



الترموديناميك



السنة الثانية

قسم الفيزياء



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الترموديناميك

الدكتور

كنج حسن الشوفي

أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

جامعة دمشق



الفهرس

11	الفصل الأول: تعاريف و مفاهيم أساسية
13	1-1: التوازن الحراري
15	1-2: مفهوم درجة الحرارة
18	1-3: تأثير درجة الحرارة على بعض الخواص الفيزيائية
27	1-4: موازين الحرارة
35	1-5: سلاله قياس درجة الحرارة
38	1-6: كمية الحرارة و القياسات الحرارية
45	1-7: آليات انتقال الحرارة
52	1-8: أطوار المادة الرئيسية
59	مسائل
63	الفصل الثاني: الغازات المثالية والحقيقية
66	2-1: قوانين الغازات
71	2-2: معادلة الحالة للغاز الكامل
75	2-3: قانون دالتون
76	2-4: معادلة فاندرفالس
79	2-5: درجة الحرارة الحرجة
86	2-6: الطاقة الداخلية للغاز الكامل
93	مسائل
95	الفصل الثالث: النظرية الحركية للغازات
98	3-1: النموذج الجزيئي للغاز الكامل
102	3-2: الطاقة الحركية الوسطية

105	3-3: السرعة الوسطية لجزيئات الغاز
106	3-4: توزيع السرعة الجزيئية
109	3-5: المسار الحر الوسطي
117	مسائل
121	الفصل الرابع : القانون الأول في الترموديناميك
123	4-1: العمل
128	4-2: تمدد أو انضغاط متساوي الدرجة للغاز. الكامل
129	4-3: التكافؤ بين العمل و الحرارة
131	4-4: تابع الطاقة الداخلية
132	4-5: القانون الأول في الترموديناميك
138	4-6: السعة الحرارية
147	4-7: أشكال التحولات الترموديناميكية
169	مسائل
175	الفصل الخامس: القانون الثاني في الترموديناميك
177	5-1: مبرود الدورات الترموديناميكية
181	5-2: التحولات العكوسة و اللاعكوسة
174	5-3: دورة كارنو
190	5-4: دورة كارنو لغاز كامل
194	5-5: دورة أوتو
197	5-6: دورة الديزل
199	5-7: نظرية كلوزيوس
205	5-8: الانتروبية و الصيغة الرياضية للقانون الثاني

207	5-9: انتروبية الغاز الكامل
209	5-10: مخطط T - S
211	5-11: الانتروبية و العكسية
213	5-12: الانتروبية و اللاعكسية
218	5-13: مبدأ ازدياد الانتروبية
227	مسائل
235	الفصل السادس: التوابع و المعادلات الترموديناميكية
237	6-1: تابع هلمهولتز
240	6-2: تابع المحتوى الحراري
242	6-3: - تابع جيبس
244	6-4: معادلة جيبس - هلمهولتز
245	6-5: معادلات ماكسويل
249	6-6: معادلات TdS
254	6-7: معادلة الطاقة
257	6-8: معادلة المحتوى الحراري
258	6-9: معادلة فرق السعتين الحراريتين
261	6-10: معادلة نسبة السعتين الحراريتين
265	مسائل
269	الفصل السابع: توازن الأطوار
271	7-1: معادلة كلوزيوس - كلايرون
274	7-2: الخواص المولية الجزئية
276	7-3: الكمون الكيميائي

277	7-4: حساب الكمونات الكيميائية
279	7-5: مدخل في مفهوم التوازن
282	7-6: التوازن بين طورين لمكون وحيد
283	7-7: توازن جملة مؤلفة من عدة مكونات ذات أطوار متعددة
285	7-8: قاعدة جيبس للأطوار
287	7-9: المخطط الطوري لمكون واحد
290	7-10: المخطط الطوري لمكونين اثنين
293	المراجع
295	الملاحق
311	قائمة المصطلحات

مقدمة

INTRODUCTION

الترموديناميك؛ كلمة مشتقة من الأصل الإنكليزي Thermodynamic و تعني باللغة العربية التحريك الحراري. هذا العلم يعد جزءاً مهماً من علم الفيزياء، حيث يهتم بدراسة عمليات تحول الطاقة الحرارية وانتقالها بين مختلف حالات المادة، الغازية، السائلة والصلبة. إضافة إلى القوانين والعلاقات التي تربط بين مختلف خواص المادة من خلال ما يعرف بقوانين الترموديناميك.

يعد علم الترموديناميك الأساس في الهندسة الحرارية من خلال القوانين و العمليات التي تسمح بتحويل العمل إلى حرارة أو العكس، من أجل وضع التصميم للمحركات البخارية، التوربينات، البرادات وأجهزة التبريد إلى ما هنالك من أجهزة و آلات مختلفة.

إن المفاهيم الفيزيائية التي سنعالجها في هذا المقرر قد صيغت منذ زمن بعيد إلا أنها تعد اللبنة الأساسية للدخول إلى جميع فروع الفيزياء التقليدية والحديثة؛ لذلك فإننا في هذا المقرر سوف نركز اهتمامنا على دراسة الخواص الحرارية الجهرية (العينية) للجمل المادية من وجهة النظر الكلاسيكية؛ تاركين دراسة الخواص المجهرية لمكونات الجملة إلى الميكانيك الإحصائي.

يشتمل هذا الكتاب على سبعة فصول خصصت لمعالجة المبادئ الأساسية في علم التحريك الحراري و الفيزياء الحرارية. فقد قمت في الفصل الأول بعرض لمفهوم التوازن الحراري بين الأجسام المختلفة؛ إضافة إلى آليات انتقال الحرارة بين الأجسام و الطرق المستخدمة في قياس درجة الحرارة. أما الفصل الثاني، فقد خصص لدراسة الجمل الغازية، و تعريف كل من الغازات الحقيقية و الكاملة و خواص كل منها. بينما الفصل الثالث خصص لمناقشة النظرية الحركية للغازات

بغية إعطاء الطالب فكرة عن مفهوم الضغط و درجة الحرارة للغاز من خلال حركة مكوناته. الفصل الرابع اهتم بدراسة القانون الأول في الترموديناميك الذي يعالج التحول بين العمل والطاقة والمفاهيم المرتبطة به. أما الفصل الخامس فقد فرد لدراسة القانون الثاني في الترموديناميك الذي يعالج الاتجاه التلقائي لانتقال العمليات الترموديناميكية والدورات الترموديناميكية. الفصل السادس كرس لدراسة بعض المعادلات والتوابع الترموديناميكية التي لا غنى عنها في تحديد خواص الجملة المدروسة. وأخيراً خصص الفصل السابع لدراسة توازن الأطوار المختلفة للمادة.

أرجو في هذا الكتاب أن أكون قد استطعت تقديم مادة علمية مفيدة تعين طلابنا الأعزاء في فهم مواضيع الفيزياء التي يدرسونها في المستقبل. و الله ولي التوفيق.

المؤلف

الفصل الأول

تعريف و مفاهيم أساسية

Definitions and Concepts

- 1-1: التوازن الحراري
 - 1-2: مفهوم درجة الحرارة
 - 1-3: تأثير درجة الحرارة على بعض الخواص الفيزيائية
 - 1-4: موازين الحرارة
 - 1-5: سلالم قياس درجة الحرارة
 - 1-6: كمية الحرارة و القياسات الحرارية
 - 1-7: آليات انتقال الحرارة
 - 1-8: أطوار المادة الرئيسية
- مسائل



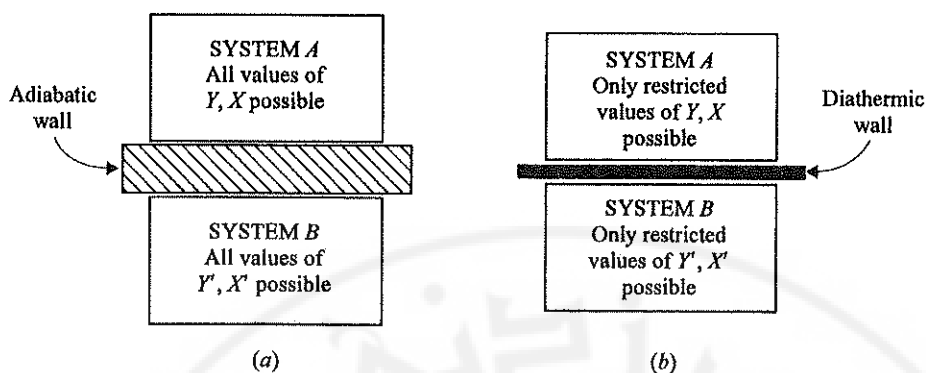
تعريف و مفاهيم أساسية

Definitions and Concepts

1-1: التوازن الحراري Thermal Equilibrium

تتغير بعض خواص الأجسام بحسب الوسط الحراري الموجودة فيه، فمثلاً: عند سحب جسم من البراد إلى الوسط الخارجي، فإن الشروط المحيطة بالجسم سوف تتغير؛ مما يسبب تغييراً في خواصه الفيزيائية المختلفة وهذا يحدث أيضاً عند وضع الجسم في فرن حار. فعلى سبيل المثال: حجوم السوائل تزداد بازدياد درجة الحرارة، أسلاك المعادن يزداد طولها بزيادة درجة الحرارة، المقاومة الكهربائية للسلك تزداد مع ازدياد درجة الحرارة. وسوف نستخدم أياً من هذه الخواص كقاعدة أساسية لبناء الأدوات المساعدة لنا في توضيح مفهوم درجة الحرارة وقياسها.

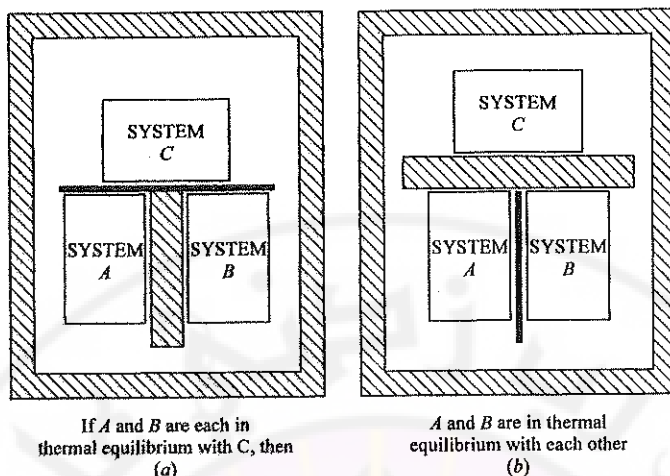
لنعبر عن واقع أي جملة System بقيمتين لخاصيتين نرمز لهما بالرمزين X, Y من أجل شروط مفروضة على الجملة. إن حالة الجملة التي يكون فيها للرمزين X, Y قيم محددة ثابتة لمدة زمنية طويلة مع بقاء الشروط الخارجية المطبقة ثابتة تسمى " الحالة التوازنية ". هذه الحالة التوازنية للجملة تتعلق بالحالة التوازنية للجمل الأخرى المجاورة، وبطبيعة الجدار الفاصل بين الجمل، حيث يمكن الإشارة إلى أن هذه الجدران يمكن أن تكون ناقلة للحرارة أو كظومة Adiabatic (لا تسمح بمرور الحرارة من خلاله). إذا كان الجدار الفاصل كظوماً، فإن الحالة X, Y للجملة A و الحالة X', Y' للجملة B يمكن أن تمثل حالات توازن من أجل أية قيم لهذه المتحولات الأربعة شريطة ألا يتحطم هذا الجدار. الشكل (1-1a).



الشكل (1-1)

أما إذا كانت الجملتان مفصولتين عن بعضهما بجدار ناقل الشكل (1-1b) فإن قيم المتحولات الأربعة X, Y, X', Y' سوف تتغير تلقائياً حتى حصول حالة توازن حراري (في حالة حرارية واحدة). إذاً التوازن الحراري هو الحالة الحرارية التي تحصل بين جملتين أو أكثر و مميزة بقيم محددة لمتحولات هذه الجمل عند حصول الاتصال بين هذه الجمل عبر جدار ناقل.

لنكن الجملتان A, B المفصولتان عن بعضهما البعض بواسطة الجدار الكظوم الشكل (1-2). بينما كل منهما متصلة مع الجملة الثالثة عبر جدار ناقل الشكل (1-2a) وبحسب الشكل (1-2b) تكون كل من الجملتين A, B متوازنة حرارياً مع الجملة C وهذه الحالة لن تتغير إذا استبدلنا الجدار الكظوم بجدار آخر ناقل بين الجملتين A, B الشكل (1-2b). كذلك يمكن أن نحقق التوازن بين هذه الجمل فيما لو جعلنا الجملة A في حالة توازن مع الجملة C أولاً ثم الجملة B مع الجملة C على حدة (على فرض أن حالة الجملة C واحدة في الحالتين)، فإذا اتصلت الجملتين A و B بعد ذلك عبر جدار ناقل فإنهما سوف تكونان في حالة توازن حراري أيضاً.



الشكل (1-2)

من هذه التجارب والوقائع نستطيع القول: إن الجملتين المتوازنتين حرارياً مع جملة ثالثة تكونان متوازنتين حرارياً فيما بينهما. هذه الخاصة الهامة تعبر عما يسمى "المبدأ الصفر" أو أحياناً "بالقانون الصفر في الترموديناميك".

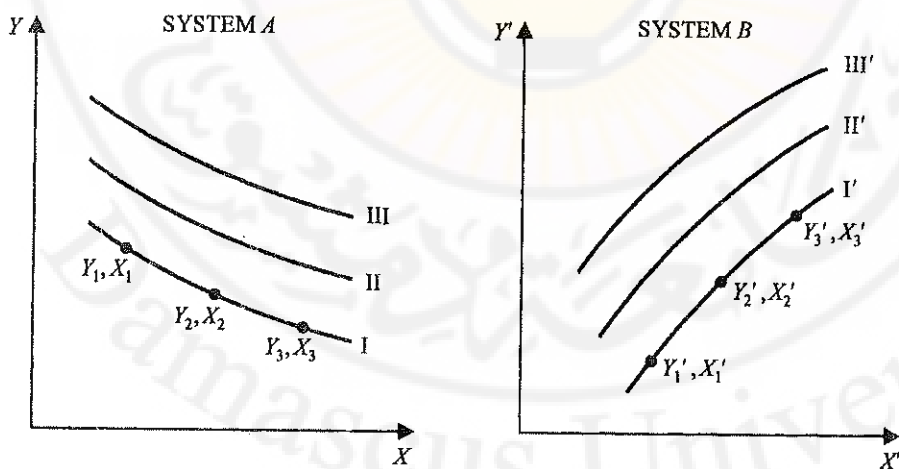
1-2: مفهوم درجة الحرارة Temperature Concept

من المعروف أنه إذا تلامس جسم حار مع جسم آخر بارد انتقلت الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد، ويستمر هذا الانتقال بين الجسمين حتى حدوث حالة التوازن الحراري بين الجسمين. الجسم الحار (الساخن) سيبرد، أما الجسم البارد سوف يسخن؛ وبالتالي يكون الجسمان تبادلاً الحرارة. أي أن الحالة الحرارية للجسمين أصبحت واحدة. وعندها نستطيع القول إن للجسمين المتوازنين حرارياً درجة حرارة واحدة. وهذا ما يعبر أيضاً عن مبدأ الصفر في الترموديناميك الذي يمكن صياغته بأحد الشكلين الآتين:

– تتساوى درجة حرارة جسمين عندما يكون هذان الجسمان في حالة توازن حراري.

-إذا كانت الجملة A في حالة توازن حراري مع كل من الجملتين B, C، فإن كلاً من الجملتين C و B تكونان في حالة توازن حراري فيما بينهما. وهذه الصيغة الثانية هي الأساس في قياس درجات حرارة الأجسام.

لتكن جملة ما A موجودة في الحالة التي إحداثياتها (X_1, Y_1) ومتوازنة حرارياً مع الجملة B التي إحداثياتها (X'_1, Y'_1) . إذا قمنا بنقل الجملة A إلى حالة جديدة إحداثياتها (X_2, Y_2) ومتوازنة حرارياً مع الحالة الأصلية (X'_1, Y'_1) للجملة B. يمكن تبين أن هناك عدة حالات للجملة A مثل: (X_3, Y_3) و (X_4, Y_4) الخ. تكون في كل واحدة منها متوازنة مع الحالة الأصلية (X'_1, Y'_1) للجملة B. الشكل (1-3). و بحسب القانون صفر، فإن جميع هذه الحالات متوازنة حرارياً فيما بينها. فإذا وقعت جميع حالات الجملة A على منحني واحد I، في المخطط $Y(X)$ المبين في الشكل (1-3)، فإن مثل هذا المنحني يدعى "المنحني متساوي الدرجة"؛ وبالتالي نستطيع تعريف المنحني متساوي الدرجة بأنه المحل الهندسي لجميع نقاط حالات الجملة المتواجدة فيها بحالة توازن حراري مع حالة واحدة لجملة أخرى.



الشكل (1-3)

بصورة مشابهة يمكن النظر إلى الجملة B، حيث يمكن أن نجد مجموعة من حالات هذه الجملة مثل: (X_1, Y_1) و (X_2, Y_2) و (X_3, Y_3) ... الخ. الممثلة على المنحني I' من الشكل (1-3) تكون في حالة توازن حراري مع الحالة الأساسية (X_1, Y_1) للجملة الأخرى A؛ وبالتالي فهي في حالة توازن حراري فيما بينها. هذه الحالات مبينة على المنحني $Y'(X')$ في الشكل (1-3)؛ وبالتالي المنحني I' نسميه أيضاً منحنيًا متساوي الدرجة.

بناء على ما تقدم، وعلى قانون الصفر نستطيع القول إن جميع الحالات الواقعة، على المنحني I متساوي الدرجة للجملة A تكون في حالة توازن حراري مع جميع الحالات الواقعة على المنحني I' متساوي الدرجة للجملة B. المنحنيان متساويان الدرجة المنحني I، والمنحني I' نطلق عليهما اسم "منحنيان متساويي الدرجة متقابلين" في الجملتين A و B.

بإعادة دراسة حالات كل من الجملتين السابقتين A و B ولكن بإحداثيات و شروط مختلفة عن الحالة السابقة سوف نحصل على مجموعة من الحالات للجملة A متوضعة على المنحني II الشكل (1-3) تكون فيها الجملة متوازنة حرارياً مع أية حالة من الجملة B والمتوضعة على الجملة II' . وبصورة مشابهة نجد مجموعة من المنحنيات متساوية الدرجة مثل I', II', III' ... الخ من الجملة B. وكذلك بتكرار المناقشة السابقة من أجل جمل أخرى، مثل: C و D الخ، نستطيع الوصول إلى مجموعة من المنحنيات متساوية الدرجة المتقابلة. نستنتج من ذلك أن جميع حالات هذه الجمل تملك خاصية مشتركة واحدة (متوازنة حرارياً). هذه الخاصية تدعى "درجة الحرارة". وبشكل معاكس نستطيع القول إن الشرط اللازم والكافي لتكون جملتين في حالة توازن حراري أن يكون لهما درجة الحرارة نفسها.

درجة الحرارة: هي عبارة عن عدد يعبر عن حالة التوازن الحراري. غير أن مقدار هذا العدد يختلف باختلاف سلم درجة الحرارة المستخدم لتحديد درجة الحرارة.

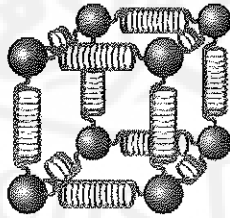
و السبب وراء ذلك يعود إلى اختلاف القواعد المتبعة في إنشاء هذه السلالم. هذا يعني أن الحالة الحرارية الواحدة للجسم يمكن التعبير عنها بعدة أرقام مختلفة في السلالم الحرارية المختلفة. ولكن الرقم المعبر عن درجة الحرارة لجسمين في حالة توازن حراري يجب أن يكون في السلم الحراري المستخدم نفسه.

3-1: تأثير درجة الحرارة في بعض الخواص الفيزيائية

بينت التجارب العلمية المخبرية أن معظم الخواص الفيزيائية للمواد تتغير مع تغير درجة الحرارة، وهذا التغير يأخذ أشكالاً مختلفة وفقاً لطبيعة المادة أو وفق الشروط الأخرى المطبقة على المادة؛ لذلك سنقوم في هذه الفقرة بإلقاء الضوء على بعض هذه الخواص بغية الاستفادة منها في عرض الفقرات اللاحقة.

1- التمدد الحراري

معظم المواد يزداد حجمها عند تسخينها، وبالعكس ينقص حجمها عند تبريدها. ولهذه الخاصية أهمية كبرى عند دراسة المقاييس الخاصة لقياس درجة الحرارة. وهذه الخاصية تدعى بالتمدد الحراري. كما أن هذه الخاصية تؤدي دوراً في التطبيقات الهندسية الحرارية. مثل: ضرورة إبقاء فواصل التمدد الحراري في الأبنية والجسور والسكك الحديدية بغية تعويض تغيير الأبعاد مع تغيير درجة الحرارة. التمدد الحراري هو نتيجة لتغيير متوسط المسافة الفاصلة بين ذرات المادة. ولفهم هذه العملية سنعتبر أن ذرات المادة موصول مع بعضها ببعض عن طريق نوابض مرنة صلبة، كما في الشكل (1-4).



الشكل (1-4)

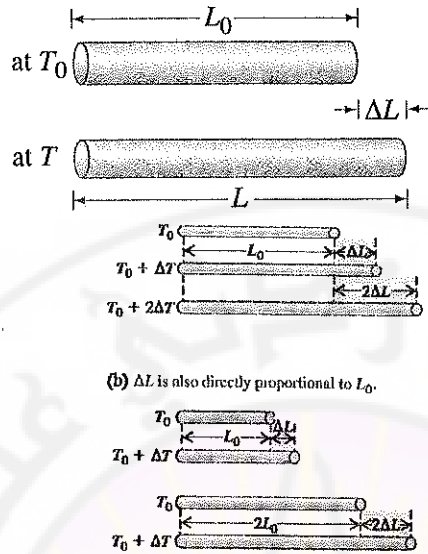
عند درجة حرارة الغرفة مثلاً (الحرارة الاعتيادية) فإن ذرات الجسم الصلب تهتز حول مواضع توازنها بسعة تقارب $10^{-11}m$ وتواتر حوالي $10^{13}Hz$. كما أن متوسط المسافة بين الذرات هي من مرتبة $10^{-10}m$. وعندما ترتفع درجة حرارة الجسم الصلب فإن ذرات الجسم سوف تهتز حول موضع توازنها بسعات أكبر مما يسبب في ازدياد متوسط المسافة الفاصلة بين الذرات، وبالتالي ينتج عن ذلك تمدد للجسم المعتبر.

إذا كان التمدد الحراري للجسم صغيراً جداً مقارنة مع أبعاد الجسم الأصلية، فإن تغيير أي بعد من أبعاد الجسم سوف يكون متناسباً مع درجة الحرارة ومن المرتبة الأولى. ولدراسة أثر درجة الحرارة في الجسم سوف نميز للسهولة بين ثلاثة أشكال من الأجسام؛ وهي الأجسام أحادية البعد (الأجسام الخطية)، الأجسام ثنائية البعد (الأجسام السطحية)، والأجسام ثلاثية البعد (الأجسام الحجمية).

أ- التمدد الطولي

ليكن الجسم المدروس عبارة عن قضيب ذي بعد واحد، والبعدان الآخران صغيران مهملان أمام البعد الثالث، فإن زيادة درجة حرارة هذا الجسم سوف يؤدي إلى زيادة طوله فقط.

ليكن L_0 هو طول الجسم عند درجة الحرارة T_0 . وبعد تسخين الجسم حتى درجة الحرارة T ؛ فإن طوله سوف يصبح L متغيراً بالمقدار ΔL وهو يمثل مقدار تمدد الجسم. وقد بينت التجربة أن مقدار تمدد الجسم ΔL يتناسب مباشرة مع مقدار تغير درجة الحرارة ΔT كما يتناسب أيضاً مع الطول الأصلي للجسم L_0 الشكل (5-1).



الشكل (1-5)

وبالتالي نستطيع التعبير عن علاقة التناسب السابقة بين كل من ΔL و ΔT و L_0 بالعلاقة التالية:

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad (1-1)$$

حيث الثابت α في المعادلة السابقة يدعى معامل التمدد الخطي أو معامل التمدد الطولي للمادة المعطاة. ومن المعادلة (1-1) نستنتج أن واحدة قياس α هي $(C^0)^{-1}$. من جهة ثانية فقد بينت التجارب أن معامل التمدد الطولي α تكون قيمته ثابتة من أجل مجالات صغيرة من درجات الحرارة. إن المعادلة (1-1) يمكن إعادة كتابتها بالشكل الآتي:

$$L - L_0 = \alpha L_0 (T - T_0)$$

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (1-2)$$

ب- التمدد السطحي

عندما يكون الجسم المدروس ثنائي البعد؛ فإن تغيير درجة الحرارة سوف يؤدي إلى تغيير كل من بعديه. فإذا اعتبرنا أن الجسم هو عبارة عن لوح مستطيل الشكل طوله L_0 وعرضه h_0 في درجة الحرارة T_0 . وبعد تسخين الجسم حتى الدرجة T ؛ فإن طوله يصبح L وعرضه h . وبحسب العلاقة (1-2) فإن قيمة كل من L و h تعطى بالعلاقة:

$$L = L_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (1-3)$$

$$h = h_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (1-4)$$

وكما هو معروف أن مساحة المستطيل تساوي إلى جداء بعديه أي: $S = L \cdot h$

$$S = [L_0(1 + \alpha\Delta T)][h_0(1 + \alpha\Delta T)]$$

$$S = L_0 h_0 (1 + \alpha\Delta T)(1 + \alpha\Delta T) \quad (1-5)$$

لكن المقدار $L_0 h_0$ يعبر عن مساحة الجسم قبل التسخين أي: $S_0 = L_0 h_0$ وبوضع هذه القيمة بالمعادلة (1-5) تصبح:

$$S = S_0 [1 + 2\alpha\Delta T + (\alpha\Delta T)^2] \quad (1-6)$$

وبما أن المقدار α هو كمية صغيرة جداً وأصغر من الواحد؛ وبالتالي α^2 يكون أصغر أيضاً من الواحد؛ وبالتالي نستطيع إهمال الحد الحاوي $(\alpha\Delta T)^2$ في المعادلة (1-6) أمام باقي الحدود. فنجد:

$$S = S_0 [1 + 2\alpha\Delta T] \quad (1-7)$$

إذا عرفنا معامل التمدد السطحي γ بالمقدار $\gamma = 2\alpha$ تصبح المعادلة (1-7) بالشكل:

$$S = S_0 (1 + \gamma\Delta T) \quad (1-8)$$

المعادلة (1-8) تعبير عن قيمة سطح الجسم بعد تسخينه بالمقدار ΔT . من جهة ثانية يمكن حساب قيمة التغير في سطح الجسم من المعادلة:

$$\Delta S = S_0 \gamma \Delta T \quad (1-9)$$

ج- التمدد الحجمي

في الحالة العامة عندما يكون للجسم المدروس ثلاثة أبعاد متقاربة فإن تغير درجة الحرارة سوف يغير من أبعاده الثلاثة. فإذا فرضنا الجسم المدروس على شكل صندوق متوازي الوجوه أبعاده هي: L_0, h_0, X_0 في الدرجة T_0 ، وفي الدرجة T تصبح الأبعاد L, h, X . أي أن أبعاده الثلاثة قد تغيرت. ومقدار تغير كل بعد يعطى بالعلاقة (1-2). وبشكل مشابه للمناقشة في الفقرة السابقة نستطيع أن نكتب:

$$V = V_0 \left[1 + 3\alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3 \right]$$

بإهمال الحدود الحاوية على α^2 و α^3 تصبح المعادلة السابقة:

$$V = V_0 [1 + 3\alpha \Delta T] \quad (1-10)$$

إذا عرفنا معامل التمدد الحجمي للجسم β بالعلاقة $\beta = 3\alpha$ نستطيع كتابة المعادلة (1-10) بالشكل الآتي:

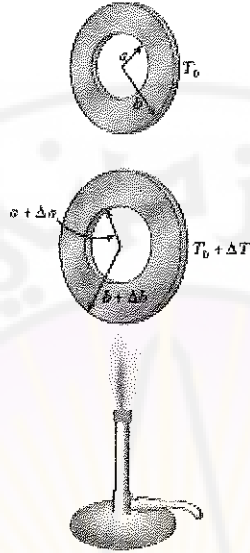
$$V = V_0 [1 + \beta \Delta T] \quad (1-11)$$

أو بالشكل:

$$\Delta V = V_0 \beta \Delta T \quad (1-12)$$

لقد فرضنا في دراستنا السابقة أن للأجسام المدروسة أشكالاً خاصة؛ وذلك لسهولة استنتاج القوانين. غير أن هذه النتائج تبقى صحيحة مهما كان شكل أو حجم الجسم المدروس. وبالتالي نستطيع تشبيه عملية التمدد الحراري للأجسام بعملية تكبير صورة فوتوغرافية. فعلى سبيل المثال عند تسخين صفيحة معدنية رقيقة

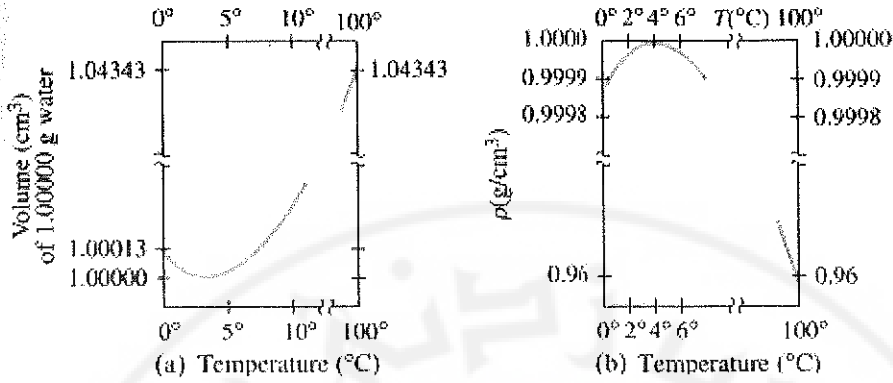
تحتوي على فجوة دائرية كما في الشكل (1-6)؛ فإن كل الأبعاد سوف تزداد بما في ذلك الفجوة الداخلية. وذلك بحسب المعادلة التي تصف الحالة.



الشكل (1-6)

2- سلوك الماء الفريد

تشبه السوائل الأجسام الصلبة من حيث تمددها بازدياد درجة وتقلصها بانخفاض درجة حرارتها. غير أن السوائل تتميز فقط بالتمدد الحجمي للمادة. وبأن معامل التمدد الحجمي للسوائل β يكون أكبر بكثير من معامل التمدد الحجمي للأجسام الصلبة، ويعود سبب ذلك إلى طبيعة الروابط التي تكون قائمة بين مكونات الحالة السائلة. غير أن الماء كمادة سائلة تشذ عن هذه القاعدة. فعند تسخين الماء من الدرجة (0°C) فإن حجمه يبدأ بالتناقص، ويستمر ذلك حتى الدرجة $(+4^\circ\text{C})$ وبعد هذه الدرجة فإن حجم الماء يبدأ بالازدياد مع ازدياد الحرارة بالشكل المألوف، الشكل (1-7a)، أما الشكل (1-7b) سلوك الكثافة العكسي للماء.



الشكل (1-7)

وبالتالي؛ فإن الماء يملك أعلى كثافة له عند الدرجة (4°C). هذا الشذوذ في سلوك تغير حجم أو كثافة الماء مع تغير درجة الحرارة يدعى بالسلوك الفريد للماء. نستطيع باستخدام سلوك الماء هذا إعطاء تفسيرٍ لسبب تجمد حوض من الماء عند سطحه أولاً وليس في عمقه. فعندما تنخفض درجة حرارة الجو المحيط من الدرجة (7°C) حتى الدرجة (6°C) على سبيل المثال، فإن سطح الماء سوف يبرد؛ وبالتالي يحدث انخفاض في حجم الماء. هذا يعني أن كثافة سطح الماء أصبحت أكبر من كثافة الماء في العمق الذي لم يعاني أي تبريد أو تقلص في الحجم. وبنتيجة ذلك ينخفض سطح الماء للأسفل ويصعد مكانه الماء الدافئ إلى السطح حتى يبرد (تنخفض درجة حرارته). وعندما تكون درجة حرارة الجو بين 4°C و 0°C ؛ فإن سطح الماء سوف يتمدد مع انخفاض درجة حرارته، وتصبح كثافته أقل من الماء في عمق الحوض، وفي النهاية سوف يتجمد سطح الماء. وأثناء تجمد الماء فإن قطع الجليد المتشكلة سوف تطفو على سطح السائل وذلك بسبب كون كثافة قطع الجليد أقل من كثافة الماء السائل، ويستمر الجليد بالتكون على سطح الماء ما دامت درجة حرارة الماء في العمق قريبة من الدرجة 4°C .

3- تأثير درجة الحرارة في المقاومة الكهربائية

تعتمد المقاومة الكهربائية النوعية للمعادن على درجة الحرارة بصورة أساسية. ويمكن أن نعتبر أن هذه العلاقة بين المقاومة النوعية ودرجة الحرارة خطية في مجال محدد من درجات الحرارة، حيث يمكن التعبير عن هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1-13)$$

حيث ρ - المقاومة النوعية في الدرجة T و ρ_0 - المقاومة النوعية في درجة حرارة مرجعية معتمدة T_0 (تؤخذ عادة إما الدرجة صفر مئوية أو الدرجة 20°C). أما الثابت α - يدعى معامل المقاومة الحراري. وبحسب المعادلة (1-13) نستطيع أن نكتب:

$$\alpha = \frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta \rho}{\Delta T} \quad (1-14)$$

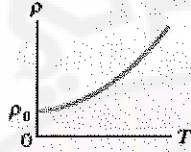
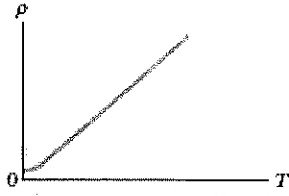
إذن فإن واحدة قياس المقدار α هي: $(^\circ\text{C})^{-1}$. من جهة ثانية نعلم أن المقاومة النوعية للمادة ترتبط مع المقاومة الكهربائية لعينة من المادة وفق العلاقة التالية:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1-15)$$

حيث L - طول المادة و A - مساحة مقطعها. فإننا نستطيع كتابة المعادلة (1-13) بالشكل الآتي:

$$R = R_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1-16)$$

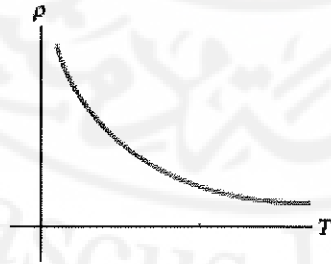
حيث: R_0 - مقاومة المادة في الدرجة T_0 . من أجل المعادن، مثل: النحاس على سبيل المثال نجد أن المقاومة النوعية له تتعلق بدرجة الحرارة، كما هو مبين في الشكل (1-8)



الشكل (1-8)

حيث نلاحظ من الشكل وجود منطقة غير خطية، وهي المنطقة الواقعة في مجال درجات الحرارة المنخفضة، ويكون للمقاومة النوعية قيمة ثابتة بقرب درجة الصفر المطلق.

من جهة ثانية يمكن الإشارة إلى أن المقاومة النوعية لأنصاف النواقل تسلك سلوكاً معاكساً للنواقل حيث نجد أن المقاومة النوعية تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (1-9). و سوف يتم دراسة هذا السلوك بالتفصيل في مقررات فيزياء الجسم الصلب.



الشكل (1-9)

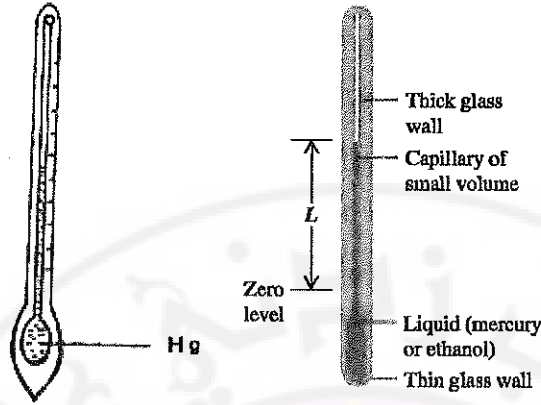
4-1: موازين الحرارة

تعرف موازين الحرارة بأنها أجهزة تستخدم لتحديد درجات الحرارة، وقياسها. و تقوم هذه الموازين جميعها على مبدأ تغير قيم بعض الخواص الفيزيائية للمادة المستخدمة في الميزان عند تغير درجة الحرارة. ومن أهم الخواص التي تتغير مع درجة الحرارة ما درس في الفقرة السابقة. يضاف إليها التمدد الحراري للأجسام الصلبة، المقاومة الكهربائية وتغيير حجم السوائل مع درجة الحرارة، ضغط الغاز، حجم الغاز... الخ. وبناء على هذه الخواص نستطيع تصنيع موازين الحرارة المناسبة لكل حالة؛ وذلك وفق المجال الحراري المراد دراسته. سنقوم في هذه الفقرة بالتطرق لبعض أنواع موازين الحرارة المستخدمة.

1- ميزان الحرارة الزئبقي

يعد الزئبق من أنسب السوائل المستخدمة وأفضلها في صنع موازين الحرارة، حيث يتجمد في الدرجة 38.9°C ويغلي في الدرجة 357°C . كما يتميز بأنه يتمدد بانتظام مع ارتفاع درجة الحرارة، وغير شفاف إذ يمكن رؤيته بسهولة من خلال الزجاج الموجود فيه، كما يتميز أيضاً بحساسيته العالية لدرجة حرارة الأجسام التي يتلامس معها.

يصنع هذا المقياس عادة من أنبوبة زجاجية شعرية سميكة الجدار، ومنظمة المقطع، وتنتهي من الأسفل بمستودع من الزجاج أيضاً يوضع فيه الزئبق المستخدم، وتكون الجملة مفرغة من الهواء الشكل (1-10)



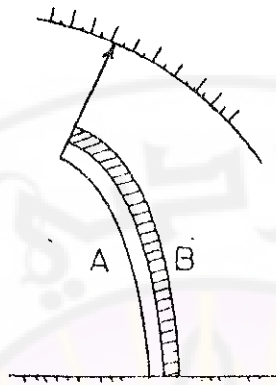
الشكل (1-10)

يستعمل مقياس درجة الحرارة الزئبقي لقياس درجات الحرارة المحصورة بين $[C-38^0 \text{ و } C330^0]$. ويمكن عادة زيادة مجال درجة الحرارة المرتفعة بملء الفراغ فوق مادة الزئبق بغاز خامل؛ وذلك بهدف زيادة الضغط الواقع فوق سطح الزئبق مما يسبب ارتفاع درجة غليان الزئبق حتى حوالي $C500^0$ تقريباً. يمكن الإشارة إلى أنه أحياناً يمكن استخدام مادة الكحول في صناعة هذا النوع من الموازين بدلاً من الزئبق؛ وذلك بغية قياس درجات حرارة منخفضة وأخفض من درجة تجمد الزئبق، حيث نجد أن الكحول يتجمد في الدرجة $C-115^0$.

2- ميزان الحرارة ثنائي المعدن

يقوم مبدأ عمل هذا الميزان على اختلاف تمدد قضيبين مختلفين ملتحمين ببعضهما. فإذا كان لدينا شريحتان إحداهما من النحاس نرمز لها بـ B وأخرى من مادة صلبة مختلفة A كما في الشكل (1-11) وملتحمتان ببعضهما البعض حيث تكونان شريحة واحدة، وتثبت من أحد طرفيها والطرف الآخر يبقى حرراً ومزوداً بمؤشر الشكل (1-11). فعند ارتفاع درجة حرارة الشريحة يكون تمدد النحاس أكبر

من المادة الصلبة الأخرى مثلاً، وبنتيجة ذلك تنحني الشريحة، ويتحرك المؤشر ليدل على مقدار تغير درجة الحرارة الشكل (1-11).

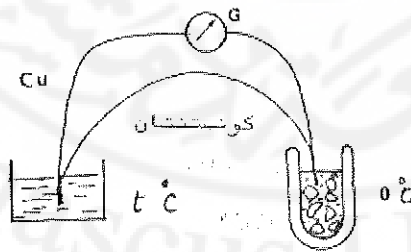


الشكل (1-11)

3- المزدوجة الكهحرارية

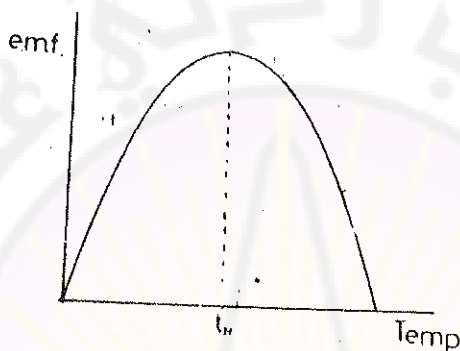
تعرف المزدوجة بأنها عبارة عن منطقتي الاتصال (الملحمين) بين معدنين مختلفين بالنوع. فعند وضع الملحمين في درجتى حرارة مختلفتين، فإنه ينشأ بين الملحمين فرق في الكمون؛ مما يؤدي إلى نشوء تيار كهربائي في الدارة. وبالتالي تتولد قوة محركة كهربائية تزداد مع ازدياد فرق درجة الحرارة بين الملحمين. أي تكون e القوة المحركة تابعة لدرجة الحرارة t : $e = f(t)$. ويمكن قياس القوة المحركة الكهربائية الناتجة بقطع أحد السلكين، ووصله مع مقياس جهد مناسب.

الشكل (1-12)



الشكل (1-12)

ولقياس درجة الحرارة بهذا المقياس يجب القيام أولاً بمعايرة هذا المقياس، وذلك عن طريق وضع أحد الملحمين في مزيج ماء وجليد أي في الدرجة صفر مئوية، ووضع الملح الآخر في درجات حرارة معلومة وتسجيل قيم القوة المحركة الكهربائية المتولدة من أجل كل درجة. ثم تقوم برسم تحولات $e(t)$ بيانياً كما في الشكل (1-13)



الشكل (1-13)

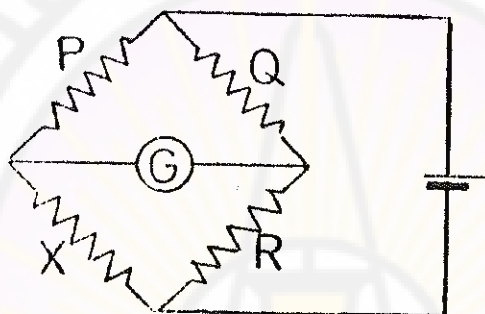
وبعد إتمام عملية المعايرة ولقياس درجة حرارة معينة يكفي أن تضع الملح الساخن في الجسم المراد قياس حرارته وقياس القوة المحركة الكهربائية ثم استنتاج درجة الحرارة من منحنى المعايرة السابق عن طريق الاستقراء.

4- ميزان الحرارة ذو المقاومة الكهربائية

يعتمد مبدأ هذا النوع من الموازين على خاصية فيزيائية مهمة وهي خاصية تغير قيمة المقاومة الكهربائية للمادة بتغير درجة الحرارة. وتصنع هذه المقاومة عادة من مادة البلاتين بحيث تؤلف إحدى المقاومات الأربع في جسر واطسن. تتغير مقاومة سلك البلاتين بتغير درجة الحرارة في المجال الحراري من 0°C حتى الدرجة 660°C وفق العلاقة:

$$R = R_0(1 + At + Bt^2) \quad (1-17)$$

حيث: R_0 - مقاومة السلك في الدرجة صفر مئوية، A و B ثوابت تتوقف على نوع البلاتين، وتحدد تجريبياً من درجة الصفر مئوية ودرجة غليان الماء. t - درجة الحرارة. و تعد العلاقة (1-16) التي سبق ذكرها حالة خاصة من المعادلة (1-17) عند إهمال الحد التربيعي بسبب كون مجال درجة الحرارة صغيراً جداً. يمكن حساب قيمة مقاومة سلك البلاتين باستخدام جسر وطسطن الشكل (1-14). حيث تمثل R - مقاومة سلك البلاتين بينما P و Q هي مقاومات معلومة ثابتة، أما X فهي مقاومة معلومة متغيرة



الشكل (1-14)

حيث نستطيع أن نكتب عند توازن الجسر حسب الشكل (1-14):

$$\frac{X}{R} = \frac{P}{Q}$$

ومنه وبعد معرفة قيمة مقاومة سلك البلاتين R في درجة الحرارة t فإننا نستطيع حساب قيمة درجة الحرارة من العلاقة:

$$t = \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0} \times 100^\circ C \quad (1-18)$$

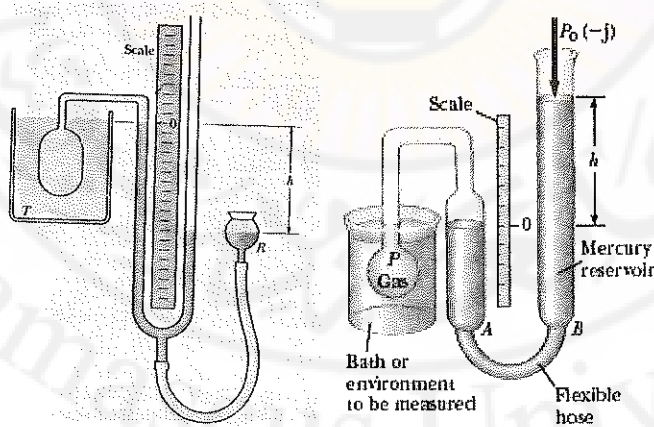
حيث R_0 - مقاومة سلك البلاتين في الدرجة صفر مئوية - R_{100} مقاومة سلك البلاتين في درجة بخار الماء في الضغط الجوي النظامي.

5- مقاييس الحرارة الغازية

تتميز مقاييس درجة الحرارة الغازية بعدة خصائص، نذكر منها:

- إمكان الحصول على غازات ذات درجة عالية من النقاوة.
- عدم تحول الغازات إلى سوائل بسهولة.
- معامل تمدد للغازات أكبر بكثير مما هو عليه للزئبق.
- امتلاك الغازات النقية المختلفة معامل تمدد منتظم؛ لذلك تتمدد بالنسبة بنفسها في درجات الحرارة جميعها.
- مجال استخدامها واسع من الدرجة $-256^{\circ}C$ حتى الدرجة $2500^{\circ}C$ تقريباً.

ومن أهم هذه المقاييس: مقياس درجة الحرارة ذو الحجم الثابت؛ إذ يوجد أيضاً ميزان الحرارة الغازي ذو الضغط الثابت الذي يتغير فيه حجم الغاز. فقد بينت التجارب أن ضغط غاز ذا حجم ثابت هو أفضل خاصة من بين كل خواص الجمل التي درست بغية استخدامها في قياس درجة الحرارة. وذلك بسبب حساسية هذه الخاصة، ودقتها، وقابلية تكرارها. الشكل (1-15) يبين شكل مقياس درجة الحرارة ذا الحجم الثابت.



الشكل (1-15)

يتألف هذا المقياس من حوجلة P مصنوعة من الزجاج أو الكوارتز أو البلاتينيوم وذلك حسب مجال درجة الحرارة المراد استخدام الجهاز فيه، مملوءة بالغاز المطلوب. تتصل الحوجلة السابقة بمقياس ضغط زئبقي ذي شعبتين B و A. بواسطة أنبوب شعري. كما يتصل مقياس الضغط بواسطة أنبوب مطاطي بخزان من الزئبق R. يمكن بتحريكه الحفاظ على حجم الغاز ثابتاً في حوجلة الغاز.

توافق التدرج (0) على مقياس الضغط قيمة سوية الزئبق عندما تكون حوجلة الغاز موضوعة في درجة الصفر المئوية. عند وضع الحوجلة في درجة حرارة مختلفة سوف يحدث تمدد للغاز؛ وبالتالي انزياح سوية الزئبق في فرع مقياس الضغط الأيسر إلى الأسفل، وإلى الأعلى في الفرع الأيمن. وبواسطة مستودع الزئبق R نستطيع بتحريكه للأعلى أو الأسفل إعادة سوية الزئبق في الفرع الأيسر إلى قيمة التدرج (0)، أي نعيد حجم الغاز في الحوجلة إلى نفس حجمه قبل التمدد. ينتج عن ذلك اختلاف في سوية سطح الزئبق في فرعي مقياس الضغط. بالمقدار h، كما هو مبين في الشكل (1-15).

إن درجة حرارة أي جسم على تماس حراري مع حوجلة الغاز للجهاز تعطى بالعلاقة:

$$T = CP \quad (1-19)$$

حيث P - قيمة الضغط المسجل من مقياس الضغط، C - ثابت، الذي يحسب من العلاقة:

$$P = P_0 + \rho gh \quad (1-20)$$

حيث P_0 - الضغط الجوي النظامي - ρ - كثافة الزئبق في مقياس الضغط، و h - هو فرق الارتفاع بين مستويي الزئبق في فرعي مقياس الضغط.

من جهة ثانية نستطيع استناداً للمعادلة (1-19) أن نكتب من أجل درجتي حرارة مختلفين:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (1-21)$$

فإذا فرضنا أن حوالة المقياس وضعت في درجة الحرارة الموافقة للنقطة الثلاثية للماء (أي النقطة التي يكون فيها الماء موجوداً بأطواره الثلاثة بآن واحد جليداً، سائلاً، بخاراً) عندئذ نستطيع كتابة المعادلة (1-21) بالشكل الآتي:

$$\frac{T}{T_3} = \frac{P}{P_3} \quad (1-22)$$

حيث T_3, P_3 - درجة حرارة وضغط النقطة الثلاثية للماء ومنه:

$$T = T_3 \left(\frac{P}{P_3} \right) \quad (1-23)$$

إن درجة حرارة النقطة الثلاثية للماء هي النقطة الثابتة المعيارية في قياس درجات الحرارة. ولما كانت T_3 مساوية: $T_3 = 273.16k$ فإن المعادلة (1-23) تأخذ الشكل الآتي:

$$T = 273.16 \left(\frac{P}{P_3} \right) \quad (1-24)$$

بينت التجارب أن دقة عمل هذه المقاييس تكون عند ضغوط منخفضة وبالتالي تكون درجة الحرارة أكثر دقة عندما يسعى المقدار P_3 إلى الصفر. لذلك نعرف درجة الحرارة استناداً للمعادلة (1-24) بالمعادلة:

$$T = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)_v \quad (1-25)$$

إن قياس درجة الحرارة بالمعادلة (1-25) مستقل عن نوع الغاز المستخدم. ولكن إذا أريد قياس درجات حرارة منخفضة جداً يجب استعمال غاز لا يتمتع بهذه الدرجة.

5-1: سلم قياس درجة الحرارة

عند إنشاء ووضع سلم حراري ليعطي أعداداً مقابلة لدرجات حرارة مختلفة نختار حالة محددة لمادة معلومة بحيث يكون تكرار هذه الحالة سهلاً وميسوراً. يطلق على هذه الحالة عادة بالنقطة الثابتة. وهذه النقطة الثابتة تعطى لتدل على حالة حرارية ما، كما سنرى لاحقاً.

1- السلم المئوي (سلزيوس) Celsius Scale

وَضَعَ هذا السلم السويدي سلزيوس Celsius عام 1742 حيث اعتمد في إنشاء هذا السلم على حالة التوازن الحراري بين الجليد النقي، والماء النقي تحت الضغط الجوي النظامي والتي أطلق عليها اسم نقطة الجليد وعدها تمثل الرقم صفر على مقياس درجة الحرارة الزئبقي. كما اختار أيضاً نقطة ثابتة أخرى تمثل التوازن الحراري بين الماء النقي وبخاره تحت الضغط الجوي النظامي والتي أسماها نقطة الغليان وعدها تمثل الرقم 100 على مقياس درجة الحرارة الزئبقي. ثم قام بتقسيم المسافة بين هاتين النقطتين إلى مئة قسم متساوٍ يسمى كل منها درجة. وبذلك نكون قد أنشأنا سلماً لقياس درجات الحرارة وفق التقسيم المئوي. ويعبر عن درجة الحرارة وفق هذا السلم بالشكل: $t_c = 50^0 C$ وتقرأ 50 درجة سلزيوس أو 50 درجة مئوية.

2- سلم فهرنهايت Fahrenheit Scale

تم وضع هذا السلم من قبل الألماني فهرنهايت عام 1709 حيث اعتبر في هذا السلم أن نقطة الجليد توافق الرقم 32 بينما نقطة الغليان توافق الرقم 212 وقسم المسافة الفاصلة بينهما إلى 180 قسماً متساوياً، يسمى كل قسم منها درجة فهرنهايت، ويرمز لها بالرمز F . ويعبر عن درجة الحرارة في هذا السلم بالشكل: $62^0 F$ وتقرأ اثنان وستون درجة فهرنهايت.

يمكن الإشارة إلى أن كل تقسيمة في سلم فهرنهايت تعادل 5/9 من تقسيمة السلم المئوي. وبالتالي تستطيع إيجاد علاقة تحويل بين قيم درجات الحرارة المسجلة بين السلمين المئوي و الفهرنهايتي وفق العلاقات الآتية:

$$t_F = \frac{9}{5}t_C + 32 \quad (1-26)$$

أو بالعلاقة:

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32) \quad (1-27)$$

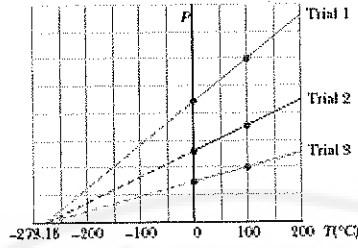
حيث تمثل t_F, t_C درجة الحرارة مقدرة بالسليزيوس و بالفهرنهايت على الترتيب. أما مقدار التغير في درجة الحرارة وفق السلمين السابقين يمكن حسابه من العلاقات الآتية:

$$\Delta t_F = \frac{9}{5} \Delta t_C \quad (1-28)$$

$$\Delta t_C = \frac{5}{9} \Delta t_F \quad (1-29)$$

3- السلم المطلق Absolute Scale

بينما في الفقرة السابقة أن مقياس درجة الحرارة الغازي يقوم على أساس قياس تغير درجة الحرارة مع تغيير ضغط الغاز بثبات حجم الغاز داخل المقياس، وبالتالي يقوم مبدأ هذا السلم على قياس ضغط الغاز الموجود داخل المقياس في درجة الصفر المئوية، و ثم في درجة غليان الماء $100^0 C$ وبعدها تمثيل هاتين النقطتين من أجل هذا الغاز على منحنى الإحداثيات $P(T)$ بخط مستقيم يصل بين النقطتين، كما في الشكل (1-16).



الشكل (1-16)

وباختيار غاز آخر مختلف عن الأول، ودراسة علاقة ضغطه مع درجة الحرارة في النقطتين المختارتين $0^{\circ}C$ و $100^{\circ}C$ وتمثيل قيمة الضغط الموافق لكل حالة بحسب الشكل (1-16)، ومن ثم رسم المستقيم الواصل بينهما. وبتكرار هذه الحالة من أجل غازات مختلفة نجد أن جميع المستقيمات الممثلة لكل غاز في الشكل (1-16) تلتقي بمدداتها عند جعل الضغط مساوياً إلى الصفر في نقطة واحدة توافق درجة الحرارة $-273.15^{\circ}C$. إن درجة الحرارة هذه ذات أهمية كبرى وتستهمل كأساس لسلم درجة الحرارة المطلق. حيث يمكن عدّ الدرجة الصفر المطلق أو صفر كلفن. وبالتالي يمكن الإشارة إلى أن أبعاد الدرجات على السلم المطلق مماثلة إلى أبعاد الدرجات على السلم المئوي، وبالتالي تستطيع إيجاد علاقة التحويل بين السلم المطلق والسلم المئوي بالشكل الآتي:

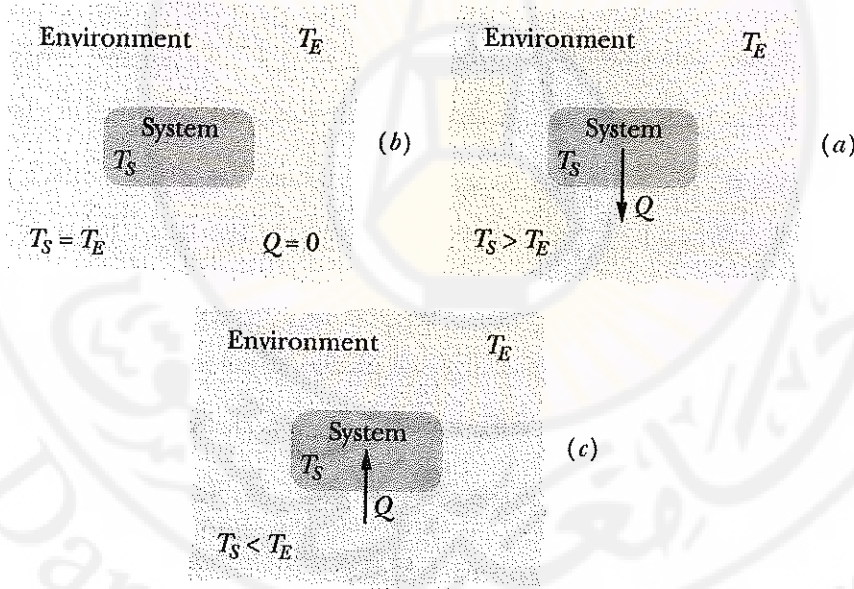
$$T = t_c + 273 \quad (1-30)$$

حيث: T - درجة الحرارة وفق السلم المطلق مقدرة بالكلفن (K) و t_c - درجة الحرارة وفق السلم المئوي مقدرة بالسليزيوس. من جهة ثانية يمكن الإشارة إلى أن قيمة الصفر المطلق يوافق وفق السلم الفهرنهايتي القيمة -459.67 درجة فهرنهايت، وبالتالي يمكن تحويل درجة الحرارة بين السلم المطلق والسلم الفهرنهايتي بالعلاقة:

$$T = T_F + 459.67 \quad (1-31)$$

1-6: كمية الحرارة والقياسات الحرارية

إذا وضعنا عدداً من الأجسام المختلفة بدرجات حرارتها، أحدها بارد جداً، وآخر ساخن جداً بجوار بعضها البعض، وفي حيز صغير جداً له درجة حرارة مختلفة عنهم مثلاً، سنجد بعد فترة من الزمن؛ وفقاً لمبدأ الاتزان الحراري حدوث حالة الاتزان الحراري بين هذه المجموعة من الأجسام والوسط المحيط بها. هذا يعني أن هناك طاقة حرارية قد خسرتها بعض الأجسام الساخنة، وهناك طاقة حرارية قد امتصتها بعض الأجسام الباردة. وتستمر هذه العملية حتى حدوث التوازن الحراري أي حتى تصبح لجميع الأجسام والوسط المحيط درجة الحرارة نفسها الشكل (1-17).



الشكل (1-17)

لو وُضع جسمان درجة حرارتهما t_1, t_2 في حالة تماس سنجد بعد فترة أن الجسمين أصبحا في حالة توازن حراري، وأصبح لهما درجة حرارة واحدة ولنكن t .

إذا كان الجسمان من النوع نفسه ولهما الكتلة نفسها، فنجد أن درجة حرارة الاتزان بينهما تعطى بالعلاقة الآتية:

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (1-32)$$

أي عند مزج لتر من الماء درجة حرارته $80^0 C$ مع لتر آخر من الماء درجة حرارته $20^0 C$ فسنجد أن للمزيج درجة حرارة توازن هي: $50^0 C$.
مما سبق نستطيع أن نكتب على فرض أن $t_1 > t_2$ ما يلي:

$$t_1 - t = t - t_2 \quad (1-33)$$

أما إذا كان الجسمان السابقان من النوع نفسه ولكن لهما كتلتان مختلفتان هما m_1, m_2 . فإن درجة حرارة التوازن بينهما تعطى بالعلاقة:

$$m_1(t_1 - t) = m_2(t - t_2) \quad (1-34)$$

ومن هذه العلاقة نجد أن t تعطى بالعلاقة:

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} \quad (1-35)$$

يمكن إعادة كتابة المعادلة (1-34) بالشكل:

$$m_1(t - t_1) + m_2(t - t_2) = 0 \quad (1-36)$$

بتعميم المعادلة (1-36) على جملة من الأجسام المتماثلة بالنوع، والمختلفة بدرجة حرارتها، وكتلتها نستطيع أن نكتب:

$$\sum_{i=1}^N m_i(t - t_i) = 0 \quad (1-37)$$

ومنه، فإن درجة حرارة التوازن بين هذه الأجسام تعطى بالعلاقة:

$$t = \frac{\sum m_i t_i}{\sum m_i} \quad (1-38)$$

وفي حال كان الجسمان مختلفين بالكتلة والنوعية، نستطيع أن نكتب في حالة حدوث التوازن الحراري بينهما:

$$m_1 C_1 (t_1 - t) = m_2 C_2 (t - t_2) \quad (1-39)$$

حيث يمثل المقداران C_1, C_2 في المعادلة (1-39) الحرارة النوعية لمادة كل من الجسمين (تعرف الحرارة النوعية للمادة بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة الكتلة من المادة درجة واحدة)، وسوف نقوم بدراسة هذا المقدار بشيء من التفصيل في الفصل الرابع. من جهة ثانية نستطيع كتابة المعادلة (1-39) بالشكل:

$$m_1 C_1 (t - t_1) + m_2 C_2 (t - t_2) = 0 \quad (1-40)$$

وبتعميم هذه المعادلة على مجموعة من الأجسام نكتب:

$$\sum_{i=1}^N m_i C_i (t - t_i) = 0 \quad (1-41)$$

ومنه درجة حرارة التوازن الحراري بين هذه الجملة من الأجسام تعطى بالعلاقة:

$$t = \frac{\sum m_i C_i t_i}{\sum m_i C_i} \quad (1-42)$$

نرمز للمقدار الموجود أمام إشارة المجموع في المعادلة (1-41) بالرمز Q_i ونطلق عليه اسم كمية الحرارة. وهو يمثل كمية الحرارة المتبادلة بين الجسم رقم i وباقي أجسام الجملة. ومنه يمكن أن نكتب:

$$Q_i = m_i C_i (t - t_i) \quad (1-43)$$

هذه المعادلة تبين أن قيمة Q يمكن أن تكون موجبة أو سالبة وذلك حسب قيمة الفرق $t - t_i$. فإذا كان $t > t_i$ هذا يعني أن الفرق موجب وبالتالي $Q_i > 0$ أي أن الجسم رقم i قد امتص حرارة. أما عندما يكون $t < t_i$ فإن الفرق يكون سالباً وبالتالي $Q_i < 0$ أي أن الجسم رقم i قام بطرح كمية من الحرارة.

