

الفصل الثاني

المبدأ الأول للترموديناميك

1- مقدمة:

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية، الطاقة الكهربائية ، الطاقة الميكانيكية، الطاقة المغناطيسية، الطاقة الحركية و غير ذلك و تحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول إلى بعضها البعض، و تهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذه الأنواع المختلفة من الطاقة كما تهتم بانتقال الحرارة و كذلك العمل المصاحب لبعض العمليات الفيزيائية و الكيميائية.

2- التحول الترموديناميكي:

هو التحول الذي لا يظهر فيه إلا الطاقة الحرارية Q و الطاقة الميكانيكية W .

1-2- الطاقة الحرارية:

هي إحدى أشكال الطاقة التي يمكن أن تؤدي إلى رفع درجة الحرارة (الانصهار، التمدد، التبخر...)، و تقاس بوحدات الطاقة، في النظام الدولي تكون الجول.

- مفهوم كمية الحرارة:

هي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة من المادة درجة حرارة معينة و تعطى

$$Q = m C \Delta T$$

حيث: m كتلة المادة

- السعة الحرارية :

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها

(m) درجة مئوية واحدة . وحدة السعة الحرارية ($J / ^\circ C$)

- الحرارة النوعية :

تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة ، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة

حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة . وحدة الحرارة النوعية ($J / g ^\circ C$)

- السعة الحرارية المولية :

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدتها

($J / mol ^\circ C$) بالنسبة للماء : السعة الحرارية المولية هي السعة الحرارية لعدد 18 جرام من

الماء وتساوي $18 \times 4.18 = 75.3 \text{ J / mol}$

- استخدامات السعة الحرارية:

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (Q) اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T₁) إلى درجة حرارة نهائية (T₂) .

- إصطلاح الاشارات:

- إذا امتص النظام حرارة (الحرارة تضاف إلى النظام) تكون إشارة كمية الحرارة موجبة +Q .
- إذا أخذ النظام حرارة (الحرارة تؤخذ من النظام) تكون إشارة كمية الحرارة سالبة -Q .

- قياس كمية الحرارة:

تقاس كمية الحرارة باستعمال مسعرات حرارية

2-2- الطاقة الميكانيكية (العمل w):

يعرف العمل الميكانيكي بأنه قوة F تؤثر خلال إزاحة x بحيث تكون الإزاحة في إتجاه القوة أي أن: W

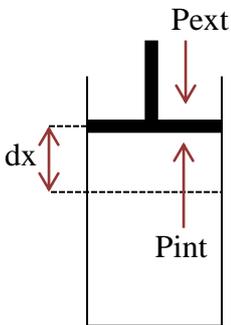
$$W = F_{ext} dx$$

- إشارة العمل:

اصطلاح على أن تكون إشارات العمل على النحو التالي:

- إن العمل المبذول على الجملة هو العمل الذي تتلقاه الجملة من الوسط المحيط و هو عمل موجب +W .
- إن العمل الذي تبذله الجملة هو عمل الذي تفقده و هو عمل سالب -W .

- عمل قوى الضغوط:



ليكن dx الانتقال المتناهي في الصغر للمكبس، إذا كانت F_{ext} هي محصلة القوى الخارجية المطبقة على المكبس فيكون لدينا حسب تعريف الضغط:

$$F_{ext} = P_{ext} \cdot S$$

P_{ext} : الضغط الخارجي، S : مساحة المكبس

نعتبر أن المكبس بدون وزن و يتحرك بدون إحتكاك. تصبح عبارة العمل بالشكل التالي:

$$\delta W = P_{ext} \cdot S \cdot dx$$

و لكن جزاء المساحة S للمكبس في الانتقال dx يوافق تغير متناهي في الصغر للحجم dV و بالتالي تصبح المعادلة:

$$\delta W = P_{ext} \cdot dV$$

- حسب الاصطلاح السابق فإن العمل المكتسب من طرف النظام موجب و العمل المفقود سالب و هذا يؤدي بنا إلى كتابة عبارة العمل على الشكل:

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

لأنه أثناء الانضغاط الحجم ينقص معناه $dV < 0$ و منه $\delta W > 0$ وهذا يتماشى مع الاتفاق السابق أي العمل المكتسب موجب.

أما عند التمدد يزداد الحجم و بالتالي $dV > 0$ و منه $\delta W < 0$ (عمل مفقود من طرف النظام)

- العمل الكلي الناتج مع التغير في الحجم من V_i إلى V_f هو مجموع (تكامل) الأعمال العنصرية:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV$$

ملاحظة: وحدات العمل هي نفسها وحدات الطاقة.

العمل المبذول عند التمدد لغاز:

- عندما يكون تمدد الغاز عكوس ويتضمن ذلك أن يكون الضغط الخارجي أقل من الضغط الداخلي، بمقدار متناه في الصغر طوال عملية التمدد وفي هذه الحالة $P = P_{ext}$ و لدينا:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

بتكامل المعادلة السابقة مع اعتبار الغاز مثاليا ويتكون من عدد من المولات, إذن يمكن استخدام قانون

$$PV = nRT$$

وإذا كان التحول ايزوترمي فإن:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

و منه:

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

من قانون بويل: $P_1 V_1 = P_2 V_2$

فإن:

$$W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- عندما يكون تمدد الغاز غير عكوس يتضمن ذلك أن يكون تغير فجائي للضغط وفي هذه الحالة:

$P = P_2$ (الضغط النهائي).

