



رؤية القسم
إعداد كوادر علمية متميزة وإجراء بحوث علمية متقدمة والمساهمة في
تنمية المجتمع على المستويين المحلي والدولي.



قسم الفيزياء

محاضرات في

الديناميكا الحرارية

للفرقة الثانية

إعداد

أ. د. محمود دنقل

رسالة القسم

تقديم تعليم مميز في مجالات العلوم الأساسية وإنتاج بحوث علمية تطبيقية للمساهمة في التنمية المستدامة من خلال إعداد خريجين متميزين طبقاً للمعايير الأكاديمية القومية، وتطوير مهارات وقدرات الموارد البشرية. وتوفير خدمات مجتمعية وبيئية تلبى طموحات مجتمع جنوب الوادي. وبناء الشراكات المجتمعية الفاعلة

الفهرس

صفحة

٣

الفصل الأول

٣

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية

٤

الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

٦

العمليات الترموديناميكية (Thermodynamic Processes)

٨

(الطاقة Energy)

٨

الحرارة والشغل (Heat and Work)

٩

الطاقة الداخلية

١٢

أسئلة

١٤

الفصل الثاني

١٤

The First Law of Thermodynamics القانون الأول في الديناميكا الحرارية

١٨

تطبيقات القانون الأول للترموديناميكس

٢٣

Properties of pure substances خواص المواد النقية

٢٩

النقطة الحرجة وإسالة الغازات

٣١

(Behaviour of pure substances) سلوك المادة النقية

٣٣

النقطة الثلاثية للمادة

٣٩

معادلة كلايرون (1799 – 1864)

٤١

تطبيقات معادلة كلايرون

٤٣

أسئلة

٤٦

خواص وحالات الكيان

٥٠

الشغل المنجز خلال عمليات مختلفة

٥٥

أسئلة

٥٧

معادلات الغاز الحقيقي - معادلة فان دير والز

٦٢

مناقشة معادلة فان دير والز

٦٨

تجربة جول وطومسون

٧٢	تطبيقات علي معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي وقانون الغاز المثالي
٧٨	مسائل
٨٠	<u>الفصل الثالث</u>
٨٠	القانون الثاني للديناميكا الحرارية
٨٥	Heat engines & Heat Pumps. : الآلات الحرارية والمضخات الحرارية
٩٤	دورة كارنو للغاز المثالي
٩٨	دورة أوتو Cycle Otto
١٠٠	دورة جول Cycle Joule
١٠٣	أمثلة محلولة
١٠٩	<u>الفصل الرابع</u>
١٠٩	دوال الديناميكا الحرارية Thermodynamic Functions
١١٢	علاقات ماكسويل Maxwell's relations :
١١٣	معادلة (T d S) الأولى First (T d S) equation :
١١٤	معادلة (T d S) الثانية Second (T d S) equation :
١١٦	الفرق بين السعتين الحراريتين : (C _P - C _V) :
١١٨	معادلة (T d S) الثالثة
١٢٣	تمارين
١٢٩	أسئلة عامة
١٣٠	امتحانات سابقة
١٣٥	<u>الفصل الخامس</u>
١٣٥	الديناميكا الحرارية الإحصائية
١٣٥	Statistical Mechanics: الميكانيكا الإحصائية
١٣٥	Statistical Equilibrium : الاتزان الإحصائي
١٣٦	Probability theories in statistical thermodynamics النظريات الاحتمالية في الديناميكا الحرارية الإحصائية
١٣٧	Maxwell-Boltzmann Distribution Law قانون التوزيع ماكسويل - بولتزمان

الفصل الأول

١- تعريف علم الديناميكا الحرارية

علم الديناميكا الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية أو التدفق الحراري المصاحب لتغيرات الأنظمة الكيميائية أو الفيزيائية .

٢- تطبيقات علم الديناميكا الحرارية :

أ - التطبيقات الهندسية : يستخدم هذا العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف .

ب - التطبيقات الكيميائية : هناك عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها :

١- التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي . وبصورة عامة التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به .

٢ - دراسة إمكانية حصول التفاعل الكيميائي تلقائيا.

٣ - اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبنائها على أساس نظري فمثلا :

* يمكن اشتقاق وثبات قوانين التوازن الكيميائي

* يمكن اشتقاق قانون هس للمحتوى الحراري والذي يعتبر حالة خاصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية .

* يمكن اشتقاق معادلة كلايرون - كلاوزيوس المتعلقة بالتوازن بين الأطوار

* يمكن اشتقاق معادلة قاعدة الطور أو الصنف

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية

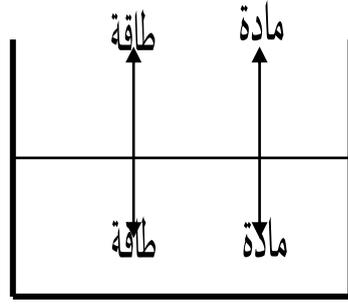
النظام System : هو جزء من الكون الذي يحدث فيه التغير الكيميائي أو الفيزيائي أو هو الجزء المحدد من المادة التي توجه إليه الدراسة .

المحيط (Surroundings) : هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي .

النظام المفتوح : Open System

وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط. مثال على ذلك اناء يحوي على سائل حيث أن الحرارة يمكن أن تنتقل من وإلى النظام بسهولة ، وكذلك بالإمكان أن يتبادل ما بداخله من مادة بينه وبين المحيط

والشكل ١-١ يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.

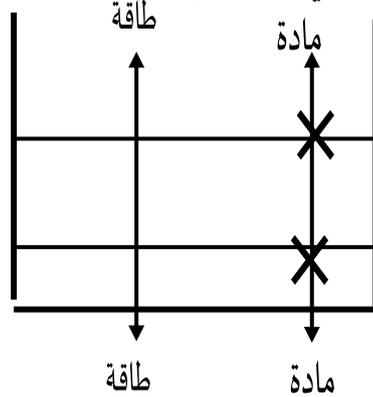


شكل ١-١ نظام مفتوح

٢-٢-٣ النظام المغلق : Closed System

وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة بينه وبين المحيط ولكن لا يسمح بتبادل المادة ومثال على ذلك أناء مغلق يحتوي على سائل (جدار الإناء من النوع المنفذ للإشعاع الحراري) (Diathermic) حيث أن هذا النوع من الأنظمة يسمح بتبادل الطاقة ولكنه مغلق بحيث لا يمكن نقل المادة إلى المحيط ولا يمكن أن نضيف له مادة من المحيط الشكل ١-٢ يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.

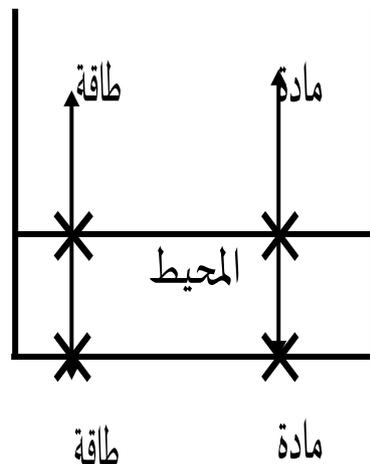
شكل ١-٢ نظام مغلق



٢-٢-٣ النظام المعزول : Isolated System

وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي لا يسمح بتبادل الطاقة كما لا يسمح بتبادل المادة بينه وبين المحيط مثال على ذلك قنينة الترموس المغلقة حيث يكون الحاجز ما بين محتويات القنينة والمحيط من النوع الأديباتي (ثابت الحرارة) adiabatic الشكل ١-٣ يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.

شكل ١-٣ نظام معزول



خواص النظام (الكيان) (Properties of a System)

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :

أ - **خواص شاملة (Extensive Properties)** وهي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة ، الحجم ، السعة الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها .

ب- **خواص مركزة (Intensive Properties)** وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ، درجة الحرارة ، الكثافة ، التوتر السطحي ، القوة الدافعة الكهربائية والجهد الكهربائي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها . تسمى النسبة بين المتغير وكتلة النظام بالقيمة النوعية **specific value** لهذا المتغير وأفضل مثال هو **الحجم النوعي** $v=V/m$ والذي هو عكس الكثافة.

الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

أ - **الاتزان الميكانيكي (Mechanical Equilibrium)** ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن. إذا تغير الضغط أو شد المرونة في النظام، فإن بعض (أجزاء منه) قد تنفصل أو تتمدد أو تتقلص وعند انتهاء كلِّ هذا فإنَّ النظام يصبح في حالة اتزان ميكانيكي إنَّ هذا لا يعني بالضرورة أنَّ الضغط متساوٍ في جميع نقاط النظام . للتوضيح اعتبر عمودًا من مائع خاضع لجذب الأرض يختلف الضغط من نقطة إلى أخرى في العمود لكنه يكون في حالة اتزان ميكانيكي.

ب - **الاتزان الكيميائي (Chemical Equilibrium)** ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن .

ج - **الاتزان الحراري (Thermal Equilibrium)** ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في **القانون الصفري** الديناميكا الحرارية - أ. د/محمود دنقل

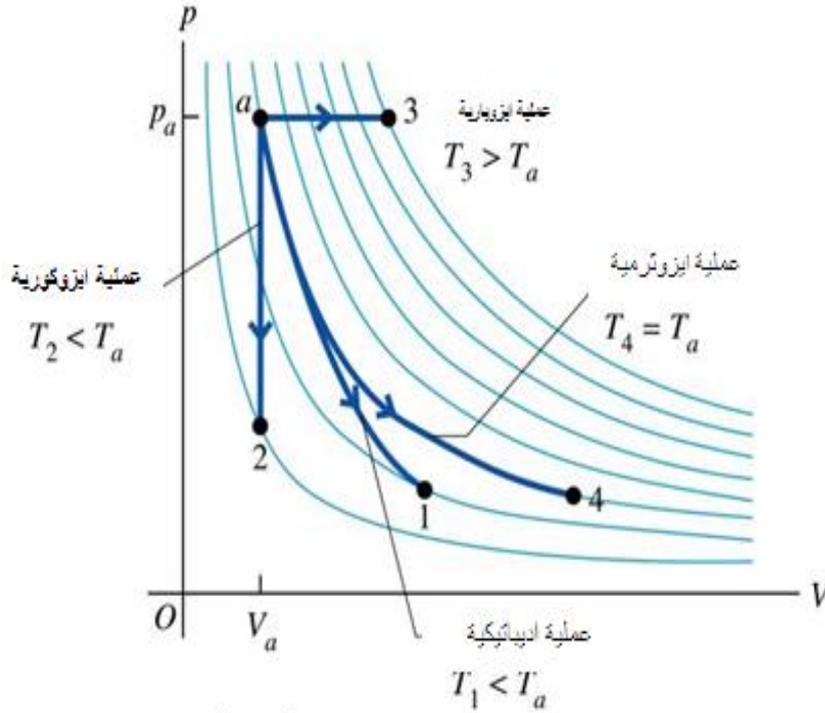
لديناميكا الحرارية الذي ينص على أنه : "إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإنَّ النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما" . إذا كان النظام في اتزان حراري و ميكانيكي و كيميائي في آن واحد فإننا نقول أنَّ النظام في **حالة اتزان حراري ديناميكي (ثيرموديناميكي)**.

العمليات الترموديناميكية (Thermodynamic Processes)

العملية الأديباتيكية (Adiabatic Process) وهي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط .

العملية الأيزوثيرمية (Isothermal Process) هي العملية التي تحدث عند ثبات درجة الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية) .

- العملية الأيزوبارية (Isobaric Process) هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .
 - العملية الأيزوكلورية (Isochoric Process) هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .
 - العملية الدورية (Cyclic Process) هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكل دائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية) .
- والشكل ١-٤ يوضح العمليات الأربع الأولى



شكل ١-٤

العملية اللاعكسية (Irreversible Process)

هي العملية التي تحدث باتجاه واحد ولا يمكن عكسها من دون ترك تغيرات دائمة على المحيط . إن كافة العمليات الطبيعية والتي تجرى ذاتيا هي عمليات لاعكسية، وهناك أمثلة كثيرة على ذلك : فالحرارة تنتقل من الجسم الساخن إلى الجسم البارد والرياح تهب من منطقة الضغط العالي إلى منطقة الضغط المنخفض ، والأجسام تسقط من أعلى إلى أسفل والزمن من يسير باتجاه واحد . إن كل هذه العمليات تجرى في الاتجاه الذي يقود إلي التوازن.

العملية العكسية (Reversible Process)

هي العملية التي يمكن بعد إتمام انجازها إعادة الكيان إلى نفس الشروط التي كان عليها قبل العملية دن ترك أي أثر على المحيط. في الحقيقة لا يوجد في الطبيعة ظاهرة أو عملية عكسية تماما ولكن لغرض الاقتراب من العملية العكسية قدر الإمكان ينبغي توفر الشروط التالية :

(أ) أن تتم العملية بغاية البطء، أي يجب أن يمر الكيان بسلسلة من حالات التوازن شبه الساكنة بحيث يمكن تعريف حالة الكيان في كل خطوة خلال مسار العملية.

(ب) أن لا يرافق العملية تبديد في الطاقة (كالضياح الذي يصاحب الاحتكاك واللزوجة والمقاومة والدوامات..)

(ج) أن لا يخالف ضغط ودرجة حرارة الكيان عن ما هو في المحيط خلال كل مراحل العملية بشكل محسوس (أي يجب أن يكون الفرق في الضغط ودرجة الحرارة متناهي في الصغر).

هنالك عمليات عديدة يمكن إجراءها بشكل معكوس يؤثر ولكن لا يصل إلى مثالية العملية العكسية تماما
مثال ذلك:

أ . الجليد ينصهر إذا امتص كمية معينة من الحرارة ويتحول إلى ماء والماء الناتج يمكن تحويله إلى جليد إذا سحبنا منه نفس المقدار من الحرارة.

ب . كل التغييرات الادياباتيكية والايروثرمية التي تتجز بصورة متناهية في البطء يمكن اعتبارها عكسية.

ج . شحن بعض أنواع المكثفات وتفريغها.

د . شحن بعض أنواع الخلايا الكهربائية وتفريغها.

هـ . حركة البندول الحر في غرفة مفرغة من الهواء ومعلق بنقطة ارتكاز خالية من الاحتكاك.

ويمكن أن نورد أمثلة كثيرة عن العمليات القابلة للعكس في كلا الإتجاهيين ولكن بالحقيقة لا يمكن أن نتقضى

تماما كل أشكال الضياح في الطاقة ، ولا يمكن أن نتجنب كليا ما تتركه العملية من تخلف (Hysterisis) في

الكيان أو المحيط أو تشويه (Deformation) في الشكل أو التركيب الداخلى للكيان أو الوسط المحيط.

الطاقة (Energy)

تعرف الطاقة بأنها : القدرة على انجاز شغل . والطاقة عبارة عامة تشمل الطاقة المخزونة (Stored Energy)

والطاقة العابرة (Energy in Transit) وتكون الطاقة المخزونة على عدة أشكال : الطاقة الكيماوية ، الطاقة

، الطاقة الداخلية ، الطاقة الميكانيكية (الكامنة والحركية) الخ . أما الطاقة العابرة فهي على شكلين فقط
حرارة وشغل أن الطاقة التي تدخل للكيان أو تخرج منه تكون إما على شكل حرارة أو شغل ميكانيكي.

الحرارة والشغل (Heat and Work)

الحرارة والشغل هما الشكلان الوحيدان للطاقة الذين لا يمكن تواجدهما بشكل طاقة مخزونة بل يتواجدان فقط
 أثناء اجتيازهما لحدود (أو غلاف) الكيان أى أن كلمة الحرارة أو الشغل تعنى تبادل الطاقة بين الكيان ومحيطه
 ويمكن تشبيهه **الطاقة العابرة (الحرارة والشغل) بالمطر** فعندما يهطل المطر على البحر ، يتحول هذا المطر
 إلى ماء إضافي فى البحر ، فالماء ضمن البحر يشبه الطاقة المخزونة بينما يشبه المطر الحرارة والشغل
 وبالمثل بعد أن يجتاز الشغل أو الحرارة حدود الكيان ويدخلان فيه ينتهى وجودهما كشغل أو حرارة ويتحولان
 إلى طاقة مخزونة كالتاقة الداخلية أو غيرها . ويمكن أن يخسر الكيان أو يكسب طاقة عابرة على شكل حرارة
 أو شغل .

ومن المفيد أن نلخص النقاط التى تساعد على إزالة الغموض الذى يكتنف مفهوم الحرارة (أو الشغل) بمايلى :

(أ) الحرارة (أو الشغل) تمثل الطاقة العابرة لحدود الكيان أى إنها **ظاهرة حدودية** تلاحظ عند حدود الكيان فقط

الديناميكا الحرارية - أ. د/محمود دنقل

(ب) الحرارة (أو الشغل) **ظاهرة وقتية** ، أى أنها تلازم انتقال أو عبور الحرارة ويتوقف استخدام كلمة الحرارة

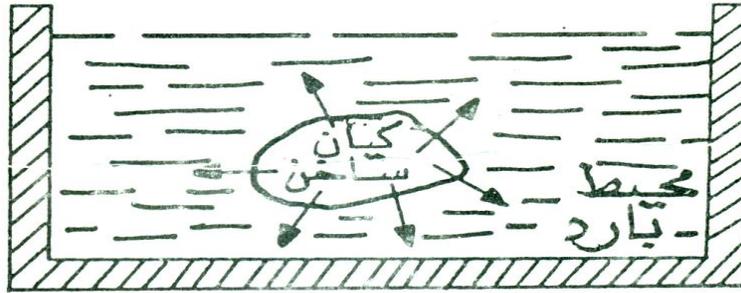
متى توقف عبور او انتقال الطاقة الحرارية.

إن إعطاء الحرارة إلى الكيان قد يتم بأكثر من طريقة ، قد يكون بالتسخين المباشر ، أو بالاحتكاك الميكانيكي ، أو
 بمرور التيار الكهربائي ، أو بالتفاعل الكيماوى ، وفى جميع هذه الحالات يكتسب الكيان طاقة حرارية بصرف
 النظر عن طريق إيصالها له . إذا أعطيت الحرارة إلى الكيان كانت الإشارة موجبة ($+\delta Q$) وإذا أخذت الحرارة من

الكيان كانت الاشارة سالبة ($- \delta Q$) . وبالمثل اذا انجز الكيان شغلا خارجيا على المحيط فإن الاشارة موجبة وإذا انجز المحيط شغلا على الكيان كانت الاشارة سالبة.

مفهوم الحرارة (Concept of Heat)

تعرف الحرارة بانها (طاقة في حالة عبور أو انتقال) وكما قلنا أن الشغل إما أن ينجز على الكيان أو بواسطته ، وبالمثل فإن الحرارة إما تنتقل من الجسم أو إليه ، وهذا يعنى أنه إذا توقف انتقال الحرارة فإن كلمة الحرارة (يتوقف استخدامها. فلو تلامس جسمان أحدهما ساخن والآخر بارد فإن هناك شكل من الطاقة ينتقل من الجسم الساخن إلى الجسم البارد وهذا الشكل المنتقل من الطاقة يدعى بالحرارة أو الطاقة الحرارية . إذن الحرارة شكل من الطاقة ينتقل عبر حدود الكيان بسبب الفرق بين درجتي حرارة الكيان ومحيطه.



شكل (١.١). الطاقة العابرة لحدود تدعى (الحرارة)

إن تدفق الحرارة من الكيان الساخن إلى المحيط البارد يستمر حتى تحصل حالة التوازن الحرارى ، حيث تتساوى درجة حرارة الكيان مع درجة حرارة المحيط كما هو موضح فى شكل (١.١) .

الطاقة الداخلية (Internal Energy)

لنتصور مفهوم الطاقة الداخلية للكيان يجبد أن نسأل ماذا يحدث للحرارة بعد دخولها الكيان وقبل الإجابة على هذا السؤال يجب تسليط ضوء على التركيب الداخلي للكيان وما يختزنه ذلك الكيان من طاقة داخلية .

نفرض أن لدينا كيان ما في درجة حرارة معينة ، فمن وجهة النظر المجهرية أن هذا الكيان يتألف من عدد كبير

جدا من الجسيمات (ذرات وجزيئات) وهذه الجسيمات تمتلك أشكال مختلفة من الطاقة تشتمل على :

- ١ . طاقة حركية انتقالية مرتبطة بالجسيمات وهذه الطاقة مسؤولة رئيسيا عن تحديد درجة حرارة الكيان.
- ٢ . طاقة حركية دوارة تعتمد على دوران الذرات في الجزيئات في اتجاه أو أكثر.
- ٣ . طاقة حركية اهتزازية تعتمد على اهتزاز الذرات الداخلية في تركيب الجزيئات.
- ٤ . طاقة كامنة لذرات الكيان وجزيئاته ناتجة عن وضع هذه الجسيمات بالنسبة بعضها إلى البعض.
- ٥ . هنالك أيضا طاقات نووية وإلكترونية ضمن تركيب الذرات والجزيئات.

إن مجموع هذه الطاقات التي تمتلكها كافة الجسيمات الداخلة في تكوين الكيان تدعى بالطاقة الداخلية

للكيان ويرمز لها بالحرف U .

والآن لو أعطينا للكيان كمية من الطاقة الحرارية فإن تلك الطاقة ستنتشر وتتوزع على ذرات وجزيئات الكيان وتزيد طاقتها بمقدار يتناسب مع كمية الحرارة الداخلة للكيان ، أى أن الحرارة الداخلة تحولت إلى زيادة في الطاقة الداخلية للكيان ، وهذه الزيادة في الطاقة الداخلية يمكن أن تظهر في واحد أو أكثر من الأغراض التالية :

(أ) زيادة درجة حرارة الكيان.

(ب) تغيير حالة الكيان من صلب إلى سائل أو من سائل إلى بخار (الحرارة الكامنة).

(ج) زيادة المسافة الفاصلة بين جزيئات الكيان يصاحب التمدد . إن هذا التمدد يتم ضد قوى التجاذب المتبادل من الجزيئات.

إن الطاقة التي يمتصها الكيان لوحد أو أكثر من الأغراض المذكورة أعلاه تدعى بالزيادة في الطاقة

dU . إن الطاقة الحرارية بعد دخولها الكيان لا يمكن تمييزها أو فصلها عن الطاقة

الداخلية للكيان ويرمز لها بالرمز التي تمتلكها الذرات والجزيئات ، نفس الشيء يحدث إذا انجزنا شغل على الكيان ، فإنه يعمل على زيادة الطاقة الداخلية للكيان.

أما إذا سحبنا كمية من الحرارة من الكيان (بلامسته لجسم ابرد منه) فإن الطاقة الداخلية للكيان ستتناقص وإذا أنجز الكيان شغلا على المحيط فإن ذلك يتم على حساب طاقته الداخلية وعليه فإن الطاقة الداخلية للكيان ستتناقص أيضا.

مما سبق يتضح أن الشغل والحرارة ما هما إلا طريقتان يمكن بواسطتهما تغيير الطاقة الداخلية للكيان ومن المستحيل فصل أو تجزئة الطاقة الداخلية إلى الجزء الناتج من الحرارة والجزء الناتج من الشغل الميكانيكي.

أسئلة

س ١ : ميز بين ما يلي :

أ- الكيان المثالي والكيان الحقيقي

ب- الكيان المفتوح والكيان المغلق والكيان المعزول

ج - التوازن الحراري والتوازن الترموديناميكي

د- الخواص الشاملة والخواص المركزة

هـ - الخواص التابعة والخواص المستقبلية

و- العملية الاديباتيكية والعملية الازوثرمية

س٢ : ما المقصود بحدود الكيان ، وهل هنالك حدود حقيقية وحدود وهمية؟

س٣: لماذا يسخن الهواء اذا كبس بصورة مفاجئة؟ ولماذا يبرد اذا تمدد بصورة مفاجئة ؟ وهل هذه العمليات

اديباتيكية ام ايزوثرمية ؟

س٤ : لماذا تسلك الموجات الطولية (كأوج الصوت فى الهواء) سلوك اديباتيكي .

س٥ : هل يمكن إعطاء قيم رقمية لخواص الكيان ما لم يكن متوازنا ترموديناميكيا ؟

س٦ : ما الفرق بين كيلو مول واحد من غاز الأوكسجين وكيلو جرام واحد من غاز الأوكسجين ؟

س٧ : ما المقصود بالعملية الدورية .

س٨ : ما هو التعريف الترموديناميكي للكون.

س٩ : اذكر خمس خواص مركزة وخمس شاملة وبين كيف يمكن تحويل الخواص الشاملة الى خواص مركزة.

س١١ : ميز بين العمليات العكسية واللاعكسية .

س١٢: ما هى الطاقة العابرة ؟ اذكر أمثلة على هذا الشكل من الطاقة .

س١٣ : ما هى الطاقة المخزونة ؟ اذكر أمثلة على هذا الشكل من الطاقة .

- س١٤: ما هي شروط الحصول على عملية عكسية تماما .
- س١٥: ما هو مفهومك للطاقة الحرارية وما هو مفهومك للشغل وما هي أوجه الشبه والاختلاف بينهما .
- س١٦: ما هو مفهومك للطاقة الداخلية للكيان وما علاقة هذا الشكل من الطاقة مع الحرارة والشغل .
- س١٧: هل يمكن تحويل الطاقة العابرة الى طاقة مخزونة وبالعكس وضح اجابتك بالتفصيل .
- س١٨: لماذا لا يمكن اعتبار العمليات السريعة عكسية .
- س١٩: ما هو الداعي لان تكون العمليات العكسية بطيئة جدا .
- س٢٠: هل يمكن تعيين الطاقة الداخلية الكلية للكيان ؟ ولماذا .
- س٢١: ما هي اوجه الشبه بين الحرارة والشغل . وضح اجابتك بالاستناد الى تعريف الشغل الذي يساوى القوة مضروبة بالازاحة فى اتجاه القوة ؟

الفصل الثاني

" The First Law of Thermodynamics " القانون الأول في الديناميكا الحرارية

مقدمة :

يعتبر القانون الأول في الديناميكا الحرارية هو صيغة خاصة من قانون حفظ الطاقة العام . ومعروف أن قانون حفظ الطاقة العام قد تطور عبر عصور طويلة وتغلب علي كل محاولات الدحض والتنفيذ إلي أن اكتسب صيغته النهائية كقانون جوهري من أهم قوانين الفيزياء وينص علي أن (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث ولكن يمكن تحويلها من شكل إلي آخر) . وهذا القانون يتناول كل أشكال الطاقة في الطبيعة ، الطاقة المخزونة بكل أشكالها والطاقة العابرة بتشكيلها الحرارة والشغل . ومتى اختفى شكل من الطاقة ظهر بشكل آخر ، أي أن مجموع الطاقة في الكون (أو أي كيان معزول) ثابت دائماً .

أما القانون الأول في الترموديناميكس هو صيغة خاصة من قانون حفظ الطاقة العام لأنه يتعامل بشكل خاص مع الطاقة العابرة ، أي الطاقة التي تنتقل عبر حدود الكيان مثل الحرارة والشغل . فهذين الشكلين من الطاقة يتواجدان فقط عند الدخول إلي الكيان أو الخروج منه .

لقد توصل جول من خلال تجاربه إلي أنه عند مرور أي كيان خلال دورة كاملة فإن التكامل الدوري للحرارة

يتناسب طردياً مع التكامل الدوري للشغل أي أن

$$W = \oint \delta Q$$

ومن ذلك ينتج أن

$$\oint \delta W = J \oint \delta Q \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

حيث J تمثل ثابت التناسب ويسمى **المكافئ الميكانيكي للحرارة** وتتوقف قيمة J على نوع الوحدات المستعملة في

قياس كمية الحرارة ومقار الشغل ، وهي تساوي 4.18 جول لكل سعر .

إن المعادلة (١) تعني أن تكامل الشغل خلال الدورة الكاملة (أي الشغل الصافي أثناء الدورة) يتناسب مع تكامل الحرارة للدورة (أي الشغل الصافية أثناء الدورة) . ومن هذه المعادلة يتضح أن الشغل والحرارة كميتان متكافئتان دائماً ويمكن التعبير عنهما بنفس الوحدات إما السعر أو الجول .

المعادلة (١) تمثل قانون جول وهي تعبير رياضي للقانون الأول للثرموديناميكس بالنسبة لكيان مغلق يمر خلال دورة واحدة أو أكثر .

ومن المهم أن نعلم أن هذا القانون لا يضع أي قيود علي اتجاه الحرارة والشغل فالمعادلة (١) تكون صحيحة إذا مر الكيان خلال دورة كاملة سواء تحول خلال تلك الدورة الشغل الصافي المنجز علي الكيان إلي حرارة أو بالعكس تحولت الحرارة الصافية التي يأخذها الكيان إلي شغل ميكانيكي .