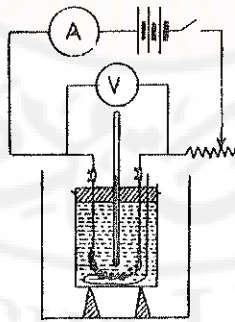
بوضع المعادلة (1-43) في المعادلة (1-41) نستطيع أن نكتب:

$$\sum_{i=1}^N Q_i = 0 \quad (1-44)$$

هذه المعادلة تعني عند وضع جملة من الأجسام المختلفة بدرجة حرارتها في حالة تماس، فإن المجموع الجبري لكميات الحرارة المتبادلة بين هذه الأجسام حتى حدوث التوازن الحراري بينهم يكون مساوياً للصفر.

تبين المعادلة (1-43) أن كمية الحرارة هي مقدار على غاية من الأهمية إذ نستطيع من خلاله حساب قيمة مقدار فيزيائي مهم جداً ألا وهو السعة الحرارية $m_i c_i$ لعينة من المادة كتلتها m_i ، لذلك لابد من القيام بقياس كمية الحرارة أولاً حتى إتمام حساب قيمة السعة الحرارية. وقد أوجدت لهذه الغاية أجهزة قياس دعت المساعر الحرارية.

إن أكثر الأجهزة استعمالاً لقياس كمية الحرارة هو المسعر المائي الذي يتألف بصورة بسيطة من وعاء داخلي معدني ووعاء خارجي مفصولين عن بعضهما البعض بواسطة عازل. ويحتوي الوعاء الداخلي على غطاء مزود بفتحة لوضع ميزان حرارة ومربطين متصلين بمقاومة توضع داخل الوعاء الداخلي وذلك بهدف تأمين التسخين لمحتويات الوعاء الداخلي للمسعر. الشكل (1-18).



الشكل (1-18)

لقياس الحرارة النوعية لمادة سائلة مثلاً: توضع كمية من السائل كتلته m في الوعاء الداخلي للمسعر الذي كتلته m_1 ، وحرارته النوعية C_1 يتم تحديد درجة حرارة الجملة قبل البدء بالتسخين ولتكن θ_1 . بعد ذلك تغذى مقاومة المسعر بتيار كهربائي شدته I أمبير، وبعد فترة زمنية قدرها t سوف ترتفع درجة حرارة السائل الموجود داخل المسعر لتصبح θ_2 . فإذا كان فرق الجهد (الكمون) المطبق بين طرفي مقاومة المسعر هو: V فولط؛ فإن الطاقة الحرارية التي تنشرها هذه المقاومة في السائل تحسب من العلاقة:

$$Q = 0.24VIt \quad (1-45)$$

وبما أن الجملة معزولة، فإن كمية الحرارة هذه سوف يمتصها السائل بالإضافة إلى الوعاء الداخلي للمسعر. وبحسب قانون انحفاظ كمية الحرارة (1-44) وباستخدام المعادلة (1-43) نستطيع أن نكتب:

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (1-46)$$

حيث: Q_1 - كمية الحرارة التي يمتصها السائل و Q_2 - كمية الحرارة التي يمتصها وعاء المسعر. منه نستطيع أن نكتب:

$$0.24VIt = C.m.(\theta_2 - \theta_1) + C_1.m_1.(\theta_2 - \theta_1)$$

$$0.24VIt = (C.m + C_1.m_1)(\theta_2 - \theta_1) \quad (1-47)$$

من هذه المعادلة نستطيع إيجاد قيمة السعة الحرارية ثم الحرارة النوعية لمادة السائل المدروس C .

في حال كانت المادة المدروسة صلبة ذات كتلة m_1 ، فيتم تسخينها في فرن أو حمام بخار ساخن، وقياس درجة حرارتها، ولتكن θ_1 ثم يتم بعد ذلك إدخال الجسم الساخن إلى الوعاء الداخلي لمسعر مائي يحتوي على كتلة من الماء قدرها m_2 ودرجة حرارتها θ_2 . وبعد فترة زمنية سوف يحدث توازن حراري بين الجسم الصلب الساخن، والماء داخل المسعر. وبحسب المعادلة (1-44) نكتب:

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (1-48)$$

حيث Q - كمية الحرارة التي يعطيها الجسم الساخن، Q_1 - كمية الحرارة التي يمتصها الماء، Q_2 - كمية الحرارة التي يمتصها الوعاء الداخلي للمسر ومنه نستطيع أن نكتب:

$$C_1.m_1.(\theta_1 - \theta) = C_2.m_2.(\theta - \theta_2) + C.m.(\theta - \theta_2)$$

$$C_1.m_1.(\theta_1 - \theta) = (C_2.m_2 + C.m).(\theta - \theta_2) \quad (1-49)$$

حيث: θ - تمثل درجة حرارة الاتزان الحراري لمكونات الجملة. من هذه المعادلة نستطيع حساب قيمة الحرارة النوعية للمادة C_1 . مع العلم أن C_2 الحرارة النوعية للماء معلومة. و C الحرارة النوعية لمادة الوعاء الداخلي للمسر المستخدم.

من جهة ثانية، نشير إلى أن قياس كمية من الحرارة يمكن من حساب ما يعرف بمعامل الناقلية الحرارية للأجسام، وعلى وجه الخصوص للأجسام الصلبة. من المعروف أن معدل انتقال الحرارة بين الوجه الساخن والوجه البارد من جسم خلال زمن محدد t يعطى بالعلاقة:

$$Q = KA \frac{\theta_1 - \theta_2}{d} t \quad (1-50)$$

حيث: θ_1, θ_2 - درجتا حرارة الوجهين الساخن والبارد على الترتيب، A - مساحة سطح الجسم، d - البعد بين الوجهين، أما K - يسمى معامل الناقلية الحرارية للمادة، وبالتالي من هذه المعادلة نجد أنه لحساب K يجب قياس كمية الحرارة Q . وفيما يلي شرح مختصر لإحدى الطرق التي يتم فيها قياس كمية الحرارة ومنها قياس معامل الناقلية الحرارية لمادة ناقلية على سبيل المثال.

يبين الشكل (1-19) مخططاً لمبدأ هذه التجربة. حيث يتم تثبيت على أحد طرفي قضيب من النحاس حجرة يمر فيها بخار الماء، وفي الطرف الآخر للقضيب يتم تثبيت أنبوب على شكل حلزون يمر فيه تيار ثابت من الماء. كما يتم تغطية القضيب بمادة عازلة بشكل جيد، وذلك لمنع تسرب الحرارة من جوانب القضيب.

إضافة إلى ذلك يثبت زوج من مقاييس درجة الحرارة داخل القضيب، وعلى مسافة d من بعضهما البعض، كما في الشكل (1-19). كما تقاس درجتا حرارة تيار الماء الجاري في الأنبوب الحلزوني قبل خروجه من الحلزون وبعده. من معرفة فرق درجة الحرارة بين نقطتين من القضيب θ_1, θ_2 حيث البعد بينهما d ومساحة مقطع القضيب A نستطيع حساب كمية الحرارة التي انتقلت عبر القضيب خلال ثانية واحدة من العلاقة:

$$Q = KA \cdot \frac{\theta_1 - \theta_2}{d} \quad (1-51)$$

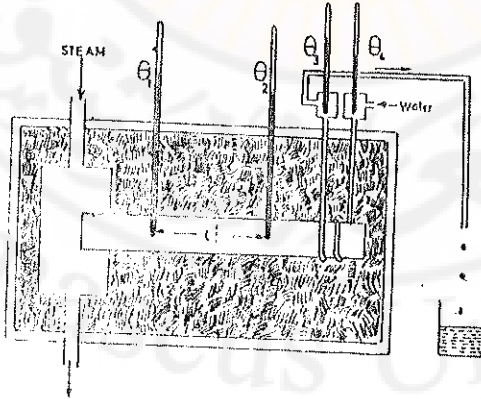
كما من معرفة فرق درجة الحرارة بين الماء الداخل والخارج في الأنبوب الحلزوني θ_3, θ_4 نستطيع حساب كمية الحرارة التي اكتسبها الماء في الثانية الواحدة من العلاقة:

$$Q = mC(\theta_3 - \theta_4) \quad (1-52)$$

وبفرض أن القضيب معزول بشكل جيد حيث لا يتم تسرب حراري أو امتصاص حرارة آخر وبحسب مبدأ انحفاظ الطاقة الحرارية نستطيع أن نكتب:

$$KA \cdot \frac{\theta_1 - \theta_2}{d} = mC(\theta_3 - \theta_4) \quad (1-53)$$

وبالتالي نستطيع من هذه المعادلة حساب قيمة معامل الناقلية الحرارية K .



الشكل (1-19)

7-1: آليات انتقال الحرارة

عند وضع مجموعة من الجمل المختلفة بدرجة حرارتها بعضها بجوار بعض سواء أكانت متلامسة أم لا فنجد بعد فترة من الزمن أن هذه المجموعة قد أصبحت في حالة اتزان حراري، أي لها درجة الحرارة نفسها.

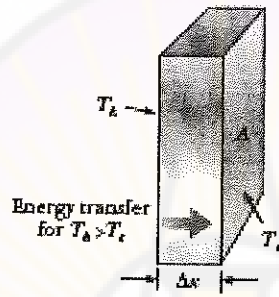
وهذا يحدث عن طريق انتقال لكمية من الحرارة بين مكونات هذه المجموعة. وقد عرفت في الطبيعة ثلاث طرائق (آليات) لانتقال هذه الطاقة الحرارية بين الأجسام والجمل المختلفة. هي طريقة الانتقال بالإشعاع، الانتقال بالحمل Convection، وطريقة الانتقال بالإيصال Heat conduction. حيث تختلف هذه الطرق بعضها عن بعض من حيث طبيعتها، والأوساط التي تحدث فيها، والقوانين التي تصف هذه الآليات. وفيما يلي شرح لكل طريقة من هذه الطرق:

1- الانتقال بالإيصال (الناقلية الحرارية)

معلوم أن ذرات المادة تكون في حالة حركة اهتزازية، وعندما ترتفع درجة حرارة جزء من المادة، فإن هذه الحركة سوف تزداد، وذلك بسبب ازدياد الطاقة الحركية لهذه الجزيئات (الذرات)؛ مما يؤدي إلى زيادة الاصطدام مع جيرانها، وتكسبها طاقة تزيد من اهتزازها، وهكذا. فنجد أن الطاقة الحرارية قد انتقلت من الجزء الساخن إلى البارد عبر اهتزاز الجزيئات دون انتقالها من مكانها. هذه العملية تسمى بالناقلية الحرارية، وهذه الحالة تحدث بشكل أساسي في المواد الصلبة. يختلف هذا الانتقال من جسم لآخر، ويتعلق بنوع الجسم وبخواصه الهندسية. فمثلاً نستطيع مسك قضيب من الزجاج ووضعه في لهب لفترة طويلة دون أن نحس بالحرارة. بينما إذا وضعنا قضيباً من الألمنيوم مثلاً في لهب فسنجد بعد فترة قصيرة جداً أننا لا نستطيع بعدها مسكه باليد. هذه التجربة البسيطة تبين أن انتقال الحرارة عبر المواد مختلف؛ وبالتالي نستطيع القول إن هناك مواد جيدة

النقل للحرارة، مثل المعادن، ومواد رديئة النقل (عازلة) للحرارة، مثل العوازل (الخشب، الزجاج، البلاستيك.... الخ).

تحدث عملية الانتقال الحراري في الأوساط الصلبة عندما يوجد فرق في درجة الحرارة بين جزئين مختلفين من الوسط المدروس. لتكن شريحة من مادة ما سمكها ΔX ومساحة مقطعها A الشكل (1-20)، فإذا كانت T_2 درجة حرارة الوجه الساخن و T_1 درجة حرارة الوجه البارد من هذه الشريحة، فإن الطاقة الحرارية سوف تنتقل



الشكل (1-20)

بعد فترة زمنية قدرها Δt من الوجه الساخن إلى الوجه البارد. بينت التجربة أن كمية الحرارة Q المنقولة خلال الزمن Δt من الوجه الساخن إلى الوجه البارد من الجسم تتناسب طرئاً مع مساحة المقطع العرضي للشريحة A و طرئاً مع فرق درجة الحرارة بين الجزئين $T_2 - T_1$ ، وعكساً مع سمك الشريحة، هذه العملية يمكن التعبير عنها رياضياً بالشكل:

$$\frac{Q}{\Delta t} \sim A \frac{T_2 - T_1}{\Delta X} \quad (1-54)$$

إن المقدار $\frac{Q}{\Delta t}$ يمثل معدل انتقال الطاقة. فإذا قدرت Q بالجول و Δt بالثانية،

فإن النسبة $\frac{Q}{\Delta t}$ تقدر بوحدة هي الواط (W) ونرمز لهذه النسبة بالرمز P .

ومنه نستطيع كتابة (1-54) بالشكل:

$$P = K.A \frac{T_2 - T_1}{\Delta X} \quad (1-55)$$

حيث ثابت التناسب K - يدعى معامل الناقلية الحرارية للمادة المدروسة. وهو خاصية مميزة لكل مادة، ويختلف من مادة إلى أخرى. فإذا كانت قيمته عالية نستطيع القول: إن المادة جيدة النقل للحرارة. أما إذا كانت قيمته صغيرة فإن المادة تكون عازلة حرارياً. إذا جعلنا سمك المادة صغيراً جداً، فإن فرق درجة الحرارة يكون أيضاً صغيراً جداً، وبالتالي نستطيع التعبير عن النسبة $\frac{\Delta T}{\Delta X}$ في المعادلة (1-55) بالشكل $\frac{dT}{dX}$. والذي يطلق عليه اسم التدرج الحراري. ومنه يمكن التعبير عن المعادلة (1-55) بالشكل:

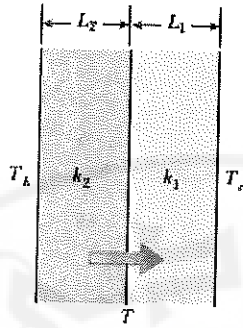
$$P = K.A \left| \frac{dT}{dX} \right| \quad (1-56)$$

إن واحدة قياس معامل الناقلية الحرارية وفقاً لمعادلة التعريف (1-55) في الجملة الدولية هي $w/m.k$. وهناك وحدات أخرى يمكن استخدامها؛ وذلك حسب واحدة المقادير الداخلة في المعادلة (1-55).

إذا كانت المادة المدروسة مؤلفة من عدة أجزاء مختلفة. الشكل (1-21)، حيث سمك الجزء الأول L_1 ومعامل ناقليته K_1 والجزء الآخر سمكه L_2 وناقليته الحرارية K_2 فإن معدل انتقال الطاقة الحرارية يعطى بالعلاقة:

$$P \sim A \frac{T_2 - T_1}{\sum_i \frac{L_i}{K_i}} \quad (1-57)$$

حيث T_1 و T_2 درجة حرارة السطوح الخارجية فقط.



الشكل (1-21)

2- الحمل الحراري

عند انتقال الحرارة من مكان إلى آخر بفضل انتقال جزيئات المادة الحارة، فيقال إن الحرارة قد انتقلت بطريقة الحمل. أي يتم نقل الحرارة بواسطة حركة جزيئات المادة نفسها. وتحدث هذه الحالة في السوائل والغازات فقط. والحمل الحراري يمكن أن يتم بنوعين هما:

الحمل الحراري الحر أو الطبيعي: وهو الذي يحدث عندما تكون حركة جزيئات المادة بسبب اختلاف كثافة المادة نتيجة لتغير درجة الحرارة. ومثال عليه انتقال هواء الغرفة الساخن من الأسفل إلى الأعلى.

الحمل الحراري القسري: وهو الحمل الذي تجبر فيه جزيئات المادة على الحركة بواسطة مضخة أو مروحة.

3- الانتقال بالإشعاع

تنتقل الحرارة بالإشعاع خارج الجسم الساخن من خلال الوسط المحيط به سواءً أكان هذا الوسط الخلاء أم وسطاً مادياً. وبهذه الطريقة تنتقل الأشعة من الشمس إلى الأرض خلال الفضاء والغلاف الجوي. تشع الأجسام الطاقة باستمرار على شكل أمواج كهرومغناطيسية ناتجة عن اهتزاز ذراته أو جزيئاته وتزداد الطاقة المشعة عند تسخينها. وتتميز هذه الإشعاعات الطاقية بأنها تنتشر بسرعة الضوء

في الفراغ. وعند سقوطها على الأجسام المادية فيمكن أن تمتص وتتحول إلى طاقة حرارية ترفع درجة حرارة الجسم، لذا فإن كمية طاقة الإشعاع ستتعلق بشكل رئيس بالخواص الفيزيائية للجسم وبدرجة حرارته. وإن الأمواج الكهرومغناطيسية يتميز بعضها عن بعض بأطوال أمواجها أو بتواتراتها.

إن الإشعاع هو خاصية ملازمة للأجسام كافة؛ لأن كلاً منها يقوم بإصدار الإشعاع وامتصاصه باستمرار شريطة ألا تساوي درجة حرارته الصفر المطلق. وبالتالي فإن جميع الأجسام تقوم بتبادل الحرارة فيما بينها بالإشعاع بشكل مستمر. وفي حالة التوازن الحراري فإن كمية الطاقة الخارجة بالإشعاع تساوي إلى كمية الطاقة الداخلة بالامتصاص. يمكن الإشارة إلى أن معظم الأجسام الصلبة والسائلة تصدر طيفاً مستمراً يحتوي على مجال كبير من الأطوال الموجية القصيرة والطويلة. أما الغازات المكونة من ذرات فتمتيز بأن طيفها الإشعاعي خطي. أي يصدر أطوال موجية انتقائية.

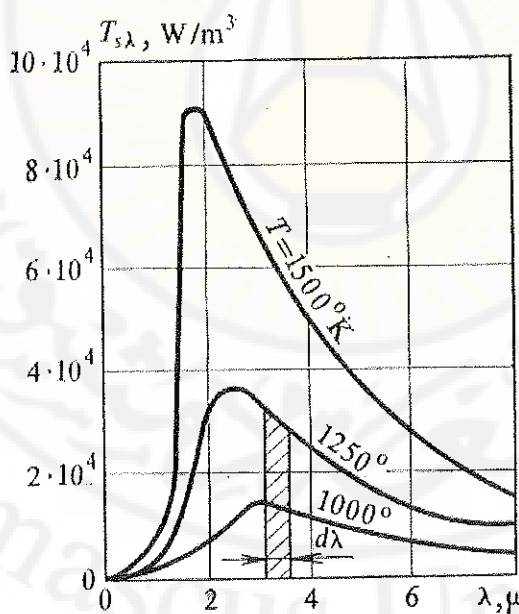
تملك كل الأجسام القدرة على الإشعاع والامتصاص وعكس جزء من الإشعاعات الكهرومغناطيسية وذلك بأن واحد. كما تسمح لبعض الإشعاعات الساقطة عليها بالنفوذ من خلالها. فإذا فرضنا أن كمية الطاقة الإشعاعية الساقطة على جسم ما تساوي إلى الواحد، فإن جزءاً منها سوف ينعكس عن الجسم ولنرمز له بالرمز R ، وجزء سوف يمتص من قبل الجسم ويرمز له بـ A ، بينما الجزء النافذ من خلاله ليكن T ، عندئذ نستطيع أن نكتب:

$$T + R + A = 1 \quad (1-58)$$

حيث نستطيع أن نعرف A بمعامل الامتصاص والذي يعرف بأنه نسبة الطاقة الممتصة إلى الطاقة الكلية الساقطة. بينما R ثابت الانعكاس يعبر عن نسبة الطاقة المنعكسة إلى الطاقة الساقطة. أما T فهو ثابت النفوذ وهو يمثل الطاقة النافذة إلى الطاقة الكلية الساقطة على الجسم.

إذا كان الجسم يقوم بامتصاص كامل الأشعة الساقطة عليه عندها تكون الأشعة المنعكسة والنافذة معدومة أي $R=T=0$ بينما $A=1$ ، مثل هذا الجسم يطلق عليه اسم الجسم الأسود المثالي. أما إذا عكس الجسم كامل الطاقة الإشعاعية الساقطة عليه، فإن $R=1$ بينما $T=A=0$ وهذا الجسم يطلق عليه اسم أبيض مثالي (مرآوي)، لكن في الطبيعة لا توجد مثل هذه الأجسام المثالية.

لقد بين بلانك أن الجسم مطلق السواد يصدر عند درجة حرارة معينة طيفاً من الأشعة تتراوح أطوال موجاتها من الصفر حتى اللانهاية، لكن الطاقة التي يحملها كل طول موجي، تختلف باختلاف الطول الموجي، و باختلاف درجة حرارة الجسم، الشكل (1-22). تعرف كثافة الطاقة الطيفية $E(\lambda, T)$ بأنها الطاقة التي يشعها جسم عند الطول الموجي λ و على مجال الأطوال الموجية بجوارها وعند درجة الحرارة T .



الشكل (1-22)

حيث نجد من الشكل أنه من أجل طول موجة محددة تبلغ الطاقة قيمتها العظمى، كما نلاحظ ازدياد قيمة هذه الطاقة مع ارتفاع درجة حرارة الجسم المصدر للإشعاع. وقد استطاع بلانك وصف هذه العلاقة بين طاقة الإشعاع وطول موجته، ودرجة حرارة الجسم بالعلاقة التالية:

$$E(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} / (e^{C_2 / \lambda T} - 1) \quad (1-59)$$

حيث C_1 ثابت قيمته $C_1 = 3.74 \times 10^{-16} \text{ w.m}^2$ و $C_2 = 1.44 \times 10^{-2} \text{ m.k}$ و λ - طول الموجة، T - درجة الحرارة للجسم المشع. كما نلاحظ من الشكل (1-22) أن ارتفاع درجة حرارة الجسم يؤدي إلى ازدياد الطاقة، وكذلك انزياح النهاية العظمى باتجاه الأطوال الموجية القصيرة، وهذا يعرف بقانون فين الذي يعبر عنه بالعلاقة:

$$\lambda_{\max} . T = C \quad (1-60)$$

حيث C - ثابت، قيمته تعد مساوية تقريباً إلى 2.9 m.k .
لقد بين كل من ستيفان و بولتزمان أن الطاقة الحرارية التي يشعها الجسم تكون متناسبة مع درجة حرارة الجسم مرفوعة إلى القوة الرابعة T^4 ، كما تتناسب مع مساحة سطح الجسم المشع A ؛ وبالتالي نستطيع أن نكتب أن الطاقة الحرارية المشعة خلال الزمن Δt من أجل واحدة السطح:

$$E = \frac{\Delta Q}{\Delta t . A} = \varepsilon \sigma T^4 \quad (1-61)$$

تعبر هذه المعادلة عما يعرف بقانون ستيفان - بولتزمان في الإشعاع. σ - ثابت عام يدعى ثابت ستيفان بولتزمان وقيمته تساوي إلى $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ w/m}^2 . \text{k}^4$
أما العامل ε - يدعى اصدارية الجسم، وهو عبارة عن عدد تتراوح قيمته بين الصفر والواحد. إن $\varepsilon = 1$ من أجل الأجسام السوداء المثالية، و $\varepsilon = 0$ من أجل الأجسام شديدة البياض المثالية، أما من أجل الأجسام الرمادية فقيمته تقع

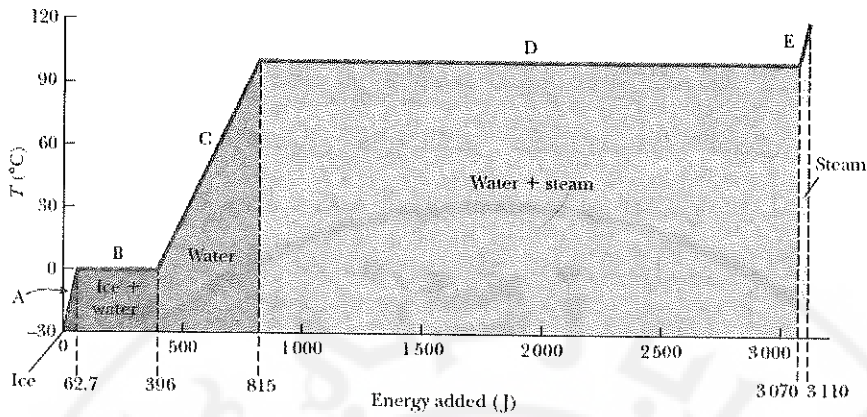
$0 < \varepsilon < 1$. ومن الجدير ذكره أن الأجسام جيدة الاصدارية تكون جيدة الامتصاص أيضاً.

إن أي جسم يمكن أن يصدر الطاقة الحرارية بالإشعاع، يستطيع أيضاً أن يمتص الطاقة الحرارية التي يحملها الإشعاع والصادرة عن أجسام أخرى. لنفرض أن جسماً إصداريته ε ومساحة سطحه A ودرجة حرارته T_1 فإنه سوف يصدر طاقة حرارية قيمتها $\varepsilon \sigma T_1^4$. فإذا كان هذا الجسم محاطاً بصندوق درجة حرارته T_2 وإصداريته قريبة من اصدارية الجسم، فإنه سوف يمتص جزءاً من الطاقة التي يصدرها الجسم الأصلي بمعدل $\varepsilon \sigma T_2^4$. وبالتالي فإن صافي الطاقة الحرارية الصادرة عن الجسم تعطى بالعلاقة:

$$E = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (1-62)$$

8-1: أطوار المادة الرئيسية

المادة بشكل عام ثلاثة أطوار، فهي إما أن تكون صلبة أو سائلة أو غازية. فعند تسخين مادة صلبة بمعدل ثابت فإن درجة حرارتها سوف ترتفع حتى تصل إلى درجة تبدأ عندها المادة بالانصهار أي تتحول إلى الطور السائل. وتبقى درجة حرارة المادة ثابتة عند هذه الدرجة مع مرور الزمن على الرغم من تقديم طاقة حرارية للمادة، حيث تتواجد المادة في هذه الحال بالطورين معاً (سائل + صلب)، وحتى انتهاء الحالة الصلبة تبدأ بعدها درجة حرارة الجسم بالارتفاع من جديد حتى يبدأ الجسم بالتبخّر أي التحول من الحالة (الطور) السائل إلى الطور الغازي. حيث تبقى درجة الحرارة للجملة ثابتة أيضاً ما دام الطوران متواجدين معاً (غازي + سائل). الشكل (1-23) يمثل هذه الانتقالات والتحويلات بين الأطوار المختلفة.



الشكل (1-23)

إن لمعظم المواد منحنيات شبيهة بالمنحني (1-23) السابق. غير أن بعض المواد تتفكك قبل أن تبلغ نقطة الانصهار أو نقطة التبخر. فعندما تتحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة تدعى العملية انصهاراً، أما عندما تتحول من السائل إلى الصلب تدعى العملية تجمداً. المواد البلورية تتحول إلى سائل عند درجة حرارة معينة وضغط محدد، هذه الدرجة تدعى درجة الانصهار. أما المواد الزجاجية (غير البلورية) تتميز بأنها لا تنصهر عند درجة معينة بل تلين بالتدريج حتى تتحول إلى سائل، مثال ذلك: الزجاج، و شمع البرافين. من جهة ثانية فإن كمية الحرارة اللازمة لصهر واحدة الكتلة من المادة وهي في نقطة انصهارها النظامية تدعى حرارة انصهار المادة.

إن درجة الحرارة الثابتة التي يغلي عندها سائل ما موجود تحت الضغط الجوي النظامي تسمى درجة الغليان. وكمية الحرارة اللازمة لتبخير واحدة الكتلة من المادة وهي في نقطة غليانها النظامية تدعى حرارة الاستبخار للمادة. إن كلاً من حرارة الانصهار وحرارة التبخر تقاس بوحدة هي حريرة/غ، أو بواحدات أخرى في الجملة الدولية.

إن عودة البخار إلى سائل تسمى تكاثفاً ويقابل ذلك حرارة تكاثف والتي تساوي إلى حرارة التبخر. كذلك حرارة التجمد تساوي حرارة الانصهار للمادة نفسها. تسمى كل من حرارة الانصهار وحرارة التبخر عادة باسم حرارة التحول، ويرمز لها ب L . وبذلك نستطيع حساب كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة عن استحالة كتلة m من المادة من طور إلى آخر، وهي في نفس درجة التحول من العلاقة:

$$Q = mL \quad (1-63)$$

يمكن الإشارة إلى أنه في بعض الشروط الخاصة من درجة حرارة وضغط فإن بعض المواد يمكنها أن تتحول مباشرة من الطور الصلب إلى الطور الغازي دون المرور بالطور السائل. هذه العملية تسمى بالتصعيد. وتسمى الحرارة اللازمة لذلك بحرارة التصعيد.

أمثلة محلولة

مثال 1-1 :

ما هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل كتلة $m=720\text{ g}$ من الجليد في الدرجة -10°C إلى الحالة السائلة في الدرجة 15°C . الحرارة النوعية للجليد $2220\text{J/kg}^\circ\text{C}$.

الحل:

لحساب كمية الحرارة هذه سوف نقوم بتجزئة المرحلة إلى ثلاث خطوات هي:
الخطوة الأولى: حساب كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة الجليد من الدرجة -10°C حتى الدرجة صفر مئوية:

$$Q_1 = C_{ice} m (T_2 - T_1)$$

$$Q_1 = (2220)(0.720)(0 - (-10))$$

$$Q_1 = 15.98\text{ kJ}$$

الخطوة الثانية: تحويل كامل قطعة الجليد إلى سائل مع بقاء درجة الحرارة ثابتة و هي درجة الصفر. كمية الحرارة في هذه المرحلة تحسب من العلاقة:

$$Q_2 = L_f m$$

حيث L_f حرارة الانصهار للجليد؛ وبالتالي:

$$\begin{aligned} Q_2 &= (333000\text{J} / \text{kg})(0.720) \\ &= 239.8\text{ kJ} \end{aligned}$$

الخطوة الثالثة: كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الماء السائل للدرجة المطلوبة:

$$Q_3 = C_{liq} m (T_2 - T_1)$$

$$Q_3 = (4180 J / kg.^{\circ} C)(0.720)(15 - 0) \\ = 45.25 kJ$$

كمية الحرارة الكلية اللازمة هي:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \\ Q = 15.98 + 239.8 + 45.25$$

$$Q = 300 kJ$$

مثال 1-2 :

تسخن قطعة من النحاس كتلتها 75g في فرن حتى الدرجة $312^{\circ}C$ ، ثم توضع في كأس زجاجي يحتوي على كمية من الماء كتلتها 220g ، و درجة حرارة الماء مع الكأس الابتدائية $12^{\circ}C$. إذا علمت أن السعة الحرارية لمادة الكأس هي: $45 cal.^{\circ}C$ ، احسب درجة الحرارة النهائية للجملة (نحاس، ماء ، كأس) .

الحل:

بحسب العلاقة:

$$\sum Q = Q_w + Q_b + Q_{cop} = 0$$

أي المجموع الجبري لكميات الحرارة المنقولة بين أجزاء الجملة يكون مساويا للصفر .

$$Q_w = c_w m_w (T_2 - T_1)$$

$$Q_b = c_b (T_2 - T_1)$$

$$Q_{cop} = c_{cop} m_{cop} (T_2 - T_1)$$

بتعويض هذه القيم في المعادلة السابقة نجد:

$$c_w m_w (T_2 - T_1) + c_b (T_2 - T_1) + c_{cop} m_{cop} (T_2 - T_1) = 0$$

من هذه المعادلة الأخيرة نجد أن:

$$T_2 = \frac{c_{cop} m_{cop} T_1 + c_b T_1 + c_w m_w T_1}{c_w m_w + c_b + c_{cop} m_{cop}}$$

بالتعويض في القيم العددية نجد:

$$T_2 = 19.6 \approx 20^\circ C$$



المسائل

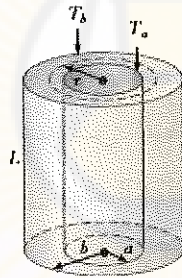
- 1- سخن مكعب من الحديد طول ضلعه 5cm من الدرجة صفر مئوية حتى الدرجة 200°C و المطلوب حساب مقدار الزيادة في سطح هذا المكعب، و كذلك مقدار الزيادة في حجم هذا المكعب. معامل التمدد الطولي للحديد:

$$\alpha = 1.2 \times 10^{-5} 1/C^{\circ}$$

- 2- ليكن الوجه الداخلي لأسطوانة في درجة الحرارة T_a بينما الوجه الخارجي عند درجة الحرارة T_b الأخفض من الوجه الداخلي كما في الشكل (1-24). إذا فرضنا أن k يمثل ثابت الناقلية الحرارية لمادة الأسطوانية بين أن:

$$\frac{dQ}{dt} = 2\pi kL \frac{T_a - T_b}{\ln(b/a)}$$

حيث: L طول الأسطوانة.



الشكل (1-24)

- 3- يمد سلك تليفون من النحاس بين عمودين المسافة بينهما 35m. أحسب مقدار التغير في طول السلك بين يوم في الشتاء حيث درجة الحرارة 20°C- و يوم في الصيف حيث درجة الحرارة 35°C. يعطى: $\alpha = 1.7 \times 10^{-5} 1/C^{\circ}$.
- 4- تتألف المادة الفعالة في الليزر من قضيب طوله 30cm و قطره 1.5cm. إذا فرضنا أن مقدار تغير درجة حرارة مادة القضيب بلغ 65°C المطلوب:

1- حساب مقدار الزيادة في طول القضيب.

2- حساب مقدار الزيادة في قط القضيب.

3- حساب مقدار الزيادة في حجم هذا القضيب.

يعطى: $\alpha = 0.9 \times 10^{-5} 1/C^{\circ}$.

5- حلقة من النحاس الأصفر قطرها في الدرجة $20^{\circ}C$ يبلغ $10cm$ ، تسخن ثم

تزلق على قضيب من الألمنيوم قطره $10.01cm$ في الدرجة $20^{\circ}C$ أيضاً.

المطلوب حساب إلى أية درجة يجب تبريد الجملة حتى يتم فصلها من جديد.

$\alpha_{Cu} = 1.9 \times 10^{-5} 1/C^{\circ}$ وكذلك $\alpha_{Al} = 2.4 \times 10^{-5} 1/C^{\circ}$

ملاحظة: ناقش الحالة التي يكون فيها قطر القضيب $10.02cm$. ماذا تستنتج؟

6- مصباح ساخن مشع درجة حرارة سطحه المشع $1000^{\circ}K$ و معامل إصداريته

$\varepsilon = 0.8$. احسب مساحة السطح المشع لكي يصدر منه إشعاع باستطاعة

$250 W$

7- أضيف كمية من الماء كتلتها m_h و درجة حرارتها T_h إلى كأس من الألمنيوم

كتلته m_{Al} و يحتوي على كمية من الماء كتلتها m_c في الدرجة T_c حيث

$T_h > T_c$. أوجد درجة حرارة التوازن لهذه الجملة.

8- سخنت كمية من الحديد كتلتها $m = 1.5kg$ حتى الدرجة $600^{\circ}C$ ثم وضعت

في كأس يحتوي كمية من الماء كتلتها $m = 20kg$ في الدرجة

$25^{\circ}C$ ، أوجد درجة الحرارة النهائية للجملة. يعطى:

$C_{FE} = 448 J/kg$, $C_{H_2O} = 4186 J/kg$ (أهمل السعة الحرارية للكأس).

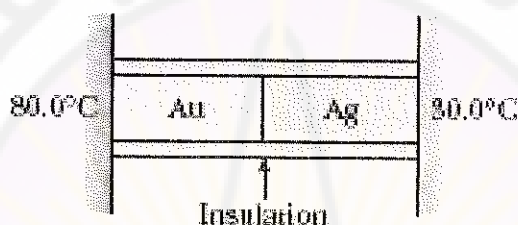
9- احسب كمية الحرارة اللازمة لتبخير كتلة قدرها $m = 1g$ من الجليد في

الدرجة $0^{\circ}C$. علماً أن حرارة انصهار الجليد $80 Cal./g$ و حرارة التبخر للماء

هي: $540 Cal./g$.

10- قضيب من الذهب على تماس حراري مع قضيب آخر من الفضة له نفس المقطع و نفس الطول كما هو مبين في الشكل (1-25). النهاية الأولى للجملة موضوعة عند الدرجة $80^{\circ}C$ ، بينما النهاية الثانية في الدرجة $30^{\circ}C$. على فرض انتقال الحرارة فقط من خلال الجملة، أوجد درجة الحرارة عند نقطة الاتصال بين القضيبين. يعطى معامل الناقلية الحرارية للمادتين هو:

$$K_{Au} = 314 W / m.^{\circ}C, K_{Ag} = 427 W / m.^{\circ}C$$



الشكل (1-25)



الفصل الثاني
الغازات المثالية و الحقيقية
Ideal and Real Gases

- 2-1: قوانين الغازات
2-2: معادلة الحالة للغاز الكامل
2-3: قانون دالتون
2-4: معادلة فاندرفالز
2-5: درجة الحرارة الحرجة
2-6: الطاقة الداخلية للغاز الكامل
مسائل



الغازات الحقيقية والمثالية

Ideal and Real Gases

نعلم أن المادة توجد في الطبيعة بثلاث حالات مختلفة، ألا وهي الحالة الصلبة، الحالة السائلة، والحالة الغازية. و يتعلق ذلك بطبيعة المادة و بالشروط الخارجية التي توضع بها المادة. حيث تتميز كل حالة من هذه الحالات بخصائص فيزيائية محددة، ويختلف أسلوب دراستها ومعالجتها. لذلك سوف نركز في هذا الفصل على الحالة الغازية للمادة مع دراسة القوانين التي تحكم هذه الحالة.

تعرف الحالة الغازية للمادة بأنها الحالة التي تكون فيها ذرات الغاز أو جزيئات بعضها مستقل عن بعض، أي لا توجد روابط بين مكونات هذه الحالة، وتستطيع مكونات الغاز التحرك في الوعاء الموجودة فيه بكل حرية. كما تتميز هذه الحالة أيضاً بأن حجم عينة ما من الغاز تحتل حجم الوعاء الذي تتواجد فيه. وبالتالي نستطيع القول: إن الحالة الغازية تكون قابلة للانضغاط بشكل أسهل من الحالة الصلبة أو الحالة السائلة.

تصنف الغازات في الحالة العامة من حيث السلوك والخواص إلى غازات حقيقية وغازات مثالية (كاملة). تعرف الغازات الكاملة بأنها الغازات التي تكون قوى التأثير المتبادل بين ذراتها أو جزيئاتها معدومة (شبه معدومة). كما أن حجم جزيئات الغاز يكون مهملاً أمام حجم الغاز الكلي (حجم الوعاء الموجود فيه الغاز). أما فيما عدا ذلك فنقول: إن الغاز حقيقي. يمكن أن يسلك الغاز الحقيقي سلوك الغاز الكامل عندما يكون ضغط هذا الغاز صغيراً جداً. أو يمكن القول: إن الغاز المثالي هو الغاز الحقيقي عندما يسعى ضغطه إلى الصفر.

إن إدخال مفهوم الغاز الكامل قد يسهل عملية إيجاد العلاقات الرياضية والقوانين الفيزيائية التي تربط بين المقادير والمتحولات التي تصف حالة الجسم. وكما هو

معلوم أيضاً أن كمية الغاز في جملة معينة (كتلته) تبقى دوماً ثابتة، بينما حجمه، وضغطه، ودرجة حرارته هي عبارة عن مقادير متغيرة فيما بينها بحيث يكفي تغيير إحداها لحصول تغيير في أحد المقادير الأخرى أو في كليهما. لذلك لا بد من القيام بدراسة العلاقات التي تربط بين هذه المتحولات الخاصة في الغازات.

1-2: قوانين الغازات

استنتجت مجموعة من القوانين من قبل بعض من الفيزيائيين تربط بين متحولات الغاز الكامل. وللسهولة سوف نقوم بدراسة كل متحولين منها على اعتبار المتحول الثالث ثابت. وفيما يلي عرض لهذه القوانين.

أولاً: قانون بويل - ماريوط

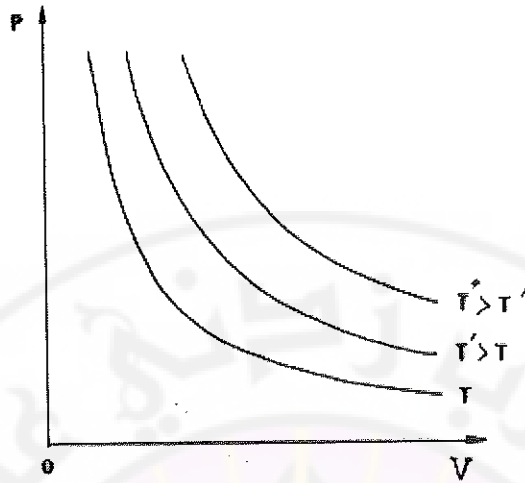
يربط هذا القانون بين ضغط الغاز المثالي وحجمه على فرض ثبات درجة حرارة الغاز. وقد اكتشف هذا القانون تجريبياً من قبل الفيزيائيين الإنكليزي بويل والفرنسي ماريوط في القرن السابع عشر الميلادي. وينص هذا القانون على مايلي: عند ثبات درجة حرارة الغاز، يتناسب الحجم الذي يشغله الغاز المثالي عكساً مع ضغطه. أي عندما $T = \text{const}$ و $V = \frac{1}{P}$ ، حيث V - ترمز إلى حجم الغاز، P - ضغطه و T - درجة حرارته. هذا القانون يمكن التعبير عنه بشكل آخر وهو إن جداء الحجم الذي يشغله الغاز في ضغطه يساوي مقداراً ثابتاً، أي:

$$PV = \text{const} \quad (2-1)$$

وعلى اعتبار أن درجة حرارة الجملة ثابتة، نستطيع أن نكتب أيضاً من أجل حالتين مختلفتين للغاز ما يلي:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (2-2)$$

من الواضح أن المنحني البياني الذي يعبر عن تغيير الضغط مع الحجم للغاز عند ثبات درجة حرارته هو عبارة عن فرع قطع زائد كما هو مبين في الشكل (2-1).



شكل (2-1)

يمكن الإشارة إلى أنه عند تغيير درجة حرارة الغاز ، سوف تتغير قيمة الثابت في المعادلة (2-1)، أي أننا نحصل على ثابت جديد. وبالتالي على منحني جديد في الشكل (1) حيث تسمى جملة المنحنيات الناتجة باسم المنحنيات متساوية الدرجة، وهو ما رمزنا له بـ $T, T', T'', \dots$.

ثانياً: قانون غي- لوساك

يصف هذا القانون العلاقة بين كل من الحجم ودرجة الحرارة للغاز على اعتبار الضغط ثابتاً. وقد اكتشف هذا القانون العالم الفرنسي غي لوساك عام 1802 عن طريق التجربة. وينص على ما يلي:

حجم كتلة معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة حرارته عند بقاء ضغطه ثابتاً. أو يمكن التعبير عنه بالشكل:

حجم الغاز يزداد خطياً مع درجة الحرارة مع بقاء ضغطه ثابتاً، وقد عبر عن هذا القانون رياضياً بالعلاقة التالية:

$$V = V_0(1 + \alpha_p t) \quad (2-3)$$

حيث: V_0 - حجم الغاز في الدرجة صفر مئوية، V - حجم الغاز في الدرجة t مئوية، t - درجة حرارة الغاز مقدرة بالسليزيوس. α - ثابت التناسب ويدعى معامل التمدد الحجمي بثبات الضغط. وقد وجد تجريبياً أن قيمة هذا الثابت من أجل جميع الغازات في السلم المئوي مساوٍ إلى: $\alpha = \frac{1}{273} C^{-1}$. ومنه نستطيع كتابة

المعادلة (2-3) بالشكل:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \quad (2-4)$$

أو بالشكل:

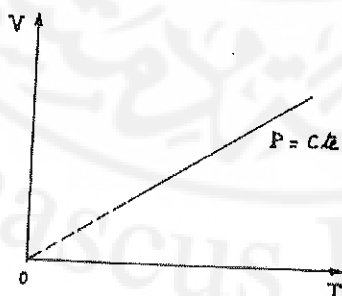
$$V = V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right) \quad (2-5)$$

$$V = V_0 \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (2-6)$$

حيث $T = t + 273$ تشير إلى درجة الحرارة المطلقة، T_0 - درجة الحرارة المطلقة الموافقة لدرجة الصفر المئوية $T_0 = 273^\circ C$. ومنه نستطيع كتابة المعادلة (2-6) من أجل ضغط ثابت بالشكل:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (2-7)$$

وهي ما تعبر عن قانون غي-لوساك. ويمكن التعبير عن قانون غي لوسالك بيانياً بالشكل (2-2):



الشكل (2-2)

وهنا أيضاً نشير إلى أنه باختلاف الضغط نحصل على منحٍ جديد يختلف ميله عن ميل المنحني الآخر.

ثالثاً: قانون شارل

يقوم هذا القانون على دراسة العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته عندما يكون حجمه ثابتاً. وينص على:

ضغط كتلة معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة حرارته وفق علاقة خطية إذا بقي حجمه ثابتاً. ويمكن التعبير عن هذا القانون رياضياً بالعلاقة:

$$P = P_0(1 + \alpha_v t) \quad (2-8)$$

حيث: α_v - معامل تغيير الضغط مع درجة الحرارة بثبات الحجم. كذلك P_0 و P - هما الضغط في درجة الصفر المئوية وفي الدرجة t على الترتيب. إن قيمة α_v تساوي إلى قيمة α_p وبالتالي نكتب: $\alpha_v = \frac{1}{273} C^{-1}$. حيث نستطيع بسهولة البرهان على تساوي المعاملين. فإذا فرضنا وجود عينة من غاز مثالي ما حجمها V_0 وضغطها P_0 في درجة الصفر المئوي. وعند تسخين هذه العينة إلى الدرجة t فإن حجمها وضغطها وفقاً لقانوني غي لوساك وشارل يعطيان بالعلاقيتين الآتيتين:

$$V = V_0(1 + \alpha_p t) \quad (2-9)$$

$$P = P_0(1 + \alpha_v t) \quad (2-10)$$

بما أن t هي نفسها في المعادلتين (9) و (10) ، وبعد تطبيق قانون بويل ماريوط نكتب:

$$P_0 V = P V_0 \quad (2-11)$$

بتعويض كل من P و V من المعادلتين (2-9) و (2-10) في المعادلة (2-11) نجد:

$$P_0 V_0 (1 + \alpha_p t) = P_0 V_0 (1 + \alpha_v t)$$

ومنه نستطيع أن نجد: $\alpha_p = \alpha_v$.

وبوضع قيمة α_v في المعادلة (2-8) نستطيع أن نكتب:

$$P = P_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

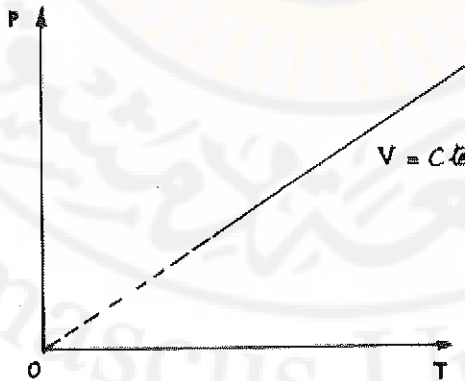
$$P = P_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right)$$

$$P = P_0 \frac{T}{T_0} \quad (2-12)$$

أو بالشكل:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0} \quad (2-13)$$

وهذه المعادلة تعبر عن قانون شارل. من هذه المعادلة لو مثلنا التابع P بدلالة درجة الحرارة المطلقة T لحصلنا على خط مستقيم كما في الشكل (2-3).



الشكل (2-3)

يمكن الإشارة إلى أننا في الفصل الأول تكلمنا على مقاييس درجة الحرارة. ومن بينها المقياس الغازي ذي الحجم الثابت. وبالتالي نستطيع القول استناداً إلى المعادلة (2-13): إن هذا المقياس يقوم على قانون شارل، حيث نستطيع قياس درجة حرارة الغاز انطلاقاً من معرفة ضغطه.

أخيراً يمكن القول: إن القوانين الثلاثة التي ناقشناها أعلاه من أجل الغازات الكاملة، يمكن استخدامها من أجل الغازات الحقيقية عندما تقترب من المثالية.

2-2: معادلة الحالة للغاز الكامل

تسمى الوسطاء أو المتغيرات التي تحدد حالة الجلمة بالإحداثيات الترموديناميكية أو متحولات الحالة. فإذا كانت هذه الوسطاء هي: $x_1, x_2, \dots, x_n$ فإن المعادلة الرياضية التي تربط هذه الوسطاء بعضها ببعض تدعى بمعادلة الحالة للجلمة الترموديناميكية المدروسة. ونعبر عنها بالحالة العامة بالشكل:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (2-14)$$

فإذا كانت الجلمة غازية بسيطة، فإنه يكفي في الحالة العامة لوصف حالتها استخدام المتحولات الأساسية، وهي: الضغط P ، والحجم V ، ودرجة الحرارة T ، إضافة إلى كمية المادة المدروسة m أو عدد جزيئاتها الغرامية (مولاتها) n . لذلك نستطيع أن نعبر عن أبسط معادلة حالة بالشكل:

$$P = f(V, T) \quad (2-15)$$

إن هذه المعادلة صحيحة بالنسبة للغازات المثالية والحقيقية على السواء. غير أنه لا توجد معادلة واحدة شاملة تستطيع أن تلبي المتطلبات جميعها، لذلك كان لا بد من التمييز بين حالة الغازات الكاملة وحالة الغازات الحقيقية.

لتكن عينة من غاز مثالي كتلتها m غرام أو عدد مولاتها n . حيث نعلم أن عدد المولات يرتبط بكتلة المادة بالعلاقة:

$$n = \frac{m}{M} \quad (2-16)$$

حيث: M - هي كتلة المول الواحد من الغاز المدروس. وكما هو معروف أيضاً أن المول الواحد من أي غاز يشغل في الشرطين النظاميين (الضغط الجوي النظامي ودرجة الصفر المئوي) حجماً قدره 22.4 لتراً. كما يحتوي على عدد أفوكادرو من الجزيئات $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ molecule / mol}$. وهذه العينة موجودة في الشرطين النظاميين. أي أن حجمها V_0 ، وضغطها P_0 ودرجة حرارتها صفر مئوية. ولنقم بإجراء تحويلين اثنين على هذه العينة كما يلي:

أولاً- تسخين مع الحفاظ على الضغط ثابتاً، حتى الدرجة t ، عندها فإن حجم العينة يعطى بالعلاقة الآتية:

$$V = V_0(1 + \alpha_p t)$$

ثانياً- ضغط العينة مع بقاء درجة حرارتها ثابتة، ومساوية للدرجة التي وصلت إليها في المرحلة الأولى حتى يصبح الضغط P . ويحسب قانون بويل - ماريوت يكتب:

$$PV = PV' \\ PV = P_0 V_0 (1 + \alpha_p t) \quad (2-17)$$

$$PV = P_0 V_0 \alpha_p \left(\frac{1}{\alpha_p} + t \right)$$

$$PV = P_0 V_0 \alpha_p T \quad (2-18)$$

بما أن المقادير P_0 ، و V_0 ، و α_p هي مقادير ثابتة، و V_0 يمثل حجم الغاز المدروس في الدرجة صفر مئوية وهو ثابت من أجل جميع الغازات، وتساوي 22.4 لتر لكل مول. لذلك نستطيع أن نرمز لهذه المقادير الثابتة في المعادلة (2-18) بالرمز R ، وبالتالي تصبح المعادلة من أجل مول واحد على الشكل:

$$PV = RT \quad (2-19)$$

إن الثابت R في المعادلة (2-19) يدعى بثابت الغاز العام. ويمكن أن نقوم بحساب قيمته كما يلي:

$$R = P_0 V_0 \alpha_p$$

وباعتبار أن P_0 و V_0 في الشروط النظامية لذلك نكتب:

$$R = \frac{(10^5 P_a)(22.4 \times 10^{-3} m^3)}{273} = 8.21 J / mol.k^\circ$$

حيث عوضنا عن $\alpha_p = \frac{1}{273}$. ويمكن الإشارة إلى أن للمقدار R وحدات أخرى يمكن استخدامها وذلك بحسب الحالة. ومن جهة ثانية يجب الإشارة إلى أن المعنى الفيزيائي للثابت R بحسب المعادلة (2-19) هو العمل الذي يقوم به غاز ما عندما تتغير درجة حرارته بمقدار درجة واحدة.

إن المعادلة (2-19) تدعى بالمعادلة الحرارية لحالة الغازات المثالية (الكاملة) وكان أول من استخدمها هو الفيزيائي الفرنسي كلايرون عام 1834، لذلك سميت باسمه، أو تسمى بمعادلة الحالة للغاز الكامل. ويمكن تعميم هذه المعادلة من أجل عدد من المولات للغاز المستخدم، فتصبح بالشكل الآتي:

$$PV = nRT \quad (2-20)$$

من جهة ثانية نستطيع أن نربط بين متحولات الحالة بمعادلة حالة، ولكن بشكل آخر ألا وهو الشكل التفاضلي. المعادلة (2-20) يمكن كتابتها بالشكل، بعد أخذ تفاضلها العام:

$$PdV + VdP = RdT \quad (2-21)$$

بفرض أن الضغط ثابت $P = \text{const}$ تصبح المعادلة (2-21) بالشكل:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad (2-22)$$

لقد تم استخدام التفاضل الجزئي في هذه المعادلة كون الحجم تابعاً في الحالة العامة لكل من درجة الحرارة و الضغط. و بما أننا افترضنا ثبات الضغط لذلك لزم استعمال التفاضل الجزئي. وفي حال كان الحجم ثابتاً $V=\text{const}$ تصبح المعادلة (2-21) بالشكل:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad (2-23)$$

أما عند ثبات درجة الحرارة $T=\text{const}$ نجد من المعادلة (21)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \quad (2-24)$$

إن جداء المشتقات الجزئية لمتحولات الغاز المثالي المعطاة بالمعادلات (2-22)، و (2-23)، و (2-24) يعطى بالعلاقة:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (2-25)$$

هذه المعادلة تمثل أيضاً شكلاً من أشكال معادلة الحالة للغاز الكامل، ولكن بالشكل التفاضلي، حيث تفيد هذه المعادلة في استخلاص بعض العلاقات المهمة التي تساعد في دراسة الغاز المثالي.

يمكن استناداً إلى المعادلة (2-25) أن نعرف بعض الثوابت الهامة مثل: معامل التمدد الحراري متساوي الضغط، الذي يعطى بالعلاقة الآتية:

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

و معامل الانضغاط متساوي الدرجة:

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

كذلك معامل مرونة الضغط:

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

2-3: قانون دالتون

غالباً ما يحتاج في الصناعة إلى استخدام أكثر من غاز واحد في الوعاء المستعمل نفسه. حيث تؤلف هذه المواد خليطاً غازياً مثل الهواء الذي يتألف بصورة رئيسة من غازات النتروجين، والأوكسجين، وثنائي أكسيد الكربون، إضافة إلى العديد من الغازات الأخرى. وبالتالي نستطيع تعريف المزيج أو الغازي بأنه خليط يتألف من عدة غازات مختلفة، لا تدخل في تفاعل كيميائي فيما بينها، مع احتفاظ كل غاز فيها بجميع خواصه، ويتصرف كأنه الوحيد الموجود في الحجم الذي يشغله المزيج الغازي. وسوف نعد أن كل غاز داخل المزيج هو غاز مثالي يخضع لمعادلة الحالة (2-20).

لنفرض وجود مزيج من الغازات الكاملة الموجودة في الحجم الكلي V ، وأن الضغط الكلي للمزيج في الوعاء هو P ، كما أن درجة حرارة المزيج الغازي في الوعاء هي: T . فإذا كان عدد مولات الغاز الأول هو: n_1 وعدد مولات الغاز الثاني هو: n_2 وهكذا... فإننا نستطيع القول: إن عدد المولات الكلية للمزيج هو:

$$n = n_1 + n_2 + \dots = \sum_i n_i \quad (2-26)$$

بتطبيق معادلة الحالة للغاز الكامل على الوعاء في الشروط المفروضة نستطيع أن نكتب:

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots)RT \quad (2-27)$$

$$P = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (2-28)$$

هذه المعادلة نستطيع كتابتها بالشكل:

$$P = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \dots \quad (2-29)$$

إن كل حد من الطرف الثاني للمعادلة (2-29) يمثل في الواقع ضغط الغاز المقابل فيما لو كان يشغل لوحده الحجم V في درجة الحرارة T . هذا الضغط يدعى بالضغط الجزئي للغاز، وبالتالي نستطيع كتابة المعادلة (2-29) بالشكل:

$$P = P_1 + P_2 + \dots \quad (2-30)$$

$$P = \sum_i P_i \dots \quad (2-31)$$

تعتبر العلاقة الأخيرة عما يسمى بقانون دالتون أو قانون الضغوط الجزئية الذي نعبر عنه بـ: ضغط مزيج من الغازات الموجودة في وعاء واحد يساوي إلى مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة لهذا المزيج.

4-2: معادلة فاندرفالس

عرفنا في مقدمة هذا الفصل الغازات المثالية والغازات الحقيقية. واعتبرنا أن الغاز المثالي هو حالة خاصة من الغاز الحقيقي عندما يسعى ضغطه إلى الصفر. ومنه نستطيع تعريف الغاز الحقيقي بأنه الغاز الذي يكون لجزيئاته حجوم محددة، و بعضها مرتبط ببعض بقوى تأثير متبادل غير مهملة. ومنه وبسبب وجود قوى التأثير المتبادل، فإن قوانين الغازات الكاملة لا يمكن تطبيقها بشكل كامل على الغازات الحقيقية. إلا أنه بدا ممكناً بعد ذلك إدخال تعديلات على معادلات الغاز الكامل بحيث تصبح قادرة على تفسير ظواهر الغازات الحقيقية، حيث يمكن أن تأخذ هذه التعديلات بعين الاعتبار أبعاد الجزيئات (أي حجمها) وقوى التأثير المتبادل بين جزيئات الغاز الحقيقي. وقد جرت عدة محاولات واقتراح عدد كبير من معادلات الحالة المختلفة للغازات الحقيقية. غير أن أكثرها دقة وشمولية في وصف حالة الغاز الحقيقي كانت معادلة فاندرفالس البسيطة التي تربط بين متحولات الغاز الحقيقي مع الأخذ بعين الاعتبار حجم جزيئات الغاز وقوى التأثير المتبادل.

تعد معادلة فاندرفالس من أهم المحاولات وأقدمها في وصف خواص الغازات الحقيقية تحليلياً. حيث ركز فيها على وجود قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات والحجم الحقيقي للجزيئات. فعمل على إدخال تصحيحين اثنين على معادلة الحالة للغاز الكامل تأخذ بعين الاعتبار قوى التأثير وحجم الجزيئات. وفيما يلي توضيح لهذين التصحيحين. التصحيح الأول يعكس حجم الجزيئات الفعلي للغاز المدروس. إن كل جزيئة سوف يكون لها حجم محدد من الحجم الكلي الموجود فيه الغاز. وبالتالي فإذا فرضنا أن الحجم الكلي الفعلي لجميع الجزيئات الموجودة هو: (b) ، فإن الحجم الحر الذي تستطيع جزيئات الغاز التحرك فيه هو: $(V-b)$ حيث V هو حجم الوعاء الكلي. عندئذ تأخذ معادلة الحالة (20) الشكل التالي:

$$P(V-b) = nRT \quad (2-32)$$

وبحسب هذه المناقشة نجد أنه عندما يسعى الضغط إلى اللانهاية، فإن الحجم الحر $(V-b)$ يسعى إلى الصفر. ويبقى الحجم الفعلي للجزيئات b . والقيمة العددية للمقدار b تكون محدودة، ولكن تختلف من غاز لآخر، وبالتالي نستطيع حساب ضغط الغاز بحسب المعادلة (2-32) من المعادلة:

$$P = \frac{nRT}{V-b} \quad (2-33)$$

هذه المعادلة تبين أنه من أجل درجة الحرارة نفسها يكون الضغط في الغازات الحقيقية أكبر منه في حالة الغازات الكاملة من أجل الشروط نفسها. ويفسر ذلك بأن الحجم الحر في حالة الغاز الحقيقي يكون أصغر مما هو عليه في الغاز المثالي، وبالتالي عدد التصادمات بين الجزيئات ومع الجدران يكون أكبر؛ مما يؤدي إلى زيادة الضغط.

