفر ا طلق.

2-1 تعريــفات

قبل الدخول صلب الموضوع لا بد من التعرض مفهوم الحرارة كما نعرفه الآن. تماماً كما قنن الإنسان مفهوم القوة بقياسه مقدارها فلقد أُضطر لعمل أجهزة قياس لتحديد مدى كون جسمٍ ما حاراً أو بارداً أو فاتراً وابتدع موازين الحرارة.

سوف نستخدم هذا الكتاب عدة تعابير لا بد من تعريفها بدايةً، كالنظام وحدوده و يطه طبيعته.

أ) النظام والحـد System and Boundary

بشكل عام يقصد بالنظام الفيزياء "كل جزء من موعة"، وهذا الجزء اط بسطح مغلق يعرف حد النظام. وكمثال تمثل المجموعة الشمسية ال ينتمي كوكبنا نظاماً هو جزء من المجرة المعروفة بدرب التبانة وال بدورها تشكل نظاماً، هو جزءٌ من الكون ككل. الديناميكا الحرارية يمثل غاز محصور أنبوبة نظاماً، وباقي الكون هو موعته.

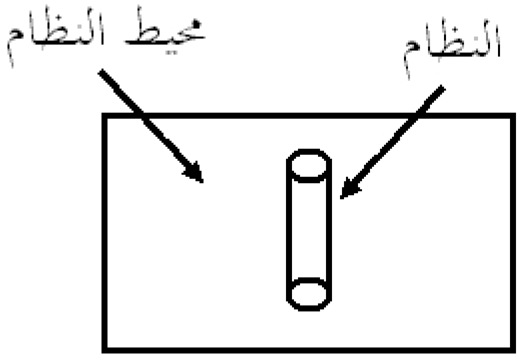
قد يكونُ الحـد سطحاً مغلقاً أو مفتوحاً وقد يكون حقيقياً أو خيالياً. فمثلاً تشكل اية النظام الشمسي حداً مفتوحاً لهذا النظام ويشكل سطح الأنبوبة حداً مغلقاً للغاز المحصور (أي النظام المُعتبر).

ب) المُحيط Surrounding

تعنى الديناميكا الحرارية بأنظمة تتبادل الطاقة مع أنظمة أُخرى. تسمى هذه الأخيرة بالنسبة لنظامٍ ما " يط النظام" ويشكل النظام و يطه معاً ما يسمى با موعة أو الكون universe (الشكل 1-1).

ج) الأنظمة المعزولة والأنظمة غير المعزولة Isolated and non isolated systems

إذا   يكن بـ   نظامٍ ما و يطه أي تبادلٍ للطاقة فإننا نقول أن النظام معزول وإلا فهو غ   معزول.



الشكل 1-1 النظام،   يطه والكون.

د) الأنظمة ا فتوحة والأنظمة ا غلقة — Open and closed systems

يقال عن نظامٍ ما ليس بينه وبـ   و يطه أي تبادلٍ للمادة بأنه مغلق وإذا حصل وكان هناك انتقال للمادة فإننا نقول أن النظام مفتوح.

3-1 حالة النظام - خصائص النظام — Properties

تسمى الكميات القابلة للقياس   ياً لنظامٍ ما متغ ات حالة النظام أو خصائصه، وتحدد هذه الكميات حالة النظام. تشكل ا رارة وا جم والضغط أمثلةً ذه الكميات. وتدرس الديناميكا ا رارية مثل هذه ا تغ ات كما وتدرس مغنطة ا واد واستقطاب ا واد العازلة وسطوح السوائل باستخدام هذه ا تغ ات وغ ـ ها.

تسمى ا تغ ات ا   تعتمد على كتلة النظام ا دروس ا تغ ات ا متدة (extensive variables) كا جم $V = \frac{m}{\rho}$، حيثُ m تمثل الكتلة وρ الكثافة، والطاقة الكلية Etot = EK + Ep حيثُ تمثل EK و Ep طاقة ا ركة وطاقة الوضع على التوا . أما ا تغ ات ا ستقلة عن الكتلة كا رارة والضغط

والكثافة فتدعى المتغيرات المُركزة (intensive variables). تسمى النسبة بين المتغير وكتلة النظام القيمة النوعية specific value لهذا المتغير ونقول عنها أحياناً بأنها القيمة لوحدة الكتلة (value per mass unit). وأفضل مثال هو الحجم النوعي $v = \frac{V}{m}$ والذي هو عكس الكثافة. من الواضح أن القيمة النوعية لمتغير ما عبارة عن متغير مركز.

ونستخدم أيضاً القيمة النوعية المولية molal specific value والتي هي النسبة بين المتغير وعدد المولات في النظام. نذكر بأن المول mole وحدة ابتدعها الكيميائيون لتمثلَ عدد أفوجادرو من وزن نوعي لعنصرٍ ما. فمول واحد من الأكسجين يعني 32 g من غاز الأكسجين وهو يحوي عدد أفوجادرو $N_A=6.023\times10^{23}$ من جزيئات الأكسجين. في كثير من الأحيان يفضل التعامل مع القيم النوعية لمتغيرات نظامٍ ما، إذْ أنه من السهل التعامل مع المعادلات المستقلة عن الكتلة. سوف نرى لاحقاً أن التعبير عن حالة نظامٍ ما يبدو منطقياً إذا استخدمنا زوجاً (أو أكثر) من المتغيرات: أحدهما ممتد والثاني مركز. سوف نستخدم الأحرف الكبيرة في حالة المتغيرات الممتدة والأحرف الصغيرة المماثلة للتعبير عن المتغيرات المركزة. نلخص في الجدول 1-1 التالي بعض المتغيرات الممتدة والمُركزة لبعض الأنظمة.

النظام	متغيرات مركزة	متغيرات ممتدة
مائع (سائل أو غاز)	الضغط P	الحجم V
سلك	قوة الشد γ	الطول ℓ
نظام كهربائي	فرق الجهد	الشحنة Z
نظام عازل	المجال الكهربائي	عزم التناقط الكهربائي
نظام مغناطيسي	التدفق	عزم التناقط المغناطيسي
جميع الأنظمة	الحرارة T	الإنتروبي S
أي نظام وبشكل عام	القوة	الإزاحة

الجدول 1-1: أزواج المتغيرات الممتدة والمركزة.

مثال 1-1:

أي الكميات التالية يمثل متغ اً تداً وأيها يمثل متغ اً مركزاً ؟

1. ا ال الكهربائي جسم صلب
2. طول سلك
3. الشد (أو التوتر) السطحي أو توتر السطح طبقة رقيقة من الزيت

ا ل:

1. من قانون أوم بصيغته التار ية نعلم أن: $\vec{\mathbf{j}}\ \rho = \vec{\mathbf{E}}$ حيثُ ρ ا قاومية و $\vec{\mathbf{j}}$ كثافة التيار ا تجهة وكلا الكميتين لا تعتمدان على الكتلة. ∴ من الواضح أن ا ال الكهربائي جسم صلب لا يعتمد على الكتلة ولذا فإن هذا ا تغ مركز.
2. يعطى طول سلك بالعلاقة: $\ell = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{m}}{\rho\,\mathbf{A}}$ أي النسبة ب ا جم V ومساحة ا قطع A وبالتا فإن ℓ متغ تد.
3. يعرف الشد السطحي بأنه القوة ا ؤثرة على وحدة الطول عند أي خط على سطح السائل: $\gamma = \frac{\mathbf{F_s}}{\ell}$ وهي كمية لا تعتمد على الكتلة إذْ تمثل النسبة ب كميت تعتمدان على الكتلة أي ب متغ ين تدين وبالتا فإن γ متغ مركز.

مثال 1-2:

إذا كانت كثافة ا اء تساوي $1\ g\ cm^{-3}$:

1. ما هي كثافة ا اء نظام MKS ؟ وما هو ا جم النوعي؟
2. ما هي القيمة النوعية ا ولية نظام MKS ؟

ا ل:

.1

$$\rho = 1 \text{ g cm}^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 10^{6} \text{ m}^{-3} = 1000 \text{ kg.m}^{-3} = 1 \text{ ton m}^{-3}$$

وا جم النوعي هو:

$$v = \frac{1}{\rho} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

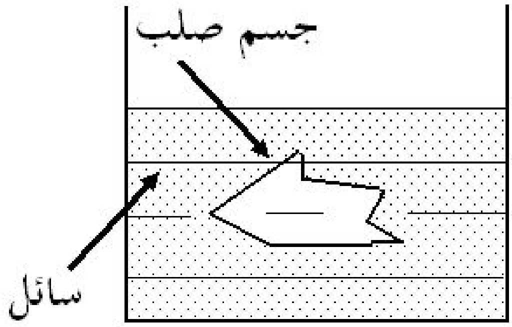
2. كتلة kilomole 1 من ا اء تساوي kg 18. لنعت كتلة مقدارها m وي n kilomole.

$$v = \frac{V}{n} = \frac{m/\rho}{m/18} = \frac{18}{\rho} \; 18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

4-1 الضغط Hydrostatic Pressure

يعرف الضغط ا يدروستاتيكي (ونقول اوزاً الضغط) على وسط متصل بأنه مقدار القوة ا ؤثرة على وحدة ا ساحة هذا الوسط. هذا التعريف هو تعريف الشد ا ؤثر على الوسط إذا كانت القوة لوحدة ا ساحة ا ؤثرة على عنصر مساحة، داخل الوسط أو على سطحه ا ارجي: 1) عمودية على عنصر ا ساحة و 2) لا تعتمد على ا اه هذا العنصر. عنصر ا ساحة area element هو جزء مقتطع من ا ساحة الكُلية *A* مساحته معروفة *dA* وشكله ليس منتظماً بالضرورة.

كأمثلة على الضغط ا يدروستاتيكي (سوف نتحدث عن الضغط اعتباراً من الآن) يعت الشد داخل مائع (غاز أو سائل) ساكن وعاء مغلق ضغطاً هيدروستاتيكياً. إذا غمرنا جسماً صلباً وعاء وي سائلاً، لا يذيب ا سم الصلب، فإن ا سم الصلب خاضع لضغط والسائل كذلك. وحدة الضغط نظام MKS هي $N\ m^{-2}$ و نظام cgs القد هي $dyne\ cm^{-2}$ حيثُ $1\ dyne = 10^{-5}\ N$.



الشكل 1-2: جسم صلب مغمور السائل. "يمارس" ا سم الصلب ضغطاً على السائل وبالعكس.

وتستخدم الوحدة $1\ bar = 10^5\ N\ m^{-2} = 10^6\ dyne\ cm^{-2}$، ولقياسات ضغط عمود ا واء نقطة ما على سطح الأرض تستعمل وحدة الضغط ا وي (atm =atmosphere) وتكافئ الضغط الناتج عن عمود ارتفاعه 76 cm من الزئبق، والذي كثافته $\rho = 13.5951\ g\ cm^{-3}$ ، عند نقطة تسارع ا اذبية عندها هو $g = 980.665\ cm\ s^{-2}$ أي أن:

$$
\begin{aligned}
P &= \frac{F}{A} = \frac{mg}{V/h} = \frac{mg}{m/\rho h} = \rho gh \\
\therefore 1\,atm &= 13.5951 \times 980.665 \times 76 \\
&= 1.01325 \times 10^6\ dyne\,cm^{-2} \\
&= 1.01325 \times 10^5\ N m^{-2} \approx 1\,bar
\end{aligned}
\qquad (1\text{-}1)
$$

وحدات الضغط

نقول أحياناً أن الضغط ا وي يساوي ضغط 76 cm Hg أو 760 mm Hg. *حالات الضغط ا نخفض جداً، كالضغط الأنبوب الكاثودي أو ا سارعات حيثُ يفرغ ا واء بدرجة عالية جداً فإن الفيزيائي يستعملون الوحدة 1 Torr (نسبة إ الإيطا Torricelli) وا معرفة بأ ا الضغط الناجم عن عمود من الزئبق ارتفاعه 1 mm، أي أن*

$$1\ Torr = 1\ atm/760 = 133.3\ N\ m^{-2}$$

5-1 الاتزان ا راري ودرجة ا رارة - القانون الصفري الديناميكا ا رارية

Thermal Equilibrium, Temperature – The Zeroth Law

1-5-1 الاتزان ا راري ومفهوم درجة ا رارة

قُلنا ا قدمة أن ا اجة لتقن "سخونة" أو "برودة" جسم ما أدت إ ابتداع موازين ا رارة. فككل الكميات الفيزيائية: القوة والسرعة ا ... كان ا عيار الذي يستخدمه الإنسان لتقدير قيمتها هو حواسه و حالة الأجسام الساخنة والباردة كان "إحساسه با رارة" باستخدام حاسة اللمس هو ا عيار. ومن الواضح أن مثل هكذا معيار غ دقيق و دود مداه (لا يستطيع الإنسان س ا ديد ا صهور مثلاً، ناهيك عن استحالة تقدير مدى حرارة جسم بعيد أو صعب الوصول إليه).

إذا حصل أي تغي يط نظامٍ ما بتأث ا رارة، فإن الأخ سوف يعا تغي اً حالته (أي متغ اته) وبعد فترة فإنه سوف يصلُ إ حالة جديدة ونقول أنه أصبح فيها متزناً حرارياً.

إذا وضعنا نظامين اس أو اتصال حراري فإنهما سيعانيان تغي اً حالتهما حتى يصلا إ وضع يصبح فيه كل منهما اتزان حراري. يمكن تفس هذا الوضع بالقول أن ا رارة *تسابت* من أحد النظامين للآخر حتى يصبحا على نفس "درجة ا رارة".

أي أن درجة ا رارة هي ا اصية الفيزيائية ال تحدد كون نظامٍ ما اتزان حراري مع نظامٍ آخر. وإذا أتصل نظامان حرارياً ووصلا إ اتزان حراري فإننا نقول أنهما على نفس درجة ا رارة. وبالعكس إذا استطعنا قياس درجة حرارة نظامين متصلين وكانت النتيجة واحدة فإننا نقول أن النظامين متزنان حرارياً كلا على حِدة و تمعين.

إن أفضل مثال هو ميزان ا رارة الزئبقي ا عروف. عند وضع وعاء الزئبق إناء ماءٍ ساخن يتمدد الزئبق

الأنبوب الشعري حتى يستقر على تدريج معـ يمثل درجة حرارة ا اء حسب ا قياس ا ستخدم التدريج والذي يمثل أيضاً درجة حرارة الزئبق، أي أن النظامين موجودان على نفس درجة ا رارة وأنهما متزنان حرارياً.

2-5-1 أنواع الاتزان ا راري

كما الاتزان ا يكانيكي ا يكانيكا فإن الاتزان ا راري عدة أنواع:

- الاتزان ا ستقر stable equilibrium وفيه يعود النظام إ وضعه الأصلي بعد أنْ يعا "إزاحة بسيطة" عن وضع اتزانه الابتدائي.
- الاتزان شبه ا ستقر metastable equilibrium وفيه يكون النظام مستقراً بعد تعرضه لإزاحات بسيطة ولكنه يصبح غ مستقر إذا كانت الإزاحات كبـ ة.
- الاتزان ا ايد neutral equilibrium وفيه يستقر النظام وضع جديد بعد إزالة مسببات إزاحته.
- الاتزان غ ا ستقر unstable equilibrium وفيه لا يستقر النظام حتى لإزاحات متناهية الصغر.

3-5-1 القانون الصفري الديناميكا ا رارية The Zeroth Law

إن ا طوة الأو تعريف مقياس لـ"درجة ا رارة " تتمثل إ اد مفهوم تساوي درجة حرارة جسمين. افترض أن جسماً A (كتلة معدنية) متزن حرارياً بعد اسها مع جسم آخر B (كتلة معدنية أُخرى). لنفرض أن A متزن حرارياً مع جسم ثالث C (كتلة خشب مثلاً)، أي أن درجة حرارة A تساوي درجة حرارة C.

سوف د يأ أنه إذا جعلنا B و C يتلامسان فإنهما سوف يكونان اتزان حراري أو، بعبارة مكافئة، على نفس درجة ا رارة. تصاغ هذه النتيجة ا خ ية على صيغة مبدأ هامٍ الديناميكا ا رارية يسمى القانون الصفري الديناميكا ا رارية.

القانون الصفري الديناميكا ا رارية: إذا كان جسمان متزنين حرارياً كلا على حِدة مع جسم ثالث، فإنهما سوف يكونان حالة اتزان حراري بينهما.

إن ذا القانون تطبيقاً هاماً وهو التا : عرفة إذا كانت درجة حرارة نظامين متساوية فلسنا اجة لوضعهما اس الواحد مع الآخر وإنما يمكن استخدام نظامٍ ثالث، وهو الذي يمثل ميزان ا رارة، ووضعه اس مع كل من النظامين على حِدة. ب أنْ ننتظر فترة كافية حتى تثبت ا اصية ال تسمح بقياس ا رارة، مثل ارتفاع عمود الزئبق ميزان ا رارة الزئبقي، على قيمة ما. وإذا ما كانت هذه القيمة واحدة للجسمين الأول والثا فإننا نقول أنهما على نفس درجة ا رارة. هذه هي الفكرة الأساسية وراء مفهوم قياس درجة ا رارة وبالتا اختراع موازين ا رارة Thermometers. يعمل ا سم الثالث مثالنا السابق، ا قيقة، كـ "منظور حرارة" thermoscope إذْ لا يلزم أنْ يكون معايراً.

4-5-1 ا د الكاظم للحرارة The adiabatic boundary

يعتمد مدى وصول نظامٍ ما إ حالة الاتزان مع يطه على طبيعة حدود النظام. إذا كانت حدود النظام عازلة للحرارة، مثل الصوف الصخري، فإن درجة حرارة النظام تتغ ببطء ومن ا فيد جداً الث موديناميكا أنْ نتخيل حداً عل التغ درجة حرارة النظام معدوماً اماً. يسمى مثل هذا ا د: ا د الأديابا .

يكون النظام ا دود د أديابا على درجة حرارة ثابتة أياً كانت التغ ات درجة حرارة يطه. يلعب ا د الأديابا ا ثا الث موديناميكا دوراً مشا اً للدور الذي يلعبه السطح عد الاحتكاك ا يكانيكا. مع

أنهما، كليهما، ليسا موجودين ا ياة العملية إلا أن افتراض وجود ا يساعد على تبسيط الظواهر كخطوة أو لفهمها. بانتظار تعريف أكثر دقة فهوم ا رارة إلا أننا نستطيع القول الآن أن ا د الأديابا هو حد "تدفق ا رارة" ء ه يساوي صفراً، حتى لو كان هناك فرق درجة ا رارة ب سطحيه "الداخلي وا ارجي".

يسمى ا د الذي لك خواص معاكسة اماً واص ا د الأديابا : ا د الدياحراري (diathermal boundary) أي أنه حد مصنوع من مادة موصلة للحرارة، كصفيحة من النحاس مثلاً. تقترب درجة حرارة نظام حده دياحراري من درجة حرارة يطه بسرعة.

6-1 درجة ا رارة التجريبية والث موديناميكية

1-6-1 موازين ا رارة Thermometers

للحصول على مقياس لدرجة ا رارة وسلم بقيم دقيقة ب اختيار نظامٍ يتغ (أي تتغ خصائصه) مع ا رارة ومعاير. نقول هذه ا الة أن هذا النظام لك خاصية "قياس ا رارة" thermometric property ويسمى ميزان حرارة Thermometer.

هناك عدة أنظمة من هذا النوع تستخدم حسب حاجة الفيزيائي:

أ- ا قاومة الكهربائية

ب- القوة الدافعة الكهربائية الناشئة عن وصل سلكين من معدنين تلفين (الزوج ا راري Thermocouple)

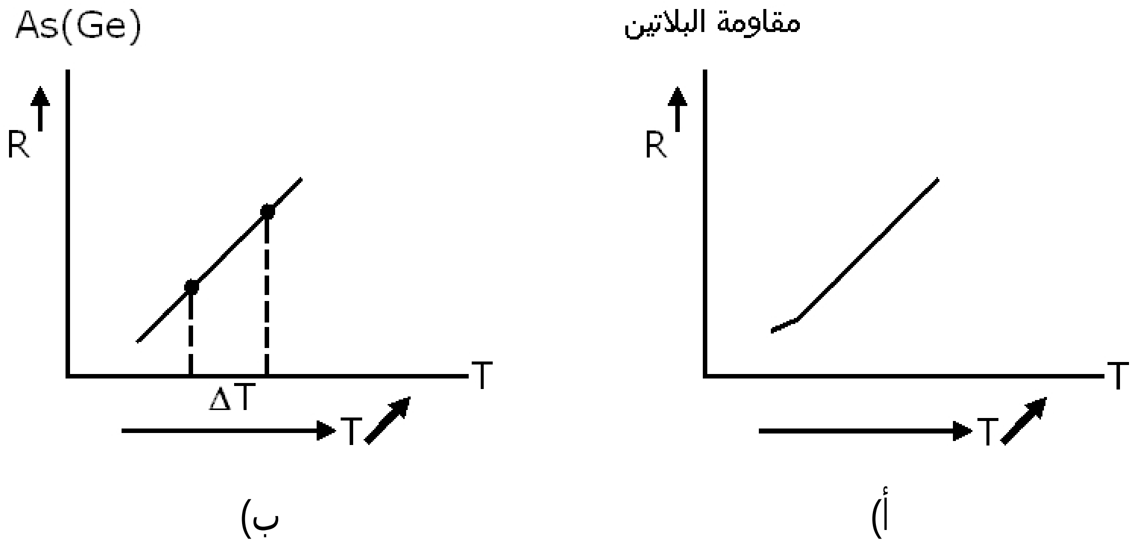
ج- حجم سائل أو غاز (مائع) ت ضغط ثابت

د- ضغط غاز محصور حجم ثابت

ه- الإشعاع - كثف لون مصباح مع ا رارة.

2-6-1 موازين ا رارة ال تعتمد على تغ ا قاومة مع ا رارة

لقياس درجات حرارة غ منخفضة كثأ يستخدم سلك رفيع من البلات ملفوف على إطار عازل. يمثل الشكل البيا 1-3-أ تغ مقاومة البلات مع درجة ا رارة .



الشكل 1-3: تغ ا قاومة مع درجة ا رارة: أ) البلات ب) As(Ge)

يلاحظ أن مقاومة البلات تتغ (ببطء) مع تغ درجة ا رارة لدرجات حرارة منخفضة فيصبح مثل هذا ا يزان غ حساس ولذلك يفضل استخدام مقاومة مصنوعة من الزرنيخ ا خلوط بنسبة بسيطة من ا مانيوم As(Ge) (الشكل 1-3-ب).

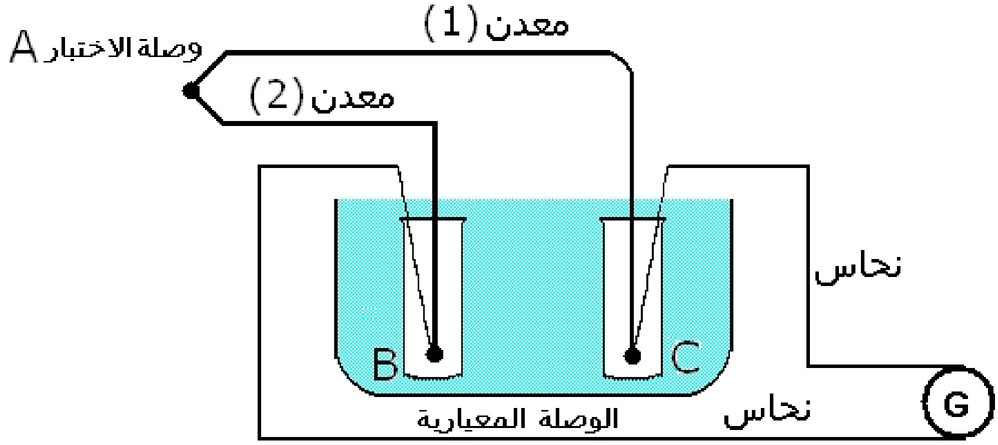
ولكي يكونَ ا يزان حساساً ب أنْ يكونَ التغ ΔT أك ما يمكن لتمييزه، أي أن ميل العلاقة ا طية ب أنْ يكونَ كب اً.

3-6-1 موازين ا رارة ال تستخدم مفهوم الزوج ا راري

يتكون الزوج ا راري أبسط أشكاله من سلكين من معدنين تلفين (اس وخارص مثلاً) مكونين دارةً مغلقة (الشكل 1-4). ينشأ هذه الدارة قوة دافعة كهربائية (ق.د.ك) ε عندما يكون طرفا الوصلتين (A و B الشكل) على درج حرارة تلفتين.

الشكل 1-4: أبسط أشكال الزوج ا راري

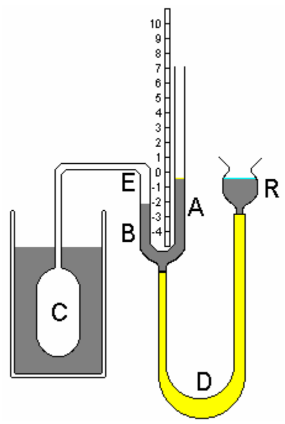
تشكل ε خاصية قياس حرارة ذا الزوج ا راري. توضع إحدى الوصلتين وسط على درجة حرارة معايرة ومعلومة (ثلج مع ماء) وتدعى هذه الوصلة با عيارية standard junction، أما الأخرى وال تسمى وصلة الاختبار test junction (A الشكل 1-5) فتوضع اس مع ا سم أو الوسط أو النظام ا راد قياس درجة حرارته، وتقاس ε باستخدام فولتميتر أو زئ جهد potentiometer (G الشكل).



الشكل 1-5: طريقة عمل الزوج ا راري

4-6-1 موازين ا رارة الا تعتمد على تغ حجم غاز مع درجة ا رارة

يسمى مثل هذا ا يزان غ ا ستخدم القياسات ا خ ية ولكن ت ات ا عايرة: ا يزان الغازي ذا ا جم الثابت (constant gas volume thermometer). يوضع الغاز فقاعة C موصولة مع مانوميتر لقياس ضغط الغاز (أنظر الشكل 1-6). عند ارتفاع درجة ا رارة يسبب ضغط الغاز ا فاض الزئبق الأنبوب الأيسر B وارتفاعه الأنبوب الأ ن A. يتصل الأنبوبان A و B بحوض ملئ بالزئبق ع أنبوب مطاطي D.



الشكل 1-6: ا يزان الغازي ذو ا جم الثابت

يمكن بإضافة كمية من الزئبق رفع عمود الزئبق وإعادة مستواه الأنبوب B إ علامة ثابتة E والا تع أن الغاز تل حجماً ثابتاً. العاملان اللذان يحددان طبيعة وأبعاد هذا ا يزان ا نوع الغاز ا ستخدم ومدى درجة ا رارة ا راد قياسها فمثلاً لا يصلح هذا ا يزان إلا لقياس درجات حرارة الفترة [-200 , 1500 °C].

5-6-1 مقاييس درجات ا رارة Temperature scales

لنسم X قيمة خاصية قياس ا رارة للميزان ا ستخدم. X تمثل ا قاومة R أو ε أو حجم الغاز ا وازين الا تستخدم ا قاومة أو الزوج ا راري أو الغاز على التوا . ولتكن Θ درجة ا رارة التجريبية يزان ا رارة أو لأي نظام يكون معه ا يزان حالة اتزان حراري. يمكن كتابة النسبة ب درج حرارة ريبيتين Θ_1 و Θ_2

كما يحدد ا ميزان ما بدلالة قيم X (X_1 و X_2) ا رادفة كالتا :

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{X_1}{X_2} \qquad (2\text{-}1)$$

ا طوة التالية لعمل مقياس لدرجة ا رارة هي اختيار نقطة ثابتة معيارية وإعطاؤها قيمةً جزافية. ذا الغرض اخت ت درجة ا رارة ال يكون ا اء عندها حالاته الثلاث موجوداً حالة اتزان حراري وال تسمى نقطة ا اء الثلاثية triple point of water (سوف نفصل هذا لاحقاً. عند هذه النقطة تتعايش حالات ا اء الثلاث: ار ا اء، السائل و ا ليد. وهذا كن عند ضغط مقداره 4.58 mm Hg).

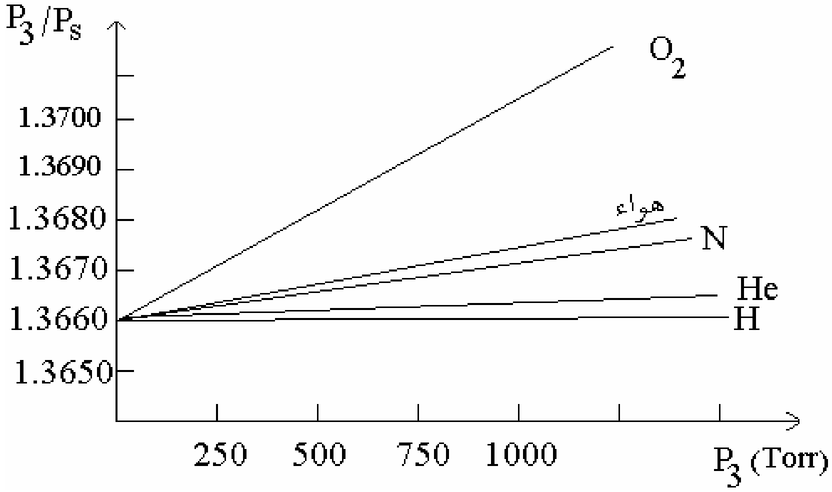
إذا اعت نا Θ_3 هي درجة ا رارة التجريبية للنقطة الثلاثية و X_3 قيمة ا تغ X ا رادفة ا، فإن درجة ا رارة لقيمة ما X تعطى بالعلاقة:

$$\Theta = \frac{X}{X_3} \times \Theta_3 \qquad (3\text{-}1)$$

تثبت التجربة أن أفضل موازين ا رارة هي تلك ذات ا جم الغازي الثابت وال تتفق فيما بينها أكثر ما يمكن كلما كان الضغط عند النقطة الثلاثية للماء منخفضاً. الضغط هو ا تغ X هنا. إذا مثلنا بيانياً قراءة مثل هذه ا وازين كما الشكل بتمثيل النسبة P_S/P_3 ب ضغط البخار-الضغط عند نقطة غليان ا اء ويرمز ا رف s يرمز إ البخار (steam) - وضغط النقطة الثلاثية على ور الإحداثيات العمودي (الصادات) بدلالة P_3 فإننا صل على علاقات خطية تتقاطع يعها على ور الصادات نفس النقطة: $1.3660 = P_S/P_3$.

نقطة التقاطع ا بينة ليست كنة ياً (فالضغط $P_3=0$ لا يمكن ا صول عليه) وإنما صل عليها بعمل "امتداد extrapolation" للمنحنيات ا خ ية. ولأية درجة حرارة أُخرى غ النقطة الثلاثية للماء صل على نقطة تقاطع مشتركة ختلف ا وازين. نعرف هنا درجة ا رارة "الغازية" التجريبية بـ :

$$\Theta_g = \Theta_3 \times \lim_{P_3 \to 0}\left(\frac{P_g}{P_3}\right)_V \qquad (4\text{-}1)$$



الشكل 1-7: P_S/P_3 بدلالة P_3

حيثُ يع   الرمز السفلي V أن ا تغ   P مقاس باستخدام حجم ثابت من الغاز. لا تعتمد Θ_g على خصائص غاز معين على الرغم من أنها تعتمد على تصرف الغاز ككل وبالتا   فهي ليست مستقلة اماً عن خصائص مادة معينة. وتبقى مشكلة   ديد النقطة الثلاثية للماء. قبل 1954 كانت درجات حرارة الغاز تعرف باستخدام نقطتين ثابتتين   ا:

- درجة الغليان الطبيعي للماء النقي
- درجة حرارة اتزان الثلج وا اء ا شبع با واء   ت ضغط مقداره 1atm (نقطة التجمد أو نقطة ا ليد ice point).

ا عادلة 4-1 السابقة إذا استبدلنا الرمز g بالرمز s والرمز 3 بالرمز i فإن الدرجتين السابقتين تعرفان بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Theta_s}{\Theta_i} = \lim_{P_i \to 0}\left(\frac{P_s}{P_i}\right)_V \quad \text{و} \quad \Theta_S - \Theta_i = 100^\circ \qquad (5\text{-}1)$$

وعند حل ا عادلتين السابقتين فإننا   د أن:

$$\Theta_i = \frac{100\,\mathbf{P_i}}{\mathbf{P}_s - \mathbf{P}_i} = \frac{100}{\frac{\mathbf{P}_s}{\mathbf{P}_i} - 1} \qquad (6\text{-}1)$$

إن أفضل قيمة   ية للنسبة $\frac{P_S}{P_i}$ هي 1.3661 وال   تلف قليلاً عن قيمة $\lim_{P_3 \to 0}\left(\frac{P_s}{P_3}\right)_V$ لأن نقطة ا اء

الثلاثية أك قليلاً من نقطة ا لميد. وبالتا فإن:

$$\Theta_S = \Theta_i + 100° = 373.15 \text{ “degrees”}$$

و

$$\Theta_i = \frac{100}{0.36611} = 273.15 \text{ "degrees"} \qquad (7\text{-}1)$$

سوف نرى لاحقاً، أنه بالإمكان تعريف النسبة بـ   درجـ حرارة باستخدام فرضية ِللورد كَلْفِن مبنية على القانون الثا   الديناميكا ا رارية بطريقة مستقلة عن خواص أية مادة.

تسمى درجات ا رارة السابقة درجات ا رارة ا طلقة ونستخدم ا رف T للتعبـ عنها. سوف نفترض اعتباراً من الآن أنه يمكن قياس درجة حرارة T باستخدام ميزان حرارة.

مثال 1-3:

عند وضع ميزان حرارة زئبقي   ماء موجود عند نقطة ا اء الثلاثية فإن ارتفاع عمود الزئبق يساوي 5 cm، نعتـ هنا أن عمود الزئبق هو خاصية قياس ا رارة X وأن Θ هي درجة ا رارة التجريبية الـ "يقيسها" هذا ا يزان.

أ- أحسب درجة ا رارة التجريبية ا قاسة عندما يكون ارتفاع عمود الزئبق يساوي 6 cm.

ب- أحسب ارتفاع عمود الزئبق عند نقطة البخار.

ج- إذا كانت دقة قياس X هي 0.01 cm فهل بالإمكان استخدام هذا ا يزان بـ   نقطة التجمد ونقطة ا اء الثلاثية؟

ا ل:

أ-
$$\Theta_6 = \Theta_5 \times \frac{X_6}{X_5} = 273.16 \times \frac{6}{5} = 327.8 \text{ degrees}$$

ب-
$$X_S = X_5 \times \frac{\Theta_S}{\Theta_5} = 5 \times \frac{327.80}{273.16} = 6.84\text{cm}$$

جـ
$$|X_i - X_3| = \left| X_3 \times \left(\frac{\Theta_i}{\Theta_3} - 1 \right) \right| = \frac{X_3}{\Theta_3} \times \Delta\Theta$$

حتى يستطيع هذا ا يزان قياس $\Delta\Theta$ وال تساوي 0.01 K ب أنْ تكون دقته أو حساسيته

$$\Delta X = \frac{5}{273.15} \times 0.01 = 1.834 \times 10^{-4} < 0.01$$

$\therefore$ هذا ا يزان غ صا

نتحدث الآن عن درجة ا رارة الث موديناميكية بوحدات درجات كلفن K° أو كلفن K. نظام الوحدات هذا تكون درجة حرارة نقطة ا اء الثلاثية هي: $T_3 = 273.16$ K وبشكل عام:

$$T = 273.16\,\text{K} \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)_V \qquad (8\text{-}1)$$

تستخدم درجة حرارة سيلسيوس Celsius (باسم الفلكي السويدي الذي أقترحها) وا عرفة بالعلاقة:

$$t_C = T - T_i \qquad (9\text{-}1)$$

حيثُ T_i هي درجة حرارة نقطة ا ليد وتساوي 273.15 K. ووحدة هذه الدرجة هي "درجة سيلسيوس أو °C" أو درجة ا رارة ا ئوية وتسمى كذلك لأن الفرق ب درجة حرارة نقطة التجمد ودرجة حرارة نقطة البخار هذا ا قياس تساوي 100 °C إذْ أن الأو تساوي t_i = 0 °C والثانية تساوي t_S = 100 °C.

هناك مقياسان آخران يستخدمان بعض القياسات ا ندسية (الولايات ا تحدة خاصة) معرفان باستخدام

نقطتين ثابتتين واعتبار أن الفرق بـ نقطة التجمد ونقطة البخار $T_s - T_i$ يساوي 180 درجة بدلاً من 100. الأول يسمى مقياس رانك (نسبة إ مبتدعه الاسكتلندي وليم رانك) والثا مقياس فهر ايت Fahrenheit (نسبة إ الأ ا غابرييل فهر ايت). يعرف الرانك بدلالة الكلفن بالعلاقة:

$$1R = \frac{9}{5}K \qquad (10\text{-}1)$$

وبالتا فإن درجة حرارة نقطة ا ليد حسب هذه ا قياس تعطى بالعلاقة:

$$T_i = \frac{9}{5}\frac{R}{K}\times 273.15K = 491.67R \qquad (11\text{-}1)$$

وتعرف درجة حرارة فهر ايت t بالعلاقة:

$$t = T - 459.67R \qquad (12\text{-}1)$$

حيثُ T تمثل درجة ا رارة الث موديناميكية بالرانك . ووحدة مقياس درجة حرارة فهر ايت هي °F وا تساوي °R.