القانون الأول للديناميكا الحرارية

لقد رأينا أن المعادلة (١) تطبق علي الكيان المغلق عندما يمر خلال دورة كاملة (أي عندما يبدأ من حالة ابتدائية معينة ثم يعود بعد انتهاء العملية إلي نفس حالته الأولى) . وحيث أن العمليات الطبيعية ليس من الضروري أن تكون كلها دورية ، أو ربما يمر الكيان خلال عملية دورية دون أن يعود إلي نفس حالته الابتدائية فإذا فرضنا أن كمية الحرارة المجهزة للكيان خلال أي عملية هي Q والشغل الخارج المنجز W وإذا كانت U_1 تمثل طاقة الكيان الداخلية عند ابتداء العملية و U_2 تمثل طاقته عند انتهاء العملية فإن العلاقة الرياضية بين هذه الكميات هي :

$$Q=W + (U_2 - U_1).....(3)$$

هذه المعادلة تمثل القانون الأول للثرموديناميكس وكل الكميات في هذه المعادلة تقاس بوحدة الطاقة (الجول أو السعر) . إن مقدار $(U_2 - U_1)$ يمثل زيادة في الطاقة الداخلة للكيان .

ويمكن كتابة العلاقة (3) للعمليات شبه الساكنة (أي العمليات التي يكون فيها تغير الحالة صغير جداً ويتم بغاية البطء دون أن يصاحبها ضياع في الطاقة) أي عندما يمتص الكيان كمية صغيرة من الحرارة δQ وينجز كمية صغيرة من الشغل δW بالشكل التالي :

$$\delta Q = \delta W + dU \dots \dots \dots (4)$$

هذه المعادلة تمثل الصيغة التفاضلية للقانون الأول للديناميكا الحرارية . أن كل من المعادلتين (3) و

(4) تنص علي أن الفرق بين كمية الحرارة المضافة إلي الكيان ومقدار الشغل المنتقل من الكيان إلي وسط المحيط يساوي مقدار الزيادة في الطاقة الداخلية للكيان . أي أن صافي الطاقة العابرة بين الكيان ومحيطه (علي شكل حرارة وشغل) يساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية للكيان .

وحيث أن الطاقة الداخلية U تعتمد علي حالة الكيان فقط وليس علي طريقة إجراء العملية علي الكيان لتغيير حالته ، لذلك إذا مر الكيان بدورة كاملة وعاد بعد انتهاء العملية إلي نفس حالته الابتدائية فإن مقدار التغير في الطاقة الداخلية للكيان يساوي صفر . أي أن في أي عملية دورية كاملة يكون التكامل الدوري للطاقة الداخلية صفراً أي .

$$\oint dU = 0 \dots \dots \dots (5)$$

وإذا كاملنا المعادلة (4) لدورة كاملة ينتج

$$\oint \delta Q = \oint \delta W + \oint \delta dU \dots \dots \dots (6)$$

وباستخدام المعادلة (5) تصبح المعادلة (6) كالآتي :

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \dots \dots \dots (7)$$

هذه المعادلة تمثل قانون جول وكلا الطرفين فيها يقاس بوحدة الطاقة (الجول أو السعر) .

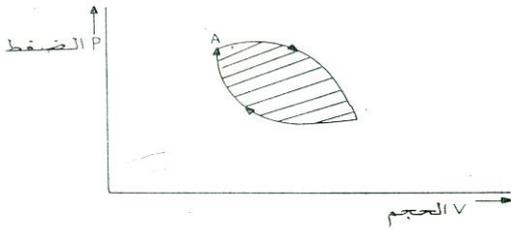
ومن ذلك نستنتج أن للقانون الأول للترموديناميكس صيغتان الأولى وهي صيغة متمثلة بالمعادلة (2)

والثانية هي صيغة عامة متمثلة بالمعادلة (4) .

تطبيقات القانون الأول للديناميكا الحرارية

١- بالنسبة لكيان مغلق يمر بدورة كاملة : عندما يمر الكيان بدورة واحدة كاملة أو أكثر (أي عندما تكون حالة الكيان النهائية مشابهة تماماً لحالته الابتدائية) فإن مجموع الشغل المنقول إلي الوسط المحيط يتناسب طردياً مع مجموع كمية الحرارة المأخوذة من هذا الوسط . والمقصود هنا بالمجموع هو المجموع الجبري الذي يشمل علي شغل موجب وسالب وكذلك علي حرارة موجبة وسالبة . وعادة الدورة التي تحدث للكيان مكونة من عمليتين ، في العملية الأولى ينجز شغل علي الكيان ونتيجة ذلك الشغل تنتج حرارة . في العملية الثانية يتم سحب الحرارة من الكيان وبذلك يعود الكيان إلي نفس حالته الابتدائية وبذلك تكمل الدورة . ويمكن هذه العملية كما في الشكل (٣.١) . حيث

تمثل النقطة A تطابق الحالتين الابتدائية والنهائية للكيان



الشكل ٣.١

وينص القانون الأول للثرموديناميكس بالنسبة لكيان مغلق يمر بدورة كاملة على ما يلي : عندما يمر الكيان المغلق بدورة كاملة فإن المجموع الجبري للطاقة الحرارية المنتقلة إلي الكيان من الوسط الخارجي عبر غلاف الكيان يتناسب طردياً مع المجموع الجبري للشغل المنتقل من الكيان إلي الوسط المحيط أي :

$$\Sigma Q = \Sigma W$$

٢ . بالنسبة إلي كيان مغلق تتغير حالته : عندما يمر كيان خلال عملية شبه ساكنة التي قد تكون جزءاً من دورة فان الطاقيتين الكامنة والحركية للكيان تبقى ثابتتان خلال هذه العملية. ولكن الطاقة الداخلية تتغير بحيث إن الزيادة في الطاقة الداخلية للكيان تساوي الفرق بين كمية الحرارة المضافة الي الكيان ومقدار الشغل المنتقل من الكيان الي الوسط المحيط ..

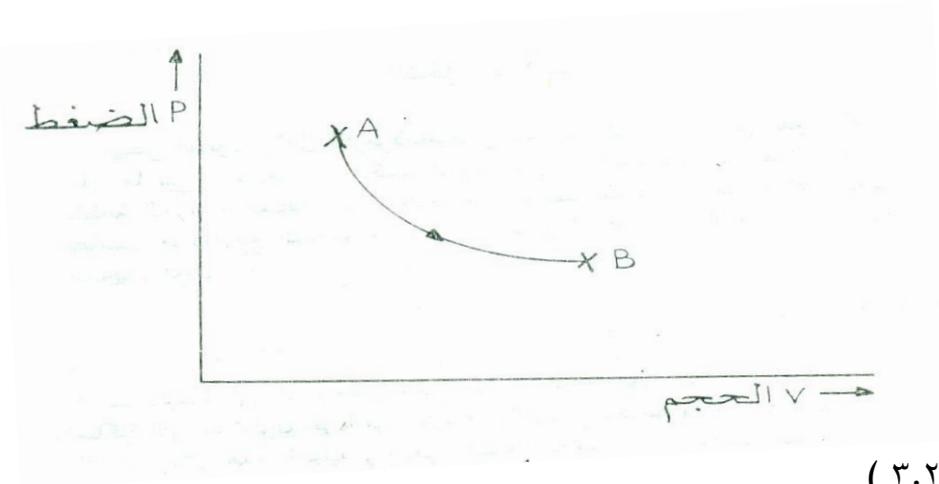
$$U_2 - U_1 = Q - W \quad \dots \text{اي}$$

أو بعبارة أخرى أن:

الزيادة في الطاقة الداخلية للكيان = كمية الحرارة المضافة إلى الكيان من المحيط - مقدار الشغل المنتقل من الكيان إلى المحيط.

ويمكن تمثيل هذه العملية كما في الشكل (٣.٤) حيث تمثل النقطة A الحالة الابتدائية للكيان و B

الحالة النهائية للكيان.



الشكل (٣.٢)

نتائج تطبيقات القانون الأول للديناميكا الحرارية

العمليات الايزوثرمية (أو العمليات التي تتم تحت درجة حرارة ثابتة) :

في أي تغير ايزوثرمي ، تكون درجة حرارة الكيان ثابتة أي أن :

$$dT = 0$$

الانتالبي (أو تغيرات الحرارة تحت ضغط ثابت) :

أن الشكل التفاضلي للقانون للعمليات العكسية هو :

$$\delta Q = dU + PdV \dots \dots \dots \text{①}$$

يلاحظ أن مقدار التغير في كمية الحرارة هو تفاضل غير تام .

فإذا مر الكيان من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ينتج :

$$\int_A^B \delta Q = \int_A^B dU + \int_A^B PdV \dots \dots \dots (10)$$

إن الجانب الأيسر من هذه العملية لا يمكن تكامله ما لم نعرف تفاصيل المسار الواصل بين الحالتين

الابتدائية والنهائية. نفس الشيء ينطبق على الحد الثاني من الجانب الأيمن ، أي الحد PdV

فإذا فرضنا أن الكيان البسيط قد امتص الحرارة تحت ضغط ثابت فعندئذ يكون المسار معلوم (أي أن

المسار يحدده تغير حجم الكيان مع ثبوت الضغط ، وعليه تحت ضغط ثابت يكون :

$$\int_A^B \delta Q = \int_A^B dU + P \int_A^B dV \dots \dots \dots (11)$$

بتكامل هذه المعادلة ينتج :

$$Q = U_2 - U_1 + P (V_B - V_A)$$

حيث Q تمثل مقدار الحرارة التي يمتصها أو يبعثها الكيان تحت ضغط ثابت.

$$Q = (U_2 + PV_B) - (U_1 + PV_A) \dots \dots \dots (12)$$

من هذه المعادلة نحصل على دالة جديدة تدعى بالانثالبي ويرمز لها بالحرف H وتعرف H كالآتي:

$$H = U + PV \dots \dots \dots (13)$$

وبذلك تصبح المعادلة (12)

$$Q = H_2 - H_1$$

أو

$$Q = \Delta H \dots \dots \dots (14)$$

وهكذا فإنه لأي عملية عكسية تتم تحت ضغط ثابت تكون كمية الحرارة المنتقلة مساوية للتغير في الانثالبي

ويمكن أيضا اشتقاق المعادلة (14) بطريقة أبسط نأخذ المعادلة (9)

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$\delta Q = dU + d(PV)$$

$$\delta Q = d(U + PV)$$

$$H = U + PV$$

ومن التعريف

$$\delta Q = dH \dots \dots \dots (15)$$

Properties of pure substances خواص المواد النقية

مقدمة :

تعرف المادة النقية بأنها اى مادة متجانسة لها نفس التركيب الكيماوى فى جميع الاطوار سواء كانت المادة فى الحالة الصلبة او السائلة او الغازية فمثلا الماء السائل او خليط الماء وبخاره او خليط الثلج والماء والبخار كلها مواد نقية طالما كانت جميع الاطوار ذات نفس التركيب الكيماوى.

وعموما تتواجد المواد النقية فى الطبيعة بثلاث اطوار وذلك تبعا لدرجة حرارتها والضغط المسلط عليها.

وهذه الأطوار هى : **الطور الصلب ، الطور السائل ، والطور البخارى** وهذه الاطوار الثلاثة يمكن تفسيرها

على ضوء النظرية الحركية للمادة التى تقترض ان:

(أ) المادة مؤلفة من عدد كبير جدا من الجزيئات.

(ب) الجزيئات فى حالة حركة عشوائية وسريعة ومستمرة.

(ج) يوجد بين هذه الجزيئات قوى تجاذب متبادلة .

والمادة النقية فى حالة غياب التأثيرات المغناطيسية والكهربائية تعتبر من ابسط المواد الترموديناميكية لأنها تتجز

او ينجز عليه شكل واحد فقط من الشغل وهو الشغل الناتج من تغير الحجم فمثلا المادة النقية فى طورها الغازى

(اى فى طورها البخارى المحمص) وفى غياب اى اثر للتأين وبمعزل عن المجال المغناطيسى تنجز شكلا واحدا

فقط من الشغل وهو الشغل الميكانيكى الذى يساوى (PdV) حيث P يمثل مقدار ضغط الغاز و dV مقدار

التغير فى حجم الغاز ولذلك نحتاج لمتغيرين (أو خاصيتين) مستقلتين فقط لوصف حالة مثل هذه المواد وعليه

يمكن تحديد المادة النقية بشرطين هما :

أولا (الشرط الكيماوي) وهوان يكون تركيبها الكيماوي ثابت في جميع الاطوار.

ثانيا (الشرط الفيزيائي) وهو أن تنجز أو ينجز عليها نمط واحد فقط من الشغل وهو الشغل الميكانيكي الناتج

من حاصل ضرب الضغط في مقدار التغير في الحجم .

ومن المفيد أن نذكر أن خليطا من الغازات مثل الهواء الجوى يعتبر مادة نقية لأنه يتميز بما تتميز به المادة النقية ما دام هنالك طور فقط يتعلق بهذه النقطة بالضغط فحالة الهواء وهو خليط من الغازات تتحدد بتعيين خاصيتين ما دام الهواء فى طور الغاز وبهذا الشكل يمكن التعامل مع الهواء كمادة نقية.

أما إذا برد خليط الغازات وتكثف أحد مركباته دون الأخرى فيفقد حينئذ صفة النقاوة لاختلاف التركيب الكيماوى وتباين الأطوار لذلك يجب أن لا توصف الخلائط على أنها مواد نقية إلا فى مديات محدودة للأطوار.

للمواد النقية تطبيقات علمية وتكنولوجية فى غاية الأهمية لذلك سنحصر اهتمامنا هنا على دراسة أطوار المادة النقية من خلال خواصها وطرق تمثيل هذه الخواص.

Phases of pure substances أطوار المادة النقية

يمكن التحكم فى طور المادة النقية وتحديد حالتها تحديدا تاما بواسطة خاصيتين (أو متغيرين) مستقلين فقط من

الخواص (أو المتغيرات) المألوفة للمادة وهى الحجم النوعى (V) والضغط (P) والمادة النقية

يمكن أن توجد فى إحدى الحالات الآتية :

١ . الحالة الصلبة التامة.

٢ . الحالة السائلة التامة.

٣ . الحالة البخارية التامة.

٤ . حالة توازن بين الحالة البخارية والسائلة.

٥ . حالة توازن بين الحالة الصلبة والسائلة.

٦ . حالة توازن بين الحالة الصلبة والحالة البخارية.

وفيما يلى شرحا بسيطا للحالات الثلاث الأولى على ضوء النظرية الحركية للمادة.

الحالة الصلبة (Solid State)

في هذه الحالة تكون المسافات الفاصلة بين الجزيئات صغيرة وعليه تكون قوى التجاذب بين الجزيئات والحركة المسموحة لأي جزيء هي حركة اهتزازية حول نقطة ثابتة هي نقطة التوازن والتي تمثل متوسط موقع ذلك الجزيء ولذلك فإن للجسم الصلب حجم محدد وثابت . إن تسخين الجسم الصلب يعنى إعطاء طاقة إضافية للجزيئات ، وهذا يمكن الجزيئات من الاهتزاز بشدة حول متوسط مواقعها. الجزيئات تتباعد عن بعضها أكثر ومن ذلك ينتج التمدد في الجسم الصلب. وعند متابعة تسخين الجسم الصلب ، فإن سعة اهتزاز الجزيئات تزداد إلى الحد الذي يجعل الجزيئات حرة تقريبا وتترك متوسط مواقعها ، عندما تصبح الطاقة الحرارية للجزيئات أكبر من الطاقة الكامنة الناتجة من قوى التجاذب فيما بين الجزيئات . الآن أصبحت الجزيئات غير مقيدة وتتحرك ضمن المادة من موقع إلى آخر وهذا يقابل حالة السيولة للمادة. أن كمية الحرارة المزودة للصلب والتي تكافئ مقدار الشغل اللازم لفصل الجزيئات عن بعضها ضد قوى التجاذب فيما بينها تعين الحرارة الكامنة لانصهار الجسم الصلب.

الحالة السائلة (Liquid State)

في هذه الحالة تكون المسافات الفاصلة بين الجزيئات أكبر مما هي عليه في الحالة الصلبة. أن الجزيئات غير مقيدة في موضع ثابت بل تتحرك بحرية ضمن الحجم السائل. ولذلك فللوسائل حجمه الخاص ولكن ليس له شكل محدد. إن الحجم المحدد للوسائل يعود لقوى التجاذب المتبادلة بين الجزيئات والجزيئات الموجودة في سطح السائل تعاني محصلة قوة نحو الداخل ، وعليه فسطح السائل يسلك مثل الغشاء المتوتر ، وهذه الظاهرة تدعى **بالشد السطحي** . أن حجم السائل يكون ثابتا كما هو الحال في الصلب ، وعليه فإن الجزيئات تعاني قوة تجاذب أقل وذلك فإن الجزيئات يمكن أن تشغل أي موقع ضمن السائل . ولذلك فإن السائل يشغل شكل الإناء الذي يحتويه. إن الجزيئات في حالة حركة عشوائية مستمرة وتتصادم مع بعضها البعض ونتيجة ذلك قد تتغير طاقتها الحركية أو لا تتغير. وكما أسلفنا فإن كل جزيء على سطح السائل ممسوك في موقعة نتيجة قوى الجذب المتبادلة بين

الجزيئات والشد السطحي . ويحدث أن جزيء في سطح السائل قد يتعرض إلى تصادمات تكسبه طاقة أكثر من الطاقة التي تمسكه في موقعه ، وطالما يحدث ذلك يترك الجزيء سطح السائل وهذه العملية تدعى بالتبخر. وإذا لم يزود السائل بحرارة خارجية فإن متوسط الطاقة الحرارية للجزيئات يقل ودرجة حرارة السائل تهبط . وهذا يفسر التبريد الذي يسببه التبخر وإذا كانت جزيئات البخار المتحركة تقترب من بعضها بسرعة مناسبة فإنها تتعرض لقوى تجاذب كبيرة مما يسبب التثام تلك الجزيئات وحدوث التكافؤ . إن معدل التبخر يزداد مع زيادة درجة حرارة السائل وانخفاض الضغط المسلط على سطح السائل.

إذا سخن السائل ، وإذا كان ارتفاع درجة حرارة السائل أكبر من التبريد الذي يسببه التبخر فإن درجة حرارة السائل تزداد بالإضافة إلى زيادة معدل التبخر . وسيصل السائل إلى مرحلة عندما يكون معدل الحرارة المضافة للسائل مساوية تماما للطاقة اللازمة للتبخر ، في هذه المرحلة يحدث التبخر بدون أن تتغير درجة الحرارة ، وهذه هي نقطة الغليان . في نقطة الغليان تتباعد الجزيئات عن بعضها ولا تعود مقيدة بالحجم الذي يشغله السائل. وهذا يفسر تغير الحالة من السائل إلى الغاز أو البخار . إن مقدار الشغل اللازم لفصل الجزيئات بعيدا عن بعضها يعين مقدار الحرارة الكامنة للتبخر. في نقطة الغليان تكون الحرارة المزودة للسائل مستخدمة فقط لفصل الجزيئات بعيدا عن بعضها ضد قوى التجاذب المتبادلة فيما بينها وعليه لا ترتفع درجة حرارة السائل حتى يتحول السائل أجمعه إلى الحالة الغازية. أن حجم واحد سنتمتر مكعب من الماء ، عندما يتحول إلى بخار يشغل حجمك مقداره ١٦٠٠ سنتمتر مكعب ، وهذا يعنى أن متوسط المسافة بين الجزيئات في الحالة الغازية قد ازدادت إلى ما يقار 11.7 مرة مما كان عليه في الحالة السائلة.

الحالة الغازية (Gases State)

في هذه الحالة تكون المسافات الفاصلة بين الجزيئات أكبر بكثير مما هو عليه الحال في السوائل أو الجوامد وجزيئات الغاز حرة الحركة في كل الفضاء المتوفر لها ، وعليه ليس للغاز حجم أو شكل . إذا ازداد حجم الفضاء الذى يشغله الغاز فإن جزيئات الغاز تنتشر بانتظام في كل أرجاء الحجم الجديد.

وهذا يدل على أن جزيئات الغاز تمتلك حركة عشوائية سريعة ومستمرة وأن قوة التجاذب بين الجزيئات مهملة لصغرهما : أن الجزيئات تتحرك مستقلة عن بعضها البعض وعموما تكون حركة الجزيئات في أى غاز هي العامل السائد أكثر من قوة التجاذب بين الجزيئات.

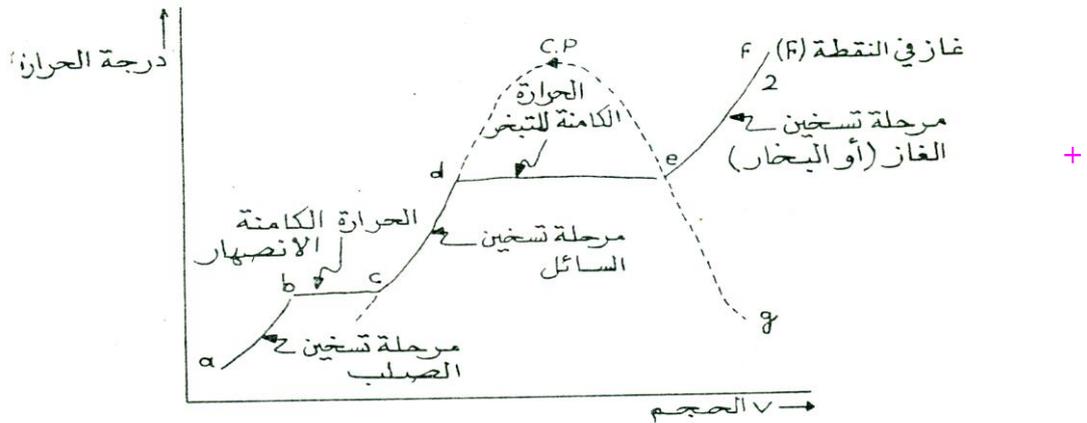
تغير حالة المادة (Change of State substances)

بعد هذا الشرح البسيط للحالات الثلاث للمادة سنعمد إلى متابعة تغير حالة المادة مع درجة الحرارة تحت ضغط

ثابت . الشكل (٢.١). يبين الرسم البياني بين درجة الحرارة T والحجم V لكتلة معينة من المادة خاضعة

لضغط ثابت. فالمنحنى (abcdef) يوضح كيفية تغير الحجم مع درجة الحرارة عند تسخين المادة ابتداء من

الصفر المطلق الذى نفرض أنه يتمثل فى النقطة (a) حتى تحولها كليا إلى غاز فى النقطة (f)



شكل (٢.١). مخطط طور المادة

تكون المادة بحالة صلبة عند درجة حرارة الصفر المطلق ، وعند تسخينها يتمدد حجمها وترتفع درجة حرارتها حتى

تصل إلى نقطة الإنصهار التى عندها تبدأ بالتحول إلى سائل ، ويمكن تمثيل هذه العملية بالمنحنى (a) إلى (b)

الذى يمثل مرحلة تسخين الصلب ابتداء من الصفر المطلق (a) إلى النقطة (b) التى يبدأ فيها بالتحول إلى سائل.

وباستمرار التسخين تمتص المادة كمية اضافية من الحرارة ويزداد حجمها ولكن درجة حرارتها تبقى ثابتة إلى أن

تتحول كليا إلى الحالة السائلة ، ويمثل الخط الأفقى (b) إلى (c) عملية التحول من الحالة الصلبة إلى الحالة

السائلة دون تغيير درجة الحرارة. وتسمى كمية الحرارة اللازمة لتحويل المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة

دون تغيير درجة الحرارة بالحرارة الكامنة للإصهار . عند النقطة (c) تتحول المادة كليا إلى سائل وبمتابعة

التسخين تحت ضغط ثابت يتمدد السائل وترتفع درجة حرارته حتى يصل النقطة (d) حيث تتباعد الجزيئات وتتهار

قوى التجاذب بينها وتأخذ المادة بالتبخير ، ويمثل المنحنى (c) إلى (d) مرحلة تسخين السائل إلى نقطة التبخر

(d) . وبإستمرار التسخين يتبخر السائل وتبقى درجة حرارته ثابتة إلى أن يتحول كليا إلى الحالة الغازية ، و الخط

الأفقى (d) إلى (e) يمثل عملية تحويل المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية تحت درجة حرارة ثابتة .

وتسمى المادة عند أية نقطة من نقاط الخط الأفقى (de) بالبخار الرطب حيث يتألف من غاز يحتوى على قطرات

صغيرة من السائل معلقة فيه. عندما تصل المادة إلى النقطة (e) يصبح البخار جافا تماما ويسمى عندئذ بخار

مشبع وجاف. وبمابعة تسخين البخار الجاف تحت ضغط ثابت ترتفع درجة حرارته ويزداد حجمه ، ويمثل

المنحنى (ef) عملية تسخين البخار وتسمى هذه العملية بإسم التحميص أو التسخين الفائق (Superheating)

ويسمى البخار عندئذ بخارا محمصا ويدخل فى الحالة الغازية ويخضع عندئذ لقوانين الغازات.

إن المنحى (abcdef) يمثل حالة المادة خلال تسخينها تحت ضغط ثابت . وعند إعادة نفس العملية ولكن

تحت ضغوط مختلفة وثابتة سنجد أن النقطتين (d) و (e) تتحرك كل منهما على منحنى مابين فى الخط المنقط.

وتتحدد النقطتان فى نقطة واحدة (C.P.) التى تقع على قمة المنحنى المنقط ، وتدعى هذه النقطة بالنقطة الحرجة

. ويلاحظ أن المسافة الأفقية ضمن المنحنى المنقط والتي تمثل الحرارة الكامنة للتبخير تحت ضغط معين تقل كلما

اقتربنا من النقطة الحرجة وعند النقطة الحرجة تصبح الحرارة الكامنة للتبخير صفرا وفوق تلك النقطة تتحول المادة

مباشرة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية دون أن تمر بالحالة البخارية.

إن طول الخط الأفقى (b-c) والذي يمثل الحرارة الكامنة للإصهار يتغير ايضا تبعا للضغط المسلط على

المادة. وفى حالة خاصة يصبح طول الخط صفرا عندما تتحول المادة مباشرة من الحالة الصلبة إلى الغازية دون

أن تمر بالحالة السائلة وهذا التحول يدعى بالتسامى (Sublimation)

النقطة الحرجة وإسالة الغازات

إن **النقطة الحرجة** تعرف بأنها النقطة التي تتطابق فيها خواص الحالتين السائل والغازية . ومن التجارب العملية العديدة يمكن تلخيص حالة المادة بالقرب من النقطة الحرجة كما يلي :

- ١ . ان كثافتى البخار والسائل تقترب تدريجيا من بعضها البعض وتصبح واحدة عن النقطة الحرجة.
- ٢ . عند النقطة الحرجة أو قريبا جدا منها يختفى الخط المميز بين الحالتين السائل والغازية وعليه يوجد هنالك انتشارا متبادل بين الحالتين ويكونالشد السطحى صفرا وهذا يعنى أن قوى التجاذب بين الجزيئات فى الحالتين يجب أن تكون متساوية عند النقطة الحرجة.
- ٣ . عند النقطة الحرجة تصبح انضغاطية البخار ما لا نهاية.
- ٤ . عند النقطة الحرجة قد تبدى المادة تغيرات فى كثافة كتلتها من نقطة إلى أخرة بسبب حالة الترجج التى تعانيها المادة.

إن التجارب الدقيقة بينت أن كثافتى السائل والبخار تتساوى تماما عند نقطة أعلى بقليل من النقطة الحرجة وليس فى النقطة الحرجة تماما . وهذا يدل على أن **النقطة الحرجة لأي مادة** هى ليست درجة محددة بل منطقة ضيقة تدعى **بالمنطقة الحرجة** . فى هذه المنطقة تصبح خواص المادة فى حالتها السائلة والبخارية متماثلة تماما.

الغاز والبخار

إن الحالتين الغازية والبخارية للمادة تمثلان مرحلتين متباعدتين لظاهرة واحدة مستمرة . إن هاتين الحالتين يفصلهما حد مميز تتحكم به درجة حرارة خاصة تدرعى بالدرجة الحرجة و فوق الدرجة الحرجة تكون المادة فى الحالة الغازية تماما وتحت الدرجة الحرجة تكون المادة فى الحالة البخارية.

إن درجة الحرارة الحرجة لأي غاز هى الدرجة التى لا يمكن فوقها تحويل الغاز إلى سائل مهما كان الضغط المسلط عليه. والجدول التالى (جدول ١) يبين درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد.

جدول - ١ -

المادة	درجة الحرارة الحرجة (سيلزيوس)
الماء	٣٧٤
الامونيا	١٣٢
ثاني اوكسيد الكربون	٣١
الأوكسجين	١١٩-
الهيدروجين	٢٤٠-
الهليوم	٢٦٨-

إسالة الغازات

من دراسة الظواهر الحرجة يتضح انه يمكن إسالة الغازات بشرط ان تكون درجة الحرارة عند الدرجة الحرجة والضغط العالي الحرج.