أما التصحيح الثاني الذي أدخله فاندرفالس على معادلة الحالة يعكس تأثير القوى الموجودة بين الجزيئات. فكما سبق وبيننا بأن جزيئات الغاز المثالي لا تخضع لأي تجاذب أو تنافر فيما بينها، وتأثيرها في جدران الوعاء غير مرتبط بأي شيء،

وبالتالي يكون ضغطه هو: P_1 . بينما في حالة الغاز الحقيقي فوجود قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات سوف يسبب نشوء قوة محصلة تؤثر في كل جزيء اتجاهها معاكس للجدار، تعمل على تخفيف اندفاع الجزيء و إنقاص قوة اصطدامه بالجدار. ومن ذلك يبدو جلياً أن الضغط الكلي في حالة الغاز الحقيقي P سوف يختلف عنه في حالة الغاز الكامل، بالمقدار ΔP . وهو عبارة عن مقدار التصحيح في ضغط الغاز والناجم عن وجود قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات. وبالتالي نستطيع كتابة معادلة الحالة للغاز الحقيقي بعد إدخال هذا التصحيح بالشكل:

$$(P + \Delta P)(V - b) = nRT \quad (2-34)$$

إن مقدار التغير في الضغط ΔP يتناسب طردياً مع عدد الجزيئات التي تصطدم بوحدة السطح أي مع كثافة الغاز ρ ، كما يتناسب طردياً أيضاً مع عدد الجزيئات التي تعمل على كبح الجزيئات المتجهة نحو الجدار وليكن ρ أيضاً. بالتالي فإن مقدار التغير في الضغط يتناسب طردياً مع مربع كثافة الغاز ρ^2 ، أي $\Delta P \sim \rho^2$ أو $\Delta P = a\rho^2$ حيث a ثابت تتناسب، ومنه نستطيع القول: إن مقدار التغير في ضغط الغاز يتناسب عكساً مع مربع حجمه $\Delta P \sim \frac{1}{V^2}$ أو $\Delta P = \frac{a}{V^2}$.

وبإدخال قيمة هذا التصحيح في معادلة الحالة (2-34) تصبح:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \quad (2-35)$$

حيث a و b -مقادير ثابتة تابعة فقط لنوع الغاز، ومستقلة عن متحولات الغاز الأخرى. هذه المعادلة تدعى معادلة فاندرفالس لحالة الغازات الحقيقية. وكان قد توصل إليها عام 1873م.

يمكن تطبيق معادلة فاندرفالز بشكل صحيح على المواد الحقيقية في الحالتين الغازية أو السائلة، غير أنها غير قابلة للتطبيق على حالة الطورين معاً. أخيراً نجد من المفيد الإشارة إلى وجود عدة معادلات أخرى تصف حالة الغاز الحقيقي. وفيما يلي عرض لبعض منها:

أ- معادلة كلوزيوس التي تأخذ الشكل الآتي:

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

حيث a, b, c هي ثوابت.

ب- معادلة بيرتوليه:

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

هذه المعادلة هي حالة خاصة من معادلة كلوزيوس بعد اعتبار الثابت $C=0$.

ج- معادلة ديتريش

$$P(V-b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

حيث a, b هي ثوابت أيضاً.

5-2: درجة الحرارة الحرجة

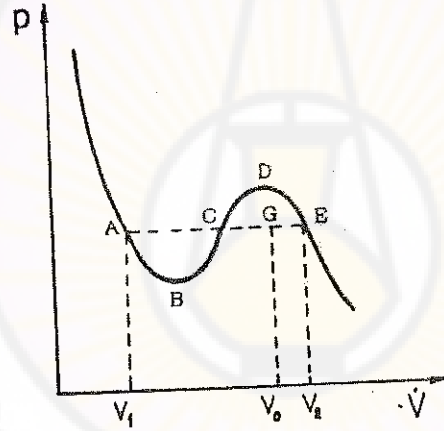
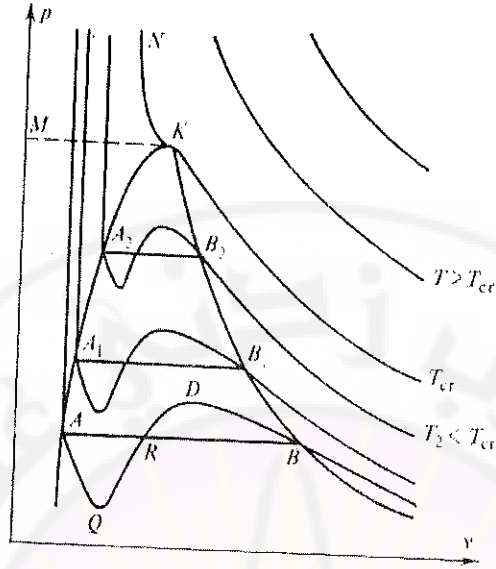
تعد معادلة فاندرفالز المعروفة بالمعادلة (2-35) معادلة رياضية من الدرجة الثالثة بالنسبة للحجم V ، حيث يمكن كتابتها بالشكل:

$$PV^3 - (bP + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (2-36)$$

وكما هو معروف في الرياضيات إن لهذه المعادلة ثلاثة حلول، من أجل قيم معطاة للمقادير T, P . هذه الحلول يمكن أن تكون بأحد الأشكال التالية: ثلاثة جذور حقيقية مختلفة. جذر حقيقي واحد واثنان تخيليان (عقديان). وثلاثة جذور حقيقية متساوية.

عند رسم تحولات الضغط P بدلالة الحجم V من أجل درجات حرارة ثابتة لكل حالة، نحصل على أسرة من المنحنيات المبينة في الشكل (4-2) والموافقة لمعادلة فاندرالس. بدراسة هذه المنحنيات نجد أنها تحتوي على جزء AB على شكل موجي عند درجات حرارة منخفضة نسبياً محدد بنهاية عظمى D وأخرى صغرى Q .

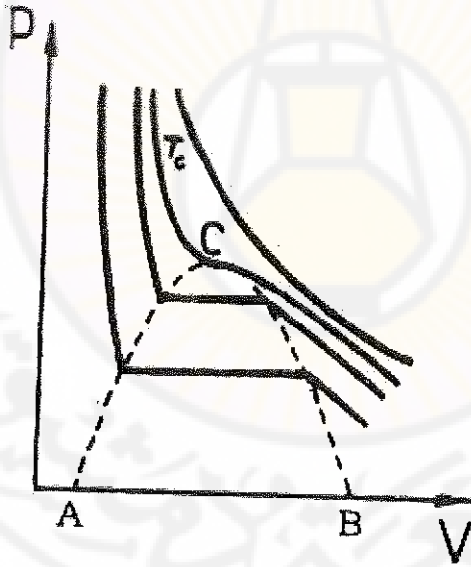
وكلما ارتفعت درجة الحرارة، قصر طول الجزء الموجي، حتى درجة حرارة معينة يتحول هذا الجزء الموجي إلى نقطة انعطاف على هذا المنحني الشكل (2-4). هذه المنحنيات تعرف بمنحنيات آندريوس؛ لأنه أول من رسم هذه المنحنيات بناء على نتائج تجاربه على انضغاط غاز ثاني أكسيد الكربون عند ثبات درجة الحرارة.



شكل (2-4)

عند رسم أي مستقيم في المستوي PV وموازٍ للمحور V نجد أنه يقطع منحنيات $P(V)$ في ثلاث نقاط أو في نقطة واحدة فقط، وذلك بحسب درجة الحرارة المعتبرة، كما في الشكل (2-4). فلو أخذنا أحد المنحنيات المبينة في الشكل من أجل درجة حرارة منخفضة نسبياً. نجد أن هذا المستقيم يقطع هذا المنحني في النقاط الثلاث التالية A و R و B . كل نقطة منها توافق قيمة حقيقية للحجم V

على محور الحجم. هذه النقاط الثلاث تعكس حالة الجذور الحقيقية الثلاثة لمعادلة فاندرفالس (2-36). النقطة A ذات الحجم الأصغر توافق الحالة السائلة للمادة. بينما النقطة B ذات الحجم الأكبر توافق الحالة الغازية للمادة. أما الجزء الواقع بين النقطتين A و B فإنه يمثل حالة الطور المضاعف (سائل + غاز)، حيث يشير هذا الجزء إلى أن الانتقال من السائل إلى الغاز أو بالعكس يمر بطور ثنائي من أجل درجات حرارة محددة. وبما أن معادلة فاندرفالس لا تستطيع وصف الحالة ذات الطورين معاً، فقد مثلت بالجزء الموجي من المنحني، ولكن التجربة بينت أنه عند الانتقال من A إلى B يبقى الضغط ثابتاً مع ثبات درجة الحرارة. عندها فإن الجزء الموجي يختفي ويتحول إلى مستقيم كما في الشكل (2-5). أي أن هذا المستقيم يمثل



الشكل (2-5)

عملية الانتقال من السائل إلى البخار. حيث تمثل النقطة A منه حالة السائل في حالة الغليان، بينما النقطة B منه تمثل حالة البخار (الغاز) المشبع الجاف (أي

الحالة التي انتهت فيها الحالة السائلة). أما الجزء الواقع على يمين النقطة B من المنحني متساوي الدرجة فإنه يمثل البخار المحمص الجاف. والجزء الواقع على يسار النقطة A يمثل حالة المادة في الطور السائل فقط.

أشرنا أنه عند درجة حرارة معينة يختفي الجزء الموجي من المنحني متساوي الدرجة، ويتحول إلى نقطة انعطاف K في الشكل (2-4) أو النقطة C في منحني الشكل (2-5)، ويكون المماس للمنحني عند هذه النقطة أفقياً وموازياً للمحور V. إن هذه النقطة K تمثل عندئذ حد الفصل بين الطور الغازي، والطور السائل دون المرور بالطور الثنائي. وقد سميت هذه النقطة بالنقطة الحرجة، ودرجة الحرارة الموافقة التي تمت عندها هذه الحالة تسمى بدرجة الحرارة الحرجة. وقد جرت العادة أن يرمز لها بالرمز T_c .

تمثل هذه النقطة الحل الثالث من حلول معادلة فاندرفالس أي ثلاثة جذور حقيقية متساوية. ويمكن الإشارة هنا إلى أن كل من الضغط والحجم الموافقين للنقطة K من منحني معادلة فاندرفالس، والموافقة لدرجة الحرارة الحرجة T_c يسميان بالضغط الحرج P_c والحجم الحرج V_c ، أي أن إحداثيات النقطة الحرجة K من أجل درجة الحرارة الحرجة هي: (T_c, P_c, V_c) .

بالعودة إلى المنحنيات متساوية الدرجة في الشكل (2-4) نجد أنه عند درجات حرارة أكبر من الدرجة الحرجة $T > T_c$ فإن شكل المنحنيات يقترب من القطع الزائد. وهذا يوافق الحالة الثانية من حلول معادلة فاندرفالس.

عند رسم الخط الواصل بين النقاط A، A_1 ، A_2 ... حتى K على المنحنيات متساوية الدرجة في الشكل (2-4)، نحصل على منحني يمثل حد الفصل بين الطور السائل والطور المضاعف (الثنائي)، ويسمى المنحني الحدودي للسائل. وبالمقابل نحصل بوصل النقاط B، B_1 ، B_2 ، ... K على المنحني BK الذي يمثل المنحني الحدودي للبخار.

عند تطبيق معادلة فاندرفالس على الحالة الحرجة، نستطيع حساب قيمة المتحولات الحرجة للمادة المدروسة (T_c, P_c, V_c) بدلالة الثوابت (a, b) أو بالعكس تعيين قيمة الثوابت a, b بعد معرفة قيمة المتحولات الحرجة للمادة. وللحصول على العلاقة بين هذه المتحولات الحرجة سوف ننطلق من خواص هذه الحالة وهي أن المنحني عند النقطة الحرجة يعاني من نقطة انعطاف. والمماس في هذه النقطة يكون أفقياً. ويمكن التعبير عن هاتين الحالتين رياضياً بأن المشتق الجزئي الأول للضغط بدلالة الحجم، والمشتق الجزئي الثاني للضغط بدلالة الحجم عند النقطة الحرجة يكونان معدومين، أي:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \quad (2-37)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2-38)$$

بتطبيق المعادلتين (2-37) و (2-38) على منحني معادلة فاندرفالس في الحالة الحرجة نحصل على:

$$-\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (2-39)$$

$$\frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (2-40)$$

بحل جملة المعادلتين (2-39) و (2-40) نحصل على:

$$V_c = 3b \quad (2-41)$$

بتعويض قيمة V_c في المعادلة (2-39) نحصل على:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (2-42)$$

إن معادلة الضغط بحسب معادلة فاندرفالس تعطى بالعلاقة:

$$P = \frac{RT_c}{(V_c - b)} - \frac{a}{V_c^2} \quad (2-43)$$

بتعويض كل من T_c و V_c من المعادلتين (2-41) و (2-42) في المعادلة (2-43) نحصل على:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (2-44)$$

إن المعادلات الثلاث (2-41)، (2-42)، (2-44) تمثل معادلات المتحولات الحرجة بدلالة الثوابت a ، b . أما للحصول على قيم الثوابت a و b نستطيع من هذه المعادلات أن نكتب:

$$a = 3P_c V_c^2 = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad (2-45)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (2-46)$$

أخيراً نشير إلى أننا نستطيع التعبير عن الضغوط و الحجوم في معادلة فاندرفالس بدلالة المتحولات الحرجة أيضاً. فإذا رمزنا لكل من نسبة المتحولات المختلفة برموز جديدة كما يلي:

$$\varphi = \frac{V}{V_c}, \quad \pi = \frac{P}{P_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}, \quad (2-47)$$

عندها نستطيع كتابة معادلة فاندرفالس بالشكل:

$$(\pi + 3\varphi^3)(3\varphi - 1) = 8\tau \quad (2-48)$$

هذه المعادلة تعرف بمعادلة فاندرفالس المختزلة (المحولة). والمميز فيها هو اختفاء الثابتين a ، b ؛ لذا فهي صحيحة من أجل كل المواد الخاضعة لمعادلة فاندرفالس. ومن هذه المعادلة نستطيع القول: إن: $\pi = f(\varphi, \tau)$. فعند النقطة الحرجة وبحسب المعادلة (2-47) سوف يكون لهذه المتحولات المختزلة قيمة واحدة وتساوي إلى الواحد ($\pi = \varphi = T = 1$) وذلك من أجل المواد جميعها. وهذا ما يعرف بقانون الحالات المتقابلة. أي إذا تساوى متحولان مختلفان لمادتين مختلفتين، فإن المتحول الثالث للمادتين يكون نفسه أيضاً.

6-2: الطاقة الداخلية للغاز الكامل

لنتصور وعاءً معزولاً حرارياً ذا جدران سميكة، مقسوماً إلى جزئين متماثلين بواسطة حاجز. ولنفرض وجود غاز كامل في أحد الجزئين، بينما الجزء الآخر خالٍ تماماً (مفرغ). إذا تحرك هذا الحاجز، فإن الغاز سوف يعاني من تغيير. وكما هو معروف سوف يتمدد بشكل حر حيث لا يوجد عمل خارجي مطبق على الغاز ولم يقدم له أي طاقة حرارية خارجية. وبحسب القانون الأول في الترموديناميك فإن الطاقة الداخلية لهذا الغاز لن تتغير نتيجة للتمدد الحر الذي قام به الغاز. والسؤال حول ما يتعلق بتغيير أو عدم تغيير درجة حرارة الغاز أثناء التحول الحر، ومقدار هذا التغيير فيما لو حصل بقي الشغل الشاغل للفيزيائيين ما يزيد على المائة عام. وبداية بمحاولة جول عام 1843 أجرت عدة محاولات لقياس مقدار تغيير درجة حرارة الغاز بتغيير حجمه مع بقاء طاقته الداخلية ثابتة، أي $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ والذي دعي بمعامل جول.

في الحالة العامة، إن طاقة الغاز تكون تابعة لاثنتين من المتحولات الثلاثة الآتية: الضغط P ، و الحجم V ودرجة الحرارة T . لنفرض أن الطاقة U تابع لكل من درجة الحرارة T و الحجم V ، أي $U=f(T,V)$ ، نستطيع أن نكتب:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2-49)$$

فإذا فرضنا أن درجة الحرارة لم تتغير $T=\text{const}$ عندها يكون $dT=0$ وبما أن الطاقة الداخلية للغاز خلال التمدد الحر لم تتغير أي $dU=0$ نجد من المعادلة (2-49):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2-50)$$

هذه المعادلة تبين أن الطاقة الداخلية للغاز مستقلة عن الحجم. أما إذا فرضنا أن الطاقة الداخلية تابع لكل من درجة الحرارة والضغط أي: $U=f(T,P)$ يمكن أن نكتب:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (2-51)$$

وبما أن الفرض أن $T=\text{const}$ نستنتج من المعادلة (2-51) أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (2-52)$$

أي أن الطاقة مستقلة أيضاً عن الضغط. أي: إذا بقيت درجة حرارة الغاز ثابتة أثناء التمدد الحر، فإن الطاقة الداخلية U للغاز تكون مستقلة عن الضغط والحجم، أي نستطيع أن نكتب من أجل الغازات الكاملة:

$$U=f(T) \quad (2-53)$$



أمثلة محلولة

مثال 1-2:

تحتوي أسطوانة 12 لتر من الأكسجين في الدرجة 20°C و الضغط 15 atm. ترتفع درجة حرارة الغاز حتى الدرجة 35°C بينما ينخفض الحجم إلى 8.5 لتر. احسب الضغط النهائي للغاز على فرض أنه مثالي.

الحل:

من معادلة الحالة نستطيع أن نكتب:

$$R = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

من هذه المعادلة نجد:

$$P_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 V_2}$$

لكن لدينا: $T_1 = 273 + 20 = 293^{\circ}\text{K}$, $T_2 = 273 + 35 = 308^{\circ}\text{K}$ بالتعويض

في معادلة الضغط نجد:

$$P_2 = \frac{(15)(308)(12)}{(293)(8.5)} = 22 \text{ atm.}$$

مثال 2-2:

احسب حجم مول واحد من غاز يسلك سلوك الغاز الكامل في الشروط النظامية. ثم عند الدرجة 20°C ماذا تستنتج؟

الحل:

بما أن الغاز كامل لذلك نستخدم معادلة الحالة للغاز الكامل، و نكتب:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1)(8.31)(273)}{1.01 \times 10^5}$$

$$= 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ l}$$

و هو حجم الغاز في الشرطين النظاميين.

أما عند الدرجة 20°C نجد:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1)(8.31)(293)}{1.01 \times 10^5}$$

$$= 24 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 24 \text{ l}$$

نستنتج أنه عند ثبات الضغط يزداد حجم المول الواحد مع ارتفاع درجة الحرارة.

مثال 3-2: يتبع غاز معادلة الحالة:

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

حيث كل من a و b و C ثوابت. المطلوب تحديد قيم الثوابت الحرجة لهذا الغاز بدلالة الثوابت a, b, c .

الحل:

بما أن الغاز حقيقي نستطيع أن نكتب عند النهاية العظمى أو الصغرى لتحويلات التابع $P(V)$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{T_c(V_c + C)^3} = 0$$

وكذلك عند درجة الحرارة الحرجة يكون:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{T_c(V_c + C)^4} = 0$$

بحل المعادلتين الأخيرتين حلاً مشتركاً نجد:

$$V_c = 3b + 2c$$

أما درجة الحرارة الحرجة تساوي إلى:

$$T_c = \left(\frac{8a}{27R(c+b)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

بتعويض هذه القيم في معادلة الحالة المعطاة للغاز نجد قيمة الضغط الحرج أي:

$$P_c = \left(\frac{aR}{216(b+c)^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

هذه القيم الثلاث تمثل المتحولات الحرجة لهذا الغاز المدروس.

مثال 4-2:

يوضع 3 مول من غاز كامل في وعاء مكعب الشكل طول ضلعه $0.2m$ ، و المطلوب:

1- حساب القوة التي يؤثر بها الغاز على كل وجه من أوجه المكعب على فرض أن درجة حرارة الغاز تساوي $20^\circ C$.

2- كم تصبح هذه القوة عندما تزداد درجة حرارة الغاز حتى الدرجة $100^\circ C$

الحل:

(1) تعطى القوة المؤثرة على أي من أوجه المكعب بالعلاقة:

$$F_1 = P.A$$

حيث P - ضغط الغاز، بينما A - مساحة سطح وجه المكعب. لكن من معادلة الحالة للغاز الكامل نجد:

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

بوضع هذه القيمة في المعادلة السابقة نجد:

$$F_1 = \frac{nRT_1}{V}.A = \frac{nRT_1}{L}$$

حيث L - طول ضلع المكعب. بالتعويض في المعادلة السابقة نجد:

$$F_1 = \frac{nRT_1}{L} = \frac{(3)(8.31)(293)}{0.2} = 3.6 \times 10^4 N$$

(2) ازدياد درجة الحرارة للجسملة مع بقاء الحجم ثابتاً يؤدي إلى زيادة في الضغط وبالتالي زيادة في القوة المطبقة على وجوه المكعب. إذاً:

$$F_2 = \frac{nRT_2}{L} = \frac{(3)(8.31)(373)}{0.2} = 18 \times 10^4 N$$

مثال 5-2:

يضغط 2 مول من غاز الهليوم من الضغط 0.4 atm و الدرجة $300^\circ K$ ، حتى الضغط 1.2 atm . بشكل متساوي الدرجة، والمطلوب:
حساب كل من الحجم الابتدائي و النهائي للغاز على فرض أنه غاز كامل.

الحل:

بما أن الغاز كامل نطبق معادلة الحالة على الوضع الابتدائي، فنجد:

$$V_i = \frac{nRT}{P_i} = \frac{(2)(8.31)(300)}{0.4 \times 10^5} = 0.123 m^3$$

بما أن العملية متساوية الدرجة، و الغاز كامل نستطيع أن نكتب:

$$P_i V_i = P_f V_f$$

و بالتالي يمكن أن نكتب من أجل حساب الحجم النهائي للغاز:

$$V_f = \frac{P_i V_i}{P_f} = \frac{(0.4)(0.123)}{(1.2)} = 0.041 m^3$$

مسائل

1- اسطوانة مغلقة طولها 100cm و مساحة مقطعها 40cm^2 مقسمة بواسطة مكبس قابل للحركة إلى قسمين متساويين يحتوي كل منهما على الهواء في الدرجة صفر مئوية و الضغط الجوي النظامي، و المطلوب:

A- يحرك المكبس لمسافة 40cm في أحد الاتجاهين. احسب ضغط

الهواء عندئذ في قسمي الاسطوانة علما بقاء درجة الحرارة ثابتة.

B - حساب القوة اللازم تطبيقها على المكبس كي يبقى ثابتا

في نهاية المرحلة السابقة.

2- وعاءين متصلين مع بعضهما بواسطة صمام. يحتوي الأول على 2kg من غاز أول أكسيد الكربون في الدرجة 77°C و الضغط 0.7bar ، بينما الثاني يحتوي على 8kg من نفس الغاز في الدرجة 27°C و الضغط 1.2bar . يفتح الصمام بين الوعاءين فيبدأ الغاز بالتسرب بين الوعاءين حتى حدوث التوازن بينهما عند الدرجة 42°C . على فرض أن الغاز مثالي أحسب الضغط النهائي للجملة عند التوازن، و كذلك كمية الحرارة المنتقلة خلال العملية. تعطى $C_v = 0.745\text{kJ/kg}^\circ\text{K}$

3- باستخدام معادلة فاندرفالس أحسب ضغط غاز النيتروجين في الدرجة 273°K و الحجم 22.4l . ثم قارن هذا الضغط مع الضغط فيما لو سلك الغاز السابق سلوك الغاز الكامل و في نفس الشروط. تعطى $a = 0.140\text{Pa.m}^3/\text{mol}$ و $b = 0.0224\text{m}^3/\text{mol}$

4- وعاءان معزولان حراريا موصولان مع بعضهما بواسطة أنبوب ضيق عن طريق صمام يكون بداية مغلق. أحد الوعاءين حجمه 16.8 لتراً، و يحتوي غاز الأكسجين في الدرجة 300°K و الضغط 1.75atm . بينما حجم الوعاء الثاني 22.4 لتراً و يحتوي الأكسجين أيضاً في الدرجة 450°K و الضغط 2.25atm .

عند فتح الصمام بين الوعاءين يمتزج الغاز في الوعاءين. أوجد درجة الحرارة و الضغط النهائيين بعد حدوث التوازن.

5- وعاء حجمه $V=100\text{ l}$ يقسم إلى نصفين متماثلين. يوضع في أحدهما $m_1=2\text{ g}$ من غاز الهيدروجين، و في الثاني $m_2=28\text{ g}$ من غاز النيتروجين. أوجد قيمة الضغط على جانبي الحاجز بفرض أن الحاجز يسمح بمرور غاز الهيدروجين فقط. مع العلم أن درجة الحرارة ثابتة على الجانبين و مساوية إلى 127°C .

6- يتبع غاز حقيقي معادلة فاندرفالس. بين أن معامل التمدد الحجمي بثبات الضغط يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\beta = -\frac{R}{V\left(\frac{-RT}{V-b}\right)} + \frac{2a(V-b)}{V^3}$$

الفصل الثالث

النظرية الحركية للغازات

Kinetic Theory of Gases

3-1: النموذج الجزيئي للغاز الكامل

3-2: الطاقة الحركية الوسطية

3-3: السرعة الوسطية لجزيئات الغاز

3-4: توزيع السرع الجزيئية

3-5: المسار الحر الوسطي

مسائل



النظرية الحركية للغازات

Kinetic Theory of Gases

درسنا في الفصل الثاني بعض خواص الغاز الكامل من وجهة النظر الماكروسكوبية الجهرية، مثل: الضغط، والحجم ودرجة الحرارة. وسنحاول الآن توضيح أن هذه الخواص ذات المقاس الكبير يمكن وصفها بالمقياس المجهرى.

مع افتراض أن المادة مؤلفة من تجمع لعدد من الجزيئات. وتستطيع قوانين نيوتن في الحركة المطبقة على جملة هذه الجسيمات من إعطاء وصفٍ منطقي لعمليات التحريك الحراري. وحرصاً على استخدام الرياضيات بالشكل البسيط، فإننا نفترض أن الغاز موجود على شكل جزيئي، وذلك بسبب كون التفاعلات البينية بين الجزيئات أكثر ضعفاً، مما هو عليه في حالة السوائل والأجسام الصلبة. ومن وجهة النظر الحالية للغازات فإن سلوك الغاز يدعى بالنظرية الحركية للغازات، وتكون حركة جزيئات الغاز عشوائية بحيث تصطدم فيها بجدران الوعاء الموجودة فيه؛ إضافة إلى تصادم بعضها ببعض. كما أن السمة الأكثر أهمية لهذه النظرية هي إثبات التكافؤ بين الطاقة الحركية لحركة الجزيئات والطاقة الداخلية لجملة الغاز. كما ستوفر لنا هذه النظرية الأسس الفيزيائية لفهم مفهوم درجة الحرارة.

نعتبر في أبسط نموذج للغاز أن كل جزيء هو عبارة عن كرة صلبة يصطدم مع الجزيئات الأخرى ومع جدران الوعاء صدماً مرناً. وهذا الفرض ينص على أن الجزيئات المتصادمة لا تعاني من تشوه في أشكالها. وبالتالي نستطيع القول: إن النظرية الحركية للغازات تفترض أن الغاز الكامل يتمتع بالخواص الآتية:

- 1- يتألف الغاز من جسيمات هي الجزيئات التي يمكن أن تكون أحادية الذرة أو عدد من الذرات، وأن جزيئات الغاز الواحد جميعها متماثلة.

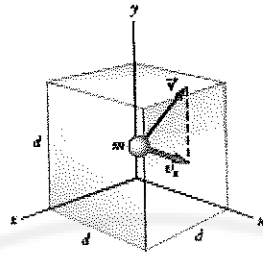
- 2- تتحرك جزيئات الغاز بحركة عشوائية في كل الجهات بسرعات مختلفة.
- 3- تكون حركة الجزيئات متعرجة بسبب الاصطدامات الحاصلة بين الجزيء والجزيئات الأخرى، كما تكون سرعته متغيرة نتيجة الصدم.
- 4- حجم جزيئات الغاز مهماً أمام حجم الوعاء الموجودة فيه، وذلك بسبب كبر المسافات بين الجزيئات.
- 5- تكون الاصطدامات الحادثة بين الجزيئات ومع جدران الوعاء من النوع المرن. و في حالة الغاز الكامل القوى المتبادلة مهملة، و كذلك الطاقات المقابلة مهملة.

3-1: النموذج الجزيئي للغاز الكامل Molecular Model of Ideal Gas

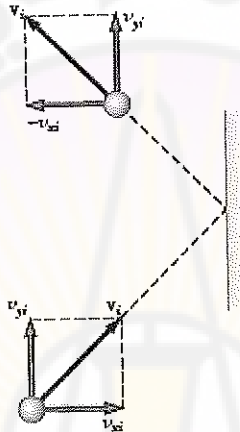
لنفترض الآن أن الغاز الكامل المدروس مكون من ذرات مفردة، كما يمكننا أن نفترض أن الغازات الجزيئية تسلك سلوك الغاز المثالي عند الضغوط المنخفضة. وأن حركة الجزيئات الدورانية أو الاهتزازية لا تملك تأثيراً على الحركات التي ندرسها هنا.

نحاول الآن إيجاد علاقة من أجل ضغط الغاز الكامل الذي يحتوي على N جزيء في الوعاء ذي الحجم V . ليكن الوعاء الذي يحتوي على الغاز هو عبارة عن مكعب طول حرفه d الشكل (3-1). و لنفترض اصطدام جزيء واحد كتلته m يتحرك بالسرعة v باتجاه الوجه الأيمن للصندوق. هذا الجزيء سوف يمتلك مركبات لشعاع سرعته هي v_x, v_y, v_z . فعندما يصطدم هذا الجزيء مع الجدار صدماً مرناً، فإن المركبة v_x للسرعة سوف تنعكس بينما المركبات v_y, v_z تبقى غير متغيرة الشكل (3-2). فإذا كانت مركبة كمية حركة الجزيء (الاندفاع) وفق محور السينات هي mv_x قبل الصدم، فتكون مركبة كمية الحركة للجزيء بعد الصدم $-mv_x$ ، ومنه فإن مقدار التغيير في كمية حركة الجزيء نتيجة الصدم هو:

$$\Delta P_x = -mv_x - mv_x = -2mv_x \quad (3-1)$$



الشكل (3-1)



الشكل (3-2)

وكما نعرف من الميكانيك أن مقدار التغير في كمية حركة جسيم يساوي إلى مقدار دفع القوة المؤثرة في الجسيم أي:

$$\Delta P_x = F_1 \Delta t \quad (3-2)$$

حيث: F_1 القيمة الوسطية للقوة التي يؤثر بها الجدار في الجزيء الواحد خلال الفاصل الزمني Δt و الذي يمكن بتقريب مقبول اعتباره مساويا إلى الفترة الزمنية بين تصادمين متتاليين. فمن أجل جزيئة واحدة تصدم الجدار نفسه مرتين متتاليتين فإنها سوف تقطع مسافة قدرها $2d$ وفق الاتجاه x . ومنه فإن الفاصل الزمني الذي تستغرقه الجزيئة بين الاصطدامين يكون:

$$\Delta t = \frac{2d}{v_x} \quad (3-3)$$

ومن أجل فاصل زمني أطول من Δt فإن متوسط القوة المؤثرة على الجزيء من أجل كل تصادم يعطى بالعلاقة:

$$F_1 = -\frac{2mv_x}{\Delta t} = -\frac{2mv_x}{2d/v_x}$$

$$F_1 = -\frac{mv_x^2}{d} \quad (3-4)$$

ولكن بحسب قانون نيوتن الثالث (الفعل ورد الفعل) فإن متوسط القوة المؤثرة من الجزيء في الجدار، و لتكن F يساوي إلى قيمة القوة التي يؤثر بها الجدار في الجزيء ولكن يعاكسها بالاتجاه، وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$F = -F_1 = \frac{mv_x^2}{d} \quad (3-5)$$

أي أن كل جزيء يؤثر في الجدار بقوة قدرها F . ومنه نستطيع حساب القوة الكلية التي تؤثر بها الجزيئات جميعها في الجدار من العلاقة:

$$F = \frac{m}{d} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots) \quad (3-6)$$

حيث v_{1x} تمثل مركبة السرعة وفق محور السينات للجزيء (1)، v_{2x} مركبة السرعة وفق محور السينات للجزيء (2) وهكذا. ولكننا نستطيع أن نكتب:

$$v_x^2 = \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2}{N} \quad (3-7)$$

وباستخدام المعادلة (3-7) في المعادلة (3-6) نجد:

$$F = \frac{Nm}{d} \bar{v}_x^2 \quad (3-8)$$

فإذا عددنا جزيئة واحدة من الغاز الموجود في الوعاء حيث مركبات شعاع سرعتها هي v_x, v_y, v_z ، يكون:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3-9)$$

حيث نستطيع القول: إن متوسط قيمة المقدار v^2 من أجل جميع الجزيئات في الوعاء يرتبط مع متوسط قيم v_x^2, v_y^2, v_z^2 ومنه نستطيع أن نكتب:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \quad (3-10)$$

وبما أن حركة الجزيئات عشوائية لذلك يمكن اعتبار أن متوسط القيم $\bar{v}_x^2, \bar{v}_y^2, \bar{v}_z^2$ متساوية، لذلك تكتب المعادلة (3-10) بالشكل:

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2 \quad (3-11)$$

بوضع هذه المعادلة في المعادلة (3-8) تصبح:

$$F = \frac{N}{3} \left(\frac{m\bar{v}^2}{d} \right) \quad (3-12)$$

من جهة ثانية نعلم أن الضغط يعرف بالعلاقة:

$$P = \frac{F}{A} \quad (3-13)$$

حيث A - مساحة وجه المكعب والتي تساوي $A = d^2$. بأخذ القوة الناتجة عن تصادم الجزيئات جميعها مع وجه الوعاء من المعادلة (3-12) و تعويضها في المعادلة (3-13) نجد:

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{d^3} m\bar{v}^2 \right) \quad (3-14)$$

وبضرب الطرف الثاني لهذه المعادلة بـ 2 ونقسمه على 2 أيضاً تصبح:

$$P = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right) \quad (3-15)$$

هذه المعادلة تبين أن ضغط الغاز الكامل في الوعاء يتناسب مع عدد الجزيئات في واحدة الحجم $\left(\frac{N}{V} \right)$ ، ومع متوسط الطاقة الحركية الانتقالية للجزيئات

$\left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right)$. وهذه النتيجة مكنتنا من ربط المتحول الماكروسكوبي الجهري P مع

متوسط مربع سرعة الجزيئات ذات البعد الذري.

تبين المعادلة (3-15) أنه من أجل زيادة الضغط في وعاء ما، يجب زيادة عدد الجزيئات في واحدة الحجم، وهذا ما يحصل عند إضافة الهواء لإطار السيارة. كما يمكن زيادة الضغط عن طريق زيادة متوسط الطاقة الحركية للجزيئات وذلك عن طريق زيادة درجة حرارة الوعاء الذي يؤدي بدوره إلى زيادة متوسط سرعة الجزيئات مما ينجم عنه زيادة الضغط في الوعاء.

3-2: الطاقة الحركية الوسطية Mean Kinetic Energy

وجدنا أن ضغط الغاز الكامل يعطى بالعلاقة (3-15). وبالتالي نستطيع إعادة كتابة المعادلة (3-15) بالشكل:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad (3-16)$$

من جهة ثانية نعلم أن معادلة الحالة للغاز الكامل و لمول واحد تعطى بالعلاقة:

$$PV = RT \quad (3-17)$$

بمقارنة المعادلتين (3-16) و (3-17) نستطيع أن نكتب:

$$\frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = RT \quad (3-18)$$

بكتابة ثابت الغازات العام R بالعلاقة:

$$R = K_B N_A \quad (3-19)$$

حيث K_B - ثابت بولتزمان، N_A - عدد أفوكادرو. و اعتماداً على قيمتي N_A

و R نجد أن قيمة ثابت بولتزمان هي: $K_B = 1.38 \times 10^{-23} J/k$.

في الحالة العامة إن العدد الكلي للجزيئات N يعطى بالعلاقة: $N = N_A n$ حيث n عدد المولات.

وبحسب المعادلة (3-19) نستطيع كتابة المعادلة (3-17) بالشكل:

$$PV = K_B NT \quad (3-20)$$

بمقارنة المعادلتين (3-16) و (3-20) نستطيع أن نكتب:

$$\frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = K_B N T \quad (3-21)$$

من هذه المعادلة نستنتج أن درجة حرارة الجملة تعطى بالعلاقة:

$$T = \frac{2}{3 K_B} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \quad (3-22)$$

تبين هذه المعادلة أن درجة حرارة الجملة هي مقياس لمتوسط الطاقة الحركية الوسطية لجسيم من جسيمات الجملة. وبعد إصلاح المعادلة (3-22) نستطيع أن نكتب:

$$\frac{3}{2} K_B T = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad (3-23)$$

تبين هذه العلاقة طبيعة الارتباط بين الطاقة الحركية الجزيئية ودرجة حرارة الجملة. حيث الطرف الأيمن من المعادلة (3-23) يمثل الطاقة الحركية الجزيئية الوسطية. وبالتالي نستنتج من هذه المعادلة أن متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئة هو $\frac{3}{2} K_B T$. وبحسب العلاقة (3-11) لدينا:

$$3 \bar{v}_x^2 = \bar{v}^2 \quad (3-24)$$

بوضع هذه القيمة في المعادلة (3-23) نجد:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} K_B T \quad (3-25)$$

وبشكل مشابه فيما إذا تمت الحركة وفق الاتجاه y أو بالاتجاه z نستطيع أن نكتب:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} K_B T \quad (3-26)$$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 = \frac{1}{2} K_B T \quad (3-27)$$

نعرف درجة الحرية لجزيئه ما بأنها المتحول المستقل الذي يجب معرفته بغية تحديد مكان الجزيئه. ومنه فإن درجات الحرية للجزيئه هي عدد المتحولات (الإحداثيات) المستقلة اللازمة لتحديد مكان الجزيئه في الفراغ. فإذا كان الغاز أحادي الذرة مثل الأرجون يكفي ثلاث إحداثيات لوصف حركة هذه الجزيئه في الفراغ؛ وبالتالي لدينا ثلاث درجات حرية، ويكون عدد درجات الحرية للغاز كله $3N$. وبما أن عدد الجزيئات التي تتحرك وفق الاتجاه x يساوي إلى عدد الجزيئات التي تتحرك وفق الاتجاه y وهكذا؛ لذلك فإن الطاقة الحركية الوسطية للجزيئه الواحدة سوف تنقسم بالتساوي وفق المحاور الثلاثة، أي على درجات الحرية الثلاث، وبالتالي نستطيع القول: إن كل درجة حرية سوف تسهم بمقدار $\frac{1}{2}K_B T$ من الطاقة الحركية الوسطية للجزيئه. و هذا ما يعرف بقانون تساوي توزيع الطاقة على درجات الحرية.

أما في حالة الغازات ثنائية الذرة مثل الهيدروجين، فيمكن لجزيئات هذه الغازات أن تتحرك حركة انسحابية وفق المحاور الإحداثية الثلاثة؛ إضافة إلى حركة دورانية حول محورين متعامدين وعمودين على المستقيم الواصل بين الذرتين. وبالتالي عدد درجات حرية الجزيئه خمس درجات (5 درجات) وبالتالي تكون الطاقة الوسطية للجزيئه الواحدة هي:

$$E = \frac{5}{2} K_B T \quad (3-28)$$

وفي حالة الغازات ثلاثية الذرة نجد أنها لها ست درجات حرية. ثلاث درجات انسحابية بالإضافة إلى ثلاث درجات دورانية حول المحاور الثلاثة، وبالتالي تكون الطاقة الحركية الوسطية للجزيئه هي:

$$E = 3KT \quad (3-29)$$

ومما سبق نستطيع وضع علاقة بين الطاقة الحركية الوسطية للجزيئة مع عدد درجات حريتها بالعلاقة:

$$E = \frac{f}{2} K_B T \quad (3-30)$$

حيث f - يمثل عدد درجات الحرية للجزيئة.
وأخيراً من المفيد الإشارة إلى أن الطاقة الحركية الانسحابية لـ N جزيئة من الغاز الأحادي الذرة تعطى بالعلاقة:

$$E = N \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{3}{2} N K_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (3-31)$$

هذه النتيجة تبين أن الطاقة الداخلية للغاز الكامل تتعلق فقط بدرجة الحرارة. إذا فرضنا أن للغاز نوعاً واحداً من الطاقة وليكن الطاقة الحركية الانتقالية عندها نستطيع استخدام المعادلة (3-31) للتعبير عن الطاقة الداخلية للغاز.

3-3: السرعة الوسطية لجزيئات الغاز Mean Speed of Molecules

يعرف الغاز المتوازن ترموديناميكياً بأنه الغاز الذي يكون فيه الضغط ودرجة الحرارة ثابتين في نقاطه جميعها. وبالتالي نستطيع حساب سرعة تحرك جزيئات الغاز وفق ما يلي:

بفرض أن جزيئات الغاز جميعها متماثلة، ولها كتلة محددة m ، فنستطيع القول: إن الطاقة الحركية الوسطية الانسحابية للجزيئة تعطى بالعلاقة:

$$\bar{E} = \frac{\frac{1}{2} m \bar{v}_1^2 + \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2 + \dots + \frac{1}{2} m \bar{v}_i^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} m \bar{v}_i^2 \quad (3-32)$$

ومنه نستطيع القول: إن القيمة الوسطية لمربع سرعة الجزيئات بالعلاقة:

$$\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_i^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} v_i^2 \quad (3-33)$$

من المفيد الإشارة إلى أن هذه القيمة للسرعة لا يمكن أن تساوي الصفر إلا عند الدرجة ($T=0$) حيث يصبح الغاز بحالته الصلبة مع إهمال الحركة الاهتزازية.

من جهة ثانية فقد وجدنا أن الطاقة الحركية من أجل جزيئة واحدة تعطى بالعلاقة (3-23) أي:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} K_B T \quad (3-34)$$

هذه العلاقة نستطيع إصلاحها وكتابتها بالشكل:

$$\bar{v}^2 = \frac{3K_B T}{m} \quad (3-35)$$

أو بالشكل:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}} \quad (3-36)$$

إن المقدار $\sqrt{\bar{v}^2}$ يسمى الجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة (السرعة الوسطية التربيعية) وفي بعض المراجع يرمز له بـ v_{rms} أي $v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2}$ (root-mean-square).

كذلك نستطيع التعبير عن المعادلة (3-36) بدلالة ثابت الغازات العام بالشكل:

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (3-37)$$

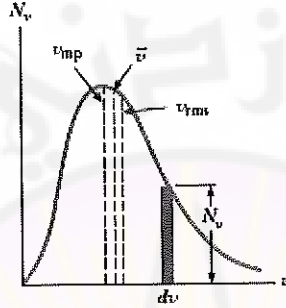
حيث M - يمثل الكتلة المولية للغاز المستخدم، وقيمته تعطى بالقيمة $M = mN_A$.

تبين العلاقة (3-37) أن الجزيئات الأخف تكون أسرع بالمتوسط من الجزيئات الأثقل، وذلك عند درجة الحرارة نفسها. وبالتالي نستطيع القول: إن الجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة يكون تابعاً فقط لكل من درجة الحرارة T والكتلة M .

3-4: توزيع السرع الجزيئية Distribution of Molecular Speeds

تبين العلاقة (3-37) إمكانية حساب $\bar{v}^2$ من درجة حرارة الغاز، على فرض أن جزيئات الغاز جميعها متماثلة. وهذه السرعة الوسطية تختلف عن

السرعات الجزيئية الفردية بسبب الاصطدامات العشوائية التي تحدث بين الجزيئات. لذلك قام ماكسويل عام 1860 بدراسة توزيع سرع جزيئات غاز ما عند درجة حرارة معلومة، وقد توصل إلى علاقة يمكن تمثيلها بالمنحنى المبين في الشكل (3-3). من الشكل نلاحظ أن السرعة الجزيئية تتراوح بين الصفر واللانهاية.



الشكل (3-3)

لنفرض وعاء يحتوي على غاز له توزيع ما لسرعات جزيئاته، وإننا نريد تحديد عدد الجزيئات التي لها سرعة تقع في المجال v و $v + dv$. ومن البديهي أن نتوقع أن توزيع السرعة يعتمد على درجة الحرارة، كما أن قمة التوزيع (النهاية العظمى) تقع بجوار v_{rms} . كما يمكن أن نتوقع وجود سرعات لجزيئات أكبر بكثير أو أقل بكثير من v_{rms} وذلك بسبب بعض الاصطدامات الطرفية التي لم تكن في الحسبان.

بالعودة إلى الشكل (3-3). المقدار N_v يسمى بتابع توزيع ماكسويل-بولتزمان والذي يعرف كما يلي: إذا كان عدد الجزيئات الكلي للغاز هو N ، فإن عدد الجزيئات التي تقع سرعاتها بين v و $v + dv$ يكون مساوياً $dN = N_v dv$. هذا العدد يساوي أيضاً إلى مساحة المستطيل المظلل على الشكل (3-3).

يعطى القانون الأساسي الذي يصف توزيع السرعة لـ N جزيئة من غاز ما بالعلاقة الآتية:

$$N_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2K_B T}} \quad (3-38)$$

حيث m - كتلة جزيئة الغاز K_B - ثابت بولتزمان، T - درجة الحرارة المطلقة. وكما هو مشار إليه في الشكل (3-3) السرعة الوسطية $\bar{v}$ أقل إلى حد ما من السرعة v_{rms} . كما أن السرعة v_{mp} (السرعة الأكثر احتمالاً probable speed) هي السرعة التي يصل عندها المنحني إلى نهايته العظمى. وباستعمال المعادلة (3-38) نستطيع أن نكتب:

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{K_B T}{m}} \quad (3-39)$$

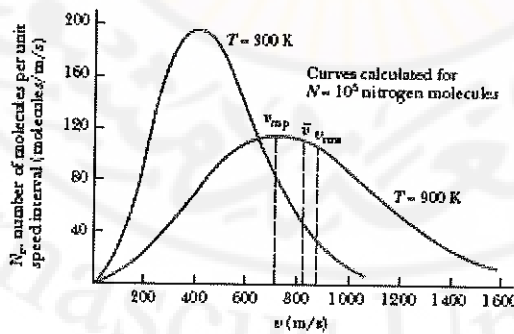
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}} = 1.6 \sqrt{\frac{K_B T}{m}} \quad (3-40)$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2K_B T}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{K_B T}{m}} \quad (3-41)$$

من هذه المعادلات نستنتج أن:

$$v_{rms} > \bar{v} > v_{mp}$$

يبين الشكل (3-4) منحنيات توزع السرعة لجزيئات غاز النيتروجين N_2 من أجل درجات حرارة مختلفة للغاز محسوباً وفقاً للمعادلة (3-38).



الشكل (3-4)

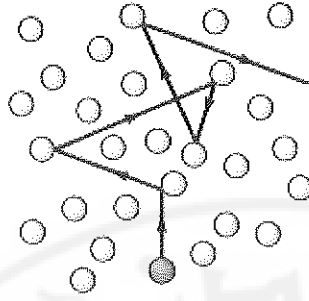
من الشكل نلاحظ أن القيمة العظمى للمنحني تتزاح نحو اليمين كلما ارتفعت درجة الحرارة. وهذا يدل على أن السرعة الوسطية تزداد مع ازدياد درجة الحرارة كما هو متوقع.

من جهة ثانية تبين المعادلة (3-38) أن توزيع السرعات الجزيئية من غاز ما يعتمد على كل من درجة الحرارة T والكتلة m . فعند درجة حرارة معطاة يزداد جزء الجزيئات التي لها سرعة تتجاوز قيمة ثابتة كلما نقصت الكتلة. وهذا يفسر سبب انطلاق جزيئات غاز الهليوم والهيدروجين إلى الأعلى بشكل أسرع من غازات النيتروجين والأوكسجين.

3-5: المسار الحر الوسطي Mean Free Path

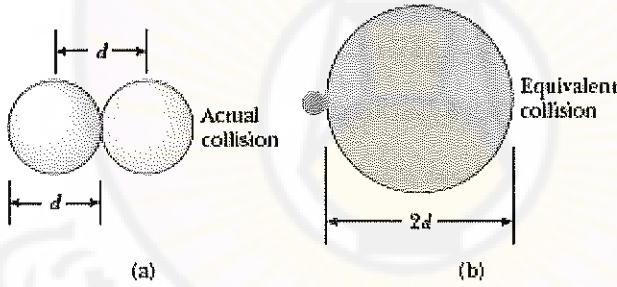
نعلم جميعاً أن الرائحة الموافقة لغاز ما مثل الأمونيا تستغرق جزءاً من الدقيقة لكي تنتشر في الغرفة. وكما أن سرعة الجزيئات تبلغ بضع مئات الأمتار في الثانية الواحدة في درجة حرارة الغرفة، لذا نتوقع زمن الانتشار أقل من ثانية واحدة. كما نعلم أن جزيئات الهواء تتحرك بدرجة حرارة الغرفة بسرعة لمسافة مئات الأمتار في الثانية، فسوف ينتج عن ذلك اصطدام لبعض هذه الجزيئات ببعضها الآخر؛ لأن هذه الجزيئات ليست نقاطاً هندسية، كما أنها لا تأتي من جهة واحدة محدودة في الغرفة إلى الجهة الأخرى وفق خط مستقيم، لكن هذه الجزيئات تتحرك بين التصادمين بسرعة ثابتة ووفق خط مستقيم، إن متوسط المسافة بين التصادمات المتتالية تدعى بالمسار الحر الوسطي.

يكون مسار جزيئة حرة متفردة عشوائياً كما في الشكل (3-5)، من هذه المناقشة نستطيع القول: إن المسار الحر الوسطي يتعلق بقطر جزيئات الغاز، كذلك بكثافة جزيئات الغاز. و نبين الآن كيفية حساب قيمة المسار الحر الوسطي من أجل جزيء الغاز.



الشكل (3-5)

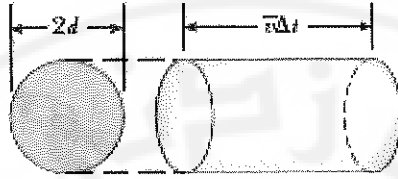
لإنجاز هذا الحساب، نعتبر أن جزيئات الغاز عبارة عن كرات قطرها d .
 الشكل (3-6a) يبين أن أي جريئين لا تصطدman إلا عندما تكون المسافة بين
 مركزيهما أقل من d . الطريقة المكافئة لوصف التصادم هو أن نتصور أحد
 الجزيئات كبير وقطره $2d$ و الجزيء الآخر عبارة عن نقطة هندسية الشكل (3-
 6b).



الشكل (3-6)

نختار الجزيء الكبير هو المتحرك بسرعة وسطية $\bar{v}$. فخلال الزمن t فإن هذا
 الجزيء يقطع مسافة مقدارها $\bar{v}t$. أي أن هذه الجزيئة تسمح خلال هذا الزمن
 أسطوانة مساحة مقطعها πd^2 وطولها $\bar{v}t$. الشكل (3-7). وبالتالي فإن حجم
 هذه الأسطوانة هو $\pi d^2 \bar{v}t$. إذا كان n_v يمثل عدد الجزيئات في واحدة الحجم،
 فإن عدد الجزيئات نقطية الأبعاد في الاسطوانة هو $\pi d^2 \bar{v}t n_v$.

إن الجزيئة ذات القطر $2d$ سوف تصطدم مع كل جزيئة موجودة في الأسطوانة خلال الزمن t . وبالتالي يكون عدد التصادمات خلال الزمن t مساوياً إلى عدد الجزيئات الموجودة في الأسطوانة $\pi d^2 \bar{v} t n_v$.



الشكل (3-7)

المسار الحر الوسطي يساوي إلى متوسط المسافة $\bar{v}t$ الذي يقطعها الجزيء خلال الزمن t مقسومة على عدد التصادمات الحادثة خلال هذا الزمن. إذا رمزنا للمسار الحر الوسطي بـ L ، نستطيع أن نكتب:

$$L = \frac{\bar{v}t}{(\pi d^2 \bar{v} t) n_v} \quad (3-42)$$

أو بالشكل:

$$L = \frac{1}{\pi d^2 n_v} \quad (3-43)$$

بما أن عدد التصادمات في الزمن t هو: $\pi d^2 \bar{v} t n_v$ فإن عدد التصادمات في واحدة الزمن والذي يعرف بتواتر الاصطدام يعرف بالعلاقة:

$$f = \pi d^2 \bar{v} n_v \quad (3-44)$$

إن مقلوب تواتر التصادم يمثل الزمن الوسطي بين التصادمات. ويسمى بالزمن الحر الوسطي.

لقد افترضنا في المناقشة السابقة أن أحد الجزيئين متحرك، والآخر ساكن. ولكن في الحقيقة فإن الجزيئات جميعها تكون في حالة حركة. في هذه الحالة فإن طول المسار الحر الوسطي يعطى بالعلاقة:

$$L = \frac{1}{\pi\sqrt{2}d^2n_v} \quad (3-45)$$

وتواتر الاصطدام يصبح مساوياً:

$$f = \pi\sqrt{2}d^2\bar{v}n_v = \frac{\bar{v}}{L} \quad (3-46)$$

أخيراً نجد من العلاقة (3-45) أن طول المسار الحر الوسطي يتناسب عكساً مع عدد الجزيئات بوحدة الحجم كما يتعلق بنوع الغاز من خلال نصف قطر الجزيئة.

أمثلة محلولة

مثال 1-3:

يحتوي بالون حجمه 0.3 m^3 على 2 mol . من غاز الهليوم في الدرجة 20°C .

على فرض أن الغاز يسلك سلوك الغاز الكامل، المطلوب:

1- حساب الطاقة الحركية الكلية لجزيئات الغاز.

2- حساب الطاقة الحركية الوسطية للجزيء.

الحل:

1- تحسب الطاقة الحركية الكلية من العلاقة:

$$E_{tot.} = \frac{3}{2} nRT$$

$$E_{tot.} = \frac{3}{2} (2)(8.31)(293)$$

$$= 7.3 \times 10^3 \text{ J}$$

2- تحسب الطاقة الحركية الوسطية للجزيء كما يلي:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} (1.38 \times 10^{-23})(293)$$

$$= 6.07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

مثال 2-3:

احسب السرعة v_{rms} لكل من جزيئات الأكسجين و النتروجين في الهواء عند درجة

حرارة الغرفة.

الحل:

باستخدام المعادلة:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

نحسب قيمة كتلة كل من الأكسجين و النيتروجين:

$$m_{O_2} = (32)(1.66 \times 10^{-27}) = 5.3 \pm \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{N_2} = (28)(1.66 \times 10^{-27}) = 4.7 \pm \times 10^{-26} \text{ kg}$$

بتعويض هذه القيم في معادلة السرعة نجد:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{(3)(1.38 \times 10^{-23})(293)}{5.3 \times 10^{-26}}}$$

$$v_{rms} = 480 \text{ m/s.}$$

و هي تمثل الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزيئات الأكسجين.

أما بالنسبة لجزيئات النيتروجين نجد:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{(3)(1.38 \times 10^{-23})(293)}{4.7 \times 10^{-26}}}$$

$$v_{rms} = 510 \text{ m/s.}$$

مثال 3-3:

تعمل وحدة تخليه حديثة على تفريغ حجرة حجمها 1 cm^3 حتى يصبح الضغط فيها مساوياً $9 \times 10^{-14} \text{ atm}$ ، و درجة الحرارة في الحجرة مساوية إلى 300° K ، و المطلوب:

- 1- حساب عدد الجزيئات الموجودة بداخل الحجرة في هذه الشروط.
- 2- كم يصبح عدد الجزيئات إذا أصبح الضغط داخل الحجرة مساوياً إلى 1 atm و بنفس درجة الحرارة السابقة.

الحل:

- 1- بفرض أن الغاز الموجود داخل الحجرة هو غاز كامل، لذلك نطبق معادلة الحالة للغاز الكامل لحساب عدد المولات، أي:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(9 \times 10^{-14} \times 10^5)(1 \times 10^{-6})}{(8.31)(300)} = 3.655 \times 10^{-18} \text{ Molec.}$$

أما عدد الجزيئات يمكن حسابه من العلاقة الآتية:

$$N_1 = n \cdot N_A = (3.655 \times 10^{-18})(6.022 \times 10^{23})$$

$$N_1 = 2.2 \times 10^6 \text{ Molec.}$$

حيث N_A - عدد أفوغادرو .

2- استناداً للطلب الأول نكتب:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{N}{N_A}$$

و بالتالي نستطيع أن نكتب:

$$N = \frac{PV N_A}{RT} \Rightarrow \frac{N}{P} = \frac{V \cdot N_A}{RT} = \text{constant}$$

هذا يعني أننا نستطيع أن نكتب:

$$\frac{N_1}{P_1} = \frac{N_2}{P_2} \Rightarrow N_2 = \frac{N_1 \cdot P_2}{P_1} = \frac{(2.2 \times 10^6)(1)}{(9 \times 10^{-14})} = 2.44 \times 10^{19} \text{ Molec.}$$

مثال 3-4:

على فرض أن الهواء المحيط مؤلف فقط من جزيئات غاز النيتروجين التي نصف قطر كل منها يساوي إلى $2 \times 10^{-10} \text{ m}$. أحسب المسافة التي تقطعها كل جزيئة قبل اصطدامها بالجزيئة الأخرى.

الحل:

إن هذه المسافة تمثل طول المسار الحر الوسطي للجزيئة. أي:

$$L = \frac{1}{\pi \sqrt{2} d^2 n_v}$$

أما عدد الجزيئات في واحدة الحجم يسب من العلاقة:

$$PV = K_B NT$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{K_B T} = \frac{10^5}{(1.38 \times 10^{-23})(293)} = 2.5 \times 10^{25} \text{ Molec./m}^3$$

و بالتالي يكون طول المسار الحر مساوياً إلى:

$$L = \frac{1}{\pi \sqrt{2} (2 \times 10^{-10})^2 (2.5 \times 10^{25})}$$

$$L = 2.25 \times 10^{-7} m$$

تبين هذه القيمة أن هذه المسافة أكبر من نصف القطر بحوالي ألف مرة.

مثال 3-5:

يحتوي صندوق مكعب الشكل على غاز كامل في الشرطين النظاميين. اذا كان عدد جزيئات الغاز في الوعاء مساوياً إلى 6×10^9 Molec. أوجد طول ضلع هذا المكعب.

الحل:

إن معادلة الحالة للغاز يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$PV = nRT = K_B NT$$

من هذه المعادلة نجد حجم الغاز و الذي يساوي إلى حجم الوعاء، أي:

$$V = \frac{N \cdot K_B \cdot T}{P} = \frac{(6 \times 10^9)(1.38 \times 10^{-23})(273)}{10^5}$$

$$V = 2.24 \times 10^{-16} m^3$$

و منه يكون طول ضلع هذا المكعب مساوياً إلى:

$$L = V^{1/3} = (2.24 \times 10^{-16})^{1/3} = 6.1 \times 10^{-6} m$$

مسائل

1- A- احسب في الدرجة صفر مئوية السرعة التربيعية الوسطية لكل من جزيئة الهيدروجين والأكسجين.

B- احسب في الشرطين النظاميين تركيز جزيئات الأكسجين و كذلك طول المسار الحر الوسطي لهذه الجزيئات. يعطى: نصف قطر جزيئة الأكسجين $a=3.6 \text{ \AA}$ ، $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/mol.K}^\circ$

2- A- احسب عدد ذرات غاز الهليوم الموجودة في بالون قطره 30cm في الدرجة 20°C و الضغط 1atm.

B- احسب الطاقة الحركية الوسطية لكل ذرة، ثم أحسب السرعة الوسطية التربيعية لذرة الهليوم.

3- توضع عينة قدرها 2 مول من غاز الأكسجين في وعاء حجمه 5 لتراً و الضغط 8atm. أوجد الطاقة الحركية الوسطية الانسحابية لجزيء الأكسجين في هذه الشروط.

4- يحتوي بالون كروي الشكل حجمه 4000Cm^3 على غاز الهليوم بضغط $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ و المطلوب: إيجاد عدد مولات الهليوم الموجودة في البالون إذا علمت أن الطاقة الحركية الوسطية لذرة الهليوم هي $3.6 \times 10^{-22} \text{ J}$

5- يحتوي وعاء على مزيج من غازي الهليوم و الأرغون في حالة التوازن عند الدرجة 50°C و المطلوب:

a- حساب الطاقة الحركية الوسطية لجزيئات كل نوع الغازات.

b- حساب السرعة الوسطية التربيعية لجزيئات كل نوع الغازات.

6- يكون الضغط في أنظمة الخلاء بحدود 10^{-10} Torr . على فرض أن قطر الجزيء من مرتبة $3 \times 10^{-10} \text{ m}$ و السرعة الوسطية للجزيء هي 500 m/s و درجة الحرارة 300° K و المطلوب:

1- حساب عدد الجزيئات الموجودة في حجم قدره متر مكعب واحد.

2- حساب طول المسار الحر الوسطي للجزيئات.

3- حساب تواتر التصادم.

7- بين أن طول المسار الحر الوسطي للجزيئات من أجل الغاز الكامل يعطى

$$l = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \text{ بالعلاقة الآتية:}$$

8- يوضع كمية من غاز الأرجون في وعاء حجمه 1 m^3 و درجة الحرارة 20° C و الضغط الجوي النظامي. إذا علمت أن قطر ذرة الأرجون $3.1 \times 10^{-10} \text{ m}$ المطلوب:

1- حساب طول المسار الحر الوسطي لجزيئات الغاز.