- العلاقة بـ مقياس سيلسيوس ومقياس فهر ايت:

- عند نقطة ا ليد $T_i = 0\ °C$ تكون درجة ا رارة بالفهر ايت هي

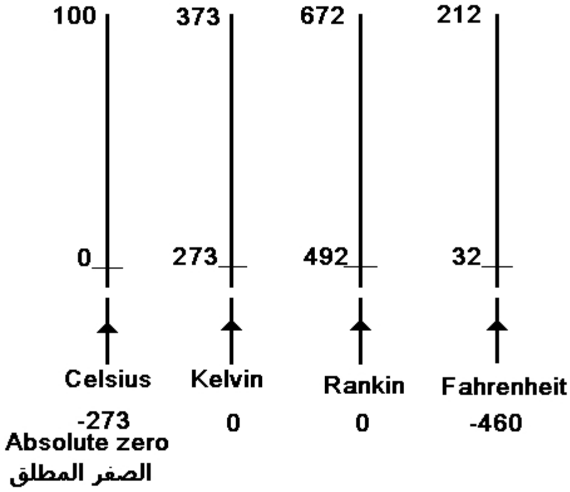
$$t_F = 491.67 - 459.67 = 32\ °F$$

- عند نقطة البخار $T_s = 100\ °C$ تكون درجة ا رارة بالفهر ايت هي:

$$t_s = \frac{9}{5}\frac{R}{K}\times 373.15K - 495.67 = 212\ °F$$

أي أن الفرق بين الدرجتين يساوي 180 درجة.

نلّخص الشكل التا ا قاييس الأربعة والعلاقة فيما بينها:



الشكل 1-8: مقاييس سيلسيوس، كلفن، رانك وفهر ايت

مثال 1-4:

عرفت درجة حرارة t^* با عادلة: $t^* = a\,\theta^2 + b$

حيثُ a و b ثابتان و θ درجة ا رارة التجريبية ا قاسة باستخدام ميزان ا رارة الزئبقي ا ثال 3.

أ- جد قيمة كل من الثابتين a و b إذا كان $t_i^* = 0$ عند نقطة ا ليد و $t_s^* = 100$ عند نقطة البخار.

ب- جد قيمة *t عندما يكون ارتفاع عمود الزئبق X = 7.0 cm.

ج- جد ارتفاع عمود الزئبق عندما تكون قيمة t^* تساوي 50°.

د- مثل العلاقة ب t^* و X بيانياً.

ا ل:

أ-

$$t_i^{*0} = 0 = a\,(273.15)^2 + b$$

$$t_s^{*100} = 100 = a\,(373.15)^2 + b$$

ل ا عادلتين السابقتين د أن:

$$a = 1.547 \times 10^{-3}\ K^{-2} \quad و \quad b = -115.4\ \ K$$

$$t_i^*(X) = a\left(\frac{\Theta}{X}\right)^2 X^2 + b$$

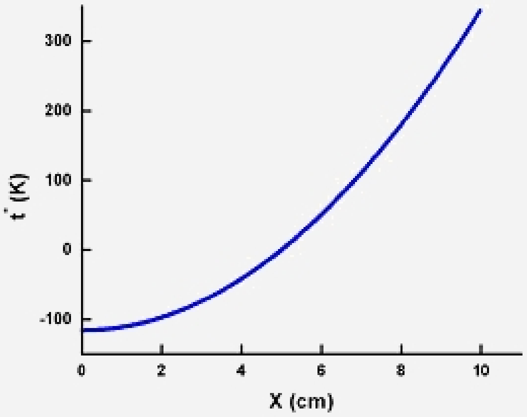
ب-

$$t_i^*(X=7) = a\left(\frac{\Theta_5}{X_5}\right)^2 7^2 + b = 1.547\times10^{-3}\left(\frac{273.16}{5}\right)^2 7^2 - 115.4$$
$$= +110.85\text{K}$$

ج-

$$X = \sqrt{\frac{t^* - b}{a}} \times \frac{X_5}{\Theta_5} \Rightarrow X\left(t^* = 50^0\right) = 5.98\,\text{cm}$$

د-



X cm	$t^*(X)$ K
0	-115.4
1	-110.8
2	-97.0
3	-73.9
4	-41.6
5	9×10^{-3}

مثال 1-5:

إذا علمت أن درجة ا رارة الث موديناميكية لنقطة غليان النيتروج (الأزوت) الطبيعية هي 77.36 K

فأحسب قيمتها حسب مقياس أ) سيلسيوس ب) رانكن ج) فهر ايت.

أ-

$$t = T - T_i = 77.35 - 273.15 = -195.8\ ^\circ\text{C}$$

ب-

$$\mathbf{R} = \frac{9}{5}\frac{\text{R}}{\text{K}} \times 73.15\text{K} = 123.23\text{R}$$

ج-

$$\mathbf{t_F = \frac{9}{5}t + 32 = 320.44\,F}$$

7-1 الاتزان الث موديناميكي Thermodynamic Equilibrium

تتغ خصائص نظام معزول مع الزمن. إذا كان هناك فروق درجة ا رارة ب أجزاء النظام، فإن درجة ا رارة تصبح نفسها يع نقاط النظام بعد مرور فترة من الزمن ونقول أن ا سم اتزان حراري.

إذا تغ الضغط أو شد ا رونة elastic stress النظام، فإن (بعض) أجزاء منه قد تنفصل أو تتمدد أو تتقلص وعند انتهاء كل هذا فإن النظام يصبح حالة اتزان ميكانيكي. إن هذا لا يع بالضرورة أن الضغط متساوٍ يع نقاط النظام. للتوضيح اعت عموداً من مائع خاضع ذب الأرض. تلف الضغط من نقطة إ أخرى العمود لكنه يكون حالة اتزان ميكانيكي.

اعت نظاماً وي مواد قابلة للتفاعل كيميائياً. بعد فترة زمنية طويلة تنتهي كل التفاعلات الكيماوية ا مكنة ونقول أن النظام حالة اتزان كيماوي. إذا كان النظام اتزان حراري، ميكانيكي وكيماوي آن واحد فإننا نقول أن النظام حالة اتزانديناحراري (ث موديناميكي).

الفصول التالية سوف نركز دراستنا على أنظمة متواجدة اتزان ث موديناميكي أو تلك ال تكون فيها الإزاحة عن وضع الاتزان الث موديناميكي صغ ةً جداً ويمكن إ ا ا.

8-1 العمليات Processes

1-8-1 تعريفات

تتغ خصائص نظام معزول مع الزمن. إذا كان هناك فروق درجة ا رارة ب أجزاء النظام، فإن درجة ا رارة تصبح نفسها يع نقاط النظام بعد مرور فترة من الزمن ونقول أن ا سم اتزان حراري.

العملية شبه الساكنة quasistatic process: وفيها يبتعد النظام بكميات لامتناهية الصغر عن وضع الاتزان. يمكن اعتبار العملية شبه الساكنة وكأنها سلسلةٌ من حالات الاتزان.

1. العملية غ الساكنة nonelastic process: وفيها يبتعد النظام اماً عن وضع الاتزان.

لفهم العبارتين السابقتين سوف نأخذ ا ثال التا : اعت غازاً صوراً أسطوانة مزودة كبس متحرك (آلة الاحتراق الداخلي). اعت أن الأسطوانة وا كبس يشكلان حداً أدياباتياً ولنهمل تأث جذب الأرض. يكون الغاز وضع اتزان تكون فيه درجة ا رارة، الضغط والكثافة نفسها يع نقاطه.

إذا ضغط ا كبس فجأة فإن ا صائص الثلاث سوف تتغ بالزيادة بكمية منتهية وتكون العملية غ ساكنة. تكون العملية شبه ساكنة إذا ضغط ا كبس برفق لكي يكونَ انتشار ا وجة و ميد ا يوعة والتوصيل ا راري يثُ عل النظام حالة اتزان ميكانيكي أو حراري.

مثال آخر: تسح نظام من درجة حرارة T_1 إ درجة حرارة $T_1 < T_2$. يمكننا ذلك بوضع النظام يط غ كاظم للحرارة درجة حرارته T_2. إن نقاط النظام ا ارجية سوف تسخن بسرعة أك من نقاطه الداخلية ولا يمكن هنا القول أن النظام خضع لعملية جعلته ر سلسلة من حالات الاتزان الث موديناميكي فالعملية هنا عملية غ ساكنة.

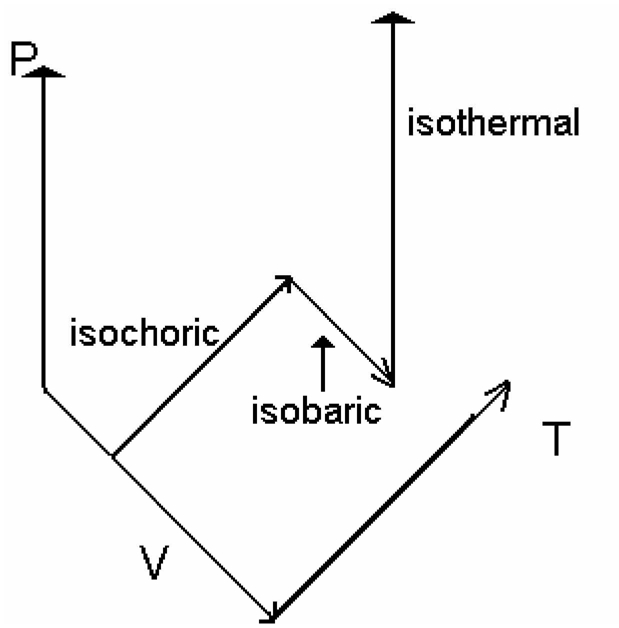
إذا بدأنا بوضع النظام الذي درجة حرارته T_1 يطٍ ما درجة حرارته T_1 أيضاً وبدأنا بتسخ ا يط ببطء يثُ أن الزيادة درجة حرارته تصبح أعلى بقليل من درجة حرارة النظام فإن العملية تصبح شبه ساكنة.

سوف ندرس الفصول القادمة عملياتٍ تتميز بأن إحدى خصائص النظام تبقى ثابتة خلال العملية.

1. العملية حجم ثابت أو العملية الأيزوحجمية isochoric أو isovolumic.
2. العملية ت ضغط ثابت أو العملية الأيزوبارية isobaric.
3. لعملية ت درجة حرارة ثابتة أو العملية الأيزوحرارية isothermal.

© نضال مد الرشيدات

يمثل الشكل 1-9 سلسلة عمليات من الأنواع الثلاثة السابقة ضع ا نظام ث موديناميكي نظام إحداثيات ثلاثي الأبعاد.



الشكل 1-9: ثيل بيا نظام إحداثيات ثلاثي الأبعاد لعملية أيزوحجمية متبوعة بعملية أيزوبارية فعملية أيزوحرارية.

1-8-2 العمليات الأدياباتية Adiabatic Processes

تسمى العملية ال ضع ا نظام أديابا عملية أدياباتية. معظم العمليات كحركة ا كبس آلة الاحتراق الداخلي شبه أدياباتية لأن العملية دث خلال زمن قص جداً يثُ أنه لا دث انتقال للحرارة من النظام إ يطه أو العكس.

ويمكن إجبار العملية على أنْ تكون أدياباتية وذلك بضبط حرارة ا يط يثُ تكون درجة حرارته ثابتة.

1-8-3 العمليات القابلة للعكس أو ا نعكسة والعمليات غ ا نعكسة

© نضال مد الرشيدات

تكون العملية قابلة للعكس reversible ، أي الـ بالإمكان عملها "ا اه معاكس" وسوف نسميها المنعكسة، ا الات التالية:

إذا أُجريت العملية ببطء يثُ يكون النظام متزناً حرارياً عند أية ظة أثناء العملية.

أ- إذا كان تسرب ا رارة العملية مقتصراً على أجسام ا نفس درجة ا رارة.

ب- إذا ْ يكن هناك أي شغل مبددٍ العملية مثل شغل الاحتكاك

ج- وبعكس ذلك فإن العملية تكون غ منعكسة.

العملية ا نعكسة عملية يمكن عكس "ا اهها" بتغيـ لامتناهي الصغر ε إحدى خصائص النظام. اعت نظاماً درجة حرارته T_1 ينتمي إ يط درجة حرارته T_2.إذا كان انسياب ا رارة من النظام إ ا يط عندما تكون $T_1 > T_2$ وإذا كان انسياب ا رارة من ا يط إ النظام عندما تكون $T_1 < T_2$ فإن العملية منعكسة وشبه ساكنة أيضاً. إذا كان الفرق بـ درجـ ا رارة T_1 و T_2 سوساً فإنه لا يمكن عكس ا اه انسياب ا رارة بتغيـ لامتناهي الصغر وتكون العملية غ منعكسة وغ مستقرة.

إذا افترضنا أن ا د شبه أديابا يثُ أن تدفق ا رارة ا نسابة صغ حتى إذا كان الفرق بين T_1 و T_2 سوساً فإن النظام موجود حالة اتزان حراري أية ظة والعملية شبه ساكنة وغ منعكسة. يتضح ا سبق أن كل العمليات ا نعكسة شبه ساكنة، لكن العكس ليس بالضرورة صحيحاً. سوف نرى أ ية مفهوم العمليات ا نعكسة وغ ا نعكسة عند دراستنا للقانون الثا الديناميكا ا رارية.

© نضال مد الرشيدات

الفصل الثاني

معادلات الحالة

1-2 معادلات ا الة - حالة النظام - خصائص النظام Equations of state

معادلة ا الة الديناميكا ا رارية هي معادلة رياضية تربط بين متغ ات نظام ث موديناميكي ما. تظهر التجربة ديناميكا ا رارة أن تثبيت بعض ا تغ ات يؤدي إ أن ا تغ ات الباقية ب أنْ تأخذَ قيماً دة، أي لاعشوائية. وا ثال على ذلك هو وضع غازٍ مع وعاء مغلق دد ا جم V موجود على درجة حرارة دة T. تثبيت ا جم يع ثبات كتلة الغاز m ا مكن استخدامها و هذه ا الة وبتثبيت T فإن ضغط الغاز P داخل الوعاء يأخذ قيمةً دة.

يمكن التعب رياضياً عن العلاقة ال تربط بين ا تغ ات الأربعة السابقة كما يلي:

$$f\,(P,V,T,m) = 0 \qquad (1\text{-}2)$$

تسمى ا عادلة السابقة معادلة ا الة للنظام. قد يلزمنا بعض الأنظمة إضافة متغ ات أُخرى يثُ تتضمنها معادلة ا الة - مثل مساحة وسطح الشد سطح سائل- ار، ا غنطة وكثافة التدفق مادة مغناطيسية ...- . سوف نعت هنا أنظمة يمكن وصفها باستخدام ا تغ ات الأربعة السابقة. يمكن، ويفضل، كتابة معادلة ا الة 2-1 السابقة باستخدام متغ ات مركزة للنظام وذلك باستبدال ا جـ ـم V با جم النوعي، الغرامي أو ا و ، v وتصبح ا عادلة 2-1 على الصيغة:

$$f\,(P,v,T) = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

تكون معادلة ا الة عادة معقدة بعض الشيء؛ ونلجأُ إ ثيل العلاقة بين ا تغ ات بيانياً لفهمها. سوف نرى الفقرة التالية تعريفاً للغاز ا ثا ومعادلة ا الة له. ثُم نتطرق عادلة حالة مشهورة هي معادلة فان در فالس وأخ اً عادلة ا الة ادة حقيقية. سوف ندرس باستفاضة التمثيل البيا عادلة ا الة للغاز ا ثا وللغازات ا قيقية فيما يسمى بسطوح PVT كما سوف نعرف التمددية والانضغاطية ونتعلم كيف تكتب معادلة ا الة باستخدام هذين ا فهومين.

2-2 معادلة ا الة لغاز مثا Equation of state for an ideal gas

يمثل الشكل البيا التا (2-1) النتائج ا خ ية ال صل عليها عند وضع غاز ثا أكسيد الكربون حجم V و ت درجات حرارة تلفة $T_3 > T_2 > T_1$. يمثل ا ور الأفقي ضغط الغاز ا قاس وا ور العمودي قيمة ا تغ Pv/T (حيث v تمثل ا جم النوعي ا و). نلاحظ من هذا الشكل أن:

ا نحنيات النا ة ملساء smooth؛

تؤول ا نحنيات الثلاثة إ نفس النقطة أياً كانت درجة ا رارة عندما تؤول P إ الصفر؛

تثبت التجربة أن ا نحنيات ا ماثلة ا ستخرجة باستخدام غازات أُخرى تؤدي إ نفس ا لاحظات. تسمى القيمة الثابتة ال يؤول إليها ا تغ Pv/T عندما تؤول P إ الصفر "ثابت الغاز الكو " أو ثابت الغاز ا ثا (ideal gas constant) ويستخدم ا رف R للدلالة عليه. أي أن:

$$\lim_{P \to 0} \frac{P\,v}{T} = R = 8.3143 \text{ kJ kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1} \qquad (3\text{-}2)$$

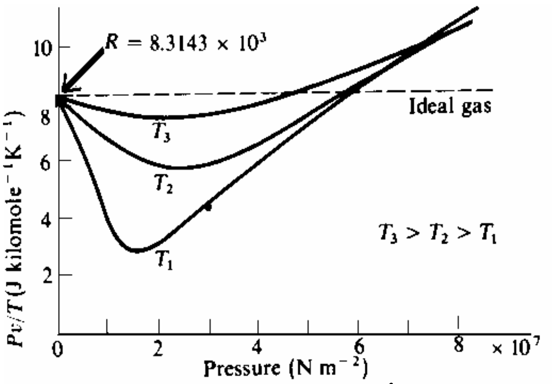
هذا يع أنه عند ضغوط منخفضة يمكن أنْ نكتب:

$$P\,v = R\,T \qquad (4\text{-}2)$$

أو

$$P\,V = n\,R\,T \qquad (5\text{-}2)$$

تسمى ا عادلة السابقة معادلة ا الة لغاز مثا ويمثل ا ط ا نقط الشكل (2-1) العلاقة بين $P\,v\,/\,T$ و P لغاز مثا وال تع أن العلاقة بينهما خطية.



الشكل 2-1: $P = f(Pv/T)$ لثا أكسيد الكربون لثلاث درجات حرارة $T_3 > T_2 > T_1$

مثال 2-1:

أ) استخدم الشكل 2-1 لتقدير ا جم النوعي ا و لثا أكسيد الكربون عند ضغط $P = 3 \times 10^7$ N.m^{-2} ودرجة حرارة $T_1 = 340$ K.

ب) ما هو عدد ا ولات الذي ويه وعاء حجمه 0.5 m^3 ت الضغط ودرجة ا رارة السابقين؟

ج) كم كيلومول توي الوعاء السابق لو كان الغاز مثالياً؟

ا ل:

أ) من الشكل 2-1 د أن قيمة Pv/T ا رادفة للضغط $P = 3 \times 10^7$ N.m^{-2} تساوي تقريباً: 4.5×10^{-3} J kilomole^{-1} K^{-1}

أي أن:

$$\frac{Pv}{T}(P = 3\times10^7) = 4.5 \text{ kJ kilomole}^{-1}\text{K}^{-1}$$

وبالتا فإن:

$$v = \frac{4.5\times10^3\times340}{3\times10^7} = 51\times10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$$

ب)

$$n = \frac{V}{v} = \frac{0.5}{51\times10^{-3}} = 9.8 \text{ kilomole}$$

ج) لو كان الغاز مثالياً فإن:

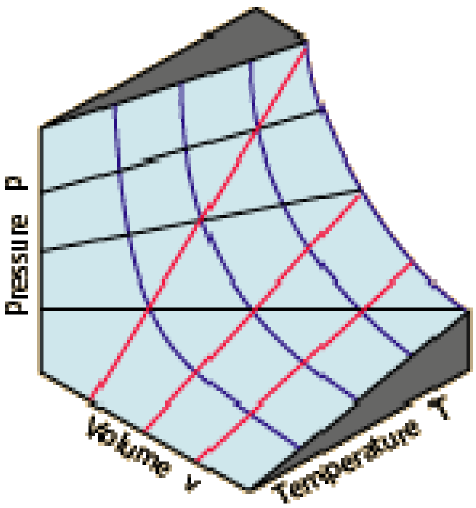
$$n_{IG} = \frac{PV}{RT} = \frac{3\times10^7\times0.5}{8.3143\times10^3\times340} = 5.3 \text{ kilomole}$$

والفرق الذي ظهر ب عدد ا ولات ب و ج يع أن الغاز ليس مثالياً.

3-2 سطح P-v-T لغاز مثا

إذا مثلنا بيانياً العلاقة بين ا تغ ات الثلاثة معادلة ا الة لنظام P-v-T مستوى ديكار اوره الثلاثة تمثل P و v و T فإن الشكل الناتج عبارة عن سطح. حالة الغاز ا ثا نسمي هذا السطح "سطح P-v-T لغاز مثا ". لكي نفهم طبيعة هذا السطح دعنا نرسم مسقطيه على مستوى P v ومستوى P T على التوا .

يمثل الشكل 2-2 التا سطح P-v-T لغاز مثا .



الشكل 2-2: سطح P-v-T لغاز مثا .

1-3-2 مسقط سطح P-v-T لغاز مثا على ا ستوى P-v

عند درجة حرارة ثابتة تكتب معادلة ا الة لغاز مثا على الصورة التالية:

$$P = \frac{\text{constant}}{v} \qquad (6-2)$$

أي أن ا نحـ الذي يمثل الضغط بدلالة ا جم النوعي عبارة عن "قطع ناقص متكافئ الأضلاع (equilateral hyperbola) - أُنظر الشكل 2-2. كان روبرت بويل (Robert Boyle) هو من

اكتشف (1660) أن حاصل ضرب الضغط ا جم لكتلة ثابتة من غاز حقيقي ت درجة حرارة ثابتة يبقى تقريباً ثابتاً. أي $P\,v = R\,T$ وتعرف هذه العلاقة بقانون بويل.

2-3-2 مسقط سطح P-v-T لغاز مثا على ا ستوى P-T

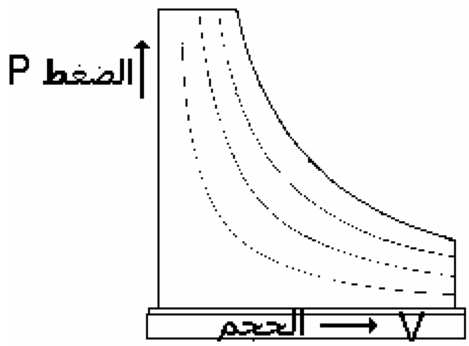
وعند حجم ثابت فإن العلاقة ب الضغط P ودرجة ا رارة T خطية:

$$P = \text{constant} \times T = \left(\frac{nR}{V}\right) T = \left(\frac{R}{v}\right) T$$

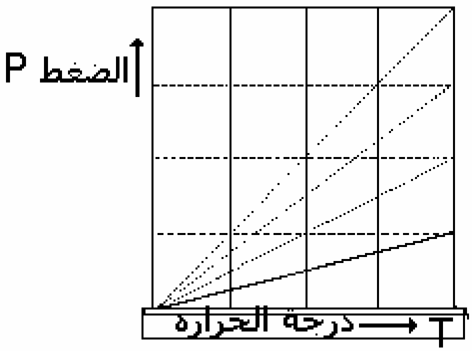
وتكون العلاقة خطية أيضاً ب v و T عند ضغط ثابت.

$$V = \text{constant} \times T = \left(\frac{nR}{P}\right) T$$

3-3-2 مسقط سطح P-v-T لغاز مثا على ا ستوى P-T



الشكل 2-3: مسقط السطح P-v-T على ا ستوى P v



الشكل 2-4: مسقط السطح P-v-T على ا ستوى P T

كل حالة اتزان كنة للغاز ا ثا ممثّلة بنقطة على هذا السطح، وتمثل كل نقطة على السطح حالة اتزان تملة للغاز ا ثا . يمثل كل خط من ا طوط عملية شبه ساكنة، لأن كل خط عبارة عن سلسلة من حالات الاتزان.

4-2 معادلات ا الة لغاز حقيقي

1-4-2 معادلة فان در فالس The Van der Waals equation

هناك نوعان من معادلات ا الة ال اقترحت لتفس سطوح P-v-T للغازات ا قيقية:

- تلك ا بنية على التجربة (empirical) وال تستنج معاملا ا منها،
- وتلك ا ُستمدة من نظرية الغاز أو النظرية ا ركية kinetic theory.

يشترك النوعان خاصية مهمة جداً وهي أن هذه ا عادلات ب أنْ تؤول إ معادلة ا الة لغاز حقيقي عند حجوم نوعية كب ة نسبياً. من بين هذه ا عادلات تتميز معادلة فان در فالس التالية من حيثُ بساطتها و نفس الوقت قدرتها على تفس ظواهر كث ةٍ خاصة بالغازات.

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R\,T \qquad (7\text{-}2)$$

حيثُ a و b ثابتان لغازٍ ما. تلف قيمة الثابتين من غاز لآخر و ا دول 1-2 التا قيمة a و b لبعض الغازات.

b (m^3 kilomole^{-1})	a (J m^3 kilomole^{-2})	ا ادة
0.0234	3.44×10^3	He ا يليوم
0.0266	24.8	H_2 ا يدروج
0.0318	138	O_2 الأكسج
0.0429	366	CO_2 ثا أُكسيد الكربون
0.0319	580	H_2O ا اء
0.0055	292	Hg الزئبق

ا دول 1-2: قيم ثاب فان در فالس a و b

2-4-2 معادلة فان در فالس تؤول إ معادلة ا الة لغاز مثا عندما يصبح ا جم النوعي كبـ أ

معادلة فان در فالس من النوع الثا الذي ذكرناه بداية هذه الفقرة أي من ا ُعادلات الـ تعتمد على النظرية ا ـركية. بفضل النظرية ا ـركية -و فيزياء ا ـزيئات molecular physics- يظهر ا ـد a/v^2 عند أخذ القوى بين جزيئات الغاز (intermolecular forces) بعـ الاعتبار والثابت b يتناسب طردياً مع ا جم الذي ـتله هذه ا ـزيئات. على الرغم من ذلك فإننا سوف نتعامل مع معادلة فان در فالس الآن وكأنها من النوع الأول التجريـ . عندما يصبح ا جم النوعي كبـ أ يصبح حجم ا ـزيء مهملاً بالنسبة للحجم الكلي للغاز وتؤول القوى بين ا ـزيئات-الـ تزداد ا سافة بينها- إ الصفر عندما تؤول v إ قيم كبـ ة ولذا فإن ا ـد a/v^2 يصبح مهملاً أمام P والثابت b مهملاً بالنسبة للمتغـ v وتؤول معادلة فان در فالس كما هو متوقع ومطلوب إ معادلة ا الة لغاز مثا : $P\, v = R\, T$.

3-4-2 سطح P-v-T لغاز فان در فالس

يبين الشكل 2-5-1 سطح P-v-T لغاز فان در فالس والشكل 2-5-2 مسقط هذا السطح على ا ستوى P-v لعدد من الأيزوحراريات. نستطيع كتابة معادلة فان در فالس بدلالة v و قواها (أي v، v^2 و v^3) كما يلي:

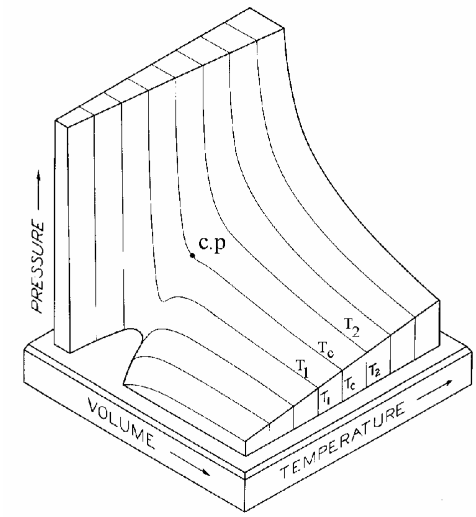
$$P\, v^3 - (P\, b + R\, T)\, v^2 + a\, v - a\, b = 0 \qquad (8\text{-}2)$$

أي أن هذه ا عادلة تكعيبية v ، ولقيم P و T معينة فإن ـذه ا ُعادلة ثلاثة جذور وواحد منها ـب أنْ يكون حقيقياً. هناك ثلاث حالات بالنسبة للزوج P و T:

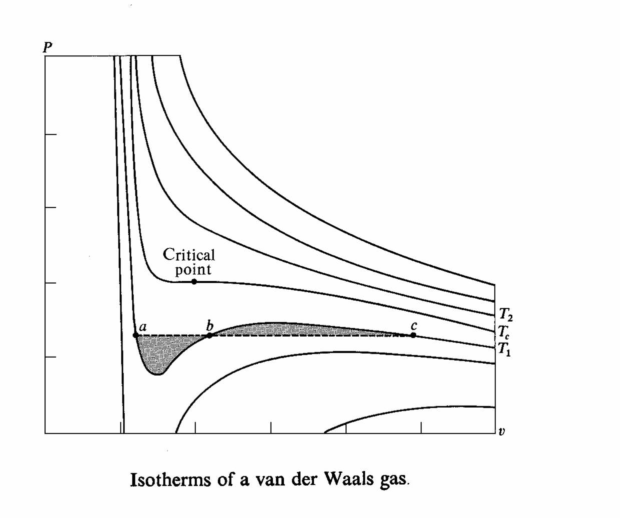
- عند درجات ا ـرارة ا نخفضة، مثل T_1 الشكل 2-5-2 يوجد ثلاثة جذور حقيقية ـدى معـ من

قيم الضغط.

- بزيادة درجة ا رارة فإن ا ذور الثلاثة تقترب من بعضها حتى نصل إ درجة حرارة دة هي T_c ، تسمى درجة ا رارة ا رجة تصبح ا ذور الثلاثة عندها متساوية وتسمى هذه النقطة : النقطة ا رجة (النقطة c.p - و ا ا رف الأول من كل من الكلمتين critical point)
- فوق درجة ا رارة ا رجة هذه لا يوجد إلا جذر حقيقي واحد لأية قيمة للمتغ P.



الشكل 2-5-1: سطح P-v-T لغاز فان در فالس



الشكل 2-5-2: مسقط سطح P-v-T لغاز فان در فالس على ا ستوى P-v

2-4-4 صيغة أخرى عادلة ا الة ادة حقيقية

من صيغ معادلة ا الة ا ستخدمة للتعب عن حالة غاز حقيقي الصيغة التالية:

$$\mathbf{P}v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \qquad (9\text{-}2)$$

حيثُ A، B و C، ... دوال تعتمد على درجة ا رارة وتدعى " $v$irial coefficients".

عند افتراض قانون قوة ب جزيئات الغاز فإن الاشتقاق النظري لمعادلة ا الة يؤدي إ معادلة على الصيغة

السابقة. فللغاز ا ثا مثلاً، من الواضح أن ا عامل A(T) يساوي RT وأن ا عاملات الباقية B، C، ... تساوي صفراً. و حالة غاز فان در فالس فإن بالإمكان جعل معادلة فان در فالس على الصيغة (2-9) ، وذلك بكتابتها باستخدام النظرية الزوجية binomial theorem.

سوف نرتب أولاً معادلة فان در فالس يثُ يظهر ا د P v على ا عادلة كالتا :

$$\mathbf{P}v = \mathbf{R\,T}\left(\mathbf{1-}\frac{\mathbf{b}}{v}\right)^{-1} - \frac{\mathbf{a}}{v}\ \ldots \qquad (10\text{-}2)$$

وباستخدام النظرية الزوجية:

$$\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \ldots \qquad (11\text{-}2)$$

فإننا نستطيع كتابة معادلة فان در فالس على الصيغة:

$$P\,v = R\,T + \frac{R\,T\,b - a}{v} + \frac{R\,T\,b^2}{v^2} + \ldots \qquad (12\text{-}2)$$

أي أن الثوابت A، B و C هي:

$$A(T) = R\,T\ ,\quad B(T) = R\,T\,b - a\ ,\quad C(T) = R\,T\,b^2 \qquad (13\text{-}2)$$

5-2 سطوح P-v-T للمواد ا قيقية

1-5-2 أطوار ا ادة

تتواجد ا ادة أطوار ثلاثة هي: الصلابة، السيولة والغازية، وتعتمد هذه الأطوار على متغ ات ثـ موديناميكية. و أغلب الأحوال يكون الضغط وا جم ا تغ ان اللذان يحددان حالة ا ادة.

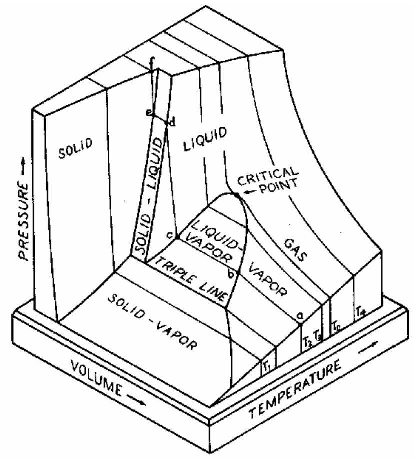
- طور الصلابة- أو ا الة الصلبة للمادة: تز الذرات حول نقاط ثابتة توزيعها منتظم (كما ا الة البلورية crystals) أو عشوائي غ منتظم (amorphous). يكون شكل ا ادة وا جم الذي تله ثابتان هذه ا الة.
- طور السيولة- أو ا الة السائلة للمادة-: وفيها لا يكون للمادة شكلٌ ثابت إذْ تأخذ شكل الوعاء الذي ويها ولكن يبقى ا جم ثابتاً.
- طور الغازية- أو ا الة الغازية للمادة-: وفيها تكون ا ادة مائعة قابلة للإنضغاط والتمدد. يتغ ا جم هنا حسب حجم الوعاء الذي وي الغاز. هذه الفقرة سوف نعت الغازات وندرس سطوح P v T لـ .

2-5-2 ا صائص العامة لسطح P-v-T ادة حقيقية

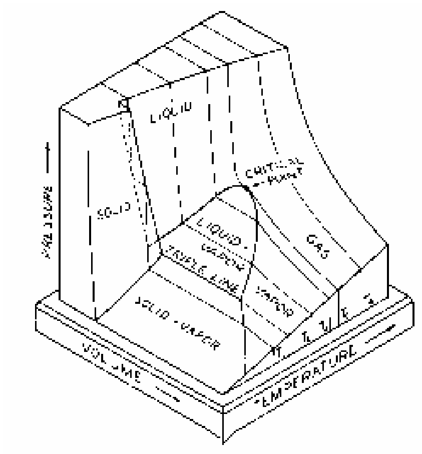
يمثلُ الشكلان 2-6-1 و 2-6-2، على الترتيب، مقطعاً وصفياً من سطح P-v-T ادة تتقلص بالت يد (مثل ثا أكسيد الكربون CO_2). و ادة تتمدد بالت يد (مثل ا اء H_2O).

بشكل عام يمكن ملاحظة ما يلي:

- تتواجد ا ادة ا قيقية طور الغاز عند درجات حرارة عالية جداً وضغوط منخفضة فقط. عند درجات حرارة عالية جداً وضغوط عالية تتحول ا ادة إ طور السائل أو طور الصلب.
- بعض مناطق السطح، أي ضمن مدى دد للمتغ ات الث موديناميكية لا توجد ا ادة إلا طور واحد: صلب، سائل أو غاز (أو ار).
- مناطق أُخرى من السطح تتواجد ا ادة طورين حالة اتزان آنٍ واحد: صلب-سائل، سائل-غاز وغاز-صلب.



الشكل 2-6-1: سطح P-v-T ادة تتقلص بالت يد (مثل CO_2)



الشكل 2-6-2: سطح P-v-T ادة تتمدد بالت يد (مثل ا اء H_2O)

وعلى طول خط وحيدٍ يسمى ا ط الثلاثي تتعايش أطوار ا ادة الثلاثة معاً.

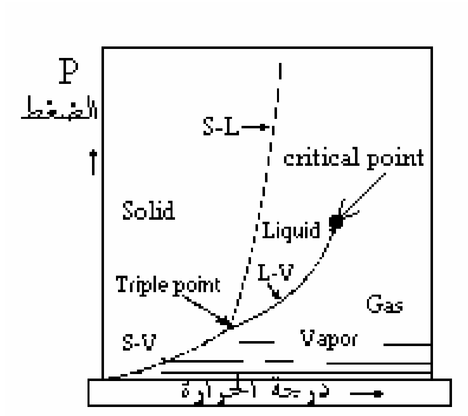
كما حالة الغاز ا ثا فإن كل خط من ا طوط يمثلُ عمليةً شبه ساكنة أو سلسلةً من حالات الاتزان. وتمثل ا طوط ا تصلة الشكلين 2-6-1 و 2-6-2 عمليات أيزوحرارية.

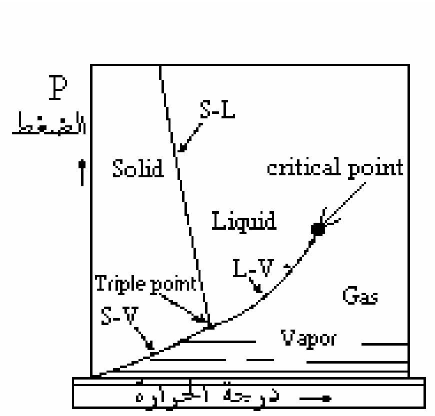
تمثل ا ناطق ا ظللة ما يسمى بالسطوح ا سطرة ruled surfaces والسبب هذه التسمية هو أنه إذا وضعنا حافة مستوية (حافة مسطرة) بشكلٍ موازٍ للمحور v فإنها ستلامس السطح يع نقاط هذه السطوح ا سطرة.

3-5-2 مسقط سطح P-v-T ادة حقيقية على ا ستوى P-T

يمثل الشكلان 2-6-3 و 2-6-4 مسقطا الشكل 2-6-1 و 2-6-2 على ا ستوى P-T ونلاحظ ما يلي:

- يل ا طوط ا تمثل تعايش الطورين صلب-غاز و الطورين سائل-غاز إ اليم وإ الأعلى ا التين (التقلص والتمدد بالت يد).





الشكل 2-6-3: مسقط السطح الشكل 2-6-1 على ا ستوى PT

الشكل 2-6-4: مسقط السطح الشكل 2-6-2 على ا ستوى PT

- يل ا طوط ا تمثل تعايش الطورين صلب-سائل إ الأعلى وإ اليم حالة ا واد ا تتقلص بالت يد وإ الأعلى وإ اليسار حالة ا واد ا تتمدد بالت يد. تاج لتفسـ هذه ا اصية إ مفاهيم متقدمة سنراها لاحقاً.