الغازات الدائمة مثل He , N_2 , O_2 , H_2 لها درجة حرارة حرجة منخفضة جداً. ولاسالة الغاز لا بد من خفض درجة الحرارة مما يؤدي الي تقليل الطاقة الحركية للجزيئات كما ان الضط العالي يؤدي الي حدوث تلاصق بين الجزيئات.

إن الزيادة في الضغط والنقص في درجة الحرارة تجعل جزيئات الغاز تقترب من بعضهما البعض وبالتالي تقل طاقتها الحركية وهذان العاملان يؤديان إلى تحويل الغاز إلى سائل ولكل غاز درجة حرارة حرجة يُسأل عندها ويقابلها ضغط حرج وكذلك حجم حرج.

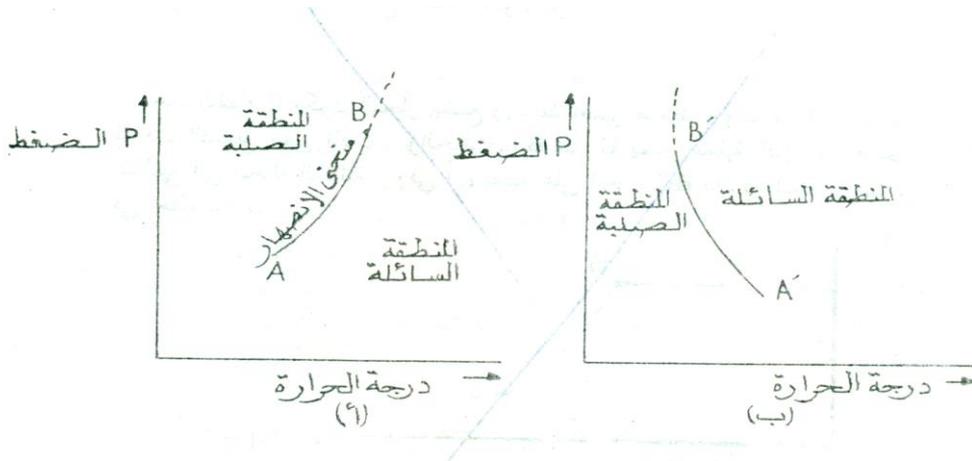
اول من قام بدراسة اسالة الغازات فارادي عام 1823 حيث تمكن من اسالة العديد من الغازات وذلك بزيادة الضغط وخفض درجة الحرارة واستخدم مخاليط مبردة للوصول الي ادني درجة حرارة بالاضافة الي الضغط العالي ليُسأل الغاز.

وتمكن فارادي من اسالة الغازات مثل Cl_2 , H_2S , CO_2 , SO_2 , NH_3

ولكنه فشل في اسالة He , H_2 , N_2 , O_2 ولذلك سميت بالغازات الدائمة علماً بأنه استخدم ضغط قدره ٣٠٠٠ مم زئبق وفشل فارادي في الوصول الي درجة الحرارة الحرجة اللازمة لاسالة هذه الغازات.

سلوك المادة النقية (Behaviour of pure substances)

إن المواد النقية في الطبيعة لا تسلك جميعها نفس السلوك عندما تتحول من حالة إلى أخرى ، ولا يوضح ذلك سنأخذ مثلا . عملية التحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة . إن هذه العملية تتم عند نقطة الانصهار . ونقطة الانصهار للمادة الصلبة تعتمد على مقدار الضغط المسلط عليها . فالمادة التي يتمدد حجمها عندما تنصهر ترتفع نقطة انصهارها كلما ازداد الضغط كما مبين في منحنى الانصهار الموضح في الشكل (٢.٢) (أ) إن هذا المنحى يفصل المنطقة السائلة عن المنطقة الصلبة والمنحى نفسه يمثل نقاط التوازن بين الحالتين الصلبة والسائلة. وأغلب المواد النقية في الطبيعة هي من النوع ، أي ترتفع نقطة انصهارها كلما ازداد الضغط الواقع عليها.



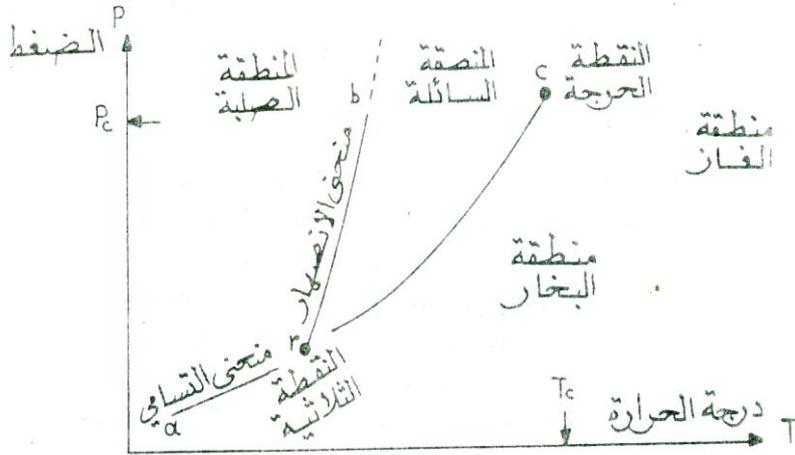
شكل - (٢.٢)

أما المواد التي يتقلص حجمها عندما تنصهر كما هو الحال بالنسبة للجليد مثلا ، فإن نقطة الانصهار تقل كلما ازداد الضغط المسلط عليها ، كما هو مبين في منحنى الانصهار الموضح - (٢.٢) ب إن منحنيات الانصهار AB و AB ليست محدودة بل تستمر نحو الأعلى كلما ازداد الضغط. ولما كانت غالبية المواد الاعتيادية النقية تخضع للمنحنى المبين في الشكل (٢.٢) أ - لذلك سنركز بصورة خاصة على سلوك مثل هذه المواد فقط.

ولصعوبة رسم السطح بإبعاده الثلاثة (P - V - T) سنختار مسقط لهذا السطح على المستويات (P - V) و (P - T) . ان الرسوم البيانية بدلالة (P - V) و (P - T) شائعة الاستعمال لأنها تعطي منحنيات سهلة الرسم والتفسير .

النقطة الثلاثية للمادة :

يمكن تمثيل الحالات الثلاث للمادة على المنحنى (P - T) الموضح في الشكل (2.4) .



(شكل 2.4) .

في هذا الشكل هنالك ثلاثة منحنيات تمثل المجالات الهندسية للنقط التي تتواجد فيها المادة بحالتين في آن واحد تحت ضغوط ودرجات حرارة مختلفة ، وهذه المنحنيات هي :

١ - منحنى الانصهار (أو الانجماد) (r - b) :

ويمثل مخطط لنقطة انصهار المادة كدالة للضغط . وهذا المخطط يشير إلى أن نقطة الانصهار ترتفع كلما ازداد الضغط الواقع على المادة ومنحنى الانصهار يفصل بين المنطقة الصلبة والمنطقة السائلة ، وعلى نقاط هذا المنحنى تتواجد المادة بحالتين الصلبة والسائلة في آن واحد ، ولذا يدعى هذا المنحنى بخط توازن الحالتين الصلبة والسائلة . ويكون ميل هذا الخط موجب لأغلب المواد النقي في الطبيعة ، ولكن ميله يصبح سالب لبعض المواد الشاذة والتي أشهرها الماء . ولقد وجد عمليا أن هذا الخط مستمر إلى الأعلى دون توقف .

٣ . منحني التسامي (r - a) :

ويمثل مخطط لنقطة التسامي كدالة مع الضغط ، والتسامي يعنى تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة البخارية دون المرور بالحالة السائلة. ومنحنى التسامي يشير إلى أن زيادة الضغط ترفع نقطة التسامي. وهذا المنحنى يمثل الخط الذى يفصل المنطقة البخارية عن المنطقة الصلبة ، والنقاط الواقعة على هذا المنحنى تعين مناطق تواجد الحالتين الصلبة والبخارية فى آن واحد بشكل متوازن ، وعليه فمنحنى التوازن يمثل أيضا خط توازن الصلب والبخار. وضغط البخار المتوازن مع الصلب فى أى درجة حرارة يدعى : ضغط بخار المادة الصلبة فى تلك الدرجة ، لذا فالمنحنى (r - a) يمثل أيضا مخطط بخار الصلب مع درجة الحرارة. يلاحظ أن مدى درجات الحرارة التى يحصل عندها التسامى محدودة و يبدأ من درجة الحرارة المقابلة للنقطة (a) وينتهى عند درجة الحرارة المقابلة للنقطة (r).

٤ . منحني التبخر (أو الغليان) (r - c) :

ويمثل مخطط لنقطة غليان المادة كدالة للضغط ، ويلاحظ من هذا المخطط ان نقطة الغليان ترتفع كلما ازداد الضغط المسلط على المادة. إن المنحنى (r - c) يمثل الخط الذى يفصل بين المنطقة السائلة والمنطقة البخارية والنقاط الواقعة على هذا الخط تعين مناطق تواجد الحالتين السائلة والبخارية فى آن واحد وبشكل متوازن وعليه فإن منحنى التبخر (أو الغليان) يمثل خط توازن السائل والبخار. إن ضغط البخار المتوازن مع السائل فى أى درجة يدعى بضغط بخار السائل فى تلك الدرجة ولذا فالمنحنى (r - c) يمثل أيضا مخطط ضغط البخار السائل مع درجة الحرارة ويلاحظ ان منحنى التبخر (r - c) ينتهى عند النقطة (c) التى تدعى **بالنقطة الحرجة** ويقابل هذه النقطة درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c . إن القيم الحرجة (T_c و P_c) تمثل أعلى ضغط ودرجة حرارة يتواجد عندما السائل والبخار معا فى حالة وازن وبعد النقطة الحرجة لايمكن التمييز بين الحالة السائلة والحالة البخارية لان المادة تتحول كليا الي حالة واحدة وهى الحالة الغازية .

من شكل (٢.٥) - يلاحظ ان ميل المنحنيات الثلاث : (r - b) و (r - a) و (r - c)

الي الأعلى نحو اليمين دائما ، أي ان الميل لكل المنحنيات موجب لكل المواد التي تتمدد عند الانصهار ولكن ليس كل المواد في الطبيعة تتمدد عند الانصهار ن فهناك مواد شاذة ينقلص حجمها عند الانصهار ، كالماء مثلا ، ولمثل هذه المواد يكون ميل المنحنيات المقابلة للتبخر والتسامي موجب أما ميل منحنى الانصهار (منحنى الجليد) فيكون سالب .

النقطة الثلاثية :

من المهم ان نلاحظ ان المنحنيات الثلاثة (١) منحنى الانصهار ، (٢) منحنى التسامي (٣) منحنى التبخر تلتقي في نقطة واحدة هذه النقطة تدعى بالنقطة الثلاثية للمادة لأنها تمثل نقطة التقاء الحالات الثلاثة للمادة . فعند هذه النقطة فقط تتواجد المادة بحالاتها الثلاثة الصلبة والسائلة والغازية في آن واحد وبحالة توازن شبه مستقر لأنه لا يتحقق إلا بعناية فائقة وتحت شروط في غاية الدقة مع ضغط ودرجة الحرارة . ويقابل النقطة الثلاثية ضغط النقطة الثلاثية P_r ودرجة حرارة النقطة الثلاثية T_r والجدول التالي يعطى قيم لبعض المواد الشائعة

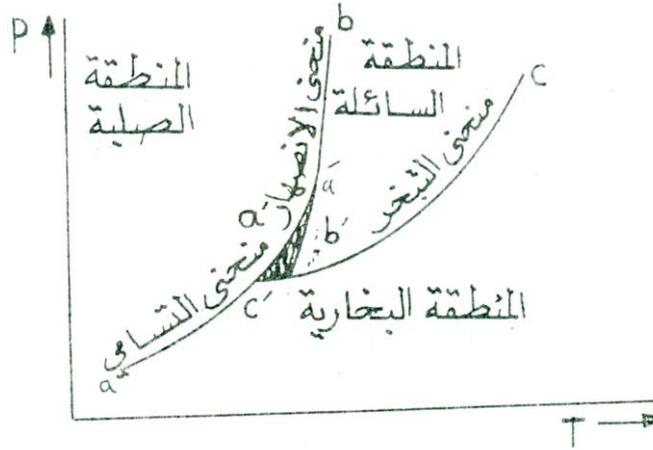
جدول - ٢ -

الاستخدام

اسم المادة	T_r (كلفن)	تور (مم زئبق) P_r
ماء	273.16	4.58
ثاني أكسيد الكربون	216.55	3880
الامونيا	195.40	45.57
الاوكسجين	54.36	1.14
النتروجين	63.18	94
النيون	24.57	324
الهيدروجين	13.48	52.8

لا يمكن أن نوجد أكثر من نقطة ثلاثية لأية مادة

لو فرضنا أن المنحنيات الثلاثة لا تلتقي في نقطة واحدة فماذا يحدث: انها ستلتقي كما مبين في الشكل (٢.٥)



شكل (٢.٥)

ويلاحظ من هذا الشكل ان المنحنيات aa و bb و cc تتلاقى في النقاط a و b و c يحصرون المساحة المظلمة abc . كما يلي :

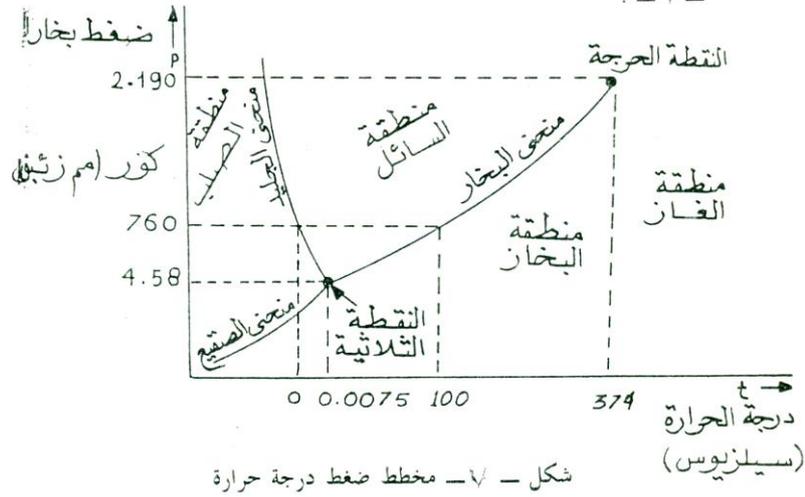
اولا : بالنسبة لمنحنى الانصهار يجب أن تكون المادة في المساحة المظلمة بحالة صلبة . لأن هذه المساحة واقعة فوق منحنى الانصهار .

ثانيا : بالنسبة لمنحنى التبخر يجب أن تكون المادة ضمن المساحة المظلمة بحالة سائلة لأن هذه المساحة تقع فوق منحنى التبخر .

ثالثا : بالنسبة لمنحنى التسامي يجب أن تكون المادة ضمن المساحة المظلمة بحالة بخارية لأن المساحة المظلمة تقع فوق منحنى التسامي . أي ضمن المساحة المظلمة يجب أن تتواجد المادة بأن واحد بثلاث حالات . وهذا غير ممكن لذلك يجب أن تلتقي المنحنيات الثلاثة في نقطة واحدة تدعى بالنقطة الثلاثية .

مخطط (الضغط . درجة الحرارة) للماء

نظرا لوفرة الماء في الطبيعة وسلوكه الشاذ عن سلوك غالبية المواد في الطبيعة ولأهمية النقطة الثلاثية للماء ، سنأخذ منحنياته الثلاثة المبينة في الشكل (٢.٦)



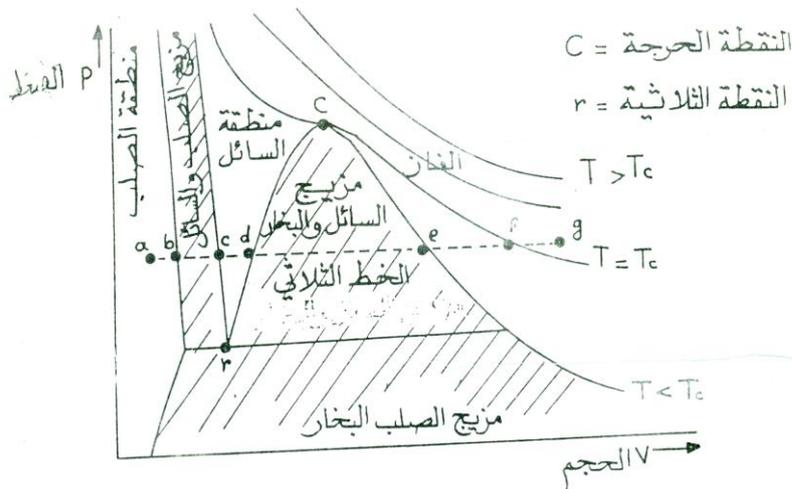
الشكل (٢.٦)

من هذا الشكل يلاحظ ان **منحنى الجليد** إلى أعلى نحو اليسار أى أن ميله سالب بينما ميل **منحنى الانصهار** موجب. وهذا يعتبر من أهم الفروق في سلوك المواد النقية في الطبيعة. أن **منحنى الجليد** يمثل العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة وهذا المنحنى يشير إلى أن نقطة انصهار الجليد تقل مع زيادة الضغط أى أن الجليد ينصهر في درجة حرارة أقل من الصفر المئوى (سيلزيوس) إذا كان الضغط المسلط عليه أعلى من الضغط الجوى. على يسار هذا المنحنى توجد المادة بحالة الصلابة (الجليد) وعلى يمينه تكون المادة في الحالة السائلة (الماء) بينما المنحنى نفسه يمثل نقاط التوازن بين الحالتين الصلبة والسائلة. و**منحنى البخار** يشير إلى أن **نقطة الغليان** تزداد مع زيادة الضغط. فوق هذا المنحنى تكون المادة في حالة السيولة وتحتة تكون في حالة بخار. ونقاط المنحنى نفسه تمثل مناطق تواجد السائل والبخار في حالة توازن. و**منحنى الصقيع** يمثل نقاط التوازن بين الحالتين الصلبة والبخارية للمادة. وفوق هذا المنحنى تكون المادة في

حالة الصلابة وتحتة تكون في الحالة البخارية. يلاحظ من الشكل (٢.٧) أن الخط المستقيم الأفقى الذى يمثل ضغط جوى واحد (٧٦٠ مم زئبق) يتقاطع مع منحنى الجليد فى درجة الصفر المئوى ومع منحنى البخار (الغليان) فى درجة ١٠٠ سليزيوس أى نقطة الغليان . كما يلاحظ أن نقطة الغليان تزداد بزيادة الضغط إلى الدرجة الحرجة ٣٧٤.٢ سليزيوس والتي يقابلها الضغط الحرج ٢١٩ جو (٢٠٩ نيوتن لكل مترمربع). يلاحظ من الشكل (٢.٧) أيضا أن المنحنيات الثلاثة تلتقى فى نقطة واحدة تدعى بالنقطة الثلاثية. فى هذه النقطة تتواجد الحالات الثلاثة (الصلبة والسائبة والغازية) فى حالة توازن تحت ضغط ٤.٥٨ تور ودرجة حرارة ٠.٠٠٧٥ سليزيوس . وأن النقطة الثلاثية للماء ليست ثابتة بل تختلف باختلاف أشكال تراكيب الجليد البلورية.

مخطط الضغط والحجم : (P-V) للمادة (P-V Diagram)

إلى جانب المخطط (P - T) المبين فى الشكل (٢.٦) - يمكن كذلك تمثيل الحالات المختلفة للمادة على مخطط (P - V) المبين فى الشكل (٢.٧) . يعطى مخطط من هذا النوع لمادة معينة شروط هذه المادة بمعرفة حجمها والضغط الواقع عليها.



شكل ٨ - مخطط (P-V) للمادة

الشكل (٢.٧) مخطط (P-V) للمادة النقية

الخط الثلاثي في هذا الشكل يمثل النقاط التي تتواجد فيها الحالات الثلاثة للمادة في آن واحد والنقطة الثلاثية (r) الموضحة في الشكل - ٨ - هي مظهر لنهاية الخط الثلاثي . وهذه النقطة يناظرها ضغط واحد ودرجة حرارة واحدة فقط لكي توجد فيها الحالات الثلاثة معا . إن المخطط الموضح في الشكل - ٨ - يمثل شروط المادة عندما تكون بالحالة الصلبة بالقرب من درجة حرارة الصفر المتمثلة بالموقع (a) مروراً بالنقاط f-e-d-c-b حتى تحولها كليا إلى الحالة الغازية المتمثلة بالموقع (g) .

إن الخط المستقيم الافقى (abcdef) يمثل عملية تسخين المادة تحت ضغط ثابت بحيث تقابل كل نقطة من نقاط هذا الخط المنحنى ذى الضغط الثابت المبين في الشكل (2.1) ، كما أن النقاط (a,b,c,d,e,f,g)

متماثلة في الشكلين ، فالمرحلة من a إلى c تمثل حالة الصلابة ، والمرحلة من b إلى c تمثل مزيج الحالتين الصلبة والسائلة ، المرحلة c إلى d تمثل حالة السيولة ، والمرحلة d إلى e تمثل مزيج الحالتين السائلة والبخارية . والمرحلة من e إلى f تمثل المرحلة البخارية والمرحلة بعد f تمثل الحالة الغازية . ويلاحظ أن المادة تكون بالحالة الغازية فقط عندما تكون درجة حرارتها أعلى من الدرجة الحرجة T_c .

معادلة كلايرون (1864 – 1799)

مما يسبق يتضح أن المادة النقية عندما تتحول من طور إلى آخر فإنها تحتاج إلى مقدار معين من الحرارة لكي تتحول دون أن تتغير درجة حرارتها . وهذا المقدار من الحرارة يدعى بالحرارة التحويلية الكامنة ويرمز لها بالحرف **L** وهناك ثلاثة حرارات تحويلية يرمز لها L_{LV} ، L_{SL} و L_{SV} فالرمز L_{SL} يعنى الحرارة التحويلية من الصلب إلى السائل وتدعى بالحرارة الكامنة للإصهار وال L_{LV} يمثل الحرارة التحويلية من السائل إلى البخار وتدعى بالحرارة الكامنة للتبخر والرمز L_{SV} يمثل الحرارة التحويلية من الصلب إلى البخار وتدعى بالحرارة الكامنة للتسامي .

إن تحول المادة النقية من طور إلى آخر يحدث في درجة حرارة تعتمد على مقدار الضغط المسلط على المادة. ومعادلة كلايرون تعطى العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة عندما تكون المادة النقية مؤلفة من طورين في حالة توازن كأن يكون الطورين (صلب . سائل) أو (سائل . بخار) أو (صلب . بخار) .

ورغم ان هذه المعادلة قد اشتقها العالم الفرنسي كلايرون إلا أن كثيرا من الكتب تشير إلى أنها معادلة كلاوزيوس-كلايرون وهذه المعادلة تطبق لأى تغير في طور المادة سواء كان انصهار أو تبخر أو تسامي ، أو حتى في الشكل البلورى للمادة.

في مخطط الضغط ودرجة الحرارة **P-T diagram** تعرف الخط الذي يفصل بين الطورين بمنحنى الطورين. وتعتينا معادلة كلاوزيوس-كلايرون انحدار مماس منحنى الطورين. و المعادلة هي :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

حيث: dP/dT هو انحدار خط التماس الملامس لمنحنى مخطط الضغط درجة الحرارة عند أي نقطة ,

L الحرارة الكامنة النوعية ، T درجة الحرارة ، Δv تغير الحجم النوعي للمادة عند انتقال المادة من طور إلى طور .

مثال :

تجيب المعادلة أيضا على السؤال : ما هو الضغط اللازم لانصهار الثلج عند درجة حرارة أقل بمقدار ΔT من الصفر المئوي؟

(مع ملاحظة أن حجم الثلج يكون أكبر من حجم الماء ،وهذه خاصية خاصة بالماء فقط ! فيكون فرق الحجم بعد الانصهار ذو إشارة سالبة.)

تقول المعادلة :

$$\Delta P = \frac{L}{T \Delta v} \Delta T$$

ونقوم بالتعويض فيها بالمقادير :

$$L = 3.34 \times 10^5 \text{ J/kg} \text{ حرارة الانصهار للماء وهي بالجول/كيلوجرام,}$$

$$T = 273 \text{ كلفن (درجة الحرارة),}$$

$$\Delta v = -1.0 \times 9.05 \text{ m}^3/\text{kg} \text{ (تغير حجم الثلج بتحويله إلى سائل ، وهو هنا بالمتر المكعب/كيلوجرام),}$$

فنحصل على:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -13.5 \text{ MPa/K}$$

، أي التغير في الضغط لكل درجة حرارة واحدة مقداره -13.5 ميجا باسكال/كلفن.

فإذا أردنا معرفة الضغط اللازم لانصهار الثلج عند درجة حرارة -7 تحت الصفر المئوي سيعادل وزن 1000 كيلوجرام على 1 سنتيمتر مربع (يعادل نحو 100 ضغط جوي)

تطبيقات معادلة كلايرون

١ . تأثير تغير الضغط على نقطة الانصهار (أو الانجماد)

عندما تتحول المادة من الحالة الصلبة إلى السائلة فإن الحجم يتغير

$$(\text{أ}) \text{ إذا كان } (V_2 > V_1)$$

فإن الميل ($\frac{dP}{dT}$) يكون مقدار موجب. وهذا يعني أن معدل تغير الضغط بالنسبة لدرجة الحرارة هو موجب.

وفى مثل هذه الحالات فإن نقطة انصهار المادة ترتفع كلما ازداد الضغط الواقع عليها والعكس بالعكس.

$$(\text{ب}) . \text{ إذا كان } (V_2 < V_1)$$

فإن الميل ($\frac{dP}{dT}$) يكون مقدار سالب. وهذا يعني أن معدل تغير الضغط بالنسبة لدرجة الحرارة

هو سالب. وفى مثل هذه الحالات فإن نقطة انصهار المادة تنخفض كلما ازداد الضغط الواقع عليها

والعكس بالعكس. فمثلا فى حالة انصهار الجليد يكون حجم الماء الناتج أقل من حجم الجليد المنصهر

$$\text{وعليه } V_2 < V_1 .$$

لذلك فإن نقطة انصهار الجليد تقل عندما يزداد الضغط. أى أن الجليد ينصهر فى درجة الصفر

سليزيوس فقط عندما يكون واقع تحت ضغط جوى اعتيادى يعادل 76 سم زئبق . أما إذا كان الضغط أكبر من الضغط الجوى فإن نقطة الانصهار تكون أقل من درجة الصفر سليزيوس .

٢ . تأثير تغير الضغط على نقطة الغليان (أو التبخير)

عندما تتحول كتلة معينة من سائل إلى بخار فإن حجم البخار V_2 يكون دائماً أكبر من حجم السائل المقابل V_1 أى أن $V_2 > V_1$.

لذلك فإن الميل ($\frac{dP}{dT}$) يكون موجبا دائماً .

وهذا يعنى أن أى زيادة فى الضغط المسلط على المادة يؤدى إلى ارتفاع نقطة غليانها والعكس بالعكس . والسائل يغلى فى درجة حرارة أقل عندما ينخفض الضغط الواقع عليه . فمثلاً فى حالة الماء ، فنقطة غليانه تزداد مع زيادة الضغط والعكس بالعكس . فالماء يغلى فى درجة 100 سليزيوس فقط تحت الضغط الجوى الاعتيادى ٧٦ سم زئبق .

وفى المعمل قد يغلى الماء فى درجة أقل من 100 سليزيوس لأن الضغط الجوى داخل المعمل قد يكون أقل من 76 سم زئبق . وفى القدر الكاتمة (أى قدير الضغط) يغلى السائل فى درجة حرارة أعلى لأن الضغط داخل القدر أعلى من الضغط الجوى .