2- حساب ضغط الغاز فيما لو كان، طول المسار الحر الوسطي 1 m ، و كذلك عندما يصبح طول المسار الحر $3.1 \times 10^{-10} \text{ m}$.

9- خمسة عشرة جسيما تملك السرعات وفق التالي: جسم واحد سرعته 2 m/s ، اثنان لهما السرعة 3 m/s ، ثلاثة لهما السرعة 5 m/s ، و أربعة سرعته 7 m/s ، و ثلاثة سرعته 9 m/s ، و اثنان سرعته 12 m/s ، و المطلوب:

a- حساب السرعة الوسطية.

b- حساب السرعة الوسطية التربيعية.

c- السرعة الأكثر احتمالاً.

10- مزيج غازي مؤلف من الغازات التالية: النيون، و الكريبتون، و الرادون، و المطلوب:

- 1- قارن بين الطاقة الحركية الوسطية لكل ذرة من الغازات السابقة.
- 2- قارن أيضاً بين السرعة الوسطية التربيعية لكل ذرة من الغازات السابقة.
- 11- يتحرك جسيم بسرعة وسطية تربيعية مقدارها 1m/s في الدرجة 300°K ،
و المطلوب:

- 1- احسب كتلة هذا الجسيم.
- 2- بفرض أن هذا الجسيم عبارة الجليد البلوري، أحسب عدد الجزيئات التي يحتويها هذا الجسيم.
- 3- احسب قطر هذا الجسيم على فرض أنه كروي الشكل.
- تعطى الكتلة الحجمية للجليد مساوية إلى: 920kg/mol .



الفصل الرابع

القانون الأول في الترموديناميك

First Law of Thermodynamics

4-1: العمل

4-2: تمدد أو انضغاط متساوي الدرجة للغاز الكامل

4-3: التكافؤ بين العمل و الحرارة

4-4: تابع الطاقة الداخلية

4-5: القانون الأول في الترموديناميك

4-6: السعة الحرارية

4-7: أشكال التحولات الترموديناميكية

مسائل



القانون الأول في الترموديناميك

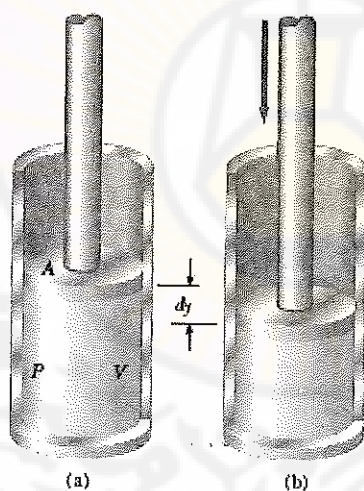
First Law of Thermodynamics

من المعروف أن علم الميكانيك يهتم بدراسة حركات الأجسام عند خضوعها لتأثير مجموعة من القوى، وأن الطاقة الحركية و الكامنة وتوابعها تكون خاضعة لمبدأ انحفاظ الطاقة الميكانيكية (الطاقة الكلية). كما أن حدوث الكثير من الحركات يترافق بانتشار كمية من الحرارة. غير أن دراسة الحركات ميكانيكياً يتم بعد إهمال انتشار الحرارة أو ارتفاع درجة حرارة الجسم المتحرك. و لدراسة هذه الظاهرة المرافقة للحوادث الميكانيكية فلا بد من إدخال مقادير جديدة، مثل: درجة الحرارة وكمية الحرارة، والتحولات المرافقة التي تخضع لمبدأ الانحفاظ. و هكذا نجد وجود ترابط وثيق بين الظواهر الميكانيكية والحرارية. إذ لا نستطيع الفصل بينهما؛ لذا فقد استطاع علم الترموديناميك من ربط علمي الميكانيك والحرارة بشكل جيد وطرق التحول بينهما. لذا جاء القانون الأول في الترموديناميك ليعبر عن استحالة العمل الميكانيكي إلى حرارة وبالعكس.

1-4: العمل

عند خضوع جملة ما أو جسم إلى تأثير قوة خارجية، تسبب حدوث انزياح للجملة أو الجسم لمسافة محددة. فإن العمل الذي تقوم به الجملة خلال هذا الانزياح يكون مساوياً إلى جداء قيمة القوة بمركبة الانزياح الموازية للقوة. إذا عددنا الجملة ككل تؤثر بقوة في الوسط المحيط، فإن العمل الناتج عن انزياح الجملة يدعى بالعمل الخارجي سواء كان هذا العمل أعطته الجملة للوسط أم أخذته منه، لذا فإن الغاز الموجود داخل أسطوانة مزودة بمكبس قابل للحركة و يقع تحت تأثير ضغط منتظم يؤدي إلى تحريك المكبس، ينجم عن ذلك إنتاج عمل خارجي مقدم للوسط المحيط. أما العمل الناتج عن تأثير جزء من الجملة في جزء آخر منها، يدعى بالعمل الداخلي.

إن علم الترموديناميك لا يهتم بدراسة العمل الداخلي، لكن ينحصر اهتمام هذا العلم بالعمل الناتج عن التأثير المتبادل بين الجملة والوسط المحيط الخارجي. فعندما تتجزر الجملة عملاً خارجياً؛ فإن التغيرات الحادثة نتيجة لقيام الجملة بهذا العمل تكون واضحة جداً، ويمكن وصفها بواسطة كميات ماكروسكوبية تعود إلى الجملة ككل. وبما أن اهتمامنا في هذا المقرر ينحصر فقط على العمل الخارجي، لذا نعد أن كلمة عمل أيّنا وردت تدل على العمل الخارجي. كما يمكن الإشارة إلى أن العمل يمكن أن يكون موجباً أو سالباً. لذلك فقد جرت العادة في علم الترموديناميك الاصطلاح على أن العمل يكون موجباً $W > 0$ عندما تقدمه الجملة للوسط المحيط، ويكون سالباً $W < 0$ عندما يقدم للجملة من الوسط المحيط. لتكن جملة ما موجودة داخل أسطوانة مزودة بمكبس قابل للحركة تؤثر فيه الجملة من الداخل والوسط المحيط من الخارج. الشكل (4-1):



الشكل (4-1)

نفرض أن حجم الغاز المؤلف للجملة في الاسطوانة هو: V وأن ضغط الغاز داخل الأسطوانة هو P ، وأن مساحة سطح مكبس الاسطوانة A . فعند تطبيق

الضغط P على سطح المكبس يؤدي إلى انزياحه لمسافة مقدرها dy ، وبالتالي تعطى القوة التي يخضع لها المكبس بالعلاقة:

$$F = P.A \quad (4-1)$$

وبما أن الانتقال صغير جداً dy ، فإن الجملة تتجزئ عملاً لا متناهياً في الصغر يحسب من العلاقة:

$$dW = F.dy = P.A.dy \quad (4-2)$$

وبما أن الأسطوانة منتظمة المقطع، فإن المقدار $A dy$ يمثل مقدار الزيادة في حجم الأسطوانة dV ؛ لذلك نستطيع كتابة المعادلة (2) بالشكل:

$$dW = P dV \quad (4-3)$$

وبما أن الغاز تمدد؛ فإن المقدار dV يكون موجباً، وبالتالي يكون العمل موجباً أيضاً، أي أن الجملة قد قدمت عمل للوسط. أما عند حدوث الانضغاط (أي ضغط المكبس بقوة خارجية) فإن الحجم يتناقص، وبالتالي dV يكون سالباً، و العمل سالباً أيضاً ومعنى ذلك أن الوسط المحيط قام بعمل على الجملة.

لنفرض أن ضغط الغاز سبب انتقال المكبس مسافة كبيرة حيث يتغير حجم الغاز من القيمة V_i إلى القيمة V_f ، فإن قيمة العمل المنجز في هذه الحالة يعطى بالعلاقة الآتية:

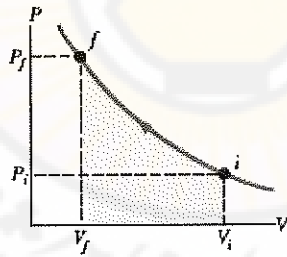
$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad (4-4)$$

إذا كانت حركة المكبس ناجمة عن فرق في الضغط الذي تؤثر فيه الجملة في المكبس وبين الضغط الخارجي، فإن حركته سوف تكون متسارعة وأن كل من الضغط P والحجم V يكونان تابعين للزمن. أي أن المسألة تصبح أكثر تعقيداً. لذلك يمكن اعتبار أن تغير الحجم V يتم وفق طريقة شبه سكونية، وبالتالي عد الضغط P أحد المتحولات الترموديناميكية الذي يعبر عنه بدلالة الحجم V ودرجة الحرارة T عن طريق استخدام معادلة الحالة للجملة المدروسة. ومنه نستطيع إتمام

حساب قيمة التكامل (4-4) من معرفة سلوك درجة الحرارة، والتعبير عن الضغط كتابع للحجم فقط. إذا كان الضغط هو تابع للحجم، فإن مسار التكامل عندها يكون محدوداً. وبالتالي نستطيع القول: إن العمل المنجز بواسطة الجملة في حالة التمدد يعطى بالمعادلة (4-4). أما في حالة الانضغاط بعملية شبه سكونية فنجد أن العمل عندئذ يعطى بالعلاقة:

$$W' = \int_{V_f}^{V_i} P dV \quad (4-5)$$

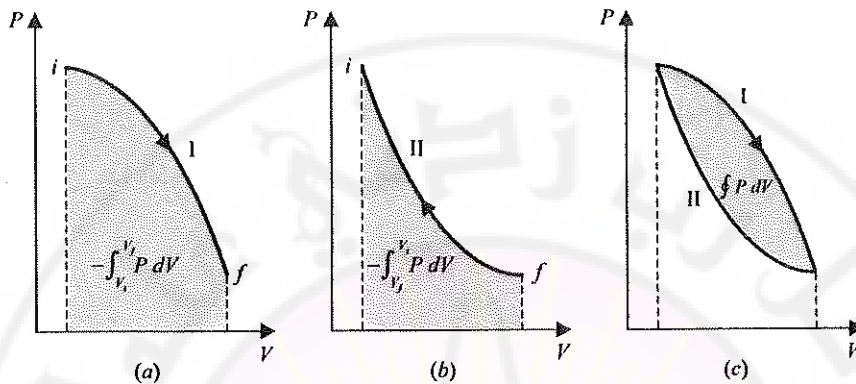
بمقارنة المعادلتين (4-4) و (4-5) نجد أن $W = -W'$. أي أن العمل الذي تتجزه الجملة في مسار شبه سكوني يساوي إلى العمل الذي تمتصه الجملة لدى انتقالها وفق المسار نفسه، ولكن في الاتجاه المعاكس ويعاكسه بالإشارة. أشرنا أعلاه أنه لحساب قيمة التكامل (4-4) يجب معرفة علاقة الضغط P بالحجم V أي $P=f(V)$. فمن أجل عملية انضغاط وجد أن المنحني البياني لمثل هذا التابع مبين في الشكل (4-2). حيث يبين هذا الشكل تغير الضغط مع الحجم في أثناء عملية الانضغاط.



الشكل (4-2)

من المعروف في الرياضيات أن قيمة التكامل المعروف في المعادلة (4-2) تساوي إلى المساحة المحصورة بالمنحني الممثل بالشكل (4-2). لذلك يمكن القول: إن العمل المنجز بواسطة جملة ما في أثناء تمددها من حالة أولية إلى حالة نهائية يساوي إلى المساحة الواقعة تحت المنحني الذي يمثل تغير

الضغط مع الحجم على المخطط PV. يمثل الشكل (4-3) ثلاثة مسارات مختلفة لانتقال الجملة بين الحالتين الابتدائية i والنهائية f . الحالة (a) تمدد، الحالة (b) تقلص، (c) تمثل تمدد ثم تقلص بآن واحد للحصول على مسار حلقي مغلق.



الشكل (4-3)

من الشكل نلاحظ أن المساحات الواقعة تحت المنحنيات ليست متساوية؛ وبالتالي نستنتج أن العمل المنجز بالمسار (a) لا يساوي العمل المنجز بالمسار (b) كما أنه لا يساوي العمل المنجز بالمسار (c). كما نستنتج أيضاً أن العمل وفق المسار (a) موجب بينما العمل وفق المسار (b) سالب، أما في حالة المسار (c) فنجد أنه عبارة عن مجموع المسارين (a) و (b) وبالتالي العمل المنجز وفق هذا المسار الحلقي يساوي إلى الفرق بين العملين؛ لأن مساحة هذا المسار هي عبارة عن حاصل طرح مساحتي المسارين (a) و (b). وهذا العمل يكون موجباً أو سالباً حسب جهة الانتقال على هذا المسار.

نستنتج مما سبق أنه إذا تغير شكل المسار عند الانتقال بين حالتين للجملة فإن قيمة العمل المنجز أو المطبق سوف تختلف أيضاً.

وبالتالي نقول: إن عمل الجملة متعلق بالمسار، وشكله يختلف باختلافه على عكس ما تعلمناه في الميكانيك من أجل القوى المحافظة حيث العمل مستقل عن

شكل المسار؛ وإنما يتعلق فقط بنقطتي البداية والنهاية. يمكن أن ندرس كتطبيق على حساب العمل تحولات ترموديناميكية مختلفة.

2-4: تمدد أو انضغاط متساوي الدرجة لغاز كامل

لتكن الجملة المدروسة هي عبارة عن غاز كامل، تقوم بعملية تمدد متساوية الدرجة (أي أن درجة حرارة الجملة تبقى ثابتة خلال هذه العملية). لحساب العمل الناتج عن هذا التحول يتم استخدام المعادلة (4-4) أي:

$$W = \int_{v_i}^{v_f} P dv \quad (4-6)$$

وبما أن الجملة المدروسة هي غاز كامل يتم إيجاد العلاقة بين الضغط P والحجم V من معادلة الحالة للغاز الكامل. أي:

$$PV = nRT \quad (4-7)$$

من هذه المعادلة نجد:

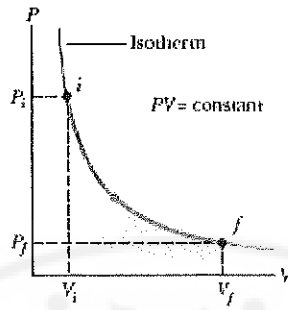
$$P = \frac{nRT}{V} \quad (4-8)$$

بما أن T ثابتة؛ فإن المعادلة (4-8) تمثل بالشكل (4-4)، الذي هو عبارة عن فرع من قطع زائد. بتعويض المعادلة (4-8) في المعادلة (4-6) تصبح:

$$W = nRT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{V} \quad (4-9)$$

و بعد إجراء المكاملة:

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4-10)$$



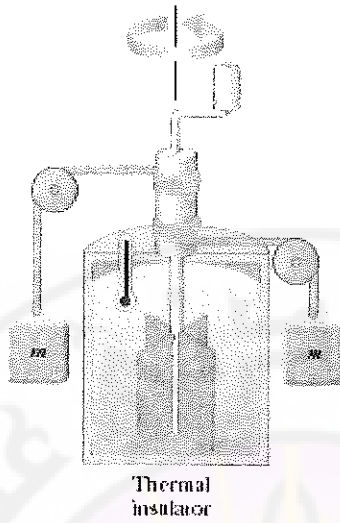
الشكل (4-4)

بما أن الغاز يتمدد فإن $V_f > V_i$ وبالتالي يكون العمل موجباً. أما إذا تم كبس الغاز أي حصول انضغاط فإن $V_f < V_i$ وبالتالي يكون العمل المنجز سالباً.

3-4: التكافؤ بين العمل والحرارة

وجدنا عند دراسة الميكانيك أن وجود قوة الاحتكاك في الأنظمة الميكانيكية، سوف يؤدي إلى ضياع جزء من الطاقة الميكانيكية. وبكلمات أخرى، إن الطاقة الميكانيكية ليست محفوظة في حالة القوى غير المحافظة. لكن التجارب المختلفة بينت أن هذا الضياع في الطاقة الميكانيكية لا يزول بسهولة، بل يتحول إلى طاقة داخلية. لنقم الآن بالتجربة التالية وهي: طرّق مسمار في قطعة من الخشب. ما الذي يحدث للطاقة الحركية الكلية للمطرقة عندما تنتهي؟ يتحول البعض منها في المسمار على شكل طاقة داخلية. يظهر من خلال ملاحظة سخونة المسمار. و كان أول من اقترح هذا الترابط بين الميكانيك والطاقة الداخلية تومسون (1814-1753)، و كان أول من أسس (وضع) التكافؤ أو التعادل بين هذين النوعين من الطاقة هو الفيزيائي جول.

يوضح الشكل (4-5) المخطط التوضيحي للتجربة التي استخدمها جول للربط بين الطاقة الميكانيكية والطاقة الحرارية. تتألف الجملة من كمية من الماء الموضوع داخل وعاء معزول حرارياً. يقوم بتقديم عمل لهذه الجملة عن طريق دوران دولاب مروحة المتصل بالثقل الخارجي m عندما يسقط بسرعة ثابتة.



الشكل (4-5)

وبسبب الاحتكاك بين الماء والدولاب فنجد أن الماء سوف يسخن. إذا أهمل ضياع الطاقة في نواقل الحركة وفي الجدران فإن ضياع الطاقة الكامنة في الأجسام يساوي إلى العمل المقدم من دولاب المروحة إلى الماء. إذا فرضنا أن الكتلتين هبطتا مسافة h فإن مقدار نقص الطاقة الكامنة يكون $(2 mgh)$. هذه الطاقة هي سبب ارتفاع حرارة الماء. من خلال شروط هذه التجربة، وجد جول أن مقدار الضياع في الطاقة الميكانيكية $2mgh$ يكون متناسباً مع مقدار ارتفاع درجة الحرارة ΔT . وأن ثابت التناسب بين هذين المقدارين مساوٍ إلى $4.18 \frac{J}{g.c^{\circ}}$ أي أن $4.18 J$ ترفع درجة حرارة واحد غرام من الماء درجة مئوية واحدة. وبالتالي نستطيع القول: إن الحرارة والعمل يعبران نوعاً وكماً عن شكلين مختلفين من الطاقة. فالعمل هو الشكل المرئي لنقل الطاقة، بينما الحرارة مجموعة من العمليات غير المرئية لأنه يتم بواسطة حركة الجزيئات غير المرئية للعين المجردة. كما أن الحرارة الداخلة إلى الجسم أو العمل الذي يقوم به الجسم يتعلقان بشروط البدء والنهية أي أن العمل والحرارة يكونان مرتبطين بالعملية الترموديناميكية الحادثة.

يمكن الإشارة إلى أن واحدة قياس كل من الطاقة الحرارية والعمل في الجملة الدولية هي الجول (J). غير أنه تستخدم أيضاً واحدة أخرى لقياس الطاقة الحرارية هي الحرارة، وقد برهن جول أن العلاقة بين هاتين الواحدتين هي أن: 1 حرارة = J 4.18 . وهذا ما يطلق عليه أحياناً اسم المكافئ الميكانيكي للحرارة.

4-4: تابع الطاقة الداخلية

تعرف الطاقة الداخلية بأنها الطاقة المختزنة في جسم أو في جملة من الأجسام. ويمكن اعتبار هذه الطاقة بأنها عبارة عن مجموع أنواع منفصلة من الطاقة، مثل: الطاقة الحركية للجزيئات، و طاقة الإلكترونات، و طاقة النواة، طاقة التأثير المتبادل بين النواة والإلكترونات، الطاقة الكامنة للجزيئات في الحقل الخارجي ... الخ. أي نستطيع القول بشكل عام: إن الطاقة الداخلية هي مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة. وفي العمليات الترموديناميكية يتم دراسة تغيير الطاقة الداخلية للجملة عن طريق معرفة تغيير مكوناتها الحركية والكامنة. فمن أجل الغازات المثالية تكون الطاقة الداخلية للجملة هي عبارة عن الطاقة الحركية للجزيئات وطاقة الحركة الاهتزازية للذرات في الجزيء نفسه. أما في الغازات الحقيقية، يضاف إلى ذلك الطاقة الكامنة الناتجة عن قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات.

الطاقة الداخلية هي عبارة عن تابع لعدة متحولات ترموديناميكية لازمة لوصف حالة الجملة. فمثلاً توصف حالات التوازن لجملة كيميائية ما بواسطة ثلاثة متحولات ترموديناميكية، مثل الحجم V و الضغط P ودرجة الحرارة T ، أو اثنين منها فقط على اعتبار الثالث محدد تماماً. لذلك فإن الطاقة الداخلية يمكن أن تكون تابعة لمتحولين فقط (أي اثنين) من المتحولات الترموديناميكية. غير أنه ليس بالإمكان دائماً كتابة هذا التابع بشكل رياضي بسيط.

إذا كانت المتحولات تصف حالتين تختلف الأولى عن الثانية بشكل لا متناه في الصغر. فإن تغيير الطاقة الداخلية يكون dU ، حيث dU هو تفاضل تام. ففي حالة جملة ترموديناميكية، إذا كانت الطاقة الداخلية تمثل تابع كل من درجة الحرارة T والحجم V ، نستطيع أن نكتب:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (4-11)$$

أو يمكن أن تكون تابعاً لدرجة الحرارة والضغط P كما يلي:

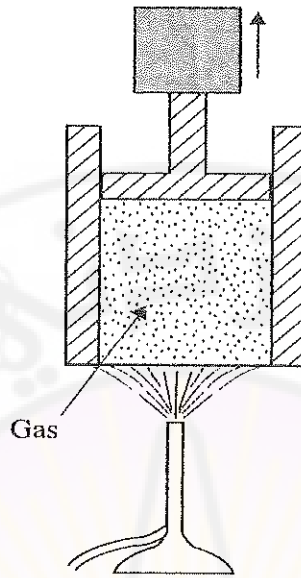
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (4-12)$$

يجب أن نلاحظ أن المشتقين الجزئيين $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$ و $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ ليسا متساويين وهما مختلفان رياضياً، ولكل منهما معنى فيزيائي مختلف أيضاً.

5-4: القانون الأول في الترموديناميك

يعبر القانون الأول في الترموديناميك عن حالة خاصة من القانون العام لانحفاظ الطاقة وتحولاتها. إذ يقدم هذا القانون الارتباط الكمي بين الحرارة والعمل عند حدوث عملية ترموديناميكية ما.

ليكن الوعاء المعزول بشكل كامل والمزود بمكبس قابلاً للحركة، كما في الشكل (4-6)، ولنضع في هذا الوعاء غازاً، بحيث يكون الوعاء على تلامس مع مصباح بزنن خارجي، درجة حرارته أعلى من درجة حرارة الغاز داخل الوعاء. بعد فترة من الزمن نجد أن الغاز سوف يتمدد دافعاً المكبس أمامه.



الشكل (4-6)

لنقم الآن بإجراء التجريبتين التاليتين على الجملة المدروسة نفسها. في التجربة الأولى نقوم بقياس العمل الكظوم اللازم لتغيير حالة الجملة من الحالة i حتى الحالة f . فهو يساوي إلى المقدار $U_f - U_i$ ؛ لأن العملية تتم بشكل معزول دون تبادل للحرارة مع الوسط المحيط. وفي التجربة الثانية نجعل الجملة تنتقل بالتحول السابق بنفسه؛ أي من i إلى f ولكن بشكل غير كظوم؛ أي دون وجود عزل حراري بين الجملة و الوسط؛ مما يسبب وجود تبادل حراري بينهما، و يتم قياس العمل المنجز في هذه التجربة. يتبين من هاتين التجريبتين أن العمل المنجز في حالة التحول غير الكظوم لا يساوي $U_f - U_i$. و حتى تكون هذه النتيجة متوافقة مع قانون انحفاظ الطاقة، يجب الافتراض أن جزءاً من الطاقة قد انتقل إلى الجملة بطريق آخر؛ إضافة إلى انتقالها عن طريق العمل. إن هذه الطاقة التي يتطلبها مبدأ انحفاظ الطاقة يتم انتقالها ما بين الجملة والوسط المحيط بسبب

اختلاف درجة حرارة الجملة عن الوسط المحيط، وهذا ما كنا قد أطلقنا عليه اسم الحرارة، وبالتالي نستطيع تعريف الحرارة بشكل ترموديناميكي بالشكل الآتي: الحرارة هي الطاقة المنقولة بوسائط غير ميكانيكية وهي تساوي إلى الفرق بين العمل الذي تمتصه الجملة عند انتقالها بين حالتين ومقدار تغيير طاقتها الداخلية، و نرمز لها عادة بـ Q . استناداً إلى ذلك نستطيع أن نكتب بشكل رياضي:

$$Q = (U_f - U_i) - (-W) \quad (4-13)$$

حيث افترضنا أن العمل هنا سالب، لأن الجملة قد امتصته من المحيط. وبالإصلاح مع مراعاة أن $\Delta U = U_f - U_i$ نستطيع أن نكتب العلاقة (4-13) بالشكل:

$$Q = \Delta U + W \quad (4-14)$$

حيث يمكن اعتبار أن Q تكون موجبة عندما تدخل إلى الجملة وسالبة عندما تخرج من الجملة (أي بعكس العمل W). المعادلة (4-14) تعبر عن الصيغة الرياضية للقانون الأول في الترموديناميك. من هذه الصيغة يمكن ملاحظة ثلاث أفكار منسجمة هي:

- 1- وجود تابع الطاقة الداخلية.
 - 2- تحقق مبدأ انحفاظ الطاقة.
 - 3- تعريف الحرارة على أنها طاقة منقولة.
- إذا فرضنا أن انتقال الجملة الترموديناميكية بين حالتين مختلفتين تحول لا متناهياً في الصغر؛ فإن تغير متحولات الجملة يكون أيضاً لا متناهياً في الصغر. في مثل هذه التحولات فإن القانون الأول في الترموديناميك المعرف بالمعادلة (4-14) يمكن كتابته بالمعادلة التالية:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (4-15)$$

إذا كانت العملية لا متناهية في الصغر شبه سكونية، عندها يمكن التعبير عن δW و dU بلغة المتحولات الترموديناميكية فقط. تعرف العملية اللامتناهية في الصغر شبه السكونية بأنها العملية التي تنتقل فيها الجملة من حالة توازنية أولى إلى حالة توازنية أخرى مجاورة تماماً للأولى. إن الرمز الذي تم استخدامه لكل من العمل و كمية الحرارة و هو δ لكي نبين أن تغير العمل أو كمية الحرارة في هذه التحولات الترموديناميكية تابعا لشكل المسار الذي تنتقل وفقه الجملة.

لقد وجدنا أن العمل الذي تقوم به الجملة الترموديناميكية في تحول لا متناه في الصغر يمكن إعطاؤه بالعلاقة (3-4)، لذلك نستطيع كتابة المعادلة (15-4) في مثل هذه التحولات بالشكل:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (4-16)$$

حيث الطاقة الداخلية U هي تابع لاثنتين من ثلاثة من المتحولات الترموديناميكية، كأن يكون الضغط P تابع لكل من الحجم V و درجة الحرارة T . إن كلاً من المعادلتين (14-4) و (16-4) تعبران عن الصيغة الرياضية للقانون الأول في الترموديناميك والتي تنص على:

إن مقدار تغيير الطاقة الداخلية للجملة الترموديناميكية يساوي إلى المجموع الجبري لكل من الطاقة الحرارية المقدمة للجملة والعمل الذي تنجزه. أو:

الطاقة الحرارية المقدمة للجملة تصرف على تغيير الطاقة الداخلية للجملة وإنجاز عمل للوسط.

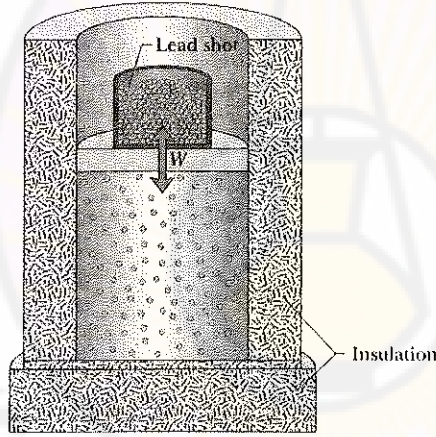
سننظر الآن في بعض الحالات الخاصة للقانون الأول في الترموديناميك من أجل بعض التحولات الترموديناميكية التي تقوم فيها الجملة، حيث يمكن أن نميز بين أربع حالات مختلفة، هي:

1- العمليات الكظومة (الإديباتية) Adiabatic Process

خلال هذه العملية تكون الجملة معزولة تماماً ولا يحدث أي انتقال للحرارة بين الجملة و الوسط المحيط. أي تكون في هذا التحول $Q=0$ ، عندها يأخذ القانون الأول الشكل الآتي:

$$\Delta U = -W \quad (4-17)$$

هذا يعني إذا كان العمل المنجز بواسطة الجملة W موجباً فإن الطاقة الداخلية للجملة يجب أن تتناقص. وبالعكس إذا كان العمل سالباً، فإن الطاقة الداخلية للجملة سوف تزداد. من أجل الغاز، زيادة الطاقة الداخلية يعني ازدياد درجة حرارته، وبالعكس. الشكل (4-7) يمثل عملية كظومة مثالية.



الشكل (4-7)

2- عمليات ثبات الحجم

عند بقاء حجم الجملة ثابتاً خلال التحول، فإن الجملة لا تقوم بإنجاز عمل، أي يكون في هذا التحول $W=0$ ، لأن تغير الحجم يكون معدوماً. بوضع هذه النتيجة في القانون الأول يصبح على الشكل:

$$\Delta U = Q \quad (4-18)$$

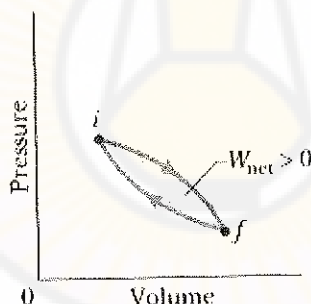
تبين هذه المعادلة أنه عند إضافة كمية من الحرارة إلى الجزمة؛ أي Q موجبة، فإن الطاقة الداخلية للجزمة سوف تزداد. وبالعكس إذا سحبت كمية من الحرارة من الجزمة أي Q سالبة؛ فإن الطاقة الداخلية للجزمة سوف تنقص.

3- العمليات المغلقة

هي مجموعة من العمليات يتم فيها تبادل الحرارة والعمل ثم تعود فيها الجزمة إلى الحالة الابتدائية. في تلك الحالات لا وجود لخاصة جوهريية للجزمة متضمنة تغير طاقتها الداخلية الذي يكون مساوياً للصفر، أي $\Delta U = 0$. بوضع هذه النتيجة في القانون الأول نجد:

$$Q = W \quad (4-19)$$

تنص هذه المعادلة على أن العمل المقدم إلى الجزمة خلال هذا التحول يجب أن يساوي تماماً إلى كمية الحرارة المنتقلة، الشكل (4-8) يمثل هذه العمليات.



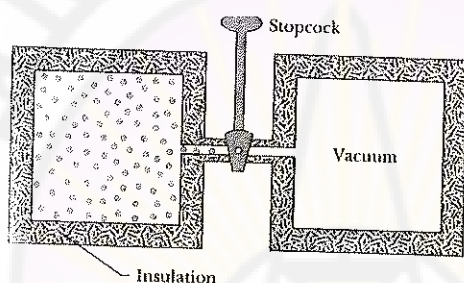
الشكل (4-8)

4- عمليات التمدد الحر

تعرف هذه العمليات بأنها عمليات كظومة تتم بدون تقديم عمل أو إنجازة بواسطة الجزمة. أي في هذه الحالة يكون $W = Q = 0$ ؛ وبالتالي فإن القانون الأول يصبح بالشكل:

$$\Delta U = 0 \quad (4-20)$$

يبين الشكل (4-9) آلية إتمام هذه العمليات الحرة، حيث يوجد في نصف الوعاء المعزول والمفصول عن النصف الآخر المخلئ بواسطة سدادة غاز كامل. تبدأ العملية عند فتح السدادة وترك الغاز ينتقل إلى النصف الآخر، فنجد بعد فترة حدوث التوازن وأن الغاز أصبح يملأ نصفي الوعاء. في هذه العملية لم يتم تقديم حرارة؛ لأن الجملة معزولة، كما لم يتم إنجاز عمل؛ لأن تمدد الغاز دفع به إلى المكان المفرغ من الهواء، و أن الحركة في الاتجاه المعاكس للجزيئات تمنع بواسطة الضغط المرتفع للغاز في النصف الأول.



الشكل (4-9)

أخيراً يمكن تلخيص نتائج الحالات الأربع السابقة في الجدول الآتي:

العملية	الشروط	النتيجة
- الكظومة	$Q=0$	$\Delta U = -W$
-متساوية الحجم	$W=0$	$\Delta U = Q$
- المغلقة	$\Delta U = 0$	$Q=W$
-التمدد الحر	$Q=W=0$	$\Delta U = 0$

4-6: السعة الحرارية

من المعروف أنه عند تقديم كمية من الحرارة إلى جسم خلال عملية ما؛ فإن ذلك يؤدي إلى تغيير في حالته، وأبسط شيء يمكن أن يتجلى به هذا التغيير هو

ارتفاع درجة حرارة الجسم. وفي بعض الحالات يمكن أن يترافق ذلك ليس بارتفاع درجة الحرارة؛ وإنما في تغييرات طورية بنيوية للجسم، وهذا ما سوف نقوم بدراسته مستقبلاً. ويمكن بصورة عامة أن نقارن بين كمية الحرارة المقدمة للجملة ومقدار تغيير درجة حرارتها، وذلك من خلال مفهوم فيزيائي مهم جداً يطلق عليه اسم السعة الحرارية.

لتكن Q كمية من الحرارة تقدم لجملة من خلال عملية ترموديناميكية ما، فتسبب لهذه الجملة تغييراً في درجة حرارتها من الدرجة T_i حتى الدرجة T_f نعرف السعة الحرارية الوسطية لهذه الجملة بالعلاقة:

$$\frac{Q}{T_f - T_i} = \text{السعة الحرارية الوسطية}$$

حيث Q كمية الحرارة المقدمة، $T_f - T_i$ تغير درجة الحرارة. فإذا فرضنا أن التغير في درجة حرارة الجملة لا متناهٍ في الصغر، فإن النسبة السابقة سوف تسعى إلى نهايتها، وهذا ما نعرفه بالسعة الحرارية الآنية، والذي نرمز له بالرمز C وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{T_f - T_i} \quad (4-21)$$

إن نهاية هذا المقدار في التحول اللامتناهٍ في الصغر يمكن كتابته بالشكل:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (4-22)$$

حيث يمثل المقدار δQ مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لتغيير درجة حرارة الجسم بالمقدار dT خلال التحول اللامتناهٍ في الصغر. من المعادلة (4-22) نستطيع أن نعرف السعة الحرارية لمادة ما بأنها كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة هذه المادة درجة مئوية واحدة. فنذكر على سبيل المثال أن كمية الحرارة اللازمة لرفع

درجة حرارة 1 كغ من الماء درجة مئوية واحدة هي 4186J. بينما كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 كغ من النحاس درجة مئوية واحدة هي: 387J. إن تعريف السعة الحرارية وفق المعادلة (4-22) لم يأخذ بعين الحسبان كتلة المادة المدروسة. لكن في الكثير من الحالات يكون من الضروري إدخال كتلة المادة المدروسة في الدراسة. وبالتالي يمكن إعادة تعريف السعة الحرارية بوحدة الكتلة من المادة المدروسة والتي يطلق عليها اسم السعة الحرارية النوعية (الحرارة النوعية). بالعلاقة التالية:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT} \quad (4-23)$$

$$c = \frac{C}{m} \quad (4-24)$$

أي نجد من هذه العلاقة أن السعة الحرارية ترتبط مع السعة الحرارية النوعية من خلال الكتلة m . ومنه نستطيع تعريف السعة الحرارية النوعية (الحرارة النوعية) بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة الكتلة من المادة درجة مئوية واحدة. من المعادلتين (4-22) و (4-24) نجد أن واحدة قياس السعة الحرارية هي: (J/c) والسعة الحرارية النوعية هي: (J/kg. C°).

إن السعة الحرارية النوعية يطلق عليها أحياناً اسم السعة الحرارية الكتلية؛ وذلك لأنها ترتبط بالكتلة. وأحياناً نجد أيضاً السعة الحرارية المولية، وهي تعبر عن السعة الحرارية من أجل مول واحد من الجلمة، وتكون واحدتها هي: J/mol. C° وكذلك السعة الحرارية الجزيئية، وهي تمثل السعة الحرارية من أجل جزيئة واحدة من المادة، وتقدر بـ (جول /جزيئة غرامية . درجة).

إن حالة الجلمة في الحالة العامة لا تتعين بدرجة الحرارة فقط؛ وإنما بمحولين على الأقل أحدهما درجة الحرارة. مقدار كمية الحرارة التي تعطى للجلمة عادة يتعلق بنوع العملية التي تقوم بها الجلمة؛ وبالتالي فإن السعة الحرارية بشكل

عام تكون مرتبطة أيضاً بنوع العملية التي تجري على الجملة. هذا يعني أن اختلاف الشروط على الجملة يؤدي إلى اختلاف في قيمة السعة الحرارية لها. يستخدم غالباً في علم الترموديناميك، والتطبيقات الحرارية مفهومين للسعة الحرارية، هما: السعة الحرارية للجملة مع بقاء الضغط ثابت في هذه الجملة، ويرمز لهذه السعة عادة بالرمز C_p . والمفهوم الآخر: هو السعة الحرارية عند ثبات الحجم، ويرمز له بالرمز C_V . وبالتالي واستناداً إلى المعادلة (4-22) نستطيع تعريف كل من C_p و C_V رياضياً بالعلاقتين الآتيتين:

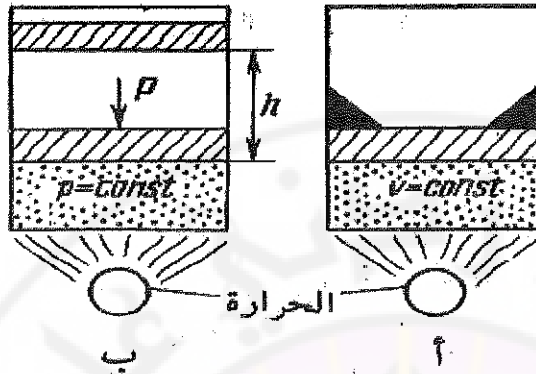
$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (25)$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (26)$$

حيث تبين هاتان المعادلتان أن C_p في الحالة العامة تابعة لكل من الضغط P ودرجة الحرارة T ، $C_p = f(P, T)$. كما أن C_V تابعة لكل من الحجم V ودرجة الحرارة T ، $C_V = f(V, T)$. كما أن كلا من C_p و C_V في الحالة العامة تكون مختلفة في القيمة بعضها عن بعض.

لننظر في الشكل (4-10) المؤلف من جزئين أ و ب. حيث كل منهما يشابه الآخر ويحتويان على الكمية نفسها من الغاز نفسه و بدرجة الحرارة الابتدائية نفسها، مع الفارق أن الوعاء ب مزود بمكبس قابل للحركة، بينما الوعاء أ يكون فيه المكبس ثابتاً غير قابل للحركة. فعند تقديم كمية من الحرارة إلى الجزئين، نجد في الجزء ب سوف يتحرك المكبس مما يسبب ازدياد الحجم، وبالتالي القيام بعمل ضد الضغط الخارجي. أما في الجزء أ فإن الحجم يبقى بدون تغيير، وبالتالي لا يتم إنجاز أي عمل، أي أن الحرارة تسبب في زيادة الطاقة الداخلية للغاز. فإذا كانت هذه الكمية لا متناهية في الصغر نستطيع أن نكتب:

$$\delta Q = dU$$



الشكل (4-10)

وبما أن هذه العملية تمت مع بقاء حجم الجملة ثابتاً، نستطيع أن نكتب باستخدام المعادلة (4-26):

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad (4-27)$$

ومنه نستطيع أن نكتب أيضاً:

$$\delta Q = dU = C_v dT \quad (4-28)$$

هذه المعادلة صحيحة ما دامت الطاقة الداخلية تابعة لدرجة الحرارة فقط. كما هو الحال في حالة الغازات المثالية.

بالعودة إلى الجزء ب من الشكل (4-15) نجد أن قيمة العمل الناتج عن تمدد الغاز بسبب إعطائه كمية من الحرارة تعطى بالعلاقة:

$$W = P(V_2 - V_1) \quad (4-29)$$

على اعتبار أن الضغط P يبقى ثابت خلال هذا التمدد. من جهة ثانية فإن هذه الكمية من الحرارة المقدمة للجملة تؤدي إلى تغيير في طاقة الجملة الداخلية من القيمة U_1 حتى U_2 . وباستخدام القانون الأول نستطيع أن نكتب:

$$Q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \quad (4-30)$$

هذه المعادلة يمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (4-31)$$

إن المقدار الموجود بين قوسين يمثل تابعاً يسمى المحتوى الحراري (الإنتالبية) فإذا رمزنا له بالرمز H فإنه نكتب:

$$H = U + PV \quad (4-32)$$

ومنه باستخدام المعادلة (4-32) في (4-31) نستطيع أن نكتب:

$$Q_p = (H_2 - H_1)_p \quad (4-33)$$

حيث يرمز الدليل P إلى أن هذه العملية هي تمت بثبات الضغط. فإذا كانت العملية لا متناهية في الصغر فإن Q تكون أيضاً صغيرة ونستطيع استناداً إلى المعادلة (4-25) أن نكتب:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (4-34)$$

و بالتالي يكون:

$$\delta Q = dH = C_p dT \quad (4-35)$$

وهذه العلاقة صحيحة في حالة الغازات المثالية.

توجد بين السعتين الحراريتين C_p و C_v في حالة الغازات المثالية علاقة بسيطة، يمكن استنتاجها كما يلي:
إن العلاقة (4-32) يمكن إعادة كتابتها باستخدام معادلة الحالة للغاز الكامل من أجل مول واحد بالشكل:

$$H = U + RT \quad (4-36)$$

إن تابع الطاقة الداخلية في هذه المعادلة U و الحد RT تابعان فقط لدرجة الحرارة كون الجملة المدروسة هي غاز كامل. بمفاضلة هذه المعادلة يكون:

$$dH = dU + R dT \quad (4-37)$$

وباستخدام المعادلتين (4-28) و (4-35) نكتب:

$$C_p dT = C_v dT + R dT \quad (4-38)$$

بنقسيم طرفي هذه المعادلة على dT نحصل على:

$$C_p - C_v = R \quad (4-39)$$

تربط هذه العلاقة البسيطة بين السعتين الحراريتين للغاز الكامل، هذه المعادلة تسمى بمعادلة ماير، وهي صحيحة فقط من أجل الغازات الكاملة.

نوقش في الفصل الثالث، وتبين أن الطاقة الداخلية للغازات تتوزع بشكل متجانس على درجات الحرية للغاز. فالغاز أحادي الذرة يملك ثلاث درجات حرية، والغازات ثنائية الذرة تملك خمس درجات حرية، والغازات ثلاثية الذرة لها ست درجات حرية. و قد عرفت في المعادلة (4-27) السعة الحرارية تحت حجم ثابت C_v بأنها مشتق الطاقة الداخلية بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبات الحجم. و في الفصل الثالث أيضاً عرفت الطاقة الداخلية للغاز الكامل أحادي الذرة بالعلاقة:

$$U = \frac{3}{2} NK_B T = \frac{3}{2} nRT \quad (4-40)$$

حيث n عدد المولات، فإذا كان عدد مولات الغاز هو مولاً واحداً $n=1$ ، عندها يمكن تعريف السعة الحرارية المولية للغاز أحادي الذرة عند ثبات الحجم من تطبيق العلاقة (4-27) على العلاقة (4-40) لنحصل على:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (4-41)$$

تبين هذه العلاقة أن السعة الحرارية C_v مستقلة عن درجة الحرارة. وأن قيمة هذه السعة الحرارية ثابتة بالنسبة لجميع الغازات أحادية الذرة وقيمتها تساوي إلى:

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} (8.31) = 12.5 (J/mol.k)$$

باستخدام معادلة ماير (4-39) نجد أن قيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p بالنسبة للغازات أحادية الذرة تعطى بـ:

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad (4-42)$$

من المعادلة (4-42) يمكن حساب قيمة C_P فنجد أنها مساوية إلى:

$$C_P = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2}(8.31) = 20.8 (J/mol.k)$$

أما النسبة بين السعتين الحراريتين C_P و C_V فإنها كمية عديمة الأبعاد ليس لها واحدة، يمكن كتابتها بالشكل:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (4-43)$$

فمن أجل الغازات أحادية الذرة نجد أن قيمة هذه النسبة مساوية إلى:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67 \quad (4-44)$$

و بالمناقشة نفسها نستنتج أنه من أجل الغازات ثنائية الذرة تكون قيمة C_V و C_P معطاة بالعلاقات التالية:

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad , \quad C_P = \frac{7}{2}R \quad (4-45)$$

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad , \quad C_P = \frac{7}{2}R \quad (4-45)$$

أما النسبة بينهما هي:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.41 \quad (4-46)$$

وبصورة عامة: إن السعة الحرارية C_V و C_P من أجل أي غاز يملك f درجة حرارية هي من الشكل:

$$C_V = \frac{f}{2}R \quad (4-47)$$

$$C_p = \frac{f+2}{2} R \quad (4-48)$$

يبين الجدول التالي قيم كل من C_p و C_v والفرق بينهما لبعض الغازات المختلفة.

الغاز	عدد درجات الحرية	C_v	C_p	$C_p - C_v$
He	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	R
O ₂	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	R
CH ₄	6	3R	4R	R

لقد بينت الدراسات التجريبية صحة التطابق بين قيم كل من C_p و C_v من أجل الغازات المختلفة مع القيم النظرية المحسوبة والمدرجة بالجدول السابق. والاختلافات البسيطة التي وجدت هي بسبب عدم وجود غازات مثالية تماماً في القياسات التجريبية.

مما سبق نستنتج أن السعة الحرارية بثبات الضغط C_p تكون دوماً أكبر من السعة الحرارية بثبات الحجم C_v ، أي $C_p > C_v$. وهذا يمكن تفسيره بأن كمية الحرارة المقدمة للجملة Q في حالة ثبات الضغط سوف يصرف جزء منها على زيادة الطاقة الداخلية وبالتالي تغيير درجة حرارتها بالمقدار ΔT والباقي يتحول إلى عمل ينجز من قبل الجملة. أما في حالة التحول بثبات الحجم فإن كل الطاقة الحرارية المقدمة للجملة Q سوف يتحول إلى طاقة داخلية للجملة مما يسبب تغيير درجة حرارتها بالمقدار $\Delta T'$ ، وذلك بسبب عدم إنجاز أي عمل لأن الحجم بقي ثابت. وبحسب معادلة تعريف كل من السعة الحرارية C_p و C_v نستطيع أن نكتب:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} , \quad C_v = \frac{Q}{\Delta T'}$$

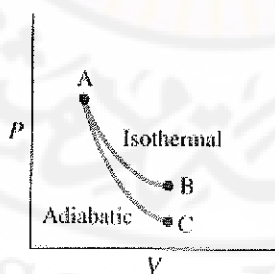
وبما أن $\Delta T' > \Delta T$ ينتج أن $C_p > C_v$.
يمكن الإشارة إلى أنه عند تسخين مادة صلبة أو سائلة بثبات الضغط فإن التمدد يكون صغير جداً وبالتالي العمل المنجز يكون صغير جداً، ونتيجة ذلك يمكن اعتبار كل من C_p و C_v متساويين تقريباً من أجل المواد الصلبة والسائلة.

7-4: أشكال التحولات الترموديناميكية

إن القانون الأول في الترموديناميك يحدد العلاقة المتبادلة بين كل من كمية الحرارة، وتغير الطاقة الداخلية والعمل الخارجي. كما أن كمية الحرارة المتبادلة بين الجملة والوسط المحيط تتعلق بنوع التحول الترموديناميكي الذي تقوم به الجملة. سنقوم بدراسة بعض أنواع هذه التحولات المختلفة بشيء من التفصيل.

أ- التحولات الكظومة (الإديباتية)

يعرف التحول الكظوم بأنه التحول الذي تقوم به الجملة بين حالتين مختلفتين دون حدوث أي تبادل لكمية الحرارة بين الجملة والوسط المحيط، أي $Q=0$ أو $dQ=0$. أو يسمى اختصاراً التحول المعزول حرارياً. وقد جرت العادة على تمثيل أي تحول ترموديناميكي بيانياً بين كل من ضغط الجملة P وحجمها V ، أي $P=f(V)$ ، ويطلق على المنحني البياني الذي يمثل هذا التحول اسم منحني كظوم (منحني ثبات كمية الحرارة).



لدراسة هذا النوع من التحولات، واستخراج القوانين الأساسية التي تحكم هذا النوع، سوف ننطلق من القانون الأول في الترموديناميك المعطى بالمعادلة (4-16)، أي:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (4-49)$$

وبما أن التحول كظوم $\delta Q=0$ فإن القانون الأول يصبح بالشكل:

$$dU + PdV = 0 \quad (4-50)$$

ومن أجل الغاز المثالي و لمول واحد فقد وجدنا أن تغير الطاقة الداخلية للغاز يعطى بالعلاقة (4-28). وبوضع هذه المعادلة في المعادلة (4-50) نجد:

$$C_V dT + PdV = 0 \quad (4-51)$$

وباستخدام معادلة الحالة للغاز الكامل نستطيع أن نكتب من أجل مول واحد:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (4-52)$$

بوضع هذه المعادلة في (4-51) تصبح:

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-53)$$

أو بالشكل:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-54)$$

لكن كما وجدنا سابقاً أنه من أجل الغاز الكامل، فإن العلاقة بين كل من R و

C_V هي علاقة ماير $C_P - C_V = R$ ، وبوضع هذه العلاقة في المعادلة (4-54) تصبح:

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-55)$$

وباستخدام المعادلة (4-43) نجد:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-56)$$

بمكاملة المعادلة الأخيرة (4-56) تصبح:

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{Const} \quad (4-57)$$

أو بالشكل:

$$T.V^{\gamma-1} = \text{Const} \quad (4-58)$$

باستخدام معادلة الحالة للغاز الكامل نستطيع أن نكتب:

$$T = \frac{PV}{R} \quad (4-59)$$

بوضع هذه المعادلة في المعادلة (4-58) تصبح:

$$P.V^{\gamma} = \text{Const} \quad (4-60)$$

حيث الثابت في المعادلة (4-60) مختلف عن الثابت في المعادلة (4-58). فإذا فرضنا أن الجملة تنتقل بين حالتين مختلفتين نستطيع كتابة كل من المعادلتين (4-60) و (4-58) بالشكل:

$$P_1.V_1^{\gamma} = P_2.V_2^{\gamma} \quad (4-61)$$

$$T_1.V_1^{\gamma-1} = T_2.V_2^{\gamma-1} \quad (4-62)$$

إن المعادلة (4-61) أو المعادلة (4-60) تعرف بالمعادلة المميزة للتحويل الترموديناميكي الكظوم، حيث يمثل الثابت γ النسبة بين السعتين الحراريتين. كما يمكن كتابة معادلة التحويل الكظوم بدلالة الضغط ودرجة الحرارة بالشكل:

$$T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = \text{Const} \quad (4-63)$$

أو بالشكل:

$$T_1^{\gamma}.P_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma}.P_2^{1-\gamma} \quad (4-64)$$

لقد وجدنا أن إجراء الجملة لتحويل كظوم ما يكون: $(\Delta U = -W)$. من هذه النتيجة نجد أنه عند تمدد الغاز بشكل كظوم؛ فإن W يكون موجباً و ΔU يكون سالباً، وبالتالي فإن درجة حرارة الغاز سوف تنخفض. وبشكل معاكس ترتفع درجة

حرارة الغاز عند انضغاط الغاز بشكل كظوم. من جهة ثانية يمكن حساب قيمة العمل الذي تقوم به الجملة انطلاقاً من القانون الأول في الترموديناميك كما يلي:

$$W = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (4-65)$$

لكن كما وجدنا في المعادلة (4-28) أن: $\Delta U = C_V \Delta T$ نستطيع أن نكتب:

$$W = U_1 - U_2 = C_V (T_1 - T_2) \quad (4-66)$$

على اعتبار أن C_V ثابتة خلال التحول الكظوم. وبالتالي نستطيع أن نكتب أيضاً أن:

$$\Delta U = C_V (T_1 - T_2) \quad (4-67)$$

يمكن أن نبرهن بسهولة أن قيمة العمل عندئذ تعطى بالعلاقة:

$$W = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) \quad (4-68)$$

من جهة ثانية يمكن حساب العمل الذي تقوم به خلال التحول الكظوم انطلاقاً من علاقة تعريف العمل كما يلي:

$$W = \int_1^2 P dV \quad (4-69)$$

لكن الضغط P يرتبط مع الحجم في هذا التحول بالعلاقة (4-61)؛ لذلك نستطيع أن نكتب:

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (4-70)$$

ومنه نستطيع أن نكتب:

$$P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} = P_1 V_1^\gamma V^{-\gamma} \quad (4-71)$$

بوضع هذه القيمة في العلاقة (4-69) تصبح:

$$W = P_1 V_1^\gamma \int_1^2 V^{-\gamma} dV \quad (4-72)$$

$$W = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] \quad (4-73)$$

نترك للطالب أن يثبت أن العمل يمكن كتابته بالشكل:

$$W = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (4-74)$$

أو بالشكل:

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] \quad (4-75)$$

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (4-76)$$

وبتطبيق العلاقة $\Delta U = -W$ تحسب قيمة تغير الطاقة الداخلية خلال التحول الكظوم.

ب- التحول متساوي الدرجة Isothermal Process

يعرف بأنه التحول الذي تقوم به الجملة بين حالتين مختلفتين مع بقاء درجة حرارة الجملة ثابتة $T = \text{Const}$ أو $dT = 0$. ويعبر عن هذا التحول بالمنحني متساوي الدرجة فمن أجل الغاز الكامل تكون الطاقة الداخلية للغاز تابعة فقط لدرجة الحرارة. وبما أن درجة الحرارة تبقى ثابتة في هذا التحول، فإن تغير الطاقة الداخلية للغاز يكون معدوماً، أي $\Delta U = 0$. وبحسب القانون الأول في الترموديناميك نستطيع أن نكتب:

$$W = Q \quad (4-77)$$

أي أن الطاقة المقدمة للجملة تخرج للوسط على شكل عمل دون تغيير في طاقتها الداخلية.

و بما أن الطاقة المقدمة للجملة تخرج للوسط على شكل عمل دون تغيير في طاقتها الداخلية.

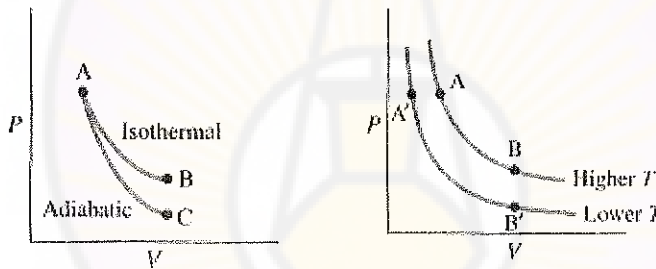
بما أن درجة الحرارة T خلال هذا التحول تبقى ثابتة. نستطيع أن نكتب باستعمال معادلة الحالة للغاز الكامل:

$$PV = \text{Const} \quad (4-78)$$

هذه العلاقة تعبر كما رأينا عن قانون بويل-ماريوط. فإذا انتقلت الجملة بين حالتين مختلفتين نستطيع أن نكتب:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (4-79)$$

إن المنحني المميز لهذا التحول $P(V)$ هو على شكل فرع من قطع زائد كما في الشكل (4-11) الذي يبين أن من اختلاف درجة الحرارة T للجملة نحصل على منحني آخر يمثل منحنيًا متساوي الدرجة أيضاً.



الشكل (4-11)

يمكن حساب قيمة العمل الذي تقوم به الجملة خلال التحول متساوي الدرجة بتطبيق العلاقة:

$$W = \int_1^2 P dV \quad (4-80)$$

وباستخدام معادلة الحالة للغاز الكامل نستطيع أن نكتب:

$$W = RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4-81)$$

هذه المعادلة يمكن إعادة كتابتها بالشكل:

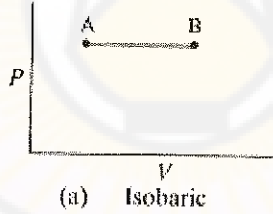
$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

وبحسب المعادلة (4-77) فإن كمية الحرارة Q تساوي العمل W أي:

$$Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4-82)$$

ج- التحول متساوي الضغط Isobar Process

هو التحول الذي تقوم به الجملة مع بقاء الضغط ثابتاً خلال هذا التحول، أي (P = ثابت). فعند تقديم كمية من الحرارة للجملة خلال عملية متساوية الضغط؛ فإن درجة الحرارة سوف ترتفع، ويزداد حجم الجملة أيضاً. والعكس صحيح. ويمكن تمثيل هذه العملية بيانياً في التابع P(V) بخط مستقيم، كما في الشكل (4-12):



الشكل (4-12)

ينتج من معادلة الغاز الكامل عند ثبات الضغط أن:

$$\frac{V}{T} = \text{Const} \quad (4-83)$$

حيث تعبر هذه العلاقة عن قانون غي-لوساك. فإذا فرضنا أن الجملة تنتقل بين حالتين مختلفتين مع ثبات الضغط نستطيع أن نكتب:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (4-84)$$

يكون تغير الحجم في هذا النوع من التحولات متناسباً طردياً مع تغيير القيم المطلقة لدرجة الحرارة. أما العمل الذي تقوم به الجزمة خلال هذا التحول، يمكن حسابه من العلاقة:

$$W = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV \quad (4-85)$$

ومنه نجد:

$$W = P(V_2 - V_1) \quad (4-86)$$

هذه العلاقة يمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$W = R(T_2 - T_1) \quad (4-87)$$

أما كمية الحرارة المقدمة خلال هذا التحول، فيمكن حسابها على اعتبار أن الضغط ثابت. في مثل هذا التحول يكون C_P ثابتاً، وبحسب المعادلة (4-35):

$$\delta Q = C_P dT \quad (4-88)$$

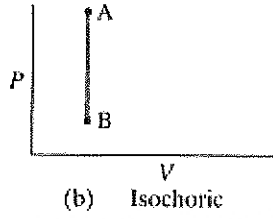
$$Q = C_P(T_2 - T_1) \quad (4-89)$$

أما تغير الطاقة الداخلية للجزمة فيمكن حسابه من العلاقة:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad (4-90)$$

د- التحول متساوي الحجم (Isochoric Process)

يعرف بأنه التحول الذي تقوم به الجزمة بين حالتين مختلفتين مع بقاء حجم الجزمة ثابتاً، أي (ثابت V) أو $dV=0$. ويمثل هذا التحول بيانياً $P(V)$ بخط مستقيم كما في الشكل (4-13). وتحدث هذه العملية عند تسخين غاز في وعاء ذي جدران محكمة.



الشكل (4-13)

أما العلاقة التي تربط بين متحولات الحالة خلال هذا النوع من التحولات فيمكن إيجادها من معادلة الحالة للغاز الكامل على فرض أن الحجم ثابت. لذلك نستطيع أن نكتب:

$$\frac{P}{T} = \text{Const} \quad (4-91)$$

ومن أجل حالتين مختلفتين نكتب:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4-92)$$

بما أن الحجم خلال هذا التحول يبقى ثابتاً؛ أي $dV=0$ فإن العمل الذي يتم تبديله مع الجملة يكون معدوماً، أي: $\delta W=0$. وحسب القانون الأول في الترموديناميك يكون خلال هذا التحول:

$$Q = \Delta U \quad (4-93)$$

ومنه يكون:

$$Q = \Delta U = C_V (T_2 - T_1) \quad (4-94)$$

هـ - التحول متعدد المناحي Polytropic Process

لقد درسنا في الحالات الأربع السابقة تحولات ترموديناميكية مميزة لحالات خاصة معينة مثل ثبات درجة الحرارة أو الضغط أو الحجم... الخ. غير أننا يمكن أن نتصور وجود مجموعة غير محددة من العمليات والتحويلات الترموديناميكية التي تمتلك متحولات أخرى متحولة أو ثابتة. فيمكن أن يحدث تحول ما نستطيع



عده حالة وسطية بين التحولات متساوية درجة الحرارة والتحولات الكظومة. هذا النوع من التحولات يطلق عليه اسم التحولات متعددة المناحي. وتتميز هذه التحولات بأن السعة الحرارية للجسم تبقى ثابتة خلال هذا التحول، أي:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \text{Const}$$

يمكن إيجاد المعادلة المميزة لهذا النوع من التحولات انطلاقاً من القانون الأول في الترموديناميك.

$$dQ = dU + PdV \quad (4-95)$$

لكن كما وجدنا في المعادلة (4-22) أن $\delta Q = CdT$. بوضع هذه القيمة في المعادلة (4-95) تصبح:

$$CdT = dU + PdV \quad (4-96)$$

لكن من أجل الغاز الكامل وباستعمال المعادلة (4-28) نكتب المعادلة (4-96) بالشكل:

$$CdT = C_V dT + PdV \quad (4-97)$$

$$(C - C_V) dT = PdV \quad (4-98)$$

هذه المعادلة يمكن كتابتها بعد تعويض قيمة الضغط من معادلة الحالة للغاز الكامل بالشكل:

$$(C_V - C) dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-99)$$

باستعمال المعادلة (4-39) تؤول المعادلة (4-99) إلى الشكل:

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-100)$$

نعرف المصطلح r الذي يسمى دليل التحول متعدد المناحي بالعلاقة:

$$r = \frac{C_P - C}{C_V - C} \quad (4-101)$$

حيث r مقدار ليس له واحدة. ومنه نستطيع كتابة المعادلة (4-100) بالشكل:

$$\frac{dT}{T} + (r-1) \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (4-102)$$

بمكاملة هذه المعادلة نحصل على:

$$TV^{r-1} = Const \quad (4-103)$$

باستخدام معادلة الحالة للغاز الكامل يمكن إعادة كتابة المعادلة (4-103) بالشكل:

$$PV^r = Const \quad (4-104)$$

تسمى هذه المعادلة بالمعادلة المميزة للتحويلات متعددة المناحي، حيث الدليل r هنا يختلف عن γ في التحويلات الكظومة.