و لدينا:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV$$

بتكامل المعادلة السابقة:

$$W = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} (V_2 - V_1)$$

مثال: يتمدد غاز مثالي من حجم 15 L إلى 25 L وأن الضغط النهائي هو 2 atm

احسب:

أ- العمل بوحدة (L.atm)

ب- العمل بوحدة الجول (J)

ج- ما دلالة إشارة قيمة العمل

الحل

$$w = - P \Delta V \quad \text{لدينا}$$

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

أ- حساب العمل بوحدة L.atm

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

$$w = - 2 \text{ atm} (25 \text{ L} - 15 \text{ L})$$

$$w = - 20 \text{ atm.L}$$

ب - حساب العمل بوحدة الجول (J)

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ J} \quad \text{بما أن}$$

$$w = - 20 \text{ atm.L}$$

$$= - 20 \times 101.325$$

$$w = - 2026.5 \text{ J}$$

ج - إشارة العمل بالسالب مما يعني أن النظام بذل عملاً على الوسط المحيط

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$w = - 2.0265 \text{ kJ}$$

3- المبدأ الأول للترموديناميك:

الطاقة الداخلية للنظام هي مجموع أشكال الطاقة المحتملة مثل طاقة التجاذب و التنافر بين الإلكترونات وأنوية الذرات و الجزيئات داخل النظام و جميع أشكال الطاقة الأخرى من انتقالية و اهتزازية و دورانية و الطاقة الداخلية لأي نظام تكون قيمة ثابتة، و القيمة الحقيقية للطاقة الكامنة (U) لأي نظام غير معروفة و لا يمكن حسابها بالضبط.

3-1- نص المبدأ الأول للترموديناميك:

ينص على أن الطاقة الداخلية لأي نظام معزول تكون ثابتة، لا يمكن ملاحظة أو قياس هذه الطاقة إلا عند إخضاع النظام لتحول ينقله من حالته الابتدائية (1) إلى حالة أخرى (2)، حيث يتم تبادل العمل و الحرارة بين النظام و المحيط، قياس كمية الحرارة و العمل المتبادلين مع الوسط الخارجي يمثل التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

$$U_2 - U_1 = W + Q = \Delta U$$

- عند إخضاع نظام إلى سلسلة من التحولات تعيده إلى حالته الابتدائية (تحول حلقي) فإن التغير في

$$\Delta U = 0 \quad \text{الطاقة الداخلية يكون معدوم}$$

- $\Delta U < 0$ الجملة منحت طاقة للوسط الخارجي

- $\Delta U > 0$ الجملة اكتسبت طاقة من الوسط الخارجي

- يعبر عن الطاقة الداخلية بتفاضل تام من الشكل:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

حيث: dU تفاضل تام (الطاقة الداخلية دالة حالة)

δW و δQ تفاضلات غير تامة لأن Q و W تتغير عبارتهما بتغير المسار (ليستا بدالتي حالة)

2-3- تطبيق المبدأ الأول في التحولات الترموديناميكية:

أ- عند حجم ثابت (Isochore) :

عند الحجم الثابت فإن $(\Delta V = 0)$ وبما أن العملية تحدث دون تغير في الحجم فإن العمل $W=0$ ومن ثم فإن المعادلة :

$$\Delta U = Q + W = Q_V$$

حيث أن Q_V : حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم.

وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) يكون مساويا لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة Q

ب- عند ضغط ثابت (Isobare) :

حسب المبدأ الأول: $\Delta U = Q + W$

$$P = \text{Cte} \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P(V_2 - V_1)$$

و منه:

$$\Delta U = -P(V_2 - V_1) + Q_P$$

- دالة الأنتالبي:

خلال تحول يجري عند ضغط ثابت فإنه يمكن كتابة:

$$\Delta U = Q_P + W_P \quad \text{حسب المبدأ الأول:}$$

$$= Q_P - P\Delta V \Rightarrow Q_P = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

و منه نعرف دالة جديدة H بحيث: $H = U + P V$

وهكذا تصبح المعادلة:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \Rightarrow Q_P = \Delta H$$

ملاحظات:

- الأنتالبي دالة حالة لأن الطاقة الداخلية U دالة حالة و الجداء $P V$ دالة حالة.

- الأنتالبي تحمل وحدات الطاقة.

- السعة الحرارية عند حجم ثابت (Cv):

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة عند حجم ثابت.

$$C_V = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_V$$

التغير في الطاقة الداخلية الموافقة للتغير في درجة الحرارة dT عند حجم ثابت تعطى بـ:

$$dU = C_V dT$$

لأنه عند حجم ثابت $dU = \delta Q_V$ ومنه:

$$C_V = \left[\frac{dU}{dT} \right]_V$$

ومنه:

الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة 1 مول من الأجسام النقية من T_1 إلى T_2 عند حجم ثابت هي:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT$$

و الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة n مول هي:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_V \cdot dT$$

- السعة الحرارية عند حجم ثابت (Cp):

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة عند ضغط ثابت.

$$C_P = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_P$$

التغير في الأنثاليبي الموافق للتغير في درجة الحرارة dT عند ضغط ثابت تعطى بـ:

$$dH = C_P dT$$

لأنه عند ضغط ثابت $dH = \delta Q_P$ ومنه:

$$C_P = \left[\frac{dH}{dT} \right]_P$$

ومنه:

الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة 1 مول من الأجسام النقية من T_1 إلى T_2 عند ضغط ثابت هي:

هي:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

و الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة n مول هي:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \cdot dT$$

ملاحظة:

كلا من C_p و C_v دوال تتعلق بدرجة الحرارة على الشكل: $aT^2 + bT + C$ وفي حالة C_p و C_v كانت أعداد ثابتة مستقلة عن درجة الحرارة يمكن كتابة:

$$\Delta U = n C_v \cdot \Delta T, \quad \Delta H = n C_p \cdot \Delta T$$

- العلاقة بين C_p و C_v في حالة غاز مثالي:

$$H = U + P V \quad \text{حسب علاقة الأنتالبي:}$$

لمول واحد من غاز مثالي تكون معادلة الغازات المثالية من الشكل:

$$P V = R T$$

و منه:

$$H = U + R T$$

بالاشتقاق نجد:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R$$

و بما أن الغاز مثالي:

$$\frac{dH}{dT} = C_p \quad \text{و} \quad \frac{dU}{dT} = C_v \quad \text{تصبح العلاقة السابقة:}$$

$$C_p = C_v + R$$

و تسمى هذه العلاقة علاقة ماير (Mayer) للغازات المثالية و يعرف المعامل الكاظومي γ بالنسبة بين

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1 \quad \text{حيث:}$$

ج) عند درجة حرارة ثابتة (Isotherme) :

وفيه تكون درجة حرارة النظام ثابتة أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى، أي أن ($\Delta T = 0$)
التغير في الطاقة الداخلية و الأنتالبي يكون معدوم أي: $\Delta U = 0, \Delta H = 0$
حسب المبدأ الأول للترموديناميك:

$$dU = \delta W + \delta Q = 0 \Rightarrow \delta W = -\delta Q = -PdV$$

في حالة تحول يرفع حجم النظام من V_1 إلى V_2 لدينا:

$$W = -Q = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

لأن:

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

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{أو} \quad W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

د- تحول أدياباتيك (Adiabatique) :

وفي هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين النظام والمحيط بحيث لا يضاف الى النظام ولا يؤخذ منه
أي طاقة حرارية ($Q = 0$).

في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

$$\delta U = \delta W = -PdV$$

$$\Delta U = W = \int nC_V dT = -\int PdV$$

هذه المعادلة يمكن كتابتها من الشكل:

$$nC_V dT = -PdV$$

بإدخال علاقة الغازات المثالية:

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

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

حسب علاقة ماير

$$C_p - C_V = R$$

وبقسمة طرفي المعادلة على C_V :

$$\frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

و منه:

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

بالتكامل نحصل على:

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = K$$

و منه:

$$T V^{\gamma-1} = K'$$

أثناء التحول الكظومي العكوس الجداء $T V^{\gamma-1}$ يبقى ثابت و تكتب العلاقة السابقة:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

و هي إحدى معادلات لابلاس (المعادلة الأولى).

- بتعويض عبارة الحجم من معادلة الغازات المثالية $V = \frac{nRT}{P}$ في المعادلة الأولى للابلاس

نتحصل على المعادلة الثانية للابلاس:

$$T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}$$

- بتعويض عبارة درجة الحرارة من معادلة الغازات المثالية $T = \frac{PV}{nR}$ في المعادلة الأولى

للابللاس نتحصل على المعادلة الثالثة للابلاس:

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

- **عبارة العمل الكظومي:**

انطلاقاً من المبدأ الأول للترموديناميك:

$$\delta U = \delta Q + \delta W = \delta W$$

لأن: $Q = 0$

$$W = \Delta U = \int_{T_f}^{T_i} nC_V dT = nC_V(T_f - T_i)$$

$$T_f = \frac{P_f V_f}{nR}, \quad T_i = \frac{P_i V_i}{nR}$$

بالتعويض نجد:

$$W = nC_V \left(\frac{P_f V_f}{nR} - \frac{P_i V_i}{nR} \right)$$

$$\frac{C_V}{R} = (\gamma - 1)^{-1}$$

$$W_{ad} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_f V_f - P_i V_i)$$

ملاحظة:

نلاحظ أن لكل الغازات $\gamma > 1$ لأن $C_p > C_v$

- فالغازات أحادية الذرة: $\gamma = \frac{5}{3}$

- الغازات ثنائية الذرة: $\gamma = \frac{7}{5}$

- الغازات ثلاثية الذرة: $\gamma = \frac{9}{7}$