يكون مسقط ا ط الثلاثي على ا ستوى P-T عبارة عن نقطة وحيدة تسمى النقطة الثلاثية triple point. وكنا قد ذكرنا الفصل الأول أن نقطة ا اء الثلاثية هي النقطة ا عيارية الثابتة ا أُعطيت ا القيمة 273.16 K.

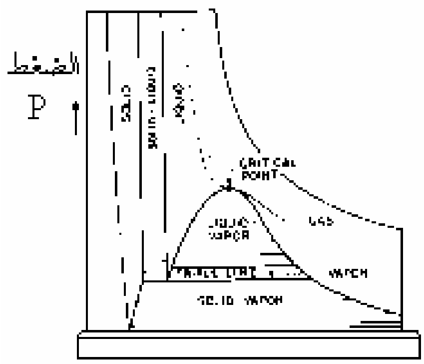
يبين ا دول 2-2 التا إحداثيات النقطة الثلاثية لبعض ا واد.

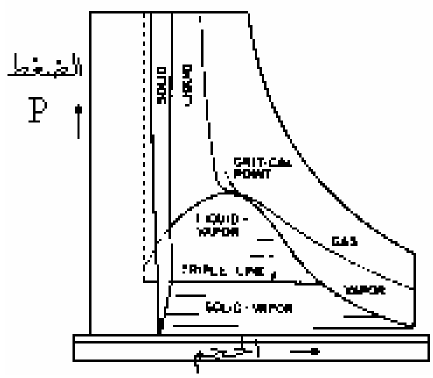
ا ادة		درجة حرارة النقطة الثلاثية T(K)	الضغط Torr
ا يليوم 4	He (4)	2.186	38.3
ا يدروج	H_2	13.84	52.8
الدوت يوم	D_2	18.63	128
النيون	Ne	24.57	324
الأكسج	O_2	54.36	1.14
الأمونيا	NH_3	195.40	45.57
ثا أكسيد الكربون	CO_2	216.55	3880
ثا أكسيد الك يت	SO_2	197.68	1.256
ا اء	H_2O	273.15	4.58

ا دول 2-2: إحداثيات النقطة الثلاثية لبعض ا واد

2-5-4 مسقط سطح P-v-T ادة حقيقية على ا ستوى P-v

زيدٍ من التوضيح، يمثل الشكلان 2-6-5 و 2-6-6 مسقطا الشكل 2-6-1 و 2-6-2 على ا ستوى P-v والملاحظات الصا ة حالة ا سقط على ا ستوى P-T هي نفسها كاملةً.





الشكل 2-6-5: مسقط السطح الشكل 2-6-1 على ا ستوى Pv

الشكل 2-6-6: مسقط السطح الشكل 2-6-2 على ا ستوى Pv

5-5-2 ولات ا ادة (تغ ات حالة ا ادة)

لنأخذ الشكل 2-6-1 وندرس العملية ال عل النظام يتحول من ا الة ا عرفة بالنقطة a حتى النقطة f على طول الأيزوحراري T_2. لنتخيل ا ادة صورة أسطوانة مغلقة كبس متحرك. تكون ا ادة طور الغاز (أو البخار). إذا بدأنا بزيادة الضغط رويداً فإن ا جم سوف يتناقص-بشكل اثل لتصرف غاز مثا تقريباً-. عندما نصل إ النقطة b تبدأُ قطرات (من السائل) سائلة بالظهور الأسطوانة وهنا تبدأ ا ادة بالانفصال إ طورين- ما كثافتان تلفتان على الرغم من كو ما ت نفس الضغط ونفس درجة ا رارة. يكون ا جم النوعي ا رادف طور البخار هو ا جم النوعي عند النقطةb و طور السائل عند النقطة c.

مع تناقص ا جم على طول ا ط bc يبقى الضغط ثابتاً، تتناقص نسبة ا ادة طور الغاز باستمرار وتتزايد نسبتها طور السائل باستمرار. هذا ا زء من العملية حيثُ يتواجد الغاز والسائل حالة اتزان يسمى البخار البخار ا ُشبع والسائلُ السائلَ ا شبع ، ويسمى ضغطهما ضغط البخار ا شبع والذي يعتمد على درجة ا رارة ويزداد بازديادها. يطلق اسم منحنى ضغط البخار *v*apor pressure cur*v*e على ا نح L-V الشكل 2-6-3 والذي هو مسقط السطح سائل-غاز. يكون الشكل العام ذا ا نح واحداً ميع ا واد ولكن ضغط البخار تلف عند درجة حرارة معينة من مادة إ أُخرى وبشكلٍ ملموس. فضغط البخار للزئبق يساوي 1.2 mTorr عند درجة حرارة 20 ^{0}C يساوي 0.0012 Torr مقابل 42.960 Torr لثا أكسيد الكربون عند نفس درجة ا رارة.

عند النقطة c تكون ا ادة سائلةً اماً. لتخفيض ا جم من v_c إ v_d فإنه يلزم ضغط عالٍ جداً لأن السوائل صعبة الانكماش. تنفصل ا ادة إ طورين عند النقطة d وتبدأُ بلّورات الصلب بالتشكل ويبقى الضغط ثابتاً بين d و e ثابتاً (العملية أيزوبارية). عند النقطة e تصبح ا ادة صلبة اماً ويبدأُ ا جم بالتناقص بشكل بسيط مع زيادة الضغط إلا إذا كان هناك أكثر من شكل للصلب. ا ليد مثال على مادة صلبة ذات أشكال متعددة

حيثُ شوهدت سبعة من هذه الأشكال ت ضغط عالٍ جداً. إذا زيد حجم النظام الآن (ابتداءً من النقطة f) فإن التغ ات السابقة دث الا اه ا عاكس.

6-5-2 النقطة ا رجة Critical point

إذا اعت نا نفس العمليات السابقة على درجة حرارة أعلى $T_3 > T_2$ فإن التحول من طور البخار إ السيولة (مكافئ النقطة b) يستوجب حجماً نوعياً أقلّ وضغطاً أك العملية (a-b)، ويكون ا جم النوعي عند c' أك منه عند c. عند درجة حرارة معينة T_c ، وال تسمى درجة ا رارة ا رجة، يصبح ا جم النوعي للسائل ا شبع وا جم النوعي للبخار ا شبع متساويين.

بعد T_c لا يوجد فصل بين طورين تلفي الكثافة عملية ضغط حجم كب أيزوحرارية، ع أنه لا يمكن فصل طور السائل. صل الفصل إ طور الغاز والصلب عند ضغوط عالية جداً. تسمى القيمة ا شتركة للحجم النوعي للسائل ا شبع وا جم النوعي للبخار ا شبع ا جم النوعي ا رج v_c والضغط ا رادف الضغط ا رج P_c. تعرف النقطة ا رجة بأنها النقطة على سطح P-v-T ال إحداثيا ا هي (P_c , v_c , T_c) .

يعطي ا دول 2-3 التا القيم ا رجة لبعض ا واد. ° تشاهد نقاط حرجة للسطح سائل-صلب أي أن هناك دوماً فرقاً دداً بين ا جم النوعي (أو الكثافة) بين السائل والصلب عند درجة ا رارة نفسها والضغط نفسه. لا يلغي هذا احتمال وجود مثل هكذا نقاط حرجة عند درجات حرارة عالية.

7-5-2 تسييل غاز - دراسة مستفيضة

لنعد إ النقطة a ولنعت عملية ضغط الغاز أيزوحرارياً. إذا كانت جدران الأسطوانة شفافة فإننا سوف نرى التكثيف إ طور السائل عند النقطة b، عندما يلتقي الأيزوحراري مع السطح (ار-سائل) ونرى و طور

السائل وتلاشي طور البخار.

عند b يكون كل البخار قد ول إ سائل. الآن يمكننا إجراء نفس العملية "باللّف" من وراء النقطة ا رجة- هذه العملية ليست أيزوحرارية لأننا ننتقل من أيزوحراري إ أيزوحراري آخر.

تكون ا الة النهائية للنظام واحدةً ا التين لكن بفصل النظام إ طورين ا الة الأو وبدون هذا الفصل ا الة الثانية، وتكون خواص النظام خواص مائع تام النقطة b ا التين. يمكن ويل البخار إ سائل دون ا رور بالتكثيف ولكن ليس هناك خط فاصل واضح بين جزئي السطح (السائل و"البخار").

الفرق بين كلم ار وغاز مصطنع وغ ضروري؛ فكلا ا ما نفس ا صائص. البخار يستخدم للتعب عن وضع الاتزان بين غاز وسائله (البخار ا شبع) أو للتعب عن غاز عند درجة حرارته ا رجة.

ا جم النوعي ا رج v_c (m^3 $kilomole^{-1}$)	الضغط ا رج P_c ($N.m^{-2}$)	درجة ا رارة ا رجة T_c (K)	ا ادة	
0.0726	1.15	3.34	He(3)	ا يليوم 3
0.0578	1.16×10^5	5.25	He(4)	ا يليوم 4
0.091	33.6	126.2	N_2	النيتروج
0.078	50.2	154.8	O_2	الأكسج
0.094	73.0	304.2	CO_2	ثا أكسيد الكربون
0.056	209.0	647.4	H_2O	ا اء

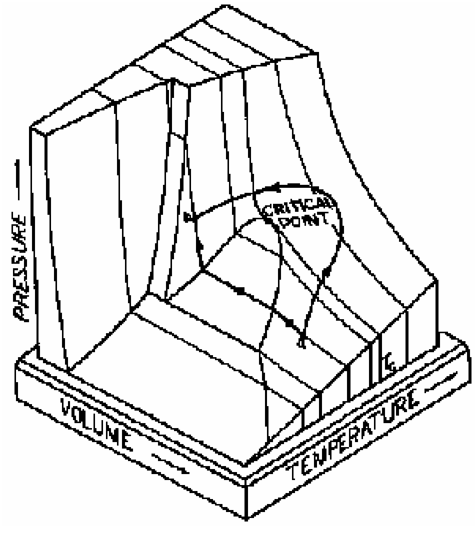
ا دول 2-3: إحداثيات النقطة ا رجة لبعض ا وائع.

عندما تكون درجة حرارة غاز ت ضغط مع أك من درجة حرارة الإشباع عند هذا الضغط فإننا نقول أن الغاز "فوق مسخن" superheated والبخار يسمى " اراً فوق مسخن". ليس بالضرورة أنْ تكون درجة حرارة غاز فوق مسخن عالية. يكون النيتروج ا وجود ا واء "فوق مسخن " دوماً عند درجة حرارة ا و العادية إذْ أن درجة حرارة إشباع النيتروج عند ضغط قيمته P = 0.8 bar (الضغط ا زئي ا وي للنيتروج الذي يشكل 7% من ا واء) تساوي -197.9 °C.

8-5-2 تغ ا الة عملية أيزوبارية: الغليان والتجمد

لنعد إ سطح P-V-T ادة تتقلص بالت يد ونتابع العملية الأيزوبارية عند الضغط P_1 ال ضع ا النظام ب النقطتين a و b، (الشكل 2-7). افترض أن لدينا وعاءً به سائل مفتوحاً وأن P_1 تساوي الضغط ا وي (النقطة a). إذا زدنا درجة ا رارة ت ضغط ثابت فإننا سوف نتحرك و النقطة b على نفس الأيزوبار. عندما نصل النقطة b ينفصل النظام إ طورين واحد النقطة b والآخر النقطة c. يصبح ا جم النوعي لطور البخار أكبر بكث منه للطور السائل ويتزايد حجم النظام بشكل كب ملموس وهذا هو الغليان.

إذا كان الوعاء مفتوحاً فإن البخار سينتشر ا و. عند درجة حرارة الغليان T_b ال يتساوى عندها ضغط البخار مع الضغط ا ارجي يمكن اعتبار الشكل 2-6-3 بأنه منح نقطة الغليان. حالة ا اء حيثُ ميل ا ط ا ُمثل للطور صلب-سائل الا اه ا عاكس وعند $P_1 = 1$ atm تكون درجة ا رارة عند b هي $T_b = 373$ K. يلُ منح ضغط البخار إ اليم يثُ أن الزيادة الضغط ا ارجي تزيد من درجة حرارة الغليان وبالعكس أي أن خفض الضغط يقلل من درجة حرارة الغليان.



الشكل 2-7-1: عملية أيزوبارية سطح P-v-T ادة تتقلص بالت يد.

إذا خفضنا درجة ا رارة عند a فإن العملية تقودنا إ النقطة d على الأيزوبار P_1. عند d ينفصل النظام إ

طورين d و e (الشكل يكون ا جم النوعي للصلب أقل من السائل) ويتناقص ا جم وهذا هو التجميد- بنفس الطريقة يمثل منح عملية التجميد عند P_1 و ت درجة حرارة التجميد T_f. إذا كان ا ط الذي يمثل اتزان الطورين صلب-سائل يلُ إ الأعلى وا اليم فإن الضغط يرتفع عند درجة حرارة التجميد وبالعكس.

9-5-2 التسامي Sublimatin

لا يتواجد طور السائل عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة النقطة الثلاثية أو ضغط أقل من ضغط هذه النقطة. ولا تظهر ا ادة إلا طورين عند هذه النقطة: الغاز والصلب. ويتم التحول من طور إ آخر بدون ا رور حالة السيولة عند درجة حرارة تسمى درجة حرارة التسامي. لا يمكن مشاهدة عملية التسامي حالة ا اء الظروف ا وية الطبيعية، ولا يمكن ا صول على CO_2 السائل ت الضغط ا وي لأن درجة حرارة وضغط النقطة الثلاثية ا على التوا T_3=-56.6 °C و P_3=5.2 bar.

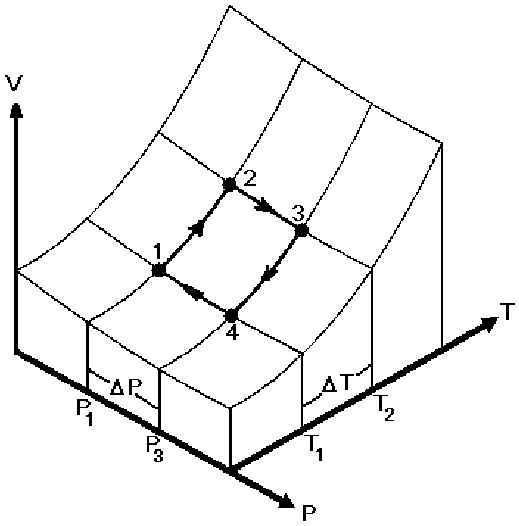
عند تسخ CO_2 الصلب (ا ليد ا اف) عند الضغط ا وي فإنه يتسامى ويتحول إ البخار مباشرةً. وإذا أردنا ا صول على CO_2 السائل ت درجة ا رارة العادية (الغرفة) فإنه يلزمنا ضغوط عالية جداً وتستخدم تنكات خاصة لنقل ثا أكسيد الكربون السائل وا وي كمية كب ة من السائل لوطة ببعض البخار.

تستخدم الأحرف الثلاثة NTP وهي اختصار لـ Normal Temperature & Pressure عند ا ديث عن الظروف ا وية الطبيعية $T = 20\ ^0C$ و $P = 1$ atm.

6-2 التمددية والإنضغاطية Expansivity and Compressibility

1-6-2 مقدمة: دراسة رياضية لسطح P-V-T

نذكر بأن معادلة ا الة لنظام ث موديناميكي PVT هي علاقة بين الضغط، ا جم ودرجة ا رارة لأية حالة اتزان ذا النظام. ونذكر أيضاً بأن هذه ا عادلة تمثل نظام إحداثيات قائم (ديكار) بسطح والشكل التا يبين مثل هكذا سطح لصلب أو لسائل-ا ور العمودي V مبالغٌ فيه للتوضيح-.



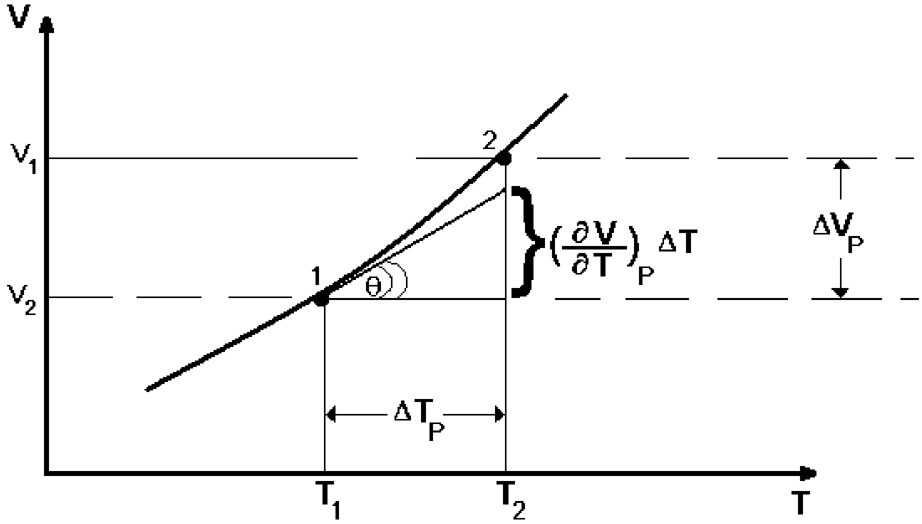
الشكل 2-7-2: سطح P-v-T لصلب أو لسائل

يزداد ا جم عند زيادة درجة ا رارة إذا كان الضغط ثابتاً. إذا نظرنا إ الأيزوبار P_1 الذي تنتمي له النقطتان 1 و 2 $(T_2 > T_1)$ فإننا نرى أن $V_2 > V_1$.

يتناقص ا جم عند زيادة الضغط بثبوت درجة ا رارة. إذا نظرنا إ الأيزوحراري T_2 الذي تنتمي إليه النقطتان 2 و 3 $(P_3 > P_2)$ فإننا نرى أن $V_3 > V_2$.

عند حل معادلة ا الة $f(P,V,T,m) = 0$ بإ اد جذورها فإن واحداً من ا تغ ات الثلاثة (ا جم مثلاً)

يعطى بدلالة ا تغ ين P و T وقيمة V ليست إلا ارتفاع السطح عن مستوى P-T لأي زوج من قيم P و T. بدلاً من الارتفاع السابق، يمكن وصف السطح يله أية نقطة. هذا يع رياضياً ديد ميل خطوط تقاطع السطح- أية نقطة- مع مستويات ذات ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة. يمثل الشكل 2-8 التا تقاطع السطح الشكل السابق مع ا ستوى ا عرف بالضغط الثابت P_1. بعبارة أُخرى، يمثل الشكل تغ V كدالة لدرجة ا رارة للمنحى الأيزوباري P_1.



الشكل 2-8: تقاطع سطح P-v-T مع ا ستوى ا عرف بالضغط الثابت P_1.

إحداثيات النقطتين 1 و 2 هي (V_1 , P_1 , T_1) و (V_2 , P_1 , T_2) على الترتيب

ميل ا نحـ أية نقطة يع ميل ا ماس للمنحى عند تلك النقطة أي ظل الزاوية θ الشكل والذي يساوي هنا $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ وا هي ا ُشتقة ا زئية للحجم بالنسبة لدرجة ا رارة.

حالة الغاز ا ثا مثلاً حيثُ $P\,V = n\,R\,T$ فإن: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = \text{constant}$

كما قلنا سابقاً فإن الرمز السفلي (P هنا) يع أن ا ُشتقة ا زئية مأخوذة عند ضغط ثابت وأن ا جم معرف بدلالة P و T. الديناميكا ا رارية قد تاج لاستخدام متغ ات أُخرى بالإضافة للضغط ودرجة ا رارة

وا جم و ذا نستخدم الرمز السفلي (الذي لا حاجة له من وجهة نظر رياضية).

لا ينطبق ميل "ا بل" الواصل بين النقطتين 1 و 2 على ميل ا ماس للمنح ولكنهما يقتربان جداً من بعضهما إذا كان ΔT_P يؤول إ الصفر أي أن ميل ا نح الذي نريد هو:

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (14\text{-}2)$$

أو

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T_P = \Delta V_P \qquad (15\text{-}2)$$

إذا كانت dV_P و dT_P تمثلان $\lim_{\Delta T_P \to 0} \Delta V_P$ و $\lim_{\Delta T_P \to 0} \Delta T_P$ فإن:

$$(dV)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT_P \qquad (16\text{-}2)$$

2-6-2 التمددية

تعرف التمددية β أو معامل دد ا جم بالعلاقة التالية:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_P \qquad (17\text{-}2)$$

وحدة β هي K^{-1} ، وبالنسبة لغازٍ مثا فإن β تعطى بالعلاقة:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{d(RT/P)}{dT}\right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T} \qquad (18\text{-}2)$$

وال تع أن β تعتمد فقط على درجة ا رارة وتساوي معكوس T. نستطيع كتابة العلاقة 2-17 على

الصورة التالية:

$$\beta = \left(\frac{dV/V}{dT}\right)_P \qquad (19\text{-}2)$$

وال تع أن التمددية ليست إلا اية "نسبة التمدد ا جم" لتغ درجة ا رارة مقداره وحدة واحدة عند ضغط ثابت.

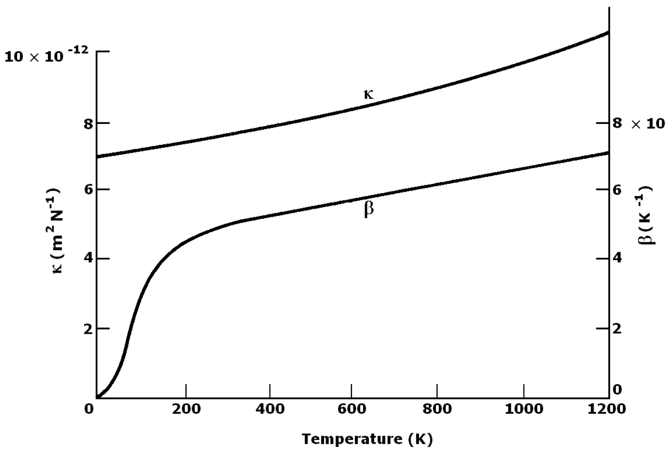
عندما توجد صعوبة ديد ا يل فإننا نعرف "القيمة ا توسطة للتمددية" دى منتهٍ $\Delta T = T_2 - T_1$ كالتا :

$$\bar{\beta} = \left(\frac{V_2 - V_1/V_1}{T_2 - T_1}\right)_P = \frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} \qquad (20\text{-}2)$$

وال تساوي ميل ا ط ا ستقيم الواصل بين النقطتين 1 و 2 مقسوماً على V.

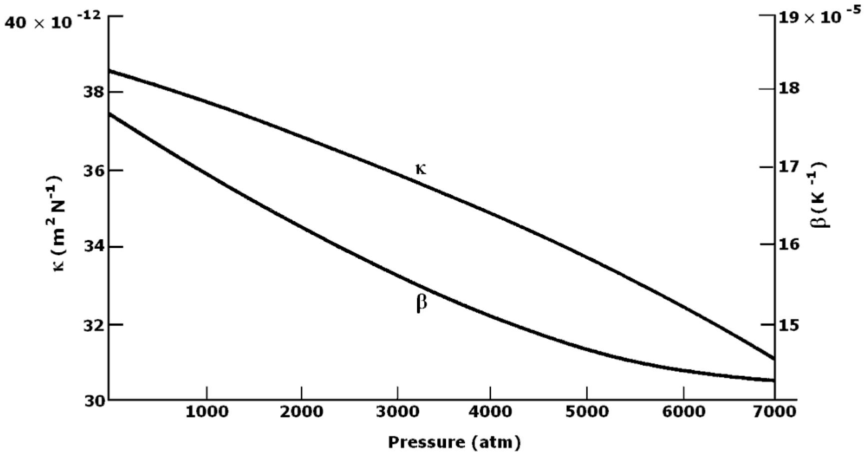
ا أن ميل الأيزوبار وا جم يتغ ان من نقطة لأخرى فإن التمددية تعتمد على كل من درجة ا رارة والضغط.

يبين الشكل 2-9 التا كيف تتغ ددية النحاس مع درجة ا رارة عند $P = 1$ atm للمدى 0-1200 K. تؤول β إ الصفر عندما تؤول T إ الصفر للمعادن.



الشكل 2-9: ددية النحاس عند $P = 1$ atm للمدى 0-1200 K

ويبين الشكل 2-10 التا تغ β للزئبق مع الضغط عند T = 0 0C.



الشكل 2-10: تغ ـدية الزئبق عند $T = 0\ °C$

لاحظ أن نقطة الأصل لا تظهر على الشكل وأنّ β لا تتغ إلاّ قليلاً بتغي الضغط حتى 7000 atm.

3-6-2 التمددية حالة ا اء وللمواد الصلبة

لمك ا اء السائل كثافةً قصوى وحجماً نوعياً أد عند $T = 4\ °C$. يتناقص ا جم النوعي بين $0\ °C$ و $4\ °C$ عند زيادة درجة ا رارة وتكون ـدية ا اء هنا سالبة ـ تكون تساوي صفراً عند $T = 4\ °C$.

بالنسبة للمواد الصلبة فإن جداول خواص ا واد تعطي قيم التمددية ا طية للمواد الصلبة ورمزها α وا ـرفة بالعلاقة:

$$\alpha = 3\beta \qquad (21\text{-}2)$$

وهذه القيم تكون عادةً متوسطة ـدى (لفترة) T قريبة من درجة حرارة الغرفة وعند ضغط يساوي الضغط ا وي ولا تعطي فكرةً تفصيلية كاملةً عن العلاقة ا ُعقدة ا تصف اعتماد ا جم على ا رارة والضغط.

4-6-2 الانضغاطية الأيزوحرارية Isothermal compressibility

لنعت تغيراً ا جم ادة عند تغي الضغط ـت درجة حرارة ثابتة، كالعملية ا تنقل النظام الشكل من

النقطة 2 إ النقطة 3 ء الأيزوحراري T_2. نستطيع أنْ نكتب هنا معادلةً شبيهةً با عادلة 2-9 بوضع الرموز ا ناسبة ويعبر با عادلة التالية عن التغ   ا جم العملية الأيزوحرارية الـ ضع ا النظام من النقطة 2 إ النقطة 3:

$$\lim_{\Delta P_T \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Delta P_T = \Delta V_T \qquad (22\text{-}2)$$

إذا كانت dVT و dPT تمثلان $\lim_{\Delta P_T \to 0} \Delta V_T$ و $\lim_{\Delta P_T \to 0} \Delta P_T$ فإن:

$$(dV)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP_T \qquad (23\text{-}2)$$

نعرف كما بالنسبة لـ β، الانضغاطية الأيزوحرارية κ بأنها ميل الأيزوحراري عند أية نقطة مقسوماً على ا جم أي:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dP}\right)_T \qquad (24\text{-}2)$$

تأخذ الإشارة السالبة تعريف κ الاعتبار أن ا جم يتناقص بزيادة الضغط عند T ثابتة، وبالتا فإن $\kappa > 0$. وحدة κ هي معكوس وحدة الضغط أي $N^{-1}\ m^2$. بالنسبة لغاز مثا فإن الإنضغاطية هي:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{d(RT/P)}{dP}\right)_T = \frac{RT}{P^2} = \frac{1}{P} \qquad (25\text{-}2)$$

وبنفس الطريقة نعرف الإنضغاطية ا توسطة بالتا :

$$\bar{\kappa} = -\frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_T}{\Delta P_T} \qquad (26\text{-}2)$$

تعتمد الإنضغاطية-مثل التمددية- على درجة ا رارة والضغط. يبين الشكل 2-9 أيضاً تغ κ مع T للنحاس والشكل 2-10 تغ κ مع P للزئبق.

7-2 أ ية β و κ - اشتقاق معادلة ا الة

حتى الآن اعت نا عمليات دثُ ت ضغط ثابت (من النقطة 1 إ النقطة 2 الشكل 2-7) أو عند درجة حرارة ثابتة (من النقطة 2 إ النقطة 3 نفس الشكل). لنعت الآن أن حال النظام ليستا على نفس الضغط ولا ت درجة ا رارة كا التين 1 و 3. يعتمد فرق ا جم بين ا التين على ا التين نفسهما فقط ولا يعتمد إطلاقاً على العملية ال مر ا النظام بين هاتين ا التين.

من الواضح أن تغ ا جم ΔV من 1 إ 3 يساوي التغ ا جم من 1 إ 2.

ΔV_P زائداً التغ ا جم من 2 إ 3 ΔV_T أي أن $\Delta V = \Delta V_P + \Delta V_T$ وعندما تؤول ΔP و ΔT إ الصفر فإننا نستطيع أنْ نكتب تفاضل التغ ا جم باستخدام ا عادلتين 2-9 و 2-14 كما يلي:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad (27\text{-}2)$$

أو

$$dV = \beta\, V\, dT - \kappa\, V\, dP \qquad (28\text{-}2)$$

أو

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP \qquad (29\text{-}2)$$

لنفرض أننا وجدنا يأً أن $\beta = \frac{1}{T}$ وأن $\kappa = \frac{1}{P}$. بالتعويض اُعادلة 2-29 لدينا هذه ا الة:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \qquad (30\text{-}2)$$

أو

$$\frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P} = 0 \qquad (31\text{-}2)$$

وبتكامل الطرفين نجد:

$$\ln V - \ln T + \ln P = \ln A = \text{constant} \qquad (32\text{-}2)$$

أو

$$\frac{P\,V}{T} = n\,R = (\exp A) \qquad (33\text{-}2)$$

وهذه ليست إلا معادلة الحالة لغاز مثالي بأخذ الثابت $A = \ln (nR)$

معادلة الحالة لصلب أو لسائل باستخدام β و κ

بتكامل طرفي المُعادلة $dV = \beta\ V\ dT - \kappa\ V\ dP$ بين نقطتين (P_0, V_0, T_0) و (P, V, T) تنتميان للسطح P-V-T نجد أن:

$$\int_{V_0}^{V} dV = V - V_0 = \int_{T_0}^{T} \beta\, V\, dT - \int_{P_0}^{P} \kappa\, V\, dP \qquad (34\text{-}2)$$

إذا اعتبرنا الحقيقة الفيزيائية (التجريبية) أن تغير حجم صلب أو سائل بتغير الضغط أو درجة الحرارة صغير وأنه بالتقريبٍ أول يمكن اعتبار V ثابتاً ويساوي V_0 في الطرف الأيسر وإذا اعتبرنا β و κ ثابتين فإن:

$$V = V_0\,[1 + \beta\,(T - T_0) - \kappa\,(P - P_0)] \qquad (35\text{-}2)$$

وبالتالي فإن قياس التمددية والإنضغاطية ومعرفة الظروف (الشروط) الابتدائية T_0 , V_0 , P_0 كافية لتحديد معادلة الحالة لصلب وسائل تحت التقريب السابق.

8-2 تطبيق آخر: إ اد الثوابت ا رجة لغاز فان در فالس

على الرغم من بساطة معادلة فان در فالس، فإن غاز فان در فالس له نقطة حرجة وسطح P-v-T له خصائص ترادف منطقة سائل- ار لغاز حقيقي. النقطة ا رجة هي نقطة التقاء ا ذور الثلاثة ا قيقية للمعادلة. عند درجات حرارة ت درجة ا رارة ا رجة لا يظهر ا زء الأفقي-والذي يمكن أنْ يتعايش فيه طور السائل وطور البخار لغاز حقيقي- أيزوحراريات فان در فالس.

ومع ذلك فيمكننا ت ير ا ط الأفقي abc الشكل 2-6-1 بر ه كضغط يثُ تكون ا ناطق ا ُظللة متساوية. تمثل النقطتان a و c عندها ا جم النوعي للسائل ا شبع وللبخار ا شبع على التوا .

إن ميل مسقط منح أيزوحراري على مستوى P-v يعطى بالعلاقة $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$. وبالنظر إ الشكل 2-6-1 فإننا نرى أنه عند النقطة ا رجة لا يكونُ ا يل فقط يساوي صفراً وإنما تكون النقطة نقطة انعطاف أيضاً، حيثُ يتجه الأيزوحراري إ الأعلى (ويكون مقعراً) وإ يسار النقطة ويتقعر إ الأسفل إ ينها وهذا يع أن ا شتقة (ا زئية) الأو وا شتقة الثانية للمتغ P بالنسبة للمتغ v عند النقطة ا رجة تساوي كل منهما صفراً أي:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad (36\text{-}2)$$

إن إحدى خصائص معادلة فان در فالس العملية هو أنه يمكن حلها لـ P وبالتا فإنه يمكن حساب ا شتقات ا زئية بالنسبة للضغط P بسهولة. فلدينا:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \qquad (1\text{-}37\text{-}2)$$

أي أن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3} \qquad (2\text{-}37\text{-}2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3}-\frac{6a}{v^4} \qquad (3\text{-}37\text{-}2)$$

عند $T = T_c$ و $v = v_c$ (أي عند درجة ا رارة ا رجة وا جم النوعي ا رج) فإن ا عادلتين السابقتين تساويان صفراً، أي أن:

$$-\frac{RT_c}{(v_c-b)^2}+\frac{2a}{v_c^{\,3}} = 0 \qquad (1\text{-}38\text{-}2)$$

$$\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3}-\frac{6a}{v_c^{\,4}} = 0 \qquad (2\text{-}38\text{-}2)$$

من ا عادلة 2-38-1 د أن: $\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} = \frac{2a}{v_c^{\,3}}$ وبوضع هذه القيمة ا عادلة 2-36-b صل على:

$$\frac{2}{(v_c-b)}\times\frac{2a}{v_c^{\,3}} = \frac{6a}{v_c^{\,4}} \qquad (39\text{-}2)$$

أي أن: $2v_C = 3v_C - 3b$ وبالتا أن:

$$v_c = 3b \qquad (40\text{-}2)$$

وبتعويض قيمة v_c ا عادلة 2-38-1 د T_c بدلالة R وثاب فان در فالس a و b:

$$T_c = \frac{2a}{27b^3}\times\frac{4b^2}{R} = \frac{8a}{27Rb} \qquad (41\text{-}2)$$

ومن معادلة فان در فالس د قيمة الضغط ا رج والذي يساوي:

$$P_c = \frac{8a/27b}{2b}-\frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2} \qquad (42\text{-}2)$$

تستخدم العلاقات الثلاث السابقة لتحديد قيمة كل من a و b لغاز ما بدلالة قيم الثوابت ا رجة ا قاسة ياً.

- مقارنة معادلة فان در فالس عادلة ا الة ادة حقيقية

مع ذلك ولأن لدينا ثلاث معادلات جهولين a و b فإن الأخ ين قد يأخذان أكثر من قيمة فبقسمة ا عادلة 41-2 على ا عادلة 42-2 (وباستخدام ا عادلة 40-2 د أن $b = v_c/3$) د أن:

$$b = \frac{R\,T_c}{8P_c}$$

وهذا يع أننا لا صل على نفس القيمة للثابت b بتعويض قيم v_c، T_c و P_c العلاقتين السابقتين، أي أننا لا نستطيع أنْ "نطِّبق" سطح فان در فالس على سطح مادة حقيقية عند النقطة ا رجة. وبطريقة مكافئة يمكن أنْ تنطبق قيمة اثنين من ا تغ ات ولكن ليس الثلاثة معاً! هناك طريقةٌ أُخرى للمقارنة ب سطح فان در فالس وسطح مادة حقيقية. لنحسب القيمة Pv/RT عند النقطة ا رجة. بالنسبة لغاز فان در فالس لدينا:

$$\frac{P_c\, v_c}{R\,T_c} = \frac{a}{27\,b^2} \times 3\,b \times \frac{27\,b}{8\,a} = \frac{3}{8} = 0.375 \qquad (43\text{-}2)$$

وهذه العلاقة صا ة لأية مادة من "طراز" فان در فالس عند النقطة ا رجة. يبين ا دول 2-4 التا قيم النسبة $P_c\, v_c / R\, T_c$ لبعض ا واد. لا تطابق هذه القيم القيمة ا توقعة حسب فان در فالس إلا أنها ليست بعيدة عنها و ذا تعت معادلة فان در فالس تقريباً جيداً لوصف حالة ا ادة.

$P_c\, v_c / R\, T_c$	ا ادة	
0.327	He	ا يليوم
0.306	H_2	غاز ا يدروج
0.292	O_2	غاز الأكسج
0.277	CO_2	ثا أكسيد الكربون
0.233	H_2O	ا اء
0.909	Hg	الزئبق

ا دول 2-4: $P_c\, v_c / R\, T_c$ لبعض ا واد

9-2 صيغة أخرى لمعادلة فان در فالس باستخدام ا جم والضغط ودرجة ا رارة عند النقطة ا رجة

بالإمكان كتابة معادلة فان در فالس دونَ أنْ يظهر الثابتان a و b، وذلك باستخدام الكميات التالية: $P_r = P / P_c$ ، $v_r = v / v_c$ و $T_r = T / T_c$ والـ تسمى الضغط ا ُصغر ، ا جم النوعي ا ُصغر ودرجة ا رارة ا ُصغرة (Reduced Pressure, specific volume and temperature). وتكتب معادلة فان در فالس بدلالة ا تغ ات ا ديدة على الصورة:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3\,v_r - 1) = 8\,T_r \qquad (44\text{-}2)$$

وهكذا اختفى الثابتان a و b وأصبحت العلاقة صا ة لأي غاز فان در فالس. تكون إحداثيات النقطة ا رجة سطح P_r-v_r-T_r هي (1,1,1). تسمى العلاقة 2-44 قانون ا الات ا ترادفة، بافتراض أن الغازات ا قيقية خاضعة لتقريب فان در فالس. نقول أن مادتين موجودتان حالتين مترادفتين إذا كان الضغط وا جم النوعي ودرجة ا رارة لكل منهما يساوي نفس النسبة (أو ا ُضاعف) من الضغط ا رج وا جم النوعي ا رج ودرجة ا رارة ا رجة للمادتين.