Heat of Transformation – Enthalpy

حرارة التحول – الإنثالبي

شرحنا سابقاً تغيرات الطور للمادة بطريقة وصفية ولم نتطرق إلى الشغل أو الحرارة التي تُصاحب هذه التغيرات . سوف نعالج هذا الموضوع فى هذه الفقرة . اعتبر جزءاً من عملية أيزوحرارية فى إحدى المناطق التالية : صلب - سائل ، سائل - بخار و صلب - بخار ، ولنفترض أن التحول يحدث لكتلة m من صلب إلى سائل ، من سائل إلى بخار أو من صلب إلى بخار . يمتص النظام فى هذه الحالة حرارة وتُعرف حرارة التحول النوعية بالنسبة :

$$\frac{\text{heat absorbed}}{m} = L \quad (4)$$

وحدة L هي J/kg . (يُمكن أيضاً تعريف حرارة التحول المولئية باستبدال m بـ n في التعريف السابق) يُصاحب تغير الطور دوماً تغير في الحجم وبالتالي فإنَّ هناك دوماً شغلاً يتمُّ من النظام أو عليه (ما عدا النقطة الحرجة حيثُ تتساوى الحجم النوعية للسائل والبخار). إذا كان التغير أيزوحرارياً فالضغط ثابتٌ أيضاً و يُعطى الشغل المبذول من النظام بالعلاقة:

$$W = P (V_f - V_i) \quad (5)$$

ومن القانون الأول فإنَّ:

$$U_f - U_i = L - P (V_f - V_i) \quad (6)$$

أو

$$L \equiv (U_f - U_i) + P (V_f - V_i) = (U_f + P V_f) - (U_i + P V_i) \quad (7)$$

يظهر المجموع $U + P V$ في مواضع عدّة في التيرموديناميكا، وبما أنَّ P و V و U كلّها خواص للنظام فإنَّ حاصل الجمع السابق خاصية للنظام أيضاً وتُسمّى "إنثالبي **Enthalpy**" وتُكتب على الصورة: $H = U + P V$ ووحدتها هي J/kg (أو $J/Kilomole$)، وبالتالي:

$$L \equiv (U_f + P V_f) - (U_i + P V_i) = H_f - H_i = \Delta H \quad (8)$$

أي أنَّ حرارة التحول تُساوي الفرق بين الإنثالبي النهائية والإنثالبي الابتدائية أو التغير في الإنثالبي. سوف نرى لاحقاً أنَّ هذه حالة خاصة من خاصية عامة للإنثالبي وهي أنَّ سريان الحرارة في أيّة عملية أيزوباريّة منعكسة يساوي التغير في الإنثالبي. لنسمِّ L_{sl} ، L_{lv} و L_{sv} حرارة التحول من صلب إلى سائل، من سائل إلى بخار ومن صلب إلى بخار على التوالي. تُسمّى هذه الكميات حرارة الانصهار (**fusion**)، والتبخير (**vaporization**) والتسامي (**sublimation**) على التوالي.

أسئلة

س ١ : ما الفرق بين الغاز والبخار ؟

س ٢ : ما هو تأثير الضغط على نقاط الانصهار للمادة ؟

س ٣ : ما المقصود بالتوازن الثرموديناميكي ؟ ناقش التوازن بين أي سائل وبخاره ومن ثم إشتق معادلة كلايرون ؟

س ٤ : أحسب مقدار الانخفاض في نقطة انصهار الجليد الناتج من زيادة الضغط المسلط بمقدار 2 جو . علماً

أن الحرارة الكامنة للجليد = 80 سعر لكل جرام . والحجوم النوعية لواحد جرام من الجليد والماء في درجة الصفر

سيلزيوس هما 1.091 سم^3 علي التوالي

الجواب : 0.0148 كلفن أو 0.0148 سيلزيوس

س ٥ : أحسب مقدار الارتفاع في نقطة غليان الماء عند درجة حرارة 100 سيلزيوس عندما يزداد الضغط الواقع

عليه بمقدار 2 جو . علماً أن الحرارة الكامنة للتبخير = 540 سعرة لكل جرام . وان 1 جرام من البخار يشغل

1677 سم^3

س ٦ : احسب مقدار التغير في نقطة انصهار النفتالين عندما يزداد الضغط الواقع عليه بمقدار ١ جو علماً ان

نقطة انصهار ه هي 80 سيلزيوس الحرارة الكامنة للانصهار هي 4563 سعرة لكل مول والزيادة في الحجم التي

ترافق الانصهار هي 18.7 سم^3 لكل مول . (اسعر = 4.2 جول) .

(الجواب : كلفن 0.03488)

س ٧ : أحسب نقطة غليان البنزين تحت ضغط مقداره 80 سم^3 زئبق . نقطة غليان البنزين الاعتيادية هي 80

سيلزيوس هي 80 سيلزيوس الحرارة الكامنة للتبخير 380 جول لكل جرام . والحجوم النوعية لواحد جرام من البخار

والسائل في نقطة الغليان هي 1011 سم^3 و 250 سم^3 علي التوالي .

(الجواب : كلفن 81.233)

س ٨ : احسب مقدار التغير في نقطة غليان الماء عندما يزداد ضغط بخار الماء علي سطحه من ١ جو إلي 101 جو و الحرارة الكامنة للماء عند 100 سيلزيوس هي 537 سعر لكل جرام ، الحجم الذي يشغله واحد جرام من البخار عند 100 سيلزيوس تساوي 1676 سم³

(الجواب : كلفن 2.792)

س ٩ : لنفرض أن C_p لغاز مثالي هو $C_p = a + bT$ حيث a و b ثابتان فما هي العلاقة الرياضية لـ C_p لهذا الغاز . احصل علي علاقة رياضية تعبر عن الطاقة الداخلية لغاز مثالي .

س ١٠ : معادلة الحالة لمادة صلبة هي :

$$V = V_o [1 + \beta(T - T_o) - K(P - P_o)]$$

مع العلم أن C_p و C_v لا تعتمدان علي درجة الحرارة (T) . بين أن الطاقة الداخلية النوعية هي :

$$u = C_v(T - T_o) + \left[\beta T_o + \frac{V}{V_o} - 1 \right] \frac{1}{2K} (P - P_o) (V - V_o) + u_o$$

خواص وحالات الكيان

لقد قلنا في فصل مضى أن حالة كيان هي الشروط الموجودة فيها هذا الكيان وتتعين تلك الشروط بإحداثيات يمكن قياسها ، كالحجم والضغط ودرجة الحرارة والكثافة .. الخ وتدعى الإحداثيات التي تعني حالة الكيان بخواص الكيان . تعتمد خواص الكيان علي **حالة الكيان فقط** ، فهي إذا لا تعتمد علي ماضي الكيان ولا علي العملية أو الطريقة التي وصل بها إلي تلك الحالة . لذا فإن تغيير خاصية من خواص الكيان يعتمد فقط علي الحالة النهائية وليس علي الطريق أو المسار الذي سلكه الكيان حتى وصل إلي تلك الحالة .

إن الخواص (أو المتغيرات) التي تعتمد علي حالة الكيان فقط ولا تعتمد علي المسار أو الطريقة التي وصل بها إلي تلك الحالة تدعى **بدوال حالة الكيان** ... مثال ذلك **الضغط** يمثل دالة الحالة كذلك **الحجم ودرجة الحرارة** ... أما الخواص التي لا تعتمد علي حالة الكيان فقط بل علي المسار أو الطريقة التي وصل بها الكيان إلي تلك الحالة فتدعى **بدوال المسار** ، وخير مثال علي ذلك هما **الشغل والحرارة** .

شروط دوال الحالة

لو أخذنا كياناً معيناً من حالة توازن ، كالغاز مثلاً ، فإن حالة ذلك الغاز تتعين تعييناً تاماً بمعرفة القيم النهائية للخواص التالية : الحجم النوعي V والضغط P ودرجة الحرارة T . ان قيم هذه الخواص لا تعتمد علي الطريقة أو الوسيلة التي تم بواسطتها الوصول إلي الحالة النهائية . ولغرض توضيح معنى ذلك رياضياً نأخذ متغير مثال x مثلاً فإذا كأملنا التغيير في x خلال دورة كاملة كانت النتيجة صفراً يقال أن **x دالة الحالة أي :**

$$\oint dx = 0 \dots\dots\dots(1)$$

هذه المعادلة تشير إلي أنه إذا أخذنا المتغير x خلال دورة كاملة ولا يهم شكل المسار خلال تلك الدورة ، فإن قيمة x تعتمد فقط علي الحالة ولا تعتمد علي المسار الذي سلكه الكيان للوصول إلي تلك الحالة . فمثلاً لو أخذنا التغير الكلي في الحجم dV كاملناه خلال دورة كاملة ابتداء من الحجم v_1 ورجوعاً للحجم الأصلي v_1 فإن :

$$\oint dv = 0 \dots\dots\dots(2)$$

أي أن الحجم يعود إلي نفس قيمته الأصلية عند وصوله إلي حالته الابتدائية ويقال للتفاضل dV بأنه تفاضل تام . هنالك شرط رياضي آخر ممكن الاستفادة منه في فحص الخواص أو المتغيرات فيما إذا كانت دوال للحالة أم لا .

نأخذ تفاضل المتغير V من المعادلة :

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT$$

هذه المعادلة يمكن كتابتها كما يلي

$$DV = Mdp + Ndt \dots\dots\dots(3)$$

حيثُ

$$M = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \dots\dots\dots(4)$$

و

$$N = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_P \dots\dots\dots(5)$$

من (4) نحصل

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p} \dots\dots\dots(6)$$

ومن (5) نحصل

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 v}{\partial P \partial T} \dots\dots\dots(7)$$

من المعادلتين (6) و (7) نحصل علي ما يلي :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T \dots\dots\dots(8)$$

هذه المعادلة تمثل الشرط اللازم لكل يكون التفاضل dv تام وهذا يعني أن المتغير V هو دالة للحالة وليس داله للمسار أي أن قيمة v تعتمد علي حالة الكيان فقط .

مثال محلول : لدينا غاز مثالي ، برهن أن حجمة هو دالة لحالة الغاز (أي أن تفاضل الحجم (dV) هو تفاضل تام) .

الحل : إذا كان الحجم v دالة لحالة فإن

$$V = F(T, P) \dots\dots\dots(أ)$$

ولمول واحد من الغاز لدينا :

$$V = R \frac{T}{P} \dots\dots\dots(ب)$$

التغير الكلي في V نتيجة التغير في كل من P و T هو dv أي :

$$dv = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp \dots\dots\dots(ج)$$

وبأستخدام المعادلتين (ب) و (ج) نحصل علي

$$dv \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dp$$

$$dV = MdT + NdP$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع

نحصل علي

$$M = \frac{R}{P}$$

$$N = \frac{RT}{P^2}$$

ومن هذه العلاقات نحصل علي

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P^2}$$

وهذه المعادلة تتفق مع الشرط اللازم لكي يكون dV تفاضل تام . وهذا يعني أن V دالة للحالة .

التمددية والإنضغاطية

سنأخذ كيانا بسيطاً مثلاً يمكن تحديد حالته من خلال خواص الضغط ، الحجم النوعي ودرجة الحرارة فقط .

والعلاقة بين هذه المتغيرات تظهر في مفهوم التمددية (أو معامل التمدد الحجمي) ويرمز له بالحرف (β)

وبالتعريف فإن (β) هي :-

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \dots\dots\dots (11)$$

هذه المعادلة تعطي القيمة الآنية لـ (β) التي تعتمد علي القيم الآنية للحجم ودرجة الحرارة.

مثال محلول أوجد التمددية الحجمية لغاز مثالي .

الحل : معادلة الحالة للغاز المثالي هي $PV = RT$

وبتطبيق التعريف المعطي بالمعادلة (11) نحصل

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{R}{P} = \frac{1}{T}$$

أي أن معامل التمدد الحجمي لغاز المثالي يساوي مقلوب درجة حرارته المطلقة ، وعليه فإن وحدة التمددية هو

مقلوب الكلفن .

أما α لإنضغاطية تحت درجة حرارة ثابتة . ويرمز للإنضغاطية بالحرف K وهي

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \dots\dots\dots (12)$$

مثال محلول

احسب الانضغاطية الأيزوثرمية لغاز مثالي

الحل :معادلة الحالة للغاز المثالي هي $PV = RT$

وبتطبيق التعريف المعطي بالمعادلة (31) نحصل علي :

$$K = -\frac{1}{V} \left(-\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

أي أن الانضغاطية لغاز المثالي يساوي **مقلوب الضغط** ، وعليه فإن وحدة الإنضغاطية هو مقلوب وحدة الضغط.**مثال محلول**إذا كانت التمددية لغاز ما تساوي $\frac{1}{T}$ وانضغاطية $\frac{1}{P}$ فما هي معادلة الحالة لذلك الغاز؟**الحل :**

$$K = \frac{1}{P}$$

$$\beta = \frac{1}{T}$$

يلاحظ هنالك تغير في الخواص الثلاث T, V, P ومن المعادلة (6) يكون مقدار التغير الكلي في V هو dv و

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \dots \dots \dots (a)$$

نقسم طرفي المعادلة علي V فنحصل علي :

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \dots \dots \dots (b)$$

ومن التعريف لدينا :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \dots \dots \dots (c)$$

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \dots \dots \dots (d)$$

نعوض (c) و (d) في المعادلة (b) فنحصل علي :

$$\frac{dV}{V} = -K dP + \beta dT \dots\dots\dots (e)$$

لكن $\beta = \frac{1}{T}$ و $K = \frac{1}{P}$

المعادلة (e) تصبح $\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T}$ وهي معادلة الحالة لذلك الغاز

الشغل المنجز خلال عمليات مختلفة

أولاً : الشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت درجة حرارة ثابتة

لو فرضنا أن لدينا غاز مثالي يتبع المعادلة PV=RT تمدد حجمه من V₁ إلي V₂ فإن مقدار الشغل الخارج الناتج عن تمدد الغاز يساوي W ، أي :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} Pd$$

نعوض قيمة P بدلالة V من المعادلة PV=RT فنحصل

علي :

$$W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.3RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

ويمكن حساب الشغل بدلالة الضغط باستخدام العلاقات RT = P₁ V₁ و RT = P₂ V₂ ونعوض في المعادلة

الأخيرة فنحصل علي :

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = 2.3RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

ثانياً : الشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية عندما تكون كمية الحرارة ثابتة

فإن مقدار الشغل الذي ينجزه يساوي V_2 إلى V_1 عندما يعاني غاز مثالي عملية كظمية ويتمدد حجمه من

أي :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

لكن في أي عملية كظمية لدينا :

$$PV^\gamma = K$$

حيث K كمية ثابتة

$$P = \frac{K}{V^\gamma}$$

$$\therefore K = PV^\gamma$$

نعوض في معادلة الشغل فنحصل

$$W = K \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = K \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = K \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} = \left(\frac{PV^{\gamma-\gamma} V V}{1-\gamma} \right) = \left(\frac{PV}{1-\gamma} \right)_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma}$$

حيث P_1 يمثل الضغط الابتدائي للغاز و P_2 الضغط النهائي له .

اما إذا اردنا مقدار الشغل W بدلالة درجة الحرارة فيمكن استخدام المعادلات $P_1 V_1 = RT_1$ و $P_2 V_2 = RT_2$

$$W = R \frac{(T_2 - T_1)}{1-\gamma} \quad \text{فنحصل علي}$$

ثالثاً : الشغل الناتج عن زيادة الضغط علي كيان سائل أو صلب تحت درجة حرارة ثابتة :

$$W = \int PdV$$

لدينا :

وحيث أن معامل الأنضغاطية K تعرف بالمعادلة

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$dV = -KV dP$$

نعوض في معادلة الشغل فنحصل علي :

$$W = - \int_{P_1}^{P_2} KVP dP$$

وحيث أن التغير في حجم الصلب أو السائل عند تغيير الضغط يكون صغيراً جداً عند ثبوت درجة الحرارة لذلك

يمكن اعتبار V ثابت . وإذا اعتبرنا K ثابتة أيضاً يمكن حساب مقدار الشغل W و

$$W = -\frac{KV}{2} (P_2^2 - P_1^2)$$

حيث P_1 يمثل الضغط الابتدائي و P_2 يمثل الضغط النهائي الواقع علي الكيان .

مثال: احسب الشغل الذي ينجزه غاز يتبع معادلة فان دير والزا إذا تمدد حجمه من V_1 إلي V_2 تحت درجة حرارة ثابتة .

الحل :

معادلة فان دير والزا لمول واحد من الغاز هي :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

حيث V يمثل حجم مول واحد من الغاز .

فإذا كان الحجم الذي يشغله n مول من الغاز يساوي V فإذاً

$$V = \frac{V}{n}$$

$$\therefore \frac{1}{V} = \frac{n}{V}$$

$$\therefore \frac{1}{V^2} = \frac{n^2}{V^2}$$

$$\therefore \frac{1}{V^{1-2}} = \frac{n^2}{V^2}$$

نعوض عن V في المعادلة الأصلية فنحصل علي :

$$(P + \frac{a n^2}{V^2}) (V - nb) = RT$$

$$\therefore (P + \frac{a n^2}{V^2}) (\frac{V}{n} - b) = RT$$

$$\therefore P = (\frac{nRT}{V - nb}) - \frac{a n^2}{V^2}$$

$$(P + \frac{a n^2}{V^2}) (V - nb) = nRT$$

ولما كان هناك قوى داخلية متبادلة بين جزيئات الغاز فإن

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T \neq 0$$

والشغل المنجز في عملية عكسية تحت درجة حرارة ثابتة من الحالة (1) إلي الحالة (2) $W =$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (\frac{nRT}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2}) dV$$

$$W = nRT [\ln(V - nb)]_{V_1}^{V_2} + [\frac{a n^2}{V}]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) + \frac{a n^2}{V_2} - \frac{a n^2}{V_1}$$

أسئلة

س ١ : ما هي شروط دالة الحالة . اذكرها وفسرها بوضوح .

س ٢ : بين أي الكميات التالية هي خاصية من خواص المادة ؟ ولماذا ؟ الضغط ، الشغل ، الحرارة ، الحجم ، الطاقة الداخلية ، درجة الحرارة ؟

س ٣ : في معادلة الحالة $P = \frac{RT}{V} + \frac{a+bT}{V^2}$ برهن أن Dp تفاضل تام

س ٤ : لغاز مثالي $PV=RT$ برهن أن

(أ) Dp تفاضل تام

(ب) dT تفاضل تام

س ٥ : في معادلة الحالة المعطاه في السؤال الثاني a و b و R ثابت برهن أن

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} + \frac{b}{V^2} \dots\dots\dots (أ)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} - \frac{2(a+bT)}{V^3} \dots\dots\dots (ب)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = (R + b/V) / \left(P + \frac{a+bT}{V^2}\right) \dots\dots\dots (ج)$$

س ٦ : عرف التمددية والأنضغاطية واشتق العلاقة بينهما بالنسبة لغاز مثالي.

س ٧ : اوجد التمددية والأنضغاطية لغاز فان دير والز .

س ٨ : برهن أن

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \dots\dots\dots (أ)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \dots\dots\dots (ب)$$

س٩ : اسطوانة تحتوي علي غاز مثالي ومزودة بمكبس ضاغط إلي P_1 وحجم نوعي V_1 ودرجة حرارة T_1 . يزداد

الضغط والحجم آلياً بحيث أن الضغط P والحجم V تحكمهما العلاقة $P = AV$ حيث A ثابت . عبر عن A

بدلالة P_1 و T_1 وقارن الغازات R . اوجد درجة الحرارة التي بها يتضاعف الحجم النوعي إذا علمت أن

$$T_1 = 200K^{\circ}$$

س١٠ : بين ان معامل تمدد غاز فاندر ويلز هو :

$$\beta = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

وما هي هيئة العلاقة لغاز مثالي ($a = b = 0$) ؟

معادلات الغاز الحقيقي**معادلة فان دير والز :**

تعتبر معادلة فان دير والز من أكثر المعادلات سهولة وشهرة للغاز الحقيقي . إن أول محاولة لتعديل معادلة الغاز المثالي لتمثيل سلوك الغازات الحقيقية قام بها فان دير والز في عام ١٨٧٣ . فعند اشتقاق معادلة الحالة للغاز المثالي أعتبر أن حجم الجزيئات صفرًا ، وأن الجزيئات مستقلة عن بعضها تماماً وأنه ليس هنالك تفاعل من أي نوع كان بين هذه الجزيئات . ولكن بالواقع فإن الغازات الحقيقية تحت ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة يمكن تحويلها إلي سوائل وهذا يدل على وجود خاصية التماسك بين الجزيئات ويدل أيضاً على أن الجزيئات نفسها تمتلك حجماً محدداً . إن هذه الحقائق لا تتفق مع السلوك المثالي للغاز . وعليه فإن الغازات الحقيقية لا تتبع المعادلة $PV = RT$ إلا تحت شروط خاصة وهذا يعزي إلي عاملين:

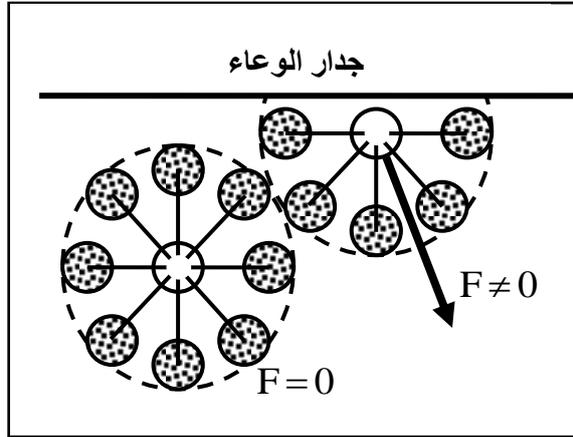
١- توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لا يمكن إهمالها خاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها البعض تحت الضغوط العالية .

٢- لجزيئات الغاز الحقيقي حجم فعلي لا يمكن إهماله دائماً خاصة عندما يكون الغاز تحت ضغط عالي حيث يصبح الحجم الذي تشغله الجزيئات محسوساً بالنسبة إلي حجم الوعاء الذي يحتوي الغاز . لذلك صار من الضروري تعديل المعادلة $PV = RT$ بحيث تأخذ بالاعتبار حجم الجزيئات وقوى التجاذب الداخلية بين هذه الجزيئات وتصبح المعادلة بالشكل التالي

$$(P + \Delta P)(V - \Delta V) = RT$$

حيث ΔV يمثل مقدار التصحيح في الحجم الناتج عن أخذ حجم جزيئات الغاز بالاعتبار . و ΔP يمثل مقدار التصحيح في الضغط الناتج عن قوى التجاذب بين الجزيئات والغاز .

تصحیح الضغط ΔP إن أي جزء داخل الغاز يكون محاط في أي لحظة بعدد كبير من الجزيئات وبالتساوي من كل الجهات . وعليه تكون قوى التجاذب متعادلة في كل الجهات وتكون محصلة القوة المؤثرة علي ذلك الجزيء صفراً . وبذلك يصبح الجزيء حر الحركة في الفضاء الذي يشغله الغاز . لاحظ الشكل (٢.٨)



الشكل (٢.٨)

وعندما يكون الجزيء قريباً من جدران الوعاء ، لا يصبح في وسط ينتظم فيه توزيع الجزيئات حوله وعليه يخضع ذلك الجزيء لمحصلة قوى الداخل تجذب ذلك الجزيء نحو الداخل بعيداً عن الجدران مما يقلل الضغط الذي يسلطه علي الجدران .

إن **الضغط الفعلي** علي جدران الوعاء هو أقل من **الضغط المثالي** والمقصود بالضغط المثالي هو **الضغط** الذي يسلطه الغاز لو لم يكن هنالك تجاذب بين الجزيئات ، أي عندما يسلك الغاز سلوكاً مثالياً . وللحصول علي الضغط المثالي يجب تصحيح الضغط الفعلي P بالإضافة المقدار ΔP يتناسب مع قوة السحب نحو الداخل التي تسلطها الجزيئات الداخلية علي الجزيئات القريبة من الجدران . ومقدار التصحيح في الضغط يعتمد علي عاملين :

(أ) عدد الجزيئات في الوعاء أي علي كثافة الغاز (ρ) .

(ب) عدد ضربات الجزيئات علي وحدة السطح الداخلي للوعاء في وحدة الزمن وهذا يعتمد علي كثافة الغاز ايضاً أي أن :

$$\Delta P \propto \rho^2 \propto \frac{1}{V^2}$$

$$\Delta P = \frac{a}{V^2}$$

حيث ρ كمية ثابتة تعتمد علي طبيعة الغاز ، V الحجم النوعي المولي . ولما كان

الضغط المثالي = الضغط الفعلي + التصحيح في الضغط

$$(P + \frac{a}{V^2}) = P + \Delta P = \text{الضغط المثالي}$$

حيث P يمثل الضغط الفعلي الملحوظ للغاز أي الضغط الذي يسلطه الغاز الحقيقي علي جدران الوعاء والذي يمكن قياسه فعلاً .

تصحيح الحجم ΔV

في الغاز المثالي أفترضنا أن الجزيئات عبارة عن نقاط هندسية ليس لها حجم علي الإطلاق ولهذا فإن الحجم المتوفر لحركة الجزيئات هو كل حجم الوعاء الذي يحتوي علي ذلك الغاز . بينما جزيئات الغاز الحقيقي لها حجم محدد وعليه فإن الحجم المتوفر لحركة مثل هذه الجزيئات هو أقل من حجم الوعاء بمقدار الحيز الذي تشغله الجزيئات نفسها . إن مقدار التصحيح في الحجم يمكن اشتقاقه بالتحليل التالي :

نفرض أن الجزيء الحقيقي عبارة كرة نصف قطرها r فإن حجم الجزيء الواحد $X = \frac{4}{3}\pi r^3$ ففي لحظة التصادم

بين جزيئين تكون المسافة الفاصلة بين مركزيهما تساوي $2r$ كما في الشكل (٢.٩)



الشكل (٢.٩)

وفي أثناء التصادم سيحرم أي من الجزيئين الجزئ الآخر من الحركة ضمن حجم كروي نصف قطره $(2r)$. وهذا الحجم يدعى بحجم كرة التأثير ونرمز له بالرمز S أي أن نصف قطر كرة التأثير يساوي قطر الجزئ الواحد . إن حجم كرة التأثير للجزئ الواحد $S = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8x$ فإذا اعتبرنا حجم الوعاء هو (V) ، وكان في البداية مفرغ تماماً ، وسمحنا بدخول الجزيئات الواحدة بعد الأخرى .

فإن الحجم المتوفر للجزئ الأول V

والحجم المتوفر للجزئ الثاني $V-S$

والحجم المتوفر للجزئ الثالث $V-2S$

والحجم المتوفر للجزئ الرابع $V-3S$

والحجم المتوفر للجزئ N $V-(N-1)S$

إن معدل الحجم المتوفر لكل جزئ $V+(V-S)+(V-2S)+...+V-(N-1)S$

ولما كان عدد الجزيئات N كبير جداً فإن $\frac{S}{2}$ يمكن أهمله . وعليه يصبح معدل الحجم المتوفر لكل جزئ =

$$S = 8x \text{ ولكن } V - \frac{NS}{2}$$

معدل الحجم المتوفر لكل جزئ $V - \Delta V = V - 4Nx$ حيث $4Nx = \Delta V$ وهذا يمثل مقدار التصحيح في الحجم

الذي يعطي مقدار الحجم المتوفر لحركة الجزيئات التي تساوي اربع أمثال الحجم الكلي للجزيئات .

وإذا اعتبرنا حجم مول واحد من الغاز v (الخاصية المركزية) بدل الحجم V (الخاصية الشاملة) أي أن

$$\frac{V}{n} = v \text{ حيث } h \text{ يمثل عدد المولات .}$$

$$\begin{aligned} &= V - \Delta V \\ \frac{(V - \Delta V)}{n} &= V - 4n_0X & \text{فإن معدل الحجم المتوفر لكل جزئ} \\ &= v - b \end{aligned}$$

$$\frac{N}{n} = n \text{ حيث } n$$

حيث b يمثل مقدار التصحيح في الحجم والذي يساوي أربع أمثال الحجم الكلي للجزيئات في المول الواحد يساوي عدد أفوكادرو N_0 وعليه تصبح المعادلة بعد إيجاد التصحيحين في الضغط والحجم كما يلي :

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \dots\dots\dots(1)$$

وهذه المعادلة تدعى **بمعادلة فان دير والز** .

هناك معادلات أخرى غير معادلة فان دير والز لها تطبيقات خاصة وفي بعض الحالات تعطي هذه المعادلات نتائج أكثر دقة تحت شروط خاصة ومحدودة ولكن هذه المعادلات أكثر صعوبة عند التحليل الرياضي ، مثال علي ذلك المعادلات الآتية :

معادلة ديتريسي

وهذه المعادلة تكتب بالشكل التالي :

$$P(V - b) = RT e^{-a/RTV} \dots\dots\dots(2)$$

ويمكن اشتقاقها بنفس أسلوب اشتقاق معادلة فان دير والز مع إجراء بعض التعديلات . إن هذه المعادلة تقود إلي نتائج تتفق جيداً مع النتائج العملية عند الشروط الاعتيادية من الضغط ودرجة الحرارة ولكنها تقود إلي نتائج تتحرف كثيراً عن النتائج العملية عند الضغوط العالية .

إن هذه المعادلة تقود إلي نتائج تتفق بشكل رائع من النتائج العملية لمدى واسع من درجة الحرارة والضغط والحجم . إن هذه المعادلة هي شكل محور من معادلة اونس المتعددة الحدود .