من جهة ثانية يمكن حساب السعة الحرارية للتحويل متعدد المناحي وفقاً للمعادلة (4-101) بالعلاقة:

$$C = \frac{C_P - rC_V}{1-r} \quad (4-105)$$

من هذه المعادلة يمكن الحصول على المعادلات المميزة لكل تحول من التحويلات الأربعة السابقة التي قمنا بمناقشتها أعلاه. فمثلاً من أجل التحول الكظوم تكون السعة الحرارية $C=0$ ؛ وذلك استناداً للمعادلة (4-22)، بوضع هذه القيمة في المعادلة (4-105) أو المعادلة (4-101) نجد أن:

$$r = \frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (4-106)$$

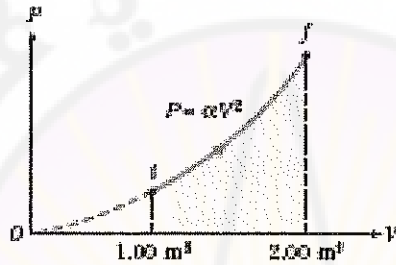
وهي الحالة المميزة للتحويل الكظوم، و بوضع هذه القيمة في المعادلة (4-104) نحصل على المعادلة المميزة للتحويل الكظوم.



أمثلة محلولة

مثال 4-1:

يتمدد غاز مثالي حجمه 1 m^3 حتى يبلغ حجمه ضعف حجمه الابتدائي في عملية شبه سكونية بحيث يتغير ضغطه وفق المعادلة $P = \alpha V^2$ حيث $\alpha = 0.5 \text{ atm./m}^6$ كما هو مبين في الشكل (4-14). احسب قيمة العمل الناتج عن التمدد.



الشكل (4-14)

الحل:

يعطى العمل بالعلاقة:

$$W_{ab} = \int_a^b P dV$$

$$W_{ab} = \int_a^b P dV = \int_a^b \alpha P^2 dV = \frac{1}{3} \alpha (V_b^3 - V_a^3)$$

$$W_{ab} = \frac{1}{3} (0.5 \times 1.013 \times 10^5) (2^3 - 1) = 1.18 \times 10^6 \text{ J}$$

مثال 4-2:

سخنت كمية من غاز الأكسجين كتلتها 2 kg و حجمها $V_1 = 1 \text{ m}^3$ تحت ضغط ثابت مساوياً إلى $P_1 = 2 \text{ atm.}$ حتى أصبح حجمها مساوياً $V_2 = 3 \text{ m}^3$ ثم تابع التسخين بثبات الحجم حتى أصبح ضغطها مساوياً $P_2 = 5 \text{ atm.}$ و المطلوب:

حساب كل من العمل، و تغير الطاقة الداخلية، و كمية الحرارة التي اكتسبها الغاز خلال العملية بشكل كامل.

الحل:

عدد مولات الغاز يساوي:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2000}{32} = 62.5 \text{ Mol}$$

من جهة ثانية نكتب:

$$P_1 V_1 = n R T_1$$

$$(2 \times 1.01 \times 10^5)(1) = (62.5)(8.31)T_1$$

$$T_1 = 389 \text{ K}$$

كذلك نحسب درجة الحرارة T_2 من العلاقة:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{1}{3} = \frac{389}{T_2}$$

$$T_2 = 1167 \text{ K}$$

أما درجة الحرارة الثالثة T_3 تساوي:

$$\frac{P_2}{P_3} = \frac{T_2}{T_3} \Rightarrow \frac{2}{5} = \frac{1167}{T_3}$$

$$T_3 = 2917.5 \text{ K}$$

إن العمل يساوي إلى العمل المنجز في المرحلة الأولى من التسخين بسبب ثبات الحجم في المرحلة الثانية لذلك نكتب:

$$\begin{aligned} W &= P(V_2 - V_1) \\ &= 2 \times (1.01 \times 10^5)(3 - 1) \\ &= 4.05 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

أما تغير الطاقة الداخلية للجoule، فهي تساوي إلى:

$$\Delta U = nC_V \{ (T_2 - T_1) + (T_3 - T_2) \}$$

$$\Delta U = (62.5)(20.78) \{ (1167 - 389) + (2917.5 - 1167) \}$$
$$= 1022.7 \times 10^3 \text{ J}$$

بينما مقدار كمية الحرارة التي اكتسبها الغاز تحسب من:

$$Q = nC_V \{ T_3 - T_2 \} + nC_P \{ T_2 - T_1 \}$$

$$Q = (62.5)(20.78)(2917.5 - 1167) + (62.5)(29.09)(1167 - 389)$$
$$= 1436.7 \times 10^3 \text{ J}$$

مثال 3-4:

يسخن قضيب من النحاس كتلته 1 kg تحت الضغط الجوي النظامي حتى ترتفع درجة حرارته من الدرجة 20°C حتى الدرجة 50°C و المطلوب:

- 1- حساب كمية الحرارة التي يكتسبها القضيب.
- 2- حساب العمل الذي ينفذه القضيب على المحيط.
- 3- حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية للقضيب.

الحل:

- 1- لحساب كمية الحرارة نكتب:

$$Q = cm\Delta T = (387)(1)(30) = 1.2 \times 10^4 \text{ J}$$

- 2- بما أن العملية متساوية الضغط تحسب العمل من العلاقة:

$$W = P(V_2 - V_1)$$

لكن مقدار التغير في الحجم يمكن حسابه من مقدار تغير حجم قضيب النحاس عند تسخينه من العلاقة:

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T$$

حيث $\beta = 3\alpha$ و معامل التمدد الحجمي بينما α معامل التمدد الخطي. ولدينا

$$\text{أيضاً } V_0 = \frac{m}{\rho} = \frac{1}{8.92 \times 10^3 (kg/m^3)} \text{ و منه نجد أن:}$$

$$\Delta V = (5.1 \times 10^{-5})(30) \left(\frac{1}{8.92 \times 10^3 (kg/m^3)} \right) = 1.7 \times 10^{-7} m^3$$

و منه فإن العمل يساوي:

$$W = P \Delta V = (1.01 \times 10^5)(1.7 \times 10^{-7}) = 1.7 \times 10^{-2} J$$

3- يحسب تغير الطاقة الداخلية من العلاقة:

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = 1.2 \times 10^4 - 1.7 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^4 J$$

من هنا نستنتج أن معظم الحرارة التي امتصها النحاس ذهبت إلى زيادة الطاقة الداخلية للجسم.

مثال 4-4:

غاز كامل أحادي الذرة يترك يتمدد ببطء حتى يصبح ضغطه نصف قيمته الأصلية. أوجد نسبة تغير حجم هذا الغاز إذا تمت عملية التمدد:

1- عملية كظومة.

2- عملية متساوية الدرجة.

الحل:

1- عندما تتم عملية التمدد بشكل كظوم يكون:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

و منه نجد:

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

و لكن نعلم أن $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(5/2)}{(3/2)} = \frac{5}{3}$ بالتعويض نجد:

$$\frac{V_2}{V_1} = (2)^{\frac{3}{5}} = 1.52$$

2- في حالة العملية متساوية الدرجة يكون:

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

بما أن العملية متساوية الدرجة يكون: $T_1 = T_2$ لذلك نكتب:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = 2$$

مثال 4-5:

يحتوي بالون 5 mol. من غاز الهليوم أحادي الذرة، و يوضع على عمق محدد في سائل هو الماء يسخن من حتى تتغير درجة حرارته بمقدار 20°C مع ثبات الضغط؛ مما يسبب تمدداً للبالون. و المطلوب:

1- حساب كمية الحرارة التي يمتصها الهليوم خلال التمدد، و ارتفاع درجة الحرارة.

2- حساب مقدار تغير الطاقة الداخلية للهليوم خلال التسخين.

3- حساب العمل الذي ينتج عن تمدد الهليوم.

الحل:

1- لحساب كمية الحرارة التي يمتصها الهليوم نكتب:

$$Q = nC_p \Delta T$$

ذلك لأن الضغط يبقى ثابتاً خلال العملية.

كما أن: $C_p = C_v + R = \frac{5}{2}R$ لأن الغاز أحادي الذرة، و بالتالي يكون:

$$Q = (5)\left(\frac{5}{2} \times 8.31\right)(20)$$

$$Q = 2080 J$$

2- لحساب التغير في الطاقة الداخلية نكتب:

$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

$$= (5)\left(\frac{3}{2}R\right)(20)$$

$$= 1250 J$$

3- باستخدام القانون الأول في الترموديناميك نجد:

$$W = Q - \Delta U$$

$$= 2080 - 1250$$

$$= 830 J$$

مثال 4-6 :

يتمدد مول واحد من غاز الأكسجين من الحجم 12 لتراً حتى الحجم 19 لتراً مع بقاء درجة حرارته ثابتة، و مساوية إلى 310K و المطلوب:

1- حساب العمل الناتج عن هذا التمدد.

2- حساب العمل اللازم لإعادة الغاز إلى الحالة الابتدائية.

الحل:

1- بما أن التحول متساوي الدرجة نكتب:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1)(8.31)(310) \ln \frac{19}{12}$$

$$W = 1180 J$$

2- في هذه الحالة تتم عملية انضغاط متساوي الدرجة أيضاً، و لكن معاكسة للأولى؛ لذلك نكتب:

$$W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W = (1)(8.31)(310) \ln \frac{12}{19}$$

$$W = -1180J$$

نجد هنا أن القيمة تساوي قيمة العمل في حالة التمدد و لكن تعاكسها في الإشارة. و الإشارة السالبة تعني انه يجب تقديم عمل خارجي على الغاز من أجل إتمام عملية الضغط.

مثال 4-7 :

يتحول كغ واحد من الماء السائل الموجود في الدرجة $100^\circ C$ إلى البخار مع بقاءه في الدرجة نفسها، و تحت الضغط الجوي النظامي. فإذا علمت أن الحجم الأولي للماء السائل هو: $0.001m^3$ و الحجم النهائي لبخار الماء هو: $1.671m^3$. و المطلوب:

1- حساب العمل الناتج عن تحول الجلمة هذه.

2- حساب كمية الحرارة المضافة للجلمة خلال هذه العملية.

3- حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية للجلمة في هذه العملية.

الحل:

1- يحسب العمل في الحالة العامة من العلاقة:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

بتعويض القيم العددية المعطاة في هذه المعادلة على فرض أن الضغط ثابت نجد:

$$W = 169 \text{ kJ}$$

بما أن العمل موجب هذا يعني أن الجملة قدمت العمل إلى الوسط المحيط.

2- بما أن درجة الحرارة لم تتغير خلال هذه العملية لذلك نقوم بحساب كمية الحرارة من خلال حرارة التبخر أي من العلاقة:

$$Q = L_v m$$

حيث L_v هي حرارة التبخر للماء. و منه:

$$\begin{aligned} Q &= (2260000 \text{ J/kg})(1) \\ &= 2260 \text{ kJ} \end{aligned}$$

بما إن كمية الحرارة موجبة، هذا يعني أن الجملة قد امتصتها من المحيط.

3- يمكن حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية للجملة من القانون الأول في الترموديناميك أي:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W \\ \Delta U &= 2260 - 169 \\ &= 2091 \text{ kJ} \end{aligned}$$

هذه القيمة الموجبة تعني أن الطاقة الداخلية للجملة قد ازدادت خلال العملية.

مثال 4-8:

يقوم مول واحد بعملية ترموديناميكية وفق تحول متعدد المناحي بحيث ينتقل من الضغط 125 Pa و الدرجة 325° K إلى الضغط 300 Pa و الدرجة 500° K ، و المطلوب إيجاد دليل هذا التحول، ثم حساب قيمة العمل الناتج عن هذه العملية.

الحل:

انطلاقاً من معادلة التحول متعدد المناحي نستطيع أن نكتب:

$$PV^r = \text{Const.}$$

حيث r - دليل التحول. و بالتالي يكون:

$$P_1 V_1^r = P_2 V_2^r$$

أو بالشكل الآتي:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^r \Rightarrow \ln \frac{P_1}{P_2} = r \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

من هذه المعادلة نجد قيمة دليل التحول من العلاقة:

$$r = \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) / \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

من معادلة الحالة للغاز الكامل يتم حساب الحجم الابتدائي و النهائي للغاز، أي:

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{(8.31)(325)}{125} = 21.4 m^3$$

$$V_2 = \frac{RT_2}{P_2} = \frac{(8.31)(500)}{300} = 13.72 m^3$$

بتعويض القيم في معادلة دليل التحول نحصل على:

$$r = \ln \left(\frac{125}{300} \right) / \ln \left(\frac{13.72}{21.4} \right) = 1.98$$

لحساب قيمة العمل الناتج عن التحول نستخدم مباشرة المعادلة الآتية:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - r} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - r}$$

بالتعويض نجد:

$$W = \frac{(8.31)(500 - 325)}{1 - 1.98} = -1458 J$$



مسائل

- 1- احسب العمل اللازم لتقديمه لانضغاط مول واحد من غاز حقيقي مع بقاء درجة حرارته ثابتة من الحجم V_1 إلى V_2 .
- 2- تشغل كتلة من غاز مثالي ثنائي الذرة في الشرطين النظاميين حجماً قدره 11.2 لتراً. يتم ضغط هذه العينة بشكل كظوم حتى تصبح درجة حرارتها $273^\circ C$ و المطلوب حساب ضغط و حجم هذه العينة في نهاية العملية.
- 3- تحتوي اسطوانة مزودة بمكبس على غاز مثالي، يقوم بعملية تمدد وفق تحول متعدد المناحي محققاً العلاقة $PV^r = C$ حيث الضغط الابتدائي 3 bar و الحجم الابتدائي 0.1 m^3 و الحجم النهائي 0.2 m^3 و المطلوب حساب قيمة العمل الناتج عن هذا التحول و ذلك من أجل القيم: $r=0$ و $r=1$ و $r=1.5$.
- 4- يقوم 4kg من غاز مثالي بتحول متعدد المناحي وفق المعادلة $PV^{1.5} = C$ حيث الضغط الابتدائي 3 bar و الحجم الابتدائي 0.1 m^3 و الحجم النهائي 0.2 m^3 وكذلك مقدار التغير في الطاقة الداخلية النوعية للغاز خلال هذا التحول و -4.6 kJ/kg ، و المطلوب حساب مقدار كمية الحرارة الصافية المنتقلة خلال هذا التحول.
- 5- 1- أحسب العمل الناتج عن تمدد متساوي الدرجة ل 50kg من غاز الأرغون المثالي من الحجم 5l و حتى الحجم 10l مع بقاء درجة الحرارة ثابتة عند $298^\circ K$.
- 2- أحسب مقدار التغير في الضغط الناجم عن هذه العملية.

6- تعطى معادلة الحالة لغاز حقيقي بالعلاقة:

$$\frac{PV}{RT} = \left(1 + \frac{B}{V}\right)$$

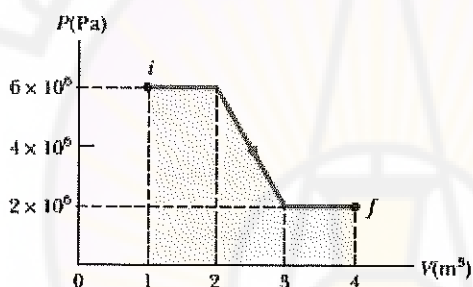
حيث B ثابت، والمطلوب إيجاد عبارة العمل الناتج عن انتقال متساوي الدرجة عكوس بحيث يتغير حجم العينة من الحجم V_1 إلى V_2 .

7- بين أنه من أجل تحول كظوم عكوس لغاز حقيقي يتبع معادلة فاندرفالس أن:

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V-b} dV$$

8- 1. حساب كمية العمل الناتج عن عملية التمدد من الحالة i حتى الحالة f المبينة في الشكل (4-15).

2. ما هي قيمة العمل في حالة الانضغاط من f حتى i وفق نفس المسار السابق.



الشكل (4-15)

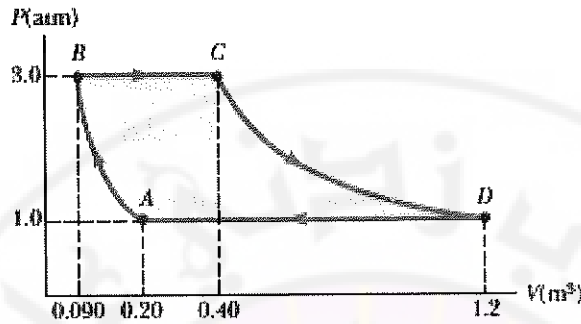
9- يسخن مول واحد من غاز مثالي بشكل بطيء من الحالة التي إحداثياتها (P_i, V_i) حتى الحالة التي إحداثياتها $(3P_i, 3V_i)$ بحيث يكون الضغط متناسب مباشرة مع الحجم. و المطلوب:

1. حساب قيمة العمل الناتج عن هذه العملية.

2. حساب درجة حرارة الغاز خلال هذه العملية.

10- تقوم عينة من غاز مثالي بانجاز العملية المبينة بالشكل (4-16)، حيث العملية AB كظومة، بينما BC متساوية الضغط بحيث تمتص خلالها كمية من الحرارة قدرها 100kJ. العملية CD هي عملية متساوية الدرجة؛ أما العملية DA

عملية متساوية الضغط بحيث تطرح خلالها الجملة كمية من الحرارة قدرها 150kJ. المطلوب حساب مقدار تغير الطاقة الداخلية بين A و B.



الشكل (4-16)

11- ينجز مول واحد من غاز مثالي عمل قدره 3000J بحيث يتمدد بشكل متساوي الدرجة بحيث يصبح حجمه 25 لتراً، و ضغطه 1atm. و المطلوب:

1. حساب الحجم الابتدائي.

2. حساب درجة حرارة الغاز.

12- يتمدد غاز مثالي موجود في الدرجة 300°K بشكل متساوي الضغط من الضغط 2.5kPa. إذا ازداد حجمه من الحجم 1m^3 حتى الحجم 3m^3 و امتص كمية من الحرارة قدرها 12.5kJ، و المطلوب:

1. حساب مقدار تغير الطاقة الداخلية.

2. حساب درجة الحرارة النهائية.

13- يسخن جسم من الألمنيوم كتلته 1kg تحت الضغط الجوي النظامي بحيث تتغير درجة حرارته من 22°C حتى الدرجة 40°C ، و المطلوب:

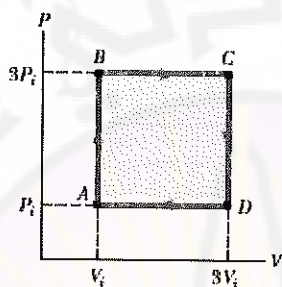
1. العمل المطبق على الألمنيوم.

2. كمية الحرارة المقدمة للجسم.

3. التغير في الطاقة الداخلية.

14- يتواجد غاز مثالي في الحالة (P_i, V_i) ودرجة الحرارة T_i ثم يقوم بانجاز الدورة المبينة في الشكل (4-17)، و المطلوب:

1. حساب العمل الصافي المنجز خلال هذه الدورة.
 2. حساب كمية الحرارة الصافية الممتصة من قبل الجزمة.
- تطبيق: $n = 1 \text{ mol}$ و كذلك $t = 0^\circ \text{C}$.



الشكل (4-17)

15- يضغط 2 مول من غاز الهليوم الموجود في الدرجة 300°K و الضغط 0.4 atm بشكل متساوي الدرجة حتى الضغط 1.2 atm . و المطلوب:

1. حساب حجم الغاز النهائي.
2. العمل المنجز.
3. كمية الحرارة المنتقلة خلال العملية.

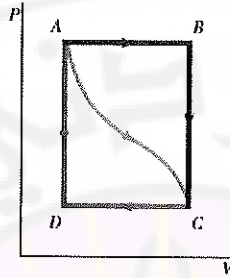
16- يبين الشكل (4-18) تغير الطاقة الداخلية للغاز بين A و C مساويا 800 J . العمل المقدم للغاز على طول المسار ABC مساويا -500 J ، و المطلوب:

1. حساب كمية الحرارة اللازم إضافتها للجزمة كي تنتقل من A إلى C عبر B.

2. إذا كان الضغط عند A خمس أضعاف الضغط عند C، احسب العمل اللازم تقديمه كي تنتقل الجزمة من C إلى D.

3. حساب كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط المحيط عند انتقال الجزمة من C إلى A عبر D.

4. إذا كان مقدار تغير الطاقة الداخلية مساوياً إلى 500J بين النقطتين DA ، احسب كمية الحرارة التي يجب إضافتها للجزمة حتى تنتقل من النقطة C إلى D.

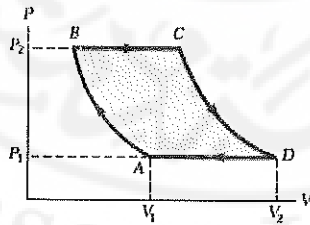


الشكل (4-18)

17- يبرد مول واحد من غاز مثالي من الدرجة $300^{\circ}K$ مع بقاء الحجم ثابتاً، حتى يصبح ضغط الغاز ربع ضغطه الابتدائي. ثم يتمدد الغاز بثبات الضغط حتى يعود إلى درجة الحرارة الابتدائية. و المطلوب حساب العمل المنجز خلال العملية.

18- ينجز غاز مثالي دورة ترموديناميكية مغلقة كما هو مبين في الشكل (4-18)، و المؤلف من تحولين متساويي الضغط و تحولين متساويي الدرجة. بين أن العمل المنجز خلال هذه الدورة يعطى بالعلاقة الآتية:

$$W = P_1(V_2 - V_1) \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$



الشكل (4-18)

19- تحتوي اسطوانة مزودة بمكبس على كمية من غاز الأكسجين في الدرجة $100^{\circ}C$ و الضغط 300 kPa و الحجم 0.1 l . يتم ضغط هذا الغاز بواسطة تحول متعدد المناحي حيث $r=1.2$ حتى تصبح درجة حرارته $200^{\circ}C$. احسب كمية الحرارة المنتقلة خلال هذا التحول.

20- اسطوانتين مساحة مقطع الأولى 0.01 m^2 و الثانية 0.03 m^2 و مزودتين بمكبس قابل للحركة بحيث يحافظ على الضغط في كل منهما مساوياً 1200 kPa . أوجد مقدار إزاحة المكبس لكي نحصل على عمل مقداره 1 kJ في كل اسطوانة.

21- اسطوانة تحتوي على مكبس قابل للحركة و يقسمها إلى نصفين متساويين، يحتوي كل منهما على 1000 مول من نفس الغاز في الدرجة $278^{\circ}K$ و الضغط 100 kPa . يسخن أحد الجزعين حتى تصبح درجة الحرارة فيه مساوية $445^{\circ}K$. فإذا كانت الاسطوانة و المكبس عوازل حرارية و ذات سعة حرارية مهملة، احسب كمية الحرارة المقدمة إلى الجملة.

$$C_p = 20.88\text{ J/mol}^{\circ}K, C_v = 12.56\text{ J/mol}^{\circ}K$$

22- باستخدام القانون الأول في الترموديناميك بين أن فرق السعتين الحراريتين يعطى بالعلاقة الآتية:

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ثم بين استناداً إلى هذه العلاقة أن هذا الفرق من أجل الغاز الكامل يساوي إلى:

$$C_p - C_v = R$$

23- بين أن ميل منحنى التحول $P(V)$ الناتج عن عملية كظومة عكوسة لغاز كامل ذي سعة حرارية ثابتة يكون مقداراً سالباً. ثم قارن بين ميل هذا المنحنى و ميل منحنى التحول العكوس متساوي الدرجة للغاز الكامل.

الفصل الخامس

القانون الثاني في الترموديناميك

The Second Law of Thermodynamics

- 5-1: مردود الدورات الترموديناميكية
 - 5-2: التحولات العكوسة و اللاعكوسة
 - 5-3: دورة كارنو
 - 5-4: دورة كارنو لغاز كامل
 - 5-5: دورة أوتو
 - 5-6: دورة الديزل
 - 5-7: نظرية كلوزيوس
 - 5-8: الانتروبية و الصيغة الرياضية للقانون الثاني
 - 5-9: انتروبية الغاز الكامل
 - 5-10: مخطط $T - S$
 - 5-11: الانتروبية و العكوسة
 - 5-12: الانتروبية و اللاعكوسة
 - 5-13: مبدأ ازدياد الانتروبية
- مسائل



القانون الثاني في الترموديناميك

The Second Law of Thermodynamics

يمثل القانون الأول في الترموديناميك حالة خاصة من قانون الانحفاظ العام. وإمكانية تحول العمل إلى حرارة وبالعكس، دون الإشارة إلى الشروط التي تحصل فيها هذه التحولات. وبما أن القانون الأول لا يبحث في اتجاه العملية الحرارية؛ لذلك لا يستطيع الإجابة عن السؤال الآتي:

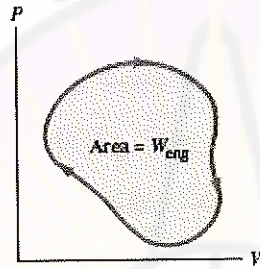
هل يتم انتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى البارد أم بالعكس؟ غير أننا نعرف أن الحرارة تنتقل تلقائياً من الجسم الساخن إلى البارد حتى حصول الاتزان الحراري بينهما. أما نقل الحرارة بالعكس أي من الجسم البارد إلى الساخن فيتطلب ذلك بذل عمل خارجي. وهذا التحول لا يتم إلا في المحركات والآلات الحرارية عند وجود فرق في درجتي حرارة مصدر الحرارة ومستقبل الحرارة.

إن القانون الذي يعبر ويدل على اتجاه التدفق الحراري التلقائي هو ذلك القانون الجديد الذي يدعى بالقانون الثاني في الترموديناميك. حيث يحتل أهمية خاصة في العمليات الحرارية؛ إذ يعود الفضل في اكتشاف هذا القانون إلى المهندس الفرنسي الشهير كارنو عام 1824 م.

1-5: مردود الدورات الترموديناميكية

إن العمل يمكن أن يتحول إلى حرارة بسهولة؛ لكن لكي تتم العملية العكسية؛ أي تحويل الحرارة إلى عمل يجب أن تتوفر سلسلة من العمليات يمكن بواسطتها إتمام هذا التحول واستمراره إلى اللانهاية. للوهلة الأولى يبدو أن التمدد متساوي الدرجة للغاز الكامل هو الذي يحقق تحويل الحرارة إلى عمل، حيث في هذا النوع من التحولات لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للغاز؛ لأن درجة الحرارة تبقى ثابتة، وهذا يعني أن $W=Q$ بحسب القانون الأول؛ أي أن الحرارة تتحول بأكملها إلى عمل. لكن هذا التحول يسبب تغييراً في حالة الجملة، فالحجم يزداد والضغط

ينقص حتى الضغط الجوي النظامي حيث تتوقف العملية؛ مما يعني توقف تكرار العملية و عدم استمرارها إلى اللانهاية. لذلك فإننا نحتاج إلى عمليات متسلسلة تعود بواسطتها الجملة إلى حالتها الابتدائية. هذه العملية تدعى بالدورة الترموديناميكية؛ وبالتالي نستطيع تعريف الدورة الترموديناميكية بأنها مجموعة العمليات التي تقوم بها الجملة الترموديناميكية حتى تعود إلى حالتها الابتدائية الشكل (5-1). ويمكن أن يحدث خلال هذه الدورة انتقال في الحرارة من الجملة وإليها وإنجاز عمل من قبل الجملة وعليها.



الشكل (5-1)

وقد جرت العادة الاصطلاح بالرموز التالية للدورات الترموديناميكية:

Q_1 - كمية الحرارة التي تمتصها الجملة

Q_2 - كمية الحرارة التي تطرحها الجملة.

W - العمل الصافي الذي تنجزه الجملة.

تعرف كل من Q_1 و Q_2 كأعداد موجبة، فإذا كان $Q_1 > Q_2$ وكان W العمل المنجز بواسطة الجملة، فإن الجهاز الذي ينجز مثل هذه العملية يطلق عليه اسم المحرك الحراري. ويمكن للتمييز القول: إن الجملة تمثل المادة العاملة والمحرك هو الذي يقوم بالدورة الترموديناميكية. إن الهدف من المحرك الحراري هو تقديم العمل إلى الوسط الخارجي بشكل مستمر عن طريق إنجاز الدورة و امتصاص حرارة بشكل متكرر.

إن ما تعطيه الدورة هو العمل الصافي W ، وما تمتصه المادة العاملة من الوسط المحيط هو كمية الحرارة الممتصة. لذلك نعرف من أجل الدورات الترموديناميكية ما يعرف بالمردود الحراري للمحرك الذي ينجز هذه الدورة بالعلاقة الآتية:

المردود الحراري = العمل المنجز / كمية الحرارة الممتصة

والذي يعبر عنه رياضياً بالعلاقة الآتية:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} \quad (5-1)$$

حيث تقدر الكميات بذات الوحدات.

بتطبيق القانون الأول في الترموديناميك على هذه الدورة والأخذ بعين الاعتبار أن تغير الطاقة الداخلية خلال الدورة يكون مساوياً إلى الصفر نستطيع أن نكتب:

$$W = |Q_1| - |Q_2| \quad (5-2)$$

نضع هذه المعادلة في المعادلة (5-1) نجد:

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} \quad (5-3)$$

أو بالشكل:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad (5-4)$$

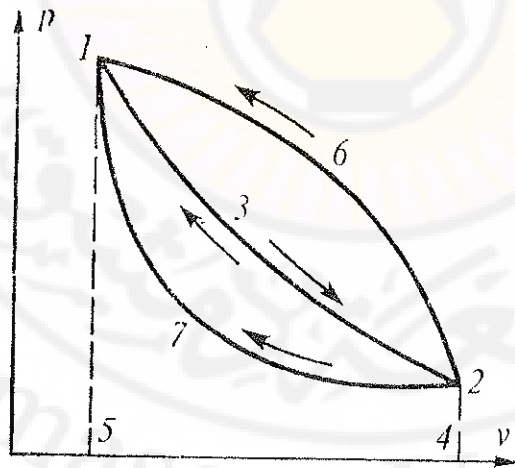
يجب الإشارة إلى أننا استخدمنا القيم المطلقة لكميات الحرارة في العلاقات السابقة كي نبين أننا نتعامل مع هذه المقادير ككميات عددية عند حساب المردود.

يتضح من المعادلة (5-4) أن مردود المحرك الحراري يكون مساوياً إلى 100% فقط عندما تكون Q_2 مساوية إلى الصفر. وهذا يتحقق فقط عندما يمكن تصنيع محرك حراري ينجز دورة ترموديناميكية لا تطرح أي كمية من الحرارة إلى الوسط من المادة العاملة؛ وإنما فقط يحول الحرارة الممتصة إلى عمل، وهذا لا يتحقق

عملياً كما سنرى لاحقاً. وبالتالي فإن مردود أي محرك يكون دوماً أصغر من الواحد $\eta < 1$.

إن تحويل الحرارة إلى عمل عملياً يتحقق بنوعين من المحركات هما محرك الاحتراق الداخلي والمحرك البخاري، حيث يعتمد مبدأ كل منهما على وجود غاز أو مزيج غازي في اسطوانة يقوم بدورة ترموديناميكية ومزودة مع مكبس تقلب حركته إلى حركة دورانية لساق موصولة مع هذا المكبس.

تسمى دورة المحرك الحراري التي تتم وفق انتقال دوران عقارب الساعة بالدورة المباشرة، ونحصل منها على عمل موجب، أي يكون عمل التمدد أكبر من عمل الانضغاط. كما في الشكل (5-2). تمثل الانتقالات الآتية: $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 7 \rightarrow 1$ دورة مباشرة. أما الدورة العكسية، فهي الدورة التي يتم الانتقال خلالها بعكس دوران عقارب الساعة. ويكون فيها عمل الانضغاط أكبر من عمل التمدد وتمثلها الانتقالات الآتية: $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 6 \rightarrow 1$ من الشكل (5-2) وتسمى الدورة العكسية بدورة التبريد.



الشكل (5-2)

تنتقل في الدورة العكسية كمية من الحرارة قدرها Q_2 من المستقبل الحراري (أي من المادة ذات درجة الحرارة المنخفضة)، حيث يتطلب ذلك بذل كمية من العمل الخارجي W والذي تحول أيضاً إلى كمية من الحرارة تنتقل مع Q_2 إلى المصدر الحراري (ذي درجة الحرارة المرتفعة)، أي:

$$Q_1 = Q_2 + W \quad (5-5)$$

وكما سبق وأن سميت مثل هذه الدورات باسم دورة التبريد، لذلك نستطيع أن نعرف معامل التبريد لهذه الدورة بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{|Q_2|}{|W|} \quad (5-6)$$

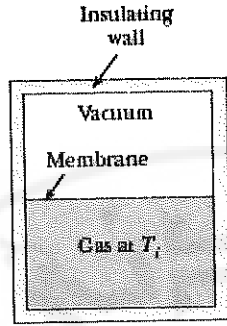
وبحسب المعادلة (5-5) تؤول العلاقة (5-6) إلى الشكل:

$$\varepsilon = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} \quad (5-7)$$

5-2: التحولات العكوسة و اللاعكوسة

تعرف العملية العكوسة أنها العملية التي تحدث بطريقة تجعل من الممكن في نهاية العملية إعادة الجملة والوسط المحيط إلى الشروط الابتدائية عبر المسار نفسه على المخطط البياني $p=f(V)$ وتكون كل نقطة من هذا المسار تمثل حالة اتزان للجملة. أما العملية اللاعكوسة فتعرف بأنها العملية التي لا تحقق الشروط السابقة. أي أن الجملة عند عودتها إلى الشروط الابتدائية تعاني من تغييرات في الشروط ولا تتبع المسار نفسه على المنحني $P=f(V)$.

تعد العمليات الطبيعية المعروفة جميعها غير عكوسة. ومن الأمثلة العديدة ندرس حالة التمدد الكظوم الحر للغاز، ولنبين أنها عملية غير عكوسة (أو استحالة كونها عملية عكوسة). لندرس جملة غازية موجودة في وعاء معزول حرارياً كما في الشكل (5-3):



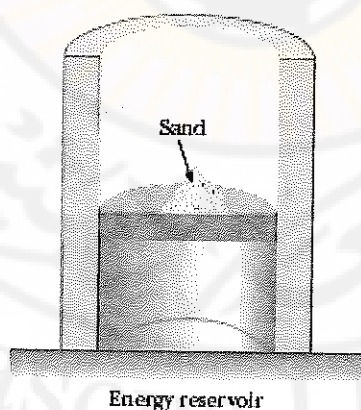
الشكل (5-3)

يفصل الحاجز الموجود داخل هذا الوعاء بين الغاز والخلاء الموجود داخل الوعاء. فعند وجود ثقب داخل الحاجز، فإن الغاز سوف يتمدد بحرية نحو الخلاء في الوعاء. أي أن حالة الجملة قد تغيرت بسبب حدوث تغيير في حجم الغاز. هذا التمدد في حجم الغاز لا يترافق في إنجاز أي عمل على الوسط المحيط كما لم تنتقل أية طاقة من الجملة أو إليها خلال هذا التمدد؛ وذلك بسبب كون الوعاء معزولاً.

من أجل جعل هذه العملية عكوسة يجب إعادة الغاز إلى وضعه الأصلي من حجم ودرجة حرارة دون حدوث أي تغيير في الوسط المحيط. إن إجراء ذلك يتطلب كبس الغاز، ولكي يتم ذلك يجب وصل الوعاء مع مكبس ومحرك لتحريك هذا المكبس إلى الداخل، هذا يتطلب بذل عمل خارجي من الوسط المحيط، كما أن كبس الغاز يؤدي إلى تغيير درجة حرارته. أي أن إعادة العملية في الاتجاه المعاكس أدى إلى حدوث تغيير في ظروف هذه الجملة؛ وبالتالي نستطيع القول: إن تحول هذه الجملة غير عكوس.

بالرغم من كون العمليات الحقيقية جميعها غير عكوسة، فيمكن لبعضها أن يكون عكوساً إلى حد ما، و ذلك إذا حدثت العملية ببطء شديد جداً، بحيث تكون

الجملة دوماً في حالات توازن متتالية. وبالتالي عند عودتها بالاتجاه المعاكس تبقى متوازنة تقريباً، وبالتالي تحدث العملية العكوسة. فعلى سبيل المثال، لنتصور أننا نكبس غازاً بشكل بطيء جداً، عن طريق وضع قطع من الرمال على المكبس عديم الاحتكاك المبين في الشكل (5-4). يمكننا جعل هذه العملية ذات حرارة ثابتة بجعل الغاز على تماس حراري مع منبع طاقي لتنتقل الطاقة الكافية من الغاز إلى المنبع خلال عملية الانضغاط للحفاظ على ثبات درجة حرارة الغاز. إن ضغط الغاز، وحجمه، ودرجة حرارته تكون جميعها محددة خلال عملية الانضغاط متساوي الدرجة، أي أن كل حالة خلال هذه العملية تمثل حالة توازن. وفي كل لحظة تضيف إلى المكبس حبة من الرمل ينتج عنها تناقص في حجم الغاز بمقدار ضئيل، بينما يزداد الضغط بشكل ضئيل أيضاً مع ثبات درجة الحرارة. إن إضافة أية حبة من الرمل تمثل حالة توازن جديدة. بإجراء هذه العملية بالاتجاه المعاكس، أي عند نزع حبة من الرمل عن المكبس ينتج عنه تمدد الغاز بشكل بطيء، وانخفاض ضغطه بشكل بطيء مع بقاء درجة الحرارة ثابتة، وبالتالي فإن إزالة أية حبة من الرمل يمثل حالة توازن جديدة، وبالتالي فإن مثل هذه العملية يمكن وصفها بأنها عملية عكوسة.



الشكل (5-4)

3-5: دورة كارنو

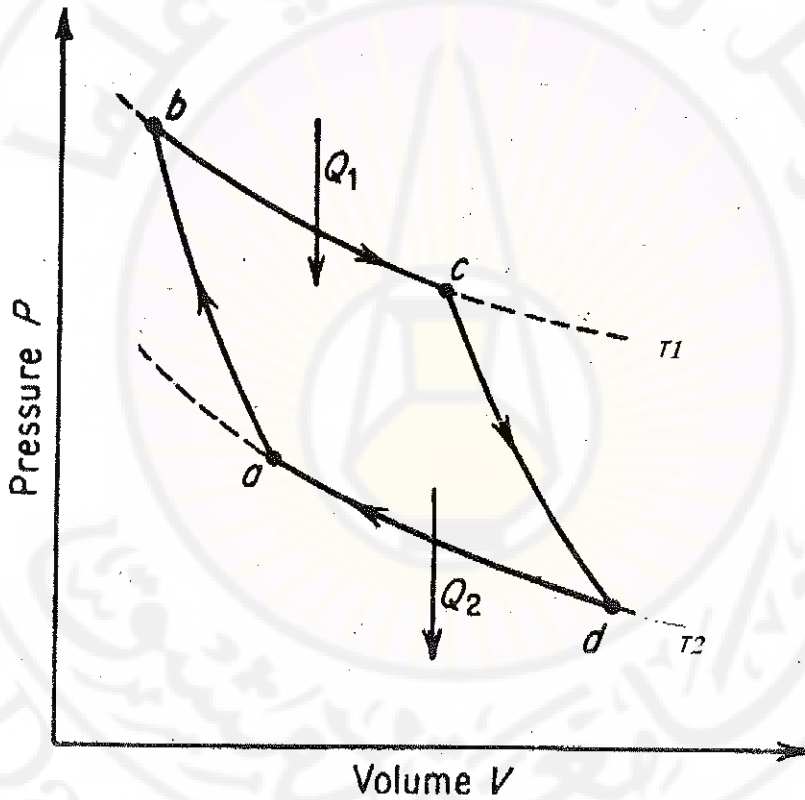
عندما تتجزأ مادة عاملة دورة ترموديناميكية ما، فإنه يتم في جزء من هذه الدورة امتصاص كمية من الحرارة من منبع ذي درجة حرارة مرتفعة، بينما يتم في جزء آخر من هذه الدورة طرح كمية من الحرارة إلى منبع أبرد. ويكون المحرك هو الذي يعمل بين هذين المنبعين. وبما أن التجربة بينت أنه لا بد لبعض الحرارة أن يتم طرحها في المنبع البارد؛ لذلك فإن مردود أي محرك لا يمكن أن يبلغ 100%. لو فرضنا وجود منبعين حراريين مختلفين بدرجة حرارتهما، فإن الأسئلة التالية يمكن أن تتبادر إلى الذهن: (1) ما هو المردود الأعظمي لمحرك يعمل بين هذين المنبعين؟ (2) ما هي صفات هذا المحرك؟ (3) ما هو تأثير المادة العاملة في هذا المحرك؟

الإجابة عن هذه الأسئلة المهمة تمت من قبل المهندس الفرنسي كارنو الذي قدم في عام 1824 فكرة المحرك المثالي الذي يعمل بشكل أساسي وفق دورة بسيطة والتي أصبحت تعرف اليوم بدورة كارنو.

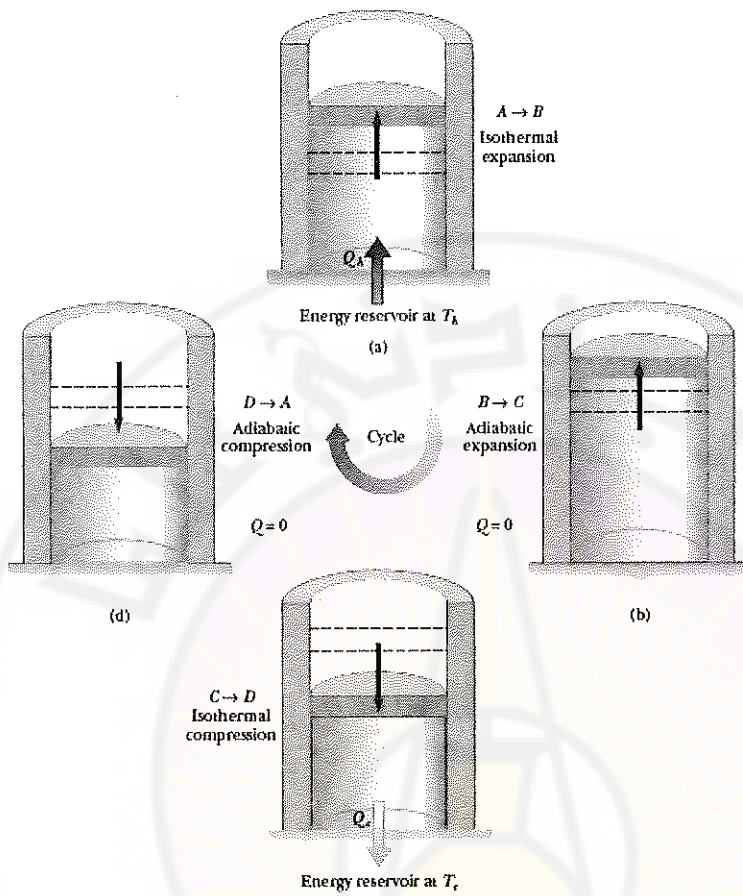
تعرف دورة كارنو بأنها مجموعة من العمليات الترموديناميكية العكوسة التي تقوم بها جملة ترموديناميكية. يفترض بداية أن تكون الجملة أو المادة العاملة على اتزان حراري مع المنبع البارد ذي درجة الحرارة T_2 . بعد ذلك تقوم الجملة بإنجاز أربع عمليات ترموديناميكية متميزة لنحصل على ما يعرف بدورة كارنو المثالية. وهذه المراحل الأربع هي:

- 1- المرحلة الأولى: عملية كظومة عكوسة في الاتجاه الذي يجعل درجة حرارة الجملة ترتفع من الدرجة T_2 حتى درجة حرارة المنبع الساخن T_1 .
- 2- المرحلة الثانية: ترك المادة العاملة على تماس مع المنبع الساخن T_1 حتى تقوم بامتصاص كمية من الحرارة قدرها Q_1 بعملية متساوية الدرجة عكوسة.

- 3- المرحلة الثالثة: عملية كظومة عكوسة ومعاكسة للمرحلة الأولى بحيث تنخفض درجة حرارة الجملة من الدرجة T_1 حتى درجة حرارة المنبع البارد T_2 .
- 4- المرحلة الرابعة: ترك المادة العاملة على تماس مع المنبع البارد T_2 حتى تقوم بطرح كمية من الحرارة Q_2 في المنبع البارد بعملية متساوية الدرجة عكوسة ومعاكسة للمرحلة الثانية حتى تعود الجملة إلى الحالة الابتدائية.
- هذه المراحل الأربع لدورة كارنو ممثلة على الشكلين (5-5) و (5-6):



الشكل (5-5)



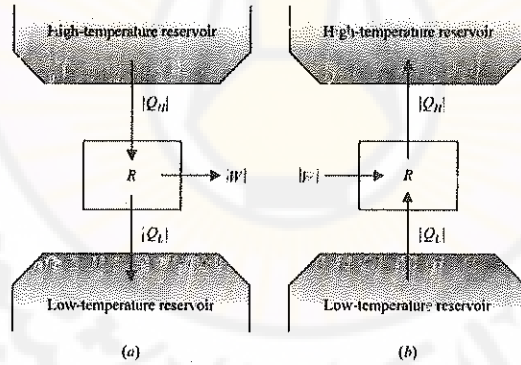
الشكل (5-6)

يدعى المحرك الذي يقوم بإنجاز هذه الدورة محرك كارنو. وبما أن جميع مراحل دورة كارنو هي مراحل عكوسة؛ لذلك فإن دورة كارنو تكون دورة عكوسة أيضاً. إن المراحل الأربع السابقة يمكن اختصارها بالشكل:

- 1- $a \rightarrow b$ انضغاط عكوس كظوم ترتفع فيه درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 .
- 2- $b \rightarrow c$ تمدد عكوس متساوي الدرجة حتى الوصول إلى أية نقطة اختيارية مثل c . وامتصاص كمية من الحرارة قدرها Q_1 من المنبع الساخن.
- 3- $c \rightarrow d$ تمدد عكوس كظوم بحيث تنخفض درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 .

4- $a \rightarrow d$ انضغاط عكوس متساوي الدرجة حتى الحالة الابتدائية a . وطرح كمية من الحرارة في المنبع البارد قدرها Q_2 .

بما أن دورة كارنو تتألف من أربع مراحل عكوسة؛ لذلك يمكن القيام بهذه الدورة في الاتجاه المعاكس للاتجاه المبين على الشكل (5-5). فعندما تجري هذه الدورة في هذا الاتجاه؛ فإنها تصبح دورة عكسية للدورة المباشرة؛ وبالتالي هي دورة تبريد. وقد بينا سابقاً أن الجهاز الذي يقوم بهذه الدورة يسمى البراد؛ وبالتالي يطلق عليه اسم براد كارنو. إن الصفة المميزة لدورة كارنو هي أن الكميات Q_1 و Q_2 و W في الدورة العكسية تبقى نفسها كما في حالة الدورة المباشرة. أي أن كمية الحرارة التي يمتصها محرك كارنو من المنبع الساخن تساوي تماماً إلى كمية الحرارة التي تطرح في هذا المنبع عندما تعمل الدورة في الاتجاه المعاكس. يمثل الشكل (5-7) رسماً تخطيطياً لكل من محرك كارنو وبراد كارنو مع توضيح الكميات Q_1 و Q_2 و W في كل حالة حيث يرمز R إلى أن العمليات هي عكوسة.



الشكل (5-7)

مما سبق فقد استطاع كارنو صوغ نظريته الشهيرة التي تنص على:
لا يوجد محرك يعمل بين منبعين محددين يكون مردوده أكبر من مردود محرك كارنو الذي يعمل بين المنبعين نفسيهما.

ليكن R محرك كارنو و I محركاً آخر، يعملان بين المنبعين نفسيهما، وليكن W كمية العمل التي يعطيها كل منهم، وهي متساوية، وهكذا نستطيع أن نضع المقارنة بين كل منهم في الجدول التالي:

المحرك I	محرك كارنو R
1-يمتص Q'_1 من المنبع الساخن	1-يمتص Q_1 من المنبع الساخن
2- ينجز عمل W	2- ينجز عمل W
3- يطرح حرارة في المنبع البارد $Q'_1 - W$	3- يطرح حرارة في المنبع البارد $Q_1 - W$
4- مردوده $\frac{W}{Q'_1}$	4- مردوده $\frac{W}{Q_1}$

إذا فرضنا أن مردود المحرك I أكبر من محرك كارنو عندها يمكن أن نكتب:

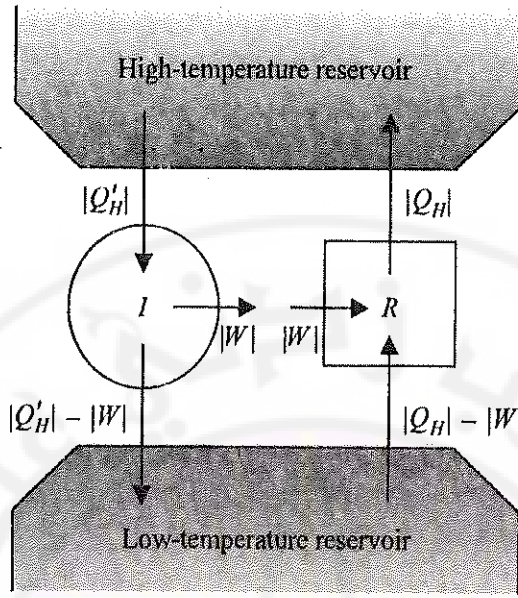
$$\eta_I > \eta_R \quad (5-8)$$

$$\frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1} \quad (5-9)$$

أي يكون:

$$Q'_1 < Q_1 \quad (5-10)$$

لنفرض الآن أن المحرك I يقوم بتشغيل محرك كارنو R كبراد كارنو كما يتضح من مخطط الشكل (5-7A).



الشكل (5-7A)

عندها يؤلف المحرك والبراد جملة تعمل ذاتياً. حيث العمل اللازم لتشغيل البراد يأتي من المحرك. و بالتالي تكون كمية الحرارة المستخلصة من المنبع البارد هي:

$$Q_1 - W - (Q'_1 - W) = Q_1 - Q'_1 \quad (5-11)$$

هذه الكمية موجبة بحسب المعادلة (10). يجب التنويه إلى أن الرمز Q_H في الشكل (5-7A) هو نفس الرمز Q_1 في المعادلات المستخدمة. و بالتالي تكون كمية الحرارة المعطاة للمنبع الساخن هي أيضاً: $Q_1 - Q'_1$. هذا يعني أن هذه الآلة التي تعمل ذاتياً تقوم بنقل كمية من الحرارة قدرها $Q_1 - Q'_1$ من المنبع البارد وإعطائها تماماً إلى المنبع الساخن دون صرف عمل. وهذا يخالف نص كلوزيوس؛ للقانون الثاني في الترموديناميك و الذي ينص على:

من المستحيل صنع آلة تعمل وفق دورة كاملة و تقوم بنقل الحرارة من الخزان البارد إلى خزان آخر أعلى منه في درجة الحرارة بشكل تلقائي دون تقديم عمل خارجي.

وبالتالي فإن فرضنا الأساسي $\eta_I > \eta_R$ غير صحيح؛ وبالتالي نظرية كارنو صحيحة أي:

$$\eta_I \leq \eta_R \quad (5-12)$$

هذا ويمكن البرهان أيضاً على أن:

محركات كارنو جميعها التي تعمل بين المنبعين نفسيهما يكون لها المردود نفسه. ليكن R_1 و R_2 محركين لكارنو يعملان بين المنبعين نفسيهما يمكن أن نكتب بحسب المعادلة (5-12):

$$\eta_{R_1} \geq \eta_{R_2} \quad (5-13)$$

و ذلك عندما يعمل R_2 كمحرك و R_1 كبراد. بينما يمكن أن نكتب عندما يعمل R_2 كبراد و R_1 كمحرك:

$$\eta_{R_1} \leq \eta_{R_2} \quad (5-14)$$

بمقارنة (5-13) مع (5-14) يمكن استنتاج أن:

$$\eta_{R_1} = \eta_{R_2} \quad (5-15)$$

تبين هذه المعادلة أيضاً ألا علاقة لطبيعة المادة العاملة في دورة كارنو على مردود المحرك.

5-4: دورة كارنو لغاز كامل

يبين الشكل (5-8) دورة كارنو لغاز كامل في الإحداثيات $P(v)$. إن كل من المرحلتين AB و CD تمثل مرحلة متساوية الدرجة، ويمكن تمثيل كل مرحلة منها بالمعادلة الآتية:

$$PV = nRT_1 \quad (5-16)$$

$$PV = nRT_2 \quad (5-17)$$

وبتطبيق القانون الأول في الترموديناميك على كل عملية عكوسة لا متناهية في الصغر في حالة الغاز الكامل نستطيع أن نكتب:

$$dQ = C_v dT + PdV \quad (5-18)$$

بتطبيق هذه المعادلة على العملية متساوية الدرجة AB يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة خلال هذه العملية كما يلي:

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} PdV \quad (5-19)$$

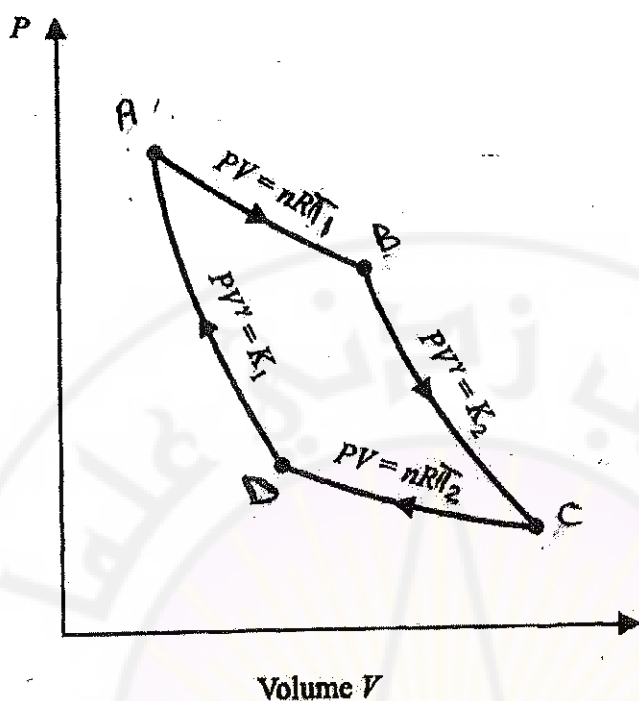
وذلك لأن $dT=0$. ومنه نجد بعد حساب قيمة الضغط من المعادلة (5-16):

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (5-20)$$

وبطريقة مشابهة من أجل العملية متساوية الدرجة CD نجد أن قيمة كمية الحرارة المطروحة في هذه العملية تعطى بالعلاقة:

$$Q_2 = - \int_{V_C}^{V_D} PdV$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (5-21)$$



الشكل (5-8)

وبنسب المعادلة (5-20) إلى المعادلة (5-21) نجد:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_2 \ln \frac{V_C}{V_D}} \quad (5-22)$$

وبالعودة إلى العمليتين الكظومتين BC و DA نستطيع أن نكتب من أجل المرحلة BC:

$$-C_V dT = PdV \quad (5-23)$$

$$-C_V dT = \frac{nRT}{V} dV \quad (5-24)$$

بمكاملة طرفي هذه المعادلة نحصل على:

$$\frac{C_V}{nR} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V} \quad (5-25)$$

$$\frac{C_V}{nR} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_C}{V_B} \quad (5-26)$$

أما من أجل المرحلة الكظومة الثانية DA نستطيع أن نكتب:

$$\frac{C_V}{nR} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = - \int_{V_D}^{V_A} \frac{dV}{V} \quad (5-27)$$

$$\frac{C_V}{nR} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_D}{V_A} \quad (5-28)$$

بمقارنة المعادلتين (5-26) و (5-28) نستطيع أن نكتب:

$$\ln \frac{V_D}{V_A} = \ln \frac{V_C}{V_B} \quad (5-29)$$

من هذه المعادلة نستطيع أن نكتب:

$$\ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (5-30)$$

بتبديل قيمة المعادلة (5-30) في المعادلة (5-22) نستطيع أن نكتب:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (5-31)$$

لقد سبق و عرف مردود أية دورة مباشرة بالمعادلة (5-4). فإذا طبق هذا التعريف على دورة كارنو المباشرة من أجل الغاز الكامل، و استخدام المعادلة (5-31) نستطيع أن نكتب:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5-32)$$

تبين هذه المعادلة أن مردود دورة كارنو للغاز الكامل مستقل عن نوع الغاز المستخدم، وإنما يتعلق فقط بدرجتي حرارة المنبعين البارد والساخن فقط. يجب

الإشارة إلى أنه عند تطبيق المعادلة (5-32) يجب أن تقدر درجة الحرارة T بالكلفن (المطلقة). المعادلة (5-32) تبين أيضاً أن مردود العملية يكون دوماً أصغر من الواحد؛ وذلك لكون $T_2 < T_1$. وإن مردود هذه الدورة يساوي الواحد فقط عندما $T_2 = 0^\circ k$ وهذا مستحيل تحقيقه عملياً؛ لذلك لا يوجد أي محرك يعمل وفق دورة كارنو ويكون مردوده مساوياً إلى الواحد. كما يمكن أن نستنتج من المعادلة (5-32) أن محركات كارنو جميعها التي تعمل بين المنبعين نفسيهما يكون لها المردود نفسه.

لقد ذكر أعلاه أن مراحل دورة كارنو جميعها عكوسة، لذلك يمكن لهذه الدورة أن تتم في الاتجاه المعاكس؛ أي باتجاه عكس عقارب الساعة؛ وبالتالي نحصل على دورة تبريد. وأن الآلة التي تقوم بذلك تسمى براد كارنو وقد بينا في المعادلة (5-7) أن قيمة معامل التبريد للدورة العكسية يعطى بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (5-33)$$

بتعويض قيم كل من Q_1 و Q_2 من المعادلتين (5-20) و (5-21) في المعادلة (5-33) وبعد استخدام المعادلة (5-30) نجد أن:

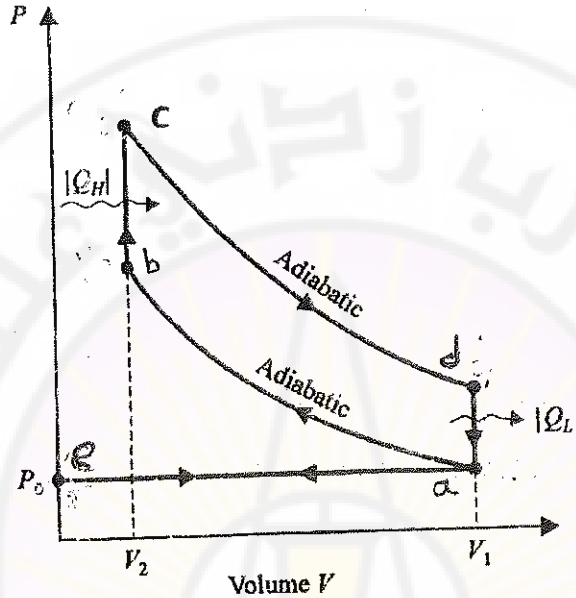
$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (5-34)$$

المعادلة (5-34) تبين أن قيمة معامل التبريد لبراد كارنو لا يتعلق إلا بدرجتي حرارة المنبعين T_1 و T_2 فقط. كما تبين المعادلة (5-34) أيضاً أن قيمة معامل التبريد تكون دوماً أكبر من الواحد $\varepsilon > 1$ شريطة أن تؤخذ كل من T_1 و T_2 بالدرجة المطلقة.

5-5: دورة أوتو

تعد محركات الغازولين (البنزين) إحدى الآلات الحرارية التي تقوم بإنجاز دورات ترموديناميكية واقعية تختلف عن دورة كارنو التي درُست في الفقرة السابقة.

إن الدورة الترموديناميكية التي يقوم بإنجازها محرك الغازولين تعرف بدورة أوتو وهي مؤلفة من ست مراحل مبينة في الشكل (5-9)، و هي:



الشكل (5-9)

المرحلة التي تتألف منها دورة أوتو هي:

1- المرحلة الأولى $e \rightarrow a$: مرحلة متساوية الضغط حيث P_0 يمثل الضغط الجوي النظامي و يتم فيها تغيير حجم للهواء من $V_1 \rightarrow 0$ ، كما أن عدد الجزيئات يتغير من $n_1 \rightarrow 0$ حيث يمكن تطبيق معادلة الحالة على هذه المرحلة باعتبار الهواء غازاً مثالياً:

$$P_0 V = n_1 R T_a \quad (5-35)$$

حيث T_a تمثل درجة حرارة الهواء الخارجي.