10-2 العلاقة بين ا ُشتقّات ا زئية

لقد رأينا أن فرق ا جم بـ حالـ اتزان متجاورتين لنظامٍ ما يكتب على الصورة:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad (45\text{-}2)$$

وهذه العلاقة تفترض أن V دالة تعتمد على P و T. وبنفس الطريقة وباعتبار أن P دالة تعتمد على ا جم V وعلى درجة ا رارة T فإن:

$$\mathbf{dP} = \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{T}}\right)_V \mathbf{dT} + \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}}\right)_T \mathbf{dV} \qquad (46\text{-}2)$$

بتعويض dP السابقة ا عادلة 2-45 د أن:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \qquad (1\text{-}47\text{-}2)$$

$$\left[\mathbf{1} - \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{P}}\right)_T \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}}\right)_T\right] \mathbf{dV} = \left[\left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{T}}\right)_P + \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{P}}\right)_T \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{T}}\right)_V\right] \mathbf{dT} \qquad (2\text{-}47\text{-}2)$$

هذه ا عادلة صا ة لأية حالتين متجاورتين، وخاصةً التين عند درجة ا رارة نفسها -أي حالتان تنتميان لنفس الأيزوحراري- ولكن ما حجمان تلفان أي إذا كان $dT = 0$ و $dV \neq 0$ و هذه ا الة فإن الطرف الأيسر من ا عادلة السابقة يساوي صفراً ولدينا العلاقة التالية:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \qquad (1\text{-}48\text{-}2)$$

أو:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] = 0 \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \qquad (2\text{-}48\text{-}2)$$

وبطريقة مشا ة اماً وعندما تكون $dV = 0$ و $dT \neq 0$، أي عندما يكون الطرف الأ ن يساوي صفراً، فإن العلاقة التالية ب أنْ تكون صحيحة:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad (3\text{-}48\text{-}2)$$

وبوضع ا عادلة 2-48-2 ا عادلة ال تليها، أي 2-48-3، د العلاقة التالية:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \qquad (49\text{-}2)$$

تسمى ا عادلة 2-49 السابقة "قاعدة السلسلة Chain rule ". تربط هذه القاعدة بين اُشتقات ا زئية تغ ات ا الة ال ترتبط معاً عادلة ا الة: f(P,V,T) = 0.

- تطبيق

لنفرض أننا نريد حساب زيادة الضغط النا ة عن زيادة درجة ا رارة لنظام حجمه ثابت، أي أننا نريد حساب ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. من العلاقة 2-46:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\beta V}{-\kappa V} = \frac{\beta}{\kappa} \qquad (50\text{-}2)$$

أي أن عرفتنا للنسبة بين التمددية والانضغاطية، و ا كميتان تقاسان يأً، نستطيع معرفة $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. إن العلاقة السابقة تع أن زيادة الضغط النا ة عن زيادة درجة ا رارة لنظام حجمه ثابت تتناسب طردياً مع β وعكسياً مع κ. باستخدام مفاهيم ا شتقات ا زئية الرياضية، تعمم العلاقتان السابقتان لأي نظام ترموديناميكي متغ ات ا الة له هي z,y,x وال ترتبط عادلة ا الة $f(x,y,z) = 0$ وتكتبان على الصيغتين التاليتين:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad (51\text{-}2)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (52\text{-}2)$$

تعميم تعريف ا اصية الث موديناميكية

إن تفاضل أي متغ (خاصية) لنظام ث موديناميكي (مثل dV أو dT أو dP) تفاضلٌ تام. وبشكل عام، وهذا تعميم لتعريف ا اصية الث موديناميكية، نقول أن متغيراً ما هو خاصية لنظام ث موديناميكي إذا وفقط إذا كان تفاضله تفاضلاً تاماً. (انظر ا لمحق A2 حول التفاضل التام والديناميكا ا رارية)

الفصل الثالث

القانون الأول للديناميكا الحرارية

1-3 مقـدمة - قانون الشغل والطاقة

ينص قانون الشغل والطاقة على أن شغل محصلة القوى المؤثرة على نظام ميكانيكي يساوي التغير في طاقة حركة النظام W = ΔK ، وهذه نتيجة منطقية مشتقة من قانون نيوتن الثاني. إذا كانت القوة محافظة فإن هذا الشغل يساوي التغير في طاقة وضع النظام، W = - ΔU. هناك أنظمة لا تغير طاقة وضعها أو طاقة حركتها يلزم بذل شغل عليها حتى لو بقيت في حالة سكون، كعملية ضغط غاز أو تمدده، كشحن خلية إلكتروليتية وتفريغها أو عند مغنطة قضيب من مادة بارامغناطيسية وإفقاده مغنطته.

في الديناميكا يعرف الشغل الذي تبذله قوة $\vec{F}$ على نظام فتزيحه مسافة $\vec{ds}$ بالعلاقة:

$$dW = \vec{F} \bullet \vec{ds} = F\,ds\cos\theta \quad , \quad \theta = (\vec{F}, \vec{ds}) \qquad (1\text{-}3)$$

في الديناميكا الحرارية يعدل التعريف قليلاً بإضافة إشارة سالبة، سوف نرى الهدف منها في الفقرة التالية.

$$dW = -\vec{F} \bullet \vec{ds} = -F\,ds\cos\theta \qquad (2\text{-}3)$$

قد نجد، في بعض كتب الديناميكا الحرارية، تعريفاً للشغل مطابقاً لتعريف الديناميكا النيوتونية. سوف نتبع هنا اصطلاح الإشارة السالبة الآنف الذكر. عند دراسة عملية تخضع لها نظام ترموديناميكي فإنه يمكن ربط الشغل بقوة ما، لكن من الأنسب التعبير عن هذا الشغل بالتغيرات الترموديناميكية مثل PVT للنظام.

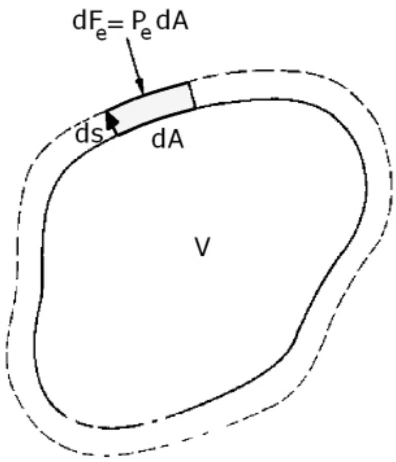
2-3 الشغل عملية تغي حجم — Work in a volume change

1-2-3 مقدمة

لنعت نظاماً حجمه V (الشكل 3-1) حيثُ يمثل ا ط ا تصل حدود النظام، يتأثر بضغط هيدروستاتيكي خارجي ومنتظم P_e. ولنفرض أن النظام يتمدد ضد هذا الضغط إ الشكل الذي يمثل ا ط ا ُنقّط حدوده.

إن القوة ا ارجية ا ؤثرة على عنصر مساحة dA من ا د هي: $dF_e = P_e\, dA$. حالة التمدد ال اعت ناها فإن الإزاحة النا ة ds عكس ا اه القوة ولذا فإن الشغل الناتج يساوي

$$d'W = P_e \int dA\, ds \qquad (3\text{-}3)$$



الشكل 3-1: نظام ث موديناميكي يتمدد ضد ضغط هيدروستاتيكي خارجي ومنتظم P_e

التكامل ا ُعادلة السابقة يساوي الفرق ا جم ب ا دين أو الزيادة حجم النظام dV، أي أن:

$$d'W = P_e\, dV \qquad (4\text{-}3)$$

عندما يتمدد جسم ضد ضغط خارجي فإن dV موجبة والشغل $d'W$ موجب أيضاً ونقول عندها أن النظام بذل الشغل. وعلى العكس من هذا أي إذا تقلّص حجم النظام أي إذا كانت dV سالبة فإن الشغل $d'W$ سالب أيضاً ونقول عندها أن شغلاً بذل على النظام. وحدة الشغل هي $1\ N.m^{-2} \times m^{-3}$ أي $1\ N.m$

وال تساوي 1 Joule (جول). يسمى شغل القوى ا ارجية على حدود نظام ما الشغل ا ارجي وأياً كان نوع العملية فإن الشغل ا ارجي عملية يتغ فيها ا جم تعطى بالعلاقة 3-4 أعلاه.

إذا كانت العملية منعكسة فإن النظام حالة اتزان ميكانيكي أية ظة والضغط ا ارجي يساوي الضغط الذي يؤثر به النظام على حدوده و ذا فإنه عملية منعكسة يمكن استبدال P_e بضغط النظام (خاصيته) وتكتب ا عادلة 3-4 على الشكل التا :

$$d'W = P\,dV \qquad (5\text{-}3)$$

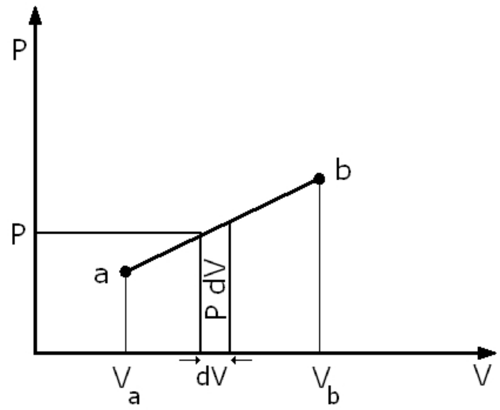
3-2-2 حساب الشغل عملية منعكسة منتهية

لنعت نظاماً PVT حجمه الابتدائي هو V_a ضع لعملية منعكسة منتهية يثُ يصبح حجمه النهائي V_b.

يبين (الشكل 3-2) موقع النقطتين a و b مسقط سطح PVT ا ستوى PV. إن الشغل ا بذول هذه العملية هو:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV \qquad (6\text{-}3)$$

والذي يتناسب مع ا ساحة ا صورة ت ا نح ا ُمثل للعملية بين النقطتين a و b. إذا كانت العملية تنقل النظام من النقطة a إ النقطة b ($V_a < V_b$) فالشغل موجب أي أن النظام هو الذي يبذله. وبالعكس فإن الشغل ا بذول نقل النظام من النقطة b إ النقطة a سالب أي أن الشغل يبذل على النظام.



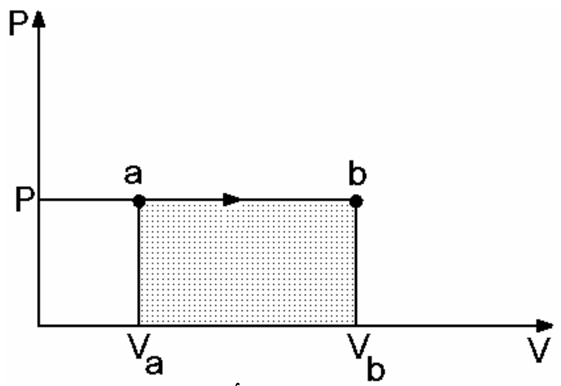
الشكل 3-2: الشغل d′W=PdV

إذا كانت العملية محددة (أيزوبارية، أيزوحرارية ...ا) فإن معادلة ا الة الـ تربط بين P و V و T تعطي P بدلالة V ويمكن حساب الشغل W.

3-2-3 حساب $\int P\,dV$ لبعض العمليات ا نعكسة

- الشغل عملية أيزوحجمية: dV = 0 : الشغل هنا يساوي صفراً.
- الشغل عملية أيزوبارية، P=constant:

الشكل 3-3 ينتقل النظام عملية أيزوبارية من النقطة a إ النقطة b ($V_a < V_b$).



الشكل 3-3: الشغل عملية أيزوبارية منعكسة منتهية

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV = P\int_{V_a}^{V_b} dV = P(V_b - V_a) = P\,\Delta V \qquad (7\text{-}3)$$

والشغل هنا يساوي مساحة ا ستطيل الذي قاعدته $\Delta V=(V_b-V_a)$ وارتفاعه P.

- الشغل عملية أيزوحرارية منعكسة لغاز مثا :

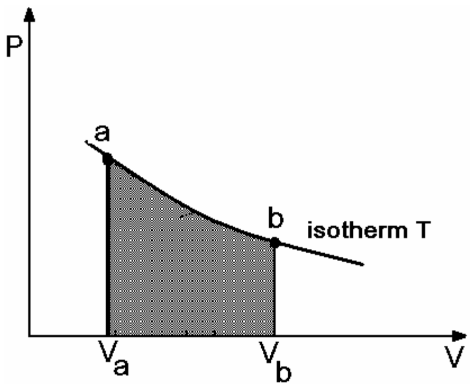
إذا يكن الضغط ثابتاً فيجب التعب عن P بدلالة V باستخدام معادلة ا الة. حالة الغاز ا ثا

يكتب التعب الرياضي للشغل على الصيغة التالية:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV = \int_{V_a}^{V_b} \frac{nRT}{V}\,dV = nR\int_{V_a}^{V_b} \frac{T}{V}\,dV \qquad (8\text{-}3)$$

- و عملية أيزوحرارية -الشكل 3-4-: T=constant فإن:

$$W = nRT\int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_b}{V_a} \begin{cases} >0 & V_b > V_a \\ <0 & V_b < V_a \end{cases} \qquad (9\text{-}3)$$



الشكل 3-4: الشغل عملية أيزوحرارية منعكسة منتهية لغاز مثا

مثال 3-1: اشتقاق العلاقة العامة للشغل لكل كيلومول لغاز فان در فالس عملية دد منعكسة وأيزوحرارية (T) من حجم نوعي v_1 إ حجم نوعي v_2.

باستخدام قيمة كُل من a و b، ثاب فان در فالس للماء احسب الشغل ا بذول عملية دد 2 kilomole ار من حجم $30\ m^3$ إ حجم $60\ m^3$ عند درجة حرارة $T=100\ ^0C$.

لو اعت نا ار ا اء غازاً مثالياً فما هو الشغل ا رادف؟

ا ل:

أ) تكتب العلاقة بين الضغط وا جم النوعي لغاز فان در فالس باستخدام معادلة ا الة على الصيغة التالية:

$$P = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \qquad (10\text{-}3)$$

وبوضع التعب الرياضي للضغط P بدلالة ا جم v ا عادلة 3-6 د الشغل النوعي ا رادف والذي

يساوي الشغل لكل كيلومول:

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2}\right) dv = R\int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{T}{v - b}\right) dv - a\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^2} \qquad (11\text{-}3)$$

و عملية أيزوحرارية فإننا د أن:

$$w = R\,T \ln\left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right) + a - \left[\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right] \qquad (12\text{-}3)$$

ب) باستخدام قيمة كُل من a و b لبخار ا اء:

$b(H_2O) = 0.0319\ m^3\ kilomole^{-2}$ و $a(H_2O) = 580\ J\ kilomole^{-2}\ m^3$

وقيمة R ا تساوي $8.3141\times10\ J^3\ kilomole^{-1}K^{-1}$ فإن:

$$w = 8.3143\times10^3 \times 373.15 \ln\left(\frac{30 - 0.0319}{15 - 0.0319}\right) + 580\left[\frac{1}{30} - \frac{1}{15}\right]$$
$$= 2153780\ J\ kilomole^{-1}$$

ب) باستخدام قيمة كُل من a و b لبخار ا اء:

ويكون الشغل ا طلوب هو: $W_{Van\ der\ Waals} = 2\,w = 4307599\ J$

ج) لو كان ار ا اء غازاً مثالياً فإن الشغل ا رادف 3-9، هو:

$$W_{Ideal\,gas} = 2\times8.3143\times10^3 \times 373.15 \ln\frac{60}{30} = 4300952\ J$$

والفرق البسيط بين $W_{Van\ der\ Waals}$ و $W_{Ideal\ gas}$ والذي يساوي 6674 J يعزز من إمكانية اعتبار هذا

الغاز مثالياً دون ارتكاب خطأ كب جداً.

3-3 أشكال أخرى للشغل

بشكل عام يعطى الشغل عملية منعكسة بعلاقة من النوع:

$$d'W = Y\, dX \qquad (13\text{-}3)$$

حيثُ Y تمثل متغيراً مركّزاً و X ا تغير ا متد ا رادف. ا دول 3-1 التا نلّخص تعب الشغل لبعض الأنظمة ال رأينا بعضها سابقا.

و ا الة العامة فإن الشغل يكتب على الصيغة التالية:

النظام	ا تغِّير ا ُركز	ا تغير ا متد ا رادف	الشغل
PVT	P	V	$d'W = P\, dV$
سلك مشدود	F	L	$d'W = -F\, dL$
تغير شدة ا ال الكهربائي مادة عازلة	E	p	$d'W = E\, dp$

ا دول 3-1: الشغل لبعض الأنظمة

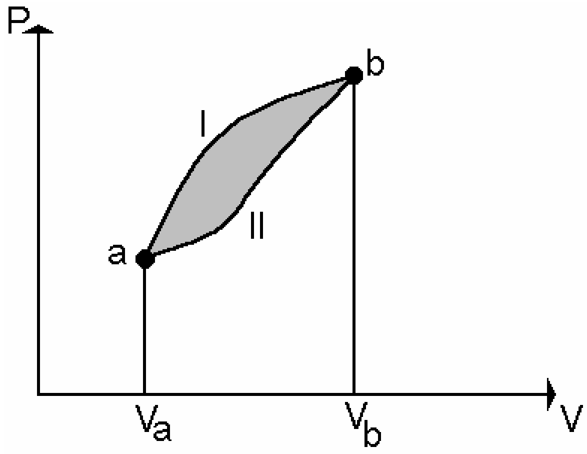
$$d'W = \Sigma\, Y\, dX = Y_1\, dX_1 + Y_2\, dX_2 + Y_3\, dX_3 + \ldots \qquad (14\text{-}3)$$

مع مراعاة الإشارات السالبة كُلما دعت ا اجة لذلك.

4-3 الشغل يعتمد على ا سار ا ُتبع

لنفرض أن نظاماً PVT ينتقل من حالة اتزان ابتدائية a إ حالة اتزان ائية b كما الشكل 3-5. تلف الضغط بين ا سار I وا سار II وهذا يع أن الشغل، ا ساحة ا صورة ت ا نح وا عرفة با سار I وا سار II على التوا ، تلف ا سارين حتماً، وتمثل ا ساحة ا ُظلّلة (وهي الفرق بين ا ساحتين

السابقتين) الفرق بين الشغلين.



الشكل 3-5: الشغل عملية أيزوحرارية منعكسة منتهية لغاز مثا

يعتمد الشغل إذاً على ا سار وليس فقط على نقط البداية والنهاية. و ذا فإن الشغل d′W ليس تفاضلاً تاماً مثل ا جم الذي لا يعتمد على ا سار ا ُتبع و ذا فإن الشغل لا يمكن أنْ يساوي الفرق بين خاصيتين من خواص النظام. و ذا السبب استعملنا الفتحة d′W للتعب عن أن الشغل ليس تفاضلاً تاماً ولتأكيد ذلك.

إذا نقلنا النظام من a إ b وعدنا به ثانيةً من b إ a فإن النظام ضع لعملية دوريّة (cyclic process). من الواضح أن الشغل ا بذول ا سار I أك من ذلك ا بذول ا سار II ولذا فإن الشغل الصا الدورة (Net work) (ا سار ا ُغلق) موجب أي أن النظام هو الذي بذله. وإذا اعت نا عملية دورية الا اه ا ُعاكس، أي إذا نقلنا النظام من b إ a وعدنا به ثانيةً من a إ b، فإن الشغل الصا الدورة سالب أي أن الشغل بذل على النظام. و يع الأحوال فإن:

$$W = \oint d'W = \oint P\,dV \qquad (15\text{-}3)$$

وهذا لا يساوي صفراً. وهذا دليلٌ آخر على أن الشغل ليس تفاضلاً تاماً إذ أن تكامل التفاضل التام مسار مغلق يساوي صفراً.

5-3 شغل ا يئة و الشغل ا ُبدد Configuration work - Dissipative work

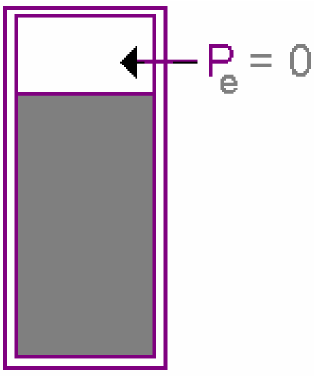
1-5-3 تعريفات

العلاقة 14-3 $(d'W = \Sigma Y dX = Y_1 dX_1 + Y2 dX2 + Y_3 dX_3 + ...)$ تحدد ا تغ ات X_1، X_2، X_3 ... ا هيئة النظام ويسمى الشغل ا رادف شغل ا يئة. يسمى الشغل ا بذول للحفاظ على شدة التيار i مقاومة R الشغل ا ُبدد. هذا الشغل الكهربائي والذي يعطى بالعلاقة: $W = \int i^2 R\, dt$ لا يعتمد على ا اه التيار.

على العكس من شغل ا يئة فإننا لا نستطيع التعب عن الشغل ا ُبدد بدلالة التغ إحدى خواص النظام الذي يبذل عليه الشغل. سوف نرى لاحقاً أن هناك ارتباطاً وثيقاً بين الشغل ا ُبدد وانسياب ا رارة. و ا الة العامة يمكن أنْ يكون هناك شغل هيئة وشغل مبدد ويكون الشغل الكُلي هو ا موع ا ي ذين الشغلين.

2-5-3 دد الغاز ا ُر Free expansion of a gas

تغ ا يئة لا يع بالضرورة أن شغل هيئة قد بذل. لنعت وعاءً مقسوماً إ جزأين يفصلهما غشاء رقيق جداً، الشكل 6-3، العلوي مفرغ والسفلي لوء بغاز. إذا ثُقب الغشاء فإن الغاز سوف ينتشر ا زء العلوي و لأ كل الوعاء. تسمى هذه العملية "التمدد ا ر للغاز" (لو استبدلنا الغشاء الرقيق كبس خفيف جداً "مضغوط" ا الة الابتدائية "أرخيناه" فإن ا الة النهائية ستكون اثلة لتلك حالة الغشاء). و ا أن الفراغ فوق الغشاء مفرغ فإن الضغط ا ارجي على الغشاء يساوي صفراً ويكون الشغل هذه ا الة، وعلى الرغم من تغ ا جم، حسب ا عادلة 4-3 يساوي صفراً.



الشكل 3-6: التمدد ا ر للغاز

3-5-3 الشغل العمليات غ ا نعكسة مبدد

إن تغ أ صغ أ جهد ا صدر الذي يبذل الشغل مقاومة كهربائية للحفاظ على نفس شدة التيار ا ارة لَن ينتج شغلاً يبذله النظام. حسب تعريفنا السابق للعمليات ا نعكسة فإن هذه العملية غ منعكسة، أو غ قابلة للعكس. وبعبارة مكافئة نستطيع القول أن الشرط الأساسي لتحقيق عملية منعكسة هو أنه ب أنْ يكون الشغل ا ُبدد يساوي صفراً. نعيد هنا تعريف العملية ا نعكسة بالقول أنها عملية شبه ساكنة والشغل ا ُبدد فيها يساوي صفراً، أي أن الشغل الكُلّي يساوي شغل ا يئة.

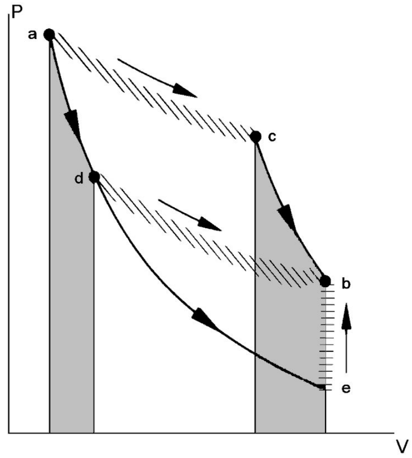
6-3 القانون الأول الث موديناميكا First Law of Thermodynamics

1-6-3 الشغل العمليات الأدياباتية

يمكن أنْ ينتقل نظام ث موديناميكي بين حا اتزان بإخضاعه إ عمليات تلفة ويكون الشغل هذه ا الة تلفاً، كما رأينا، حسب طبيعة العملية ا ضع ا النظام. لنأخذ نوعاً خاصاً من العمليات للانتقال بالنظام

من حالة الاتزان a إ حالة الاتزان b: عملية أدياباتية. نذَكر بأن هذا يع أن النظام اط د أديابا وأن درجة حرارته مستقلة عن درجة حرارة ا يط. سوف نفترض أننا اخترنا حداً أدياباتياً يثُ يبذلُ شغل هيئة على النظام أو منه. وسوف نفترض أيضاً أن بالإمكان بذل شغل مبدد العملية، وأن التغ طاق الوضع وا ركة للنظام معدوم.

مع أننا افترضنا عملية أدياباتية، إلا أن أنواع هذه العملية للانتقال بين حال اتزان عديدة. نبين الشكل 7-3 التا بعضاً من هذه العمليات ا ُمكنة.



الشكل 3-7: بعض عمليات انتقال نظام بين حال الاتزان a و b

ففي الأو ينتقل النظام من حالة الاتزان a إ حالة الاتزان b ع ا سار a → c → b.

ينتقل النظام من a إ c عملية دد حر- ا ط ا ُهشر-. لا يوجد هنا شغل هيئة وسوف نفترض كذلك أنه ليس هناك شغل مبدد. ومن ثُم يتمدد النظام عملية أدياباتية منعكسة حتى يصل إ ا الة b. تمثل ا ساحة ا ُظلّلة (على اليم)، ا صورة ت ا نح بين النقطتين c و b، شغل ا يئة و ا أن الشغل ا ُبدد العملية ا نعكسة يساوي صفراً فإن هذه ا ساحة نفسها تمثل الشغل الكُلّي العملية a → c → b.

لنأخذ الآن ا سار a→ d→ b. البداية يتمدد النظام ا وجود النقطة a عملية أدياباتية منعكسة حتى يصلَ إ ا الة d. لنختر النقطة d يثُ نستطيع الوصول منها إ النقطة b عملية دد حر- ا ط

المُهشر- ودون وجود شغل مبدد. تمثل المساحة المُظلّلة (على اليسار)، الصورة ت انحـ بين النقطتين شغل البيئة و ا أن الشغل المُبدد العملية المنعكسة يساوي صفراً فإن هذه المساحة نفسها تمثل الشغل الكُلي العملية a← d←b.

مع أن المسارين السابقين تلفان إلا أن التجربة تثبت حقيقة أن الشغل ا الت واحد. إذا اعتـ نا الآن المسار a ← e ← b، وفيه نفترض أن التمدد يتم بين النقطتين a و e، حيثُ البيئة (الجم) عند e هي نفسها عند b. للانتقال من e إ b فإننا ب أنْ نبذل شغلاً مبدداً أدياباتياً على النظام لذلك. (لا يمثل الشغل المُبدد مساحة الشكل).

أما الشغل الكُلّي العملية a ← e ← b فيساوي شغل البيئة المسار a ← e ناقصاً الشغل المُبدد المسار e ← b.

وجد ياً أن هذا الشغل يساوي الشغل ا الت السابقتين، وهذا يعـ أن الشغل الذي يبذله النظام بين النقطتين d و e ($W_{d\rightarrow e}$) يساوي الشغل المبذول على النظام بين e و b ($W_{e\rightarrow b}$).

3-6-2 نص القانون الأول الثـ موديناميكا

لا نستطيع الادعاء أن التجارب المخـ ية تثبت وبدقة عالية أن الشغل واحد كُل العمليات الأدياباتية المُمكنة بين كُل زوج من حالات الاتزان المُمكنة a و b، ومع ذلك فإن بناء الديناميكا الـ رارية كَكُل قائم على الـ قيقة التالية:

" الشغل الكُلي يع العمليات الأدياباتية المُمكنة بين أي حالـ اتزان ما نفس طاقة الوضع ونفس طاقة الـ ركة هو نفسه ". وهذا هو القانون الأول الثـ موديناميكا. سوف نناقش لاحقاً العمليات الـ تتغـ فيها طاقة الوضع وطاقة الـ ركة.

7-3 الطاقة الداخلية Internal Energy

1-7-3 تعريف الطاقة الداخلية

يعطى الشغل الكُلي عملية أدياباتية بالعلاقة التالية:

$$W_{adiabatic} = \int_a^b d'W_{adiabatic} \qquad (16-3)$$

حيثُ $d'W_{adiabatic}$ هو الشغل كُل مرحلة من العملية. إن أول نتيجة للقانون الأول الديناميكا ا رارية، والذي ينص على أن الشغل الكلي للانتقال بين حال اتزان ما نفس طاقة الوضع وطاقة ا ركة يع العمليات الأدياباتية $d'W_{adiabatic}$ هو نفسه، هي أن $d'W_{adiabatic}$ تفاضل تام. أي أنه بالإمكان التعب عنه كفرق بين قيمة خاصية ما للنظام بين حال اتزان أو، وبعبارة مكافئة، يمكن تعريف خاصية للنظام، تمثل با رف U، يثُ أن الفرق بين قيمة هذه ا اصية عند النقطتين a و b يساوي الشغل الذي يبذله النظام أية عملية أدياباتية كنة من a إ b. تسمى هذه ا اصية: الطاقة الداخلية للنظام.

2-7-3 dU تفاضلٌ تام

تعتمد قيمة U على حالة النظام فقط (هناك ثابت يظهر عند التكامل ولكن سوف نرى أننا نتعامل مع dU بشكل عام)، ولذا فإن dU تفاضل تام. تعرف dU اصطلاحاً بأنها تساوي $- d'W_{adiabatic}$ أي أن:

$$dU = - d'W_{adiabatic} \qquad (17-3)$$

أي أن dU سالبة (تتناقص) إذا كان الشغل مبذولاً من النظام وموجبة (تزداد) إذا كان الشغل مبذولاً على النظام. و ذا فلحال اتزان تلفان بشكل سوس ومنته فإن:

$$\int_{U_a}^{U_b} dU = U_b - U_a = -\int_a^b d'W_{adiabatic} = -W_{adiabatic} \qquad (18-3)$$

8-3 السريان ا راري Heat Flow

1-8-3 تعريف السريان ا راري

لقد اعتـ نا حتى الآن عمليّات أدياباتية للتوصل إ مفهوم الطاقة الداخلّية عن طريق القانون الأول الثـ موديناميكا. سوف نعتـ هنا عمليات غـ أدياباتية بين حالـ اتزان، أي أن النظام ليس معزولاً حرارياً عن يطه وإنما موجود اس ء حد غـ أديابا مع نظام أو أكثر تلف درجات حرار ا عن درجة حرارة النظام ا دروس. نقول هذه ا الة أن هناك "سريان حرارة" بين النظام و يطه.

2-8-3 تعريف السريان ا راري بدلالة الشغل

تلف الشغل الكُلّي عملية أدياباتية بين زوج من حالات الاتزان حسب طبيعة العملية و تلف أيضاً عن الشغل الكُلي أية عملية غـ أدياباتية بين نفس الزوج. إذا كان الشغل الكُلّي ا بذول عملية غـ أدياباتية تنقل النظام بين حالـ اتزان هو W و كان الشغل الكُلي ا بذول عملية أدياباتية مكافئة تنقل النظام بين نفس حالـ الاتزان هو $W_{adiabatic}$ فإننا نعرف السريان ا راري إ النظام، Q، بالفرق بين W و $W_{adiabatic}$.

$$Q = W - W_{adiabatic} \qquad (19\text{-}3)$$

أي أن Q، مثل ΔU التغـ الطاقة الداخلية، معرفة بدلالة الشغل ا يكانيكي. ووحدة Q، مثل ΔU، هي ا ول.

3-8-3 سريان ا رارة من وإ النظام

قد يكون الشغل W أكـ أو أقل من $W_{adiabatic}$ حسب طبيعة العمليات ا ستخدمة، ولذا فإن إشارة Q قد تكون موجبة ($W > W_{adiabatic}$) أو سالبة ($W < W_{adiabatic}$). نقول ا الة الأو $Q>0$، أن هناك سرياناً حرارياً إ النظام و ا الة الثانية $Q<0$، أن هناك سرياناً حرارياً من النظام قد حصل. قد تكون Q موجبة بعض أجزاء العملية الـ ـضع ا النظام وسالبة أجزاء أُخرى منها وهنا يكون السريان ا ـراري الكُلي هو ا ـموع ا ي للسريانات ا ـزئية.

يتوافق هذا مع تعريفنا لقيم درجات ا ـرارة حـ قلنا أن ا ـرارة تنتقل بالتوصيل من جسم ساخن، درجة حرارته عالية، إ جسم بارد، درجة حرارته منخفضة. فا ـرارة تسري من النظام الأول ($Q<0$) إ النظام الثا ($Q>0$). ويصبح مفهوم "التغيـ ا ـنعكس لدرجة ا ـرارة" منطقياً إذ يكفي أنْ نعكس "ا ـاه" انسياب ا ـرارة. إذا اختلفت درجة حرارة نظام ما بقيمة لامتناهية الصغر عن درجة حرارة ـيط النظام فإن ا ـاه سريان ا ـرارة يمكن أنْ يعكس بتغـ لامنته درجة حرارة النظام وهنا نقول أن سريان ا ـرارة منعكس (قابل للعكس reversible)

4-8-3 سريان ا ـرارة وا ـد الأديابا

ا ـالة الأدياباتية يكون الشغل W مساوياً للشغل الأديابا ، أي أن $W = W_{adiabatic}$ و $Q=0$. لقد استخدمنا هذه ا ـقيقة لتعريف ا ـد الأديابا إذْ قلنا أن ا ـد الأديابا هو ا ـد الذي يكون سريان ا ـرارة عـ ه من وإ النظام يساوي صفراً، حتى ولو كان هناك فرق درجات حرارة سطوح ا ـد: الداخلية وا ـارجيّة. ا ـد الأديابا هو حد عازلٌ مثا للحرارة.

5-8-3 الصيغة الرياضية للقانون الأول

من تعريفنا للشغل الأديابا الذي يبذله نظام ث موديناميكي لكي ينتقل من حالة اتزان، a، إ حالة اتزان أخرى b بأنه يساوي التناقص الطاقة الداخلية للنظام ΔU بين ا التين أي:

$$W_{adiabatic} = U_a - U_b \qquad (20\text{-}3)$$

فإن التعب الرياضي لسريان ا رارة (اُعادلة 18-3) يكتب على الصيغة التالية:

$$Q = W - W_{adiabatic} = W - (U_a - U_b) \qquad (1\text{-}21\text{-}3)$$

ومن العلاقة السابقة نستطيع أنْ نربط بين الزيادة الطاقة الداخلية، السريان ا راري للنظام والشغل ا بذول عليه بالعلاقة:

$$U_b - U_a = Q - W \qquad (2\text{-}21\text{-}3)$$

وا تع أن الزيادة الطاقة الداخلية يساوي السريان ا راري للنظام مطروحاً منه الشغل ا بذول عليه. ولتغ ات تفاضلية هذه ا تغ ات فإن العلاقة السابقة تكتب كما يلي:

$$dU = d'Q - d'W \qquad (22\text{-}3)$$

تمثل اُعادلتان السابقتان (3-21-2) ومكافئتها التفاضلية (3-22) الصيغة الرياضية (التحليلية) للقانون الأول الديناميكا ا رارية، مع أنهما ليستا إلا تعريف سريان ا رارة عملية ما ولا تشكلان قانوناً فيزيائياً. اُعادلة 3-22 صا ة أياً كانت طبيعة العملية ال أُخضع ا النظام. إذا اعت نا عملية منعكسة فإن الشغل الوحيد هو شغل ا يئة وبالتا لنظام PVT $(d'W = P\,dV)$ فإنه ولعملية منعكسة تكتب اُعادلة السابقة على النحو التا :

$$dU = d'Q - P\,dV \qquad (23\text{-}3)$$

وبشكل عام لنظام متغ ه اُركز Y ومتغ ه ا متد هو X:

$$dU = d'Q - \sum Y\,dX \qquad (24\text{-}3)$$

9-3 سريان ا رارة يعتمد على ا سار ا تبع - $d'Q$ ليس تفاضلاً تاماً

رأينا أن سريان ا رارة إ نظام ما يعطى بدلالة الشغل ا بذول عليه وبالزيادة طاقته الداخلية بالعلاقة التفاضلية $d'Q = dU + d'W$، أي أن التفاضل $d'Q$ هو حاصل ع تفاضل تام (dU) مع تفاضل غ تام $(d'W)$

وهذا يع أن $d'Q$ ليس تفاضلاً تاماً مثل $d'W$ وبالتا أن سريان ا رارة $d'Q$ يعتمد على ا سار ا تبع وأن سريان ا رارة ليس خاصيةً من خواص النظام.

سريان ا رارة، مثل الشغل، ليست دالة تعتمد على "ا الة" أو النقطة point function وليس ا مع إلا إذا ربطت بعملية ما. يعطى سريان ا رارة الكُلي إ نظام ما بين ا التين a و b بالعلاقة:

$$Q = \int_a^b d'Q \qquad (25\text{-}3)$$

وكما بالنسبة للشغل فإنه ليس بالإمكان القول أن نتيجة التكامل هي الفرق بين قيم خاصية للنظام بين النقطتين a و b. وحتى لو افترضنا نقطة ما مرجع $Q_0=Q(a)$ (وال ثل "حرارة النظام" عند النقطة a) فإنه ولأن هناك عدداً غ دود من العمليات للوصول بالنظام من ا الة الابتدائية إ ا الة النهائية، أي أن قيمة السريان ا راري ا رادف ليست وحيدة، وبالتا ليس بالإمكان تعي قيمة لـ "حرارة النظام" عند b.

سبق وذكرنا أن الشغل الصا عملية دورية لا يساوي صفراً بالضرورة وبالتا فإن السريان ا راري عملية دورية لا يساوي صفراً بالضرورة أيضاً، أي أن:

$$Q = \oint d'Q \neq 0 \qquad (26\text{-}3)$$

10-3 ا كافئ ا يكانيكي للحرارة The Mechanical Equivalent of Heat

1-10-3 " ويل الشغل إ حرارة"

اعت نظاماً ث موديناميكياً ينتقل من ا الة a إ ا الة b وأن التغ الطاقة الداخلية ($\Delta U = U_b - U_a$) نتج عن:

شغل مبدد W_d مبذول على النظام عملية أدياباتية (**$d'Q = 0$**) يئة ثابتة ($W_{configuration} = 0$).