معادلة كلاسيوس

في هذه المعادلة تم أخذ تأثير درجة الحرارة علي القوى الماسكة بين الجزيئات . وهذه المعادلة تأخذ الشكل الرياضي التالي :

$$(P + \frac{a}{T(V + C)^2})(V - b) = RT \dots\dots\dots(3)$$

لاحظ أن هذه المعادلة تأخذ نفس شكل معادلة بيرثولوت عندما تكون C مساوية للصفر .

مناقشة معادلة فان دير والز

نظراً لسهولة هذه المعادلة وشيوع استخدامها في وصف سلوك الغازات الحقيقية سنعتمد في مناقشتنا النظرية علي

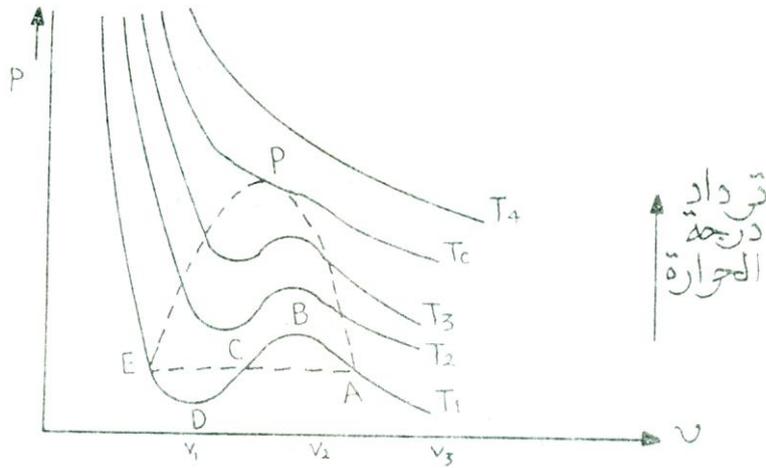
تحليل هذه المعادلة . وعلى ضوء هذا التحليل يمكن إجراء نفس الخطوات علي المعادلات الأخرى .

عند فك معادلة فان دير والز نحصل علي معادلة من الدرجة الثالثة في الحجم هي :

$$(PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \dots\dots\dots(4)$$

واضح أن لهذه المعادلة ثلاث جذور أما أن تكون جميعها حقيقية أو أن يكون واحد فقط حقيقيي والأخران تخيليان .

فإذا رسمنا العلاقة بين الضغط والحجم لدرجات مختلفة فأننا نحصل علي منحنيات كالمبينة في الشكل (٢.١٠)



الشكل (٢.١٠)

ومن المفيد أن نقارن منحنيات غاز فان دير والز مع نظائرها لغاز مثالي ومع المنحنيات العملية التي تحصل

عليها اندروز لغاز ثاني اوكسيد الكربون .

يلاحظ في الشكل (٤) أن الأجزاء الأفقية من المنحنيات تحت الدرجة الحرجة غير موجودة كما في المنحنيات التي حصل عليها اندروز . بل يوجد منحنيات مموجة مثل المنحنى (ABCDE) أن هذا المنحنى لا يتفق النتائج العملية التي حصل عليها اندروز . ويمكن تفسير هذا المنحنى كما يلي :

الجزء AB يُفسر بأنه ينتج من فوق تبريد البخار والجزء ED بسبب فوق تسخين السائل . أما الجزء BCD فلا يمكن تفسيره لأنه يوضح أن الحجم يقل كلما قل الضغط وهذا لا يمكن حدوثه علمياً . أن الحالتين AB و ED غير مستقرتين تماماً ولكن مثل هذه الحالات يمكن الحصول عليها علمياً عند إجراء التجربة بدقة وعناية فائقة .

يلاحظ في الشكل (٤) أن هنالك نقطتا نهاية صغرى وكبرى لكل منحنى درجة حرارته أقل من درجة حرارة معينة تدعى بالدرجة الحرجة (T_0) . بينما تختفي هاتان النقطتان للدرجات الأعلى من الدرجة الحرجة . وهذا يعني وجود ثلاثة أحجام V_1 ، V_2 ، V_3 لكل ضغط من المنحنيات ذات الدرجات المنخفضة ، ويلاحظ أن هذه الأحجام تتقارب من بعضها كلما ارتفعت درجة الحرارة وعندما تصل درجة الحرارة الحرجة تتحد الأحجام الثلاثة وتصبح حجماً حقيقياً واحداً كما في النقطة P . والنقطة P_1 تدعى بالنقطة الحرجة وتقع على المنحنى الحرج الذي درجته الحرجة T_0 وفوق الدرجة الحرجة يوجد حجم حقيقي واحد يناظر كل ضغط بالنسبة لكل المنحنيات .

عند المنحنى الحرج وعند النقطة الحرجة بالذات تساوي جذور المعادلة (٤) وتكون كلها حقيقية ، وتكون بذلك معادلة المنحنى الحرج هي :

$$(V - V_c)^3 = 0 \dots\dots\dots(5)$$

حيث V_0 يمثل الحجم الحرج نحصل على :

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \dots\dots\dots(6)$$

وبتطبيق المعادلة (٢٢) عند النقطة الحرجة نحصل على :

$$PV^3 - (P_0 cb + RT_c)V^2 aV - ab = 0 \dots\dots\dots(7)$$

حيث P_0 الضغط الحرج و T_0 الدرجة الحرجة .

وبالتقسيم علي P_c نحصل علي :

$$V^3 - (b + \frac{RT_0}{P_0})V^2 + \frac{a}{P_0}V - \frac{ab}{P_0} = 0 \dots\dots\dots(8)$$

وبمقارنة المعادلتين (6) و (8) ولمساواة معاملات الحدود المتناظرة نحصل علي :

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \dots\dots\dots(9)$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \dots\dots\dots(10)$$

$$V_c^3 = ab / P_c \dots\dots\dots(11)$$

وبحل المعادلات (9) و (10) و (11) نحصل على أحداثيات النقطة الحرجة (P_{c1} V_{c1} T_c) وهي :

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_c = 3b$$

$$T_c = 8a / 27bR$$

وبحساب الدرجة الحرجة لغاز مثالي مثل ثاني أكسيد الكربون من المعادلة $T_c = \frac{8a}{27b}$ وجد أنها تساوي 31.1° مبينما القيمة العملية لها حوالي 32° وهذا الدليل يؤكد علي صحة معادلة فان دير والز وامكان تطبيقها علي الغازات الحقيقية .

الطريقة العامة لإيجاد الثوابت الحرجة

سنحاول هنا استخدام طريقة ثانية اكثر شمولاً لإيجاد الثوابت الحرجة والثوابت الحرجة هي الدرجة الحرجة والقيم

المنظرة للضغط والحجم عند النقطة الحرجة يكون معدل تغيير الضغط بالنسبة للحجم $\frac{dP}{dV}$ يساوي صفراً وهذه

النقطة تدعى بنقطة الإنعطاف ، وعندما تتحد نقطتا النهاية الصغرى والكبرى عند النقطة الحرجة يكون معد تغيير

$$\frac{dP}{dV} \text{ بالنسبة للحجم } \frac{d^2P}{dV^2} \text{ ويساوي صفراً .}$$

إذاً هناك شرطان يعيان النقطة الحرجة

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad \text{الشرط الأول :}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 0 \quad \text{الشرط الثاني :}$$

ومن معادلة فان دير والنز

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

نحصل علي :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \dots\dots\dots(12)$$

وبتطبيق الشوط الأول ، بتفاضل P بالنسبة لـ V نحصل :

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \dots\dots\dots(13)$$

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad \text{وعند النقطة الحرجة}$$

$$T = T_c$$

$$V = V_c$$

$$\therefore \frac{2RT_c}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

أو

$$\frac{2a}{V_c^3} = \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} \dots\dots\dots(14)$$

وبتطبيق الشرط الثاني : نفاضل المعادلة (13) بالنسبة V نحصل علي :

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 0 \text{ وعند النقطة الحرجة}$$

$$T = T_c$$

$$V = V_c$$

$$\therefore \frac{2RT_c}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} \dots\dots\dots(15)$$

وبتقسيم المعادلة (14) علي (15) نحصل

$$\frac{V_c}{3} = \frac{V_c - b}{2}$$

$$V_c = 3b$$

وبتعويض قيمة V_c في المعادلة (14) نحصل

$$\frac{2a}{27b^3} = \frac{RT_c}{4b_c}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

وبتعويض قيم T_c ، V_c في المعادلة (30) نحصل علي

$$P_c = \frac{R \times 8a}{27Rb(2b)} - \frac{a}{9b^2}$$

$$\therefore P_c = \frac{a}{27b^2}$$

الجدول (١) يبين الدرجة والضغط الحرج لبعض الغازات الاعتيادية .

جدول (١)

المادة	درجة الحرارة الحرجة (سيلزيوس)	الضغط الحرج (جو)
الهليوم	-268	2.26
الهيدروجين	-240	12.80
النيتروجين	-146	33.50
الهواء	-140	39.00
الاعون	-122	48.00
الأوكسجين	-118	50.00
ثاني أوكسيد الكربون	31	73.00
الأمونيا	130	15.00
الكلورين	146	76.00
الماء	374	218.00

تأثير جول - طومسون

يعرف تأثير جول - طومسون بأنه "عملية السماح للغاز بالتمدد من منطقة ضغط عالي إلى منطقة ضغط منخفض فيبرد الغاز لأنه يتمدد فيستغل جزءا من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات الناشئة عن الضغط العالي فيبرد الغاز".

و في تجربة جول - طومسون تم قياس التغير في درجة الحرارة بالنسبة للتغير في الضغط لحساب معامل جول - طومسون بهدف قياس الحيود عن السلوك المثالي . و يعبر عن معامل جول - طومسون (μ) بالمعادلة التالية:

$$\mu = (dT/dP)_H$$

معامل جول وطومسون μ

يعرف معامل جول وطومسون μ بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي. أما درجة اختلاف معامل جول وطومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز. لا تتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفرًا كما هو الحال للكمية $(\partial U / \partial V)_T$ وأن أغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول وطومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.

ويمكن تعيين معامل جول - طومسون بمعلومية ثابتى فان درفال (a , b) و السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P) كما يلي:

$$\mu = \frac{2a}{RT} - b$$

$$C_P$$

و تتوقف حالة الغاز الحرارية (من حيث التسخين و التبريد) عند تمده على قيم معامل جول - طومسون (μ).

و هناك ثلاث حالات معروفة طبقاً لقيم معامل جول - طومسون (μ) كما يلي:

***الحالة الأولى:**

عندما تكون $b > (2a/RT)$ فسوف تكون قيمة (μ) موجبة و ذلك يعنى أن درجة الحرارة سوف تنخفض و يتمدد الغاز بحرية و يلاحظ تبريد فى الغاز.

***الحالة الثانية:**

عندما تكون $b < (2a/RT)$ فسوف تكون قيمة (μ) سالبة و ذلك يعنى أن درجة الحرارة سوف ترتفع فيسخن الغاز عند تمده.

***الحالة الثالثة:**

عندما تكون $b = (2a/RT)$ فسوف تكون قيمة (μ) = صفر و تعرف درجة الحرارة التي عندها تكون قيمة معامل جول - طومسون تساوى صفرًا بدرجة حرارة التحول (Inversion temperature T_I).

و يمكن حساب درجة الحرارة التحول (T_I) من المعادلة التالية:

$$T_I = 2a/Rb$$

و يتضح من المعادلة السابقة أن درجة حرارة التحول (T_I) لا تعتمد على الضغط و سوف تساوى ضعف درجة حرارة بويل أى أن:

$$T_I = 2 T_{Boyle} \quad \text{حيث أن: } (T_{Boyle} = a/Rb).$$

و الجدير بالذكر أنه سوف تكون للغازات درجتى حرارة تحول عند الأخذ فى فى الإعتبار قيمة (ab/V^2) و عدم إهمالها و يكون عندهما قيمة معامل جول – طومسون (μ) سوف تساوى الصفر.

و لمعظم الغازات تكون درجة الحرارة التحول (T_I) < درجة حرارة الغرفة إلا فى حالتى غازى الهيدروجين و الهيليوم فقيمتهم كما يلي : $T_I = 193 \text{ K}$ لغاز الأيدروجين و $T_I = 100 \text{ K}$ لغاز الهليوم

مثال

ما هو مفهومك عن T و T_C و T_R و T_I و T_{Boyle} و اذكر الصيغة الرياضية التى تعبر عن كل منها و اذكر العلاقات التى تربط بينها (كلما أمكن).

الحل

درجة الحرارة المطلقة (T) تقاس بالكلفن (K) حيث تتوقف كل الحركات الجزيئية عند درجة الصفر المطلق (أى عند $0^\circ K = -273^\circ C$) حيث $^\circ K = t^\circ C + 273$

درجة الحرارة الحرجة (T_C) هى تلك الدرجة التى عند درجة حرارة أقل منها يمكن إسالة الغاز بزيادة الضغط و عند درجة حرارة أعلى منها لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط الواقع عليه"

$$T_C = (8/27) T_{Boyle} \quad T_C = 8a/27Rb$$

درجة الحرارة المختزلة (T_R) "هى النسبة بين درجة الحرارة المطلقة (T) و درجة الحرارة الحرجة (T_C)".
 $T_R = T/T_C$

درجة الحرارة التحول (T_I) هى درجة حرارة التى عندها تكون قيمة معامل جول – طومسون تساوى صفر"

$$T_I = 2 T_{Boyle} \quad T_I = 2a/Rb$$

درجة الحرارة بويل (T_{Boyle}) "هى درجة الحرارة التى تكون عندها قيم المعامل $B_P(T)$ أو المعامل $B_V(T)$ تساوى صفر".

$$T_{Boyle} = (27/8) T_C \quad T_{Boyle} = a/Rb$$

تطبيقات علي معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي وقانون الغاز المثاليمثال (١)

احسب الضغط الذي يؤديه 1.0 mol من بخار الماء في حجم قدره 20.0 L عند 27.0 C^0 باستخدام :

(أ) قانون الغاز المثالي

(ب) معادلة فان درفالز :

علماً بأن قيم ثوابت فان درفالز :

$$(a = 5.464\text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}, b = 0.03042\text{ L mol}^{-2})$$

الحل

(أ) باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.08205\text{ Latm/ K mol})(300\text{K})}{20.00\text{L mol}^{-1}} = 1.23\text{ atm}$$

(ب) باستخدام معادلة فان درفالز :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{(0.08205\text{ Latm/ K mol})(300\text{K})}{20.00\text{L mol}^{-1}} - \frac{5.464}{400\text{L}^2 \text{ mol}^{-2}} = 1.218\text{ atm}$$

مثال (٢)

احسب الضغط المتكون من 6 mol من أول أكسيد الكربون (CO) في وعاء حجمه (3L) عند 25.0 C^0 قارن بين

هذه القيمة مع تلك المتوقعة لغاز مثالي علماً بأن $R = 0.0821\text{ L.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ وثوابت فان درفالز هي :

$$(a = 1.49\text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}, b = 0.0399\text{ L mol}^{-2})$$

الحل: نحسب أولاً : ضغط الغاز بأعتبره مثالياً :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{6 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3 \text{ L}}$$

$$P = 48.932 \text{ atm}$$

ثانياً : نحسب ضغط الغاز بأعتبره غازاً حقيقياً بتطبيق معادلة فان درفالز

$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{1.49 \times (6)^2}{(3)^2} \right) (3 - (6 \times 0.0399)) = 6 \times 0.0821 \times (25 + 273)$$

$$(P + 5.96) \times (2.7606) = 146.795$$

$$P = \left(\frac{146.795}{2.7606} \right) - 5.96 = 47.22 \text{ atm}$$

ونلاحظ ان قيمة الضغط في حالة الغاز المثالي (48.932 atm) اعلى منها في حالة الغاز الحقيقي (47.22 atm) والسبب في ذلك أن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي مهملة بينما هي معتبرة في حالة الغاز الحقيقي.

مثال (٣)

أحسب الضغط الناتج عن 3 g من الهيدروجين H_2 في وعاء حجمه 225 cm^3 عند درجة حرارة 0°C

(أ) باعتبار الهيدروجين غازاً مثالياً

(ب) باعتبار الهيدروجين غازاً حقيقياً

علماً بأن $(R=0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K})$ وثابت فان درفالز هي :

$(a = 0.072 \text{ L}^2 \text{ atm}/\text{mol}^{-2}, b = 0.244 \text{ L}/\text{atm})$ و (الكتلة الذرية للهيدروجين = 1)

الحل : حساب ضغط غاز الهيدروجين بأعتبره غازاً مثالياً بتطبيق العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{\left(\frac{3 \text{ g}}{2 \times 1} \right) \times (0.0821 \text{ Latm}/\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 \text{ K})}{(225 \times 10^{-3} \text{ L})}$$

$$P = 149.42 \text{ atm}$$

حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً حقيقياً وذلك بتطبيق معادلة فان درفالز

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left(P + 0.244 \frac{(1.5)^2}{(0.225)^2} \right) (0.225 - 1.5 \times 0.0271) = (1.5 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm/molK}) \times (273 \text{ K})$$

$$(P + 10.84) (0.184) = 33.62$$

$$P + 10.84 = \frac{33.62}{0.184}$$

$$P = 182.72 - 10.84$$

$$P = 171.88 \text{ atm}$$

مثال (٤)

لديك ثلاث غازات خلطت في أناء سعته (10 L) لتعطي ضغطاً كلياً قدره (800 mmHg) عند (30 C°) فإذا

أحتوى المخلوط علي (8 g) من غاز (CO₂) و (6 g) من غاز (O₂) وكمية مجهولة من غاز N₂ أحسب

الضغط الجزئي لغاز النيتروجين N₂ باستخدام قانون الغاز المثالي ثم باستخدام قانون درفالز للغاز الحقيقي . علماً

بأن الكتل الذرية (C=12,N=14.O=16) ، (R=0.0821 L . atm K⁻¹ mol⁻¹) ،

$$(a = 2.5 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.032 \text{ L mol}^{-2})$$

الحل :-

اولاً: نحسب عدد المولات لغازي (CO₂ , O₂) كما يلي :-

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{8}{12 + (2 \times 16)} = 0.1818 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{6}{2 \times 16} = 0.1875 \text{ mol}$$

ثانياً : بما أن الضغط الكلي معروف فإنه يمكن حساب عدد المولات الكلي (n_t) :

$$P_t V = n_t R T$$

$$n_t = \frac{P_t V}{R T}$$

$$n_t = \frac{\left(\frac{800}{760} \text{ atm}\right) \times 10 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (303 \text{ K})}$$

$$n_t = 0.4231 \text{ mol}$$

ثالثاً : نحسب عدد مولات غاز النيتروجين من عدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{N_2} + (n_{CO_2} + n_{O_2})$$

$$n_{N_2} = n_t - (n_{CO_2} + n_{O_2})$$

$$n_{N_2} = 0.4231 - (0.1818 + 0.1875)$$

$$n_{N_2} = 0.0538 \text{ mol}$$

رابعاً : حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين من القانون العام للغازات المثالية :

$$P_{N_2} V = n_{N_2} R T$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} R T}{V}$$

$$P_{N_2} = \frac{(0.0538 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303 \text{ K})}{10 \text{ L}}$$

$$P_{N_2} = 0.1338 \text{ atm}$$

خامساً : حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين باستخدام معادلة فان درفالز :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{(0.0538)^2 \times 2.5}{(10)^2} \right) (10 - (0.0538 \times 0.032)) = 0.0538 \times 0.0821 \times (30 + 273)$$

$$(P + 7.2361 \times 10^{-5})(9.9983) = 1.3383$$

$$P = \frac{1.3383}{9.9983} - 7.2361 \times 10^{-5}$$

$$P = 0.13378 \text{ atm}$$

مسائل

(١) : إذا علمت أن :

$$(R = 0.0821, a = 3.6 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.0427 \text{ L. mol}^{-2})$$

فأحسب ضغط (3.5 mol) من غاز ثاني أكسيد الكربون (CO₂) في إناء سعته (0.75 L) عند (22 C°) في

كل من (أ) الحالة المثالية (ب) الحالة الحقيقية

الحل :-

(أ) الحالة المثالية : (113.024 atm).

(ب) الحالة الحقيقية : (62.88 atm).

(٢) : إذا علمت أن :

$$(R = 0.0821 \text{ L . atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, a = 4.17 \text{ atm.L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.037 \text{ L. mol}^{-2})$$

فأحسب ضغط كتلة من النشادر وزنها (6.8 g) عند درجة حرارة (C° -4) إذا كانت موجودة في إناء حجمه (4 L) في كل

من : (أ) الحالة المثالية (ب) الحالة الغير مثالية

الحل :

(أ) الحالة المثالية : (2.20849 atm). (ب) الحالة الغير مثالية : (2.175 atm).

(٣) : احسب باستخدام معادلة فان درفالز ضغط (1 mol) من غاز الأوكسجين (O₂) في إناء سعته (1 L) عند(0 C°) علماً بأن (R=0.0821 L . atm K⁻¹ mol⁻¹) وثوابت فان درفالز

$$(a = 1.136 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.03183 \text{ L mol}^{-2})$$

الحل : الجواب : (22.01417)

(٤) : احسب ضغط (2 mol) من غاز النشادر (NH₃) في إناء حجمه (5 L) عند (27 C⁰) باستخدام

معادلة فان درفالز . علماً بأن ثوابت فان درفالز

$$(a = 4.17 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 0.03183 \text{ L mol}^{-2} R = 0.0821 \text{ L.atm k}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

الحل : الجواب : (9.33 atm).

(٥) : احسب ضغط مول واحد من غاز الايثانول (C₂H₅OH) عند (85 C⁰) في إناء حجمه 35 L باستخدام

(أ) معادلة الغاز المثالي (ب) معادلة فان درفالز

إذا علمت أن (R=0.0821 L . atm mol⁻¹ K⁻¹) وثوابت فان درفالز :

$$(a = 12.02 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}), (b = 0.84 \text{ L.mol}^{-2})$$

الحل :-

(أ) معادلة الغاز المثالي : (0.851 atm).

(ب) معادلة فان درفالز : (0.840 atm).

الفصل الثالث

القانون الثانى للديناميكا الحرارية

الصيغ البديهيه للقانون الأول والثانى - الانتروبيا : .

في الفصل الأول تبين أن مفهوم الطاقة بدائي وأن القانون الأول للديناميكا الحرارية بدائي أيضا ، والذي يعبر عن أن الطاقة لا تفنى. من المناسب أن تصاغ القواعد الأساسية فى الديناميكا الحرارية باستعمال مجموعة من البديهيات التى تؤخذ كحقائق مسلم بها من البداية.

تبنى جميع الصيغ المعبرة عن القانون الأول للديناميكا الحرارية على البديهيتين الآتيتين : .

البديهية الأولى : هناك صورة للطاقة تسمى بالطاقة الداخلية U وهى خاصية ذاتية للنظام

التى لا يمكن قياسها والتى تميزه وتعطى هذه الخاصية بالنسبة للنظام المغلق فى غير حاله الحركة بالعلاقة : -

$$du = \delta Q - \delta W \dots\dots\dots (.1)$$

البديهية الثانية : (القانون الأول للديناميكا الحرارية) : تظل الطاقة الداخلية الكلية لأى نظام ووسطه.

تؤكد البديهية الأولى وجود دالة تسمى بالطاقة الداخلية وتعطينا كذلك علاقة تربطها بكميات قابلة للقياس.

ولكن هذه المعادلة لاتعطينا أى تعريف صريح للطاقة الداخلية أى أنه لا وجود لأى تعريف للطاقة

الداخلية . وفى الحقيقة فإن هذه المعادلة تمكننا فقط من حساب التغير فى هذه الدالة ، ولكن قيمتها

المطلقة مجهولة تماما .

أما البديهية الثانية فإنها تعتمد على الأولى وتعتبر هذه البديهية أحد القوانين الأساسية للعلم

البدئية الثالثة :

هناك خاصية تسمى بالانتروبيا S وهي خاصة ذاتية للنظام ترتبط عضويا بالإحداثيات القابلة للقياس والتي تميز النظام وتوصيف هذه الخاصية للعملية الانعكاسية بالمعادلة .:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \dots\dots\dots (2)$$

البدئية الرابعة : (القانون الثاني لديناميكا الحرارية):

التغير في قيمة الانتروبيا للنظام والوسط المحيط ماخوذان معا، موجب ويؤول الى الصفر لاية عملية تقترب من الانعكاسية .

البدئية الثالثة لها نفس شكل وطبيعة البدئية الاولى وهي تعامل دالة الانتروبيا كما تعامل البدئية الاولى داله الطاقة الداخلية مؤكدة وجودها ومعطية علاقة تربطها بكميات يمكن قياسها وليس هناك تعريف صريح لهذه الدالة ولكن يمكن حساب التغيرات في هذه الدالة (المعادلة ٢) ولا يمكن حساب قيمتها المطلقة.

أما البدئية الرابعة فهي تعتمد على الثالثة وتعتبر تجسيدا لها . يمثل القانون الثاني لديناميكا الحرارية صيغة لقانون بقاء الطاقة في حالة العمليات الانعكاسية فقط . ويمكن ببساطة وضع الصيغة الرياضية للقانون الثاني على الصورة :

$$\Delta S_{total} \geq 0 \dots\dots\dots (3)$$

حيث يعنى الدليل (total) أن النظام والوسط المحيط يؤخذان في الإعتبار مجتمعين وتنطبق علاقة التساوى على العملية الانعكاسية.

إثبات أن إنسياب الحرارة بين خزانين درجتا حرارتهما T_c, T_H حيث $T_H > T_c$

لايد أن يكون من الخزان الأكثر سخونة إلى الأبرد :

نعرف أن الخزان الحرارى عبارة عن جسم سعته الحرارية لانهاية وعندما يكتسب الخزان الحرارى أو يفقد

أيه كمية محدودة فإنه يعاني تغيرا محدود في الانتروبيا عند درجة حرارة ثابتة وبالتالي فإن المعادلة (٢) تأخذ الصورة :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

نفرض أن Q هي كمية الحرارة المارة من أحد الخزانين إلى الآخر وتكون القيمة المطلقة لهذه الحرارة Q متساوية لكلا الخزانين ولكن Q_H , Q_C لابد أن تكونا مختلفين في الإشارة وذلك لأن الحرارة المكتسبة بأحد الخزانين (وتعتبر موجبة) تنتقص من الآخر (تعتبر سالبة) وعليه فإن :

$$\begin{aligned} Q_H &= -Q_C \\ \Delta S_H &= \frac{QH}{T_H} = -\frac{QC}{T_H} , \quad \Delta S_C = \frac{QC}{T_C} \\ \therefore \Delta S_{total} &= \Delta S_H + \Delta S_C = -\frac{QC}{T_H} + \frac{QC}{T_C} = QC \left(\frac{-T_C + T_H}{T_H T_C} \right) \\ \therefore \Delta S_{total} &= QC \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right) \end{aligned}$$

من القانون الثاني للديناميكا الحرارية (المعادلة ٣) ينتج أن :-

ΔS_{total} يجب أن تكون موجبة وعليه فإن :-

$$QC \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right) > 0$$

وحيث أن $T_H > T_C$ من معطيات المسألة إذن Q_C يجب أن تكون موجبة وبالتالي فإنها يجب أن تمثل كمية الحرارة المضافة إلى الخزان عند T_C من هذا يتضح أن الحرارة تنساب من الخزان ذي درجة الحرارة الأعلى T_H إلى الخزان ذي درجة الحرارة الأقل T_C وهذا يتفق مع المشاهدات العملية.

ملحوظة : يلاحظ في الحالة السابقة أن فرق درجات الحرارة $T_H - T_C$ هو القوة الحافزة للانتقال الحراري وينتج

من ذلك أن ΔS_{total} ستصبح صفر في حالة واحدة فقط وهي عندما تكون $T_C = T_H$

وهذا هو شرط التوازن الحراري بين خزانين حراريين ويحدث انتقال عكسي للحرارة فقط عندما تختلف درجتا الحرارة للخزانين بمقدار متناه في الصغر .