2- المرحلة الثانية $a \rightarrow b$: مرحلة انضغاط كظوم لـ n_1 مول من الهواء. حيث ترتفع درجة الحرارة في هذه المرحلة من الدرجة T_a إلى T_b وفقاً للمعادلة:

$$T_a V_1^{\gamma-1} = T_b V_2^{\gamma-1} \quad (5-36)$$

3- المرحلة الثالثة $b \rightarrow c$: مرحلة متساوية الحجم حيث يرتفع ضغط n_1 مول من الهواء ودرجة حرارتها تتراوح بين T_b إلى T_c عن طريق امتصاص كمية من الحرارة قدرها Q_H من منابع خارجية.

4- المرحلة الرابعة $c \rightarrow d$: مرحلة تمدد كظوم لـ n_1 مول من الهواء حيث تنخفض درجة حرارته من T_c إلى T_d وفق المعادلة:

$$T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1} \quad (5-37)$$

5- المرحلة الخامسة $d \rightarrow a$: مرحلة متساوية الحجم حيث ينخفض فيها الضغط ودرجة الحرارة عن طريق طرح كمية من الحرارة قدرها Q_L لجملة من الخزانات الخارجية تتراوح درجة حرارتها بين T_d و T_a . حيث ينخفض الضغط في هذه المرحلة حتى الضغط الجوي النظامي P_0 حيث يكون صمام العادم للمحرك قد أصبح مفتوحاً.

6- المرحلة السادسة $a \rightarrow e$: مرحلة متساوية الضغط، حيث يتناقص فيها حجم الهواء من $n_1 \leftarrow 0$ ، بينما تبقى درجة الحرارة ثابتة عند T_a .

إن المرحلتين الأولى $e \rightarrow a$ والسادسة $a \rightarrow e$ متعاكستين، تلغي كل منهما الأخرى؛ لذلك لا تؤخذان بعين الاعتبار عند الحسابات. أما في المراحل الأربع الباقية، فتتم التدفقات الحرارية فقط في المرحلتين متساويتي الحجم كما هو مبين في الشكل (5-9). على فرض أن C_V تبقى ثابتة خلال التحول في المرحلة الثالثة $b \rightarrow c$ نستطيع أن نكتب:

$$Q_H = \int_{T_b}^{T_c} C_V dT \quad (5-38)$$

$$Q_H = C_V (T_c - T_b) \quad (5-39)$$

بالطريقة بنفسها من أجل المرحلة الخامسة $d \rightarrow a$ نستطيع أن نكتب:

$$Q_L = \int_{T_d}^{T_a} C_V dT \quad (5-40)$$

$$Q_L = C_V (T_d - T_a) \quad (5-41)$$

إذا فرضنا أن الدورة مباشرة نستطيع حساب مردود هذه الدورة كما يلي:

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} \quad (5-42)$$

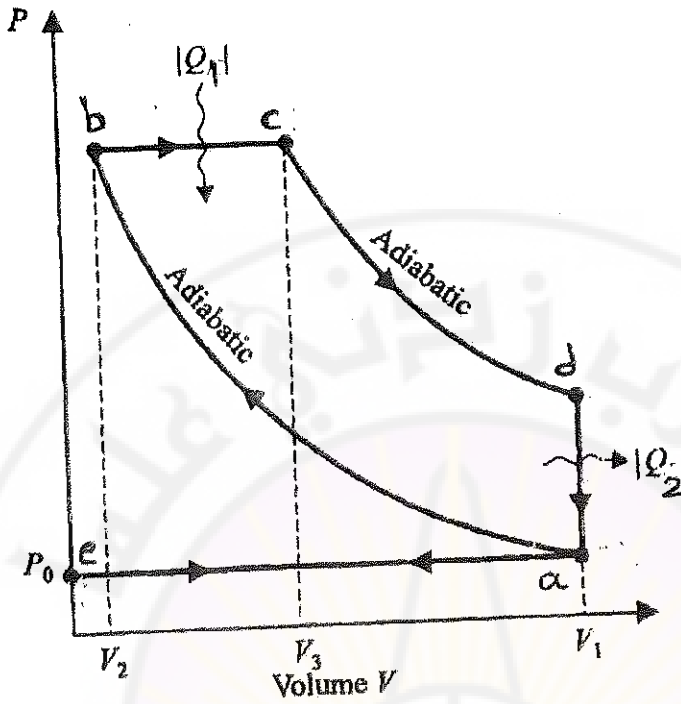
يمكن التعبير عن معادلة المردود (5-42) بدلالة الحجوم أيضاً بالعلاقة:

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (5-43)$$

في محركات الغازولين لا يمكن أن تكون النسبة $r = \frac{V_1}{V_2}$ التي تمثل نسبة الانضغاطية أكبر من 10 و تكون $\gamma = 1.5$ من أجل الهواء. ومنه باستخدام المعادلة (5-43) نجد أن مردود هذا المحرك تقريباً: $\eta = 0.67$.

5-6: دورة الديزل

تميز هذه الدورة المحركات التي تستعمل مزيج الهواء و الديزل كمادة عاملة فيها، بحيث تختلف هذه الدورة عن دورة أوتو فقط بالمرحلة الثالثة، حيث تكون هذه المرحلة في دورة الديزل عبارة عن مرحلة متساوية الضغط، ويتم فيها امتصاص كمية من الحرارة قدرها Q_1 من منابع خارجية تتراوح درجة حرارتها بين T_b و T_c ، حيث يتم في هذه المرحلة حرق الوقود الداخل إلى أسطوانة المحرك. الشكل (5-10).



الشكل (5-10)

في المرحلة $b \rightarrow c$ متساوية الضغط تكون C_p ثابتة لذلك نستطيع حساب Q_1 الممتصة خلال هذه المرحلة كما يلي:

$$Q_1 = \int_{T_b}^{T_c} C_p dT \quad (5-44)$$

$$Q_1 = C_p(T_c - T_b) \quad (5-45)$$

كذلك كما هو الحال في دورة أوتو نستطيع حساب Q_2 في المرحلة الخامسة فنجد:

$$Q_2 = C_p(T_d - T_a) \quad (5-46)$$

وبالتالي فإن مردود دورة الديزل يعطى بالعلاقة:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{|Q_1|}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} \quad (5-47)$$

كما يمكن التعبير عن معادلة المردود (5-47) بدلالة الحجوم بالمعادلة:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(1/\frac{V_1}{V_3})^\gamma - (1/\frac{V_1}{V_2})^\gamma}{\frac{1}{\frac{V_1}{V_3}} - \frac{1}{\frac{V_1}{V_2}}} \quad (5-48)$$

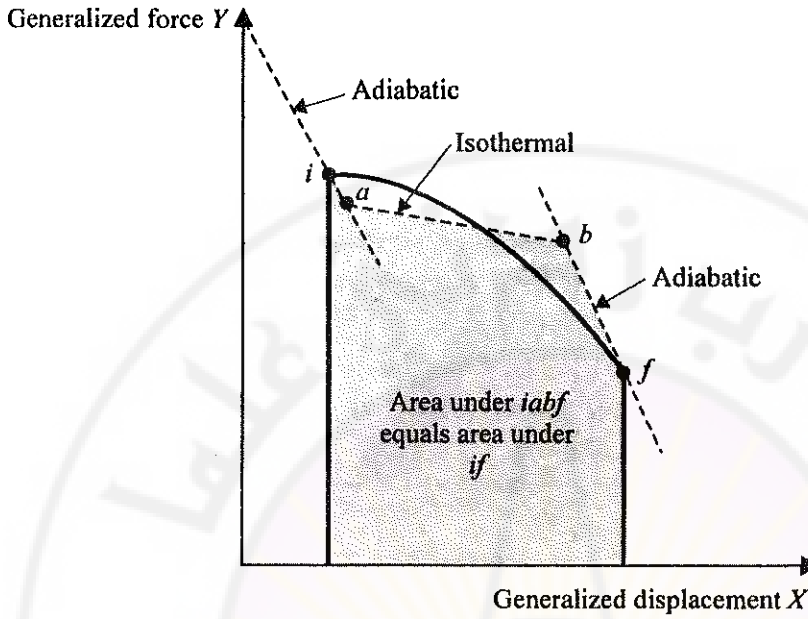
$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(1/r)^\gamma - (1/R)^\gamma}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} \quad (5-49)$$

حيث يعبر كل من r و R عن نسبة الانضغاطية كما يلي: $R = \frac{V_1}{V_2}$, $r = \frac{V_1}{V_3}$

5-7: نظرية كلوزيوس Clausius Theory

تستخدم مخططات العمل المتولد عن بعض القوى المعممة Generalized Force المسببة لانزياحات معمة Generalized Displacement محددة للإشارة لبعض عمليات الجمل وتغيراتها. تمثل العمليات الكظومة أو العمليات متساوية الدرجة بمنحنيات مختلفة على كل مخطط. إذا فرضنا أن الرمز Y يشير إلى القوة و X يشير إلى الإزاحة الموافقة، فإن مخطط العمل الناتج عن تمثيل y بدلالة x يستخدم لوصف العمليات المشتركة (العامة) للجمل جميعها. كذلك يكون مناسباً للمناقشات العامة جميعها.

لتكن العملية العكوسة الممثلة بالخط المتصل بين الحالتين i و f الشكل (5-11). و لتكن المنحنيات المنقطة عند i و f تمثل عمليات كظومة، بينما يمثل المنحني $a \rightarrow b$ عملية متساوية الدرجة بحيث تكون المساحة أسفل المنحني المتصل if مساوية للمساحة المحددة بالخطوط المنكسرة للمنحني $iabf$ الشكل (5-11). وبالتالي نستطيع القول: إن العمل الناتج عن المسارين هو نفسه، أي:



الشكل (5-11)

$$W_{if} = W_{iabf}$$

بحسب القانون الأول في الترموديناميك يكون:

$$Q_{if} = U_f - U_i + W_{if} \quad (5-50)$$

و كذلك:

$$Q_{iabf} = U_f - U_i + W_{iabf} \quad (5-51)$$

لذلك نستنتج من المعادلتين السابقتين أن:

$$Q_{if} = Q_{iabf} \quad (5-52)$$

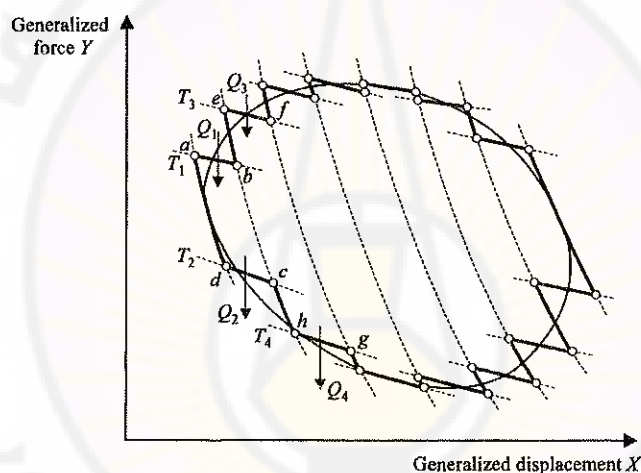
وبما أنه لا يتم تبادل للحرارة في الجزئين ia و bf نستطيع أن نكتب:

$$Q_{if} = Q_{ab} \quad (5-53)$$

و بصورة عامة إذا أعطيت على سبيل المثال عملية عكوسة ما بحيث تتغير فيها درجة الحرارة وفق أسلوب محدد، فإنه بالإمكان إيجاد مسار متعرج عكوس يصل

بين الحالتين نفسيهما ومؤلف من عملية كظومة تليها عملية متساوية الدرجة ثم كظومة، بحيث تكون كمية الحرارة المتحولة خلال الجزء متساوي الدرجة مساوية لكمية الحرارة المتحولة خلال العملية الأساسية.

ليكن المنحني المتصل المغلق الذي يمثل دورة عكوسة كما هو مبين في الشكل (5-12). بما أنه لا يمكن لأي خطين كظومين أن يتقاطعا، لذلك يمكننا رسم عدد من الخطوط الكظومة تقسم الدورة المغلقة إلى عدد من القطع الطويلة المتجاورة الشكل (5-12).



الشكل (5-12)

يتم بعد ذلك بوصل كل خطين كظومين متجاورين بخط صغير متساوي الدرجة، فنحصل على خط متعرج مؤلف من قطعة كظومة تليها قطعة متساوية الدرجة على طول المنحني المغلق الأساسي، مثل $ab, be, ef, \dots$ الشكل (5-12). وبالتالي نرى من الشكل أن الدورة الأساسية قد قسمت إلى مجموعة من دورات كارنو العكوسة، مثل الدورة $abcd$ المؤلفة من مرحلتين كظوميتين هما: ad و bc ومرحلتين متساويتين الدرجة هما: ab و cd .

لتكن المرحلتان متساويتي الدرجة ab ذات درجة الحرارة T_1 والتي تمتص خلالها كمية حرارة قدرها Q_1 ، والمرحلة cd ذات درجة الحرارة T_2 والتي تطرح خلالها الجملة كمية من الحرارة Q_2 . ولما كانت المرحلتان ab و cd محدودتين بالمرحلتين الكظومتين bc و ad، لذلك فإن الدورة المغلقة abcd تمثل دورة كارنو، وبالتالي نستطيع أن نكتب بحسب المعادلة (5-31):

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (5-54)$$

وللسهولة فقد عدنا حتى الآن أن Q_1 و Q_2 هي أعداد موجبة دون الأخذ بعين الاعتبار الاصطلاحات المتبعة. ولكن الآن يجب إدخال إشارة كمية الحرارة الموجبة أم السالبة، فإن Q تعد موجبة إذا كانت ممتصة من الوسط وسالبة عندما تكون مطروحة إلى الوسط. لذلك تكون Q_1 موجبة و Q_2 سالبة. بعد ذلك نستطيع كتابة المعادلة (5-54) بالشكل:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5-55)$$

بالطريقة بنفسها نستطيع أن نكتب من أجل باقي دورات كارنو الجزئية المؤلفة للدورة الرئيسة. فمن أجل الدورة المغلقة الثانية efgh نستطيع أن نكتب:

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 \quad (5-56)$$

وبتعميم ذلك على دورات كارنو جميعها نستطيع أن نكتب:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \dots = 0 \quad (5-57)$$

ونظراً لعدم وجود تبادل حراري خلال الأجزاء الكظومة نستطيع أن نكتب:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (5-58)$$

حيث يمتد المجموع على كافة أجزاء الخطوط المنكسرة.

وبالتالي نستطيع صياغة المعادلة (5-57) أو (5-58) بالشكل الآتي:

المجموع الجبري لكميات الحرارة مقسوماً على درجة الحرارة الموافقة في دورة كارنو العكوسة مساوياً للصفر .

لنتصور الآن أن الدورة الأساسية قد قسمت بعدد لا نهائي من الخطوط الكظومة التي تبعد عن بعضها بمسافات لا متناهية في الصغر . فإذا وصلت هذه الخطوط الكظومة بخطوط صغيرة متساوية الدرجة، كما شرح سابقاً فنحصل على خط منكسر يتطابق تقريباً مع الدورة الأساسية؛ وبالتالي تصبح كمية الحرارة المتبادلة في كل جزء متساوي الدرجة مساوية إلى δQ . وبما أن عدد الدورات الجزئية يصبح كبيراً جداً، فإن المعادلة (5-58) يمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5-59)$$

حيث يشير الرمز R في التكامل السابق على أن الدورة عكوسة. هذه المعادلة تعبر عن نظرية كلوزيوس التي تنص: المجموع الجبري لكميات الحرارة مقسوماً على درجة الحرارة الموافقة خلال دورة مغلقة عكوسة مساوياً للصفر .. ويطلق على المعادلة (5-59) أحياناً اسم تكامل كلوزيوس الأول، كما يطلق عليها أحياناً اسم الصيغة الأولى للقانون الثاني في الترموديناميك.

أما في حال كانت الدورة مغلقة غير عكوسة؛ فإن المعادلة (5-59) تصبح غير صحيحة.

إن المردود الحراري لدورة كارنو العكوسة هو دوماً أكبر من مردود دورة كارنو اللاعكوسة؛ لذلك يمكن أن نكتب:

$$\eta_R > \eta_{IR} \quad (5-60)$$

حيث: R - يرمز للدورة العكوسة و IR - دورة غير عكوسة. ومنه نستطيع أن نكتب:

$$\left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (5-61)$$

هذه المعادلة يمكن إعادة كتابتها:

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \quad (5-62)$$

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \quad (5-63)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (5-64)$$

وبما أن Q_2 هو مقدار سالب حسب الاصطلاح، لذلك نكتب:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (5-65)$$

هذه المعادلة تبين أن هذا المجموع في دورة غير عكوسة يكون دوماً أصغر من الصفر. وبالطريقة نفسها يمكن التعبير عن المعادلة (5-65) من أجل عدد كبير من الدورات اللاعكوسة بالشكل:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (5-66)$$

هذه المعادلة أيضاً تدعى بتكامل كلوزيوس الثاني من أجل الدورات اللاعكوسة، وتعتبر عن الصيغة الثانية للقانون الثاني في الترموديناميك من أجل الدورات اللاعكوسة.

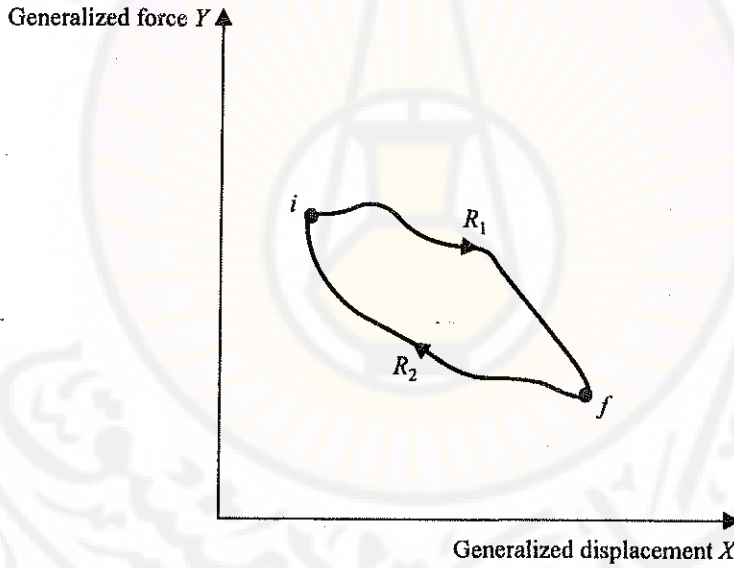
يمكن للسهولة أيضاً دمج المعادلتين (5-59) و (5-66) بمعادلة واحدة من الشكل:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (5-67)$$

حيث إشارة المساواة تخص الدورات العكوسة، بينما تتعلق إشارة المتراجحة بالدورات اللاعكوسة.

5-8: الانتروبية والصيغة الرياضية للقانون الثاني

لتكن النقطة i تمثل الحالة التوازنية الابتدائية لجملة ترموديناميكية كما هو مبين في الشكل (5-13). بينما تمثل النقطة f على المخطط نفسه الحالة التوازنية النهائية. فكما هو معروف أن الجملة تستطيع أن تنتقل بين الحالتين i و f وفق عدد كبير من المسارات العكوسة المختلفة على فرض أن الحالتين i و f هما حالتان توازنيان. لنفرض أن الجملة قد انتقلت من i إلى f وفق المسار العكوس R_1 الشكل (5-13). وأنها عادت إلى الحالة i من الحالة f وفق المسار العكوس الآخر R_2 ؛ وبالتالي فإن المسارين R_1 و R_2 يؤلفان دورة عكوسة؛ وبالتالي نستطيع بحسب نظرية كلوزيوس أن نكتب:



الشكل (5-13)

$$\oint_{R_1 R_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5-68)$$

إن التكامل في العلاقة (5-68) يمكن كتابته على شكل مجموع تكاملين كما يلي:

$$\int_{R_1 i}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{R_1 f}^i \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5-69)$$

أو بالشكل:

$$\int_{R_1 i}^f \frac{\delta Q}{T} = - \int_{R_2 f}^i \frac{\delta Q}{T} \quad (5-70)$$

وبما أن المسار R_2 عكوس نستطيع كتابة العلاقة (5-70) بالشكل:

$$\int_{R_1 i}^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{R_2 i}^f \frac{\delta Q}{T} \quad (5-71)$$

ولما كان R_1 و R_2 مسارين مختارين عشوائياً، ويمثلان أي مسارين عكوسين،

فإن المعادلة (5-71) تمثل حقيقة مهمة وهي: إن التكامل $\int_{Ri}^f \frac{\delta Q}{T}$ مستقل عن

المسار العكوس الذي يصل بين i و f . هذا يعني أنه يوجد تابع للمتحولات الترموديناميكية للجملة، تكون قيمته عند الحالة النهائية للجملة مطروحاً منها قيمته

عند حالتها الابتدائية تساوي إلى قيمة التكامل $\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$. هذا التابع يدعى الانتروبية،

ويرمز له عادة بالرمز S . فإذا رمزنا بـ S_i لانتروبية الجملة في الحالة الابتدائية،

و S_f لانتروبية الجملة عند الحالة النهائية، نستطيع التعبير عن الصياغة السابقة رياضياً بالعلاقة:

$$S_f - S_i = \int_{Ri}^f \frac{\delta Q}{T} \quad (5-72)$$

حيث يمثل الفرق $S_f - S_i$ مقدار التغير في الانتروبية. أما إذا كانت الحالتان i

و f قريبتين من بعضهما، أي البعد بينهما لا متناهٍ في الصغر، فإنه يمكن

الاستغناء عن إشارة التكامل في المعادلة (5-72) بينما الفرق $S_f - S_i$ يمثل

بالمقدار ds ، فعندها يمكن كتابة المعادلة (5-72) بالشكل:

$$\frac{\delta Q_R}{T} = dS \quad (5-73)$$

حيث ds يمثل تفاضلاً تاماً؛ لأنه يمثل تفاضلاً لتابع حقيقي. الدليل R في المعادلة (5-73) يرمز إلى أن المعادلة تكون صحيحة فقط من أجل انتقال dQ بشكل عكوس. المعادلة الأخيرة (5-73) تعبر عن الصيغة الرياضية للقانون الثاني في الترموديناميك.

9-5: إنتروبية الغاز الكامل

يمكن القيام بتطبيق القانون الثاني في الترموديناميك على جملة الغاز الكامل انطلاقاً من العلاقة (5-73).

لنفرض أن جملة تقوم بامتصاص كمية لا متناهية في الصغر من الحرارة مقدارها dQ_R خلال عملية عكوسة؛ فإن مقدار تغيير إنتروبية الجملة من خلال هذه العملية يعطى بحسب العلاقة (5-73):

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (5-74)$$

فإذا فرضنا أن الجملة هي غاز كامل نستطيع أن نكتب:

$$dQ_R = C_p dT - V dP \quad (5-75)$$

بتقسيم المعادلة (5-75) على درجة الحرارة المطلقة T نحصل على:

$$\frac{dQ_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (5-76)$$

وباستخدام معادلة الحالة للغاز الكامل نستطيع أن نكتب:

$$\frac{dQ_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (5-77)$$

وبحسب المعادلة (5-74) نستطيع إعادة كتابة المعادلة (5-77) بالشكل:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (5-78)$$

تبين المعادلة (5-78) أن الانتروبية للجملة تابعة لمتحولين هما: الضغط P ، ودرجة الحرارة T . ولحساب مقدار التغيير في إنتروبية الجملة ΔS بين حالة اختيارية عيارية حيث إحداثياتها P_S و T_S وحالة أخرى إحداثياتها P و T ، نقوم بمكاملة المعادلة (5-78) بين الحالتين المعترتين:

$$\Delta S = \int_{T_S}^T C_p \frac{dT}{T} - nR \int_{P_S}^P \frac{dP}{P} \quad (5-79)$$

يمكن إعادة كتابة هذه المعادلة بعد إجراء التكامل بالشكل:

$$S - S_S = C_p \ln \frac{T}{T_S} - nR \ln \frac{P}{P_S} \quad (5-80)$$

وبما أن كل من S_S ، T_S و P_S تمثل إحداثيات الحالة القياسية المختارة؛ لذلك يمكن اعتبارها ثابتة؛ وبالتالي نستطيع كتابة المعادلة (5-80) بالشكل:

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + S_o \quad (5-81)$$

حيث الثابت S_o يكتب بالشكل:

$$S_o = S_S - C_p \ln T_S + nR \ln P_S \quad (5-82)$$

تمثل المعادلة (5-81) إنتروبية الغاز الكامل بدلالة درجة الحرارة والضغط.

يمكن الإشارة إلى أنه يمكن حساب إنتروبية الغاز الكامل بدلالة درجة الحرارة. الحجم V أيضاً، وذلك انطلاقاً من المعادلة:

$$dQ_R = C_v dT + PdV \quad (5-83)$$

فنحصل على المعادلة:

$$S = C_v \ln T - nR \ln V + S_o \quad (5-84)$$

حيث نجد أن الانتروبية تابعة لكل من درجة الحرارة والحجم.

5-10: مخططات T-S

من أجل كمية لا متناهية في الصغر لكمية الحرارة dQ التي تدخل إلى جملة ترموديناميكية خلال عملية عكوسة لا متناهية في الصغر نجد:

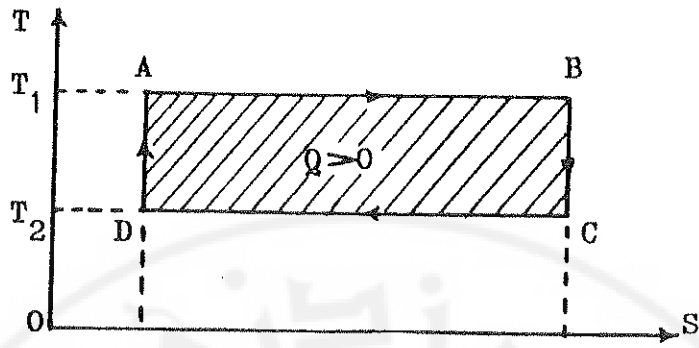
$$dQ_R = TdS \quad (5-85)$$

وبالتالي فإن كمية الحرارة الكلية المنقولة خلال تحول عكوس بين حالتين مختلفتين تعطى بالعلاقة:

$$Q_R = \int_i^f TdS \quad (5-86)$$

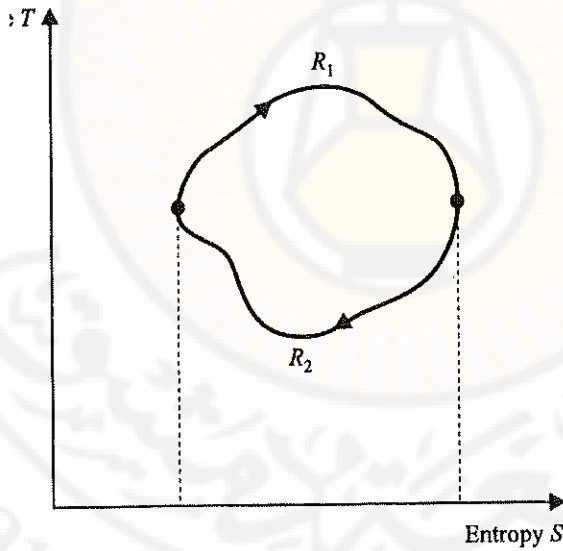
يمكن التعبير عن هذا التكامل بالمساحة الواقعة تحت المنحني الممثل لتغيرات T (على محور العينات y) مع S (تمثل على محور السينات X). تحدد طبيعة المنحني على المخطط $T-S$ نوع التحول العكوس الذي تتجزه الجملة الترموديناميكية . فعلى سبيل المثال من أجل التحول متساوي الدرجة يكون هذا المنحني على شكل خط أفقي.

أما في حالة التحول الكظوم العكوس يكون لدينا بحسب المعادلة (5-85) أن $dQ_R = 0$ وبما أن درجة الحرارة T لا تساوي إلى الصفر، فإن $dS=0$ وبالتالي تكون الانتروبية S للتحول مقداراً ثابتاً $S=Const$. إذاً نستطيع وصف العملية الترموديناميكية الكظومة العكوسة التي تقوم بها الجملة وتبقى فيها الانتروبية ثابتة بالعملية متساوية الانتروبية (isentropic Process) ، وهذه العملية تمثل بخط شاقولي على مخططات $T-S$. وهذا يكون واضحاً جداً عند وجود تحولين متساويي الدرجة وتحولين كظومين، حيث نحصل على دورة كارنو، إذ يكون شكل المنحني $T-S$ عبارة عن مستطيل الشكل (5-14). يمكن الإشارة إلى أن المخطط $T-S$ ملائم بشكل واضح لتمثيل الدورات العكوسة اعتماداً على استعمال المساواة عند تعيين الانتروبية.



الشكل (5-14)

ليكن المخطط المغلق الممثل بالشكل (5-15) المؤلف من جزء علوي R_1 وجزء سفلي R_2 ، بحيث يؤلفان دورة محرك مغلقة عكوسة.



الشكل (5-15)

إن المساحة الواقعة تحت المنحني R_1 هي مقدار موجب تساوي إلى كمية الحرارة الممتصة Q_1 ، و المساحة الواقعة تحت المنحني R_2 مقدار سالب وهي تمثل

كمية الحرارة المطروحة خارجاً Q_2 . أما المساحة الواقعة داخل المنحني المغلق المحصور بكل من R_1 و R_2 تساوي إلى $Q_1 - Q_2$ أو العمل W . وبما أن مردود المحرك هو $1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ لذلك يمكننا مباشرة قياسه من هذا المخطط.

11-5: الانتروبية و العكسية

إن الحقيقة القائلة بأن المساحة الواقعة تحت منحني مخطط T-S تساوي إلى كمية الحرارة المحولة خلال عملية عكوسة ذات أهمية كبرى بالنسبة للمهندس الميكانيكي وأيضاً بالنسبة للفيزيائي النظري. وبغية الفهم الفيزيائي للانتروبية ودورها في العلم، ينبغي دراسة كل تحولات الانتروبية التي تحدث عندما تقوم الجملة الترموديناميكية بعمليات مختلفة. فإذا قمنا بحساب تغير إنتروبية الجملة و ثم أضفنا إليه تغير إنتروبية الوسط المحيط بالجملة، نحصل على كمية هي مجموع كل تغيرات الانتروبية جراء القيام بعملية ما. هذا التغير في الانتروبية نستطيع أن نسميه بـ (تغير إنتروبية الكون) بالنسبة لتلك العملية.

عندما يقوم خزان حراري بامتصاص أو طرح كمية صغيرة من الحرارة، فإن هذا يؤدي إلى تغير في متحولات كل وحدة كتلة؛ وبالتالي يكون تغير إنتروبية كل وحدة كتلة صغيراً جداً. بفرض أن الخزان موجود بحالة تماس مع جملة، وأنه قد امتص منها كمية من الحرارة قدرها Q عند درجة الحرارة T . فإن الخزان يقوم بتحول غير مبدد يحدد تماماً من خلال كمية الحرارة الممتصة. وكذلك تحدث في الخزان الحراري نفس التحولات فيما لو طرح الخزان كمية من الحرارة قدرها Q مساوية للكمية الممتصة في الحالة الأولى أي أن مقدار تغير إنتروبية الخزان يساوي إلى Q/T . عندها نستطيع أن نستنتج:

عندما يمتص خزان حراري كمية من الحرارة قدرها Q عند درجة الحرارة T من أية جملة خلال أي نوع من التحولات، فإن تغير إنتروبية الخزان يكون مساوياً Q/T ...

لنفرض الآن أن أية عملية ترموديناميكية بشكل عام تتوافق بتدفق حراري بين الجملة ومجموعة من الخزانات الحرارية تتراوح درجة حرارتها بين T_i و T_f . خلال أي جزء صغير من العملية فإن كمية من الحرارة قدرها dQ_R سوف تتحول بين الجملة وأحد الخزانات في الدرجة T . فإذا كان المقدار dQ_R موجباً، أي عندما تمتصها الجملة، فعندها يكون مقدار تغير الانتروبية للجملة مساوياً:

$$ds = + \frac{dQ_R}{T}$$

أما مقدار تغير إنتروبية الخزان يكون مساوياً:

$$ds = - \frac{dQ_R}{T}$$

ومنه يكون مقدار تغير أنتروبية الكون مساوياً الصفر. أما في الحالة المعاكسة عندما تطرح الجملة كمية من الحرارة dQ_R ، يكون مقدار تغير أنتروبية الجملة سالبة أي:

$$ds = - \frac{dQ_R}{T}$$

و بالتالي يكون مقدار تغير انتروبية الكون مساوياً الصفر. أما في الحالة المعاكسة عندما تطرح الجملة كمية من الحرارة dQ_R ، يكون مقدار تغير انتروبية الجملة سالبة أي:

$$ds = - \frac{dQ_R}{T}$$

أما مقدار تغير أنتروبية الخزان يكون موجباً، أي:

$$ds = + \frac{dQ_R}{T}$$

ويكون أيضاً مقدار تغير أنتروبية الكون مساوياً إلى الصفر. وإذا فرضنا أن dQ_R مساوية إلى الصفر، هذا يعني أن كل من الجملة والخزان لا يعاني من

تغير في انتروبيته، وكذلك يكون مقدار تغير أنتروبية الكون مساوياً الصفر. لما كانت هذه النتائج صحيحة من أجل أي تحول عكوس صغير، فإنه يكون صحيحاً أيضاً من أجل التحولات الصغيرة العكوسة المماثلة جميعها، وبالتالي نستطيع أن نستنتج: عند حدوث أية عملية عكوسة، فإن أنتروبية الكون تبقى ثابتة غير متحركة.

5-12: الانتروبية واللاعكوسية

لتكن جملة ترموديناميكية نقوم بعملية ترموديناميكية لا عكوسة بين حالتين بدائية ونهائية، يكون مقدار التغير في الانتروبية لهذه الجملة معطى بالعلاقة:

$$S_f - S_i = \int_{Ri} \frac{dQ}{T} \quad (5-87)$$

حيث R يشير إلى أية عملية عكوسة اختيارية بين الحالتين الابتدائية والنهائية، حيث استبدلت العملية اللاعكوسة بالعملية العكوسة، وهذا يمكن فعله بسهولة. إذا كانت كل من الحالة الابتدائية والحالة النهائية للجملة تمثل حالة توازنية. أما إذا كانت إحدى الحالتين الابتدائية أو النهائية للجملة غير توازنية عندها يجب اعتماد طرق أخرى خاصة. وبداية سوف ندرس العمليات اللاعكوسة التي يكون فيها كل من الحالة الابتدائية والحالة النهائية هي حالة توازنية.

أ- العمليات اللاعكوسة التي تقوم بتبديد عمل الجملة من خلال الجملة بشكل متساوي الدرجة وهي على تماس مع خزان حراري، فيتحول العمل إلى طاقة داخلية للخزان الحراري عن طريق:

1- التحريك العشوائي (غير النظامي) للسائل اللزج الموجود على تماس مع الخزان.

2- التحول إلى حالة السكون للسائل الدوار أوالمهتز والموجود على تماس مع الخزان.

3- التشوه غير المرن للمادة الصلبة المتصلة بالخران.

4- انتقال الكهرباء من خلال مقاومة موصولة مع الخزان.

إذا جرى تحول واحد من هذه التحولات تحت الضغط الجوي النظامي الثابت و بسبب كون التحول متساوي الدرجة ينتقل العمل W من خلال الجملة إلى طاقة داخلية للخران، وهذا لا يترافق بتغيير في أنتروبية الجملة؛ لأن المتحولات الترموديناميكية لم تتغير، والذي يحدث هو انتقال أو تدفق كمية من الحرارة قدرها Q إلى الخزان بحيث يكون $W=Q$. ولما كان الخزان الحراري قد امتص كمية من الحرارة قدرها Q في درجة الحرارة T ، فإن مقدار تغير أنتروبيته يساوي Q/T أو $+W/T$. وبالتالي فإن مقدار تغير أنتروبية الكون مساوٍ W/T وهو مقدار موجب.

ب- العمليات اللاعكوسة التي تقوم بتبديد العمل بشكل كظوم إلى طاقة داخلية للجملة عن طريق:

1- التحريك العشوائي للسائل الحراري المعزول اللزج.

2- التحول إلى حالة السكون للسائل الحراري المعزول المهتز أو الدوار.

3- التشوه الحراري غير المرن للصلب المعزول.

4- الانتقال الكهربائي من خلال مقاومة حرارية معزولة.

في أية حالة من الحالات السابقة التي تتطلب انتقالاً كظوماً للعمل W إلى طاقة داخلية للجملة ترتفع درجة حرارتها من T_i إلى T_f مع بقاء الضغط ثابتاً، ودون تدفق للحرارة من أو إلى الوسط المحيط، وبالتالي فإن تغير أنتروبية الوسط المحيط يكون مساوياً إلى الصفر. ومن أجل حساب مقدار تغير أنتروبية الجملة، فإنه يجب استبدال العملية اللاعكوسة الأصلية بإحدى العمليات العكوسة التي تأخذ الجملة من الحالة الابتدائية المعطاة حيث الإحداثيات (الضغط P ودرجة الحرارة

(T_i) إلى الحالة النهائية حيث الإحداثيات (الضغط P ودرجة الحرارة T_f)، وبالتالي فإن مقدار تغير أنثروبية الجملة يمكن حسابه من العلاقة:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} \quad (5-88)$$

ومن أجل تحول متساوي الضغط يكون: $dQ = C_p dT$ وبالتالي فإن المعادلة (5-88) تصبح بالشكل:

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} \quad (5-89)$$

وبما أن C_p يمكن اعتباره مقداراً ثابتاً، تصبح العلاقة الأخيرة بالشكل:

$$S_f - S_i = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (5-90)$$

وبالتالي فإن مقدار تغير أنثروبية الكون يكون مساوياً إلى $C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$ وهذا المقدار هو كمية موجبة دوماً.

ج- العمليات اللاعكوسة التي يتم فيها تحويل الطاقة الداخلية للجملة إلى طاقة

ميكانيكية ومن ثم إعادتها إلى طاقة داخلية، ومثال على ذلك:

- 1- اندفاع الغاز الكامل إلى الخلاء (تمدد حر).
- 2- سيلان الغاز من خلال سدادة مسامية (عمليات الخنق).
- 3- الحركة المفاجئة لسلك مشدود بعد قطعه.
- 4- انهيار (تمزق) غشاء الصابون بعد ثقبه.

في حالة التمدد الحر للغاز الكامل، يكون تغير أنثروبية الوسط المحيط مساوياً إلى الصفر. ومن أجل حساب مقدار تغير أنثروبية الجملة، يجب استبدال عملية التمدد الحر بعملية عكوسة بحيث تأخذ الغاز من الحالة الأساسية حيث الحجم V_i ودرجة الحرارة T إلى الحالة التي يكون فيها حجم الغاز V_f ودرجة الحرارة T . هذه

العملية تمثل تحولاً متساوي الدرجة؛ وبالتالي فإن مقدار تغير أنتروبية الجملة يحسب من العلاقة:

$$S_f - S_i = \int_{RV_i}^{V_f} \frac{dQ}{T} \quad (5-91)$$

وفي حالة التحول متساوي الدرجة للغاز الكامل يكون:

$$dQ_R = PdV \quad (5-92)$$

$$\frac{dQ_R}{T} = nR \frac{dV}{V} \quad (5-93)$$

وباستخدام المعادلة (5-93) في المعادلة (5-91) نجد:

$$S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5-94)$$

ومنه نجد أن مقدار تغيير أنتروبية الكون تساوي إلى $nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ وهو يمثل مقداراً موجباً تماماً.

لندرس أيضاً مثلاً آخر على التحولات اللاعكوسة، وهو حالة التحولات اللاعكوسة الحرارية الخارجية والتي تتضمن انتقال كمية من الحرارة بسبب وجود اختلاف في درجة الحرارة التي تتم عن طريق:

- 1- انتقال أو إشعاع كمية من الحرارة من الجملة إلى الوسط البارد.
- 2- انتقال أو إشعاع كمية من الحرارة بواسطة الجملة (التي تبقى دون تغيير) من خزان حار إلى آخر بارد.

فعند انتقال كمية من الحرارة Q من خلال الجملة من خزان حار درجة حرارته T_1 إلى خزان آخر بارد درجة حرارته T_2 ، يكون لدينا:

$$(\text{للجملة}) \quad S_f - S_i = 0$$

$$(\text{خزان حار}) \quad S_f - S_i = -\frac{Q}{T_1}$$

$$(\text{خزان بارد}) \quad S_f - S_i = +\frac{Q}{T_2}$$

$$(\text{للكون}) \quad S_f - S_i = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$

إن مقدار تغير أنتروبية الكون يكون مقداراً موجباً أيضاً، كما هو واضح من العلاقة الأخيرة. وأخيراً يمكن أن نجمل التحولات اللاعكوسة جميعها التي تم وصفها أعلاه في الجدول الآتي:

TABLE 8.1
Entropy change of the universe due to natural processes

Type of irreversibility	Irreversible process	Entropy change of the system	Entropy change of the local surroundings	Entropy change of the universe
External mechanical irreversibility	Isothermal dissipation of work through a system into internal energy of a reservoir	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	Adiabatic dissipation of work into internal energy of a system	$C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$	0	$C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$
Internal mechanical irreversibility	Free expansion of an ideal gas	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
External thermal irreversibility	Transfer of heat through a medium from a hotter to a cooler reservoir	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$
Chemical irreversibility	Diffusion of two dissimilar inert ideal gases	$2nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$2nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

يمكن أن نستنتج من الدراسة السابقة أن مقدار تغير أنتروبية التحول اللاعكوس هو دوماً مقدار موجب ولا يساوي الصفر، أي نستطيع أن نكتب من أجل التحولات اللاعكوسة جميعها:

$$\Delta S > 0 \quad (5-95)$$

13-5: مبدأ ازدياد الانتروبية

لقد وجدنا أن تغير أنتروبية الكون بوجود عملية لا عكوسة هو مقدار موجب. وهذا يجعلنا الاعتقاد بأنه عند وجود عملية لا عكوسة، فإن الانتروبية للكون تسعى للازدياد. وبغية إقرار هذه الفرضية المسماة بـ "مبدأ الانتروبية" يكفي القيام بدراسة العمليات الكظومة فقط، حيث وجدنا سابقاً أن مبدأ الانتروبية صحيح من أجل العمليات جميعها المتضمنة انتقال لا عكوس للحرارة. وسوف نقوم بإثبات ذلك بفرض الحالة الخاصة لعملية كظومة لا عكوسة بين حالتين توازيتين للجملة المدروسة.

لتكن النقطة i تمثل الحالة الابتدائية للجملة الشكل (16-5)، ولنفرض أن الجملة تجري تحولاً كظوماً حتى الحالة f . عندها يكون مقدار تغير أنتروبية الجملة مساوياً:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

ويمكن أن يحدث تغير في درجة الحرارة للجملة خلال هذا التحول، كما لا يمكن أن يحدث تغيير في درجة حرارة الجملة. سواء أقامت الجملة أو لم تقم بتحول كظوم عكوس من f إلى k وفق الاتجاه المختار بحيث يجعل درجة الحرارة للجملة مساوية إلى درجة حرارة المنبع الحراري المختار T' . وبالتالي وبفرض $S_f = S_k$ نستطيع أن نكتب:

$$\Delta S = S_k - S_i$$

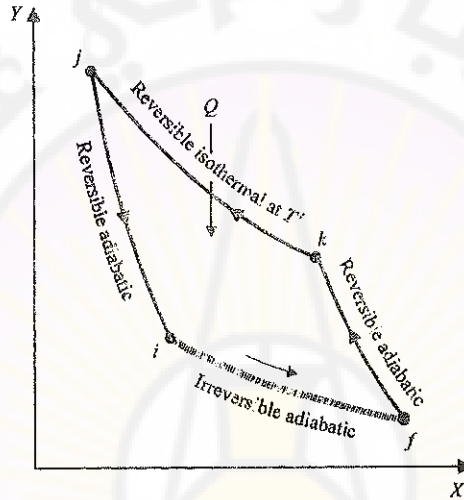
لنبقى الجملة على تماس مع المنبع الحراري T' ونقوم بعملية عكوسة متساوية الدرجة من k إلى j حتى تصبح قيمة أنتروبية الجملة مساوية إلى قيمتها الابتدائية، أي: $S_j = S_i$ عندها نستطيع أن نكتب:

$$\Delta S = S_k - S_j$$

أما كمية الحرارة المنتقلة Q تكون فقط في المرحلة متساوية الدرجة خلال هذه الدورة، أي:

$$Q = T'(S_k - S_j) \quad (5-96)$$

وبالتالي فإن مقدار العمل الصافي المنجز خلال هذه الدورة يساوي إلى كمية الحرارة، أي $W=Q$ ، وهذا صحيح وفقاً للقانون الأول في الترموديناميك.



الشكل (5-16)

بحسب القانون الثاني في الترموديناميك؛ فإن كمية الحرارة Q لا يمكن أن تدخل إلى الجملة؛ وبالتالي فهي كمية ليست موجبة؛ لذلك يكون بشكل عام $Q \leq 0$ وبالتالي بحسب المعادلة (5-96) نستطيع أن نكتب:

$$T'(S_k - S_j) \leq 0 \quad (5-97)$$

وبما أن T' مقدار موجب تماماً وأكبر من الصفر لذلك نستطيع كتابة المعادلة (5-97) بالشكل:

$$(S_k - S_j) \leq 0 \quad (5-98)$$

أو بالشكل:

$$-\Delta S \leq 0$$

$$\Delta S \geq 0 \quad (5-99)$$

إذا جعلنا العملية الكظومة اللاعكوسة المفروضة تحدث دون تغير في الانتروبية، عندها يكون بالإمكان إعادة الجملة إلى حالتها الأصلية i بواسطة عملية كظومة عكوسة واحدة. ونظراً لكون كمية الحرارة المتبادلة في هذه الدورة تكون معدومة، فإن العمل الصافي المنجز يكون أيضاً مساوياً إلى الصفر؛ وبالتالي وفقاً لهذه الشروط يجب أن تعود الجملة والوسط المحيط بها إلى الوضع الابتدائي دون إجراء أي تغير في أية نقطة، وهذا يتطلب أن تكون الدورة عكوسة بشكل كامل. وبما أن هذا يتناقض مع فرضنا الأصلي وهو وجود تحول لا عكوس، هذا يعني أن تغير إنتروبية الجملة لا يمكن أن يكون ثابتاً. أي:

$$\Delta S > 0 \quad (5-100)$$

لذلك يمكن إجمال سلوك إنتروبية الكون كنتيجة لأي نوع من العمليات بالعلاقة الآتية:

$$\Delta S \geq 0 \quad (5-101)$$

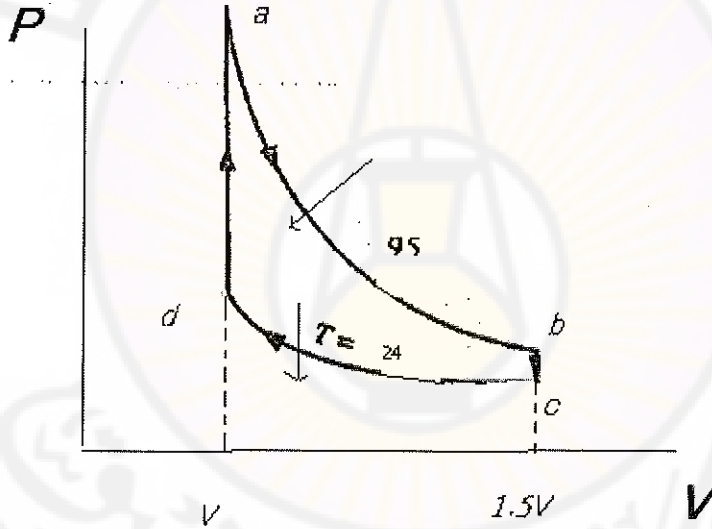
حيث توافق إشارة المساواة في المعادلة الأخيرة التحولات العكوسة، أما إشارة المتراجحة توافق العمليات اللاعكوسة.

أمثلة محلولة

مثال 5-1:

يستخدم محرك 0.0081 mol من غاز مثالي يعمل بين خزان ساخن درجة حرارته 95°C و خزان بارد درجة حرارته 24°C وفق الدورة الترموديناميكية المبينة بالشكل (5-17) المرفق. و المطلوب:

- 1- حساب العمل الصافي الذي ينجزه المحرك في دورة واحدة.
- 2- حساب كمية الحرارة الصافية المنتقلة إلى الغاز خلال الدورة.
- 3- حساب مردود المحرك.



الشكل (5-17)

الحل:

- 1- بحسب الشكل نجد أن الدورة مؤلفة من مرحلتين متساويتي الدرجة، هما: المرحلة ab والمرحلة cd، وكذلك مؤلفة من مرحلتين متساويتي الحجم، هما: المرحلة da والمرحلة bc.

العمل الناتج عن المرحلة متساوية الدرجة الأولى يعطى بالعلاقة:

$$W_{ab} = nRT_H \ln \frac{1.5V_a}{V_a} = nRT_H \ln 1.5$$

بالمعالجة نفسها نجد أن العمل الناتج عن المرحلة متساوية الدرجة الثانية يعطى بالعلاقة:

$$W_{cd} = nRT_C \ln \frac{V_a}{1.5V_a} = -nRT_C \ln 1.5$$

أما المرحلتان متساويتا الحجم فيكون العمل مساوياً إلى الصفر أي:

$$W_{bc} = W_{da} = 0$$

وبالتالي يكون العمل الكلي الناتج عن هذه الدورة مساوياً:

$$W = W_{bc} + W_{da} + W_{ab} + W_{cd}$$

بالتعويض في هذه المعادلة عن القيم المحسوبة نجد:

$$W = nR \ln 1.5 (T_H - T_C)$$

$$W = (0.0081)(8.31)(\ln 1.5)(95 - 24)$$

$$W = 1.93 J$$

2- بما أن الدورة مغلقة لذلك تغير الطاقة الداخلية يكون معدوماً $\Delta U = 0$ ، و

بالتالي يكون:

$$W = Q = 1.93 J$$

3- يعطى مردود الدورة بالمعادلة التالية:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|}$$

حيث Q_H كمية الحرارة الممتصة و W العمل الصافي. لكن لدينا:

$$W_{ab} = Q_H = nRT_H \ln 1.5$$

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{nR(T_H - T_C) \ln 1.5}{nRT_H \ln 1.5}$$

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

$$\eta = \frac{95 - 24}{368} = 0.19 = 19\%$$

مثال 5-2:

يتمدد مول واحد من غاز كامل حتى يتضاعف حجمه بتمدد حر و معزول. احسب مقدار التغير في انتروبية الغاز، ثم في انتروبية المحيط.
الحل:

يعطى مقدار التغير في انتروبية الغاز الكامل بالعلاقة:

$$S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

لكن بحسب نص المسألة لدينا $V_f = 2V_i$ و منه يكون:

$$S_f - S_i = (1)(8.31) \ln 2$$

$$= 5.76 \text{ J/K}$$

أما بالنسبة لانتروبية المحيط لن تتغير؛ لأن التمدد الحر تم بشكل معزول حرارياً عن الوسط المحيط؛ و بالتالي مقدار تغير انتروبية الجملة (الغاز) + المحيط يكون مساوياً: 5.76 جول/كلفن.

مثال 5-3:

يعمل محرك وفق دورة كارنو باستخدام الهواء الذي درجة حرارته 27°C كمصدر بارد. فإذا فرضنا أن المادة العاملة تسلك سلوك الغاز الكامل، و أن مردود هذا المحرك يساوي 0.30 أوجد درجة حرارة المنبع الساخن؟

الحل:

بما أن المحرك يعمل وفق دورة كارنو، فإن مردود هذا المحرك يعطى بالعلاقة:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_H} \Rightarrow T_H = \frac{T_c}{1 - \eta}$$

$$T_H = \frac{300}{1 - 0.3} = 430K$$

مثال 4-5:

تحتوي اسطوانة مساحة مقطعها 50cm^2 على كمية من غاز الهيدروجين حجمها 500cm^3 و ضغطها 2 atm و درجة حرارتها 25°C . احسب مقدار تغير انتروبية الجملة عندما يزاح مكبس الاسطوانة 10 cm مع ثبات درجة الحرارة. معتبراً الغاز غازاً كاملاً.

الحل:

تحسب عدد المولات للغاز من العلاقة:

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{2 \times 10^5 \times 500 \times 10^{-6}}{(8.31)(298)} = 0.04\text{ Mol}$$

الحجم الجديد للغاز بعد التمدد أصبح:

$$V = 500 + 500 = 1000\text{ cm}^3 = 10^{-3}\text{ m}^3$$

و منه مقدار تغير الانتروبية يساوي:

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

$$\Delta S = (0.04)(8.31) \ln \frac{1000}{500} = 0.33 \ln 2\text{ J/K}$$

مثال 5-5:

ينتقلص 0.11 Mol من غاز مثالي من الحجم 4 m^3 و الضغط 10 Pa حتى الحجم 1 m^3 بشكل كظوم، و المطلوب حساب مقدار التغير في انتروبية الجملة خلال هذا التحول. يعطى $\gamma = 2$

الحل:

يعطى مقدار التغير في انتروبية الجملة بدلالة الحجم و درجة الحرارة وفقاً للمعادلة (5-83) بالعلاقة الآتية:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

أي يجب حساب كل من درجة الحرارة الابتدائية و النهائية. و بما أن العملية كظومة نستطيع أن نكتب:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

أي أن الضغط النهائي للجملة بعد التحول يساوي إلى:

$$P_2 = P_1 (V_1 / V_2)^\gamma = (10)(4/1)^2 = 160 \text{ Pa.}$$

باستخدام معادلة الحالة للغاز المثالي نستطيع حساب درجة حرارة الجملة الابتدائية و النهائية، أي:

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{(10)(4)}{(0.11)(8.32)} = 44^\circ \text{ K}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{(160)(1)}{(0.11)(8.32)} = 176^\circ \text{ K}$$

بتعويض هذه القيم بمعادلة تغير الانتروبية نجد:

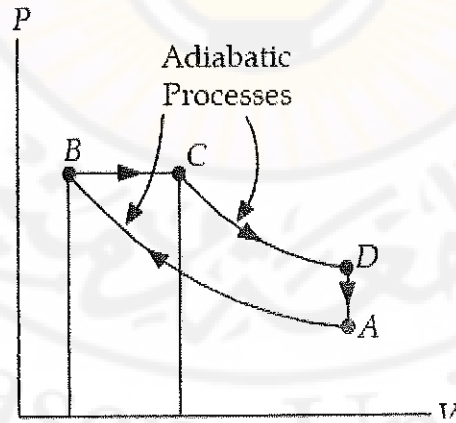
$$\Delta S = (0.11)(10) \ln \frac{176}{44} + (0.11)(8.32) \ln \frac{1}{4} \text{ (J/K)}$$



مسائل

1- توجد n مول من غاز كامل ثنائي الذرة في الشروط التالية. $P_A = 10^5 Pa$ و $V_A = 0.1 m^3$ و $T_A = 273^0 K$. تجرى على هذا الغاز العمليات الأربع المتتالية المبينة في الشكل (5-18). المرحلة الأولى متساوية الدرجة (AB) حتى يبلغ الضغط $P_B = 20 \times 10^5 Pa$ ، و المرحلة (BC) تمدد بثبات الضغط حتى الحجم $V_C = 20 \times 10^{-3} m^3$ و المرحلة (CD) تمدد كظوم حتى الحجم V_A ، و المرحلة (DA) إعادة الغاز إلى الحالة الابتدائية بثبات الحجم، و المطلوب:

- 2- حساب قيم المتحولات P, V, T في نهاية كل مرحلة من المراحل السابقة.
- 3- حساب كل من العمل و تغير الطاقة الداخلية و كمية الحرارة في كل مرحلة من المراحل السابقة.
- 4- حساب كل من تغير الطاقة الداخلية الكلية و كمية الحرارة الكلية و العمل في الدورة السابقة. ماذا تستنتج؟
- 5- حساب مردود هذه الدورة.



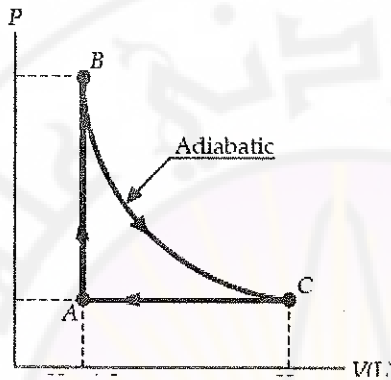
الشكل (5-18)

3- يقوم مول واحد من غاز مثالي بانجاز الدورة الترموديناميكية المبينة في

الشكل (5-19)، حيث تعطى قيم بعض المتغيرات في هذه الدورة كما يلي:

$$T_A = 300^0 K \text{ و } P_A = 10^5 Pa. \text{ و } P_B = 7 \times 10^5 Pa. \text{ و المطلوب:}$$

$$\text{حساب مردود هذه الدورة علما أن } \gamma = \frac{7}{5}.$$



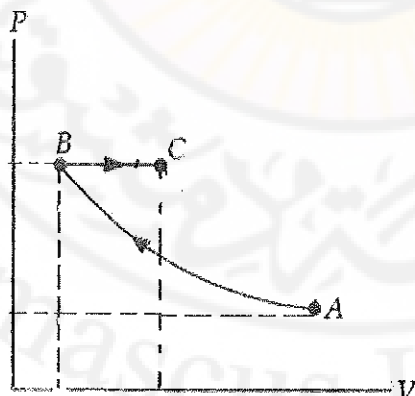
الشكل (5-19)

4- ينتقل غاز مثالي من الحالة A التي إحداثياتها $A(P_1, V_1, T_1)$ إلى الحالة

التي إحداثياتها $B(P_2, V, T_1)$ بتحول متساوي الدرجة ثم ينتقل إلى الحالة

التي إحداثياتها $C(P_2, V_2, T_2)$ بتحول متساوي الضغط كما في الشكل (5-20)

و المطلوب حساب تغير انتروبية الغاز خلال العملية كاملة.



الشكل (5-20)

5- يتبع غاز ثنائي الذرة دورة أوتو النظامية. إذا علمت أن درجة حرارة الغاز الابتدائية هي $300^{\circ}K$ و إن نسبة الانضغاطية هي 8 و الضغط الابتدائي هو $1bar$ و حجم الاسطوانة هو $560cm^3$. فإذا كانت درجة الحرارة العظمى خلال الدورة هي $2000^{\circ}K$ المطلوب:

1- حساب كل من P, T في نهاية كل مرحلة من الدورة السابقة.

2- حساب مردود هذه الدورة.

6- يتبع غاز ثنائي الذرة دورة محرك الديزل النظامية التي تعمل بنسبة انضغاطية تساوي 18. إذا علمت أن درجة حرارة الغاز الابتدائية هي $300^{\circ}K$ و الضغط الابتدائي هو $0.1MPa$ و كذلك النسبة $\frac{V_3}{V_2} = 2$ المطلوب:

1- حساب كل من P, T في نهاية كل مرحلة من الدورة السابقة.

2- حساب مردود هذه الدورة.

7- يعمل غاز كامل وفق دورة كارنو بين درجتَي الحرارة $T_1 = 1200^{\circ}K$ و $T_2 = 400^{\circ}K$ بحيث يتضاعف حجمه ثلاث مرات خلال عملية التمدد متساوية الدرجة. و المطلوب حساب كل من كمية الحرارة الممتصة و المطروحة خلال الدورة ثم حساب مردود هذه الدورة.

8- بفرض أن الهواء يقوم بانجاز دورة الديزل النظامية حيث ضغطه قبل بدء عملية الانضغاط هو $P_1 = 14Pa$ و درجة حرارته $T_1 = 300^{\circ}K$ و نسبة الانضغاط تساوي إلى 20. أوجد درجة الحرارة العظمى في هذه الدورة حتى يكون المردود الأعظمي مساوياً 60%.

9- احسب مقدار تغير الانتروبية ΔS ، و الطاقة الداخلية ΔU ، و كمية الحرارة و كذلك العمل في تحول عكوس لكمية من غاز الأرجون المثالي قدرها

3 mol من الحجم 100l حتى الحجم 500l عند الدرجة $T = 298^{\circ}K$. ثم

احسب كذلك تغير انتروبية الوسط و انتروبية العالم.

10- أوجد مقدار تغير انتروبية ΔS غاز عندما تتغير درجة حرارته من الدرجة

T_1 حتى الدرجة T_2 مع بقاء الضغط ثابت، علماً أن السعة الحرارية بثبات الضغط لهذا الغاز تعطى بالعلاقة الآتية:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

11- يسخن مول واحد من غاز الهليوم من الدرجة $25^{\circ}C$ حتى الدرجة

$50^{\circ}C$ مع بقاء الحجم ثابت. و المطلوب حساب كل من:

1- الطاقة الداخلية ΔU .

2- كمية الحرارة Q .

3- تغير انتروبية ΔS .

12- يقوم مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة بانجاز الدورة المبينة في الشكل

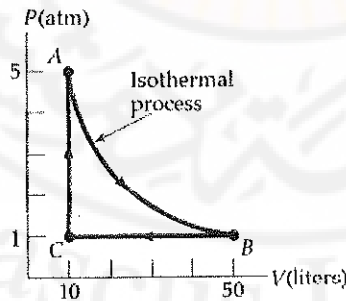
(5-21) حيث العملية AB هي عملية تمدد عكوسة متساوية الدرجة.

المطلوب:

1- العمل المنجز بواسطة هذا الغاز.

2- الطاقة الحرارية الممتصة من قبل الغاز.

3- مردود هذه الدورة.