إن أفضل مثال على مثل هذه العملية هو مثال الشغل ا بذول على "جهاز احتكاك" مغمور مائع صور حجم ثابت ومعزول حرارياً. هذه ا الة يكون مقدار التغ الطاقة الداخلية مساوياً حسب القانون الأول للشغل الكُلي W_d أي:

$$U_b - U_a = |W_d| \qquad (27\text{-}3)$$

حالة سريان حراري إ النظام يث يكون كل من شغل ا يئة والشغل ا بدد يساوي صفراً. أفضل مثال على مثل هذه العملية هو تسخ ا ائع السابق ا صور حجم ثابت. هذه ا الة يكون مقدار التغ الطاقة الداخلية مساوياً حسب القانون الأول للسريان ا راري أي:

$$U_b - U_a = 0 \qquad (28\text{-}3)$$

لا فرق بالنسبة للنظام إذا كان ا سؤول عن تغ طاقته الداخلية هو شغل مبدد W_d أو سريان حراري مساوٍ له ا قدار. تمثل العمليتان السابقتان ا قصود بالعبارة ا عروفة وغ الدقيقة: "الشغل ول إ حرارة"، وال يفهم منها أن الشغل ا بدد هو الذي "سبب" السريان ا راري من النظام. كُل ما نستطيع قوله حسب القانون الأول أن تغ اً الطاقة الداخلية لنظام عملية مبددة هو نفسه لو، بدلاً عن ذلك، سرى من النظام حرارة مقدار سريا ا يساوي الشغل ا بدد.

3-10-3 $\Delta U = 0$ و" ويل الشغل إ حرارة"

يمكن استخدام القانون الأول الديناميكا ا رارية لقياس السريان ا راري. لنعت النظام ا كون من مقاومة قيمتها R ر ا تيار شدته i، وأن الشغل ا بدد للحفاظ على شدة التيار ا قاومة هو W والذي يعطى بالعلاقة: $W = \int i^2 R\, dt$. تسخن ا قاومة وينتج عن ذلك سريان حراري من النظام. إذا قمنا بإحاطة ا قاومة بأنبوب ر به ماء عند درجة حرارة ما فإن سريان ا رارة من ا قاومة سوف يسخن ا اء وترتفع درجة حرارته. ا صلة هي أن الطاقة الداخلية للنظام $\Delta U = Q - W$ تبقى ثابتة لأن $Q = W_d$. من ا عتاد أيضاً أنْ نقول هنا أن: "الشغل ول إ حرارة"، والصحيح القول هو أن الطاقة الداخلية للنظام تتغ لأن الشغل ا بدد ا بذول عليه يساوي بالضبط السريان ا راري منه.

4-10-3 وحدة السريان ا راري: الكالوري

حتى وقت قريب كان الكالوري calorie هو اسم وحدة السريان ا راري وا ُعرفة بأ ا السريان ا راري اللازم لرفع درجة حرارة غرام واحد من ا اء درجة مئوية واحدة. ولكن لأن "كمية" ا رارة هذه تعتمد على من أين نبدأ التسخ (من 0°C إ 1 °C أو من 50 °C إ 51 °C) فلا بد من تعريف اصطلاحي واخت ت درجة ا رارة 14.5 °C لتكون هي نقطة البداية وعرف الكالوري عند 15 درجة (1 15 degree calorie) بأنه سريان ا رارة اللازم لتسخ غرام واحد من ا اء درجة مئوية واحدة من 14.5 °C إ 15.5 °C.

وجد ياً أن الشغل ا بدد اللازم لزيادة درجة حرارة غرام واحد من ا اء نفس ا قدار السابق (درجة مئوية واحدة من 14.5 °C إ 15.5 °C) يساوي 4.1858 J وهو ما يسمى با كافئ ا يكانيكي للحرارة:

$$1 \text{ 15-degree calorie} = 4.1858 \text{ J}$$

لأن القيمة 4.1858 وي أخطاء ية لا يمكن إ ا ا وحتى لا يكون تعريف وحدة السريان ا راري مرتبطاً ادة ما دون غ ها فقد اصطلح دولياً على تعريف الوحدة (IT = International Table):

1 IT calorie= 4.1860 J

واخت ت الأرقام ا عنوية 860 يث تكون الوحدة الدولية ا ديدة أقرب ما يمكن إ القيمة ا خ ية للكالوري عند 15 درجة.

5-10-3 جيمس برسكوت جول: ا رارة ليست مائعاً غ مرئي عد الوزن

يعود الفضل إ الإ ليزي جيمس برسكوت جول قياس ا كافئ ا يكانيكي للحرارة سلسلة من التجارب الدقيقة وال عملها منتصف القرن التاسع عشر وكما يعود الفضل إليه إثبات أن الشغل وا رارة مرتبطان بشكل مباشر. وأدت ارب جول إ الإطاحة بالفكرة ال كانت سائدة آنذاك وال تقول أن ا رارة مائع عد الوزن وغ مرئي (كان ا ه الكالوريك caloric)

11-3 السعة ا رارية Heat Capacity

1-11-3 تعريف

تتغير درجة حرارة نظام عندما تسري ا رارة إليه بافتراض أنه لا دث تغ ات الطور. يعرف متوسط السعة ا رارية بالعلاقة التالية:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} \qquad (29\text{-}3)$$

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{d'Q}{dT} \qquad (30\text{-}3)$$

وحدة C هي $J\ K^{-1}$.

لأن Q ليست خاصية من خواص النظام وليست دالة للحرارة فإن $\frac{d'Q}{dT}$ ليست مشتقة، وبعبارة أُخرى لأن $d'Q$ ليست تفاضلاً تاماً.

ب اعتبار أن $d'Q$ عبارة عن سريان حراري "صغ " مرادف للتغ ΔT درجة ا رارة. لا يكفي أنْ نعرف درجة ا رارة الابتدائية ودرجة ا رارة النهائية لتعريف العملية الا يخضع ا نظام ث موديناميكي ما، و ا أن $d'Q$ قد تكون موجبة (ا رارة تسري إ النظام) أو سالبة (ا رارة تسري من النظام) أو حتى صفراً (لا يوجد سريان حراري العملية من أو إ النظام) فإن C تعتمد على طبيعة النظام وعلى العملية نفسها، وقد تتغ قيمتها من -∞ إ +∞ لنظام ما. ذا السبب نعرف السعة ا رارية بتثبيت الضغط C_P والسعة ا رارية بتثبيت ا جم C_v.

2-11-3 السعة ا رارية بتثبيت الضغط C_P والسعة ا رارية بتثبيت ا جم C_v

تسمى السعة ا رارية عملية يكون فيها الضغط (ا يدروستاتيكي) ا ارجي ثابتاً السعة ا رارية بتثبيت الضغط heat capacity at constant pressure ورمزها C_P وتعتمد على الضغط وعلى درجة ا رارة. وتسمى السعة ا رارية عملية يتخللها سريان حراري من أو إ النظام ويكون حجم النظام خلا ا ثابتاً السعة ا رارية بتثبيت ا جم heat capacity at constant volume ورمزها C_V.

يكون ديد C_V صعباً جداً حالة السوائل والأجسام الصلبة لأن تسخينها مع تثبيت حجمها يتطلب ضغوطاً عاليةً جداً ح أن قياس C_P سهلٌ نسبياً. سوف نرى لاحقاً أن قياس C_P ياً ومعرفة معادلة ا الة كافٍ لإ اد قيمة السعة ا رارية لأية عملية أُخرى.

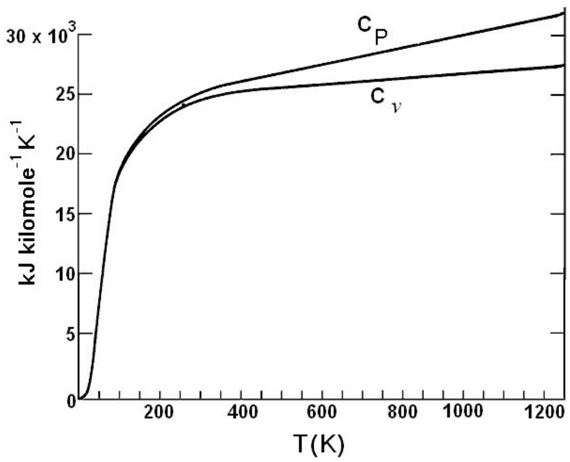
3-11-3 فياس السعة ا رارية

لقياس السعة ا رارية يأ ب أنْ نقيس السريان ا راري إ النظام d′Q عملية ما والتغ ا رادف درجة ا رارة. يمكن استخدام القانون الأول الديناميكا ا رارية لقياس السريان ا راري. ذا الغرض تغمر مقاومة R النظام أو يحاط النظام لف (سلك) مقاومته R ر ا تيار شدته *i*، (أنظر الفقرة 3-10-3). إن قياس الشغل ا بدد $d'W_d$ اللازم للحفاظ على شدة التيار *i*، وباعتبار أن حالة ا قاومة لا تتغ (وهذا يع أن طاقتها الداخلية تبقى ثابتة)، هو قياس للسريان ا راري من النظام إ ا قاومة لأن $d'W_d = d'Q$.

4-11-3 السعة ا رارية النوعية

نستخدم غالباً كما بالنسبة للحجم، السعة ا رارية النوعية specific heat capacity، أي القيمة النوعية للسعة ا رارية، وا لا تعتمد على كتلة النظام، أو عدد مولاته، ونعرف السعة ا رارية النوعية بتثبيت الضغط بالعلاقة: $c_P = C_P /m$ والسعة ا رارية النوعية بتثبيت ا جم بالعلاقة: $c_v = C_V /m$ ووحد ا هي $J\ K^{-1}\ kg^{-1}$ (أو $J\ K^{-1}\ mole^{-1}$ إذا استبدلنا الكتلة m بعدد ا ولات n التعريفين السابقين) وتدعى c_P و c_v هذه ا الة السعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت الضغط والسعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت ا جم على التوا .

يبين الشكل 3-8 التا تغ السعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت الضغط والسعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت ا جم للنحاس عند P = 1 atm بدلالة درجة ا رارة.



الشكل 3-8: تغ c_P و c_v ا ولية للنحاس عند P = 1atm

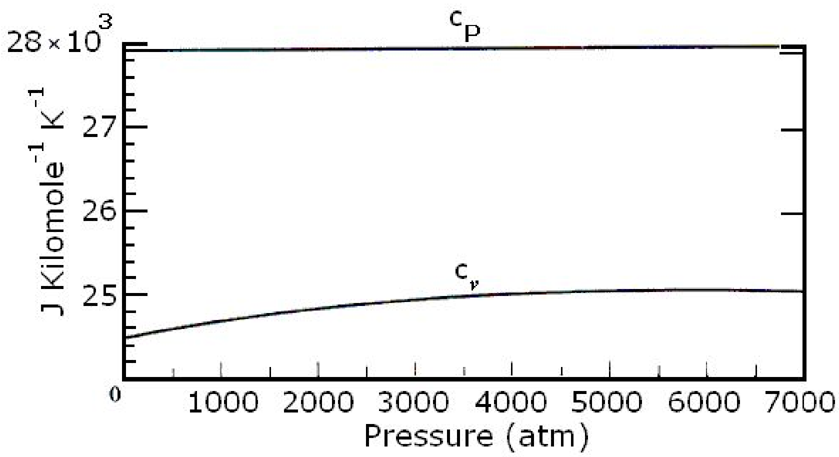
- دراسة الشكل 3-8: قيمة دولون و ب Dulong and Petit value

- لدرجات حرارة غ مرتفعة (لغاية 250 °C تقريباً) تتساوى c_P و c_v ا ولية عند P = 1atm للنحاس.

- بالقرب من الصفر ا طلق تؤول السعتان بسرعة إ الصفر، وتشترك معظم الأجسام الصلبة ذه ا اصية على الرغم من اختلاف قيمة درجة ا رارة ال تبدأ عندها قيمة السعتين لدرجات حرارة أعلى تواصل cP تزايدها ح أن c_v تصبح تقريباً ثابتة عند القيمة 3R (تقريباً $25\ KJ\ kilomole^{-1}\ K^{-1}$) حيثُ R هو ثابت الغاز ا ثا .

تتصرف معظم الأجسام الصلبة بنفس الطريقة وتؤول قيمةc_v ا إ 3R عند درجات حرارة عالية. تسمى هذه القيمة "*قيمة دولون و ب*" (Dulong and Petit value) نسبة إ الكيميائي دولون والفيزيائي ب (الفرنسيين) اللذين اكتشفا هذه النتيجة.

مع أن هناك صلة ضعيفة بين الأجسام الصلبة والغازات فإن النظرية ا ركية تتوقع هذه القيمة للسعة ا رارية النوعية للأجسام الصلبة عند درجات حرارة عالية. يبين الشكل 3-9 التا تغ c_P و c_v للزئبق عند T = 0 °C لقيم للضغط من 0 atm وحتى 7000 atm. نلاحظ من هذا الشكل أن:



الشكل 3-9: تغ c_P و c_v ا ولية للزئبق عند T = 0 °C

- تغ c_P و c_v مع الضغط صغ جداً مقارنة بتغ ا مع درجة ا رارة الشكل السابق للنحاس.
- لا تعتمد c_P على قيمة الضغط الثابت وقيمتها تساوي 28 KJ kilomole^{-1} K^{-1} وتكون قيمة c_v ثابتة للضغوط العالية عند القيمة 3R.

يبين ا دول 3-2 التا قيم c_P/R و c_v/R لعدد من الغازات الأحادية الذرات مثل ا يليوم والنيون والأرغون والثنائية الذرات (ا يدروج والأكسج والنيتروج) والثلاثية الذرات (ثا أكسيد الكربون والأمونيا).

الغاز		c_P/R	c_v/R	$\frac{c_P - c_v}{R}$
ا يليوم	He	2.50	1.506	0.991
النيون	Ne	2.50	1.502	0.975
الأرغون	A	2.51	1.507	1.005
ا يدروج	H_2	3.47	2.47	1.00
الأكسج	O_2	3.53	2.52	1.01
النيتروج	N_2	3.5	2.50	1.00
ثا أكسيد الكربون	CO_2	4.47	3.47	1.00
الأمونيا	NH_3	4.41	3.32	1.10

ا دول 3-2: قيم c_P و c_v لبعض الغازات عند درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة

هناك ثلاث ملاحظات هامة تظهر عند قراءتنا للجدول السابق وهي:

للغازات أُحادية الذرات $c_v/R \approx 3/2=1.50$ و $c_P/R \approx 5/2=2.50$

للغازات ثنائية الذرات $c_v/R \approx 5/2=2.50$ و $c_P/R \approx 7/2=3.50$

ميع الغازات $c_P - c_v = R$ ، وسوف د هذه العلاقة لاحقاً.

12-3 ا زان ا راري Heat Reservoir

تعطى كمية ا رارة الكُلية ال تسري إ نظام ما عملية ما بالعلاقة:

$$Q = \int d'Q = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT = n\int_{T_1}^{T_2} c\,dT \qquad (31\text{-}3)$$

دى محدد من درجات ا رارة حيثُ يمكن اعتبار السعة ا رارية C ثابتة فإن:

$$Q = C\,(T_2 - T_1) = n\,c\,(T_2 - T_1) \qquad (32\text{-}3)$$

تنبئنا العلاقة السابقة أنه لسريان حراري محدد فإن هناك علاقة عكسية بين السعة ا رارية والتغ درجة ا رارة، وبالتحديد أنه لسريان حراري محدد فإن التغ درجة حرارة النظام يكون صغ اً جداً إذا كانت السعة ا رارية كب ة جداً.

يسمى النظام الذي تلك سعة حرارية عالية يث أن سريان ا رارة منه أو إليه لا يؤدي إ تغ سوس درجة ا رارة ا زان ا راري. و ذا فإنه يمكن اعتبار كُل عملية ضع ا نظام اس مع خزان حراري عملية أيزوحرارية.

13-3 حرارة التحول - الإنثال Heat of Transformation - Enthalpy

شرحنا سابقاً تغ ات الطور للمادة بطريقة وصفية و نتطرق إ الشغل أو ا رارة ال تصاحب هذه التغ ات. سوف نعا هذا ا وضوع هذه الفقرة. اعت جزءاً من عملية أيزوحرارية إحدى ا ناطق التالية: صلب-سائل، سائل-بخار و صلب-بخار، ولنفترض أن التحول دث لكتلة m من صلب إ سائل، من سائل إ بخار أو من صلب إ بخار. تص النظام هذه ا الة حرارة وتعرف حرارة التحول النوعية بالنسبة:

$$\frac{\text{heat absorbed}}{\text{m}} = l \qquad (33\text{-}3)$$

وحدة l هي J/kg. (يمكن أيضاً تعريف حرارة التحول ا ولية باستبدال m بـ n التعريف السابق)

يصاحب تغ الطور دوماً تغ ا جم وبالتا فإن هناك دوماً شغلاً يتم من النظام أو عليه (ما عدا النقطة ا رجة حيثُ تتساوى ا جوم النوعية للسائل والبخار).

إذا كان التغ أيزوحرارياً فالضغط ثابت أيضاً ويعطى الشغل ا بذول من النظام بالعلاقة:

$$w = P\,(v_f - v_i) \qquad (34\text{-}3)$$

ومن القانون الأول فإن:

$$u_f - u_i = l - P\,(v_f - v_i) \qquad (35\text{-}3)$$

أو

$$l \equiv (u_f - u_i) + P\,(v_f - v_i) = (u_f + P\,v_f) - (u_i + P\,v_i) \qquad (36\text{-}3)$$

يظهر ا موع $u + Pv$ مواضع عدة الث موديناميكا، و ا أن P، v و u كلها خواص للنظام فإن حاصل ا مع السابق خاصية للنظام أيضاً وتسمى "إنثا " وتكتب على الصورة: $h = u + Pv$ ووحد ا

هي J/kg (أو J/Kilomole)، وبالتا :

$$l \equiv \Delta h = h_f - h_i \qquad (37\text{-}3)$$

أي أن حرارة التحول تساوي الفرق ب الإنثا النهائية والإنثا الابتدائية أو التغ الإنثا . سوف نرى لاحقاً أن هذه حالة خاصة من خاصية عامة للإنثا وهي أن سريان ا رارة أية عملية أيزوبارية منعكسة يساوي التغ الإنثا .نسم l_{sl}، l_{lv} و l_{sv} حرارة التحول من صلب إ سائل، من سائل إ بخار ومن صلب إ بخار على التوا . تسمى هذه الكميات حرارة الانصهار (fusion)، التبخ (vaporization) والتسامي (sublimation) على التوا . (سوف يز لاحقاً أطوار الصلابة، السيولة والغازية لبعض ا صائص بوضع ' ، " أو "' على الترتيب.)

مثال 2-3: اعت تغ الطور للماء من سائل إ ار عند درجة حرارة 100 °C وعند P = 1 atm، (هذه الظروف $v'' = 10^{-3}\ m^{-3}$ و $v''' = 1.8\ m^{-3}$)

إن حرارة التبخ هنا تساوي: $l_{lv}'' = h''' - h$ وهذه تساوي 22.6×10^5 J/kg

وبالتا فإن:

$$w = P\,(v''' - v'') = 1.013 \times 10^5\,(18 - 0.001) \approx 1.7 \times 10^5\ J\ kg^{-1}$$

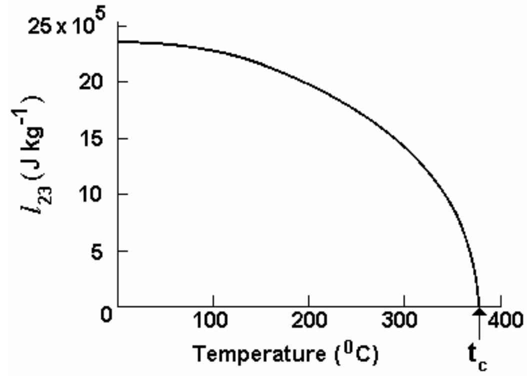
ويكون التغ الطاقة الداخلية هو:

$$\Delta u = u''' - u'' = l_{lv} - w = 20.9 \times 10^5\ J\ kg\text{-}1 \approx 2.1\ MJ\ kg^{-1}$$

أي أن 92% من حرارة التحول نا ة عن زيادة الطاقة الداخلية و 58% عن الشغل اللازم عمله للمحافظة على الضغط ثابتاً للسماح للبخار بالانتشار.

يبين الشكل 3-10 حرارة التبخ للماء بدلالة درجة ا رارة. تتناقص l_{lv} بازدياد درجة ا رارة وتصبح

صفراً عند درجة ا ,رارة ا ,رجة حيث تصبح خواص السائل والبخار متشا ة. حيث أن الإنثال h دالة حالة فإن قيمتها تعتمد فقط على حالة النظام، وبالتا عملية دورية فإن $\Delta h = 0$. يمكن باستخدام هذه ا قيقة إ اد علاقة بـ حرارات التحول الثلاث عند النقطة الثلاثية.



الشكل 3-10: حرارة التبخ للماء بدلالة درجة ا ,رارة

اعتـ عملية دورية حول النقطة الثلاثية وقريبة جداً منها يث أن تغـ h ـدث أثناء عمليات التحول. لندع أولاً ا ادة ا الة الصلبة تتحول إ ار ثُم إ سائل ثانياً وتعود إ ا الة الصلبة ثالثاً. هناك سريان حرارة النظام العملية الأو وزيادة الإنثال :

$$\Delta h_1 = l_{13} = l_{sv} \qquad (38\text{-}3)$$

العمليتين التاليتين تسري ا ,رارة من النظام ولدينا:

$$\Delta h_3 = -\,l_{12} = -\,l_{sl} \quad \text{و} \quad \Delta h_2 = -\,l_{23} = -\,l_{lv} \qquad (39\text{-}3)$$

و ا أن $\Delta h = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = 0$ فإن:

$$l_{13} - l_{23} - l_{12} = 0 \qquad (40\text{-}3)$$

أو

$$l_{13} = l_{23} - l_{12} \qquad (41\text{-}3)$$

أي أن حرارة التسامي عند النقطة الثلاثية تساوي حاصل ع حرارة التبخ وحرارة الانصهار.

14-3 الصيغة العامة للقانون الأول - تعميم قانون الشغل والطاقة

بعد أنْ تعاملنا حتى الآن مع أنظمة لا تتغ طاقتها ا ركية ولا طاقة الوضع ا سوف نأخذ بع الاعتبار تغ الطاقة ا يكانيكية (الطاقة ا ركية وطاقة الوضع) لأنظمة ث موديناميكية هذه الفقرة.

ينص قانون الشغل والطاقة ا يكانيكا على أن التغ طاقة حركة نظام ما ΔE_K يساوي الشغل الكلي ا بذول على النظام W. أي أن، وباستخدام اصطلاح الإشارة السالبة الث موديناميكا:

$$\Delta E_K = - W \qquad (42\text{-}3)$$

بشكل عام تتغ الطاقة الداخلية لنظام ما وكذلك طاقته ا ركية عملية ما كنتيجة لسريان حراري Q إ النظام ونتيجة لبذل شغل W عليه، أي أن:

$$\Delta U + \Delta E_K = Q - W \qquad (43\text{-}3)$$

وإذا كان النظام خاضعاً أيضاً لقوة افظة خارجية فإن الشغل الذي تبذله هذه القوة W_c يساوي التغ طاقة الوضع للنظام ΔE_p. وباستخدام اصطلاح الإشارة السالبة الث موديناميكا:

$$\Delta E_p = + W_c \qquad (44\text{-}3)$$

سوف نعرف الكمية W^* وال تساوي الشغل $W - W_c$، عندها فإن العلاقة 3-35 السابقة تكتب على الصيغة التالية:

$$\Delta U + \Delta E_K = Q - W = Q - (W^* + W_c) = Q - W^* - W_c \qquad (45\text{-}3)$$

أو

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_p = Q - W^* \qquad (46\text{-}3)$$

إذا عرفنا الطاقة الكُلية للنظام بالعلاقة:

$$E = U + E_K + E_p \qquad (47\text{-}3)$$

فإن:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_p \qquad (48\text{-}3)$$

و عملية ينتقل فيها النظام من ا الة a وال طاقته الكُلية فيها هي E_a إ ا الة b وال طاقته الكُلية فيها هي E_b فإن:

$$\Delta E = E_b - E_a = Q - W^* \qquad (49\text{-}3)$$

ولتغ تفاضلي $d'Q$ و$d'W^*$ فإن التغ التفاضلي dE هو:

$$dE = d'Q - d'W^* \qquad (50\text{-}3)$$

تعت العلاقتان السابقتان تعميماً للقانون الأول الديناميكا ا رارية وينظر إليهما كتعميم لقانون الشغل والطاقة الديناميكا من حيثُ أن الديناميكا ا رارية تدخل الطاقة الداخلية ضمن طاقة النظام الكُلية والسريان ا راري الذي يمكن أنْ يتم بين النظام و يطه والشغل W^*.

- القانون الأول وقانون حفظ الطاقة

إن إدخال مفهوم الطاقة الداخلية ضمن طاقة النظام الكُلية الذي ح لنا بتعميم قانون الشغل والطاقة لا س قانون حفظ الطاقة، لأن الأخ صا حالة الأنظمة ا عزولة، أي تلك ال لا تتبادل الطاقة مع يطها. لقد اعت نا الفقرة السابقة أن هناك سرياناً حرارياً إ النظام وهذا يع أن النظام يتفاعل مع يطه وبالتا فإنه ليس معزولاً.

إذا كان النظام معزولاً فإن هذا يع أنه لا يوجد سريان حراري إ النظام ولا يوجد شغل مبذول عليه أي أن $Q = 0$ و $W^* = 0$ وبالتا أن $\Delta E = 0$ حسب العلاقة 3-46، أي أن طاقة النظام الكُلية تبقى ثابتة

وهكذا يتحقق قانون حفظ الطاقة للأنظمة ا عزولة. و ا الة ا اصة ال تكون فيها طاقة ا ركة للنظام ثابتة وطاقة وضعه ثابتة، كحالة نظام معزول موجود حالة سكون فإن الطاقة الداخلية تكون ثابتة أيضاً.

الفصل الرابع

القانون الأول- متابعة

1-4 معادلة الطاقة Energy Equation

1-1-4 مقدمة - تعريف معادلة الطاقة

رأينا أن الطاقة الداخلية u ادة نقية حالة اتزان ديناميكي حراري خاصية من خواص النظام. هذا يع أن du تفاضل تام وأن تغ u بين حال اتزان لا يعتمد على ا سار ا تبع من ا الة الابتدائية حتى ا الة النهائية.

معادلة الطاقة هي علاقة رياضية تربط ب الطاقة الداخلية لنظام ث موديناميكي ومتغ اته. الأنظمة ال يمكن وصفها با تغ ات P و V و T وال ترتبط معاً معادلة ا الة فإنه بالإمكان التعب عن الطاقة الداخلية بدلالة أي زوج من هذه ا تغ ات. أي أن معادلة الطاقة حالة اعتبار زوج ا تغ ين V و T مثلاً تكون على الصيغة:

$$f\,(u,V,T) = 0 \qquad (1\text{-}4)$$

2-1-4 خواص معادلة الطاقة

تلف معادلة الطاقة، كما معادلة ا الة، من مادة إ أخرى، ولا يمكن اشتقاق معادلة الطاقة من معادلة ا الة وإنما ب إ ادها بشكل مستقل. تحدد ا عادلتان، معادلة ا الة ومعادلة الطاقة، معاً يع خواص ا ادة وبشكل تام.

تعرف معادلة الطاقة نظام إحداثيات ديكار سطحاً يسمى سطح الطاقة. إذا كانت ا عادلة تعبر عن العلاقة ب u وا تغ ين V و T مثلاً، فإن السطح يسمى سطح الطاقة أو u-V-T (سطح u-P-T وسطح u-V-P ا السطحان الآخران ا رادفان).

وبطريقة مشا ة ا رأيناه حالة معادلة ا الة فإنه يمكن وصف سطح الطاقة بدلالة ا شتقات ا زئية للمتغ

u عند أية نقطة أو ميل خطوط السطح ا اهين متعامدين كُل على الآخر، وسوف نرى أن هذا يعطينا معادلة الطاقة. وبشكل مشابه إذا كانت معادلة الطاقة معروفة فإنه بالإمكان رسم السطح وإ اد ا شتقات ا زئية عند أية نقطة وال تساعدنا إ اد كميات فيزيائية تتعلق بالنظام ا دروس أو ا ادة ا دروسة.

2-4 العلاقة بين u وا تغ ين v و T — T and v independent

سندرس هنا اعتماد الدالة u على ا تغ ين v و T ونرى كيف تسمح لنا معادلة الطاقة بالتوصل إ معرفة خواص نظام ث موديناميكي. نقطة البداية تتمثل اعتبار أن du تفاضل تام. تمثل ا عادلة التالية فرق الطاقة ب حالتين متجاورتين سطح الطاقة u-T-v:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \qquad (2\text{-}4)$$

نذكر بأن ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ تمثل ميل خط الأيزوحجمي v وأن ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ تمثل ميل خط الأيزوحراري T.

يمكن بفضل القانون الثا الث موديناميكا حساب $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ من معادلة ا الة، كما سنرى لاحقاً. أما بالنسبة للمشتقة $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ فيجب قياسها ياً وسوف نرى أ يتها الفيزيائية الآن. لنعت القانون الأول الديناميكا ا رارية لعملية منعكسة:

$$d'q = du + d'w = du + P\,dv \qquad (3\text{-}4)$$

عند تعويض du من ا عادلة 4-2 ا عادلة السابقة د أن:

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \qquad (4\text{-}4)$$

و ا الة ا اصة عندما تتم العملية بثبوت ا جم، أي عندما يكون $dv = 0$ (الشغل هنا يساوي صفراً و $d'q$ تساوي التغ الطاقة الداخلية) فإن:

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = c_v\, dT \qquad (5\text{-}4)$$

أي أن:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \qquad (6\text{-}4)$$

وهذا يع أن c_v هي ميل خط الأيزوحجمي v، أي أن السعة ا رارية بثبوت ا جم (عند ا جم v) ا قاسة تحدد هندسياً ميل الأيزوحجمي v عند أية نقطة. وبعبارة مكافئة دد ميل الأيزوحجمي v قيمة السعة ا رارية بثبوت ا جم (عند ا جم v). إن قياس c_v ياً علُ إمكانية رسم ا طوط الأيزوحجمية كناً.

كنا قد رأينا دراستنا السابقة أن معرفة التمددية β دد ميل الأيزوحجمي v سطح P-v-T ويساهم ذلك رسم السطح وبالتا معرفة معادلة ا الة (عرفة معادلة ا الة اماً يلزمنا أيضاً معرفة κ وسوف نرى أن ذلك يكافئ حاجتنا عرفة c_P).

وكما عملنا باستبدال ا شتقة $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ بالكمية βv فإن بالإمكان استبدال ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ بالسعة ا رارية النوعية c_v وتكتب ا عادلة 4-4 على الصيغة التالية:

$$d'q = c_v\, dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \qquad (7\text{-}4)$$

عملية بثبوت الضغط، أي إذا كان $dP = 0$ فإن: $d'q = c_P\, dT$ وتكتب العلاقة السابقة كالتا :

$$c_P\, dT_P = c_v\, dT_P + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_P \qquad (8\text{-}4)$$

وبالقسمة على dT واستبدال $\frac{dv_P}{dT_P}$ بـ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$:

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (9\text{-}4)$$

مع أننا اشتقينا هذه العلاقة انطلاقاً من عمليات واصفات خاصة إلا أننا نستطيع القول بأنها علاقة عامة ب

كميات يعها خواص للنظام أية حالة اتزان بينها. يمكن حساب الكميات الطرف الأ ن من معادلة

ا الة وبالتا فإننا نستطيع إ اد c_v إذا قيست c_P، وهذا مهم جداً لصعوبة قياس c_v حالات كث ة كا واد

الصلبة.

عملية بثبوت درجة ا رارة، أي إذا كان dT =0 فإن:

$$d'q_T = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv_T + P\, dv_T \qquad (10\text{-}4)$$

ما ويه هذه ا عادلة من معلومات هو أن سريان ا رارة إ نظام ما عملية منعكسة بثبوت درجة ا رارة

يساوي موع الشغل الذي يبذله النظام والزيادة طاقته الداخلية.

لاحظ أنه ليس من ا فيد تعريف السعة النوعية بتثبيت درجة ا رارة (c_T) با عادلة $\mathbf{d'q_T = c_T\, dT}$ لأن

$\mathbf{d'q_T}$ لا تساوي الصفر عندما تكون dT = 0 ولذلك تكون $c_T = \pm\infty$ حيثُ يمكن أنْ تكون $\mathbf{d'q_T}$

سالبة أو موجبة. وبعبارة أُخرى نقول أن النظام يتصرف العملية الأيزوحرارية كما لو أن له سعة حرارية

لا ائية حيثُ يمكن أنْ تسري إ النظام أو منه حرارة دون أنْ ينشأ عن ذلك تغ درجة ا رارة.

وأخ اً عملية أدياباتية منعكسة reversible adiabatic process وال تكون فيها **d′q = 0**

فإن:

$$c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_T + P\right] \qquad (11\text{-}4)$$

يع الرمز السفلي s عن حقيقة أن الإنترو ثابتة عملية أدياباتية منعكسة وسوف نرى لاحقاً ما ا قصود

بذلك.

مثال 4-1: تعطى الطاقة الداخلية النوعية لغاز فان در فالس بالعلاقة:

$$u = c_v\,T - \frac{a}{v} + \text{constant}$$

أ) أُرسم سطح u-v-T باعتبار أن c_v ثابتة.

ب) أثبت أنه لغاز فان در فالس:

$$c_P - c_v = R\,\frac{1}{1 - \dfrac{2a(v-b)^2}{R\,T\,v^3}}$$

الحـــل:

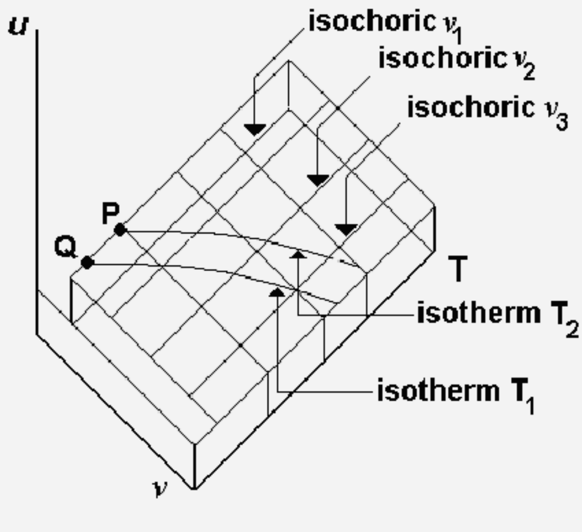
أ) لرسم سطح u-T-v فإننا نرى أن أيزوحرارياً مثل T_1 الشكل عبارة عن قطع ناقص وأن أيزوحجمياً مثل v_1 عبارة عن علاقة خطية بـ u و T.

ب)

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{a}{v^2} + P\right) = \frac{R\,T}{(v-b)}\quad \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P =$$

$$c_P - c_v = \frac{\dfrac{R\,T}{(v-b)}}{\dfrac{1}{R\,(v-b)}\left[\left(\dfrac{-2a}{v^3}\right)(v-b)^2 + RT\right]} = R \times \frac{1}{1 - \dfrac{2a\,(v-b)^2}{R\,T\,v^3}}$$



مثال 4-2: معادلة ا الة لغازٍ ما هي: $(P + b)\, v = R\, T$ وتعطى طاقته الداخلية بالعلاقة:

$$u = a\,T + b\,v + u_0$$

أ) أحسب c_v. ب) أثبت أن $c_P - c_v = R$

ج) أثبت باستخدام العلاقة (الصا ة للعمليات الأدياباتية) $c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]$ أن $T\,v^{R/c_v} = \text{constant}$.

ا ل:

أ)
$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = a$$

ب)
$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = (P+b)\times\left(\frac{\partial (R\,T/(P+b))}{\partial T}\right)_P = R$$

ج)
$$c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] = (P+b) = \frac{R\,T}{v}$$

$$\frac{\partial T}{T} + \frac{R}{c_v}\left(\frac{\partial v}{v}\right) = 0 \;\Leftrightarrow\; \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v}\left(\frac{\partial v}{v}\right) = 0$$

وبالتكامل د أن:

$$\ln T + \ln\left(v^{R/c_v}\right) = 0 \;\Leftrightarrow\; T\,v^{R/c_v} = K = \text{constant}$$

3-4 العلاقة بين h وا تغ ين P و T — T and P independent

الإنثال h كما الطاقة الداخلية ادة نقية خاصية من خواص النظام. هذا يع أن dh تفاضل تام وأن تغ h بين حال اتزان لا يعتمد على ا سار ا تبع من ا الة الابتدائية حتى ا الة النهائية.

تعرف ا عادلة ال تربط ب الإنثال وأي زوج من متغ ات النظام، نظام إحداثيات ديكار سطحاً

يسمى، مثلاً، سطح h-P-T إذا كانت ا عادلة تعبر عن العلاقة بـ h وا تغ ين P و T (سطح h-V-T وسطح h-V-P ا السطحان الآخران ا رادفان). تمثل ا عادلة التالية فرق الإنثا بين حا اتزان متجاورتين سطح h-P-T:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad (12\text{-}4)$$

سوف نرى لاحقاً أننا نستطيع حساب ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$ من معادلة ا الة. لاستنباط ا شتقة ا زئية الأخرى، $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$ سوف نبدأ من تعريف الإنثا والتفاضل dh.

$$h = u + Pv$$

ويعطى التفاضل dh بين أي حالتين متجاورتين تلفان بالتفاضلين dv و dP بالعلاقة:

$$dh = du + P\,dv + v\,dP \qquad (13\text{-}4)$$

وباستخدام الصيغة الرياضية للقانون الأول الث موديناميكا (ا عادلة 4-3) د:

$$d'q = du + d'w = du + P\,dv = dh - v\,dP \qquad (14\text{-}4)$$

عند تعويض dh من ا عادلة 4-11 ا عادلة السابقة د أن:

$$d'q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP \qquad (15\text{-}4)$$

و ا الة ا اصة عندما تتم العملية بثبوت الضغط، أي عندما يكون $dP = 0$ فإن:

$$d'q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT = c_P\, dT \Leftrightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P \qquad (16\text{-}4)$$

وهذا يع أن c_P هي ميل خط الأيزوباري P، أي أن السعة ا رارية بثبوت الضغط (عند الضغط P) ا قاسة تحدد هندسياً ميل الأيزوباري P عند أية نقطة. وبعبارة مكافئة دد ميل الأيزوباري P قيمة السعة ا رارية

بثبوت الضغط (عند الضغط P). إن قياس c_P يأ عل رسم ا طوط الأيزوبارية كناً.

تكتب ا عادلة 4-14 على الصيغة التالية:

$$d'q = c_P\, dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP \qquad (17\text{-}4)$$

عملية بثبوت ا جم، أي إذا كان $dv = 0$ فإن: $d'q = c_P\, dT$ وتكتب العلاقة السابقة كالتا :

$$c_v\, dT_v = c_P\, dT_v + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP_v \qquad (18\text{-}4)$$

وبالقسمة على dT_v واستبدال $\frac{dP_v}{dT_v}$ بـ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$

$$c_P - c_v = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \qquad (19\text{-}4)$$

مع أننا اشتقينا هذه العلاقة انطلاقاً من عمليات واصفات خاصة إلاّ أننا نستطيع القول بأنها علاقة عامة بـ

كميات يعها خواص للنظام أية حالة اتزان بينها.

عملية بثبوت درجة ا رارة، أي إذا كان $dT = 0$ فإن:

$$d'q_T = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP_T \qquad (20\text{-}4)$$

وأخ اً عملية أدياباتية منعكسة (**$d'q = 0$**) فإن:

$$c_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] \qquad (21\text{-}4)$$

4-4 العلاقة بين u وا تغ ين v و P — P and v independent

العلاقة بين h وا تغ ين v و P

سندرس هنا، على التوا ، اعتماد الدالة u والدالة h على ا تغ ين v و P بطريقة مشا ة ا عملناه الفقرتين السابقتين. سوف نبدأ من ا عادلة التالية وال تمثل فرق الطاقة ب حالتين اتزان متجاورتين سطح الطاقة u-P-v:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv \qquad (22\text{-}4)$$

لا تمثل ا شتقتان ا زئيتان $\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v$، $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P$ أية خاصية إضافية مقارنة با شتقات ا زئية ال رأيناها حتى الآن. لنعد إ العلاقة (4-2):

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

يعطى التفاضل التام dT بدلالة التفاضلين dv و dP بالعلاقة:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv \qquad (23\text{-}4)$$

وبوضع قيمة التفاضل dT ا ُعادلة 4-2 د أن:

$$du = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v\right] dP + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv \qquad (24\text{-}4)$$

وبا قارنة مع ا ُعادلة 4-22 د أن:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \qquad (25\text{-}4)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$$

ومنها

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \qquad (26\text{-}4)$$

تمثل ا ُعادلة التالية تفاضل الإنثال ب حال اتزان متجاورتين تلفان بالتفاضلين dv و dP:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P dv \qquad (27\text{-}4)$$

لا تمثل ا شتقتان ا زئيتان $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_v$ ، $\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P$ أية خاصية إضافية مقارنة با شتقات ا زئية ال رأيناها حتى الآن. لنعد إ العلاقة (4-11):

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

وبوضع قيمة التفاضل dT من ا ُعادلة (4-23) ا ُعادلة السابقة د أن:

$$dh = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T\right]dP + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P\right]dv \qquad (28\text{-}4)$$

وبا قارنة مع ا ُعادلة 4-26 د:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \qquad (29\text{-}4)$$

و:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \qquad (30\text{-}4)$$

هناك خواص أُخرى من خواص النظام الث موديناميكي يمكن أنْ نعبر عنها كدالة لـ PvT. وبشكل عام فإننا

نستطيع تعميم العلاقة 4-24، 4-25 (والعلاقتان 4-28، 4-29) لأية خاصية w تعتمد على ثلاثة متغ ات x، y و z بالعلاقتين التاليتين:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \qquad \text{(4-31-أ)}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \qquad \text{(4-31-ب)}$$

تمثل ا عادلة 4-31-أ قاعدة السلسلة للمشتقات ا زئية بتثبيت أحد ا تغ ات. إذا استبدلنا ا ُعادلتين السابقتين ا تغ w با تغ u، وا تغ ات (x, y, z) با تغ ات (v, P, T) على الترتيب فإننا صل على ا ُعادلتين

4-24 و 4-25. وإذا استبدلنا ا ُعادلتين السابقتين ا تغ w با تغ h، وا تغ ات (x, y, z) با تغ ات (P, v, T) على الترتيب فإننا صل على ا ُعادلتين 4-28 و 4-29.

رين (مثال 4-3): أثبت العلاقات التالية:

أ) عملية أيزوحرارية:

$$d'q_T = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv_T + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP_T \qquad \text{(4-32)}$$

ب) عملية أدياباتية:

$$c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \qquad \text{(4-33)}$$

4-5 ربة غاي - لوساك - جول و ربة جول - ثومسون

1-5-4 مقدمة

تصف ا لمشتقتان ا لجزئيتان $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ و $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$، على التوا ، كيف تتغ الطاقة الداخلية مع ا لحجم وكيف تتغ الإنثال مع الضغط عند درجة حرارة ثابتة. لقد ذكرنا سابقاً أنه وبفضل القانون الثا الث موديناميكا يمكن حساب هاتين ا لمشتقتين من معادلة ا الة، و هذه الفقرة سوف نرى كيف يمكن قياسهما لنظام غازي. لا يوجد جهاز يقيس الطاقة الداخلية (أو التغ فيها) مباشرة وكذلك بالنسبة للإنثال . وا لمخرج هو التا :

باستخدام قاعدة السلسلة للمشتقات ا لجزئية يمكن أنْ نكتب:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v = -1 \qquad (34\text{-}4)$$

أو

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \qquad (35\text{-}4)$$

تنبئنا العلاقة السابقة أنه بمعرفة السعة ا لحرارية النوعية بتثبيت ا لحجم وبقياس التغ درجة ا لحرارة بدلالة ا لحجم عملية تكون فيها الطاقة الداخلية ثابتة فإنه بالإمكان حساب $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$.

وباستخدام قاعدة السلسلة للمشتقات ا لجزئية يمكن أن نكتب أيضاً:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_h\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P = -1 \qquad (36\text{-}4)$$

أو

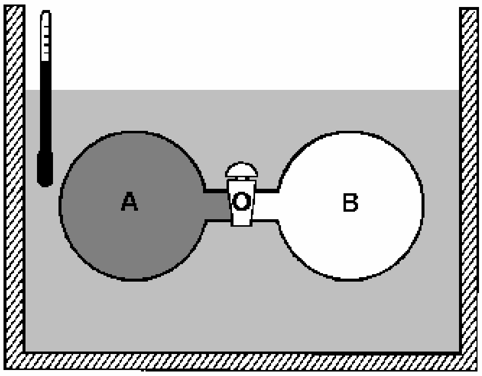
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -c_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \qquad (37\text{-}4)$$

وتنبئنا العلاقة السابقة أنه بمعرفة السعة ا لحرارية النوعية بتثبيت الضغط وبقياس التغ درجة ا لحرارة بدلالة

الضغط عملية تكون فيها الإنثال ثابتة فإنه بالإمكان حساب $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$.

2-5-4 فكرة غاي-لوساك - معامل جول

كان الكيميائي الفرنسي جوزيف غاي-لوساك، أول من درس علاقة الطاقة الداخلية با جم منتصف القرن التاسع عشر، وتلاه الفيزيائي جيمس بريسكوت جول. يبين الشكل 4-1 التا ا هاز ا ستخدم لقياس $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$.



الشكل 4-1: جهاز غاي-لوساك - جول

تتصل القارورة A ال وي الغاز ا ُراد دراسته بقارورة B ء أنبوب يتوسطه صنبور (O). يكون الصنبور مغلقاً البداية. النظام ا كون من القارورتين مغمور حوض وي كتلة محددة من ا اء ويستخدم ميزان حرارة لقياس درجة حرارة ا اء. سوف نفترض أن ضياع ا رارة بين ا وض و يطه مهمل أو أنه مأخوذ ا سبان.

يترك النظام حتى يصل إ حالة اتزان حراري وال يدل عليها استقرار مؤشر ميزان ا رارة طبقاً للقانون الصفري الث موديناميكا. يفتح الصنبور ويتمدد الغاز دداً حراً ء الأنبوب و لأ القارورة ا فرغة. إن الشغل ا بذول عملية التمدد ا ر يساوي صفراً (W=0). يصل النظام إ حالة اتزان ويصبح الضغط

القارورتين ثابتاً. إذا حصل وتغ ت درجة حرارة الغاز فإن هناك سريان حرارة بين الغاز وحوض ا اء وتبعاً لذلك سوف تتغ قراءة ميزان ا رارة.

وجد غاي-لوساك من جهة وجول من جهة أُخرى، أن تغ درجة حرارة ا اء، هذا إن وجد، صغ جداً وليس من السهل الكشف عن حدوثه. تؤكد التجارب ا ديثة، وال تستخدم أجهزة أكثر حساسية من جهاز غاي-لوساك وجول الاستنتاج السابق، فا شكلة هذا الأخ هو أن السعة ا رارية للماء كب ة وبالتا فإن التغ درجة ا رارة صغ جداً،.

إن هذا يع أن السريان ا راري يساوي صفراً تقريباً. نستطيع القول هنا أن التغ درجة ا رارة لغاز مثا عملية دد حر يساوي صفراً. (Q=0 و W=0).

وحسب القانون الأول الديناميكا ا رارية فإن التغ الطاقة الداخلية هذه ا الة 0 = ΔU

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0 \quad \text{غاز مثا} \qquad (38\text{-}4)$$

تسمى ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ معامل جول (Joule coefficient) ويعطى الرمز η.

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \qquad (39\text{-}4)$$

مع أن معامل جول لغاز مثا يساوي صفراً فإنه لا يساوي صفراً حالة غاز حقيقي.

3-5-4 معادلة الطاقة لغاز مثا - سطح u-v-T لغاز مثا

من ا ُعادلة 4-33 $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$، فإنه ولغاز مثا ، حيثُ أن c_v قيمة محددة:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad (40\text{-}4)$$

تع العلاقة السابقة أن تغ الطاقة الداخلية النوعية لغاز مثا بدلالة ا جم عملية أيزوحرارية يساوي صفراً، أي أن الطاقة الداخلية النوعية لا تعتمد على ا جم وإنما تعتمد على درجة ا رارة فقط $u = u(\mathrm{T})$. وهذا يع أن الأيزوحراريات سطح u-v-T عبارة عن خطوط مستقيمة موازية للمحور ا ُمثل للحجم.

إن هذا يقودنا أيضاً إ حقيقة أنه لغاز مثا فإن ا شتقة ا زئية $\left(\frac{\partial u}{\partial \mathrm{T}}\right)_v$ مشتقة تامة $\left(\frac{\partial u}{\partial \mathrm{T}}\right)_v = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{dT}}$، وبالتا فإن:

$$\mathrm{c}_v = \left(\frac{\partial u}{\partial \mathrm{T}}\right)_v = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{dT}} \Rightarrow \mathrm{d}u = \mathrm{c}_v\,\mathrm{dT} \qquad (41\text{-}4)$$

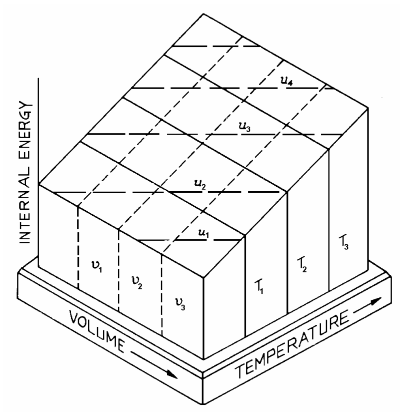
يعطي تكامل ا ُعادلة السابقة معادلة الطاقة لغاز مثا :

$$\int_{u_0}^{u} \mathrm{d}u = u - u_0 = \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} \mathrm{c}_v\,\mathrm{dT} \qquad (42\text{-}4)$$

حيثُ u_0 تمثل الطاقة الداخلية للنظام عند درجة حرارة مرجع T_0. إذا اعت نا أن c_v ثابتة دى من درجات ا رارة بين T_0 و T (وهذا افتراض معقول كما رأينا دراستنا للسعة ا رارية النوعية بتثبيت ا جم) فإن:

$$u(\mathrm{T}) = u_0 + c_v\,(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0) \qquad (43\text{-}4)$$

أي أن الطاقة الداخلية تتزايد خطياً مع درجة ا رارة عند حجم ثابت. يبين الشكل 4-2 سطح u-v-T لغاز مثا (سعته ا رارية النوعية c_v ثابتة).



الشكل 4-2: سطح u-v-T لغاز مثا

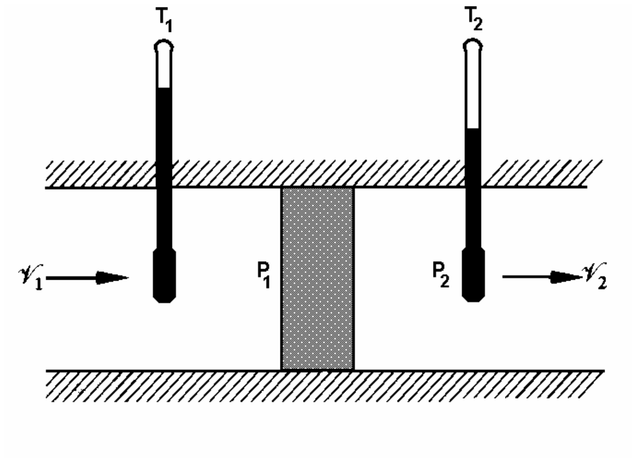
عند درجة حرارة ثابتة تكون الطاقة الداخلية ثابتة ومستقلة عن ا جم، أو وبعبارة مكافئة، فإن الأيزوحراريات عبارة عن خطوط مستقيمة موازية للمحور *v*. وعند حجم ثابت تتزايد *u* خطياً مع درجة ا رارة حسب العلاقة 4-41، أو وبعبارة مكافئة، فإن الأيزوحجميات عبارة عن خطوط مستقيمة ميلها يساوي السعة ا رارية النوعية بتثبيت *v*.

4-5-4 ربة جول - ثومسون (كِلْفن)

لتفادي صعوبة قياس التغ الصغ درجة ا رارة عملية دد حر جهاز غاي-لوساك-جول ابتدع جول وثومسون (الذي أصبح اللورد كلفن) ربة لا ول فيها السعة ا رارية للمحيط من قياس هذا التغ .

- جهاز جول - ثومسون - سريان مائع مستقر

يبين الشكل 4-3 مبدأ ربة جول وثومسون. يجـ تدفق من الغاز موجود عند ضغط P_1 ودرجة حرارة T_1 على ا رور ء حاجز مسامي ليخرج بعدها ت ضغط أقل P_2 ودرجة حرارة T_2. يكون ا هاز معزولاً حرارياً ويترك النظام لفترة كافية من الوقت حتى يصل إ حالة مستقرة steady state، ويكون السريان ا راري الوحيد هو ذلك السريان الذي يتم ء العازل



الشكل 4-3: مبدأ ـربة جول وثومسون

. أي أنه لا يوجد سريان حراري من الغاز للجدران ا الة ا ستقرة وبالتا فإن السعة ا رارية الكب ة للجدران لا تغطي التغ ا اصل درجة حرارة الغاز. وهو ما نتوقعه من حيثُ ا بدأ إذا كان النظام معزولاً بشكل صحيح.

تشكل هذه العملية "سريان مائع مستقر" يكون فيها السريان ا ـراري يساوي صفراً والشغل الذي يبذله ا ائع كخرج (output) هو W_{shaft} يساوي صفراً أيضاً ولا يوجد هنا تغ "الارتفاع". تعطى معادلة السريان ا ستقر من ا الة ا عرفة بالإنثال h_1، والارتفاع z_1 والسرعة V_1 إ ا عرفة بالإنثال h_2، والارتفاع z_2 والسرعة V_2 وإذا كان السريان ا ـراري هو q والشغل هو W_{shaft} (و g تسارع ا اذبية الأرضية) بالعلاقة التالية:

$$\left(h_2+\frac{1}{2}V_2^2+g\,z_2\right)-\left(h_1+\frac{1}{2}V_1^2+g\,z_1\right)=q-w_{shaft} \qquad (44-4)$$

و حالتنا حيثُ $q = 0$ و $w_{shaft} = 0$ وحيث لا تغ الارتفاع $(z_1 = z_2)$ وحيث أن السرعات صغ ة وبالامكان إ ال مربعا ا فإن ا ُعادلة 4-42 تعطينا $\boxed{h_1 = h_2}$ (الإنثال الابتدائية تساوي الإنثال النهائية) أي أن العملية هذه الظروف ـدث "عند" إنثال ثابتة.

الأيزوإنثال isoenthalpy - معامل جول - ثومسون

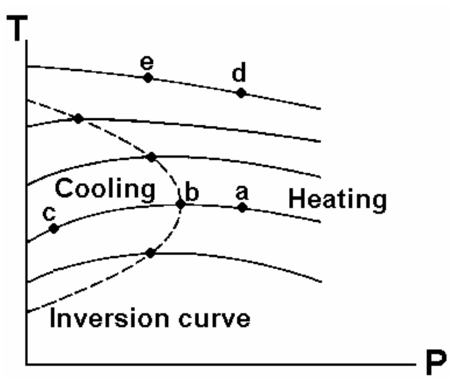
لنفترض أن سلسلة من القياسات، ولنفس القيم الابتدائية للضغط ودرجة ا رارة (T_1, P_1)، قد عملت بتغي "الشفط" يثُ نتحكم بقيم الضغط النهائية (P_2، P_3، ...). لنسم (T_2، T_3، ...) قيم درجة ا رارة ا رادفة للضغوط السابقة. تكون قيمة الإنثا ، h_α، ا رادفة لِكُل من الأزواج (T_α, P_α) هي نفسها ويشكل ا نحـ الذي يصل بين النقاط (T_α, P_α) الأيزوإنثا (h_1) سطح h-P-T.

يبين الشكل 4-4 مثل هذا ا نحـ . لاحظ أن هذا ا نحـ لا يمثل العملية ا ضع ا الغاز لدى مروره ع ا اجز فهي عملية "غ شبه ساكنة" (nonquasistatic process) وليست سلسلة من عمليات الاتزان. ب قياس الضغط نقطة بعيدة نسبياً عن نقطة دخول الغاز ا نطقة يسار الشكل للتخلص من "عدم الانتظامات ا لية" و ذا فإن الغاز ر بعملية "غ شبه ساكنة" من نقطة إ أُخرى ا نحـ .

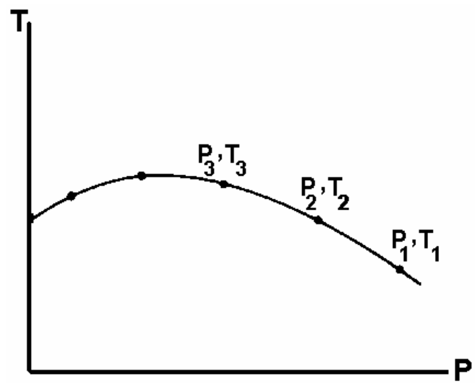
إذا كررنا العملية السابقة ولكن لقيم ابتدائية (T_1', P_1') فإننا صل على "عائلة" من ا نحنيات ذات الإنثا الثابتة أو الأيزوإنثالبيات. يبين الشكل 4-5 هذه الأيزوإنثالبيات وهي ما صل عليه لِكُل الغازات ا قيقية. إذا ° تكن درجة ا رارة الابتدائية عالية كث اً فإن ا نحنيات ر بقيمة عظمى تسمى نقطة الانقلاب (inversion point). يسمى ا ل ا ندسي لنقاط الانقلاب للأيزوإنثالبيات، أي ا نحـ الواصل بين نقاط الانقلاب لقيم h_f تلفة منحـ الانقلاب (inversion curve) (ا نحـ ا ُنقط الشكل السابق).

ويسمى ميل الأيزوإنثا $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$ أية نقطة معامل جول-ثومسون ورمزه μ:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \qquad (45\text{-}4)$$



الشكل 4-5: الأيزوإنثالبيات - منح   الانقلاب



الشكل 4-4: النقاط ذات نفس الإنثال   ا نح
PT

لدرجات حرارة عالية وضغوط منخفضة، حيثُ تؤول الغازات ا قيقية إ غاز مثا فإن الأيزوإنثالبيات السابقة تؤول إ خطوط أُفقية ويصبح ا يل $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$ يساوي تقريباً صفراً. ذا سوف نفرض كمسلمية أن غازاً مثالياً مجـ على اختراق حاجز مسامي، كما ربة جول-ثومسون- لا يعا تغ أ درجة حرارته، وهذا يعـ أن معامل جول-ثومسون μ ثل هذا الغاز يساوي صفراً. أي أن (أنظر اُ عادلة 4-34):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (\text{غاز مثا}) \qquad (46\text{-}4)$$

أهم استنتاج من ربة جول-ثومسون: لغاز مثا : η=0 و μ = 0 ⟺ $c_P - c_v = R$

حالة غاز مثا تكتب اُ عادلتان 4-8 و 4-18 (على التوا) على الصيغة التالية:

$$c_P - c_v = P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \qquad (47\text{-}4)$$

ومن معادلة ا الة لغاز مثا $(Pv = R\,T)$ د أن:

$$\begin{cases} P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = P\frac{R}{P} = R \\ v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = v\frac{R}{v} = R \end{cases} \qquad (48\text{-}4)$$

أي أن:

$$c_P - c_v = R \qquad (49\text{-}4)$$

بالعودة إ ا دول 2-3، د أن الفرق بين c_P و c_V للغازات ا قيقية لا تلف كث اً عن القيمة 1 (أقل من 1%)، وهذا هو ما ي ر إمكانية اعتبارها غازات مثالية.

4-5-5 سطح h-P-T لغاز مثا

بنفس الطريقة ال وجدنا ا معادلة ا الة لغاز مثا فإنه من السهل إثبات أن:

$$h(T) = h_0 + c_P (T - T_0) \qquad (50\text{-}4)$$

حيثُ h_0 هي الإنثال عند درجة حرارة مرجع T_0 وبافتراض أن السعة ا رارية النوعية بثبوت الضغط لا تتغ خلال مدى محدد (بين T_0 و T).

نتائج هامة أخرى لتجربة جول-ثومسون (كلفن)

درست غازات عديدة باستخدام ربة جول-ثومسون وأدى ذلك إ فهم أك للقوى بين ا زيئات وللنظرية ا ركية للغازات. كما أدت التجربة إ جعل درجات حرارة ا يزان الغازي تؤول إ درجات ا رارة الث موديناميكية دون ا اجة لعمل امتداد لقيم الضغط حتى القيمة صفر (أنظر الفصل الأول).

ربة جول-ثومسون وتسييل الغازات

إذا أردنا استخدام دد جول-ثومسون تسييل الغازات فإن القيم الابتدائية للضغط P_1 و لدرجة ا رارة T_1 ب أنْ تختار يث أن درجة ا رارة تتناقص خلال العملية، وهذا كن فقط إذا كان الضغط ودرجة ا رارة ا الة النهائية موجودين على منح له قيمة قصوى كا نح الذي يصل بين النقاط a، b و c الشكل

THERMODYNAMICS

$$dU = Tds - PdV + \mu dN$$

Dr. Abdelsalam Abdelhady

4-5. تتناقص درجة ا رارة التمدد من a إ b أو c ولكنها تزداد التمدد من d إ e.

6-4 العملية الأدياباتية ا نعكسة Reversible adiabatic process

1-6-4 العلاقة بين ا تغ ات الث موديناميكية عملية أدياباتية منعكسة

رأينا أنه لأية مادة خلال عملية أدياباتية منعكسة:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S = \frac{c_P}{c_v}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \qquad (51\text{-}4)$$

حيثُ أ ينا النسبة $\gamma = \frac{c_P}{c_v}$. حالة الغاز ا ثا د أن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right) = -\frac{P}{v} \qquad (52\text{-}4)$$

وبوضع

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \frac{dP_s}{dv_s} \qquad (53\text{-}4)$$

وثُم ذف الرمز السفلي s للتسهيل صل على العلاقة التالية للغاز ا ثا :

$$\frac{dP}{P} + \gamma\frac{dv}{v} = 0 \qquad (54\text{-}4)$$

و دى دد من درجات ا رارة حيثُ كن اعتبار γ ثابتة فإن:

$$\ln P + \gamma \ln v = \ln K \qquad (55\text{-}4)$$

أو

$$P v^{\gamma} = K \qquad (56\text{-}4)$$

حيثُ K هو ثابت التكامل. إن ا عادلة الأخ ة تع أنه عندما تتم عملية أدياباتية منعكسة على غاز مثا تكون γ فيه ثابتة فإن قيمة حاصل الضرب $P v^{\gamma}$ هي نفسها عند يع نقاط العملية. ولأن الغاز ب أنْ يحقق معادلة ا الة أية عملية منعكسة فإنه من ا عادلة (4-54) ومعادلة ا الة نستطيع استنباط علاقات مماثلة بين v و T أو بين v و P كما يلي:

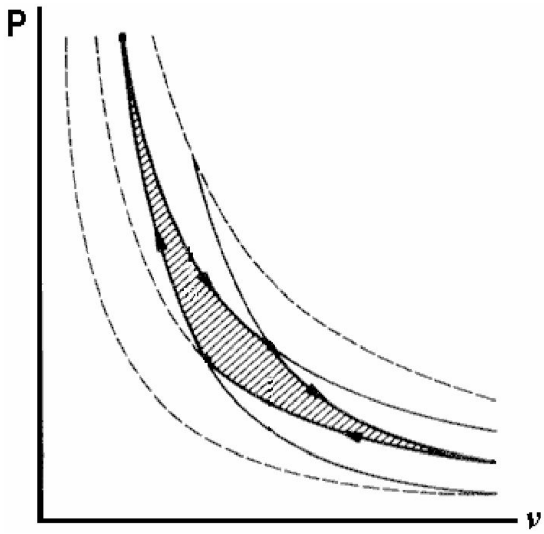
$$P v^{\gamma} = P\left(\frac{R\,T}{P}\right)^{\gamma} = R\,T^{\gamma}\,P^{1-\gamma} \;\Rightarrow\; T\,P^{1-\gamma/\gamma} = K' \qquad (57\text{-}4)$$

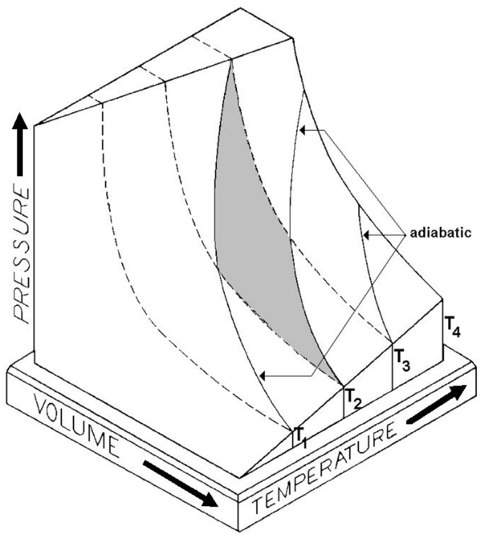
$$P v^{\gamma} = \frac{R\,T}{v}\,v^{\gamma} \;\Rightarrow\; T\,v^{\gamma-1} = K'' \qquad (58\text{-}4)$$

بالإمكان ا صول على العلاقتين السابقتين وذلك بتكامل ا ُعادلتين 4-10 و 4-20 لغاز مثا ، $c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]$ و $c_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]$، ونترك إثبات ذلك كتمرين.

تطبيق: رك الديزل

يبين الشكل 4-6 العمليات الأدياباتية ال ضع ا غاز مثا سطح P-v-T





الشكل 4-6: عمليات أدياباتية سطح P-v-T لغاز مثا الشكل 4-7: مسقط الشكل 4-6 ا ستوى P-v

نلاحظ من الشكل 4-6 و مسقطه ا ستوى P-v ما يلي:

أن ا طوط الأدياباتية ا ميلٌ حاد أكثر من ميل ا طوط الأيزوحرارية.

أن درجة حرارة غاز مثا تزداد عملية ضغط أدياباتية منعكسة. (يمكن أنْ نصل إ نفس الاستنتاج من اُعادلة 4-53 واُعادلة 4-54 حيثُ نرى أن درجة ا رارة تتناسب عكسياً مع $P^{(1-\gamma)/\gamma}$ و عكسياً مـع $v^{(\gamma-1)}$، و ا أن $\gamma > 1$ دائماً فإن هذا يع أن إنقاص حجم الغاز بضغطه يؤدي إ زيادة درجة حرارته).

يمكن أنْ تكون الزيادة درجة ا رارة هذا النوع من العمليات كب ة جداً ومن أهم التطبيقات العملية لذلك آلة الاحتراق الداخلي من نوع ديزل (Diesel type of internal combustion engine) وال تستعمل السولار كوقود. هذا اُحرك يضغط ا واء الأسطوانة إ 1/15 من حجمه ت الضغط ا وي و اية الضربة تكون درجة ا رارة عالية جداً لدرجة أن السولار الذي يضخ الاسطوانة ترق جرد دخوله دون ا اجة إ عة إشعال (البوجية) لتوليد احتراق كما هو ا ال آلة الاحتراق الداخلي ال تستعمل الب ين كوقود.

4-6-2 الشغل عملية أدياباتية منعكسة

- باستخدام علاقات عملية أدياباتية منعكسة

يعطى الشغل النوعي عملية دد غاز مثا أدياباتية منعكسة من ا الة ا عرفة بالإحداثيات (P_1, v_1, T_1) إ ا الة (P_2, v_2, T_2) بالعلاقة:

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P\, dv = K \int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma}\, dv = \frac{1}{1-\gamma}\left[K\, v^{1-\gamma}\right]_{v_1}^{v_2} \qquad (59\text{-}4)$$

ومن اُعادلات 4-53، 5-54 و 4-55، نعرف أن:

$$P_1\, v_1^{\gamma} = K = P_2\, v_2^{\gamma}$$

$$T_1\, P_1^{(\gamma-1)/\gamma} = K' = T_2\, P_2^{(\gamma-1)/\gamma}$$

$$T_1\, v_1^{\gamma-1} = K'' = T_2\, v_2^{\gamma-1}$$

وبالتا فإن:

$$w = \frac{1}{1-\gamma}\left[\, P_2\, v_2 - P_1\, v_1 \,\right] \qquad (60\text{-}4)$$

ولغاز مثا ($P\, v = R\, T$):

$$w = \frac{R}{1-\gamma}\left[\, T_2 - T_1 \,\right] \qquad (61\text{-}4)$$

- باستخدام القانون الأول الث موديناميكا ($d'q = 0$)

بالتعريف لا يوجد أي سريان حراري عملية دد أدياباتية منعكسة ($d'q = 0$) ويبذل الشغل هذه ا الة على حساب التناقص الطاقة الداخلية أي أن $w = u_1 - u_2$. و حالة الغاز ا ثا حيثُ تعطى الطاقة الداخلية (اُعادلة 4-40) بالعلاقة:

$$u = u_0 + c_v\, (T - T_0)$$

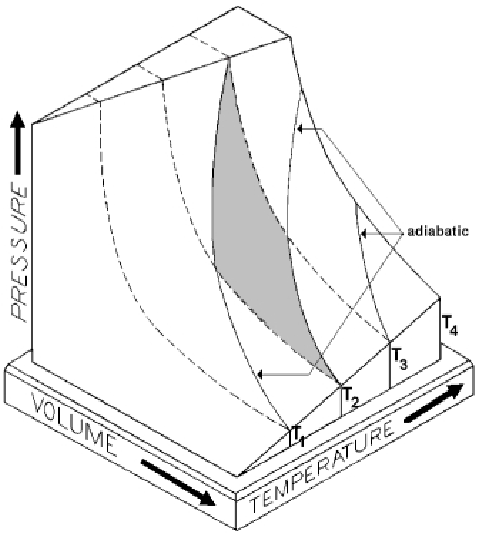
فإن الشغل يساوي:

$$w = u_1 - u_2 = c_v\, (T_1 - T_2) \qquad (61\text{-}4)$$

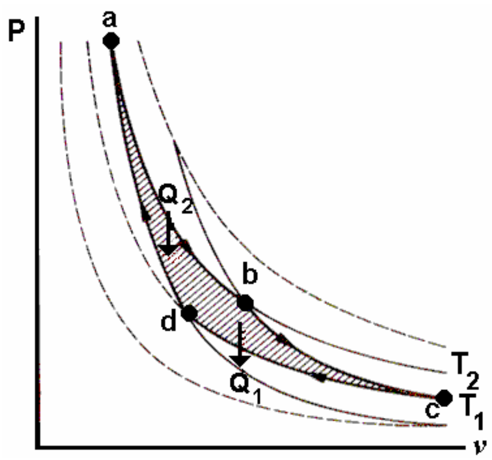
7-4 دورة كارنو Carnot Cycle

كان ا هندس الفرنسي كارنو مهتماً بدراسة كفاءة الآلة البخارية. وتوصل إ   دورة بسيطة تكون فيها الكفاءة أك ما يمكن وسميت إثر ذلك "دورة كارنو". يعد مبدأ عمل دورة كارنو أساس علم الديناميكا ا رارية. مع أن تطبيق مبدأ دورة كارنو هو صنع آلات حرارية مبنية باستخدام دورة مشا ة إلا أن أ يتها تعود إ كو ا أداة لميل وتفس للظواهر الث موديناميكية. نصف   هذه الفقرة دورة كارنو وسندرس   الفقرة التالية علاقتها مع كفاءة الآلات ا رارية.

كن أنْ تتم دورة كارنو لنظام ث موديناميكي من أي نوع. يمكن أنْ يكونَ النظام صلباً أو سائلاً أو غازياً أو سطح غشاء أو مادةً مغناطيسية. ويمكن أنْ ر النظام خلال هذه الدورة   تغ للطور. تمثل دورة كارنو لغاز مثا   با ساحة ا ظللة على سطح P-v-T   الشكل 6-4 وقد أسقطت على مستوى P-v الشكل 7-4.



الشكل 7-4: دورة كارنو   سطح P v T



الشكل 4-7: دورة كارنو ا ستوى $P\ v$

يوضع النظام ا وجود ا الة a على درجة حرارة T_2 بتماس مع خزان حراري على نفس الدرجة وهناك ضع لعملية أيزوحرارية منعكسة تأخذه إ ا الة b. تكون هذه العملية دأ حالة الغاز ا ثا ، وتكون ازدياداً العزم ا غناطيسي M حالة ا ادة البارامغناطيسية ... ا . تسري ا رارة Q_2 إ النظام هذه العملية ويتم الشغل W_2 من النظام.

عند النقطة b يعزل النظام حرارياً حيثُ يقوم بعملية أدياباتية منعكسة إ ا الة c. تنخفض درجة ا رارة هذه العملية إ قيمة أقل T_1. السريان ا راري هنا يساوي صفراً وهناك شغل إضا W' يتم من النظام.

ومن ثُم يوضع النظام اس مع خزان حراري على درجة حرارة T_1 حيث ضع لعملية أيزوحرارية منعكسة إ ا الة d. هناك سريان حراري Q_1خارج من النظام وشغل W_1 على النظام.

يتم اختيار ا الة d يث أن عملية أدياباتية منعكسة تأخذ النظام إ نقطة البداية (ا الة) a. يكون السريان ا راري صفراً هذه العملية وهنالك شغل W_2 على النظام. يلخص ا دول 4-1 التا العمليات الأربع.

يمكن القول أن أهم خصائص دورة كارنو هي:

- يتم السريان ا راري الكُلّي إ النظام على درجة حرارة واحدة هي T_1.
- يتم السريان ا راري الكُلّي خارجاً من النظام على درجة حرارة واحدة هي T_2.

- ضع النظام والذي يسمى "ا ادة العاملة" (working substance) إ عملية دورية.

العملية		إحداثيات النقطة ا ُمثلة للحالة الابتدائية	سريان ا رارة	الشغل
b ← a	أيزوحرارية منعكسة	$P_a\ v_a\ T_2$	Q_2 إ النظام	W_2 من النظام
c ← b	أدياباتية منعكسة	$P_b\ v_b\ T_2$	$Q = 0$	W' من النظام
d ← c	أيزوحرارية منعكسة	$P_c\ v_c\ T_1$	Q_1 من النظام	W_1 على النظام
a ← d	أدياباتية منعكسة	$P_d\ v_d\ T_1$	$Q = 0$	W'' على النظام

ا دول 4-1: دورة كارنو

وبشكل عام نستطيع القولَ أن أيةَ عمليةٍ دوريةٍ دها عمليتان أيزوحراريتان منعكستان وعمليتان أدياباتيتان منعكستان تشكل دورة كارنو.

على الرغم من أن مقادير السريان ا راري وكميات الشغل اعتباطية (تعتمد على التغ ا قيقي ا جم أو العزم ا غناطيسي ... إ) إلاّ أنه وجد أن النسبة $\frac{|Q_2|}{|Q_1|}$ تعتمد على درج ا رارة T_1 و T_2. و ساب هذه النسبة لا بد من معرفة معادلة حالة النظام ومعادلة طاقته (هناك ضرورة عرفتهما هذه ا رحلة من دراستنا فاهيم الديناميكا ا رارية).

وسنرى الفصل ا امس أنه لدرج ا رارةT_1 و T_2 تكون النسبة $\frac{T_1}{T_2}$ هي نفسها ميع ا واد العاملة.

لنفرض إذن أن النظام غاز مثا .

لأن الطاقة الداخلية لغاز مثا تعتمد فقط على درجة ا رارة فإن الطاقة الداخلية العملية الأيزوحرارية الأو b ← a تبقى ثابتة ويكون السريان ا راري إ النظام مساوياً للشغل ا بذول على النظام. أي أن:

$$|Q_2| = W_2 = n\ R\ T_2 \ln \frac{V_b}{V_a} \qquad (62\text{-}4)$$

ولنفس السبب فإن الطاقة الداخلية العملية الأيزوحرارية الثانية $c \to d$ تبقى ثابتة ويكون السريان ا ـراري من النظام مساوياً للشغل ا بذول من النظام. أي أن:

$$|Q_1| = |-W_1| = |-(n\ R\ T_1 \ln\frac{V_d}{V_c})| = (n\ R\ T_1 \ln\frac{V_c}{V_d}) \qquad (63\text{-}4)$$

العملية الأدياباتية $b \to c$ لدينا العلاقة التالية:

$$T_2\ V_b^{\gamma-1} = T_1\ V_c^{\gamma-1} \qquad (64\text{-}4)$$

و العملية الأدياباتية $d \to a$ لدينا العلاقة التالية:

$$T_2\ V_a^{\gamma-1} = T_1\ V_d^{\gamma-1} \qquad (65\text{-}4)$$

بقسمة ا عادلة 4-64 على ا عادلة 4-65 ـد أن:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \qquad (66\text{-}4)$$

تعطى النسبة $\frac{|Q_2|}{|Q_1|}$ بالعلاقة:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}\ \frac{\ln(V_b/V_a)}{\ln(V_c/V_d)} = \frac{T_2}{T_1} \qquad (67\text{-}4)$$

أي أن النسبة $\frac{|Q_2|}{|Q_1|}$ تعتمد على درج ا ـرارة T_1 و T_2.

8-4 المولد الحراري والثلاجة The Heat Engine - the Refrigerator

1-8-4 تعريف المولد الحراري

المولد الحراري هو جهاز يعمل على مبدأ دورة كارنو. تشترك جميع المولدات في أنها "تتلقى" سرياناً حرارياً (الدخل input) عند درجة حرارة أو أكثر، وتبذل شغلاً ميكانيكياً على الوسط(الخرج output) و"تلفظ" حرارة عند درجة حرارة أقل.

عندما تخضع مادة عاملة لعملية دورية، فإن الطاقة الداخلية لا تتغير ($\Delta U=0$)، ويكون السريان الحراري الصافي إلى المادة العاملة Q مساوياً للشغل W الذي يبذله المولد لكُل دورة. إذا كانت Q_2 و Q_1 تمثلان قيمة السريان الحراري (المطلقة) إلى النظام ومنه على الترتيب فإن السريان الحراري الصافي Q في الدورة الواحدة هو:

$$Q = |Q_2| - |Q_1| \qquad (68\text{-}4)$$

وبالتالي فإن الشغل الصافي W في الدورة الواحدة هو:

$$W = Q = |Q_2| - |Q_1| \qquad (69\text{-}4)$$

2-8-4 كفاءة المولد الحراري

تعرف الكفاءة (الحرارية) η لمولد حراري بالنسبة بين الشغل (ما نحصل عليه أو output) والسريان الحراري (ما تدفعه أو input) أي:

$$\eta = \frac{W}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \qquad (70\text{-}4)$$

السريان الحراري $|Q_1|$ هو خرج أيضاً لكنه اقتصادياً يضيع هباءً، ومن الأمثلة عليه الدخان الخارج من عادم

السيارة (exhaust) أو "التلوث ا راري" الذي نراه حول ا صانع.

لو أدخلنا | Q_1 | تعريف "ا رج أو ما صل عليه" لكانت $\eta > 100\%$. يصلح التعريف السابق لكفاءة أي نوع من أنواع ا ولدات ا رارية وليس صوراً آلات كارنوية فقط.

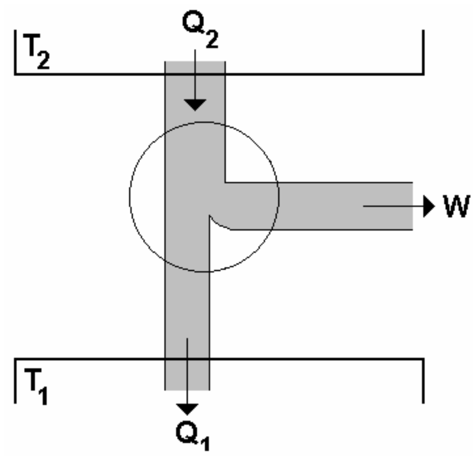
إذا كانت ا ادة العاملة غازاً مثالياً فإن:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} < 1 \qquad (71\text{-}4)$$

سوف نرى أن كفاءة أية دورة كارنوية تعطى بالعلاقة السابقة أياً كانت ا ادة العاملة.

3-8-4 ثيل طيطي للمولد ا راري

يبين الشكل 4-8 ثيلاً طيطياً للمولد ا راري يستخدم عادةً عند دراسة ا ولدات:



الشكل 4-8: ثيل طيطي للمولد ا راري

يتناسب عرض الأنبوب (العلوي) ا ارج من ا زان ا راري العلوي (ذي درجة ا رارة T_2) مع قيمة Q_2 - السريان ا راري (الدخل) إ النظام، ويتناسب عرض الأنبوب (السفلي) ا ارج من ا ولد و ا زان ا راري السفلي (ذي درجة ا رارة الأد T_1) مع قيمة Q_1 وعرض ا ط ا ارج من جانب الآلة مع الشغل

ا رج.

يبقى ا دف الأساسي مُصمم ا ولد ا راري هو أنْ يكونَ عرض ا ط ا مُثل للشغل أك ما يمكن وأنْ يكون عرض أنبوب ا رارة "ا لمفوظة" أصغر ما يمكن لأنبوب دخل معين.

$$\eta = \frac{W}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \qquad (72\text{-}4)$$

4-8-4 الثلاجة

إذا عكسنا ا اه العمليات دورة كارنو ليصبح عكس عقارب الساعة فإن قيم Q_2، Q_1 و W ا ية تبقى نفسها لأننا افترضنا العمليات منعكسة. تصبح Q_1 هي السريان ا راري إ النظام من ا زان ذي درجة ا رارة الصغرى ويصبح W شغلاً مبذولاً على النظام و $Q_2 = Q_1 + W$ هي السريان ا راري من النظام إ ا زان ذي درجة ا رارة الكُ ى (T_2). تسمى الآلة النا ة "ثلاجة كارنو" أو "مضخة ا رارة heat pump".

رين: بين جدول اثل للجدول 4-1 تفاصيل العمليات ا نعكسة ا اه عكس عقارب الساعة.

الثلاجة تمتص ا رارة من نظام عند درجة حرارة منخفضة (داخل الثلاجة مثلاً) أو من ا يط بيت حالة مضخة تدفئة م لية، ويبذلُ رك الثلاجة الشغل ا يكانيكي اللازم وتتحرر ا رارة Q_2 عند T_2.

5-8-4 معامل فاعلية الثلاجة

يعرف معامل فاعلية الثلاجة c بالنسبة بين Q_1 (ما صل عليه أوoutput) والشغل ا بذول (ما تدفعه) أي:

$$c = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1 \qquad (73\text{-}4)$$

من الواضح أن c تكبر كُلما كان "ما نحصل عليه" أكبر. وينطبق التعريف السابق على أية ثلاجة - سواء كانت تعمل كارنوياً أم لا -. وفي حالة ثلاجة كارنو تكون قيمة c تساوي:

$$c = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \qquad (74\text{-}4)$$

الفصل الخامس

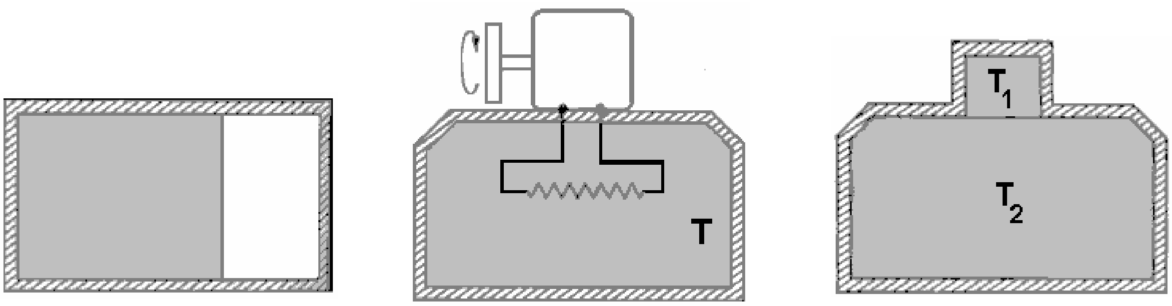
الإنتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

1-5 القانون الثا الديناميكا ا رارية The 2nd law of Thermodynamics

1-1-5 مقدمة - القانون الثا الث موديناميكا

لنعتـ الأنظمة الثلاثة التالية واُحاطة يعها د أديابا محكم.

- جسم درجة حرارته T_1 اس حراري مع خزان حراري درجة حرارته T_2 - الشكل 5-1-أ.
- عجلة دائرية تدور لُتشغل مولداً كهربائياً يرسل تياراً مقاومة R مغمورة خزان حراري - الشكل 5-1-ب.
- غاز صور جانب من وعاء معزول اجز عن ا انب الآخر اُفرغ – الشكل 5-1-ج.



(ج) (ب) (أ)

الشكل 5-1: ثلاثة أنظمة تلفة ضع لعمليات، تبقى الطاقة فيها فوظة

ن نعلم أن:

- سرياناً حرارياً من ا زان النظام أ سيتم إ ا سم وأن درجة حرارة ا سم سوف ترتفع حتى تصل إ T_2، درجة حرارة ا زان. (لا تتغير درجة حرارة ا زان بسبب سعته ا رارية الكبـ ة جداً).
- العجلة سوف تتوقف وأن شغلاً مبدداً سوف يبذل على اُقاومة وسوف يكون هناك سريان حراري من اُقاومة إ ا زان مساوٍ للشغل أي للطاقة ا ركية ا ولدته وا "صرفتها" العجلة.
- الغاز جرد أنْ يثقب ا اجز الرقيق بين جزئي الوعاء سوف ينتشر دٍ حر و تل حجماً، حجم

الوعاء الكُلي، أكـ من حجمه الابتدائي ويصبح ضغطه أقل من ضغطه ا الة الابتدائية.

من الواضح أن الطاقة تبقى فوظة ا الات الثلاث وهذا يتوافق مع قانون حفظ الطاقة للأنظمة ا عزولة.

لنعتـ الآن العمليات الثلاث ولكن ا اه معاكس، ولتسهيل فهم ذلك اعتـ أن الفيلم الذي صورناه كُل من ا الات الثلاث قد أُعيد عرضه بالعكس، أي أن:

- ا سم موجود أصلاً عند درجة ا رارة T_2، مثل ا زان، سوف يـ د تلقائياً حتى تصبح درجة حرارته T_1،
- هناك سريان حراري من ا زان ا الة الثانية إ ا ُقاومة R والـ ترسل بدورها تياراً ا ولد الكهربائي (والذي يعمل كمحرك أو ماتور) و عل العجلة تدور بنفس الطاقة ا ركية الابتدائية،
- و ا ثال الثالث يضغط الغاز نفسه إ ا جم الأول، وينغلق الثقب ا اجز الرقيق عفوياً.

من الواضح أن هذه العمليات الا اه ا ُعاكس لا دث، والسؤال هو اذا؟ خاصة وأن الطاقة تبقى فوظة حالة عكس الفيلم الأمثلة الثلاثة، وهو ما لا رق قانون حفظ الطاقة للأنظمة ا عزولة. ا واب هو أنه لا بد من وجود مبدأ آخر طبيعي، بالإضافة للقانون الأول وليس مشتقاً منه، يحدد الا اه الذي تأخذه عملية طبيعية. وي القانون الثا الثـ موديناميكا هذا ا بدأ.

2-1-5 الإنترو Entropy

القانون الثا ، كما القانون الأول، هو تعميم مستقى من التجربة ويقول أن بعض العمليات، مثل العمليات الثلاث السابقة هي عمليات ا اه واحد. لقد اختـ ت الأمثلة الثلاثة السابقة لأنها ولأول وهلة تبدو تلفة اماً الواحد عن الآخر. هل يوجد هناك خاصية ما مشتركة بينها؟ إذا اعتـ نا حالتين لنظام ثـ موديناميكي معزول ما، طاقتهما واحدة فهل بإمكاننا أنْ د "شرطاً" يحدد أي ا التين هي ا الة الابتدائية وأيهما هي

ا الة النهائية؟ وما هي الشروط الـ عل عملية ما مستحيلة ا دوث والـ يكون فيها النظام وضع اتزان؟ إن الإجابة على كُل هذه التساؤلات كنة إذا افترضنا وجود خاصية جديدة، هي حتماً ليست الطاقة الـ تبقى فوظة، تتغ قيمتها بداية و اية عملية ما. اقترح رودولف كلاوسيوس Clausius وجود هذه ا اصية و اها إنترو entropy النظام. هذه ا اصية، الإنترو ، مثلها مثل الطاقة دالة حالة تعتمد فقط على ا الة الـ يتواجد فيها النظام، وسوف نثبت لاحقاً أن الإنترو إما تبقى ثابتة وإما تزداد أية عملية كنة ضع ا نظام معزول.

3-1-5 نص القانون الثا الث موديناميكا

باستخدام الإنترو يصاغ القانون الثا الث موديناميكا كما يلي: "لا يمكن أنْ دث العمليات الـ قد تنقص فيها الإنترو لنظام معزول" أو " كُل عملية ضع ا نظام معزول فإن الإنترو إما تزداد وإما تبقى ثابتة"

4-1-5 الإنترو والاتزان الث موديناميكي

إذا كانت إنترو نظام معزول ما أك ما يمكن فإن أي تغي حالته يع تناقصاً الإنترو وهذا غ كن أي أنه لا يمكن أنْ دث أي تغي حالة النظام. إن هذا يقودنا إ تعريف جديد للاتزان الث موديناميكي وهو أن النظام يكون حالة اتزان إذا كانت قيمة الإنترو له قيمة قُصوى.

5-1-5 الإنترو والأنظمة غ ا عزولة

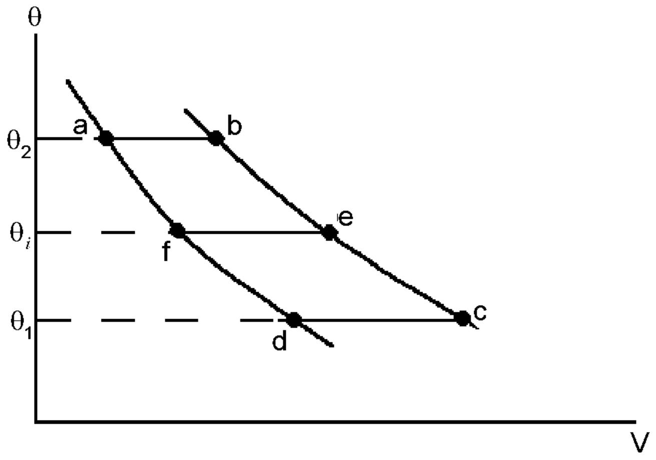
إن كُل ما سبق صا فقط حالة الأنظمة ا عزولة، إذْ أن الإنترو قد تتناقص نظام غ معزول ولكننا سوف د لاحقاً أن التناقص إنترو نظام غ معزول يرافقها دوماً زيادة مكافئة إنترو الأنظمة ا كونة يط النظام ال تتفاعل معه. لقد صغنا القانون الثا الث موديناميكا دون تعريف ا اصية ا ديدة، الإنترو . الفقرة التالية سوف نوضح مفهوم الإنترو باستخدام مبدأ دورة كارنو وبعمل حسابات لتغ الإنترو عمليات منعكسة وغ منعكسة الفقرة ال تليها. وأخ اً وبعد أنْ نناقش ا ع الفيزيائي ذه ا اصية ا ديدة سوف نقدم صياغات أخرى مكافئة للقانون الثا الث موديناميكا.

2-5 درجة ا رارة الث موديناميكية Thermodynamic Temperature

1-2-5 تعريف درجة ا رارة الث موديناميكية باستخدام دورة كارنو

لنعت أن θ هي درجة ا رارة التجريبية ا رادفة اصية ث مومترية ما X، مثل مقاومة سلك من البلات أو ضغط ميزان غازي هيدروجي حجم ثابت. يمثل الشكل 5-2 دورات كارنو لنظام P-V-θ ا ستوى θ-V (مسقط السطح P-V-θ). (العملية الدورية abcda، والعملية الدورية abefa، والعملية الدورية fecdf)

الدورة الكارنوية abcda: العملية الأيزوحرارية a-b هناك سريان حراري إ النظام Q_2 من خزان درجة حرارته θ_2 و العملية الأيزوحرارية c-d هناك سريان حراري من النظام Q_1 $(Q_1 < Q_2)$ إ خزان درجة حرارته θ_1، ولا يوجد سريان حراري العمليتين b-c و d-a. لأن العملية دورية ويعود النظام إ نقطة البداية فإن الطاقة الداخلية للنظام ثابتة لا تتغ وعليه فإن الشغل الكُلي الدورة هو



الشكل 5-2: دورات كارنوية ا ستوى θ-V. يمثل ا نح a-f-d وا نح b-e-c عملية أدياباتية منعكسة

$$W = |Q_2| - |Q_1|$$

وهو الشرط الوحيد الذي يوفره القانون الأول الث موديناميكا. ° نعرف بعد الإنترو مع أننا صغنا القانون الثا الث موديناميكا باستخدام هذه ا اصية ومع ذلك فإننا سوف نستخدم إحدى نتائج القانون الثا وال لا تدخل الإنترو مباشرة وهي أن النسبة بين قيم Q_2 و Q_1 دورة كارنو لأي زوج من درجات ا رارة θ_2، θ_1 هي نفسها ميع الأنظمة أياً كانت طبيعتها أو، وبعبارة مكافئة، أياً كانت مادة الدورة العاملة. إن هذا يع أن:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \boldsymbol{f}(\theta_2, \theta_1) \qquad (1\text{-}5)$$

يعتمد شكل الدالة *f* على مقياس درجة ا رارة التجريبية ا ُستخدم ولا يعتمد ائياً على طبيعة النظام. وكما قلنا حالة القانون الأول الث موديناميكا بأننا لا نستطيع الادعاء بأن بالإمكان قياس الشغل يع العمليات الأدياباتية ال ضع ا نظام ما فإننا لا نستطيع القول بأن بالإمكان قياس السريانات ا رارية دورة كارنو لكُل الأنظمة و ميع أزواج درجات ا رارة (θ_1 و θ_2) ا ُمكنة. ويكمن ت ير ما قلناه أعلاه صحة كُل الاستنتاجات ال يمكن استخلاصها.

تأخذ الدالة $f(\theta_2, \theta_1)$ شكلاً خاصاً. لنفرض أننا أخضعنا النظام لدورة كارنوية a-b-e-f-a الشكل. لنسم Q_2 و Q_i السريان ا راري إ النظام العملية الأيزوحرارية a-b عند T_2 والسريان ا راري ا لمفوظ من النظام العملية الأيزوحرارية e-f عند T_1 على الترتيب. عندها فإن

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} = f(\theta_2, \theta_i) \qquad (2\text{-}5)$$

وإذا أخضعنا النظام للدورة الكارنوية f-e-c-d-f الشكل، تصبح Q_i هنا السريان ا راري إ النظام العملية الأيزوحرارية f-e عند θ_i و Q_1 السريان ا راري ا لمفوظ من النظام العملية الأيزوحرارية c-d عند θ_1. عندها فإن:

$$\frac{|Q_i|}{|Q_1|} = f(\theta_i, \theta_1) \qquad (3\text{-}5)$$

وبضرب ا عادلة 5-2 ا عادلة 5-3 د أن:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} \times \frac{|Q_i|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_i) \times f(\theta_i, \theta_1) \qquad (4\text{-}5)$$

وهذا يع أن:

$$f(\boldsymbol{\theta_2}, \boldsymbol{\theta_1}) = f(\boldsymbol{\theta_2}, \theta_i) \times f(\theta_i, \boldsymbol{\theta_1}) \qquad (5\text{-}5)$$

و ا أن الطرف الأيسر لا يعتمد إلا على ا تغ ين θ_2 و θ_1 فإن الطرف الأ ن ب أنْ يحقق ذلك، أي أن حاصل الضرب الطرف الأ ن ب أنْ لا وي θ_i بشكل مباشر وا ل الوحيد لذلك هو أنْ تحقق الدالتان $f(\theta_2, \theta_i)$ و $f(\theta_i, \theta_1)$ الشرط التا :

$$\begin{cases} f(\theta_2, \theta_i) = \dfrac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_i)} \\ f(\theta_i, \theta_1) = \dfrac{\phi(\theta_i)}{\phi(\theta_1)} \end{cases} \qquad (6\text{-}5)$$

$$f(\theta_2, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \qquad (7\text{-}5)$$

أي أن شكل الدالة f ب أنْ يكون مساوياً للنسبة بين دالتين $\phi(\theta_2)$ و $\phi(\theta_1)$، واللتان تعتمد كُل منهما فقط على درجة حرارة ريبية واحدة هي θ_2 بالنسبة للدالة الأو و θ_1 للدالة الثانية - الدالة $\phi(\theta_i)$ تعتمد فقط أيضاً على درجة ا رارة التجريبية θ_i. وبدورها فإن الدالة ϕ تعتمد على ا قياس ا ستخدم ولا تعتمد إطلاقاً على طبيعة النظام ا اضع لدورة كارنو، وبالتا فلأي دورة بين درج ا رارة θ_2 و θ_1 لدينا العلاقة التالية:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \qquad (8\text{-}5)$$

اقترح كلفن أنه ا أن النسبة $\frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}$ مستقلة عن خواص مادة بعينها فإنه يمكن تعريف درجة ا رارة الث موديناميكية T ا ُرادفة لدرجة ا رارة التجريبية θ با عادلة:

$$T = A\,\phi(\theta) \qquad (9\text{-}5)$$

حيثُ A ثابت، وبالتا فإن:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \qquad (10\text{-}5)$$

وتكون النسبة بين درج ا رارة الث موديناميكية T_2 و T_1 هي النسبة بين السريان ا راري الذي يمتص أو يحرر عند إخضاع أي نظام لدورة كارنوية بين خزانين حراريين عند درج ا رارة الث موديناميكية هاتين. وهذا هو تعريف آخر مستقى من القانون الثا الث موديناميكا لدرجة ا رارة الث موديناميكية.

تبقى ا شكلة، كما رأينا الفصل الأول، ديد نقطة مرجع لتعريف مقياس درجة ا رارة مناسب. لنختر درجة حرارة النقطة الثلاثية.

إن كُل ما سبق صا بالتحديد إذا كان أحد ا زانين عند درجة حرارة النقطة الثلاثية للماء T_3 والآخر عند أية درجة حرارة أُخرى T. إذا اعت نا أن Q_3 و Q ا السريانان ا راريان ا ُرادفان فإن:

$$\frac{|Q|}{|Q_3|} = \frac{T}{T_3} \qquad (11\text{-}5)$$

وبالتا فإن درجة ا رارة الث موديناميكية T تعطى بالعلاقة:

$$T = T_3 \frac{|Q|}{|Q_3|} \qquad (12\text{-}5)$$

وإذا أُعطيت T_3 القيمة 273.16 فإن وحدة T هي الكلفن.

- ملاحظات واستنتاجات

- نستخلص من كُل هذا أن بالإمكان إ اد درجة حرارة ث موديناميكية بعمل دورة كارنو، باستخدام أي نظام وقياس السريانين ا راريين Q_1 و Q_2 كطريقة بديلة لقياس خاصية ث مومترية، ال رأيناها الفصل الأول.
- لسنا اجة، من حيثُ ا بدأ، عرفة شكل الدالة ϕ لإ اد قيمة T يأ، ولكن سوف نرى كيف د هذه الدالة بدلالة خصائص ا ادة الث مومترية ا ستخدمة لتعريف درجة ا رارة التجريبية.
- لأننا نستخدم القيم ا طلقة للسريانات ا رارية وهي موجبة بالضرورة فإن درجة ا رارة الث موديناميكية (درجة حرارة كلفن) موجبة حتماً، وهذا يع وجود "صفر مطلق" وأنه ليس هناك درجات حرارة سالبة.

- حالة الغاز ا ثا

كُنا قد حللنا دورة كارنو لغاز مثا الفصل الرابع باستخدام درجة ا رارة ا طلقة T دون تعريفها مسبقاً. هذه الفقرة سوف نرى ت ير ذلك بناءً على الفقرات السابقة.

كان الواجب مبدئياً استخدام درجة ا رارة التجريبية θ وا عرفة بالعلاقة (1-4) - أنظر الفصل الأول:-

$$\theta_g = \theta_3 \times \lim_{P_3 \to 0}\left(\frac{P_g}{P_3}\right)_V \qquad (4\text{-}1)$$

ومن ثُم إذا عرفنا الغاز ا ثا بأنه الغاز الذي معادلة ا الة له هي:

$$P\,v = R\,\theta$$

والذي معامل جول له يساوي صفراً:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = 0$$

فإن النسبة $\frac{|Q_2|}{|Q_1|}$ ال وجدناها الفقرة 4-7 تعطى بالعلاقة:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \qquad (13\text{-}5)$$

وال تع أن النسبة بين درج حرارة مقاسة باستخدام غاز مثا تساوي النسبة بين درج ا رارة الث موديناميكيتين ا ُرادفتين. وهذا هو ما ي ر استخدامنا لـ T درجة ا رارة الث موديناميكية بدلاً من θ درجة ا رارة التجريبية.

مثال 5-1

أفترض ميزان حرارة معرفاً با ادة A يث أن كفاءة آلة كارنو تعمل ب نقطة الغليان ونقطة الانصهار للمادة A (عند ضغط P = 1 atm) تساوي بالضبط 50%. اعت أن كل درجة على هذا التدريج تساوي درجتين على تدريج فهر ايت وأن الفرق ب قراء التدريج عند نقطة الغليان ونقطة الانصهار تساوي 75 A°، أحسب درجة حرارة الغليان ودرجة حرارة الانصهار للمادة على مقياس كلفن.

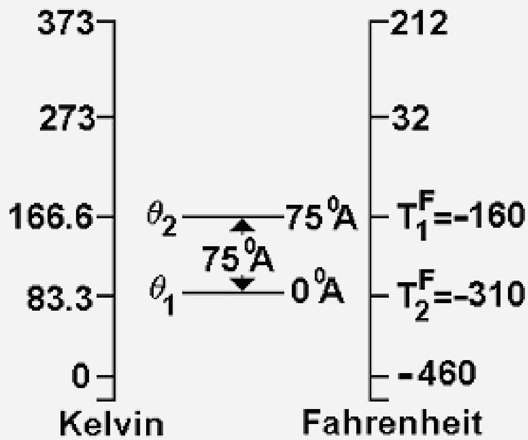
ا ل:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2} = 0.5 \;\Rightarrow\; \theta_2 = 2\,\theta_1$$

$$\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2 = 75\ °A = 150\ F$$

$$\Delta T_K = T_2 - T_1 = (T_C)_2 - (T_C)_1 = [(T_F)_2 - (T_F)_1] \times \frac{5}{9} = 150 \times \frac{5}{9} = 83.3\,K$$

$T_1 = 83.3\ K$ و $T_2 = 2\ T_1 = 166.6\ K$



مقارنة بين مقياس ا سألة ومقياسي كلفن وفهر ايت

رين: كم يكون التدريج θ لو قِسنا درجة غليان ا اء باستخدام ا يزان A ؟ (261.85 °A)

3-5 الإنترو Entropy

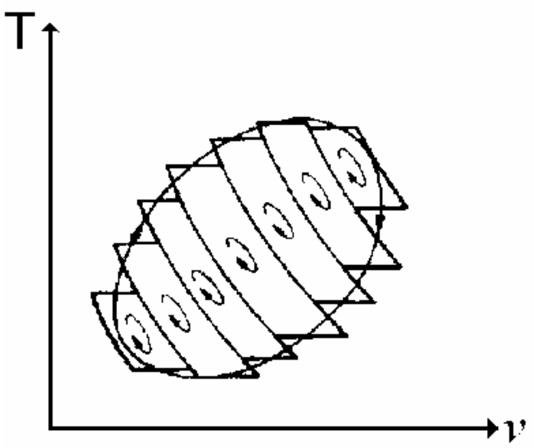
1-3-5 تعريف الإنترو

الفقرة السابقة تعاملنا مع القيم ا طلقة للسريان ا راري إ ومن النظام. إذا كتبنا العلاقة السابقة بأخذ إشارة السريانين ا راريين $Q_2 > 0$ و $Q_1 < 0$ فإنه لدورة كارنو:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad (14\text{-}5)$$

لنعتـ عملية دورية منعكسة اعتباطية وا ُمثلة با ط ا تصل ا غلق الشكل 5-3. يمكن تقريب النتائج "الصافية" ذه العملية ا نتهية بعمل عدد كبـ جداً من دورات كارنو صغـ ة و يعها ا اه واحد (

الشكل ا اه هذه الدورات هو مع عقارب الساعة- ا اه الأسهم).



الشكل 5-3: يمكن ثيل أية عملية دورية منعكسة بعدد كب جداً من دورات كارنو الصغ ة

بالتدقيق الشكل د أن الأجزاء الأدياباتية من الدورات الكارنوية تلغي تأث ها بعضها الآخر، فالنظام ضع لعملية أدياباتية ا اه ما ر بنفس العملية الا اه ا عاكس، وتكون ا ُحصلة هي ا ط ا تعرج ا تصل الشكل. كُلما ك عدد الدورات كُلما أصبح تأث إلغاء العمليات الأدياباتية أك ، وتبقى مع ذلك العمليات الأيزوحرارية ال دث خلا ا السريان ا راري من وإ النظام.

إذا نقلتا النظام بين درج ا رارة T_2 و T_1 وكان السريانان ا راريان ا رادفان ا ΔQ_2 و ΔQ_1 فإن:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

وعند ع ا دود ا رادف لعدد كب من الدورات فإن:

$$\sum \frac{\Delta Q_r}{T} = 0$$

حيثُ يدل الرمز السفلي r على أن العلاقة السابقة صا ة لدورات منعكسة فقط. وعندما عل عدد الدورات كب اً جداً فإن ا ط ا تعرج يقترب أكثر فأكثر من الدورة ا نعكسة الأصلية ويصبح بالإمكان ويل ا مع ا نفصل (Σ) العلاقة السابقة إ تكامل أي:

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = 0 \qquad (15\text{-}5)$$

مع أن الكمية $d'Q_r$ ليست تفاضلاً تاماً إلا أن النسبة $\frac{d'Q_r}{T}$ تفاضلٌ تام، اماً مثلها مثل dU و dV لأن تكاملها ء مسار مغلق يساوي صفراً. يمكن إذاً أن نعرف خاصية S للنظام تعتمد قيمتها على حالة النظام وتفاضلها هو:

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T} \qquad (16\text{-}5)$$

وبالتا عملية دورية:

$$\oint dS = 0 \qquad (17\text{-}5)$$

لا يعتمد تكامل التفاضل التام على ا سار ا تبع وبالتا فإن تكامل التفاضل dS بين حال اتزان للنظام يعتمد فقط على نقط البداية والنهاية، أو:

$$\int_a^b dS = S_b - S_a \qquad (18\text{-}5)$$

تسمى ا اصية S إنترو النظام ووحد ا نظام MKS هي $J\ K^{-1}$. الإنترو مثل ا جم خاصية تدة، أي تعتمد على الكتلة ونعرف الإنترو النوعية $s = \frac{S}{m}$ ووحد ا $J\ K^{-1}\ kg^{-1}$ والإنترو النوعية ا ولية $s = \frac{S}{n}$ ووحد ا $J\ K^{-1}\ kilomole^{-1}$.

تعرف العلاقتان 5-16 و 5-18 الفرق الإنترو بين حالتين وليس الإنترو نقطة وال تاج لتعريفها إ نقطة مرجع حسب هاتين العلاقتين أي أنه لا يمكن تعريف الإنترو نقطة إلا إ ثابت ما. سوف نرى أنه بالإمكان تعريف قيمة مطلقة لإنترو بعض الأنظمة.

4-5 حساب تغ الإنترو العمليات ا نعكسة

Entropy changes in reversible processes

- العمليات الأدياباتية ا نعكسة:

يكون السريان ا راري هنا يساوي صفراً $d'Q = 0$ وبالتا فإنه لعملية أدياباتية منعكسة

$$d'Q_r = 0 \quad و \quad dS = 0$$

تع هذه العلاقة أن إنترو نظام ما ثابتة عملية أدياباتية منعكسة وال يمكن أنْ نسميها أيضاً عمليةً أيزوإنتروبية (isentropic process). وهذا هو التفس للرمز السفلي s الذي استعملناه الفصلين السابقين عندما كنا نتحدث عن عمليات أدياباتية منعكسة.

- العمليات الأيزوحرارية ا نعكسة:

تكون درجة ا رارة هنا ثابتة وبإمكاننا إخراج T من التكامل تعريف الإنترو و د أن:

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T}\int_a^b d'Q_r = \frac{Q_r}{T} \qquad (19\text{-}5)$$

لإ از هذه العملية يوضع النظام اس مع خزان درجة حرارته أعلى (أو أقل)بقيمة لامتناهية الصغر من درجة حرارة النظام. هناك سريان حراري إ النظام (من النظام) $Q_r > 0$ ($Q_r < 0$) وتكون $S_b > S_a$ ($S_b < S_a$)، أي أن الإنترو تزداد (تتناقص).

إن أفضل مثال هو عملية تغ طور عند ضغط ثابت وتبقى خلا ا درجة ا رارة ثابتة. يكون السريان ا راري، لكُل مول أو ِلكُل وحدة كتلة، إ النظام مساوياً رارة التحول l ويكون التغ الإنترو النوعية هو:

$$s_2 - s_1 = l / T \qquad (20\text{-}5)$$

مثال 2-5

أحسب التغ الإنترو الناتج عن ول ا اء السائل إ ار عند الضغط ا وي وعند درجة ا رارة ا رادفة وال تساوي تقريباً 373.15 K، إذا علمت أن حرارة التحول هذه الظروف $l_{23} = l_{lv} = 2.26$ $MJ\ kg^{-1}$

ا ل:

$$s''' - s'' = \frac{l_{lv}}{T} = \frac{2.26\,MJkg^{-1}}{373.15K} = 6056.5\,Jkg^{-1}\,K^{-1} \qquad (21\text{-}5)$$

أي أن إنترو البخار تزيد عن إنترو السائل.

مثال 3-5

أحسب التغ الإنترو العمليتين التاليتين:

أ- ذوبان 1 kg من ا ليد عند درجة حرارة 100 °C وعند ضغط P = 1 atm عند نفس الظروف. (أي بثبوت P و T)

ب- تكثيف 1 kg من ار ا اء عند درجة حرارة 100 °C وعند ضغط P = 1 atm عند نفس الظروف.

ا رارة الكامنة للانصهار تساوي $3.34x10^{5}$ $J.kg^{-1}$ وا رارة الكامنة للتبخ تساوي $2.26x10^{6}$ $J.kg^{-1}$

ا ل:

أ) العمليتان أيزوحراريتان (وعند ضغط ثابت)

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{l}{T}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{l_{12}}{T} = \frac{3.34\times10^{5}}{273.15} = 1.223\times10^{3}\ JKg^{-1}\,K^{-1}$$

ب)

$$\Delta s = s_2 - s_3 = -\frac{l_{23}}{T} = \frac{2.26\,10^6}{373.15} = -6.057\times10^3\ \text{J Kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

∴ لكل كيلوغرام ا التين على التوا :

(أ) $\Delta S = 1.22\ kJ\ K\text{-}1$ و (ب) $\Delta S = -6.06\ kJ\ K\text{-}1$

- العمليات الأيزوحجمية والأيزوبارية ا نعكسة:

يصاحب السريان ا راري ا نعكس من أو إ النظام تغ درجة ا رارة و ساب التغ الإنترو مثل هذه العمليات ب حساب التكامل $\int \frac{d'Q}{T}$.

عملية أيزوحجمية منعكسة لا يصاحبها تغ الطور يكون السريان ا راري مساوياً لـ $c_v\, dT$ ويعطى التغ الإنترو بالعلاقة:

$$s_f - s_i = \int_i^f c_v \frac{dT}{T} \qquad (22\text{-}5)$$

و عملية أيزوبارية منعكسة لا يصاحبها تغ الطور يكون السريان ا راري مساوياً لـ $c_P\, dT$ ويعطى التغ الإنترو بالعلاقة:

$$s_f - s_i = \int_i^f c_P \frac{dT}{T} \qquad (23\text{-}5)$$

ساب التكاملين السابقين ب معرفة السعة ا رارية النوعية بتثبيت ا جم و السعة ا رارية النوعية بتثبيت الضغط بدلالة درجة ا رارة. دى محدد من درجات ا رارة حيثُ يمكن اعتبار c_v و c_P ثابتتين فإن التكاملين السابقين يصبحان:

$$(s_f - s_i)_v = c_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$(s_f - s_i)_P = c_P \ln \frac{T_f}{T_i} \qquad (24\text{-}5)$$

مثال 5-4

حساب الفرق الإنترو بين ا اء السائل عند درجة حرارة $T = 0\ °C$ وعند درجة حرارة $T = 100$ °C باعتبار أن $c_P = 4.18\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$ هذا ا دى لدرجات ا رارة وتبقى ثابتة.