الشغل الناتج من جهاز يتبادل الحرارة بين خزانين حراريين (درجة حرارتهما T_C, T_H حيث $T_H > T_C$:-

مثل هذه الإله يسمى بالآلة الحرارية . ونفرض أن الجهاز يتبادل كمية من الحرارة Q_H من الخزان الأول عند درجة

T_H وكمية أخرى Q_C مع الخزان الآخر عند درجة T_C حيث يشير الرمز Q_H و Q_C

إلى الخزانين الحراريين علما بأن إشارات قيمها العددية تتحدد وفقا لما إذا كانت الحرارة تضاف أو تطرح من

الخزانين . لذلك فإن التغير في انتروبيا الخزانين تعطى بالعلامة :

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} , \Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C}$$

تنطبق هذه الكميات الحرارية نفسها على الجهاز أو الآله ولكن بإشارتين متعاكستين . وهكذا يمكننا أن نفرض أن

Q_C, Q_H ترمزان للتبادلين الحرارين بالنسبة للآله الحرارية حيث :

$$Q_H = - Q_C , Q_C = - Q_H$$

التغير الكلى في الانتروبيا نتيجة لأى عملية مرتبطة بالآله الحرارية والخزانين الحراريين فقط هو :

$$\Delta S_{total} = S_H + \Delta S_C + \Delta S_{engine}$$

وحيث أن الآله تظل دون تغير ، ينتج اذن أن الحد الأخير يساوى صفرا وعليه :

$$\Delta S_{total} = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \dots\dots\dots(4)$$

يمكن كتابة القانون الأول للآله على الصورة :

$$\Delta U = Q - W$$

حيث ΔU تمثل تغير الطاقة الداخلية للآلة ، W الشغل المبذول بواسطة الآلة ، Q تمثل كل الانتقال الحرارى بالنسبة للآلة . وهكذا

$$\Delta U_{\text{engine}} = Q_H + Q_C - W \dots \dots \dots (5)$$

وبالتالى : $\Delta U_{\text{engine}} = 0$ وحيث أن الآلة تظل بدون تغير اذن :

وبحذف Q_H من (٤) ، و (٥) - نحصل على :-

$$W = -T_H \Delta S_{\text{total}} + Q_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right) \dots \dots \dots (6)$$

لتحقق هذه المعادلة فإنه يحدث ذلك بين حدين الأول هو . أننا نتعرض لجهاز أو آلة تنتج الشغل يجب أن تكون قيمة W موجب مع أخذ الصفر كقيمة محددة. عند هذا الحد تكون الآلة غير كف على الاطلاق ، وتتحول العملية إلى مجرد انتقال حرارى بسيط بين الخزانين ، وعندئذ سوف تعطينا المعادلة (٦) تلك النتيجة المبينة فى الجزء السابق .

أما الحد الآخر للمعادلة (٦) فيمثل عملية انعكاسية تكون فيها الكمية ΔS_{total} لها مساوية للصفر وفقا للقانون الثانى وعندئذ يصل الشغل W إلى نهايته العظمى عند قيم معينة للدرجتين T_C , T_H وفى هذه الحالة تتحول المعادلة (٦) إلى :-

$$W = Q_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right) \dots \dots \dots (7)$$

من الواضح من هذه النتيجة أنه لى تكون W كمية محدودة موجبة يجب أن تكون قيمة Q_C محدودة وموجبة أيضا . وهذا يعنى أنه حتى فى الحالة المحدودة للعملية الانعكاسية من الضرورى أن تطرد كمية من الحرارة Q من الآلة لى تمتص بواسطة الخزان الحرارى الأبرد عن T_C يحذف W أولا من (5) .

، (7) - ثم يحذف Q_C بين نفس المعادلتين نحصل على المعادلتين التاليتين :-

$$\frac{Q_C}{T_C} = - \frac{Q_H}{T_H} \dots \dots \dots (8)$$

$$\frac{W}{-Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \dots \dots \dots (9)$$

تعرف هاتان المعادلتان بمعادلتى كارنو وهما تتطابقان فى الالات الحرارية التى تعمل بين مستويين ثابتى درجة الحرارة وبالتالي على جميع آلات كارنو .

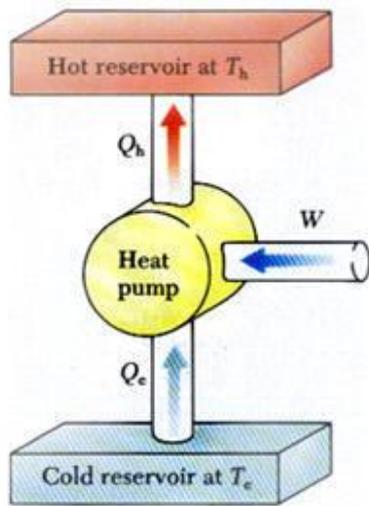
الآلات الحرارية والمضخات الحرارية : . Heat engines & Heat Pumps

فى المعادلتين (٨) (٩) الخاصتين بآلة كارنو تسير الكميات Q إلى الخزانات الحرارية وحيث أن Q_H عبارة عن عدد سالب (حرارة تخرج من الخزان) فإن وضع الاشارة السالبة أمام Q_H ستجعل الحد موجبا . من المعتاد كتابة المعادلتين (٨) (٩) بدون الاشارات السالبة ، وفى هذه الحالة تهمل اصطلاحات الاشارات بالنسبة إلى Q وتتؤخذ الكميات Q جميعها كأعداد موجبة ، وربما كان أفضل الطرق لكتابة المعادلتين السابقة الاشارة إليهما هو استخدام علامات القيمة المطلقة .

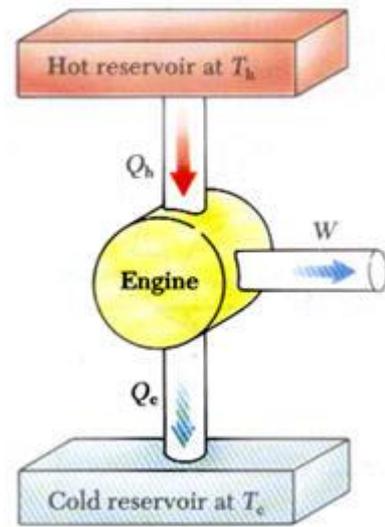
$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} \dots\dots\dots(8a)$$

$$\frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \dots\dots\dots(9a)$$

والشكل (٤.١) يوضح الفرق بين كل من الآلة الحرارية Heat engine والمضخة الحرارية Heat Pump



المضخة الحرارية Heat Pump



الآلة الحرارية Heat engine

الشكل (٤.١)

وتبين المعادلة (8 a) أن النسبة بين الحرارة المطرودة بواسطة آله كارنو الحرارية والحرارة المأخوذة بها عند T_C تساوى النسبة بين درجة الحرارة المطلقة. لذلك فإن الطريقة الوحيدة لجعل Q_C مساوية للصفر هو أن تطرد الحرارة إلى خزان درجة حرارته هي الصفر المطلق. وحيث أنه لا وجود لأي خزانات ذات درجة حرارة مساوية أو حتى قريبة من الصفر المطلق على الأرض . ينتج اذن أنه من المستحيل عمليا أن تعمل الآله الحرارية بحيث لا تطرد أى كمية من الحرارة.

من السابق نستنتج صيغة بديلة للقانون الثاني للديناميكا الحرارية وهى : .

صيغة كلفن . بلانك للقانون الثاني :

من المستحيل بناء آله حرارية تعمل دوريا بحيث لا ينتج عنها أى تأثير سوى استخلاص الحرارة من خزان حراري وعمل كمية متكافئة من الشغل .

الكفاءة الحرارية للآله الحرارية η

تعتبر المعادلة (9a) تعريفا للكفاءة الحرارية لآله كارنو الحرارية أى أن $\frac{W}{Q_H}$ هو ذلك الجزء الذى يمثله

W من كمية الحرارة Q_H المأخوذة بواسطة الآله . أو ذلك الجزء من Q_H الذى يمكن الحصول عليه كشغل W

وعمليا تكون قيم T_H فى حدود 600 K وبإستخدام هذا الرقم وكذلك القيمة $T_C = 300 C$

فى المعادلة (9 a) نحصل على : .

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{300}{600} = 0.5$$

وهذه القيمة هي القيمة العملية لكفاءة تحويل الحرارة المأخوذة بواسطة آله كارنو الحرارية إلى شغل ولكن

هذا الرقم لا يتحقق فى الحياة العملية اذ تنحصر الكفاءه عادة بين 0.4 و 0.3 بسبب بعض اللانعكاسيات.

المضخة الحرارية Heat Pump

يمكن عكس اتجاه عمله الآله الحرارية الانعكاسية بحيث تعمل كمضخة حرارية أو كمبرد كما هو مبين بشكل (ب) كما أن المعادلتين (8 a) ، (9 a) تتطابقان كذلك على مضخة كارنو الحرارية لأن جميع الكميات تظل تما كما هي فى حالة كارنو الحرارية التى تعمل بين نفس مستوى درجات الحرارة ينحصر الاختلاف الوحيد فى أن اتجاهات الانتقال الحرارى تنعكس وأن المبرد (المضخة) يحتاج إلى الشغل ولا ينتجه كما فى حالة الآله الحرارية ويستغل هذا الشغل فى ضخ الحرارة من الخزان الحرارى ذى فى درجة الحرارة الأقل T_C إلى الخزان الحرارى ذى درجة الحرارة الأعلى T_H و فى الواقع فإن جميع المبردات تعمل بناء على هذه القاعدة ويمثل الخزان الموجود عند درجة T_C (الصندوق البارد) أو المبرد بينما يمثل الخزان الموجود عن T_H للبيئة الخارجية التى تطرد إليها الحرارة

صيغة كلاوزيوس للقانون الثانى :

من المستحيل بناء جهاز يعمل دوريا بحيث لاينتج عنه أى تأثير آخر سوى الحرارة من الجسم الأبرد إلى الجسم الأكثر سخونة.

معامل الأداء (نسبة طاقة التبريد)

هى النسبة بين كمية الحرارة المطرودة عند درجة الحرارة المنخفضة والشغل اللازم لذلك أى هى:

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|}$$

وذلك فى حالة المضخة الحرارية أو المبرد أو هى :

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \dots\dots\dots(10)$$

وهذه المعادلة تعطى أكبر قيمة ممكنة للكمية ω بقيم ثابتة T_H, T_C

مثال :

يراد حفظ مجمد عند درجة حرارة قدرها 238 K فى يوم صيفى عندما تكون درجة حرارة الجو المحيط 306 K لكى يمكن حفظ صندوق التجميد عند 328 K يجب أن تطرد الحرارة منه بمعدل قدره 1320j / s - ما هى أكبر قيمة ممكنة لمعامل أداء المجمد . وما أقل قيمة للقدرة التى يجب إمدادها إليه؟

الحل

يمكن الحصول على أكبر معامل أداء عندما يعمل المجمد انعكاسيا بين مستويين حراريين تتحددان بدرجتى الحرارة

$$T_H = 306 \text{ K}, T_C = 238 \text{ K}$$

وتعطى هذه القيمة بالآتى : .

$$\frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{238}{306 - 238} = 3.5$$

وحيث أن $Q_C = 1230 \text{ J / s}$ يتحقق شرط أقل طاقة عندما يكون

$$|W| = \frac{1230}{3.5} = 351.4 \text{ J / s}$$

$$\text{Or } 351.4 \text{ w}$$

كمية الحرارة المطرودة إلى البيئة المحيطة يمكن حسابها من القانون الأول الذى يمكن كتابته فى هذه الحالة

على الصورة :

$$|Q_H| = |W| + |Q_C| = 351.4 - 1230 = 58.4 \text{ W}$$

انتروبيا الغاز المثالى :

الصورة التفاضلية للقانون الأول للديناميكا الحرارية هى :

$$dU = \delta Q - \delta W$$

وذلك للأنظمة PVT المغلقة ولكن من تعريف الانتروپيا أن

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \therefore \delta Q = TdS$$

وكذلك $\delta W = PdV$ وبالتالي فإن :-

$$dU = TdS - PdV \dots \dots \dots (11)$$

تعتبر هذه المعادلة مستقلة لاتعتمد على نوع العملية بتطبيق المعادلة $du = C_v dT$ للغاز المثالي لذلك فإن

المعادلة (11) تصبح :

$$C_v dT = TdS - PdV$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

وباستخدام معادلة الحالة للغاز المثالي $Pv = RT$ نحصل على :-

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \dots \dots \dots (12)$$

وتبين هذه المعادلة أن انتروپيا الغاز المثالي داله V, T أى أن $S = S(V, T)$

وبإجراء التكامل للمعادلة (12) نحصل على النتيجة التالية :-

$$S = \int C_v \frac{dT}{T} + \int R \frac{dV}{V}$$

$$\therefore S = \int C_v \frac{dT}{T} + R \ln V + Const (S_0)$$

حيث S_0 هو ثابت التكامل الذى لا يمكن تعيينه بأى طريقة ولكن ما يهمنا هو تعيين dS وللحصول على S

يلزمنا إجراء عملية طرح تؤدي اتوماتيكيا إلى اشتقاق S من المعادلة وهذه العملية تكافىء فى الحقيقة إجراء

تكامل المعادلة (12) بين حدين :-

$$\therefore S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \dots \dots (13)$$

من الممكن تحويل المعادلة (12) إلى معادلة تعتمد على حقيقة أن إنتروبيا الغاز المثالي داله في P,T

أى أن : $S = S(T, P)$ ويتفاضل $PV = RT$ والقسمة على PV نحصل على :-

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

وبحذف $\frac{dV}{V}$ بين هذه المعادلة والمعادلة (12) وباستعمال العلاقة $C_V = C_P - R$ نجد أن :

$$d_S = C_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \dots \dots \dots (14)$$

$$\therefore S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \dots \dots \dots (15)$$

العلاقة التي تربط بين P , V , T وكذلك العلاقة التي تربط بين V , P لانضغاط أو تمدد غاز مثالي ثابت

السعات الحرارية أدياباتيا وانعكاسيا :-

من المعروف أن $dS = \frac{\delta Q}{T}$ للعملية الانعكاسية فإذا كانت بالإضافة إلى ذلك أدياباتيه فإن $dQ = 0$ وبالتالي

فإن $dS = 0$ وبتعبير آخر يمكننا القول أن العملية الانعكاسية الأدياباتيه تحدث مع ثبوت الإنتروبيا وذلك لأن

التغير في S يساوى صفر أي أن $dS = 0$ وتعرف هذه العملية بالعملية متساوية الإنتروبيا.

ويوضع dS مساوية للصفر في المعادلة فإن

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

$$\therefore \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

ولكن

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}, R = C_P - C_V$$

$$\therefore \frac{dT}{T} = -\frac{(C_P - C_V)}{C_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

ويتكامل هذه المعادلة نجد أن :-

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (16)$$

وقد تم الحصول علي هذه المعادلة من قبل في الفصل الأول ويمكن كتابة هذه المعادلة في الصورة الأتية :-

$$T V^{(\gamma-1)} = \text{Cons tan } t \quad (17)$$

وبمعالجة المعادلة $dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$ نجد أن :-

$$\therefore dS = 0$$

$$\therefore \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_p} \frac{dP}{P} = \left(\frac{C_p - C_v}{C_p} \right) \frac{dP}{P}$$

وبقسمة البسط والمقام علي C_v في الطرف الأيمن نحصل علي :

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{dP}{P}$$

ويتكامل المعادلة السابقة من T_1, P_1 إلي T_2, P_2 نحصل علي :-

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\therefore \frac{T}{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{Cons tan } t \quad (19)$$

وبمساواة (16) ، (18) بالنسبة للكمية $\frac{T_2}{T_1}$ نحصل علي :-

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \frac{1}{\gamma} \ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$\therefore \gamma \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\therefore \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (20)$$

$$\therefore PV^{\gamma} = \text{Cons tan } t \quad (21)$$

العلاقات (17) ، (19) ، (21) هي التي تربط بين P, T, V للتغيرات الأديباتيه الانعكاسية (تمدد أو أنضغاط) للغاز المثالي .

اثبات أن ميل المنحنى PV للغاز المثالي يساوي مقدار سالب في حالة العملية الأديباتيه الانعكاسية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الايزوثيرمي عند نفس قيم P , V .:

من العلاقات السابقة أن :

$$PV^{\gamma} = K$$

في حالة التغير الاديباتي :

$$\therefore P = KV^{-\gamma}$$

حيثُ ثابت ويتفاضل المعادلة السابقة نجد أن :-

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma KV^{-\gamma-1} = -\gamma KV^{-\gamma} V^{-1} \quad (\text{adiabatic})$$

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma PV^{-1} = -\gamma \frac{P}{V} \therefore \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}$$

حيث أن P ، V جميعها موجبة إذن $\frac{dP}{dV}$ لابد أن يكون سالباً في حالة التغير الأدياباتي:

$$PV = RT$$

أو

$$P = RT V^{-1}$$

وبإجراء التفاضل نحصل علي

$$\frac{dP}{dV} = -RTV^{-2} = -RT V^{-1} V^{-1} = -PV^{-1}$$

$$\therefore \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$$

(*isothermic*) (*)

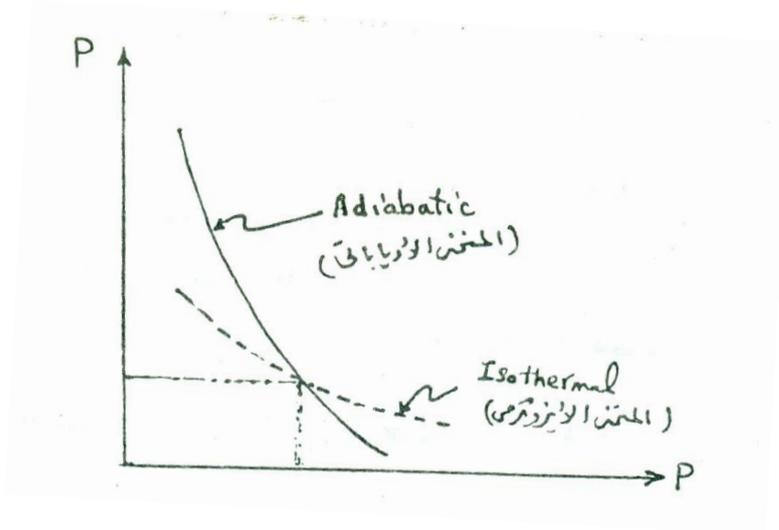
$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}$$

(*adiabatic*)

ويتضح أيضاً أن $\frac{dP}{dV}$ مقدار سالب في حالة التغير الايزوثيرمي .

وحيث أن $\gamma > 1$ ينتج إذاً أن المنحنى الانعكاسي الأدياباتي (متساوي الأنتروبيا) ميله سالب أكبر انحداراً من

المنحنى الايزوثيرمي المار بنفس النقطة كما مبين بالشكل (٤.٢)



الشكل (٤.٢)

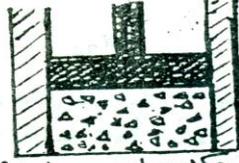
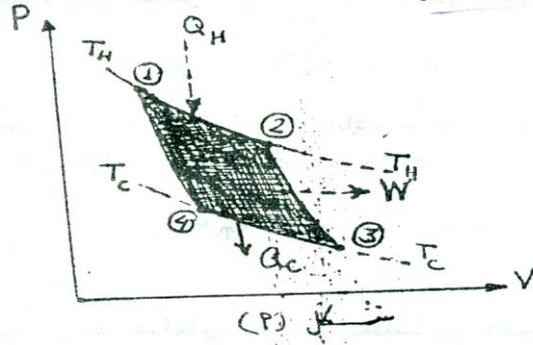
دورة كارنو للغاز المثالي

يعين شكل الدورة- الشكل (٤.٣)- في المستوى PV والتي يمر بها الغاز المثالي الموجود في جهاز

المكبس - أسطوانة عندما تعمل آلة كارنو الحرارية بين خزانين حراريين ودرجتي حرارتهما T_H و T_C .

يقوم الغاز المثالي الموجود في الأسطوانة بدور الوسط الشغال في الآلة الحرارية وحيث أن الآلة يجب أن تكون قادرة على الأداء باستمرار دون أن تعاني أي تغيير يتحتم إذاً أن تعود الآلة دورياً إلى حالتها الابتدائية أي أنه لا بد أن تعمل دورياً . وحيث أن حالة الغاز المثالي تتغير في الآلة الحرارية فإنه يجب أن يمر عبر سلسلة من قيم V ، P تمثل بدورة مغلقة في الرسم البياني . لكي تعمل الآلة الحرارية انعكاسياً يجب أن تمتص كمية من الحرارة Q_H من الخزان الساخن (الفرن) عند درجة حرارة T_H فقط عند T_H وكذلك يجب أن تطرد كمية من الحرارة Q_C إلى الخزان البارد (البرد) عند درجة حرارة T_C فقط عند T_C وهذا يعنى أن انتقال الحرارة يمكن أن يحدث عند درجتي الحرارة T_H ، T_C فقط وعليه فإن خطوات الدورة التي تنتقل خلالها الحرارة يجب أن تكون أيزوثرمية عند T_H أو عند T_C . جميع العمليات الأخرى فيجب أن تكون أدياباتيية بين نفس درجتي الحرارة . الطريقة الوحيدة لإتحاذ هذه الخطوات التي تمثل دورة منتجة للشغل هي كما موضح بالشكل (أ) الذي يمثل دورة كارنو للغاز المثالي :

١- في النقطة (١) يوجد الجهاز في حالة توازن حراري مع الخزان الساخن (الفرن) شكل (ب) عند درجة T_H ويكون المكبس في وضع الحد الداخلي لمشواره . يسمح للغاز الآن بالتمدد انعكاسياً وايزوثرمياً خلال الخطوة 2 → 1 وفي خلال هذه الخطوة تتناسب الحرارة Q_H المضافة إلى الغاز فتعادل الشغل المبذول .



شكل (ب)



الشكل (٤.٣)

٢- في النقطة (٢) يصبح الجهاز معزول عن كل من الخزائين ويتمدد انعكاسياً وادياياتياً علي طول المسار

٢ → ٣ . ومن الواضح في الشكل أن المسار ٢ → ٣ أشد انحداراً من المسار ١ → ٢ مما يؤدي إلي

تغيير حالة الايزوثرم T_H تدريجياً حتى تصل في النهاية إلي الايزوثرم T_C

٣- يترك الجهاز فترة كافية عند النقطة (٣) حتى يصل إلي حالة الاتزان الحراري مع الخزان البارد عند T_C ثم

يسمح للغاز بالانضغاط انعكاسياً وايزوثرمياً خلال المسار ٣-٤ ويسحب المكبس إلي الداخل . ويتعادل الشغل

المبدول على الغاز خلال الخطوة السابقة بتحرر كمية من الحرارة $W = Q_C$

٤- ويصبح الجهاز معزولاً خلال هذه الخطوة بحيث يكون الانضغاط انعكاسياً وادياياتياً وذلك خلال المسار

٤ → ١ وبذلك تكتمل الدورة وهكذا تتكرر الخطوات الأربع السابقة في كل دورة . وهذه الدورة الموضحة بالشكل

السابق تحصر خلال المسافة المظله (شكل أ) حيث تمثل هذه المساحة التكامل $\int PdV$ مأخوذ حول الدورة المغلقة

وتعبر عن الشغل المبذول بواسطة الآله خلال دورة كاملة ويتكون هذا الشغل من مجموع كميات الشغل المبذول

خلال الخطوات المختلفة في الدورة كالآتي :-

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

وحيثُ أن العمليتين 2 → 3 ، 4 → 1 أدياباتين فإنه يمكن كتابة القانون الأول لهاتين العمليتين بفرض أن الغاز المستعمل غاز مثالي :-

$$W_{23} = -\Delta U_{23} = -\int_{T_H}^{T_C} C_V dT$$

$$W_{41} = -\Delta U_{41} = -\int_{T_C}^{T_H} C_V dT$$

ومن الواضح أن W_{23} ، W_{41} متساويان عدديا ومختلفان في الإشارة لذلك فإنهما يتعادلان وبالتالي فإن :-

$$W = W_{12} + W_{34}$$

$$\therefore PV = RT, \delta W = PdV$$

$$\therefore \delta W = \frac{RT}{V} dV$$

$$\therefore W = RT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = RT \ln\frac{P_i}{P_f}$$

باستخدام ذلك في العملية الايزوثيرمية الانعكاسية يكون الشغل كالاتي :-

$$Q_H = Q_{12} = RT_H \ln\frac{P_1}{P_2} \text{ and } Q_C = Q_{34}$$

$$\therefore Q_C = Q_{34} = W_{34} = RT_C \ln\frac{P_3}{P_4}$$

$$\therefore \frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C \ln\frac{P_3}{P_4}}{T_H \ln(P_1/P_3)}$$

ومع ذلك فإنه

$$\frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{P_2}{P_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

ومنه نحصل علي

$$\frac{P_2}{P_3} = \frac{P_1}{P_4} \quad \text{or} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_4}{P_3}$$

ومن هنا نجد ان :-

$$\frac{Q_C}{Q_H} = - \frac{T_C}{T_H}$$

وهذه المعادلة تم الحصول عليها من قبل وبكتابة هذه المعادلة علي صورة القيمة المطلقة تتحول هذه المعادلة إلي

الصورة :-

$$\left| \frac{Q_C}{Q_H} \right| = - \frac{T_C}{T_H} \quad (a)$$

باستخدام هذه المعادلة مع القانون الأول للديناميكا الحرارية في حالتنا لدورة :-

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

سنحصل مباشرة علي المعادلة :-

$$\left| \frac{W}{Q_H} \right| = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (b)$$

ويلاحظ أننا تمكنا من الحصول علي المعادلتين الأساسيتين (a) ، (b) على أساس خواص الغاز المثالي الذي

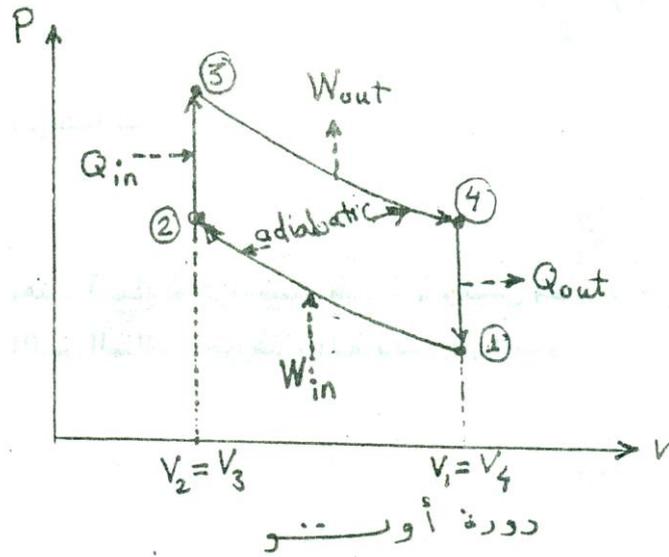
يعمل كوسط شغال في آلة كارنو الحرارية وهذا يعني أن درجة الحرارة المستخدمة في قانون الغاز المثالي تتفق مع

درجة الحرارة المطلقة وهي العلاقة الأساسية التي تربط الانتروبيا بكميات قابلة للقياس .

هناك كثير من العمليات التي لا تعمل علي أساس دورة كارنو ومن أمثلتها دورة أوتو لمحركات الجازولين ودورة ديزل وغيرها ويلاحظ أن أي دورة انعكاسية يمكن تحليلها ديناميكا حراريا كما في حالة دورة كارنو .

دورة أوتو Cycle Otto :-

تتكون دورة أوتو من خطوتين ثابتتين الحجم يتم الانتقال الحراري فيهما متصلين بمنحنيين أدياباتيين كما هو واضح من الشكل (٤.٤) وتعتبر العلاقات الآتية عن الشغل وكمية الحرارة في كل خطوة من خطوات الدورة .