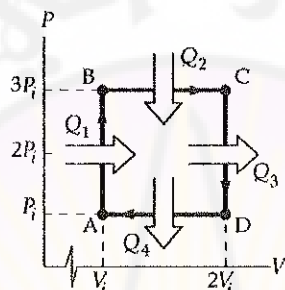
الشكل (5-21)

13- ينجز مول واحد من غاز مثالي الدورة الترموديناميكية العكوسة المبينة في الشكل (5-22). في النقطة A يكون ضغط الغاز، و حجمه، و درجة حرارته هي P_i ، و V_i ، و T_i على الترتيب. أحسب بدلالة R و T_i ما يلي:

1- كمية الحرارة الكلية الممتصة من قبل الجملة.

2- كمية الحرارة الكلية المطروحة إلى الوسط.

3- مردود هذه الدورة.

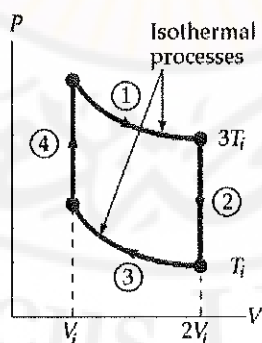


الشكل (5-22)

14- بين الشكل (5-23) سلوك n مول من غاز كامل أحادي الذرة، حيث تتألف هذه الدورة العكوسة من مرحلتين متساويتي الحجم، و مرحلتين متساويتي الدرجة درجة حرارتهما T_i و $3T_i$ كما في الشكل. المطلوب:

1- حساب كمية الحرارة الصافية الداخلة إلى الغاز.

2- مردود هذه الدورة.



الشكل (5-23)

15- ترمى قطعة من الحديد كتلتها 2 kg و درجة حرارتها $T_1 = 880^\circ\text{K}$ في

وعاء ضخم درجة حرارته $T_2 = 280^\circ\text{K}$ و المطلوب:

1- حساب تغير انتروبية قطعة الحديد.

2- حساب تغير انتروبية الوسط المحيط بالقطعة (الوعاء الضخم).

3- حساب تغير انتروبية العالم.

الحرارة النوعية للحديد $c = 0.11\text{ kcal./kg.K}$

16- يتمدد غاز مثالي من الحالة رقم (1) إلى الحالة رقم (2). على فرض ثبات

نسبة السعتين الحراريتين $\gamma = C_p/C_v$ خلال التحول، أثبت صحة العلاقة الآتية:

$$P_1 V_1^\gamma e^{\frac{S_1}{C_v}} = P_2 V_2^\gamma e^{\frac{S_2}{C_v}}$$

17- جملة ترموديناميكية مؤلفة من n مول من غاز مثالي في الضغط P_i و

الحجم V_i ، يطبق عليها عمليتين عكستين الأولى تمدد متساوي الدرجة و

الثانية تقلص كظوم بحيث تعود الجملة إلى الضغط P_i و الحجم $3V_i$. بين

أن تغير انتروبية الجملة خلال هذه العملية كاملة يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\Delta S' = n C_p \ln 3$$

18- تتألف جملة من 2 مول غاز مثالي موجودة في الحالة الابتدائية

$a(P_1, V_1, T_1)$ ، تجرى عليها التحولات التالية بدءاً من الحالة a كما في

الشكل (5-24) المرفق:

أ- تحول متساوي الضغط.

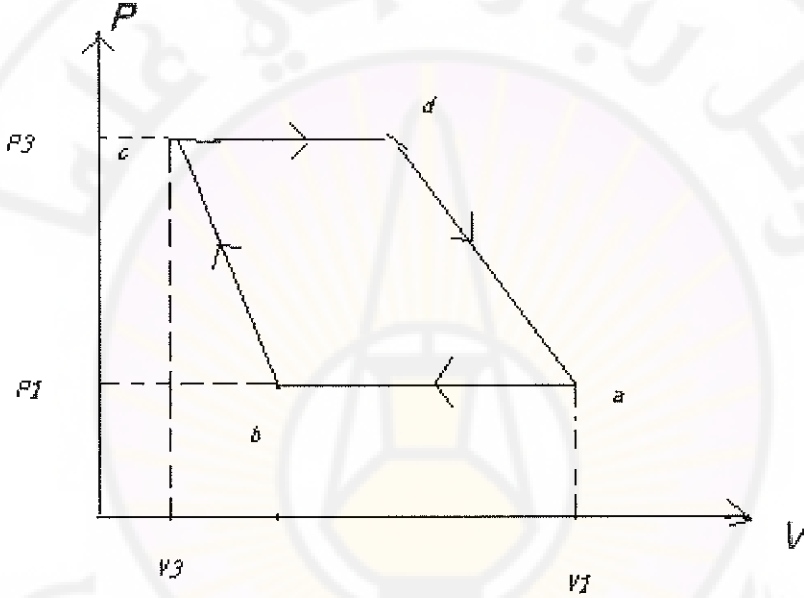
ب- تحول كظوم حتى الضغط $P_3 = 2P_1$ و $V_3 = (1/3)V_1$

ج- تحول متساوي الضغط.

د- تحول متساوي الدرجة تعود وفقه الجملة إلى الحالة الابتدائية a .

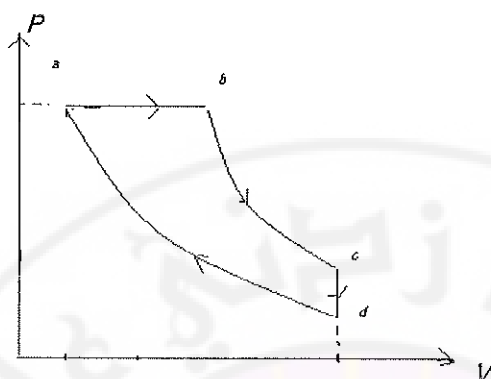
و المطلوب:

- 1- حساب V_4, V_2, T_3, T_2 .
- 2- العمل المنجز في هذه الدورة.
- 3- كمية الحرارة المتبادلة في كل تحول.
- 4- أوجد عبارة مردود هذه الدورة.



الشكل (5-24)

19- سخن لتر واحد من الهواء في الدرجة $15^\circ C$ و الضغط 5 atm إلى الدرجة $200^\circ C$ بثبات الضغط، ثم تترك الجملة تتمدد بتحول كظوم bc حتى الدرجة $100^\circ C$ ، ثم تتابع التبريد لكن بتحول متساوي الحجم حتى الدرجة $15^\circ C$ ، ثم تضغط الجملة بتحول متساوي الدرجة حتى تعود إلى وضعها الابتدائي، كما في الشكل (5-25). أحسب العمل المبذول خلال هذه العملية، ثم أحسب المردود لهذه الدورة. يعطى $\gamma = 1.4$.



الشكل (5-25)

20- يقوم مول واحد من غاز مثالي (كامل) أحادي الذرة بإنجاز دورة مغلقة

عكوسة كما في الشكل (5-26) المرفق. التحول AB تمدد متساوي لدرجة،

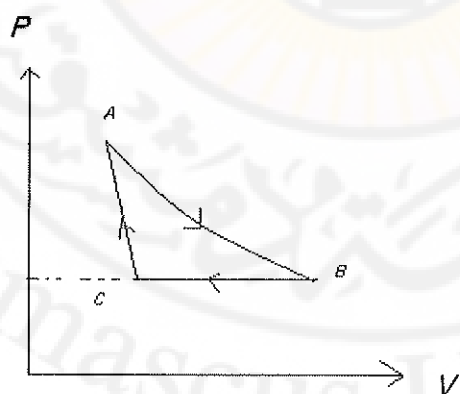
بينما التحول CA كظوم. حيث $V_A = 10l$, $V_B = 50l$, $V_C = 20l$

و كذلك $P_A = 5 atm$, $P_C = P_B = 1 atm$. و المطلوب :

1- حساب العمل الصافي في هذه الدورة.

2- كمية الحرارة الممتصة خلال الدورة.

3- حساب مردود هذه الدورة. يعطى: $R = 8.33 J/mol.K$



الشكل (5-26)

الفصل السادس

التوابع و المعادلات الترموديناميكية

- 6-1: تابع هلمهولتز
 - 6-2: تابع المحتوى الحراري
 - 6-3: - تابع جيبس
 - 6-4: معادلة جيبس - هلمهولتز
 - 6-5: معادلات ماكسويل
 - 6-6: معادلات TdS
 - 6-7: معادلة الطاقة
 - 6-8: معادلة المحتوى الحراري
 - 6-9: معادلة فرق السعتين الحراريتين
 - 6-10: معادلة نسبة السعتين الحراريتين
- مسائل



التوابع والمعادلات الترموديناميكية

يقدم القانون الثاني في الترموديناميك اختباراً جيداً لشروط التوازن، وكذلك لاتجاه التحولات المختلفة. فإذا كان تغير أنتروبية الجملة و مقدار تغير أنتروبية الوسط المحيط مساوياً للصفر من أجل أية عملية ترموديناميكية، تكون الجملة في حالة توازن مع محيطها من أجل هذه العملية. أما إذا كان تغير أنتروبية الجملة مع الوسط المحيط مقداراً سالباً من أجل عملية ما، فإن مثل هذه العملية لا يمكن أن تحدث حتى فترة طويلة جداً، وبالتالي لا يمكن أن تحدث أية عملية إلا إذا كان مقدار التغير في الانتروبية للجملة والوسط المحيط مقداراً موجباً.

في الكثير من الأحيان يكون تطبيق القانون الثاني في الترموديناميك غير ملائم، لأنه يتطلب إجراء تحليل للتغيرات الحادثة في الوسط المحيط والجملة الترموديناميكية. هذه التحليلات تتركز عادة على دراسة توابع خاصة للحالة، تدعى بالتوابع المميزة والتي يمكن تعريفها بأنها التوابع التي نستطيع بواسطتها وبواسطة مشتقاتها المختلفة وصف حالة الجملة وخواصها المختلفة. ويمكن أن نذكر على سبيل المثال من هذه التوابع: الطاقة الداخلية U ، الإنتالبية H ، تابع جيبس G ، الانتروبية S ... الخ.

وبالتالي نستطيع من خلال هذه التوابع استنتاج جميع المقادير الترموديناميكية الخاصة بالجملة المدروسة. وسوف نقوم في هذا الفصل بدراسة خواص جملة من التوابع والمعادلات الترموديناميكية التي تستخدم عادة في دراسة الجملة الترموديناميكية وتحديد خواصها والتحولات المختلفة التي تقوم فيها.

6-1: تابع هلمهولتز Helmholtz function

يعد هذا التابع أحد التوابع المميزة الذي يتبع لعدد من المتحولات الترموديناميكية. ويمكن أن يساعد في دراسة الخواص الترموديناميكية للجملة و

التحولات المختلفة التي تقوم بها هذه الجملة. ويسمى أحياناً تابع الطاقة الحرة للجملة. و يعرف هذا التابع بالعلاقة التالية:

$$A = U - TS \quad (6-1)$$

حيث يرمز لهذا التابع بالرمز A ، بينما U تمثل الطاقة الداخلية للجملة، أما T و S هما درجة الحرارة والانتروبية على الترتيب. ومن أجل عملية ترموديناميكية عكوسة لا متناهية في الصغر يمكن كتابة المعادلة (6-1) بالشكل:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (6-2)$$

ولكن باستخدام القانون الأول في الترموديناميك حيث:

$$dQ = dU + PdV \quad (6-3)$$

ومن القانون الثاني في الترموديناميك حيث: $dQ = TdS$ نجد المعادلة (6-3) تصبح بالشكل:

$$TdS = dU + PdV \quad (6-4)$$

بوضع المعادلة (6-4) في المعادلة (6-2) نجد:

$$dA = -PdV - SdT \quad (6-5)$$

فمن أجل تحول متساوي الدرجة وعكوس، نستطيع أن نكتب المعادلة (6-5) بالشكل:

$$dA = -PdV \quad (6-6)$$

حيث المقدار $SdT = 0$ وذلك بسبب ثبات درجة الحرارة. وكما وجدنا سابقاً أن المقدار PdV ليس إلا العمل الذي تقوم به الجملة عند تغير حجمها بالمقدار dV . فمن أجل هذا النوع من التحولات نجد أن تغير تابع هلمهولتز dA يساوي إلى العمل الذي تتجزه هذه الجملة. لذلك يطلق على هذا التابع أحياناً اسم تابع العمل. وبالتالي واستناداً إلى المعادلة (6-6) نستطيع حساب قيمة تابع هلمهولتز خلال أية عملية ترموديناميكية بإجراء تكامل للمعادلة (6-6) كما يلي:

$$A_f - A_i = - \int_i^f PdV \quad (6-7)$$

وبالتالي نستطيع القول: إن مقدار التغير في قيمة تابع هلمهولتز يساوي إلى قيمة العمل المنجز من قبل الجملة خلال التحول متساوي الدرجة.

أما في حالة قيام الجملة بعملية متساوية الحجم عكوسة، فإن المعادلة (6-5) تصبح بالشكل:

$$dA = -SdT \quad (6-8)$$

حيث المقدار $PdV = 0$ لأن الحجم ثابت. و بالطريقة نفسها نجد أن مقدار تغير قيمة تابع هلمهولتز في هذا التحول يعطى بالعلاقة:

$$A_f - A_i = - \int_i^f SdT \quad (6-9)$$

وفي الحالة العامة التي يكون تحول الجملة بين حالتين توازنتين مختلفتين هو عبارة عن تحول متساوي الدرجة ومتساوي الحجم، تصبح عندها المعادلة (6-5) بالشكل:

$$dA = 0 \quad (6-10)$$

وذلك لأن كل من dT و dV يساوي الصفر. تقتضي المعادلة (6-10) أن يكون التابع A ثابتاً خلال هذه العملية، أي:

$$A = \text{Const} \quad (6-11)$$

هذه الخواص المهمة لتابع هلمهولتز A هي على درجة كبيرة من الأهمية في الكيمياء وعلى وجه الخصوص عند الأخذ بعين الاعتبار التفاعلات الكيميائية التي تتم مترافقة بثبات درجة الحرارة وثبات الحجم. كما يمثل هذا التابع أيضاً أهمية في الفيزياء الإحصائية.

إن المعادلة (6-5) التي تعبر عن تعريف التابع dA تبين أن هذا التابع يتبع لكل من المتحولين، درجة الحرارة T والحجم V .

فعند ثبات درجة الحرارة T ومن المعادلة (6-6) نستطيع أن نكتب:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_T \quad (6-12)$$

وكذلك عند ثبات الحجم V ، ومن المعادلة (6-8) نستطيع أن نكتب:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (6-13)$$

يجدر الإشارة هنا فقط أنه من أجل العمليات العكوسة متساوية الدرجة ومتساوية الحجم يكون تابع هلمهولتز ثابتاً كما في المعادلة (6-11)، أما من أجل العمليات غير العكوسة فقد بينت التجربة أن مقدار تغير تابع هلمهولتز يكون دوماً سالباً، أي: $dA < 0$ وبالتالي نستطيع كتابة:

$$dA \leq 0 \quad (6-14)$$

حيث المساواة تخص الحالة الأولى، بينما المتراجحة تخص الحالة الثانية.

6-2: تابع المحتوى الحراري (الإنتالبية)

يعرف المحتوى الحراري للجملة الترموديناميكية بالتابع H الذي يعطى بالعلاقة الآتية:

$$H = U + PV \quad (6-15)$$

ولكي تقوم بدراسة خواص هذا التابع، يجب الأخذ بعين الاعتبار التغير في المحتوى الحراري الذي يحصل عندما تنتقل الجملة من حالة توازنية أولية إلى حالة توازنية نهائية. فإذا كان هذا الانتقال صغيراً جداً، يكون مقدار التغير في تابع المحتوى الحراري صغيراً أيضاً، حيث نستطيع عندها التعبير عن هذا التغير وفقاً للمعادلة (6-15) بالمعادلة:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (6-16)$$

وانطلاقاً من القانون الأول في الترموديناميك:

$$dQ = dU + PdV$$

تصبح المعادلة (6-16) بالشكل:

$$dH = dQ + VdP \quad (6-17)$$

بتقسيم طرفي المعادلة (6-17) على dT تصبح بالشكل:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dP}{dT} \quad (6-18)$$

فإذا فرضنا أن التحول يتم مع ثبات الضغط P عندها تتحول المعادلة (6-18) إلى الشكل:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad (6-19)$$

غير أن المقدار الأيمن في المعادلة (6-19) ليس إلا السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_P ، لذلك يمكن كتابة المعادلة (6-19) بالشكل:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (6-20)$$

فمن أجل تحول متساوي الضغط، نستطيع حساب مقدار التغير في قيمة تابع المحتوى الحراري من العلاقة:

$$H_f - H_i = Q \quad (6-21)$$

أي أن قيمة التغير خلال الانتقال من الحالة i إلى الحالة f تساوي إلى كمية الحرارة المنقلة في هذا التحول. من جهة ثانية أيضاً يمكننا حساب هذا التغير في قيمة الإنتالبية استناداً للمعادلة (6-20)، أي:

$$H_f - H_i = \int_i^f C_P dT \quad (6-22)$$

وبما أن التحولات متساوية الضغط ذات أهمية كبيرة مقارنة مع التحولات متساوية الحجم في الصناعة والكيمياء، لذلك فإن تابع الإنتالبية يكون مستخدماً لشكل أوسع في هذا الفرع من العلوم.

من جهة ثانية يمكننا أيضاً إيجاد مقدار التغير في قيمة تابع المحتوى الحراري من أجل تحول كظوم، حيث نستطيع أن نكتب انطلاقاً من المعادلة (6-17):

$$H_f - H_i = \int_i^f VdP \quad (6-23)$$

حيث تكون قيمة dQ معدومة؛ لأن التحول كظوم.

من جهة ثانية نستطيع التعبير عن المعادلة (6-17) باستخدام القانون الثاني في الترموديناميك بالعلاقة:

$$dH = TdS + VdP \quad (6-24)$$

حيث: $dQ = TdS$ من أجل عملية عكوسة. تبين المعادلة (6-24) أن التابع H يتبع لمتحولين هما: الضغط P والانتروبية S أي $H=f(P,S)$ ؛ لذلك يمكن كتابته بالشكل:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \quad (6-25)$$

بالمقارنة بين المعادلتين (6-24) و (6-25) نستنتج أن:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad (6-26)$$

6-3: تابع جيبس Gibbs Function

بالرغم من أن تابع هلمهولتز A يقدم لنا الكثير من المطلوب معرفته من صفات وخواص الجملة المدروسة، غير أن ارتباطه بثبات الحجم في أثناء التحولات، قد يشكل صعوبة في إنجاز مثل هذه الدراسات. و لتجاوز مثل هذه الصعوبات يمكن أن نعرف تابعاً ترموديناميكياً جديداً يرتبط أيضاً بمتحولات الجملة المدروسة. هذا التابع يرمز له بـ G ويدعى بتابع جيبس الذي يمكن تعريفه بالعلاقة الآتية:

$$G = H - TS \quad (6-27)$$

وفي حال كان التحول الذي تقوم به الجملة لا متناهٍ في الصغر، نستطيع كتابة المعادلة (6-27) بالشكل:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (6-28)$$

وباستخدام المعادلة (6-24) في المعادلة (6-28) تصبح بالشكل:

$$dG = VdP - SdT \quad (6-29)$$

ومن أجل تحول متساوي الدرجة تصبح المعادلة (6-29) بالشكل:

$$dG = VdP \quad (6-30)$$

حيث المقدار SdT معدوم بسبب ثبات درجة الحرارة. أما إذا كان التحول الذي تقوم به الجملة متساوي الضغط، عندها تأخذ المعادلة (6-29) الشكل:

$$dG = -SdT \quad (6-31)$$

حيث المقدار $VdP=0$ بسبب ثبات الضغط. أما إذا كان التحول العكوس الذي تقوم به الجملة متساوي الدرجة ومتساوي الضغط في آن واحد، فإن المعادلة (6-29) تؤول إلى الشكل:

$$dG = 0 \quad (6-32)$$

وهذا يعني أن:

$$G = \text{Const} \quad (6-33)$$

أي أنه في مثل هذا النوع من التحولات، يكون التغير في تابع جيبس معدوماً. أي أن هذا التابع تبقى قيمته ثابتة خلال هذا النوع من التحولات. وهذه الحالة مهمة جداً في التفاعلات الكيميائية التي تتم بثبات درجة الحرارة وعدم التغير في ضغط مكونات هذا التفاعل.

تعطي المعادلة (6-29) قيمة التغير في تابع جيبس من أجل تحول عكوس لا متناهٍ في الصغر، حيث تبين أن تابع جيبس يكون تابعاً لكل من الضغط P و درجة الحرارة T ، أي $G=f(P, T)$ ، ومنه يمكن كتابته بالشكل:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (6-34)$$

بمقارنة المعادلة (6-34) مع المعادلة (6-29) نستنتج أن:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (6-35)$$

4-6: معادلة جيبس - هلمهولتز

درسنا في الفقرات السابقة خواص كل من تابع جيبس و تابع هلمهولتز على حده، وبيننا علاقة كل منهما بالمتحولات الترموديناميكية المختلفة. غير أننا نستطيع إيجاد علاقة تربط بين هذين التابعين تساعد أيضاً في دراسة خواص الجملة الترموديناميكية.

ليكن G_i قيمة تابع جيبس للجملة عندما تكون في حالة توازنية ابتدائية i ودرجة حرارتها T ، وبعد تحول صغير جداً للجملة بحيث تصبح درجة حرارتها $T+dT$ ، فإن قيمة تابع جيبس تتغير حول الحالة التوازنية الابتدائية بالمقدار dG وقيمة التابع الكلية تصبح مساوية إلى: $G_i + dG_i$. كذلك يمكن أن نجد أن قيمة تابع جيبس عند الحالة التوازنية النهائية من أجل درجتى الحرارة T و $T+dT$ هي: G_f و $G_f + dG_f$. و بحسب المعادلة (6-35) نستطيع أن نكتب:

$$dG = -SdT \quad (6-36)$$

حيث الضغط P ثابت. فمن أجل الحالتين الابتدائية والنهائية نستطيع أن نكتب:

$$dG_i = -S_i dT, \quad dG_f = -S_f dT \quad (6-37)$$

بطرح جزأي المعادلة (6-37) من بعضهما البعض نستطيع أن نكتب:

$$d(G_f - G_i) = -(S_f - S_i) dT \quad (6-38)$$

أو بالشكل:

$$d\Delta G = -\Delta S dT \quad (6-39)$$

وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (6-40)$$

من جهة ثانية نستطيع من المعادلة (6-27) أن نكتب من أجل ثبات درجة الحرارة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6-41)$$

بتعويض قيمة ΔS من المعادلة (6-40) في المعادلة (6-41) تصبح:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (6-42)$$

بالمعالجة السابقة بنفسها نستطيع أن نستنتج من أجل تابع هلمهولتز A أن:

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right)_p \quad (6-43)$$

وبتعويض قيمة ΔS من المعادلة (6-43) في المعادلة (6-41) تصبح بالشكل:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right)_p \quad (6-44)$$

تعرف هذه المعادلة بمعادلة جيبس-هلمهولتز؛ لأنها تربط بين كل من تابع جيبس وتابع هلمهولتز.

5-6: معادلات مكسويل

تعرف معادلات مكسويل بأنها مجموعة من المعادلات الرياضية تربط بين جملة من المتحولات الترموديناميكية من خلال مشتقاتها الجزئية. وقد جرت العادة عند دراسة الجمل الترموديناميكية وتحولاتها المختلفة الاستفادة من التوابع الترموديناميكية الآتية:

- تابع الطاقة الداخلية U .

- تابع الإنتالبية H .

- تابع هلمهولتز A .

- تابع جيبس G.

إذ يمكن عد أي تابع من هذه التوابع تابعاً لاثنتين من المتحولات المعروفة وهي الضغط P، والحجم V، ودرجة الحرارة T. انطلاقاً من هذه التوابع الأربعة ومشتقاتها سوف نقوم باستنتاج أربع معادلات رياضية مختلفة تدعى بمعادلات مكسويل.

1- معادلة مكسويل الأولى

لتكن جملة ترموديناميكية تقوم بعملية عكوسة لا متناهية في الصغر بين حالتين توازيتين. بحسب القانون الأول في الترموديناميك يكون مقدار التغير في طاقتها الداخلية معطى بالعلاقة:

$$dU = TdS - PdV \quad (6-45)$$

إذا فرضنا أن التحول يتم عند ثبات الحجم V عندئذٍ نستطيع أن نكتب وفقاً للمعادلة (6-45):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (6-46)$$

أما عندما تكون الانتروبية ثابتة ، نجد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (6-47)$$

إن المعادلة (6-45) تبين أن الطاقة الداخلية تابعة لكل من الحجم والانتروبية، كما أن المعادلتين (6-46) و (6-47) تعطي المشتقات الجزئية للطاقة الداخلية بالنسبة للحجم والانتروبية على اعتبار أن المتحول الآخر ثابت. وإذا قمنا بحساب مشتق تابع الطاقة بالنسبة للمتحول الآخر انطلاقاً من المعادلتين (6-46) و (6-47) نجد:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (6-48)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (6-49)$$

إن الطرف الأيسر في المعادلتين (6-48) و (6-49) متساوٍ؛ لأنه يمثل مشتقات جزئية مختلفة التتالي للتابع نفسه؛ وبالتالي فإن الطرف الأيمن في كل من المعادلتين يكونان متساويين أيضاً، لذلك نستطيع أن نكتب:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (6-50)$$

تعبّر المعادلة (6-50) عن معادلة مكسويل الأولى.

2- معادلة مكسويل الثانية

من أجل تحول عكوس لا متناهٍ في الصغر، نستطيع أن نكتب:

$$dH = TdS + PdV \quad (6-51)$$

بفرض هذا التحول متساوي الحجم ومتساوي الانتروبية على التوالي، يكون:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad (6-52)$$

كذلك نجد:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad (6-53)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (6-54)$$

بالمساواة بين المعادلتين (6-53) و (6-54) نجد:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (6-55)$$

وهي تمثل معادلة مكسويل الثانية.

3- معادلة مكسويل الثالثة

يعرف تابع هلمهولتز من أجل تحول عكوس بالعلاقة:

$$dA = -PdV - SdT \quad (6-56)$$

وبشبات كل من درجة الحرارة والحجم خلال هذا التحول نجد:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P, \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (6-57)$$

كذلك نجد:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6-58)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6-59)$$

من العلاقتين (6-58) و (6-59) نجد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6-60)$$

وهي معادلة مكسويل الثالثة

4- معادلة مكسويل الرابعة

يعطى مقدار التغير في قيمة تابع جيمس من أجل تحول عكوس لا متناهٍ في الصغر بالعلاقة:

$$dG = VdP - SdT \quad (6-61)$$

إذا فرضنا ثبات الضغط ودرجة الحرارة نستنتج من المعادلة (6-61):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (6-62)$$

ومنه نجد أيضاً:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6-63)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (6-64)$$

بالمساواة بين المعادلتين (6-63) و (6-64) نجد:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (6-65)$$

وهي معادلة مكسويل الرابعة.

أخيراً يجب الإشارة إلى أن هذه المعادلات الأربع لا تعود لأي نوع من التحولات التي تقوم بها الجملة الترموديناميكية. وإنما تعبر عن أية حالة توازنية للجملة المدروسة.

6-6: معادلات TdS

هي جملة من المعادلات تربط أيضاً بين عدة متحولات من متحولات الجملة الترموديناميكية من خلال السعة الحرارية.

1- معادلة TdS الأولى

ليكن تابع أنترودية الجملة المدروسة تابعاً لكل من درجة الحرارة T والحجم V أي $S=f(T, V)$ فعندها نستطيع أن نعبر عن هذا التابع بالشكل التفاضلي الآتي:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (6-66)$$

بضرب طرفي هذه المعادلة بالمقدار T تصبح:

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (6-67)$$

غير أن المقدار $TdS=dQ$ ويصعب المعادلة:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (6-68)$$

تصبح المعادلة (6-67) بالشكل:

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (6-69)$$

وباستخدام معادلة مكسويل الثالثة في المعادلة (6-69) تصبح:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6-70)$$

تعتبر هذه المعادلة عن معادلة TdS الأولى. حيث يمكن إيجاد عدة تطبيقات لهذه المعادلة. فعلى سبيل المثال يمكن حساب كمية الحرارة التي يتم تبادلها مول واحد من غاز حقيقي يتبع معادلة فاندرفالز بعملية متساوية الدرجة من الحجم V_i حتى الحجم V_f مع الوسط المحيط. تعطى معادلة فاندرفالز كما رأينا بالعلاقة:

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

و منه نجد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

بوضع هذه النتيجة في معادلة TdS الأولى (70) تصبح:

$$TdS = C_V dT + RT \frac{dV}{V-b}$$

وبما أن العملية متساوية الدرجة أي ثابت $T \Leftarrow C_V dT = 0$ ، أي:

$$TdS = RT \frac{dV}{V-b}$$

وبما أن $dQ = Tds$ نجد:

$$dQ = RT \frac{dV}{V-b}$$

بمكاملة المعادلة الأخيرة بين V_i و V_f نجد:

$$Q = RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V-b}$$

$$Q = RT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$$

2- معادلة TdS الثانية

لدراسة خواص أخرى للجملة الترموديناميكية، يمكننا إدخال معادلة أخرى حيث نعتبر هنا أن أنتروبية الجملة تابع لكل من درجة الحرارة T والضغط P، أي: $S=f(T,P)$ و منه:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (6-71)$$

بضرب طرفي هذه المعادلة بالمقدار T تصبح:

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (6-72)$$

غير أن:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (6-73)$$

وباستخدام معادلة مكسويل الرابعة والمعادلة (6-73) في المعادلة (6-72) تصبح:

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (6-74)$$

وهي معادلة TdS الثانية. وتمتاز هذه المعادلة بعدة تطبيقات وأشهر تطبيقين هما:

- تغير الضغط في التحول العكوس متساوي الدرجة

عند ثبات درجة الحرارة T؛ فإن $dT=0$ وبالتالي المعادلة (6-74) تأخذ

الشكل الآتي:

$$TdS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

وبحسب العلاقة: $dQ=TdS$ نكتب:

$$Q = -T \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

غير أن:

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

وبالتالي:

$$Q = -T \int V \beta dP$$

حيث نستطيع القيام بإجراء هذا التكامل بعد معرفة كل من تبعية الحجم V و β للضغط. فمن أجل المواد الصلبة والسائلة تكون تبعية كل من الحجم ومعامل التمدد الحجمي β للضغط شبه مهملة، وبالتالي يمكن إخراج هذين العاملين خارج إشارة التكامل، فتصبح:

$$Q = -TV\bar{\beta} \int_{P_i}^{P_f} dP = -TV\bar{\beta}(P_f - P_i)$$

حيث تم استبدال قيم كل من الحجم V والثابت β بقيمها الوسطية. تبين هذه المعادلة أنه عند زيادة الضغط بشكل متساوي الدرجة فإن كمية من الحرارة سوف تخرج من الجملة على فرض أن $\bar{\beta}$ موجب. أما إذا كان $\bar{\beta}$ سالباً عندها سوف تمتص الجملة كمية من الحرارة.

- تغير الضغط في التحول الكظوم العكوس
في هذه الحالة يكون:

$$TdS = 0 = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

ومنه نجد أن:

$$dT = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

وبحسب تعريف معامل التمدد الحجمي β نستطيع أن نكتب:

$$dT = \frac{TV\beta}{C_P} dP$$

وفي حالة الأجسام الصلبة يكون تغير الحجم شبه مهمل مع درجة الحرارة، كما أن C_P تبقى ثابتة أيضاً، لذلك نستطيع أن نكتب:

$$\Delta T = \frac{TV\beta}{C_P} (P_f - P_i)$$

تبين هذه المعادلة أيضاً أن زيادة الضغط في التحولات الكظومة تؤدي إلى ازدياد في درجة حرارة الجملة على فرض أن $\bar{\beta}$ موجب، وإلى نقصان درجة الحرارة إذا كان $\bar{\beta}$ سالب.

3- معادلة TdS الثالثة

لتكن الطاقة الداخلية للجملة تابعة لكل من الحجم V والضغط P أي

$U=f(V,P)$ ، ومنه نستطيع أن نعبر عن هذا التابع بالشكل:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV \quad (6-75)$$

ولكن نعلم من القانون الأول والثاني في الترموديناميك:

$$TdS = dU + PdV \quad (6-76)$$

بوضع قيمة dU من المعادلة (6-75) في المعادلة (6-76) نجد:

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV \quad (6-77)$$

و يمكن كتابة المعادلة بالشكل:

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV \quad (6-78)$$

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P dV \quad (6-79)$$

حيث:

$$H = U + PV$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P$$

من جهة ثانية يمكن إعادة كتابة المعادلة (6-79) نجد:

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (6-80)$$

ومنه وبعد استخدام المعادلة (6-20) $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ تصبح بالشكل:

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (6-81)$$

تدعى هذه المعادلة بمعادلة TdS الثالثة.

6-7: معادلة الطاقة

لتكن جملة ترموديناميكية تقوم بعملية عكوسة لا متناهية في الصغر بين حالتين توازنتين مختلفتين، فيكون مقدار التغير في قيمة الطاقة الداخلية للجملة معطى بالعلاقة:

$$dU = TdS - PdV \quad (6-82)$$

فإذا أخذنا معادلة Tds الأولى (6-70) ووضعناها في المعادلة (6-82) تصبح:

$$dU = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV - PdV \quad (6-83)$$

وبإصلاح هذه المعادلة تصبح بالشكل:

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (6-84)$$

تبين هذه المعادلة أن الطاقة الداخلية تابعة لكل من درجة الحرارة T والحجم V، أي: $U = f(T, V)$ وبالتالي يمكن أن نكتب:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (6-85)$$

بمطابقة المعادلة (6-85) مع المعادلة (6-84) نستنتج أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (6-86)$$

وهذا ما وجدناه سابقاً، وكذلك نجد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (6-87)$$

تدعى المعادلة الأخيرة بمعادلة الطاقة. وباستخدام معادلة مكسويل الثالثة يمكن التعبير عن معادلة الطاقة بالشكل:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (6-88)$$

تساعد معادلة الطاقة هذه في حساب قيمة الطاقة الداخلية من أجل أي جملة عندما تكون معادلة الحالة لها محددة. فعلى سبيل المثال إذا كانت الجملة المدروسة تمثل غازاً كاملاً حيث تكون معادلة الحالة لهذه الجملة معطاة بالعلاقة:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (6-89)$$

وللتعويض في معادلة الطاقة (6-87) يجب حساب قيمة الحد من $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

معادلة الحالة، حيث نجد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \quad (6-90)$$

بوضع هذه القيمة في المعادلة (6-87) تصبح:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V} - P \quad (6-91)$$

وبحسب المعادلة (6-89) نجد أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (6-92)$$

تبين هذه المعادلة استقلالية الطاقة الداخلية لهذه الجملة عن الحجم V ، وتبعيتها فقط لدرجة الحرارة. أما إذا كانت الجملة المدروسة تمثل حالة غاز حقيقي، عندها تكون معادلة الحالة معطاة بالعلاقة:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (6-93)$$

ويمكن البرهان بسهولة أن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (6-94)$$

ومنه نجد أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} \quad (6-95)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (6-96)$$

فإذا عدنا للمعادلة (6-84) يمكن أن نكتب:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (6-97)$$

فإذا فرضنا أن الجملة قد انتقلت بين حالتين توازيتين مختلفتين عندها يمكن حساب الطاقة الداخلية من العلاقة:

$$dU = \int C_V dT + \frac{a}{V} + Const \quad (6-98)$$

تبين هذه المعادلة أن الطاقة الداخلية للجملة تزداد مع ازدياد الحجم وبقاء درجة الحرارة ثابتة.

8-6: معادلة المحتوى الحراري

عندما تقوم جملة ترموديناميكية بتحول عكوس لا متناه في الصغر بين

حالتين توازيتين، فإن مقدار التغير في تابع المحتوى الحراري للجملة يعطى بالعلاقة:

$$dH = TdS + VdP \quad (6-99)$$

ومن معادلة TdS الثانية (74) ووضعها في المعادلة (6-99) نجد:

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + VdP \quad (6-100)$$

وبإصلاح هذه المعادلة تصبح على الشكل:

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6-101)$$

تبين هذه المعادلة أن المحتوى الحراري يتبع لكل من درجة الحرارة T و الضغط P أي: $H=f(T,P)$ ومنه نستطيع أن نكتب:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (6-102)$$

بمطابقة المعادلة (6-102) مع المعادلة (6-101) نجد:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = C_p \quad (6-103)$$

وهو ما وجدناه سابقاً وكذلك نستنتج أن:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6-104)$$

هذه المعادلة تعرف بمعادلة المحتوى الحراري للجملة. ويمكننا تطبيق هذه المعادلة على حالة الغاز المثالي ومن ثم على حالة الغاز الحقيقي.

9-6: فرق السعتين الحراريتين C_P و C_V

عرفنا سابقاً كل من السعة الحرارية بثبات الضغط C_P والسعة الحرارية بثبات الحجم C_V . من خلال كل من كمية الحرارة Q والطاقة الداخلية U والانتروبية S . والمحتوى الحراري H . غير أننا نستطيع إيجاد علاقة تربط بين كل من C_P و C_V بدلالة متحولات ترموديناميكية مختلفة.

انطلاقاً من معادلتَي TdS الأولى والثانية وبعد المساواة بينهما نجد:

$$C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6-105)$$

بحل هذه المعادلة من أجل المقدار dT نجد:

$$dT = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_P - C_V} dV + \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P - C_V} dP \quad (6-106)$$

تبين هذه المعادلة أن درجة الحرارة T تابعة لكل من الحجم V والضغط P ، أي: $T=f(V,P)$ ومنه نستطيع أن نكتب:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \quad (6-107)$$

بمقارنة المعادلة (6-106) مع (6-107) نجد:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_P - C_V} \quad (6-108)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P - C_V} \quad (6-109)$$

من أية واحدة من المعادلتين (6-108) أو (6-109) نستنتج أن:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6-110)$$

تعبر هذه المعادلة عن الشكل الأول لمعادلة فرق السعتين الحراريتين.

من جهة ثانية وجدنا سابقاً أنه يمكننا التعبير عن معادلة الحالة للجملة بالشكل التفاضلي بالمعادلة:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (6-111)$$

من هذه المعادلة نجد أن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6-112)$$

بوضع المعادلة (6-112) في المعادلة (6-110) تصبح على الشكل الآتي:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6-113)$$

تمثل هذه المعادلة الشكل الثاني لمعادلة فرق السعتين الحراريتين. وهي تعتبر من أهم المعادلات الترموديناميكية وأشهرها. إذ يمكن أن نستنتج من هذه المعادلة الآتي:

1- بما أن المقدار $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ هو دوماً سالب من أجل المواد المعروفة جميعها، وكذلك المقدار $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$ موجب دوماً، فإن الفرق بين السعتين الحراريتين حسب المعادلة (6-113) هو موجب دوماً أي:

$$C_P - C_V > 0 \quad (6-114)$$

وبالتالي تكون C_P أكبر من C_V أي: $C_P > C_V$.

2- في حالة $T \rightarrow 0$ فإن $C_P \rightarrow C_V$ أو يمكن القول أنه في درجة الصفر المطلق تكون C_P مساوية إلى C_V ، أي: $C_P = C_V$.

3- تكون أيضاً $C_P = C_V$ عندما $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ مساوياً للصفر، ومثل هذا يحدث في الدرجة +4 للماء المقطر.

استناداً للمعادلة (6-113) يمكننا حساب فرق السعتين الحراريتين من أجل غاز كامل، حيث معادلة الحالة لهذا الغاز معلومة، أي $PV=RT$. ومن أجل

إتمام الحساب يجب أولاً حساب قيم الأقواس في الطرف الثاني من المعادلة (6-113) فنجد:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad (6-115)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \quad (6-116)$$

بتعويض هذه القيم في المعادلة (6-113) مع الاختصار تصبح بالشكل:

$$C_P - C_V = R \quad (6-117)$$

وهذا ما وجدناه سابقاً، حيث تعبر هذه المعادلة عن فرق السعتين الحراريتين من أجل الغاز الكامل.

يمكن أيضاً دراسة معادلة فرق السعتين الحراريتين من أجل حالة الأجسام الصلبة والسائلة، حيث تتم الدراسة في معظم الأحيان عند ثبات الضغط وبالتالي قياس C_P . أما C_V فيكون من الصعب تحديدها من أجل أي درجة، لذلك تكون معادلة فرق السعتين مناسبة لتحديد قيمة C_V بعد معرفة C_P وباقي المتغيرات. نعرف معامل التمدد الحراري متساوي الضغط للجسم المدروس بالعلاقة:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6-118)$$

وكذلك معامل الانضغاط متساوي الدرجة بالعلاقة:

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (6-119)$$

باستخدام المعادلتين (6-118) و (6-119) في المعادلة (6-113) نجد:

$$C_P - C_V = -T(\beta V)^2 \left(-\frac{1}{\alpha V}\right) \quad (6-120)$$

وبعد الإصلاح تصبح هذه المعادلة:

$$C_P - C_V = \frac{-TV\beta^2}{\alpha} \quad (6-121)$$

وهو أيضاً أحد أشكال معادلة فرق السعتين الحراريتين:

6-10: نسبة السعتين الحراريتين C_P و C_V

انطلاقاً من معادلتَي TdS الأولى والثانية وبعد اعتبار أن العملية التي تقوم

بها الجملة تتم بثبات الانتروبية S. فإن معادلة TdS الأولى تصبح بالشكل:

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = 0 \quad (6-122)$$

وكذلك معادلة TdS الثانية:

$$C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = 0 \quad (6-123)$$

ويقسمة المعادلتين (6-122) و (6-123) على بعضهما و إصلاحهما نجد:

$$\frac{C_P}{C_V} = - \left[\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \right] \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (6-124)$$

$$\frac{C_P}{C_V} = - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \right] \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (6-125)$$

من معادلة الحالة بالشكل التفاضلي نجد أن:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6-126)$$

و باستخدام هذه المعادلة في المعادلة (6-125) تصبح:

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (6-127)$$

وحسب تعريف معامل الانضغاط متساوي الدرجة المعادلة (6-119) نستطيع كتابة المعادلة (6-127):

$$\frac{C_P}{C_V} = (-V\beta) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (6-128)$$

وبالمثل لتعريف معامل الانضغاط متساوي الدرجة نستطيع تعريف معامل الانضغاط متساوي الانتروبية (أو الكظوم) بالعلاقة:

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (6-129)$$

وبالتالي نستطيع كتابة المعادلة (6-128) بالشكل:

$$\frac{C_P}{C_V} = (-V\beta) \left(\frac{1}{-V\beta_S} \right)$$

و منه و بعد الإصلاح يكون:

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\beta}{\beta_S} \right) \quad (6-130)$$

إن كلاً من β و β_S هي مقادير ثابتة؛ وبالتالي نسبتهما هي مقدار ثابت لذلك نستطيع كتابة المعادلة الأخيرة بالشكل:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (6-131)$$

وهذا ما وجدناه سابقاً، حيث الثابت γ أصبح محدداً، ويساوي إلى نسبة ثابتي الانضغاط.

أمثلة محلولة

مثال 1-6:

احسب قيمة المقدار $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ من اجل 1 كغ من غاز ثاني أكسيد الكربون في الدرجة 17°C و الضغط الجوي النظامي. علماً أن: $C_p=835.32(\text{J}/(\text{kg.K}))$ و $C_v=640.72(\text{J}/(\text{kg.K}))$ و $\rho=1.977 \text{ kg/m}^3$ و $\beta=0.0372(1/\text{K})$

الحل:

من معادلة الطاقة لدينا:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

هذه المعادلة يمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\beta V(-1/\alpha V) - P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -T\beta(1/\alpha) - P$$

لكن كما نعلم من معادلة فرق السعتين الحراريتين نكتب:

$$C_p - C_v = -\frac{TV\beta^2}{\alpha}$$

بتعويض هذه المعادلة في معادلة الطاقة الأخيرة نجد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{V\beta} - P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{835.32 - 640.72}{0.0372(1/1.977)} - 1.013 \times 10^5$$

$$= -0.9 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$$

هذا المقدار من أجل كغ واحد من المادة.



مسائل

1- تعطى معادلة الحالة لغاز من أجل الضغوط غير المرتفعة بالعلاقة:

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right)$$

حيث B يتعلق فقط بدرجة الحرارة، و المطلوب برهان أن معامل الانضغاط متساوي الدرجة يعطى بالعلاقة:

$$\alpha_T = \frac{1}{P + \frac{BRT}{V^2}}$$

2- غاز يتبع معادلة فاندرفالس و المطلوب إيجاد عبارة كل من الثابت α و β من أجل هذا الغاز.

3- يتبع غاز معادلة فاندرفالس و المطلوب:

1- إيجاد عبارة التفاضل التام للضغط dP .

2- بين أن التفاضل الجزئي الثاني المتخالف في المتحولات لنتيجة الطاب الأول متساوية.

3- أوجد قيمة المقدار $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

4- أحسب قيمة المقدار $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ من أجل بخار الماء في الدرجة $240^\circ C$ و

الحجم $8m^3$ على فرض أنه يتبع معادلة فاندرفالس. تعطى

$$a = 142 \text{ bar} \cdot m^6 \text{ و } b = 0.021 m^3$$

5- يسخن 2 mol من غاز الأكسجين من الدرجة $298^\circ K$ حتى الدرجة

$373^\circ K$ مع ثبات الضغط عند 1 atm. فإذا علمت أن السعة الحرارية

لهذا الغاز تتغير وفق المعادلة:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

أحسب كل من ΔH و كمية الحرارة Q خلال هذا التسخين. تعطى:

$$c = -1.67 \times 10^5 \text{ J.K/mol} \text{ و } b = 4.18 \times 10^{-3} \text{ J/mol.K}^2 \text{ و } a = 30 \text{ J/mol.K}$$

6- بين أنه من أجل غاز كامل أن:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{nR}{C_V + nR} \cdot \frac{T}{P}$$

7- برهن أنه من أجل غاز كامل أن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \frac{nRT}{C_V \cdot V}$$

8- بين أنه من أجل الغاز الكامل يكون:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{P}{C_V}$$

9- تعطى معادلة الحالة لمادة معينة في مجال صغير محدد من الضغط و درجة الحرارة بالعلاقة الآتية:

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{C}{T^3}$$

حيث C- ثابت. أوجد المعادلة الرياضية لتغير كل من المحتوى الحراري ΔH و الانتروبية ΔS من أجل عملية متساوية الدرجة.

10- انطلاقاً من معادلة الطاقة؛ أوجد علاقة المقدار $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$ بدلالة

المتحولات (P, V, T) ، ثم احسب قيمة هذا المقدار من أجل الغاز الكامل.

11- انطلاقاً من معادلة المحتوى الحراري؛ أوجد علاقة المقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$

بدلالة المتحولات (P,V,T)، ثم احسب قيمة هذا المقدار من أجل الغاز الكامل. ثم احسب المقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$.

12- انطلاقاً من معادلة المحتوى الحراري $dH = TdS + VdP$ برهن أن:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

ثم بين أنه يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بدلالة معامل مرونة الضغط γ بالشكل:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V.P.\gamma$$

13- بفرض أن تابع الطاقة الداخلية يتبع لكل من الضغط و درجة الحرارة،

أي: $U=f(P,T)$ ، برهن أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P.V.\beta$$

ثم بين أنه يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بدلالة معامل التمدد الحجمي β بالشكل:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + V.\beta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

14- بفرض أن تابع الانتروبية يتبع لكل من الضغط و درجة الحرارة، أي:

$S=f(P,T)$ ، برهن أن:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T.V.\beta}{C_P}$$

حيث β معامل التمدد الحجمي.



الفصل السابع

توازن الأطوار

Phases Equilibrium

- 7-1: معادلة كلوزيوس - كلايرون
- 7-2: الخواص المولية الجزئية
- 7-3: الكمون الكيميائي
- 7-4: حساب الكمونات الكيميائية
- 7-5: مدخل في مفهوم التوازن
- 7-6: التوازن بين طورين لمكون وحيد
- 7-7: توازن جملة مؤلفة من عدة مكونات ذات أطوار متعددة
- 7-8: قاعدة جيبس للأطوار
- 7-9: المخطط الطوري لمكون واحد
- 7-10: المخطط الطوري لمكونين اثنين



توازن الأطوار Phases Equilibrium

تسمح جميع معادلات التوازن بين الأطوار بالتنبؤ عن كيفية تغير ضغط البخار أو نقاط التجمد، أو نقاط الانصهار مع التركيز. ولكنها لا تستطيع أن تعطينا القيم الفعلية لكل منها أو لقيم درجات حرارة التوازن وتغيراتها مع التراكيز العالية للمحاليل. مثل هذه المعلومات يتم الحصول عليها عادة من التجربة والتي يتم عادة إظهارها على شكل مخطط بياني يدعى المخطط الطوري.

7-1: معادلة كلوزيوس - كلبيرون :

نوقشت في الفصل السادس بعض العلاقات والمعادلات المهمة التي تفيد في دراسة الخواص الترموديناميكية للمواد. من بين هذه المعادلات كانت معادلات ماكسويل. يمكن استخدام هذه المعادلات في دراسة التحولات الطورية المختلفة . وبغية دراسة حالة التحولات الطورية لا بد من إيجاد علاقات تمكن القيام بحساب التغيرات في التوابع الترموديناميكية، مثل: الانتروبية، والطاقة الداخلية والإنتالبية المرافقة للتحولات الطورية عند درجة حرارة وضغط محددين.

ليكن التحول الطوري بين طور سائل مشبع إلى طور بخاري (غازي) مشبعاً عند درجة حرارة محددة. من أجل التحول الطوري متساوي الدرجة والضغط، فإننا نستطيع أن نكتب:

$$dH = TdS$$

حيث إن $dP=0$ و بمكاملة هذه المعادلة على طرفي التحول الطوري نستطيع أن نكتب:

$$S_g - S_f = \frac{H_g - H_f}{T}$$

هذه المعادلة تبين أن قيمة التغير في الانتروبية المرافقة للتحويل الطوري بين طور سائل مشبع إلى طور غازي مشبع يساوي إلى مقدار تغير الإنتالبية مقسوماً على درجة حرارة التحويل التي تبقى ثابتة خلال التحويل. وبالمشابهة يتم حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية عند الانتقال من طور سائل إلى طور غازي من المعادلة:

$$U_g - U_f = H_g - H_f - P(V_g - V_f)$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

و انطلاقاً من معادلة ماكسويل الثالثة (6-60) نكتب :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

خلال عملية التحويل الطوري عند درجة حرارة محددة، فإن الضغط يكون مستقلاً عن الحجم، و يحدد بواسطة درجة الحرارة فقط. وبالتالي فإن القيمة $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ تحدد بواسطة درجة الحرارة وعندها نكتب :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

حيث الدليل sat يشير إلى أن المشتق هو ميل المنحني $P=f(T)$ في حالة الإشباع عند نقطة بدرجة الحرارة المعتبرة ثابتة خلال عملية التحويل الطوري؛ وبالتالي نستطيع أن نكتب أيضاً :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

بما أن الطرف الأيمن من هذه المعادلة محدد عند درجة حرارة معينة، فإن مكاملة هذه المعادلة تصبح :

$$S_g - S_f = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} (V_g - V_f)$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{S_g - S_f}{V_g - V_f}$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{H_g - H_f}{T(V_g - V_f)} \quad (7-1)$$

هذه المعادلة تدعى معادلة كليرون. يمكن تطبيق هذه المعادلة على عملية التصليد أو الانصهار عند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط. لذلك يمكن كتابة معادلة كليرون بشكل عام بالشكل :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')}$$

حيث () و () تشير إلى الطورين المتجاورين على الترتيب .

تبين معادلة كليرون أن ميل منحنى الإشباع على المخطط الطوري يتعلق بإشارة تغير كل من الحجم و الإنتالبية المرافقة للتحويل الطوري، في معظم الحالات عندما يترافق التحويل الطوري بزيادة في الإنتالبية فإن التغير في الحجم يكون بالزيادة أيضاً، وبالتالي يأخذ المقدار $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat}$ قيمة موجبة أي $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} > 0$. ولكن في حالة انصهار الجليد وكذلك بعض المواد؛ فإن الحجم سوف يتناقص عند التحويل الطوري؛ وبالتالي ميل منحنى الإشباع للتحويل (صلب - سائل) من أجل هذه المواد يكون سالباً أي: $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} < 0$.

يمكن اشتقاق شكل تقريبي آخر للمعادلة (7-1) من خلال الفرضيتين الآتيتين: (1) اعتبار V_f مهملأ أمام الحجم V_g . وكذلك (2) الضغط صغير جداً

بشكل كافٍ حتى يمكن حساب V_g من معادلة الحالة للغاز الكامل، أي

$$V_g = \frac{RT}{P} \text{ وبالتالي نكتب:}$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{H_g - H_f}{RT^2 / P}$$

أو بالشكل:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{sat} = \frac{H_g - H_f}{RT^2}$$

هذه المعادلة تدعى معادلة كلوزيوس - كلبيرون.

7-2: الخواص المولية الجزئية Partial Molal Properties:

يهتم هذا الجزء بمفهوم الخاصية المولية الجزئية وكيفية استخدامها، حيث يؤدي هذا المفهوم دوراً مهماً لاحقاً عند مناقشة الجمل متعددة المكونات. أي خاصة ترموديناميكية عامة شاملة، مثل x من أجل طور واحد ومكون واحد تكون تابعة لمتحولين مستقلين بشكل أكيد وإلى مقدار العينة. لنختار كل من الضغط ودرجة الحرارة كمتحولين مستقلين، وكذلك عدد مولات الجملة n لقياس حجم العينة، وعندها نكتب:

$$X = f(T, p, n)$$

ومن أجل طور وحيد متعدد المكونات نستطيع أن نكتب أن الخاصية الترموديناميكية X تكون تابعة لكل من الضغط ودرجة الحرارة وكذلك عدد مولات كل مكون، أي:

$$X = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

إذا فرضنا أن كل عدد مولي ازداد بمقدار العامل α فإن مقدار العينة سوف يزداد بالعامل نفسه، وبالتالي فإن الخاصية الترموديناميكية X يكون لها السلوك نفسه أي نكتب:

$$\alpha X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = X(T, P, \alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_i)$$

باشتقاق هذه المعادلة بالنسبة للعامل α على فرض الضغط و درجة الحرارة

ثابتة وقيم محددة لعدد المولات نستطيع أن نكتب :

$$X = \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

هذه المعادلة تتعلق بقيم α . وفي الحالة الخاصة عندما $\alpha = 1$ نكتب

$$X = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i}$$

حيث n_i تشير إلى المكونات جميعها التي اعتبرت ثابتة باستثناء n_i منه. نستطيع أن نعرف الخاصة المولية الجزئية بالمعادلة :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i}$$

إن هذه الخاصة المولية هي خاصة في حالة المزيج وهي ليست خاصة بسيطة للمكون الوحيد i . غير أنه يمكن الإشارة إلى أن الخاصة X_i في الحالة العامة تكون تابعة لكل من الضغط ودرجة الحرارة ولمكونات المزيج.

من المعادلات السابقة نستطيع أن نكتب:

$$X = \sum_{i=1}^j n_i \bar{X}_i$$

بتطبيق خاصة المعادلة الأخيرة على التوابع الترموديناميكية المعروفة، مثل:

الحجم، الطاقة الداخلية، الإنتالبية، والانتروبية نستطيع أن نكتب :

$$V = \sum_{i=1}^j n_i \bar{V}_i$$

$$U = \sum_{i=1}^j n_i \bar{U}_i$$

$$H = \sum_{i=1}^j n_i \bar{H}_i$$

$$S = \sum_{i=1}^j n_i \bar{S}_i$$

حيث $\bar{V}_i$ ، $\bar{U}_i$ ، $\bar{H}_i$ ، $\bar{S}_i$. تمثل كلاً من الحجم، والطاقة الداخلية، الإنتالبية والانتروبية المولية الجزئية على الترتيب.

7-3: الكمون الكيميائي

عند دراسة خواص المزائج والمحاليل و سلوكها فان أهم التتابع الترموديناميكية المناسبة لذلك هو تابع جيبس المولي الجزئي بشكل خاص. هذه الكمية تؤدي الدور الرئيس لكل من التوازن الكيميائي والتوازن الطوري. ولأن أهميته في دراسة الجمل متعددة المكونات، فإن تابع جيبس المولي الجزئي للمكون i يعطى اسماً خاصاً، وكذلك رمزاً خاصاً. هذا الاسم يدعى الكمون الكيميائي للمكون i ويرمز له بـ μ_i و يعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

وكما درجة الحرارة والضغط فإن الكمون الكيميائي μ_i هو أيضاً خاصية مهمة. واستناداً إلى الخاصية المولية الجزئية نستطيع أن نكتب :

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \mu_i \quad (7-2)$$

من جهة ثانية نستطيع أن نكتب :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

لكن كما نعلم أن:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S$$

إذن نستطيع أن نكتب :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i$$

كذلك نكتب بمفاضلة المعادلة (7-2):

$$dG = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^j n_i d\mu_i$$

بمطابقة هاتين المعادلتين نجد أن:

$$VdP - SdT = \sum_{i=1}^j n_i d\mu_i$$

تدعى هذه المعادلة معادلة جيبس - دوهم.

7-4: حساب الكمونات الكيميائية

يتم في هذه الفقرة دراسة الكمون الكيميائي من أجل حالتين مهمتين؛ ألا وهما: حالة جملة مؤلفة من مكون وحيد ذات طور واحد، ثم حالة جملة مؤلفة من مزيج من الغازات الكاملة.

عندما تكون الجملة مؤلفة من مكون وحيد و في طور واحد؛ فإن المعادلة

(7-2) تكتب بالشكل:

$$G = n\mu \quad (7-3)$$

هذه المعادلة يمكن التعبير عنها كما يلي:

$$\mu = \frac{G}{n} = \bar{g} \quad (7-4)$$

حيث يمثل المقدار $\bar{g}$ تابع جيبس من أجل مول واحد.

إن الحالة الأكثر أهمية تعد حالة مزيج مجموعة من الغازات الكاملة. تعطى كل من الإنتالبية و الانتروبية لمزيج من الغازات الكاملة بالعلاقات:

$$H = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T) \quad (7-5)$$

$$S = \sum_{i=1}^j n_i \bar{S}_i(T, P_i) \quad (7-6)$$

حيث يمثل P_i الضغط الجزئي للمكون i من المزيج. و استناداً إلى تعريف تابع جيبس يكون:

$$G = H - TS = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T) - T \sum_{i=1}^j n_i \bar{S}_i(T, P_i) \quad (7-7)$$

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \{ \bar{h}_i(T) - T \bar{S}_i(T, P_i) \} \quad (7-8)$$

باستعمال تابع جيبس المولي تكتب المعادلة (7-8) بالشكل:

$$\bar{g}_i(T, P_i) = \bar{h}_i(T) - T \bar{S}_i(T, P_i) \quad (7-9)$$

و بالتالي يمكن إعادة كتابة المعادلة (7-8) بالشكل:

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \bar{g}_i(T, P_i) \quad (7-10)$$

بمطابقة المعادلة (7-10) مع المعادلة (7-2) نجد:

$$\mu_i = \bar{g}_i(T, P_i) \quad (7-11)$$

هذه المعادلة تبين أن الكمون الكيميائي للمكون i في المزيج الغازي يساوي إلى تابع جيبس المولي للمكون نفسه محسوباً عند درجة الحرارة للمزيج و الضغط الجزئي للمكون i في المزيج.

استناداً إلى المعادلتين (7-11) و (7-9) يكون:

$$\mu_i = \bar{h}_i(T) - T \bar{S}_i(T, P_i) \quad (7-12)$$

لكن كما هو معلوم أن إنتروبية المكون i في المزيج الغازي تعطى بالعلاقة:

$$\bar{S}_i(T, P_i) = \bar{S}_i^0(T) - R \ln \frac{y_i P}{P_0} \quad (7-13)$$

حيث P_0 هو الضغط الجوي النظامي و الذي يساوي $P_0 = 1 \text{ atm}$. بينما y_i يمثل الجزء المولي من المكون i في المزيج عند الدرجة T و الضغط P ؛ و بالتالي يمكن إعادة كتابة المعادلة (7-12) بالشكل:

$$\mu_i = \bar{g}_i^0 + RT \ln \frac{y_i P}{P_0} \quad (7-14)$$

حيث $\bar{g}_i^0$ يمثل تابع جيبس المولي للمكون i في المزيج محسوباً عند الدرجة T و الضغط 1 atm .

5-7: مدخل في مفهوم التوازن

يقال: إن الجملة في حالة توازن ترموديناميكي في خواص مكونات الجملة عندما لا توجد تغيرات ظاهرة للعين تحدث فيها. إن الشرط الهام من أجل التوازن هو تجانس درجة حرارة الجملة، و بالتالي لا يوجد انتقال للحرارة بين أجزائها المختلفة؛ هذا يعني أن الجملة معزولة. كما لا توجد قوى غير توازنية بين أجزائها. هذه الشروط تقتضي أن تكون الجملة في حالة توازن حراري و ميكانيكي. غير أن ذلك غير كافٍ في الحالة العامة؛ إذ يمكن أن يحدث تفاعل كيميائي ما أو انتقال لكتلة معينة من المادة بين طورين مختلفين للجملة، مما يعني عدم حدوث حالة

التوازن في الجملة؛ لذلك لابد من دراسة الشروط و المعايير اللازمة كي تكون الجملة في حالة توازن عام.