ا ل:

$$(s_f - s_i)_P = c_P \ln \frac{T_f}{T_i} = 4.18 \times \ln \frac{373.15}{273.15} = 1.304\, kJkg^{-1}\, K^{-1}$$

عند إخضاع نظام ما إ عملية فيها سريان حراري قابل للعكس (منعكس) بين النظام و يطه فإن درجة حرارة النظام وا يط تكونان متساويتين، ويكون السريان ا راري إ ا يط مساوياً ا قدار ومعاكساً الإشارة للسريان ا راري إ النظام، وبالتا فإن تغ الإنترو الصا للنظام و يطه يساوي صفراً.

كُنا قد عرفنا الكون بأنه موع النظام وا يط ولذا فإننا نستطيع القول أن إنترو الكون لا تتغ أي تبقى ثابتة كُل تغ الة النظام ناتج عن سريان حراري منعكس من النظام أو إليه.

وإذا افترضنا أن حدود النظام الأصلي قد وسعت لتتضمن ا زانات ا رارية الـ تزوده با رارة فإن كُل السريانات ا رارية سوف دث "داخل" النظام ا ركب (ا ديد). إن هذا يع عدم وجود سريان حراري ع ا د ا ديد إ ا يط ويعمل هذا ا د عمل حد أديابا ولذا فإننا نستطيع القول أيضاً أن أية سريانات حرارية داخل نظام مركب محاط د أديابا لا تنتج تغ اً صافياً إنترو النظام ا ركب.

5-5 ططات الإنترو - درجة ا رارة

Temperature-Entropy Diagrams

ا أن الإنترو خاصية من خواص النظام، فبإمكاننا التعب عن الإنترو بدلالة أي زوج من ا تغ ات الث موديناميكية الأخرى مثل الزوج (P,V) أو الزوج (P,T) أو الزوج (T,V). وبطريقة مشا ة اماً لما عملناه حالة الطاقة الداخلية والإنثال نستطيع التعب عن حالة النظام باستخدام الإنترو وواحد من الأزواج السابقة.

إذا كان خيارنا وي T فإنه بالإمكان ثيل أية حالة من حالات النظام ا ستوى T-S بنقطة ويسمى كُل منح يصل بين حالات النظام ا مكنة عملية ما " ط الإنترو -درجة ا رارة" أو ط T-S.

تمثل ا ساحة ا صورة ت ا نح T-S، ا مثل لعملية ما بين حالتين i و f، السريان ا راري هذه العملية أي

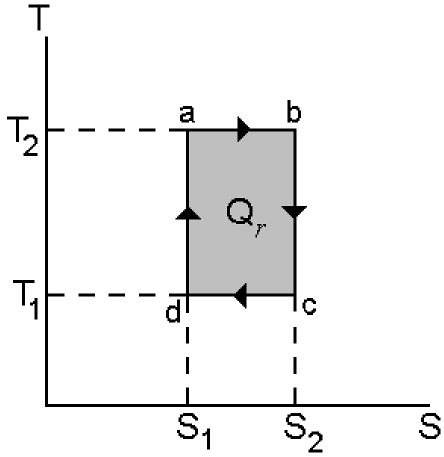
$$\int_i^f T\,dS = \int_i^f d'Q_r = Q_r \qquad (25\text{-}5)$$

اماً كما تمثل ا ساحة ا صورة ت ا نح P-V لعملية ما بين حالتين i و f الشغل ا بذول هذه العملية. و ثل ا ساحة ا صورة با نح ا مثل لعملية دورية السريان ا راري الصا إ النظام هذه العملية الدورية.

يأخذ مثل هذا ا نح (ا خطط) شكلاً بسيطاً عندما نمثل دورة كارنو، وال هي كما قلنا سابقاً عبارة عن عمليتين أيزوحراريتين (T = constant) دودتين بعمليتين أدياباتيتين (S = constant).

يبين الشكل 5-4 التا ط T-S لدورة كارنو a-b-c-d-a. تمثل العملية الأيزوحرارية ا نعكسة الأو a-b ط مستقيم مواز للمحور Tمعادلته هي $T = T_2$ ويصل بين النقطتين a و b وتمثل العملية

الأدياباتية ا نعكسة الأو b-c (السريان ا راري يساوي صفراً والإنترو ثابتة) ط مستقيم مواز للمحور T معادلته هي $S = S_2$ وبين النقطتين b و c. وبطريقة مشا ة يمثل ا ط ا ستقيم $T = T_1$ بين النقطتين c و d وا ط ا ستقيم $S = S_1$، والواصل بين النقطتين d و a، العملية الأيزوحرارية ا نعكسة الثانية c-d والعملية الأدياباتية ا نعكسة الثانية $S = S_1$ على الترتيب.



الشكل 4-5: دورة كارنو ط T-S

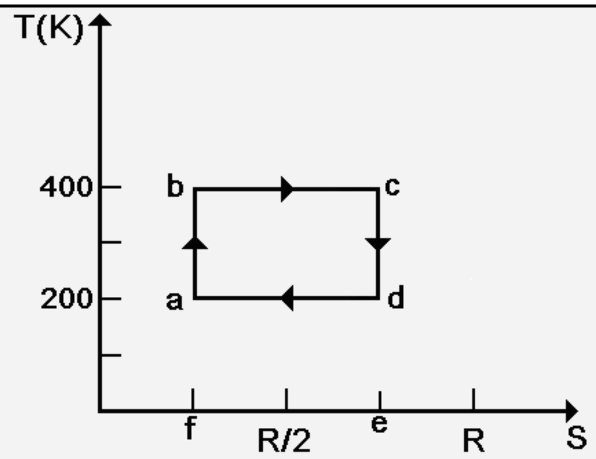
نستطيع أنْ نكتب السريان ا راري الصا إ النظام دورة كارنو كما يلي:

$$\oint_{abcda} T\,dS = \int_a^b d'Q_r + \int_b^c d'Q_r + \int_c^d d'Q_r + \int_d^a d'Q_r = Q_2 - Q_1 \qquad (26\text{-}5)$$

إن التكامل السابق هو ببساطة الفرق ب مساح ا ستطيلين aS_1bS_2 و dS_1S_2c.

مثال 4-5

ضع نظام لدورة abcda كما الشكل الذي يمثل منح T-S.



أ- هل تعمل الدورة abcda كمولد حراري أم كثلاجة ؟

ب- أُحسب سريان ا رارة كل عملية.

ج- جد كفاءة الآلة بالرسم ثُم أُحسبها

د- ما هو معامل الأداء إذا عملت هذه الدورة بعكس طبيعتها (أي كثلاجة إذا كانت مولداً حرارياً وبالعكس)؟

ا ل:

أ- تص النظام حرارة Q_2 العملية bc ويشِع العملية da حرارة Q_1 : امتصاص ا رارة دث عند درجة حرارة $T_2 = 500\ K$ أعلى من درجة ا رارة $T_1 = 200\ K$ ال يشِع عندها ا رارة

∴ ⟸ الدورة تعمل كمولـد حراري (engine).

ب- لأن ا زء ab وا زء cd أدياباتيان ($\Delta S = 0$) فإن:

$$Q_{ab} = Q_{cd} = 0$$

$$Q_{bc} = T_2 \times (S_c - S_b) = 500 \times (3R/4 - R/4) = 250\ R$$

$$Q_{da} = T_a \times (S_a - S_d) = 200 \times (R/4 - 3R/4) = -100\ R$$

ج-

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{\int_b^c T_2\, dS - \int_d^a T_1\, dS}{\int_b^c T_2\, dS}$$

من الرسم: η هي النسبة بين ا ساحة ا صورة ت ا نح ا ستطيل abcd وا ساحة ا صورة ت ا نح ا ستطيل bcef (أنظر الشكل)

$$\eta = \frac{\Delta S \times \Delta T}{\Delta S \times T_2} = \frac{\Delta S \times 300}{\Delta S \times 500} = 0.6$$

حسابياً:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{200}{500} = 0.6$$

د- لو عملت الدورة كثلاجة فإن معامل الأداء أو الفاعلية هو:

$$c = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{200}{300} = 0.667$$

6-5 تغ الإنترو عمليات غ منعكسة

1-6-5 تغ الإنترو لا يعتمد على ا سار ا تبع

مع أننا عرفنا تغ الإنترو لنظام ث موديناميكي عملية منعكسة إلا أننا نستطيع تعريف هذا التغ بين أي حال اتزان للنظام أياً كانت العملية (منعكسة أو غ منعكسة) الـ تنقله من حالة ابتدائية إ حالة ائية لأن الإنترو خاصية من خواص النظام، أي أن تغ ها لا يعتمد على ا سار ا تبع أي على نوع العملية.

يمكننا إذاً حساب ΔS لنظام ما عملية غ منعكسة باعتبار عملية منعكسة (أي عملية منعكسة) تأخذ

النظام من حالته الابتدائية إ حالته النهائية وتعيد النظام من ا الة النهائية إ حالته الابتدائية.

2-6-5 تسخ جسم اس حراري مع خزان حراري

لنعت النظام ا كون من ا سم ذي درجة ا رارة T_1 ا وجود اس حراري مع خزان درجة حرارته $T_2>T_1$ (الشكل 5-1-a). لقد أوضحنا أن العملية ال تصبح فيها درجة حرارة ا سم T_2 غ منعكسة وأن التغ درجة حرارة ا سم سوس ويساوي $\Delta T = T_2 - T_1$.

لكن يمكن أنْ نصل من ا الة الابتدائية للجسم عند T_1 إ ا الة النهائية عند T_2 سلسلة من العمليات ا نعكسة. كيف يمكن أنْ يتم ذلك؟

نفترض أن بالإمكان توف عدد كب N من ا زانات ا رارية ا تشا ة يث أن الزيادة درجة حرارة ا سم تزداد قدار بسيط δT عند وضع ا سم اس مع كُل واحد منها وعلى التوا أي أن $T_2 = T_1 + N\ \delta T$.

ما يهمنا هنا هو أن درجة حرارة ا سم الابتدائية ودرجة حرارته النهائية ا نفسهما العمليتين السابقتين. وبالتا عملية ت ضغط ثابت، مثلاً، فإن التغ الإنترو للجسم هو:

$$\Delta S_{body} = C_P \ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (27\text{-}5)$$

و ا أن $T_2 > T_1$ فإن سرياناً حرارياً إ ا سم يتم هذه العملية واللوغاريتم موجب ويكون التغ الإنترو ΔS موجباً. كيف تتغ إنترو ا زان هذه ا الة؟

بالنسبة للخزان تكون العملية أيزوحرارية والسريان ا راري ا زان هو سالب السريان ا راري إ النظام أي:

$$Q = -\,C_P\,(T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_{reservoir} = -\,C_P\,\frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (28\text{-}5)$$

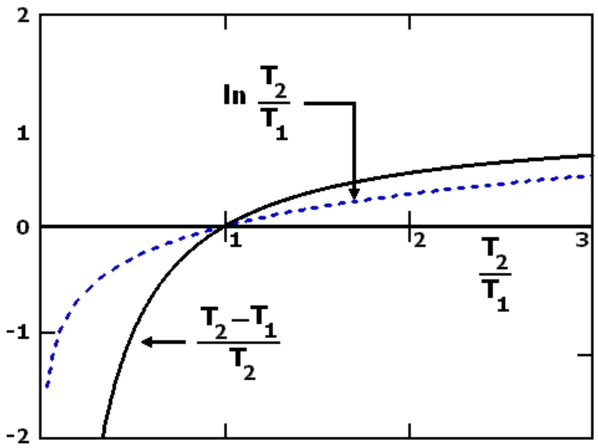
و ا أن $T_2 > T_1$ فإن الكسر $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ موجب والتغ إنترو ا زان $\Delta S_{reservoir}$ سالب أي أن

إنترو ا زان تتناقص. ويكون التغ الكُلي الإنترو للكون، أي للنظام ا كون من ا سم وا زان، هو:

$$\Delta S = \Delta S_{body} + \Delta S_{reservoir} = C_P \left| -\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right| \qquad (29\text{-}5)$$
$$= C_P\, f\,(T_2\,, T_1)$$

يبين الشكل 5-5 العلاقة بين الدالتين $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ بدلالة ا تغ $\frac{T_2}{T_1}$.

- ا الة $T_2 > T_1$ أي $\frac{T_2}{T_1} > 1$



الشكل 5-5: $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ بدلالة ا تغ $\frac{T_2}{T_1}$

يبدو واضحاً من هذا الشكل أن الدالتين $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ موجبتان هذه ا الة وأن الدالة الأو أكـ

دائماً من الثانية وهذا يعـ أن التغ إنترو ا سم أكـ دوماً من التغ الإنترو للخزان وبالتا أن

التغ الإنترو للكون موجب أي أن إنترو الكون تزداد العملية غـ ا نعكسة.

- ا الة $T_2 < T_1$ أي $0<\frac{T_2}{T_1}<1$

هذه ا الة يكون ا سم على درجة حرارة أعلى من درجة حرارة ا زان ويكون السريان ا راري من ا سم إ ا زان. هنا تتناقص إنترو ا سم وتزداد إنترو ا زان ا راري.

$$\Delta S = \Delta S_{body} + \Delta S_{reservoir} = C_P \left| \ln\frac{T_1}{T_2} + \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right|$$
$$= C_P\, \boldsymbol{f}\,(T_2\,,T_1)$$

$$\Delta S_{universe} = C_P \left| -\ln\frac{T_2}{T_1} + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \right| = C_P \left| 1 - \frac{T_2}{T_1} - \ln\frac{T_2}{T_1} \right|$$

الدالتان $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ سالبتان هذه ا الة ولكن سالبية الدالة الأو أقل دائماً من الثانية وهذا يع أن التغ إنترو الكون موجبة أي أن إنترو الكون تزداد أيضاً هذه ا الة العملية غ ا نعكسة.

مثلاً للقيمة $\frac{T_2}{T_1}=\frac{1}{2}$ فإن قيمة الدالة $f(T_2,T_1)$ تساوي $|1 - 0.5 - \ln 0.5| = +1.693$

<u>مثال 6-5</u>

حساب التغ إنترو الكون ا ثال 4-5:

<u>ا ل:</u>

وجدنا ا ثال 4-5 أن التغ الإنترو بين ا اء السائل عند درجة حرارة $T = 0\ °C$ وعند درجة حرارة $T = 100\ °C$ عملية أيزوبارية هو $1304\ J\ kg^{-1}\ K^{-1}$. وحسب العلاقة 5-28 السابقة فإن التغ إنترو ا زان ا راري ا ستخدم لرفع درجة حرارة ا اء من $T = 0\ °C$ حتى درجة حرارة $T = 100\ °C$ هو:

$$\Delta S_{reservoir} = -C_P \frac{T_2 - T_1}{T_2} = -4.18 \times \frac{373.15 - 273.15}{373.15} = -1120 \, J kg^{-1} K^{-1}$$

أي أن الزيادة إنترو ا اء أكـ من النقص إنترو ا زان وهذا يعـ أن إنترو الكون تزداد.

إن كُل ما سبق علنا نقول أن إنترو الكون تزداد عملية فيها سريان حراري بين درجـ حرارة تلفتين بشكل سوس.

3-6-5 إنترو الكون تزداد - مثالان آخران

لنعد إ النظام ا كون من العجلة الدائرية وا قاومة ا غمورة خزان حراري، والذي رأيناه الفقرة 5-1، الشكل b-5-1. تبقى درجة حرارة ا قاومة هذه العملية غـ ا نعكسة ثابتة.

إذا اعتـ نا أن ا قاومة لوحدها هي الـ تشكل النظام الثـ موديناميكي فإن أياً من خصائص هذا النظام لا تتغـ وتكون الإنترو هنا ثابتة.

لنفترض الآن أن هناك فرقاً صغـ اً بين درجة حرارة ا قاومة ودرجة حرارة ا زان يث نستطيع اعتبار أن السريان ا راري بين ا قاومة وا زان منعكس. إذا كانت قيمة السريان ا راري هي Q فإن إنترو ا زان تزداد قدار $\frac{Q}{T}$ وهذه تساوي الزيادة إنترو النظام ا ركب، مقاومة + خزان، وبالتا فإن إنترو الكون تزداد

إذا اعتـ نا أن إنترو ا زان ازدادت نتيجة لسريان حراري منعكس إليه، فلماذا لا تتناقص إنترو ا قاومة والـ يسري منها سريان حراري مكافئ، بنفس ا قدار؟ وا واب هنا هو أن عدم تغـ إنترو ا قاومة ناتج عن أن الشغل ا بدد ا بذول على ا قاومة يزيد من إنترو ا قاومة، حتى ولو ° يكن هناك سريان حراري منها. تتناقص إنترو ا قاومة بنفس مقدار الزيادة السابقة عندما يتم السريان ا راري منها إ ا زان.

من وجهة نظر أُخرى فإن تأث الشغل ا بدد على ا قاومة يكافئ حسب القانون الأول الث موديناميكا السريان ا راري إ ا قاومة (الطاقة الداخلية لا تتغ) والذي يساوي بدوره السريان ا راري من ا قاومة و هذه ا الة يكون السريان ا راري الصا من ا قاومة يساوي صفراً والتغ إنترو ا قاومة كذلك. ولا يبقى إلا السريان ا راري إ ا زان وهو ا سؤول عن الزيادة إنترو النظام ا ركب وبالتا عن زيادة إنترو الكون ال ذكرناها. إذا اعت نا أن النظام الث موديناميكا هو النظام ا ركب فإن السريان ا راري الصا بينه وب يطه يساوي صفراً ويبقى الشغل ا بدد الذي يسبب الزيادة الإنترو .

مثال التمدد ا ر غ ا نعكس والذي رأيناه الفقرة 5-1، الشكل c-5-1، لا يوجد شغل مبدد ولا سريان حراري من النظام أو إليه. لكي سب التغ إنترو النظام ب أنْ نبحث عن عملية منعكسة تأخذ النظام من حالته الابتدائية إ حالته النهائية. إن مثل هذه العملية كن وذلك ببذل شغل خارجي يساوي مقدار السريان ا راري إ النظام، باعتبار أن الطاقة الداخلية لا تتغ عملية د منعكسة. هذه العملية ا نعكسة تزداد إنترو الغاز وتكون هذه الزيادة مساويةً للزيادة الإنترو العملية غ ا نعكسة ال رأيناها الفقرة ا ذكورة، و هذه ا الة أيضاً تزداد إنترو الكون.

7-5 مبدأ زيادة الإنترو The Principle of Increase of Entropy

1-7-5 عودة إ نص القانون الثا الث موديناميكا

رأينا أن إنترو الكون تزداد العمليات غ ا نعكسة الثلاث ال اعت ناها بداية هذا الفصل. وقد ثبت أن هذا هو الوضع أية عملية غ منعكسة كن ليلها، وهنا نقول أن إنترو الكون تزداد كل غ عملية منعكسة. تعرف هذه النتيجة بـ "مبدأ زيادة الإنترو " والذي يعت جزءاً من القانون الثا الث موديناميكا.

لو أن يع الأنظمة الـ تتفاعل عملية قد أحيطت بغلافٍ صلب عازل ا دود، فإنها تشكل نظاماً معزولاً عزلاً تاماً وتشكل كو ا ا اص.

ولذا فإننا نستطيع القول بأن إنترو النظام ا عزول عزلاً تاماً تزداد كل عملية غ منعكسة دث النظام. و ا أنه كما نوقش الفقرة 5-4 تبقى الإنترو ثابتة كل عملية منعكسة نظام معزول فإننا نكون قد بررنا نص القانون الثا الفقرة 5-1 والذي يقول بأنه " كل عملية دث نظام معزول فإن الإنترو إما أنْ تزداد أو أنْ تبقى ثابتة".

5-7-2 عودة إ مفهوم العمليات ا نعكسة وغ ا نعكسة

نستطيع الآن ا صول على نظرة أعمق مفهوم العمليات ا نعكسة وغ ا نعكسة. لنأخذَ مرةً أخرى ا ثال الأول الفقرة 5-1 والذي يصلُ فيه جسم درجة حرارته T_1 النهاية إ وضع اتزان حراري مع خزان حراري على درجة حرارة تلفة T_2. هذه عملية غ منعكسة با فهوم الذي عرف أصلاً وهو أن ا اه السريان ا راري ب ا سم وا زان ا راري لا يمكن عكسه بتغ متناه الصغر لدرجة حرارة أي منهما. هذا لا يدعونا بالضرورة إ القول بأنه لا يمكن العودة إ ا الة الأصلية للنظام ا ركب. إننا نستطيع مثلاً أنْ نعيد ا سم إ درجة حرارته الأصلية (T_1) باستخدام سلسلة من ا زانات ا رارية ا ساعدة درجات حرار ا صورة بين T_1 و T_2؛ وإعادة ا زان ا راري إ حالته الأصلية بواسطة سريان حراري منعكس أليه أو منه إ خزان حراري مساعد على درجة حرارة تلف قدارٍ متناهٍ الصِغر.

إن النقصان الإنترو هذه العمليات ا نعكسة للنظام ا ُركب الأصلي يساوي با قدار ويعاكس بالإشارة الزيادة العملية غ ا نعكسة الأصلية ؛ أي أنه لا يوجد تغ الإنترو النتيجة، ولكن الزيادة الإنترو ا زانات ا ساعدة هي نفس الزيادة الـ حصلت للنظام العملية الأو . أي أن الزيادة الأصلية

الإنترو قد انتقلت إ ا زانات ا ساعدة. ولو استعيدت حالة النظام ا ُركب بواسطة عملية غ منعكسة فإن الزيادة إنترو ا زانات ا ساعدة تكون حتى أك من الزيادة الإنترو العملية الأصلية. ولذلك فإنه على الرغم من أنه يمكن إعادة النظام إ حالته الأصلية بعد عملية غ منعكسة فإنه لا يمكن إلغاءُ الزيادة الإنترو النا ة عن العملية. وبعبارة أخرى أن كل ما يمكن أنْ دث هو أن هذه الزيادة يمكن أنْ تنتقل من نظام إ نظام آخر. وهنا يكمن مع العبارة "*غ منعكس*" فحالة الكون لا يمكن استعاد ا كلياً.

3-7-5 الإنترو لا تف ولكن تستحدث!

ميكانيكا نيوتن تدخل مفاهيم الطاقة والزخم والزخم الزاوي لأنها فوظة. أما الإنترو فإنها ليست فوظة (باستثناء حالة العمليات ا نعكسة) وهي خاصية غ مألوفة، وبكلمات أُخرى "نقص ا اصية" لدالة الإنترو هو أحد أسباب "هالة الغموض" ال تحيط ا عادةً. عند خلط ماء ساخن مع ماء بارد تسري ا رارة من ا اء الساخن قدار يساوي ا رارة ال تسري إ ا اء البارد وتكون الطاقة فوظة. ولكن ازدياد الإنترو ا اء البارد أك من نقصان الإنترو للماء الساخن، ويكون موع الإنترو للنظام اية العملية أك منه بدايتها. من أين أتت هذه الإنترو الإضافية ؟ وا واب أنها أُوجدت عملية ا زج. وزيادة على ذلك فإن هذه الإنترو ما أنْ وجدت فلا يمكن تبديدها. *على الكون، إذاً، أن يتحمل إ الأبد عبء هذه الإنترو الإضافية*[1]. يقولُ القانون الأول الث موديناميكا أنه *لا يمكن إ اد الطاقة أو إفناؤها*. "لا يمكن إفناء الإنترو ولكن يمكن إ ادها" : هذا ما يقوله القانون الثا الث موديناميكا. ناقشنا هذه الفقرة تعريف الديناميكا ا رارية للإنترو وتعطي الفيزياء الإحصائية نظرة أعمق مفهوم الإنترو .

[1] هذا الاستنتاج يوحي بفرضية (غ أكيدة) هامة الفيزياء وهي أن الكون يؤلّف نظاماً مغلقاً معزولاً.

5-7-4 الإنترو والعمليات الأدياباتية

لقد عرف الفرق الطاقة الداخلية لنظام بـ حالت الفصل الثالث بالعلاقة: $du = d'q - d'w$ وبالتا عملية أدياباتية فإن $du = -d'w$. وقد قلنا آنئذٍ أن الوصول من حالة معينة للنظام إ كل حالات النظام ليس كناً باستخدام عملية أدياباتية، إلا أنه إذا الوصول إ ا الة النهائية b من ا الة الابتدائية a بواسطة عملية أدياباتية فإنه يمكن الرجوع من ا الة b إ ا الة a بعملية مشا ة دائماً. نستطيع الآن أنْ نفهم ذلك.

يمكن الوصول فقط إ ا الات الـ ا نفس إنترو ا الة الابتدائية من تلك ا الة الابتدائية بواسطة عملية منعكسة أدياباتية تبقى خلا ا الإنترو ثابتة. وللوصول إ حالة اعتباطية فإنه لا بد من استخدام عملية أدياباتية غ منعكسة أيضاً، مثل التمدد ا ر أو التحريك كما الفقرة 5-1. ولكن الإنترو تزداد دائماً العمليات غ ا نعكسة ولا تنقص أبداً. وعليه فإن ا الات الوحيدة الـ يمكن الوصول إليها بواسطة عمليات أدياباتية من حالة ابتدائية هي تلك ا الات الـ تكونُ فيها الإنترو مساوية لـ أو أكـ من إنترو ا الة الابتدائية.

على يع الأحوال، إذا كانت الإنترو لنظام حالة اعتباطية (arbitrary) فإن هذا يعـ حتماً أن الإنترو للنظام ا الة الابتدائية أكـ أي : $S_i > S_f$ ويمكن الوصول إ ا الة الابتدائية من ا الة الاعتباطية بعملية أدياباتية. عندما يوضع جسمان تلف درجة حرار ما ويصلان إ حالة الاتزان ا راري فإن صلة تغـ طاقة النظام صفر حيثُ أن السريان ا راري من أحد ا سمين يساوي السريان ا راري إ الآخر فبأي شكل تغـ ت الأشياء ؟ وما هي الأ ية تغـ الإنترو أولاً ؟

يهتم ا هندس ا يكانيكي فيما يهتم بالآلة ا رارية الـ يكونُ مدخو ا سريان حراري من خزان حراري ومنتوجها ا فيد شغل ميكانيكي. اية مثل هذه العملية هناك نظام كله على درجة حرارة واحدة، بينما

بدايتها كان هناك نظامان على درج حرارة تلفت . يمكن استخدام هذين النظام كخزانين للآلة ا رارية "تأخذ" حرارة من أحد ا و"تلفظ" حرارة إ الآخر و ول جزءاً من ا رارة إ شغل ميكانيكي. الوقت الذي يصل فيه النظام الكلي إ نفس درجة ا رارة تنتهي فرصة حصول هذه العملية. ولذلك فإن أية عملية غ منعكسة الآلة ا رارية وا يرافقها زيادة الإنترو تقلل كمية الشغل ا يكانيكي ا مكن استخلاصه من السريان ا راري من ا زان ا وجود على درجة ا رارة العليا.

ما الذي ضاع العملية غ ا نعكسة؟ ليست الطاقة وإنما فرصة ويل جزء من الطاقة الداخلية لنظام درجة حرارته أعلى من درجة حرارة يطه إ شغل ميكانيكي.

وأخ اً ولاستكمال ا وضوع نقول أن أصل كلمة إنترو اليونا (entropê) يع "عودة"، وأن الإنترو خاصية تسمح بتقدير ا در الطاقة نظام ث موديناميكي ما و ن نقول أن الإنترو خاصية تمثل "إهدار الفرصة ا فاظ على الطاقة".

5-7-5 مبدأ زيادة الإنترو الكيمياء الفيزيائية

يهتم الكيميائي عند عمل تفاعل ما قيقة أن بالإمكان عمل تفاعل (إخضاع النظام لعملية ما) نظام معزول تزداد فيه (العملية) الإنترو . إذا كانت الإنترو تفاعل ما لا تزداد فإن التفاعل مستحيل ا دوث. بعض التفاعلات قد تتناقص الإنترو ظروف ث موديناميكية محددة (قيم محددة للضغط P ودرجة ا رارة T) وتكون إذاً مستحيلة ا دوث ولكنها قد تزداد ويصبح التفاعل ممكن ا دوث إذا تغ ت قيمة P و T. لذا فإنه من ا هم جداً معرفة كيف تتغ الإنترو بدلالة الضغط ودرجة ا رارة لتحديد إمكانية عمل التفاعلات الكيماوية. ويعرف الكيميائيون الإنترو بأنها ا اصية ال تحدد مقدار أو درجة العشوائية نظام ث موديناميكي ما

8-5 صيغتا كلاوسيوس وكلفن-بلانك للقانون الثا

1-8-5 صيغة كلاوسيوس

كنا قد وضعنا صيغة للقانون الثا الث موديناميكا تتعلق بتغ الإنترو عملية ما وعرفنا الإنترو باستخدام السريان ا راري من وا نظام ث موديناميكي دورة كارنو. هناك صيغتان أُخريان تؤديان نفس الغرض وضع أحد ا كلاوسيوس، مبتدع فكرة الإنترو - ال لا تف ويمكن استحداثها والأُخرى اشترك وضعها كلفن وبلانك.

تقول صيغة كلاوسيوس:

"العملية ال نتيجتها الوحيدة هي سريان حراري من نظام ما عند درجة حرارة ما وسريان حراري إ نظام ما مساو ا قدار عند درجة حرارة أعلى غ ممكنة"

مع أن العبارة السابقة تبدو بديهية إذْ أن ا رارة تسري بالتوصيل من درجة حرارة أعلى إ أقل. والتوصيل هو الآلية ال تستخدم لتفس ا قصود بأعلى وأقل ! وتعطى درجة ا رارة قيماً عددية للتوافق مع ا اه سريان ا رارة. ميزة صيغة كلاوسيوس أنها تتعدى هذا ولتقول أن أية عملية مناقضة للمفهوم السابق مستحيلة، أو بعبارة أخرى أن السريان ا راري من درجة حرارة أقل إ درجة حرارة أعلى مستحيل ا دوث.

2-8-5 صيغة كلاوسيوس نتيجة مباشرة بدأ الزيادة الإنترو

لنفرض أن النتيجة الوحيدة لعملية ما هي سريان حراري Q من النظام A عند درجة حرارة T_1 وسريان حراري مساو ا قدار Q إ النظام B عند درجة ا رارة T_2 أعلى من T_1. لا تتناقض هذه العملية مع القانون الأول الث موديناميكا لأن الشغل فيها يساوي صفراً والزيادة الطاقة الداخلية للنظام B تساوي

النقص   طاقة النظام A الداخلية. بالنسبة للإنترو   فإن التغ   الإنترو   للنظامين A و B هو على التوا :

$$\Delta S_A = -\frac{|Q|}{T_1} \quad \text{و} \quad \Delta S_B = \frac{|Q|}{T_2} \qquad (30\text{-}5)$$

وبالتا   فإن التغ   الكلي   إنترو   الكون يساوي $\Delta S_A = \frac{|Q|}{T_2} - \frac{|Q|}{T_1} = |Q|\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$، أي أن الإنترو   تتناقص وهذا غ   مسموح.

3-8-5 صيغة كلفن-بلانك

"العملية ا   نتيجتها الوحيدة هي سريان حراري من خزان عند درجة حرارة وحيدة ما وأداء شغل W مكافئ ا   قدار للسريان ا   راري Q "

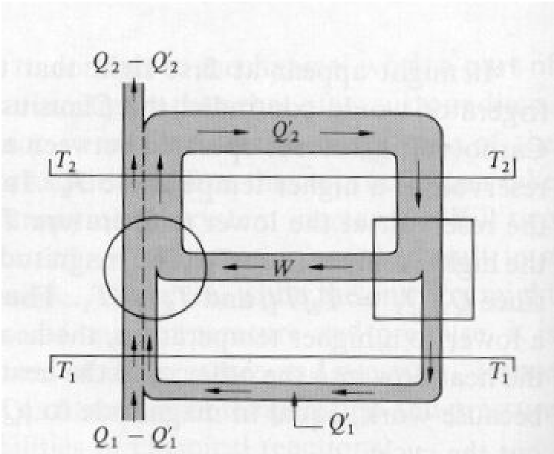
لا تتناقض مثل هذه العملية مع القانون الأول   الث   موديناميكا ولكنها تخالف مبدأ زيادة الإنترو   إذْ أن إنترو   ا   زان سوف تتناقص   قدار يساوي |Q|/T دون أية زيادة تعوضها   أي نظام آخر.

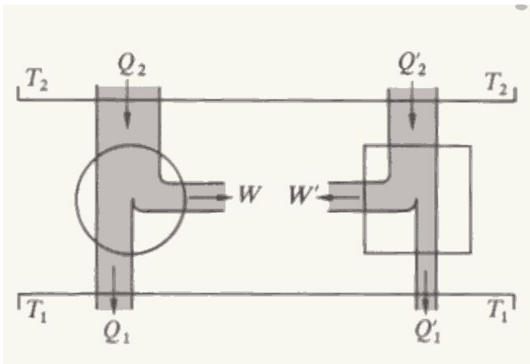
4-8-5 كفاءة مولد ا   رارة، معامل الفاعلية للثلاجة وصيغتا كلاوسيوس وكلفن-بلانك

يمثل الشكل 5-6-أ   ططاً لدورة كارنو، سبق وأنْ رأيناه، وفيه تمثل الدائرة نظاماً خاضعاً لدورة كارنوية تعمل بين خزانين حراريين T_2 و T_1.   ا   ولد يأخذ النظام حرارة $|Q_2|$ من ا   زان الأول ذي درجة ا   رارة الأك   (T_2) ويلفظ حرارة $|Q_2|$ إ   ا   زان الثا   ذي درجة ا   رارة الأصغر (T_1)، ويؤدي شغلاً W مقداره يساوي $|Q_2| - |Q_1| = 0$ W الكفاءة ا   رارية   الشكل هي $\eta = W/|Q_2| = 50\%$.

يمثل ا   ستطيل على   الدائرة (ا   ولد) السابقة مولداً حرارياً، يعمل بين خزانين حراريين T_2 و T_1ويؤدي شغلاً **W' = W** وكفاءته $\eta' = 75\%$ أعلى من كفاءة دورة كارنو السابقة. لنسم   السريان $|Q_2'|$

ا راري إ ا ولد من ا زان T_2. إن افتراضنا أن كفاءة ا ستطيل أك من كفاءة الدورة الكارنوية يع أن ا ستطيل يؤدي نفس الشغل كما للدورة الأو بسريان حراري (دخل) أقل ويلفظ تبعاً لذلك أيضاً حرارة $|Q'_1|$ اقل من Q_1.





(أ): تمثل الدائرة مولداً كارنوياً ويمثل ا ستطيل مولداً كارنوياً ذا كفاءة أعلى.

(ب): تمثل الدائرة "جهازاً" مكوناً من ا ستطيل السابق ودائرة اثلة للسابقة ولكن تعمل كثلاجة.

الشكل 5-6

$$\eta' = \frac{W'}{|Q'_2|} = \frac{W}{|Q'_2|} > \eta \;\Rightarrow\; |Q'_2| < |Q_2|$$

$$\eta' = \frac{|Q'_2| - |Q'_1|}{|Q'_2|} > \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} > \eta \;\Rightarrow\; |Q'_1| < |Q_1|$$

لأن دورة كارنو منعكسة فإنه يمكن أنْ علها تعمل كثلاجة دون تغي قيم الشغل والسريان ا راري الداخلة ا سابات.لنصل الآن بين الدائرة وال سنفترض أنها تعمل كثلاجة وا ستطيل، الذي سنفترض أنه لا يزال يعمل كمولد، كما الشكل 5-6-ب.

يشغل النظام ا ديد نفسه فالشغل الناتج ا ستطيل (ا ولد) يساوي الشغل اللازم لتشغيل الثلاجة.

- "يشفط" ا ولد (ا ستطيل) حرارة مقدارها $|Q'_2|$ ا زان ذي درجة ا رارة الأعلى T_2 (تلك ال

تلفظها الثلاجة-الدائرة) حـ تص الثلاجة (الدائرة) حرارة مقدارها $|Q_2|$ ($|Q_2|>|Q'_2|$).

- "يلفظ" ا ولد (ا ستطيل) حرارة مقدارها $|Q'_1|$ ا زان ذي درجة ا رارة الأخفض T_1 حـ تشفط الثلاجة (الدائرة) حرارة مقدارها $|Q_1|$ ($|Q_1|>|Q'_1|$). يبدو واضحاً من الشكل أن جزءاً من ا رارة ال " تصها" ا زان ا راري T_2 يمكن أنْ يستخدم لتزويد ا ولد با رارة الدخل وأن جزءاً من ا رارة ال تصل إ ا زان ا راري T_1 ناتج عن ا رارة ال تصها الثلاجة من هذا ا زان.

النتيجة الوحيدة لعمل ا هاز ا ركب السابق هو ويل حرارة من ا زان الأد إ ا زان الأعلى والذي يمثله الأنبوب ا زء الأيسر من الشكل وهذا يناقض صيغة كلاوسيوس للقانون الثا . وبالتا فإن هذا ا هاز ا ُفترض مستحيل التحقيق أي أن لا يمكن أنْ يوجد مولد بين خزانين عند درج حرارة ما يمكن أنْ تكون كفاءته أعلى من كفاءة مولد "دورة" كارنو مكافئ تعمل بين نفس ا زانين.

نستطيع تطبيق نفس التحليل على دورة كارنو ثلاجة وأنْ نقول أنه لا يمكن أنْ يوجد ثلاجة تعمل بين خزانين عند درج حرارة ما يمكن أنْ يكون معامل فاعليتها أعلى من معامل فاعلية ثلاجة كارنو مكافئة تعمل بين نفس ا زانين.

أخ اً فإن بالإمكان استخدام صيغة كلفن-بلانك لتوضيح أن نسب السريانات ا رارية دورة كارنو تعتمد فقط على درج حرارة ا زانين ا راريين اللذين تعمل الدورة بينهما، وهي النتيجة ال استعملناها لتعريف الإنترو ودرجة ا رارة الث موديناميكية.