الشكل (٤.٤)

Step 1→2: $Q_{12} = 0$	$W_{12} = -\Delta u_{12} = -C_v(T_2 - T_1)$
Step 2→3: $W_{23} = 0$	$Q_{23} = -\Delta u_{23} = +C_v(T_3 - T_2)$
Step 3→4: $Q_{34} = 0$	$W_{34} = -\Delta u_{34} = -C_v(T_4 - T_3)$
Step 4→5: $W_{41} = 0$	$Q_{41} = -\Delta u_{41} = +C_v(T_1 - T_4)$

وتعرف الكفاءة الحرارية للدورة بالمعادلة :

$$\eta = \frac{W_{cycle}}{Q_{in}} = \frac{W_{12} + W_{34}}{Q_{23}}$$

$$= \frac{-C_v(T_2 - T_1) - C_v(T_4 - T_3)}{-C_v(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

حيث أن الخطوتين 1→2 و 3→4 تمثلان عمليتان انعكاسيتين أدياباتين وينتج من ذلك أن

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

وحيث أن

$$V_1 = V_4, \quad V_2 = V_3$$

وينتج أن الطرفين الأيمنين في المعادلتين السابقتين متساويين وهكذا نجد أن :-

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3}, \quad T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2}$$

ويحذف T_4 من معادلة الكفاءة

$$\begin{aligned} \therefore \eta &= 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{\frac{T_1 - T_3}{T_2} - T_1}{T_3 - T_2} \\ &= 1 - \frac{\frac{T_1 T_3 - T_1 T_2}{T_2}}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \\ \therefore \eta &= 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{or} \quad \eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

وتعرف كمية $\frac{V_1}{V_2}$ بنسبة الانضغاط r وباستخدام هذا التعريف يمكن الحصول علي معادلة أخرى لكفائه الآله

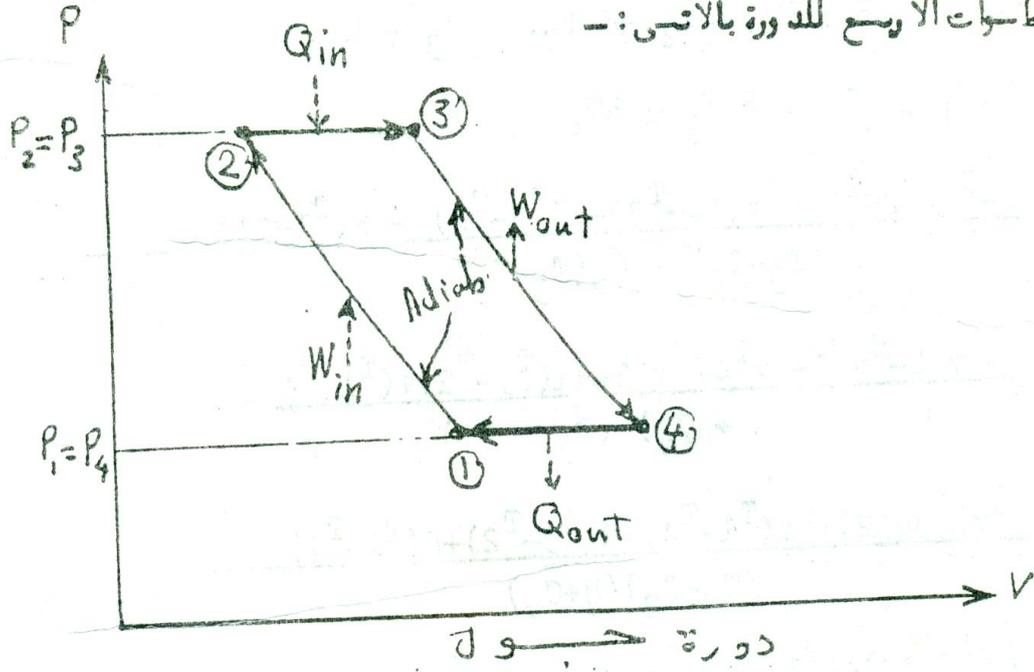
$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \quad \text{الحرارية}$$

وواضح من ذلك أن η تزداد بزيادة r ولكن η تصل إلي الوحدة عندما $r \rightarrow \infty$.

دورة جول Cycle Joule :-

تتكون دورة جول من خطوتين ثابتتين الضغط متصلين بمنحنى أدياباتين كما هو مبين بالشكل (٤.٥)

وتتميز خطوات الأربع للدورة بالآتي :-



الشكل (٤.٥)

Step 1→2 : $Q_{12} = 0$ $W_{12} = -\Delta u_{12} = -C_v(T_2 - T_1)$

Step 2→3 : $W_{23} = P_2(V_3 - V_2) = P_3(V_3 - V_2), \Delta u_{23} = C_v(T_3 - T_2)$

: $Q_{23} = W_{23} + \Delta u_{23} = P_2(V_3 - V_2) + C_v(T_3 - T_2)$

Step 3→4 : $Q_{34} = 0$ $W_{34} = -\Delta u_{34} = -C_v(T_4 - T_3)$

Step 4→1 : $W_{41} = P_4(V_1 - V_4) = P_1(V_1 - V_4)$

$\Delta u_{41} = C_v(T_1 - T_4)$

$Q_{41} = W_{41} + \Delta U_{41} = P_4(V_1 - V_4) + C_v(T_1 - T_4)$

يمكن

حساب

كفاءة

الآلة

الحرارية التي تعمل خلال دورة جول كالأتي :-

$$\eta = \frac{w_{cycle}}{Q_{in}} = \frac{-C_v(T_2 - T_1) + P_2(V_3 - V_2) - C_v(T_4 - T_3) + P_4(V_1 - V_4)}{Q_{23}}$$

$$= \frac{-C_v(T_2 - T_1) + P_2(V_3 - V_2) - C_v(T_4 - T_3) + P_4(V_1 - V_4)}{P_2(V_3 - V_2) + C_v(T_3 - T_2)}$$

$$\because P_2 = P_3 \quad P_1 = P_4, P_2V_2 = RT_2, P_3V_3 = RT_3$$

$$, P_1V_1 = RT_1, P_4V_4 = RT_4$$

$$\eta = \frac{-C_v(T_2 - T_1) - C_v(T_4 - T_3) + R(T_3 - T_2) + R(T_1 - T_4)}{R(T_3 - T_2) + C_v(T_3 - T_2)}$$

$$= \frac{-C_vT_2 - C_vT_1 - C_vT_4 + C_vT_3 + R[(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)]}{(R + C_v)(T_3 - T_2)}$$

$$= \frac{-C_v(T_3 - T_2) + C_v(T_1 - T_4) + R(T_3 - T_2) + R(T_1 - T_4)}{(T_3 - T_2)(R + C_v)}$$

$$= \frac{[(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)](C_v + R)}{(T_3 - T_2)(R + C_v)}$$

$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

وبما أن العملية انعكاسية ادياباتية خلال الخطوات 1 → 2 و 3 → 4 ينتج من ذلك أن :-

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad , \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad , \quad T_3 = T_4 \left/\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right.$$

ومن الشكل يتضح أن

$$\therefore \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_4 \left/\left(\frac{P_1}{P_3}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right.}$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_4 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

وحيث أن $r_p = \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4}$ نسبة الضغط

$$\begin{aligned} \therefore \eta &= 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_4 - T_1) \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \\ &= 1 - \frac{1}{r_p^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)}} = 1 - r_p^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right)} \\ \therefore \eta &= 1 - r_p^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right)} \end{aligned}$$

وهذه المعادلة تعبر عن كفاءة الآلة الحرارية التي تعمل من خلال دورة جول .

أمثلة محلولة

(١) في الشكل (٤.٦):

(أ) تعمل آلة حرارية انعكاسية بين حراري عند درجة $T_1 = 670K$ وخزان حراري آخر عند $T_2 = 270K$ فإذا

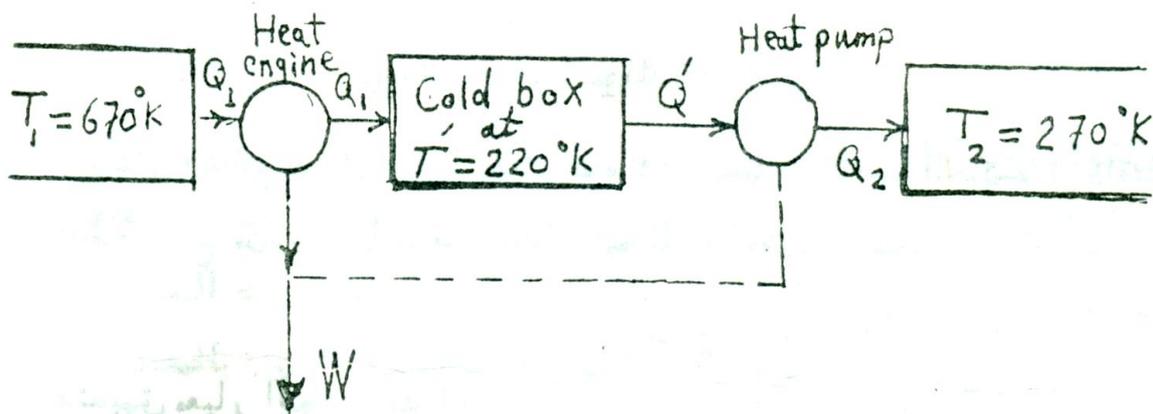
تحول $100K J$ من الحرارة إلى الآلة من الخزان عند درجة T_1 ، ما قيمة الشغل المبذول بواسطة الآلة ؟

(ب) يمكن للآلة أن تنتج كمية أكبر من الشغل إذا انخفضت درجة الحرارة للخزان البارد إلى $220K$ وذلك

بواسطة التبريد ، وكذلك أقترح التخلص من الحرارة من الصندوق البارد باستخدام مضخة حرارية انعكاسية تقوم

بتفريغ الحرارة إلى الخزان الأساسي عند $T_2 = 270K$ كما هو مبين بالشكل فإذا كانت $Q = 100K J$ أحسب

صافي الشغل الناتج من العملية وقارن النتائج بالجزء (أ)



الشكل (٤.٦)

الحل :-

(أ) باستخدام المعادلة

$$\begin{aligned}\frac{W}{Q_1} &= 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{270}{670} \\ &= 0.597 \quad \therefore W = 0.597 (Q_1) = 0.597 \times 100 \\ &= 59.7 \text{ KJ}_o\end{aligned}$$

(ب) الشغل الصافي W هو الفرق بين الشغل الكلي لئاله الحرارية والشغل المنقول إلي المضخة الحرارية :-

الديناميكا الحرارية - أ. د/محمود دنقل

$$W = |W|_{\text{engine}} - |W|_{\text{heat pump}}$$

وبالنسبة لئاله فإن المعادلة المناسبة هي :-

$$\left| \frac{W}{Q_1} \right| = \left(1 - \frac{T'}{T_1} \right)$$

$$\therefore W_{\text{engine}} = |Q_1| \left(1 - \frac{T'}{T_1} \right) = \frac{|Q_1|}{T_1} (T_1 - T')$$

أما بالنسبة للمضخة الحرارية فنجد أن :-

$$\left| \frac{Q'}{W_{\text{heat pump}}} \right| = \frac{T'}{T_2 - T'}$$

$$\therefore \left| \frac{Q'}{W_{\text{heat pump}}} \right| = \frac{Q'}{T} (T_2 - T')$$

$$\therefore W = Q \frac{Q_1}{T_1} (T_1 - T') - \frac{Q}{T'} (T_2 - T')$$

أما بالنسبة لئاله فإن :-

$$|Q'| = Q_1 \frac{T'}{T_1}$$

$$\therefore W = \frac{|Q_1|}{T_1} (T_1 - T') - \frac{|Q_1|}{Q'} (T_2 - T') = Q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

(٢) يقوم جهاز كهربائي حراري صغير بتشغيل مبرد صغير ويطرد الحرارة إلي الوسط المحيط عند درجة 290K وكانت أكبر قيمة للقدرة المستهلكة في الجهاز 100W وكان الحمل الحراري أي كمية الحرارة المتسربة خلال الجدران والتي لا بد أن تطرد بواسطة الجهاز الكهربائي - الحراري علي المبرد هو 350W - ما هي أقل درجة حرارة يمكن حفظها بالمبرد ؟

الجهاز الكهربائي الحراري عبارة عن مضخة حرارية تنطبق عليها نفس القيود الدينامية الحرارية كأى مضخة حرارية أخرى . يمكن الحصول علي أقل درجة حرارة عندما يعمل الجهاز انعكاسيا بقدرته القصوى بتطبيق معادلة المضخة الحرارية الانعكاسية وهي :-

$$\left| \frac{W}{Q_C} \right| = \frac{T_H}{T_C} - 1 \quad \text{or} \quad T_C = \frac{T_H}{\left| \frac{W}{Q_C} \right| + 1}$$

وبأستخدام الكميات الآتية في التعويض :

$$T_H = 298 K^o , \quad W = 100 W , \quad Q_C = 350 W$$

$$T_C = \frac{298}{\frac{100}{350} + 1} = 231.8 K \quad \text{نجد أن}$$

(٣) إذا كان الوسط الشغال في آلة حرارية تعمل في دورة أوتو (الشكل (٤.٧)) علي صورة غاز مثالي سعته

الحرارية ثابتة وتساوي $C_p = 29.20 J / mol.K, C_v = 20.88$ وكانت شروط الدورة عند النقطة (١) هي

$T_1 = 330K, P_1 = 100Kpa$ ونسبة الأنضغاط في هذه الآله تؤدي إلي تغيير الضغط إلي $P_2 = 1500 Kpa$ وأن

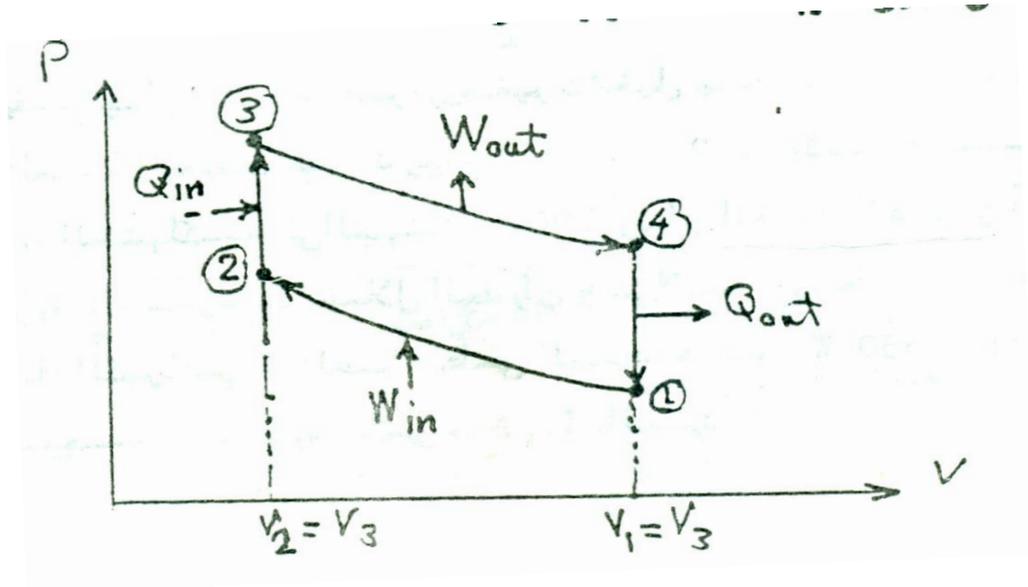
الحرارة المضافة في الخطوة 2 → 3 كافية لكي تجعل $T_3 = 24.s0 K$ أوجد قيمة كل من Q ، W الخطوات الدورة

الأربع وكذلك الشغل الصافي في الدورة وكذلك الكفاءة الحرارية للدورة .

الحل :

تتكون دورة أوتو من خطوتين ثابتتين الحجم يتم الأنتقال الحراري فيهما متصلين بمنحنين أدياباتين كما هو موضح

بالشكل (٤.٧) لحساب الكميات المطلوبة يلزمنا أولاً : أن نعين درجات الحرارة في مختلف نقط الدورة



الشكل (٤.٧)

$$T_3 = 2450 K^0 , T_1 = 330 K^0$$

الشكل (٤.٧)

وحيث أن الخطوة 1 → 2 انعكاسية وأدياباتييه ينتج أن :-

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\begin{aligned} \therefore T_2 &= T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ &= \frac{C_P}{C_V} = \frac{29.20}{20.88} = 1.4 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\gamma-1}{\gamma} = 0.285$$

$$\therefore T_2 = 230 \left(\frac{1500}{100} \right)^{0.285} = 714 K$$

$$\therefore \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} , \quad \left(\frac{T_4}{T_3} \right) = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

حيث أن $V_1 = V_4$ ، $V_2 = V_3$ من الرسم ينتج أن :-

$$\frac{T_1}{T_2} = T \frac{T_4}{T_3} \quad \therefore T_4 = T_4 \frac{T_1}{T_2} = \frac{330 \times 2450}{714}$$

$$\therefore T_4 = 1132 \text{ } ^\circ K$$

اذن الآن يمكن حساب كل من Q ، W للخطوات الأربع كالآتي :-

$$\text{Step } 1 \rightarrow 2 : Q_{12} = 0 \quad W_{12} = -\Delta u_{12} = -C_v (T_2 - T_1) = -8018 J / mol_o$$

$$\text{Step } 2 \rightarrow 3 : W_{23} = 0 \quad Q_{23} \Delta u_{12} = -C_v (T_3 - T_2) = 36248 J / mol_o$$

$$\text{Step } 3 \rightarrow 4 : Q_{34} = 0 \quad W_{34} = -\Delta u_{34} = -C_v (T_4 - T_3) = 2752 J / mol_o$$

$$\text{Step } 4 \rightarrow 1 : W_{41} = 0 \quad Q_{41} \Delta u_{41} = -C_v (T_1 - T_4) = -16746 J / mol_o$$

$$W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} = -8018 + 27520 = 19502 J / mol_o = \text{الشغل الصافي في الدورة}$$

$$\eta = \frac{w_{\text{cycle}}}{Q_{\text{in}}} = \frac{19502}{36248} = 0.538$$

كفاءة الدورة الحرارية هي

ويمكن استخدام معادلة أوتو لحساب الكفاءة وهي :-

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{330}{714} = 0.538$$

(٤) تنتقل الحرارة مباشرةً من خزان حراري عند 553 K إلي خزان حراري آخر عند 278 K وكانت كمية الحرارة

المنتقلة هي 100 KJ ما هو التغيير الكلي في الأنتروبيا لهذه العملية .

الحل :-

درجتا الحرارة للخزانين الحراريين هما :-

$$T_H = 553 \text{ } ^\circ K , T_C = 278 \text{ } ^\circ K$$

وحيثُ أن كمية الحرارة المنتقلة هي 100 KJ أذن الحرارة الخارجة من الخزان H

$$Q_H = -100 \text{ KJ} \quad (\text{heat out of reservoir H})$$

$$Q_C = +100 \text{ KJ} \quad (\text{heat in of reservoir C})$$

ولكن $S = \frac{Q}{T}$ للخزانات الحرارية ومنه

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{100}{553} = -0.181 \quad KJ / K$$

$$\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C} = -\frac{100}{278} = 0.360 \quad KJ / K$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_H + \Delta S_C = -0.181 + 0.360 = 0.179 \quad KJ / K$$

ويمكن الحصول علي نفس النتيجة باستخدام المعادلة

$$\begin{aligned} \Delta S_{total} &= Q_C \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right) = 100 \left(\frac{553 - 278}{553 \times 278} \right) \\ &= +0.179 \quad KJ / K \end{aligned}$$

الفصل الرابع

" THERMODYNAMIC FUNCTIONS " دوال الديناميكا الحرارية

١ - الطاقة الداخلية (U) Internal Energy :

$$dQ = dU + P dV$$

$$\therefore dU = T dS - P dV$$

٢ - الحرارة الكلية (الاحتواء الحراري) (الانتالبيا (H)) :

Total heat (heat content) or (Enthalpy)

$$H = U + PV$$

وحدة (H) هي نفسها وحدة (U) والمهندسون يفضلون الانتالبيا عن الطاقة الداخلية في كثير من التطبيقات

العملية

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$\therefore dH = T dS + V dP$$

عند ثبوت الضغط $dH = dQ$

$$\therefore C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

بينما :

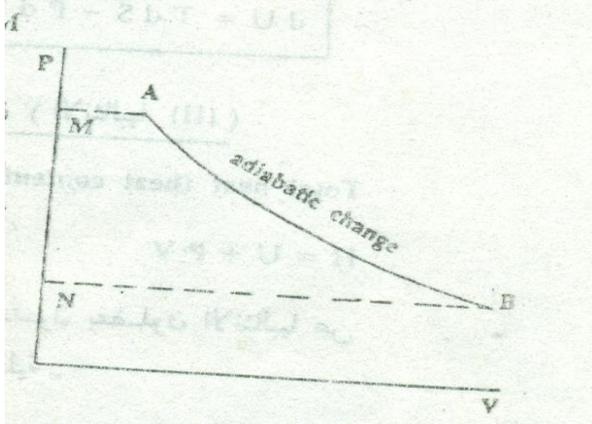
$$C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v$$

في التغير المكظوم القابل للعكس :

$$dH = VdP$$

$$\begin{aligned} \therefore H_B - H_A &= \int_A^B NdP \\ &= \text{area } ABNM \end{aligned}$$

المساحة ABNM موضحة في الشكل (٥.١)



الشكل (٥.١)

في أي تغير حالة (change of state) مثل التبخر أو الانصهار يكون الضغط ثابتاً وبذلك يكون التغير في الأنتالبي هو كمية الحرارة المعطاة أو المفقودة أثناء التغير أي يساوي الحرارة الكامنة (latent heat).

٣- الجهد الحراري الديناميكي عند ثبوت الحجم (الطاقة الحرة) أو (دالة هلمهولتز) (F) :

Thermodynamic potential at constant volume (Free - energy) or (Helmholtz function)

$$F = U - TS$$

$$\therefore dF = dU - TdS - SdT$$

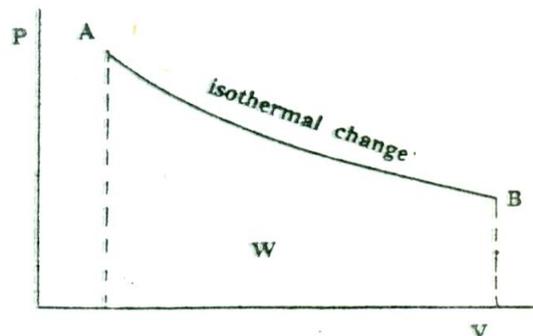
$$\therefore dF = -PdV - SdT$$

في تغير قابل للعكس عند ثبوت درجة الحرارة :

$$dF = -PdV$$

$$\therefore F_B - F_A = -\int_A^B PdV = -W$$

الشكل (٥.٢)



حيثُ أن

$$dF = -P dV - SdT$$

$$\therefore S = -\left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_V$$

في أي عملية قابلة للعكس عند ثبوت درجة الحرارة وثبوت الحجم

$$dF = 0$$

أي أن الطاقة الحرة تظل ثابتة أثناء هذه العملية .

٤ - الجهد الحراري الديناميكي عند ثبوت الضغط (دالة جيبس) (G) :

Thermodynamic potential at constant Pressure (Gibbs function)

$$G = F + PV$$

$$\therefore G = U - TS + PV$$

$$\begin{aligned} \therefore dG &= dU - TdS - SdT + PdF + VdP \\ &= dU - dU - PdV - SdT + PdV + VdP \\ &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

$$\therefore dG = VdP - SdT$$

في أي تغيير حالة تكون درجة الحرارة ثابتة والضغط ثابت . أي أن دالة جيبس ثابتة أثناء تغيير الحالة مثل ما يحدث في التبخر والانصهار والتسامي .

نظرية التفاضل التام : **Exact equations** :

إذا كانت لدينا علاقة بين المتغيرات (x) ، (y) ، (z) وفرضنا أن (z) دالة لكل من (x) ، (y)

$$\therefore dz = \left(\frac{\delta z}{\delta x}\right)_y dx + \left(\frac{\delta z}{\delta y}\right)_x dy$$

$$M = \left(\frac{\delta z}{\delta x}\right)_y , \quad N = \left(\frac{\delta z}{\delta y}\right)_x$$

$$\therefore dz = Mdx + Ndy$$

حيثُ (z) ، (M) ، (N) دوال لكل من (x) ، (y)

تفاضل (M) جزئياً بالنسبة إلى (Y) ، تفاضل (N) جزئياً بالنسبة إلى (X)

$$\therefore \left(\frac{\delta M}{\delta y} \right)_x = \frac{\delta^2 z}{\delta x \delta y}$$

$$\left(\frac{\delta N}{\delta x} \right)_y = \frac{\delta^2 z}{\delta y \delta x}$$

$$\therefore \left(\frac{\delta M}{\delta y} \right)_x = \left(\frac{\delta N}{\delta x} \right)_y$$

وهذا هو شرط أن تكون المعادلة (1) معادل تفاضل تام .

: علاقات ماكسويل : Maxwell's relations

وجدنا

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = VdP + TdS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dF = -PdV - SdT$$

أي واحدة من (U) ، (H) ، (G) ، (F) دالة لكل من المتغيرات المستقلة التي تحدد حالة المادة فقط ولا تعتمد

على المسار الذي تم بواسطته التغير . هذه المتغيرات هي درجة الحرارة والانتروبيا والضغط والحجم . وعلى ذلك

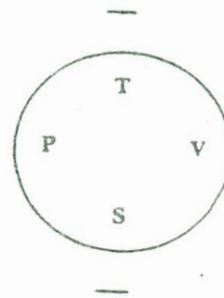
يمكن تطبيق شرط التفاضل التام على المعادلات السابقة .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$



: معادلة (T d S) الأولى : **First (T d S) equation**

أنتروبيا نظام كيميائي هي دالة لكل من (T) ، (V)

$$\therefore dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\therefore TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

ولكن $dU = TdS - PdV$

عند ثبوت الحجم

$$dU = TdS$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\therefore C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

ومن علاقات ماكسويل:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\therefore TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

(٩)

وتسمى معادلة (T d S) الأولى

$$\therefore dS = \left(\frac{C_V}{T} \right) dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

وبتطبيق شرط التفاضل التام :

$$\therefore \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

(١٠)

حيثُ أن (V) دالة لكل من (P) ، (T) :

$$\therefore dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dT + \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T dP$$

$$\therefore \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P}{\left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T} = \frac{-BV}{-K_T V} = \frac{B}{K_T}$$

معادلة (T d S) الأولى هي :

(11)

$$TdS = C_V dT + T \frac{B}{K_T} dV$$

معادلة (T d S) الثانية : Second (T d S) equation :

إذا كانت أنتروبيا أي نظام كيميائي هي دالة لكل من (T) ، (P)

$$\therefore dS = \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P dT + \left(\frac{\delta S}{\delta P} \right)_T dP$$

$$\therefore TdS = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_V dT + T \left(\frac{\delta S}{\delta P} \right)_T dP$$

وحيثُ أن :

$$dH = TdS - VdP$$

عند ثبوت الضغط

$$dH = TdS$$

$$\therefore \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P$$

$$\therefore C_P = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P$$

$$\therefore TdS = C_P dT + T \left(\frac{\delta S}{\delta P} \right)_T dP$$

ومن علاقات ماكسويل:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\delta T}\right)$$

$$\therefore TdS = C_p dT - T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P dP \quad (12)$$

وتسمى معادلة (T d S) الثانية

$$\therefore dS = \left(\frac{C_p}{T}\right)dT - \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P dP$$

وبتطبيق شرط التفاضل التام :

$$\therefore \frac{\delta}{\delta P} \left[\left(\frac{C_p}{T}\right) \right]_T = -\frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\delta C_p}{\delta P}\right) = -T\left(\frac{\delta^2 V}{\delta T^2}\right)_P \quad (13)$$

يمكن كتابة معادلة (T d S) الثانية هكذا :

$$\therefore TdS = C_p dT - TVB dP \quad (14)$$

الفرق بين السعتين الحراريتين : (C_p - C_v) :

معادلتى (T d S) هما :

$$TdS = C_v dT + T\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V dV$$

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_P dP$$

وبطرح المعادلتين :

$$\therefore (C_p - C_v)dT = T\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V dV + T\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_P dP$$

عند ثبوت الضغط فإن:

$$(C_P - C_V) = T \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \quad (15)$$

وحيث أن (T) دالة لكل من (P) ، (T) :

$$\therefore dT = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dT + \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T dP$$

$$\therefore \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_P}{\left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_V}$$

$$\therefore C_P - C_V = -T \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P^2$$

$$\boxed{\therefore C_P - C_V = K_T V B^2 T}$$

(16)

لجميع المواد المعروفة $\left[\left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T \right]$ سالبة لأن أي زيادة في الضغط يتبعها نقص في الحجم .

ومن المعادلة

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_P^2 \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_T$$

$$\therefore C_P - C_V > 0$$

حيث أن :

$$B = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P = 0$$

$$\therefore C_P - C_V = 0$$

عند أقصى كثافة :

وهذا ما يحدث للماء في درجة 4⁰ مئوية .

مثال : أحسب السعة الحرارية للنحاس تحت حجم ثابت عند درجة الصفر المئوي علماً بأن :

$$C_p = 379.962 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$B = 50.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$K_T = 0.185 \times 10^{12} \text{ N m}^{-2}$$

$$V = 112 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$$

$$C_p - C_v = K_T V B^2 T$$

$$= 0.185 \times 10^{12} \times 112 \times 10^{-6} (50.1 \times 10^{-6})^2$$

$$= 14.198 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\therefore C_v = 379.962 - 14.198$$

$$= 365.764 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

الفرق بين السعتين الحراريتين للغاز المثالي :

$$PV = RT$$

$$\therefore \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T = -\frac{R}{V}$$

$$\therefore C_p - C_v = \frac{R^2}{P^2} \cdot \frac{P}{V} \cdot T = R$$

معادلة (T d S) الثالثة :

$$\therefore dU = \left(\frac{\delta U}{\delta P} \right)_V dP + \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_P dV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$\therefore TdS = T \left(\frac{\delta U}{\delta P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_P + P \right] dV$$

$$= \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V \left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_P + P \right] dV$$

$$= C_v \left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_V dP + \left(\frac{\delta H}{\delta V} \right)_P dV$$

$$= C_v \left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_V dP + \left(\frac{\delta H}{\delta V} \right)_P \left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_P dV$$

$$\therefore TdS = C_v \left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_V dP + C_p \left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_P dV$$

(١٧)

$$\therefore TdS = C_V \frac{K_T}{B} dP + \frac{C_P}{BV} dV$$

كمية الحرارة المنتقلة في عملية قابلة للعكس بتغير فيها الضغط عند ثبوت درجة الحرارة :

معادلة (T d S) الثانية :

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP$$

في التغير ثابت الدرجة :

$$\begin{aligned} \therefore Q &= -T \int \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dp \\ &= -T \int V B dP \end{aligned}$$

يمكن حساب هذا التكامل لو عرفت العلاقة بين (B) ، (P) وبين (V) ، (P) فلو كانت المادة جسماً صلباً

أو سائلاً فإن كلاً من (V) ، (B) لا يتغير تغيراً ملموساً بالضغط فمثلاً : التغير في حجم مول واحد من الزئبق في

درجة ٠ م هو من $10^{-1} \times 14.72$ إلى $10^{-1} \times 14.67$ متر^٣ إذا زاد الضغط من صفر إلى ١٠٠٠ جوي ويتغير

معامل التمدد (B) بنسبة ٤٪ فقط ومع ذلك يمكن أحلال متوسط الحجم (V) بدلاً من (V) ومتوسط معامل التمدد

(B) بدلاً من (B) في المعادلة السابقة وتصبح :

$$Q = -T \bar{V} \bar{B} (P_2 - P_1)$$

ويتضح من هذه المعادلة أنه بزيادة الضغط في عملية تتم عند ثبوت درجة الحرارة فإن (Q) تكون سالبة بمعنى أن

المادة تفقد الحرارة إذا كانت (\bar{B}) موجبة . ولكن للمواد التي لها معامل تمدد سلب مثل الماء بين درجتى ٠ م إلى

٤ م فإن زيادة الضغط عند ثبوت درجة الحرارة يجعل (Q) موجبة أي أن المادة تمتص حرارة .

الشغل المبذول في عملية قابلة للعكس يتغير فيها الضغط عند ثبوت درجة الحرارة :

$$W = \int P dV$$

ولكن

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dT + \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T dP$$

في العملية التي تتم مع ثبوت درجة الحرارة :

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T dP$$

$$= -VK_T dP$$

$$\therefore W = \int -VK_T P dP$$

$$= -\frac{\bar{V} \bar{K}_T}{2} (P_f^2 - P_i^2)$$

(١٩)

التغير في درجة الحرارة في عملية قابلة للعكس يتغير فيها الضغط في تغير مكظوم :

معادلة (T d S) الثانية :

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP$$

في تغير مكظوم :

$$0 = C_p dT - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP$$

$$\therefore dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP$$

$$\therefore dT = \frac{TVB}{C_p} dP$$

في حالة الأجسام الصلبة والسوائل لا تتغير درجة الحرارة تغيراً ملحوظاً بزيادة الضغط حتى لو وصل إلي

١٠٠٠ جوي . وكذلك لوحظ أن (Cp) لا يتغير بمثل هذا الضغط .

$$\therefore \Delta T = \frac{T \bar{V} \bar{B}}{C_p} (P_f - P_i) \quad (20)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن زيادة الضغط في عملية مكثومة تتسبب في رفع درجة حرارة المادة إذا كان معامل تمددها موجباً ، أما إذا كانت (B) سالبة فإن المادة تبرد بزيادة الضغط .

معادلة الطاقة: (Energy equation):

$$dU = TdS - PdV$$

ولكن معادلة (T d S) الأولى هي :

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v dV$$

$$\therefore dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v - P \right] dV$$

$$\therefore \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_T = T \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_v - P \quad (21)$$

تسمى هذه المعادلة معادلة الطاقة

مثال : الطاقة الداخلية للغاز المثالي :

$$PV = RT$$

$$\therefore \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_v = \frac{R}{V}$$

$$\therefore \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_T = \frac{RT}{V} - P = 0$$

أي أن الطاقة الداخلية للغاز المثالي لا تتوقف علي الحجم إنما تتوقف فقط علي درجة الحرارة .

مثال: الطاقة الداخلية لمادة تتبع معادلة فاندرفالز :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\therefore \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\therefore \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_T = T \frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

$$= \frac{a}{V^2}$$

:. الطاقة الداخلية لمادة تتبع معادلة فاندرفالز تتوقف علي الحجم

(U) دالة لكل من (V) ، (T):

$$\therefore dU = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V dT + \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_T dV$$

$$= C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$\therefore U = \int C_V dV - \frac{a}{V} + \text{constant}$$

أي أن الطاقة الداخلية تزداد بزيادة الحجم.

تمارين

س ١: إذا زاد الضغط على ٢٠٠ جرام من الماء في عملية قابلة للعكس مع ثبوت درجة الحرارة عند ٠°م من صفر إلى ٣٠٠٠ جوي أحسب :

(أ) الحرارة المنتقلة
 (ب) الشغل المبذول
 (ج) التغير في الطاقة الداخلية .

معامل تمدد الماء عند ٠°م = $10^{-6} \times 67$ كلفن^{-١}

معامل الانضغاط = $10^{-11} \times 43$ متر^٢ نيوتن^{-١}

حيثُ أن الزيادة في الضغط كبيرة جداً فلا يمكننا إهمال التغير في الحجم .

$$K_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T$$

$$\therefore dV = -K_T V dP$$

$$\therefore \frac{dV}{V} = -K_T dP$$

$$\therefore V = V_0 \exp (-K_T P)$$

لأن الضغط الابتدائي = صفر .

(أ) معادلة (T d S) الثانية :

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP$$

وعند ثبوت درجة الحرارة :

$$\begin{aligned}
 \therefore Q &= -T \int \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP = -T \int_0^P BV dP \\
 &= -T \int_0^P BV_0 \exp(-KP) dP \\
 &= \frac{TBV_0}{K} [1 - \exp(-KP)] \\
 &= \frac{-273(-67 \times 10^{-6}) \times 0.2}{43 \times 10^{-11}} \times [1 - \exp(-43 \times 10^{-11} \times 3000 \times 1.013 \times 10^5)] \\
 &= 85.074 [1 - 0.878] \\
 &= 1038 \text{ J}
 \end{aligned}$$

(ب)

$$\begin{aligned}
 W &= \int_0^P PdV = KV_0 \int_0^P \exp(-KP) PdP \\
 &= V_0 \left[-\frac{1}{K} - \exp(-KP) \left(P + \frac{1}{K} \right) \right] \\
 &= 3642 \text{ J}
 \end{aligned}$$

(ج)

$$\begin{aligned}
 U &= Q - W \\
 &= 1038 + 3642 = 4680 \text{ J}
 \end{aligned}$$

س٢: أحسب التغير في درجة الحرارة إذا تعرض حجم معين من الماء عند درجة ٧°م للعمليات الآتية :

(أ) تغير في الضغط قدره ١٠ جوي في عملية مكظومة .

(ب) تغير في الحجم قدره ٠.١٪ في عملية مكظومة .

علماً بأن :

$$\begin{aligned}
 B &= 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \\
 K_T &= 2 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}
 \end{aligned}$$

(أ) معادلة (T d S) الثانية :

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P dP$$

$$\Delta T = \frac{TV B}{C_p} \Delta P$$

في عملية مكثومة:

$$C_p = m C_p = (V \times 1000) \times 4180$$

حيثُ C_p هي السعة الحرارية للماء الذي حجمه (V)

$$\begin{aligned} \therefore \Delta T &= \frac{280 \times V \times 1.5 \times 10^{-4} \times 1.013 \times 10^5 \times 10}{V \times 1000 \times 4180} \\ &= 0.0102 \text{ K} \end{aligned}$$

لأن كثافة الماء = 1000 Kg m^{-3}

(ب) معادلة (T d S) الأولى :

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V dV$$

$$TdS = C_v dT + T \frac{B}{K_T} dV$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta T &= - \frac{T B K_T}{C_v} \Delta V \\ &= \frac{-280 \times 1.5 \times 10^{-4} \times 2 \times 10^9 \times V \times 10^{-3}}{V \times 1000 \times 4180} \\ &= 0.0201 \text{ K} \end{aligned}$$

في هذا الحل وضعنا الحرارة النوعية للماء :

$$C_p = C_v = 4180 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

وكان من الأفضل حساب (C_v) من العلاقة :

$$C_p = C_v = T V K_T$$

$$C_p = 4180 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ حيثُ أن}$$

$$\therefore C_v = 4167.4 \text{ Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

والفرق بسيط كما واضح

س٣: في عملية ما وجد أن

$$\Delta G = -16 \times 10^7 \text{ J at } 0^\circ \text{ C}$$

$$\Delta G = -15.78 \times 10^7 \text{ J at } 0^\circ \text{ C}$$

فإذا كانت العلاقة بين ΔG ودرجة الحرارة هي علاقة خطية، أحسب قيمة ΔH عند 0° C .

حيثُ أن :

$$G = H - TS$$

$$\begin{aligned} \therefore dG &= dH - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT \end{aligned}$$

$$\therefore S = -\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P$$

$$\therefore G = H + T\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P$$

$$\therefore \Delta H = \Delta G - T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P$$

at 0° C :

$$\Delta G = -16 \times 10^7 \text{ J}$$

$$T = 273$$

$$\therefore d\Delta G = (0.1578 \times 10^7) - (-16 \times 10^7) = 0.22 \times 10^7 \text{ J}$$

$$dT = 10 \text{ K}$$

$$\therefore \Delta H = -16 \times 10^7 - 273 \left[\frac{0.22}{10} \times 10^7 \right]$$

$$= -16 \times 10^7 - 16 \times 10^7$$

$$= -22 \times 10^7 \text{ J}$$

س٤: أحسب (C_p) للبنزين عند 20° C إذا علم أن :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right) = 0.02387 \text{ K atm}^{-1}$$

$$B = 0.00124 \text{ K}^{-1}$$

$$\text{density} = 878.4 \text{ Kg m}^{-3}$$

معادلة (T d S) الثانية :

$$T dS = C_p dT - TV B dP$$

$$\therefore \left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_S = - \frac{TV B}{C_p}$$

$$\therefore C_p = \frac{-TV B}{\left(\frac{\delta T}{\delta P} \right)_S}$$

$$\begin{aligned} \therefore C_p &= \frac{-293 \times 0.00124}{878.4 \times \frac{0.02387}{1.013 \times 10^5}} = \frac{0.36332}{20.7 \times 10^{-5}} \\ &= 1755.17 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$C_p - C_v = TV B^2 K_T$$

$$\therefore \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_T = TB \frac{C_p - C_v}{TV B^2} - P$$

$$= \frac{C_p - C_v}{VB} - P$$

$$= \frac{835.326 - 640.724}{0.0372 \times \frac{1}{0.977}} - 1.013 \times 10^5$$

$$= -0.9 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$$

أسئلة عامة

السؤال الأول:

ضع دائرة حول أفضل إجابة ممايلي :

- ١- العملية الأيزوثرمية هي العملية التي تحدث للنظام بدون أن تتغير :
أ- كمية حرارته ب- درجة حرارته ج- ضغطه د- حجمه
- ٢- محيط النظام هو :
أ- كل مايقع خارج حدود النظام ب- غلاف يحوي النظام ويفصله عن الخارج
ج- النظام الذي يستخدم في التجربه د- جزء معين من الكون داخل سطح ما
- ٣- الإتزان الترموديناميكي هو أن يكون النظام في حالة إتزان :
أ- حراري ب- ميكانيكي ج- كيميائي د- جميعها
- ٤- تعتمد الإنتالبي للغازات المثالية على :
أ- ضغط الغاز ب- درجة حرارة الغاز ج- الإنتروبييا د- حجم الغاز
- ٥- جميع الآلات الحرارية كفاءتها :
أ- أقل من الواحد الصحيح ب- أكبر من الواحد الصحيح
ج- مساوية للواحد الصحيح د- مساوية للصفر

السؤال الثاني:

أ- أكمل الفراغات التاليه :

- ١- إذا كانت كفاءة آلة كارنو الحرارية ٤٠ % ودرجة حرارة الخزان البارد ٧٠°c فإن درجة حرارة الخزان الساخن هي

ب- علل كل ممايأتي :

- ١- بُرودة المياه داخل القفل.
- ٢- لكي تتغير المادة من حالة إلى أخرى يجب أن نمدها أو نسحب منها كمية من الحرارة .
- ٣- تؤول الإنتروبييا في نظامنا الكوني إلى نهاية عظمى .
- ٤- التمدد الأيزوثيرمال يكون مصحوباً باكتساب كمية من الحرارة .

السؤال الرابع:

أشرح أى من الدورات الآتية:

- دورة أوتو – دورة ديزل – دورة جول – دورة كارنو مستنجا تعبيراً لكفاءة الآلة الحرارية التى تعمل بموجب هذه الدورة.

امتحانات سابقة



الكلية: كلية العلوم بقنا
القسم: الفيزياء امتحان مادة: ديناميكا حرارية الفرقة: الثانية الشعبة: الفيزياء والرياضيات
الفصل الدراسي: الأول العام الجامعي: ٢٠١٢/٢٠١٣ التاريخ: الأحد ٢٠١٣/١/٢٠
الزمن: ساعتان

أجب عن أربعة أسئلة مما يأتى:

(٢٥ درجة)

..... السؤال الأول

(أ) - ضع دائرة حول أفضل إجابة ممايلي :

- ١ - العملية الأيزوثرمية هي العملية التي تحدث للنظام بدون أن تتغير :
 أ- كمية حرارته ب- درجة حرارته ج- ضغطه د- حجمه
 ٢ - الإيزان الترموديناميكي هو أن يكون النظام في حالة إيزان :
 أ- حراري ب- ميكانيكي ج- كيميائي د- جميعها
 ٣ - جميع الآلات الحرارية كفاءتها :
 أ- أقل من الواحد الصحيح ب- أكبر من الواحد الصحيح
 ج- مساوية للواحد الصحيح د- مساوية للصفر
 (ب) - أثبت أن ميل المنحنى PV للغاز المثالي يساوي مقدار سالب في حالة العملية الأديباتيكية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الأيزوثرمي عند نفس قيم PV

السؤال الثاني:..... (٢٥ درجة)

- (أ) - ميز بين كل من :
 الآلة الحرارية والمضخة الحرارية - العملية الأيزوثرمية والعملية الأديباتيكية
 (ب) - اذكر معادلة فاندرويلز وبين كيف يمكن تصحيح كل من الضغط والحجم في هذه المعادلة

السؤال الثالث:..... (٢٥ درجة)

- (أ) - اشتق تعبيراً للشغل المبذول بواسطة غاز يتبع معادلة فاندرويلز.
 (ب) - اثبت أن التمديدية الحجمية للغاز المثالي تساوي مقلوب درجة حرارته المطلقة

السؤال الرابع:..... (٢٥ درجة)

- أشرح أى من الدورات الآتية: دورة أوتو - دورة ديزل - دورة جول - دورة كارنو مستجاً تعبيراً لكفاءة الآلة الحرارية التي تعمل بموجب هذه الدورة.

السؤال الخامس:..... (٢٥ درجة)

- (أ) - اشتق معادلات ماكسويل الأربعة في الديناميكا الحرارية

الديناميكا الحرارية - أ. د/محمود دنقل

- (ب) - بين أن معامل تمدد غاز فاندرويلز هو:

$$B = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

وماهى العلاقة لغاز مثالي (a = b = 0) ؟



المادة: ديناميكا حرارية
زمن الإمتحان: ساعتان



جامعة جنوب الوادى

كلية العلوم بقنا

الفرقة: الثانية **شعبة:** الفيزياء والرياضة

تاريخ الإمتحان: الخميس ٢٨ / ١ / ٢٠١٠

أجب عن ثلاثة أسئلة مما يأتي

السؤال الأول:

أ - عرف الآتى:

- العملية الأديباتيكية - الآلة الحرارية - التوازن الديناميكي الحرارى
ب - اثبت أن ميل المنحنى PV للغاز المثالى يساوى مقدار سالب فى حالة العملية الأديباتيكية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الأيزوثرمى عند نفس قيم PV .

السؤال الثانى:

اشرح دورة أوتو واستنتج الكفاءة الحرارية لهذه الدورة.

السؤال الثالث:

- أ - اشتق معادلات ماكسويل الأربعة فى الديناميكا الحرارية
ب - بين أن معامل تمدد غاز فاندرويلز هو:

$$B = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

وماهى العلاقة لغاز مثالى (a = b = 0) ؟

السؤال الرابع:

- أ - اشتق معادلة Tds الأولى فى الديناميكا الحرارية
ب - اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت كمية الحرارة



جامعة جنوب الوادى

كلية العلوم بقنا

الفرقة : الثانية تربية شعبة: الرياضه + طبيعه وكيمياء المادة : ديناميكا حرارية

تاريخ الإمتحان الأحد ١٨ مايو ٢٠١٤

السؤال الأول :

أ - أ عرف الآتى:

- العملية الأديباتيكية - الآلة الحرارية - التوازن الديناميكي الحرارى
ب - اثبت أن ميل المنحنى PV للغاز المثالى يساوى مقدار سالب فى حالة العملية الأديباتيكية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الأيزوثرمى عند نفس قيم PV .

السؤال الثانى

أ- اشرح دورة أوتو واستنتج الكفاءة الحرارية لهذه الدورة.

ب- اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت درجة الحرارة

السؤال الثالث :

أ- اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت كمية الحرارة.

ب- اشتق معادلات ماكسويل الأربعة فى الديناميكا الحرارية.



جامعة جنوب الوادي
كلية العلوم بقنا

الفرقة : الرابعة تربية (تخلف ثانية) شعبة: الرياضيات المادة: ديناميكا حرارية
تاريخ الإمتحان: الإثنين ٢٠١٤/٥/١٢

السؤال الأول :

أ- عرف الآتى:

العملية الأدياباتية - الآلة الحرارية - التوازن الديناميكي الحرارى
ب- اثبت أن ميل المنحنى PV للغاز المثالى يساوى مقدار سالب فى حالة العملية الأدياباتية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الأيزوثرمى عند نفس قيم PV .

السؤال الثانى

أ- اشرح دورة أوتو واستنتج الكفاءة الحرارية لهذه الدورة.
ب- اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت درجة الحرارة

السؤال الثالث :

أ- اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت كمية الحرارة.
ب- اشتق معادلات ماكسويل الأربعة فى الديناميكا الحرارية.

إمتحان الفصل الدراسى الثانى - يونيو ٢٠١١

الفرقة : الثانيه تربيه عام شعبة: الطبيعه والكيمياء المادة: ديناميكا حرارية
تاريخ الإمتحان: الأحد ٢٠١١/٦/١٢٣

السؤال الأول :

أ - عرف الآتى:

العملية الأدياباتية - الآلة الحرارية - التوازن الديناميكي الحرارى
ب - اثبت أن ميل المنحنى PV للغاز المثالى يساوى مقدار سالب فى حالة العملية الأدياباتية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الأيزوثرمى عند نفس قيم PV .

السؤال الثانى:

اشرح دورة أوتو واستنتج الكفاءة الحرارية لهذه الدورة.

السؤال الثالث:

أ- اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت كمية الحرارة
ب- اشتق معادلة الطاقة للغاز المثالى

إمتحان الفصل الدراسي الثاني - يونيو ٢٠١١

المادة : ديناميكا حرارية

الفرقة : الثانيه تربيه عام شعبة: الرياضيات
تاريخ الإمتحان: الخميس ٢٣/٦/٢٠١١

السؤال الأول :

أشرح دورة جول واستنتج الكفاءة الحرارية لهذه الدورة.

السؤال الثاني:

أ - اشتق معادلات ماكسويل الأربعة في الديناميكا الحرارية
ب - بين أن معامل تمدد غاز فاندرويلز هو:

$$B = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

وماهى العلاقة لغاز مثالى (a = b = 0) ؟

السؤال الثالث:

أ- اشتق معادله TdS الأولى.

ب- اشتق تعبيراً للشغل المنجز خلال عملية ثرموديناميكية تحت ثبوت درجة الحرارة

أ - عرف الآتى:

العملية الأديباتيكية - الآلة الحرارية - التوازن الديناميكي الحرارى

ب - اثبت أن ميل المنحنى PV للغاز المثالى يساوى مقدار سالب فى حالة العملية الأديباتيكية وأنه أكبر من القيمة المطلقة لميل المنحنى PV الأيزوثرمى عند نفس قيم PV .

الفصل الخامس

الديناميكا الحرارية الإحصائية

Statistical Mechanics: الميكانيكا الإحصائية

تتعامل الميكانيكا الإحصائية مع الأنظمة التي تتكون من عدة جسيمات وكذلك مع الطرق التي تستخدم الخواص التجميعية أو الماكروسكوبية للنظام بدون الأخذ في الاعتبار الحركة الانفرادية للجسيمات المكونة له . وكلمة جسيم Particle تستخدم بصفة عامة (استخدام شاسع) الجسيم الأساسي هو كالألكترون والذرة والجزئ .. الخ والجسيم يُعرف بدقة بأنه وحدة ثابتة من نظام فيزيائي . وليس من الممكن عملية تحديد خواص كل جسيم علي حده ولكن هناك تقسيم إحصائي يمكن عمله باستخدام احتمالية التوزيع وهذا الإجراء الإحصائي يساعد في تعيين الخاصية الجسيمية أو الماكروسكوبية للنظام ككل وفكرة الاحتمالية لا تعني أن الجسيم يتحرك بعشوائية بدون أتباع أية قوانين . وتصلح التحاليل الإحصائية لكثير من النظم الجسيمية وذلك باستخدام التوزيع الاحتمالي للجسيمات .

Statistical Equilibrium : الاتزان الإحصائي

اعتبر أن هناك نظام معزول يتكون من N جسيم . حالات الطاقة المتاحة لهذه الجسيمات هي E_1, E_2, E_3, \dots الخ . هذه الحالات من الطاقة يمكن تصنيفها وربما تكون متصلة وتكون ناتجة عن الطاقة الدوارنية والطاقة الاهتزازية للجسيمات .
بافتراض أنه في وقت ما فإن n_1 من الجسيمات في حالة الطاقة E_1 وأن n_2 من الجسيمات في حالة الطاقة E_2 وهلم جرا .

فيكون العدد الكلي للجسيمات من النظام هو :

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i \quad (i)$$

حيث $i = 1, 2, 3, \dots$

وتكون الطاقة الكلية للنظام هي :

$$U = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots = \sum n_i E_i \quad (ii)$$

المعادلة (ii) تعرف الطاقة الكلية للنظام المتكون من جسيمات غير متفاعلة مع بعضها ومن هنا فإن طاقة كل جسيم تعتمد علي إحدائيات كل جسيم في النظام في حالة النظام المعزول فالطاقة الكلية لما تكون ثابتة . أي أنه في حالة النظام المعزول isolated system.

$$U = \sum_i n_i E_i = \text{const } t$$

باعتبار أن كمية من الغاز تحتوي علي عدد N من الجزيئات في درجة حرارة معينة وضغط معين. ويحفظ الحجم V ودرجة الحرارة T وكذلك الضغط P عند قيمة ثابتة أي أن النظام معزول وبالتالي فإن الطاقة الكلية تظل ثابتة . ولكن الجزيئات داخل الغاز تتصادم مع بعضها وكذلك مع جدار الإناء الحاوي لها . ويتبع ذلك التغيير في طاقة الجزيئات من حالة طاقة إلي حالة طاقة أخرى . وهذا يعني أن قيم n_1, n_2, n_3, \dots الخ تتغير باستمرار . ومن هنا يكون من الأدق أن نقول أن كل حالة ميكروسكوبية لنظام يتكون من جسيمات يوجد حالة محددة ومفضله من التوزيع الخاص بها . وعندما يتم التوصيل إلي حالة التوزيع هذه فإن يقال بأن النظام وصل إلي حالة الاتزان الإحصائي Statistical Equilibrium للنظام المعزول فإن قيم n_1, n_2, n_3, \dots الخ تتغير فقط بالقرب من قيم القريبين من التوزيع المحتمل (الأكثر احتمالاً) . ومن هنا تكون المشكلة الأساسية في الإحصاء الديناميكي الحراري هي في الحصول أو التوصل إلي قانون التوزيع الأكثر احتمالاً لمكونات النظام .

عملياً يوجد ثلاث قوانين للتوزيعات الاحتمالية (الأكثر احتمالاً) تستخدم هي :-

(i) قانون التوزيع ماكسويل - بولتزمان Maxwell-Boltzmann Distribution Law

(ii) قانون التوزيع فيرمي - ديراك Fermi-Dirac Distribution Law

(iii) قانون التوزيع بوز - أينشتين Bose-Einstein Distribution Law (Statistics)

النظريات الاحتمالية في الديناميكا الحرارية الإحصائية :**Probability theories in statistical thermodynamics**

يمكن تناول النظريات الهامة في الاحتمالية والشائع استخدامها في الديناميكا الحرارية الإحصائية وهي :-

(١) عدد الطرق والتي تترتب بها عدد N من الجسيمات المتميزة في ترتيب ما .

(٢) عدد الطرق المختلفة لانتقاء Selected عدد n من الجسيمات N_i من عدد $N!$ من عدد N الجسيمات

$$\frac{N!}{(N-n)!n!}$$

المنجزة N عدد الطرق هو

(٣) عدد الطرق المختلفة والتي يمكن أن تترتب بها من الجسيمات الغير متميزة في عدد g من الحالات

التميزة بشرط ألا يكون هناك أكثر من جسيم واحد في كل حالة

$$\frac{g!}{n!(N-n)!}$$

عدد الطرق هو

قانون التوزيع ماكسويل - بولتزمان Maxwell-Boltzmann Distribution Law

بفرض أن هناك نظام يحتوى علي عدد كبير من الجسيمات المتماثلة والمميزة . والجسيمات المتماثلة هي جسيمات

لها نفس التركيب ويكون التمييز بين الجسيمات مبني علي حالاتها الطاقية في وقت ما وكما هو موضح في الشكل

التالي :

الجسيمات التي في حالة الطاقة E_1 عدد ٤ جسيم $n_5 = 1$.

وعدد ٢ جسيم في حالة الطاقة E_2 عدد ٢ جسيم $n_4 = 3$.

وعدد صفر جسيم في حالة الطاقة E_3 عدد صفر جسيم $n_3 = 0$.

وعدد ٣ جسيم في حالة الطاقة E_4 عدد ٣ جسيم $n_2 = 2$.

وعدد واحد جسيم في حالة الطاقة E_5 عدد ١ جسيم $n_1 = 4$.

وبفترض أن حالات الطاقة متاحة لاكتساب أي عدد من الجسيمات . وبالتالي فإنه يفترض أن احتمالية أي جزء

محدد يكون متناسب مع عدد الطرق المختلفة والتي تتوزع بها في حالات الطاقة المتواجدة لتولد الجزء المعين .

وللحصول علي توزيع معين كما هو موضح بالشكل السابق فإن الجسم الأول a في حالة الطاقة E_1 يمكن اختياره بعدد N من الطرق والجسيم الثاني b في حالة الطاقة E_1 يمكن اختياره بعدد (N-1) من الطرق وهكذا . وبالتالي فإن العدد الكلي من الطرق والتي يتم بها اختيار الأربعة جسيمات الأولى (a , b , c , d) في حالة الطاقة E_1 يعطى بالعلاقة الآتية :-

$$N(N-1)(N-2)(N-3) = \frac{N!}{(N-4)!}$$

زيادة علي ذلك فإن الأربعة جسيمات في حالة الطاقة E_1 يمكن أن تترتب في 4! من الترتيبات المختلفة . مثال لذلك : , cdab , bcda , abcd وبالتالي يكون هناك ٢٤ طريقة لهذا الترتيب (4×3×2) مضروب 4 ولكن ليس مهما لهذه الجسيمات أن تترتب في ترتيب معين في حالة الطاقة E_1 لأنها متماثلة وذلك يعني أن العدد الكلي للطرق المميزة المختلفة هي :-

$$\frac{N!}{4!(N-4)!}$$

وبصفة عامة إذا كانت الحالة الأولى تحتوى علي n_1 من الجسيمات فإن الطرق المختلفة المميزة لترتيب n_1 من الجسيمات في الحالة E_1 هي :-

$$P_1 = \frac{N!}{4!(N-4)!} \quad (i)$$

وللحالة الثانية E_2 فيكون فقط (N- n_1) من الجسيمات متاحا و n_2 من الجسيمات في الحالة E_2 . عدد الطرق المختلفة المميزة يكون :-

$$P_2 = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \quad (ii)$$

إذا استمرت هذه العملية لكل الحالات المتاحة فإن العدد الكلي للطرق المختلفة المميزة يمكن الحصول عليه بضرب P_1 , P_2 , P_3 الخ أي أن :-

$$P = P_1 \times P_2 \times P_3 \times \dots$$

$$\therefore P = \left[\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \right] \left[\frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \right] \times \dots$$

$$\therefore P = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

وكما هو موضح في الشكل السابق فإن الطرق المميزة هي :-

$$P = \frac{N!}{4!2!0!3!1!}$$

وهنا فإن مضروب صفر 0! يساوي واحد