لتكن حالة جملة بسيطة قابلة للانضغاط و ذات كتلة محددة، كما أن ضغط و درجة حرارة الجملة ثابتان من أجل حالة معينة، بحسب القانون الأول في الترموديناميك يكون:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (7-15)$$

أو بالشكل التالي على اعتبار الحجم متغيراً:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (7-16)$$

و باعتبار درجة الحرارة ثابتة من أجل حالة معينة للجملة؛ فإن إنتروبية الجملة تعطى بالعلاقة:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \partial \sigma \quad (7-17)$$

حيث يمثل المقدار σ الانتروبية الناتجة عن اللاعكوسة الداخلية خلال العملية التي تقوم بها الجملة. من المعادلات السابقة يكون:

$$TdS - dU - PdV = T\partial \sigma \quad (7-18)$$

إن الانتروبية تكون موجودة في العمليات الفعلية جميعها و تكون محفوظة فقط في حالة غياب العمليات غير العكوسة، و بالتالي استناداً إلى المعادلة (7-18)؛ فإن العمليات ممكنة الحدوث هي التي تحقق $\partial \sigma \geq 0$ أي:

$$TdS - dU - PdV \geq 0 \quad (7-19)$$

يمكن استخدام المتراجحة (7-19) عند دراسة توازن الجمل التي تفترض ثبات الحجم و الجملة معزولة، وهذا يقتضي أن يكون كل من $dU=0$ و كذلك $dV=0$ ؛ مما يعني بحسب المعادلة (7-19) أن:

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (7-20)$$

هذه المتراجحة تبين حدوث العملية في الاتجاه الذي يسبب زيادة الانتروبية.

من جهة ثانية تعد حالة ثبات كل من الضغط و درجة الحرارة مهمة جداً عند دراسة حالة التوازن الكيميائي والطورى لمكونات الجملة. إن تابع جيبس للجملة المدروسة يعطى بالعلاقة:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (7-21)$$

أو بالشكل التفاضلي:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (7-22)$$

هذه المعادلة يمكن ترتيبها بالشكل:

$$dG - VdP + SdT = -(TdS - dU - PdV) \quad (7-23)$$

استناداً إلى المتراجحة (7-19) يمكن إعادة كتابة المعادلة (7-23) بالشكل:

$$dG - VdP + SdT \leq 0 \quad (7-24)$$

هذا التباين العكسي في الاتجاه مقارنة مع المتراجحة (7-19) ناتج عن وجود إشارة الناقص في المعادلة (7-23)، وبالتالي نستنتج من المعادلة (7-24) أن العملية ممكنة الحدوث عند ثبات الضغط و درجة الحرارة هي العملية التي يتحقق فيها الشرط:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (7-25)$$

تبين هذه المتراجحة أن تابع جيبس لأي جملة في حالة ثبات الضغط ودرجة الحرارة يكون متناقصاً خلال العملية غير العكوسة.

إن كل خطوة تقوم بها الجملة تؤدي إلى إنقاص قيمة تابع جيبس فان الجملة تقترب شيئاً فشيئاً من حالة التوازن، وبالتالي إن حالة التوازن هي فقط الحالة التي يكون فيها لتابع جيبس نهاية صغرى. أي:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (7-26)$$

وبالتالي تمثل المعادلة (7-26) شرط حدوث التوازن في الجملة.
لقد سبق وعرفنا تابع جيبس بدلالة الكمون الكيميائي بالعلاقة:

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \mu_i$$

أو بالشكل التفاضلي:

$$(dG)_{T,P} = \sum_{i=1}^j dn_i \mu_i \quad (7-27)$$

وبالتالي استناداً إلى المعادلة (7-26) يمكن كتابة شرط التوازن بدلالة الكمون الكيميائي بالشكل:

$$\sum_{i=1}^j \mu_i dn_i = 0 \quad (7-28)$$

7-6: التوازن بين طورين لمكون نقي وحيد

لتكن جملة مؤلفة من مكون نقي واحد و يحتوي على طورين مختلفين في حالة توازن. و هذا يعني أن كلا من الطورين في درجة الحرارة و الضغط نفسيهما. و بالتالي يكون تابع جيبس للجملة على الشكل:

$$G = n_1 \bar{g}_1(T,P) + n_2 \bar{g}_2(T,P) \quad (7-29)$$

بمفاضلة المعادلة (7-29) عند ثبات كل من الضغط و درجة الحرارة تصبح بالشكل التالي:

$$(dG)_{T,P} = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 \quad (7-30)$$

بما أن كمية المادة الموجودة في الطورين تبقى ثابتاً عند التحولات الطورية، فإن أية زيادة في كمية المادة في أحد الطورين يرافقه نقصان في كمية المادة في الطور الآخر. هذا يعني أن: $dn_1 = -dn_2$ و بالتالي تصبح المعادلة بالشكل:

$$(dG)_{T,P} = (\bar{g}_1 - \bar{g}_2) dn \quad (7-31)$$

بما أن الجملة في حالة توازن و بحسب المعادلة (7-26) فإن المعادلة الأخيرة (7-31) تصبح:

$$(\bar{g}_1 - \bar{g}_2)dn = 0 \quad (7-32)$$

و منه نستنتج أنه عند التوازن يكون:

$$\bar{g}_1 = \bar{g}_2 \quad (7-33)$$

تبين هذه المعادلة أن الجملة المتواجدة في حالة توازن يكون لتابع جيبس المولي قيم متساوية في أطوار الجملة جميعها.

7-7: توازن جملة مؤلفة من عدة مكونات ذات أطوار متعددة

تهتم هذه الفقرة بدراسة توازن جملة مؤلفة من عدة مكونات مختلفة و تحتوي على عدد من الأطوار. كما أن كل طور يمكن أن يحتوي على عدد من المكونات. لتكن الجملة المؤلفة من مكونين اثنين هما: المكون A، و المكون B الموزعين على الطورين المختلفين (1) و (2) الموجودين في الضغط و درجة الحرارة نفسيهما. استناد إلى المعادلة (7-27) يكون من أجل كل طور:

$$dG_1 = \mu_{1A}dn_{1A} + \mu_{1B} + dn_{1B} \quad (7-34)$$

$$dG_2 = \mu_{2A}dn_{2A} + \mu_{2B} + dn_{2B} \quad (7-35)$$

وبسبب انحفاظ كمية المادة لكل مكون يمكن أن نكتب:

$$dn_{1A} = -dn_{2A}, \quad dn_{1B} = -dn_{2B} \quad (7-36)$$

وبالتالي يكون تغير تابع جيبس الكلي عند هذا الانتقال معطى بالعلاقة:

$$dG = dG_1 + dG_2 \quad (7-37)$$

ومنه استنادا للمعادلة (7-36) يمكن إعادة كتابة المعادلة (7-37):

$$dG = (\mu_{1A} - \mu_{2A})dn_{1A} + (\mu_{1B} - \mu_{2B})dn_{1B} \quad (7-38)$$

عند حدوث التوازن بين الطورين المختلفين يكون لتابع جيبس قيمة معدومة $dG=0$ و بالتالي يكون:

$$(\mu_{1A} - \mu_{2A})dn_{1A} + (\mu_{1B} - \mu_{2B})dn_{1B} = 0 \quad (7-39)$$

و بما أن تغيرات كل من n_{1A} , n_{1B} تكون بشكل مستقل؛ فإن المعادلة (7-39) تعطي:

$$\mu_{1A} = \mu_{2A} , \quad \mu_{1B} = \mu_{2B} \quad (7-40)$$

من هذه المعادلة نستنتج أن الكمون الكيميائي لكل مكون في حالة التوازن له القيمة نفسها من أجل كل الأطوار.

إن فهم معنى أو دلالة الكمون الكيميائي في حالة توازن الأطوار يمكن الحصول عليه بشكل مبسط من خلال فرض أن كمون المكون B في الجملة المدروسة السابقة نفسه في كلا الطورين أي: $\mu_{1B} = \mu_{2B}$. وفقا لهذه الفرضية تصبح المعادلة (7-38) بالشكل:

$$dG = (\mu_{1A} - \mu_{2A})dn_{1A} \quad (7-41)$$

إن أية عملية تلقائية تقوم بها الجملة عند ثبات الضغط و درجة الحرارة تقتضي تناقص قيمة تابع جيبس؛ أي: $(dG)_{T,P} < 0$ عندها تكتب المعادلة (7-41) بالشكل:

$$(\mu_{1A} - \mu_{2A})dn_{1A} < 0 \quad (7-42)$$

من هنا يمكن أن نجد ما يلي:

- عندما يكون كمون المكون A في الطور الأول أكبر منه في الطور الثاني أي: $\mu_{1A} > \mu_{2A}$ فإن هذا يقتضي أن يكون: $dn_{1A} < 0$. هذا يعني أن المكون A ينتقل من الطور الأول إلى الطور الثاني.
- أما في الحالة $\mu_{1A} < \mu_{2A}$ هذا يقتضي أن يكون: $dn_{1A} > 0$ و بالتالي المكون A ينتقل من الطور الثاني إلى الطور الأول.

- عند حالة التوازن يكون: $\mu_{1,A} = \mu_{2,A}$ ، و بالتالي لا يوجد انتقال للمادة بين الطورين المختلفين.

من هذه المناقشة نستنتج أن الكمون الكيميائي يمكن اعتباره مقياساً لما يعرف "قابلية التسرب" للمكونات. فإذا اختلفت قيمة الكمون الكيميائي لمكون ما في طورين مختلفين كان هذا المكون قابلاً للتسرب من الطور ذي الكمون المرتفع إلى الطور ذي الكمون المنخفض.

7-8: قاعدة جيبس للأطوار:

من المعروف أن المادة توجد عادة على شكل أربع حالات هي: الحالة الغازية، و الحالة السائلة، و الحالة الصلبة، و حالة البلازما. هذه الحالات المختلفة للمادة تدعى أو تسمى بالأطوار؛ وبالتالي يمكن تعريف الطور بأنه العينة المتجانسة من المادة أو هو مجموعة من العينات المتماثلة المتجانسة. الغاز أو مزيج الغازات تمثل طوراً مفرداً (وحيداً)، و السائل الصافي أو المحلول السائل يمثل أيضاً طوراً وحيداً. البلورة الوحيدة أو مجموعة البلورات المتماثلة، مثل: السكر، وملح الطعام تمثل أيضاً طوراً وحيداً.

تحت شروط غير توازنية أو عندما توجد متغيرات أخرى، مثل: الضغط الذي يسبب اختلافاً داخل الطور (مثل الجاذبية)؛ فإن الطور سوف يحتوي على خصائص متغيرة بشكل مستمر بداخل حدوده. ولكننا هنا ندرس فقط حالة الطور المتجانس، حيث توجد داخل حدود كل طور شروط توازنية محددة. فعلى سبيل المثال إذا كان الماء السائل في حالة توازن مع بخاره، فإن البخار والماء يمكن أن ضغطاً يساوي إلى ضغط البخار للسائل. وإذا أضفنا الكحول إلى الماء؛ فإن الضغط الجزئي لبخار الكحول يساوي إلى ضغط بخار الكحول في المحلول.

ليكن p يمثل عدد الأطوار، و c يمثل عدد المكونات المستقلة في الجملة. إذا كان عدد الأطوار p ، هذا يعني وجود:

$$(p-p) + \dots + (p-3) + (p-2) + (p-1)$$

حداً فاصلاً (تخوم) ممكناً، وبالتالي هذا يعني وجود $(p-1)$ شرطاً مستقلاً من أجل حالة التوازن. فإذا فرضنا وجود أربع أطوار هي a, b, c, d ، نستطيع الحصول على عدد الحدود الطورية التالية: $a/b, a/c, a/d, b/c, b/d, c/d$ أي $1+2+3=6$ ستة حدود. علاوة على ذلك؛ فإن التوازن بين الطور a والطور b وكذلك بين الطورين b و c يسبب وجود توازن بين الطورين a و c . كذلك التوازن بين الطورين c و d يؤدي إلى وجود توازن بين الطورين d و a ، وكذلك بين الطورين d و b . وهنا يمكن القول: إن الحدود a/b و b/c و c/d تمثل سطوحاً فيما بينها، وكذلك الحدود بين الأطوار $a/c, a/d$ و b/d .

أما في حالة وجود أكثر من مكون واحد؛ فإن تركيز كل مكون سوف يكون مختلفاً في كل طور من الأطوار p . فمن أجل c مكون، سوف يوجد $(c-1)$ تركيزاً؛ وبالتالي فإن العدد الكلي للمتحولات هو: $(c-1)$ من أجل كل طور من الأطوار p ، مضافاً إليه المتحولات الخارجية التي تؤخذ عادة مثل درجة الحرارة، والضغط، و بالتالي يكون العدد الكلي للمتحولات هو:

$$P(c-1)+2 \quad (7-43)$$

وذلك من أجل c مكون في p طور. إن الشروط على حالة التوازن هي: $(p-1)$ من أجل كل مكون ضمن الحدود الطورية؛ وبالتالي فإن العدد الكلي للشروط من أجل c مكون هو:

$$C(p-1) \quad (7-44)$$

إذا فرضنا أن v يمثل عدد المتحولات المستقلة و e يمثل عدد المعادلات بين هذه المتحولات، فإن الحل الوحيد يتواجد فقط عندما يكون $e=v$. إذا كان $v > e$ يوجد عدد محدد من الحلول يمكن إيجادها. إن عدد درجات الحرية يساوي:

$$F=v-e \quad (7-45)$$

فقد بين جيبس أنه إذا كان c مكوناً موزعاً على p طوراً في حالة توازن، فإن عدد درجات الحرية يكون مساوياً بحسب العلاقة (7-45) :

$$F = p(c-1) + 2 - c(p-1) \quad (7-46)$$

$$F = c - p + 2 \quad (7-47)$$

تمثل المعادلة (7-47) قاعدة جيبس للأطوار، وذلك بوجود متحولين خارجيين هما: درجة الحرارة، والضغط. هذه المعادلة تمثل الأسس المنطقية في بناء المخططات الطورية. يمكن الإشارة إلى أن هذه المعادلة يمكن تعديلها إذا كان عدد المتحولات الخارجية أقل أو أكثر من اثنين.

7-9: المخطط الطوري لمكون واحد

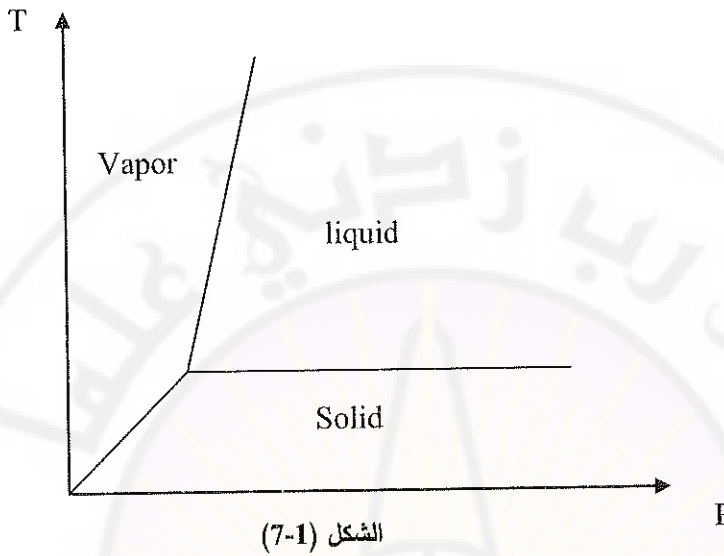
تعد المادة النقية الأحادية أبسط مثال على دراسة التوازن الطوري للأطوار الممكن أن تتواجد بها هذه المادة. استناداً إلى معادلة جيبس للأطوار (7-47) بوضع عدد المكونات $C=1$ يكون عدد درجات الحرية F لهذه الجملة في هذه الحالة مساوياً إلى:

$$F = 3 - P \quad (7-48)$$

هذه المعادلة تبين أن العدد الأعظمي للأطوار التي يمكن أن يتواجد فيها هذا المكون الوحيد هو ثلاثة فقط. وفي الحالة التي يكون فيها عدد الأطوار أقل من ثلاثة أطوار؛ فإن عدد درجات الحرية يمكن أن تكون درجة واحدة أو اثنتان وذلك بحسب المعادلة.

يمكن إنشاء الصورة التقريبية للمخطط الطوري للماء من خلال معطيات محددة خاصة. ليكن كل من الضغط ودرجة الحرارة تمثل المتحولات الخارجية القابلة للتغيير. عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً والضغط منخفضاً؛ فإن الماء يكون على شكل غاز (بخار)، وبالتالي مكون من طور واحد. وبشكل مماثل عندما يكون الضغط مرتفعاً ودرجة الحرارة منخفضة؛ فإن الماء يتواجد على شكل مادة صلبة (جليد)، وهو أيضاً مؤلف من طور وحيد. أما في المواضع بين تلك

الحالتين السابقتين يجب أن تتواجد الحالة الثالثة والتي تمثل الحالة السائلة. إن هذه الحالات الثلاث سابقة الذكر مبينة في الشكل (7-1) :



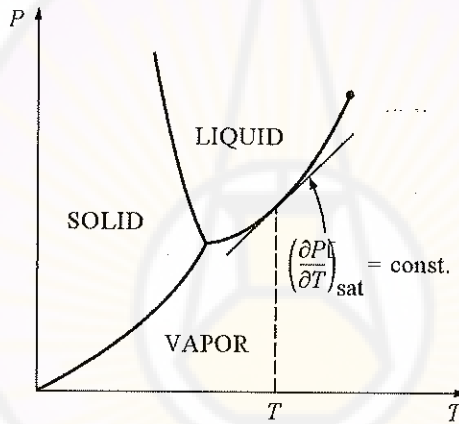
تمثل الخطوط الفاصلة بين الحالات الثلاث حدود الفصل بين الأطوار المختلفة للمادة. إن كل خط من الخطوط هذه يمثل درجة حرية واحدة؛ لأنه يفصل بين طورين مختلفين. إن كل طورين متجاورين يكونان في حالة توازن على طول الخط الفاصل بينهما. إن ميل كل خط من الخطوط الفاصلة بين الأطوار المختلفة يمكن حسابه باستخدام معادلة كليرون ، أي :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$$

فعندما يكون لكل من ΔV و ΔH الإشارة نفسها، فإن الميل يكون موجباً وذلك لأن $T > 0$ دوماً. وما عدا ذلك يكون الميل سالباً .

عند الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية؛ فإن المقدار ΔV يكون كبيراً وموجباً، وكذلك يكون المقدار ΔH موجباً أيضاً، وبالتالي يكون ميل الخط

الفاصل بينهما موجياً. ويكون خط التوازن بتقريب جيد عبارة عن ضغط البخار للسائل كتابع لدرجة الحرارة. وبشكل مماثل يكون الخط الفاصل بين الطورين الصلب والغازي ممثلاً لضغط البخار للصلب كتابع لدرجة الحرارة. كما هو معروف أن حجم الجليد في الحالة الصلبة يكون أكبر من حجمه في الحالة السائلة للماء. فعند التحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة؛ فإن المقدار ΔV يكون سالباً، وبما أن ΔH موجب، فإن ميل الخط الفاصل بين الطورين الصلب والسائل يكون سالباً، ولكن بمقدار قليل. الشكل (7-2) يبين ميل الخطوط الفاصلة بين الأطوار الثلاثة المختلفة لحالات المادة.



الشكل (7-2)

بما أن الخطوط الفاصلة بين الأطوار صلب - سائل، وسائل - بخار، بخار - ثلثي مع الخط الفاصل بين الطورين صلب - بخار؛ فإن المساحات الثلاث المتجاورة تكون في حالة توازن. إن نقطة تقاطع الخطوط الثلاثة السابقة تسمى "بالنقطة الثلاثية". مثل هذه النقاط الثلاثية تقدم بشكل ملائم معايير أولية من أجل سلاسل درجة الحرارة؛ لأنها تكون محددة تماماً، ويكون عندها عدد درجات الحرية للجملة مساوياً للصفر.

إن الخط الفاصل بين الطورين المتوازنين السائل - بخار يكون محدد الطول. بتغيير كل من درجة الحرارة و الضغط وفق قيم و شروط محددة تحدث عملية الانتقال من الطور السائل إلى الطور الغازي أو العكس مباشرة دون المرور بعملية الانتقال الطوري، وبالتالي فإن النقطة التي يحدث عندها مثل هذا الانتقال المباشر تدعى بالنقطة الحرجة. تدعى كل من قيمة درجة الحرارة والضغط في هذه النقطة بالضغط الحرج، ودرجة الحرارة الحرجة.

7-10: المخطط الطوري لمكونين اثنين

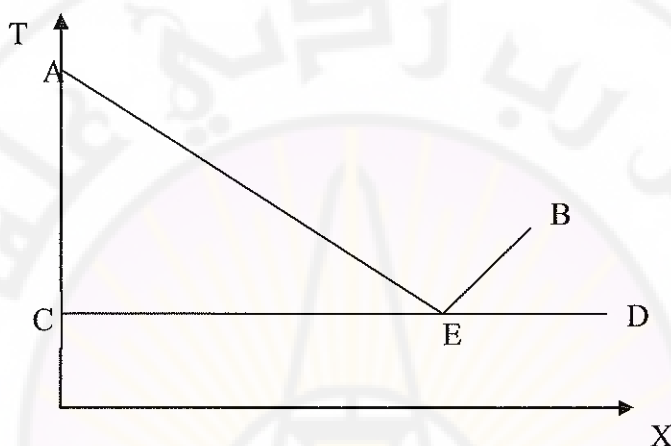
تعطى عدد درجات الحرية في حالة جملة مكونة من مركبين مختلفين بالعلاقة :

$$F=4-P$$

حيث عدد المركبات $C=2$. وبالتالي فإن عدد درجات الحرية لهذه الجملة من المكونات يكون محدوداً بحسب عدد الأطوار التي تتواجد فيها هذه الجملة. فمثلاً عندما يكون المركبان في طور واحد فإن عدد درجات الحرية تصبح $F=3$ وهكذا عندما يكون $p=2$ تصبح $F=2$ وعندما $p=3$ ؛ فإن $F=1$ ، أما عندما $p=4$ تكون $F=0$.

لندرس كمثال على ذلك جملة مؤلفة من مكونين غير قابلين للتفاعل وقابلين للمزج في الحالة السائلة. وأبسط مثال على مثل هذا الخليط هو مزيج الذهب والتاليوم الموضوعان في وعاء مفرغ من الهواء ودرجة حرارة ابتدائية 1000°C . في هذه الحالة فإن الجملة تتألف من بخار التاليوم ومحلول الذهب، أي عدد الأطوار اثنان، و عدد درجات الحرية للجملة هو: درجتان فقط. بإنقاص درجة الحرارة تدريجياً يتشكل لدينا الذهب الصلب عند درجة حرارة محددة. أي أننا حصلنا هنا على ثلاثة أطوار مختلفة للمزيج تكون في حالة توازن، و يصبح عدد درجات الحرية للجملة مساوياً للواحد، $F=1$.

في حالة طبق ضغط خارجي على هذه الجملة، فإننا نستطيع حذف الطور الغازي من الجملة، وبالتالي نستطيع تحديد درجة حرارة ومكونات الجملة في هذه الحالة و الموجودة بحالة توازن بين مختلف الأطوار. الشكل (7-3) يمثل المخطط الطوري للجملة المدروسة.



الشكل (7-3)

في هذا الشكل نجد أن النقطة A تمثل انصهار الذهب الصافي، بينما تمثل النقطة B انصهار التالسيوم الصافي، وبالتالي المنطقة الواقعة فوق المنحني AEB تمثل وجود طورين سائل وغازي في حالة توازن من أجل أية درجة حرارة أو من أجل أية نسبة للمركبين. أما الخط AE على المنحني يمثل حالة الأطوار الثلاثة (سائل - بخار - ذهب صلب) بينما الخط BE يمثل حالة الأطوار الثلاثة (سائل - بخار - تالسيوم صلب). أما النقطة E تمثل حالة الأطوار الأربعة للجملة، وهي: (بخار - سائل - ذهب صلب - تالسيوم صلب)؛ وبالتالي يكون عدد درجات الحرية لهذه الجملة عند النقطة E مساوياً للصفر أي $F=0$. إن مثل هذه النقطة تدعى بنقطة التصلب الحرج eutectic Point. المنطقة AEC تمثل حالة المحلول مع

الذهب الصلب. بينما المنطقة تحت الخط CE تمثل طوراً وحيداً هو الذهب الصلب. وبالطريقة نفسها بالنسبة للمنطقة BED بالنسبة للتاليوم الصلب، والمحلول، وكذلك منطقة التاليوم الصلب فقط تحت الخط ED.



قائمة المراجع

أولاً: المصادر الأجنبية

- 1- Mark W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill Book Company, 4th Ed. 1957.
- 2- Francis Weston Sears, Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Company, Second Ed. 1953.
- 3- Robert P. Bauman, Modern Thermodynamics With Statistical Mechanics, Macmillan Publishing Company, New York, 1992.
- 4- Robert Resnik-David Halliday, Physics, Part I, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1966.
- 5- Raymond A. Serway, Robert J. Beichner, Physics for Scientists and Engineers, 4th Ed. Saunders College Publishing, 2000.
- 6- Douglas C. Giancoli, Physics for Scientists and Engineers, 3th Ed. Prentice Hall Publishing, 2000.
- 7- Robert Resnik-David Halliday, Jearal Walker, Fundamental of Physics, Vol. 2, 4th Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1993.
- 8- Hugh D. Young, Roger A. Freedman, University Physics, 11th Ed. Addison-Wesley Publishing, 2004.
- 9- Michael J. Moran, Howard N. Shapiro, Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 5th Ed. , John Wiley & Sons, Inc. , 2006.
- 10- Gilbert W. Castellan, Physical Chemistry, 3th . Ed., Addison-Wesley Publishing, 1983.
- 11- Robert G. Mortimer, Physical Chemistry 3th ,. Ed., Elsevier Inc., 2008.

ثانياً: المصادر العربية

- 1- فلاديمير ناشوكين، الترموديناميكا الهندسية والنقل الحراري، دار مير، موسكو، 1980.
- 2- إبراهيم شريف، النظرية الحركية للغازات و الحرارة الديناميكية، دار الراتب، بيروت 1983.
- 3- د. محمد فالح، د. هند باكير، د. أحمد عيسى، الفيزياء الحرارية (1)، جامعة حلب، 1996.
- 4- د. محمد بشير مكي، الفيزياء العامة و التطبيقية - الترموديناميك، الجزء الخامس، جامعة حلب، 1982
- 5- د. حسن إسماعيل، د. رياض آل رشي، الفيزياء الحرارية (الترموديناميك) جامعة تشرين، 1982.
- 6- د. فواز سيوف، الترموديناميك، جامعة دمشق، 2005.

ملحق

بعض الثوابت الفيزيائية

$C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$	سرعة الضوء في الفراغ
$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ coul}$	شحنة الإلكترون
$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$	كتلة الإلكترون
$m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$	كتلة البروتون
$m_n = 1.68 \times 10^{-27} \text{ kg}$	كتلة النيوترون
$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	ثابت بلانك
$R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	ثابت الغازات العام
$K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	ثابت بولتزمان
$P_0 = 760 \text{ mm Hg}$ $= 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$	الضغط الجوي النظامي
$g = 9.81 \text{ m/s}^2$	تسارع الجاذبية الأرضية
$G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}^2 \cdot \text{kg}$	ثابت التجاذب العام
$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$	سماحية الخلاء
$\mu_0 = 1.26 \times 10^{-6} \text{ H/m}$	النفاذية المغناطيسية للخلاء
$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ coul}$	الإلكترون فولت
$\sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$	ثابت ستيفان بولتزمان
$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	عدد أفوكادرو
$9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}$	ماغناتون بور

Physical Data Often Used*

Acceleration due to gravity	9.80 m/s ²
Average earth-moon distance	3.84×10^8 m
Average earth-sun distance	1.496×10^{11} m
Average radius of the earth	6.37×10^6 m
Density of air (20°C and 1 atm)	1.20 kg/m ³
Density of water (20°C and 1 atm)	1.00×10^3 kg/m ³
Mass of the earth	5.98×10^{24} kg
Mass of the moon	7.36×10^{22} kg
Mass of the sun	1.99×10^{30} kg
Standard atmospheric pressure	1.013×10^5 Pa

TABLE 1.6 Dimensions of Area, Volume, Velocity, and Acceleration

System	Area (L ²)	Volume (L ³)	Velocity (L/T)	Acceleration (L/T ²)
SI	m ²	m ³	m/s	m/s ²
cgs	cm ²	cm ³	cm/s	cm/s ²
British engineering (conventional)	ft ²	ft ³	ft/s	ft/s ²

SI PREFIXES

Factor	Prefix	Symbol	Factor	Prefix	Symbol
10 ¹⁸	exa	E	10 ⁻¹	deci	d
10 ¹⁵	peta	P	10 ⁻²	centi	c
10 ¹²	tera	T	10 ⁻³	milli	m
10 ⁹	giga	G	10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁶	mega	M	10 ⁻⁹	nano	n
10 ³	kilo	k	10 ⁻¹²	pico	p
10 ²	hecto	h	10 ⁻¹⁵	femto	f
10 ¹	deka	da	10 ⁻¹⁸	atto	a

SOME UNITS AND ABBREVIATIONS

ampere	A	kelvin	K
atmosphere	atm	liter	L
British thermal unit	Btu	meter	m
calorie	cal	mile	mi
coulomb	C	minute	min
day	d	mole	mol
degree Celsius	°C	newton	N
degree Fahrenheit	°F	ohm	Ω
electron-volt	eV	pascal	Pa
farad	F	pound	lb
foot	ft	radian	rad
gauss	G	revolution	rev
gram	g	second	s
henry	H	tesla	T
hertz	Hz	unified atomic mass unit	u
horsepower	hp	volt	V
hour	h	watt	W
inch	in.	weber	Wb
joule	J	year	y

SOME MATHEMATICAL SYMBOLS

=	equals	~	is of the order of magnitude of
≈	equals approximately	α	is proportional to
≠	is not equal to	lim	the limit of
≡	is identical to, is defined as	Σ	the sum of
>	is greater than	∫	the integral of
≧	is much greater than	Δx	the change or difference in x
≥	is greater than or equal to	x	the absolute value or magnitude of x
<	is less than	$\bar{x}$	the average value of x
≤	is much less than	$\frac{d}{dx}$	the derivative of f with respect to x
≤	is less than or equal to	$\frac{\partial}{\partial x}$	the partial derivative of f with respect to x

THE GREEK ALPHABET

Alpha	A	α	Iota	I	ι	Rho	P	ρ
Beta	B	β	Kappa	K	κ	Sigma	Σ	σ
Gamma	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	T	τ
Delta	Δ	δ	Mu	M	μ	Upsilon	Υ	υ
Epsilon	E	ε	Nu	N	ν	Phi	Φ	φ, ϕ
Zeta	Z	ζ	Xi	Ξ	ξ	Chi	Χ	χ
Eta	H	η	Omicron	O	ο	Psi	Ψ	ψ
Theta	Θ	θ	Pi	Π	π	Omega	Ω	ω

SOME DISTANCES FROM THE EARTH

To the moon*	$3.82 \times 10^8 \text{ m}$
To the sun*	$1.50 \times 10^{11} \text{ m}$
To the nearest star (Proxima Centauri)	$4.04 \times 10^{16} \text{ m}$
To the center of our galaxy	$2.2 \times 10^{20} \text{ m}$
To the Andromeda Galaxy	$2.1 \times 10^{22} \text{ m}$
To the edge of the observable universe	$\sim 10^{26} \text{ m}$

*Mean distance.

THE SUN, THE EARTH, AND THE MOON

PROPERTY	UNIT	SUN	EARTH	MOON
Mass	kg	1.99×10^{30}	5.98×10^{24}	7.36×10^{22}
Mean radius	m	6.96×10^8	6.37×10^6	1.74×10^6
Mean density	kg/m ³	1410	5520	3340
Free-fall acceleration at the surface	m/s ²	274	9.81	1.67
Escape velocity	km/s	618	11.2	2.38
Period of rotation ^a	—	37 d at poles ^b 26 d at equator ^b	23 h 56 min	27.3 d
Radiation power ^c	W	3.90×10^{26}		

^aMeasured with respect to the distant stars.

^bThe sun, a ball of gas, does not rotate as a rigid body.

^cJust outside the Earth's atmosphere solar energy is received, assuming normal incidence, at the rate of 1340 W/m².

SOME PHYSICAL PROPERTIES

Air (dry, at 20°C and 1 atm)

Density	1.21 kg/m ³
Specific heat capacity at constant pressure	1010 J/kg·K
Ratio of specific heat capacities	1.40
Speed of sound	343 m/s
Electrical breakdown strength	3×10^6 V/m
Effective molar mass	0.0289 kg/mol

Water

Density	1000 kg/m ³
Speed of sound	1460 m/s
Specific heat capacity at constant pressure	4190 J/kg·K
Heat of fusion (0°C)	333 kJ/kg
Heat of vaporization (100°C)	2260 kJ/kg
Index of refraction ($\lambda = 589$ nm)	1.33
Molar mass	0.0180 kg/mol

Earth

Mass	5.98×10^{24} kg
Mean radius	6.37×10^6 m
Free fall acceleration at the Earth's surface	9.81 m/s ²
Standard atmosphere	1.01×10^5 Pa
Period of satellite at 100 km altitude	86.3 min
Radius of the geosynchronous orbit	42,200 km
Escape speed	11.2 km/s
Magnetic dipole moment	8.0×10^{22} A·m ²
Mean electric field at surface	150 V/m, down

Distance to:

Moon	3.82×10^8 m
Sun	1.50×10^{11} m
Nearest star	4.04×10^{16} m
Galactic center	2.2×10^{20} m
Andromeda galaxy	2.1×10^{22} m
Edge of the observable universe	$\sim 10^{26}$ m

TABLE 1.5 Densities of Various Substances

Substance	Density ρ (kg/m ³)	
Gold	19.3	$\times 10^3$
Uranium	18.7	$\times 10^3$
Lead	11.3	$\times 10^3$
Copper	8.93	$\times 10^3$
Iron	7.86	$\times 10^3$
Aluminum	2.70	$\times 10^3$
Magnesium	1.75	$\times 10^3$
Water	1.00	$\times 10^3$
Air	0.0013	$\times 10^3$

PLANE ANGLE

$^\circ$	'	"	RADIAN	rev
1 degree = 1	60	3600	1.745×10^{-2}	2.778×10^{-3}
1 minute = 1.667×10^{-2}	1	60	2.909×10^{-4}	4.630×10^{-5}
1 second = 2.778×10^{-4}	1.667×10^{-2}	1	4.848×10^{-6}	7.716×10^{-7}
1 RADIAN = 57.30	3438	2.063×10^5	1	0.1592
1 revolution = 360	2.16×10^4	1.296×10^6	6.283	1

SOLID ANGLE

1 sphere = 4π steradians = 12.57 steradians

FORCE

	dyne	NEWTON	lb	pdl	gf	kgf
1 dyne =	1	10^{-5}	2.248×10^{-6}	7.233×10^{-5}	1.020×10^{-3}	1.020×10^{-6}
1 NEWTON =	10^5	1	0.2248	7.233	102.0	0.1020
1 pound =	4.448×10^5	4.448	1	32.17	453.6	0.4536
1 poundal =	1.383×10^4	0.1383	3.108×10^{-2}	1	14.10	1.410×10^{-2}
1 gram-force =	980.7	9.807×10^{-3}	2.205×10^{-3}	7.093×10^{-2}	1	0.001
1 kilogram-force =	9.807×10^5	9.807	2.205	70.93	1000	1

Pressure			
	Pa	atm	
1 pascal	1	9.869×10^{-6}	
1 atmosphere	1.013×10^5	1	
1 centimeter mercury ^a	1.333×10^3	1.316×10^{-2}	
1 pound per square inch	6.895×10^3	6.805×10^{-2}	
1 pound per square foot	47.88	4.725×10^{-4}	
	cm Hg	lb/in. ²	lb/ft ²
1 pascal	7.501×10^{-4}	1.450×10^{-4}	2.089×10^{-2}
1 atmosphere	76	14.70	2.116×10^3
1 centimeter mercury ^a	1	0.194 3	27.85
1 pound per square inch	5.171	1	144
1 pound per square foot	3.591×10^{-2}	6.944×10^{-3}	1

Work, Energy, Heat

	J	ft·lb	eV
1 joule	1	0.737 6	6.242×10^{18}
1 foot-pound	1.356	1	8.464×10^{18}
1 electron volt	1.602×10^{-19}	1.182×10^{-10}	1
1 calorie	4.186	3.087	2.613×10^{19}
1 British thermal unit	1.055×10^3	7.779×10^2	6.585×10^{21}
1 kilowatt hour	3.600×10^6	2.655×10^6	2.247×10^{25}
	cal	Btu	kWh
1 joule	0.238 9	9.481×10^{-4}	2.778×10^{-7}
1 foot-pound	0.323 9	1.285×10^{-3}	3.766×10^{-7}
1 electron volt	3.827×10^{-20}	1.519×10^{-22}	4.450×10^{-26}
1 calorie	1	3.963×10^{-3}	1.163×10^{-6}
1 British thermal unit	2.520×10^2	1	2.930×10^{-4}
1 kilowatt hour	8.601×10^5	3.413×10^2	1

Standard Abbreviations and Symbols for Units

Symbol	Unit	Symbol	Unit
A	ampere	K	kelvin
u	atomic mass unit	kg	kilogram
atm	atmosphere	kmol	kilomole
Btu	British thermal unit	L	liter
C	coulomb	lb	pound
°C	degree Celsius	ly	lightyear
cal	calorie	m	meter
d	day	min	minute
eV	electron volt	mol	mole
°F	degree Fahrenheit	N	newton
F	farad	Pa	pascal
ft	foot	rad	radian
G	gauss	rev	revolution
g	gram	s	second
H	henry	T	tesla
h	hour	V	volt
hp	horsepower	W	watt
Hz	hertz	Wb	weber
in.	inch	yr	year
J	joule	Ω	ohm

المركب	درجة الحرارة الحرارة (درجة كلفن)	الضغط الحرج (ميكاباسكال)	الحجم الحرج (متر مكعب)
الأرغون	151	4.864	75.2
الكريبتون	289.8	5.877	118.8
الميثان	190.7	4.641	99.4
الأكسجين	154.8	5.076	74.4
النترجين	126.2	3.394	90.1
CO	133	3.496	93.1
إيثيلين	283.1	5.117	124
H ₂ S	373.6	9.008	98
بروبان	369.9	4.256	200
استيلين	309.5	6.242	113
هكسان حلقي	553.2	4.053	308
بنزن	562.1	4.924	260
CO ₂	304.2	7.387	94
أمونيا	405.6	11.4	72.5
بنثان	469.5	3.374	311
هكسان	507.3	3.03	368
أستون	509.1	4.762	211
ماء	647.3	22.09	56.8

جدول قيم الناقلية الحرارية لبعض الأجسام العازلة الصلبة.

λ W/cm . c	أجسام عازلة
٠,٠٢٢	المرمر
٠,٠٠٦	القرميد
٠,٠٠٣	الخشب
٠,٠٠٢٩	الفلين
٠,٠٠١٦	الكاوتشوك
٠,٠٠١٢	الصوف
٠,٠٠٠٠٤	الريش
λ W/cm . c	معادن نقية
٣,٨٨	النحاس
٤,١٩	الفضة
٢,٠٣	الألمنيوم
٠,٦١٩	الحديد
٠,٠٠٦	الماء
٠,٠٨٣٦	الزيت
٠,٠٠٠٢٤	الهواء

جدول قيم الناقلية الحرارية لبعض الخلائط المعدنية للنكل مع النحاس.

λ W/cm . c	N%
٠,٣٨٩	١٠
٠,٢٤٢	٣٠
٠,٢٢٦	٥٠
٠,٢٢٦	٦٠
٠,٢٨٩	٧٠
٠,٣٠٦	٨٠
٠,٥٨٦	١٠٠

جدول ببعض قيم ثوابت فان در فالس لبعض المواد :

المادة	a	b
الهيدرجين	٠,٢٤٧٦	٠,٠٢٦٦١
الهليوم	٠,٠٣٤٥	٠,٠٢٣٧
النترجين	١,٤٠٨	٠,٠٣٩١
الأكسجين	١,٣٧٨	٠,٠٣١٨٣
الكلور	٦,٥٧٩	٠,٠٥٦٢٢
NO	١,٣٥٨	٠,٠٢٧٨٩
NO2	٥,٣٤٥	٠,٠٤٤٢٤

UNITS AND CONVERSION FACTORS

Energy

1 Joule =	
10 ⁷ ergs	(10 ⁻⁷ J/erg)
0.2389 calories	(4.186 J/cal)
9.480 × 10 ⁻⁴ Btu	(1055 J/Btu)
9.869 × 10 ⁻³ liter-atmospheres	(101.3 J/liter-atm)
0.7376 foot-pounds	(1.356 J/ft-pound)
2.778 × 10 ⁻⁴ watt-hours	(3600 J/watt-hr)
3.724 × 10 ⁻⁷ horsepower-hours	(2.685 × 10 ⁶ J/hp-hr)

Pressure

1 Pascal =	
1 Newton/m ²	
10 dynes/cm ²	
10 baryes	
10 ⁻⁵ bars	
1.450 × 10 ⁻⁴ psi (pounds/inch ²)	(6897 Pa/psi)
0.9869 × 10 ⁻⁵ atmospheres	(1.013 × 10 ⁵ Pa/atm)
7.5006 × 10 ⁻³ Torr (or "mm Hg")	(133.3 Pa/Torr)

Volume

1 m ³ =	
10 ⁶ cm ³	
10 ³ liters	
6.1024 × 10 ⁴ inch ³	(1.639 × 10 ⁻⁵ m ³ /in ³)
35.315 ft ³	(.02832 m ³ /ft ³)
264.17 U.S. gallons	(3.785 × 10 ⁻³ m ³ /gal)
219.97 British Imperial gallons	(4.546 × 10 ⁻³ m ³ /gal)

Temperature

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{Kelvin}) - 273.15$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1.8 \times T(\text{Kelvin})$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{R}) - 459.67 = 1.8 \times T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

CONSTANTS

$$R = 8.314 \text{ Joule/mole-Kelvin} = 1.986 \text{ calories/mole-Kelvin}$$

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ Joules/Kelvin}$$

$$N_A = R/k_B = 6.022 \times 10^{23} \text{ /mole}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Joule-sec}$$

Ideal-gas specific heats of various common gases

(a) At 300 K

Gas	Formula	Gas constant, R kJ/kg · K	c_p kJ/kg · K	c_v kJ/kg · K	k
Air	—	0.2870	1.005	0.718	1.400
Argon	Ar	0.2081	0.5203	0.3122	1.667
Butane	C_4H_{10}	0.1433	1.7164	1.5734	1.091
Carbon dioxide	CO_2	0.1889	0.846	0.657	1.289
Carbon monoxide	CO	0.2968	1.040	0.744	1.400
Ethane	C_2H_6	0.2765	1.7662	1.4897	1.186
Ethylene	C_2H_4	0.2964	1.5482	1.2518	1.237
Helium	He	2.0769	5.1926	3.1156	1.667
Hydrogen	H_2	4.1240	14.307	10.183	1.405
Methane	CH_4	0.5182	2.2537	1.7354	1.299
Neon	Ne	0.4119	1.0299	0.6179	1.667
Nitrogen	N_2	0.2968	1.039	0.743	1.400
Octane	C_8H_{18}	0.0729	1.7113	1.6385	1.044
Oxygen	O_2	0.2598	0.918	0.658	1.395
Propane	C_3H_8	0.1885	1.6794	1.4909	1.126
Steam	H_2O	0.4615	1.8723	1.4108	1.327

Note: The unit kJ/kg · K is equivalent to kJ/kg · °C.

Fundamental constants

Quantity	Symbol and equivalences	Value
Gas constant	R	$8.31441(26) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Zero of the Celsius scale	T_0	273.15 K exactly
Standard atmosphere	p_0	$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa exactly}$
Standard molar volume of ideal gas	$V_0 = RT_0/p_0$	$22.41383(70) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Avogadro constant	N_A	$6.022045(31) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k = R/N_A$	$1.380662(44) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Standard acceleration of gravity	g	$9.80665 \text{ m s}^{-2} \text{ exactly}$
Elementary charge	e	$1.6021892(46) \times 10^{-19} \text{ C}$

Mathematical constants and series

$$\pi = 3.14159265 \dots$$

$$e = 2.7182818 \dots$$

$$\ln x = 2.302585 \dots \log_{10} x$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \quad (\text{all } x)$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \quad (\text{all } x)$$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \quad (\text{all } x)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \dots \quad x^2 < 1$$

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots \quad x^2 < 1$$

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad x^2 < 1$$

$$(1-x)^{-2} = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \dots \quad x^2 < 1$$

Special names and symbols for certain SI derived units

Physical quantity	Name of SI unit	Symbol for SI unit	Definition of SI unit
force	newton	N	kg m s^{-2}
pressure = force/area	pascal	Pa	$\text{N m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
energy	joule	J	$\text{N m} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
power = energy/time	watt	W	$\text{J s}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$
electric charge	coulomb	C	A s
electric potential difference	volt	V	$\text{J C}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$
electric resistance	ohm	Ω	$\text{V A}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2}$
electric conductance	siemens	S	$\text{A V}^{-1} = \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{A}^2$
electric capacitance	farad	F	$\text{C V}^{-1} = \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^4 \text{A}^2$
magnetic flux	weber	Wb	$\text{V s} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-1}$
magnetic flux density	tesla	T	$\text{Wb m}^{-2} = \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$
frequency	hertz	Hz	s^{-1}

Substance	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
O(g)	249.17	231.75	160.946	21.91
O ₂ (g)	0	0	205.037	29.35
O ₃ (g)	142.7	163.2	238.82	39.20
H(g)	217.997	203.26	114.604	20.786
H ₂ (g)	0	0	130.570	28.82
OH(g)	38.95	34.23	183.64	29.89
H ₂ O(l)	-285.830	-237.178	69.950	75.291
H ₂ O(g)	-241.814	-228.589	188.724	33.577
H ₂ O ₂ (l)	-187.78	-120.42	109.6	89.1
F(g)	79.39	61.92	158.640	22.74
F ₂ (g)	0	0	202.685	31.30
HF(g)	-273.30	-275.40	173.665	29.13
Cl(g)	121.302	105.70	165.076	21.84
Cl ₂ (g)	0	0	222.965	33.91
HCl(g)	-92.31	-95.299	186.786	29.1
Br(g)	111.86	82.429	174.904	20.79
Br ₂ (l)	0	0	152.210	75.69
Br ₂ (g)	30.91	3.14	245.350	36.02
HBr(g)	-36.38	-53.43	198.585	29.14
I(g)	106.762	70.28	180.673	20.79
I ₂ (c)	0	0	116.139	54.44
I ₂ (g)	62.421	19.36	260.567	36.9
HI(g)	26.36	1.72	206.480	29.16
S(c, rhombic)	0	0	32.054	22.6
S(c, monoclinic)	0.33			
S(g)	276.98	238.27	167.715	23.67

Substance	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^\circ/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.81	-300.19	248.11	39.9
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.7	-371.1	256.6	50.7
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.6	-33.6	205.7	34.2
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-813.99	-690.10	156.90	138.9
$\text{N}(\text{g})$	472.68	455.57	153.189	20.79
$\text{N}_2(\text{g})$	0	0	191.502	29.12
$\text{NO}(\text{g})$	90.25	86.57	210.65	29.84
$\text{NO}_2(\text{g})$	33.18	51.30	240.0	37.2
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	82.0	104.2	219.7	38.45
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$	83.7	139.4	312.2	65.6
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.16	97.8	304.2	77.3
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	11	115	356	85

Parameters for the van der Waals Equation of State

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

Substance	$a/\text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^5/\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Ammonia	0.4225	3.707
Argon	0.1363	3.219
Carbon dioxide	0.3640	4.267
Helium	0.003457	2.370
Hydrogen	0.02476	2.661
Methane	0.2283	4.278
Neon	0.8636	1.709
Nitrogen	0.1408	3.913
Oxygen	0.1378	3.183
Xenon	0.4250	5.105
Water	0.5536	3.049

قائمة المصطلحات

A	
Absolute	مطلق
Absolute Zero	صفر مطلق
Absolute Temperature	درجة حرارة مطلقة
Absolute Temperature scale	سلم درجة حرارة مطلقة
Absorption	امتصاص
Action	فعل
Adiabatic	كظوم
Adiabatic compression	انضغاط كظوم
Adiabatic expansion	تمدد كظوم
Adiabatic Process	عملية كظومة
Air	هواء
Angular Frequency	تواتر زاوي
Angular Momentum	اندفاع زاوي
Antisymmetric	غير متناظر، عكسي التناظر
Asymmetric	لا متناظر
Atmosphere	جو
Atmosphere Pressure	ضغط جوي
Avogadro Number	عدد أفوكادرو

B	
Barometer	مقياس الضغط الجوي
Binding Force	قوة ترابط
Black Body	جسم أسود
Black body radiation	إشعاع الجسم الأسود
Boiling	غليان
Boiling point	نقطة الغليان
Bolometer	مقياس الإشعاع الحراري
Boltzmann constant	ثابت بولتزمان
Boltzmann distribution	توزع بولتزمان
Bond	رابطة
Bosons	بوزونات
Boundary Conditions	الشروط الحدودية
Boyles Law	قانون بويل
C	
Caloric	حراري
Calorescence	توهج حراري
Caloric effect	مفعول حراري
Calorie	حريرة
Calorific power	قدرة حرارية
Calorimeter	مسعر
Celsius degree Centigrade degree	درجة سيلزيوس، مئوية

Celsius scale	سلم سيلزيوس
Centigrade scale	سلم منوي
Change of state	تغير الحالة
chemical potential	كمون كيميائي
Classical	تقليدي، كلاسيكي
Coefficient	معامل
Coexistence Line	خط تواجد طورين
Collision	تصادم
Elastic Collision	تصادم مرن
Inelastic Collision	تصادم غير مرن
Concentration	تركيز
Condensation	تكاثف
Conditions	شروط
conductivity	ناقليه
Conservation	انحفاظ
Conservation of energy	انحفاظ الطاقة
Constant	ثابت
Continuity	استمرار
Cool	بارد
coordinates	إحداثيات
critical	حرج
Critical point	نقطة حرجة
Critical pressure	ضغط حرج

Critical potential	كمون حرج
Critical volume	حجم حرج
Cubical expansion	تمدد حجمي
Cycle	حلقة
D	
Degeneracy	انطباق
Degenerate	منطيق، متحلل، متوالد
Degree of freedom	درجة حرية
Demagnetization	إزالة المغنطة
Demagnetizing field	حقل مزيل للمغنطة
Density	كثافة
Density of States	كثافة حالات
Depth	عمق
Diagram	مخطط
Diameter	قطر
Diatomic	ثنائي ذرة
Diesel engine	محرك ديزل
Differential	تفاضل
Differential element	عنصر تفاضلي
Dipole	ثنائي قطب
Dipole moment	عزم ثنائي القطب
discontinuity, Singularity	انقطاع
Distribution	توزع

Distribution function	تابع التوزع
Distribution of velocities	توزع السرعة
E	
Effect	أثر ، مفعول
Electric moment	عزم كهربائي
Electric potential	كمون كهربائي
Electromagnetic	كهرومغناطيسي
Electromagnetic wave	موجة كهرومغناطيسية
Electron Gas	غاز الإلكترونات
Element	عنصر
Emission	الإصدار ، بث
Emittance	إصداريه
Empirical	مشتق من التجربة
Energy	طاقة
Kinetic Energy	طاقة حركية
Internal Energy	طاقة داخلية
Potential Energy	طاقة كامنة
Total Energy	طاقة كلية
Mechanical Energy	طاقة ميكانيكية
Rotational Energy	طاقة دورانية
Ensemble	طاقم ، منظومة
Enthalpy	إنتالبية
Entropy	إنتروبية

Equation of Propagation	معادلة الانتشار
Equation of State	معادلة حالة
Equilibrium	توازن
erg	الأرعة
Exchange	تبادل
Exclusion	استبعاد
Experiment	تجربة
Experimental	تجريبي
Extensive	ممتد
F	
Factor	عامل
Fermi Energy	طاقة فيرمي
Fermions	فيرميونات
Ferromagnetic materials	مواد حديدية المغنطة
Ferromagnetism	مغناطيسية حديدية
Field	حقل
Fluctuation	ترجح
Fluid	مائع، سائل
Fluid Pressure	ضغط السائل
Force	قوة
Friction Force	قوة احتكاك
Internal Force	قوة داخلية

Binding Force	قوة ترابط
Free Energy	طاقة حرة
Frequency	تواتر
G	
Gas	غاز
Gas pressure	ضغط الغاز
Gases constant	ثابت الغازات
Gasoline	بنزين، غازولين
Gasoline engine	محرك انفجاري، البنزن
Gasometer	مقياس الغاز
Gravitational Field	حقل الثقالة
Ground State	السوية الأرضية
H	
Hard	قاسي
Harmonic	توافقي
Harmonic motion	حركة توافقية
Harmonic Oscillator	هزاز توافقي
Heat	حرارة
Heat Capacity	سعة حرارية
Heat conduction	نقل حراري
Heat convection	حمل حراري
Heat engines	محركات حرارية
Heat equilibrium	توازن حراري

Heat exchanger	مبادل حراري
Homogeneous	متجانس
Hyper sphere	كرة من أجل أكثر من ثلاثة أبعاد
Hyper surface	سطح من أجل أكثر من بعدين
Hypotheses	فرض
I	
Ideal Fluid	سائل مثالي
Ideal gas	غاز كامل
Identical	متطابق
Incompressible Fluid	سائل غير قابل للانضغاط
Independent	مستقل
Index	دليل
Indistinguishable	لا متمايز
Inertia	العطالة
Inhomogeneous	غير متجانس
Initial	ابتدائي
Intensive	شدة
interaction	تأثير متبادل
Interaction	تفاعل متبادل
Interface	سطح بيني
Internal	داخلي
Internal Energy	طاقة داخلية

Ion	أيون، شاردة
Isobaric	متساوي الضغط
Isochoric	متساوي الحجم
Isolated	معزول
Isolated System	جملة معزولة
Isothermal	متساوي درجة الحرارة
Isotropic	متناحي
J	
Joule	جول
Joule effect	مفعول جول
K	
Kelvin	كلفن
Kinetic Energy	طاقة حركية
Kinetic Theory of Gases	النظرية الحركية للغازات
L	
Latent	كامن
Latent energy	طاقة كامنة
Latent Heat	حرارة كامنة، حرارة لاطية
Lattice	شبكة
Law	قانون
Law of conservation	قانون الإنحفاظ
Level	سوية
Linear momentum	اندفاع خطي

Linear polarization	استقطاب خطي
Liquid	سائل
M	
Macroscopic	ماكروسكوبي، جهري
Magnet	مغناطيس
Magnetic	مغناطيسي
Magnetic field	حقل مغناطيسي
Magnetic Moment	العزم المغناطيسي
Magnetic moment	عزم مغناطيسي
Magnetism	مغناطيسية
Magnetization	مغطة ، تمغنط
Main	مسار
Main path	مسار رئيسي
Mass	كتلة
Mass center	مركز الكتلة
Mass density	كثافة الكتلة
Mass spectrum	طيف الكتلة
Material	مادة ، مادي
Maximum	أعظمي
Maxwell Boltzmann Distribution	توزع ماكسويل بولتزمان للسرع
Maxwell Boltzmann Statistics	إحصاء ماكسويل-بولتزمان

Mean	وسطي
Mean energy	طاقة وسطية
Mean value	قيمة وسطية
Mean velocity	سرعة وسطية
Measure	قياس
Mechanical Energy	طاقة ميكانيكية
Metal	معدن
Metastable	شبه مستقر
Metastable equilibrium	توازن شبه مستقر
Microscopic	ميكروسكوبيك، مجهرى
Minimum	أصغري
Mixed	مختلط، مزيج
Model	نموذج
Mole	مول
Molecular	جزيئي
Moment of Inertia	عزم العطالة
Momentum	الاندفاع
Momentum conservation	انحفاظ الاندفاع
Monatomic	وحيد الذرة
N	
Natural	طبيعي
Negative	سالبة
Non – conservative	لا محافظة

Non – relativistic	لا نسبوي
Nonconervative Force	قوة غير محافظة
Normalization	تنظيم
Nucleus	نواة
number density	كثافة عددية
O	
Object	جسم
Odd function	تابع فردي
One dimensional	أحادي البعد
Orthogonal	متعامد
Oscillating motion	حركة اهتزازية
Oscillation	اهتزاز
P	
parameter	وسيط
partial	جزئي
Partial pressure	ضغط جزئي
particle	جسيم
Partition	حاجز مجزأ
partition Function	تابع مجموع الحالات
Path	مسار
Pauli Exclusion Principle	مبدأ الاستبعاد لباولي
Period	دور

Periodic oscillation	اهتزاز دوري
Permeability	نفوذية
Permittivity	السماحية
Perturbation	اضطراب
Phase	طور
Phase change	تغير الطور
Phase transition	انتقال طوري
Phenomena	ظواهر
Phenomenon	ظاهرة
Phonon	فونون
Photon	فوتون
Positive	موجب
potential	كمون، كامن
Potential Energy	طاقة كامنة
Potential field	حقل كمون
power	استطاعة، قدرة
Pressure	ضغط
Pressure difference	فرق الضغط
Probability	احتمال
Probability Distribution	توزع احتمالي
Q	
Qualitative	كيفي
Quantitative	كمي

Quantity	كمية
Scalar quantity	مقدار سلمي
Vectorial quantity	مقدار شعاعي
Quantum	كمومي
Quasi – particle	شبه جسيم
Quasi static	شبه سكوني
R	
Radiant	مشع
Radiant energy	طاقة إشعاعية
Radiant flux	تدفق إشعاعي
Radiant heating	تسخين بالإشعاعي
Radiant intensity	شدة الإشعاع
Radiation	إشعاع
Radiation Laws	قوانين الإشعاع
Radiation Pressure	ضغط الإشعاع
Radius	نصف قطر
Random	عشوائي
Random motion	حركة عشوائية
Rare gas	غاز نادر
Rate	معدل
Ratio	نسبة
Real Fluid	سائل حقيقي

Real Gas	غاز حقيقي
Reduced mass	كتلة مختزلة
Refrigerant	مادة تبريد
Refrigeration	تبريد
Refrigerator	براد ة، ثلاجة
Relativity	النسبية
Rest	سكون
Reverse	عكسي
Reversibility	عكوسية
Reversible	عكوس
Reversible process	تحول عكوس
Root Mean Square	الجزر التربيعي الوسطي
Rotation	دوران
Rotational Energy	طاقة دورانية
S	
Sample	عينة
Saturated	مُشبع
Saturated solution	محلول مشبع
Saturated Vapor	بخار مشبع
Saturation	إشباع
Scalar quantity	مقدار سلمي
Simulation	محاكاة
Solar energy	طاقة شمسية

Solid	صلب
Solid solution	محلول صلب
Solid state	حالة صلبة
Solidification	تجمد
Solution	محلول
Specific Heat	حرارة نوعية
Sphere	كرة
Spherical	كروي
Spherical coordinates	إحداثيات كروية
Spherical surface	سطح كروي
Spin	سبين
Spontaneous	تلقائي
Spring constant	ثابت المرونة
Stability	استقرار
Stability of equilibrium	استقرار التوازن
Stable	مستقر
Stable equilibrium	توازن مستقر
Stationary	مستقر، ثابت
stationary state, Steady State	حالة مستقرة
Statistical	إحصائي
Steam	بخار
Steam engine	محرك بخاري
Stochastic	عشوائي

Structure	بنية، تركيب
Substance	مادة
Sum	مجموع
Sum of States	مجموع حالات
super fluidity	سائل فائق
superconductivity	ناقل فائق
Surface	سطح
Symmetry	تناظر، تماثل
System	جملة
T	
Temperature	درجة الحرارة
Temperature scale	سلم درجات الحرارة
Theorem	نظرية، مبرهنة
Theoretical	نظري
Thermal	حراري
Thermal analysis	تحليل حراري
Thermal capacity	سعة حرارية
Thermal conduction	نقل حراري
Thermal conductivity	ناقلية حرارية
Thermal diffusion	انتشار حراري
Thermal efficiency	مردود حراري
Thermal emission	إصدار حراري
Thermal energy	طاقة حرارية

Thermodynamic	ترموديناميكي
Thermodynamic equilibrium	توازن ترموديناميكي
Thermodynamic system	منظومة ترموديناميكية
Thermodynamics	علم الترموديناميك، علم التحريك الحراري
Thermoelectric	كهرحراري
Thermoelectric couple	مزدوجة كهرحرارية
Thermoelectric effect	مفعول كهرحراري
Thermometer	ميزان حرارة
Thermostat	مثبت حراري
Time	زمن
Total Energy	طاقة كلية
Transmission	نفوذ، إرسال
Transmission coefficient	معامل النفوذ
Triple point	نقطة ثلاثية
TYPE	نوع، نمط
U	
Unit	وحدة
Universal	عام، شامل
Universal gas constant	ثابت الغازات العام
Universe	كون
Unsaturated	غير مشبع
Unsaturated Vapor	بخار غير مشبع

Unstable	غير مستقر، قلق
Unstable equilibrium	توازن غير مستقر، قلق
Universality	عالمية
V	
Vacuum	خلاء
Vapor	بخار
Vector	متجه، شعاع
Velocity	سرعة
Velocity distribution	توزيع السرعة
Vibration	اهتزاز
Viscosity	لزوجة
Volume	حجم
Volumetric	حجمي
Volumetric density	كثافة حجميه
Volumetric mass	كتلة حجميه
W	
Wave	موجة
Wavelength	طول موجة
Weighing Factor	معامل الوزن
Width of Distribution	عرض التوزيع
Work	العمل

اللجنة العلمية :

د. فوزي عوض

د.محمد سعيد محاسنة

د.مصطفى صائم الدهر

المدقق اللغوي

د. فخري بوش

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات