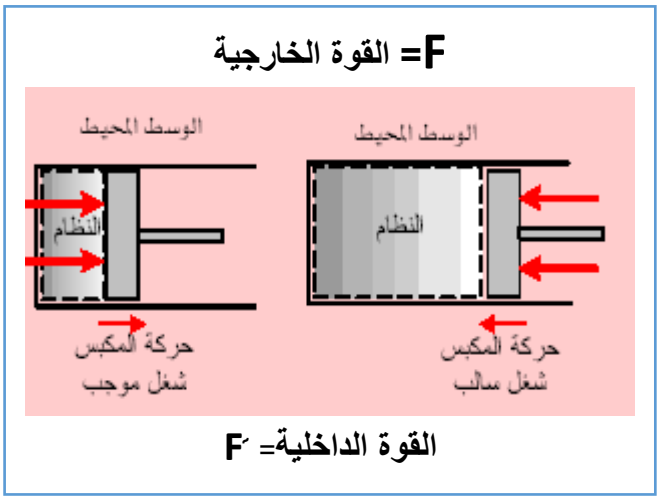
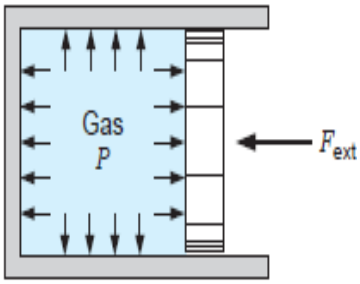
الفصل الرابع

الشغل

تعني كلمة الشغل تبادل الطاقة بين النظام ومحيطه. عندما يقوم الغاز الساخن بدفع مكبس الاسطوانة في ماكنة سيارة فانه ينجز شغلا وعندما يكبس الغاز في عملية بواسطة المنفاخ فان الشغل ينجز على الهواء ويعتبر الشغل الاول موجب والشغل الثاني سالب. وقد يكون الشغل ميكانيكيا او كهربائيا وغيرها والذي في يهمنا في هذا في هذا الفصل هو الشغل الميكانيكي نفرض وجود نظام (بخار اوغاز) في اسطوانة مكبس متحرك فأذا كان الضغط P داخل المكبس و A مساحة مقطع المكبس و F' فان القوة الداخلية التي يسلطها النظام على السطح الاسفل للمكبس :

$$F' = PA \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1)$$





عند حدوث عملية تمدد عكوس تكون القوة الداخلية متوازنة عمليا مع القوى الخارجية اي محصلة القوى $F - F' = 0$ تقريبا ويتحرك المكبس مسافة صغيرة ds الى الاعلى ويكون الشغل الذي ينجزه النظام على محيطه الخارجي هو dw

$$dw = Fds = PAds \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

وبما ان Ads تمثل الزيادة الصغيرة في الحجم dv لذا

$$dw = Pdv \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

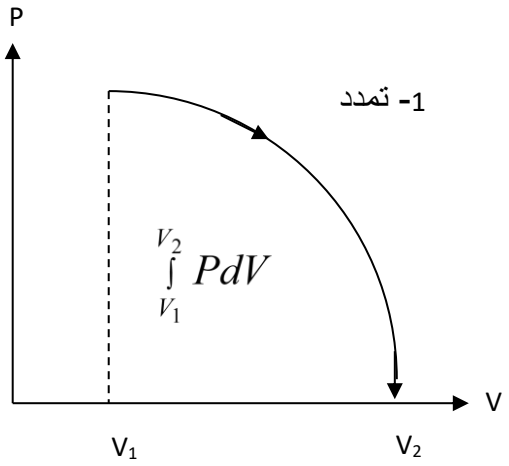
والشغل الكلي عند تغير من v_2 الى v_1 هو

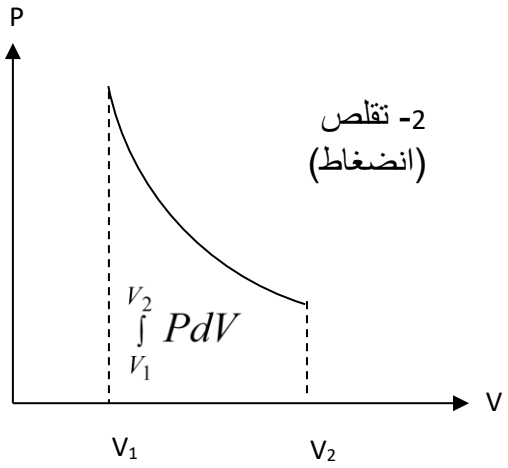
$$W = \int_{v_1}^{v_2} P\,dv \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4)$$

ووحدة الشغل هو الجول $J = \frac{N}{m^2}$ وعند تكامل المعادلة (4) عند ثبوت الضغط :

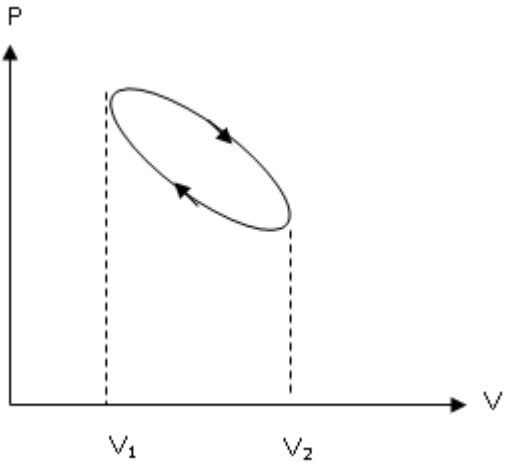
$$W = P\int_{v_1}^{v_2} dv = P(v_2 - v_1) \dots\dots\dots\dots\dots (5)$$

وهو يمثل الشغل لعملية ايزوباريك.والمخطط التالي يمثل الشغل في مخطط P-V:-

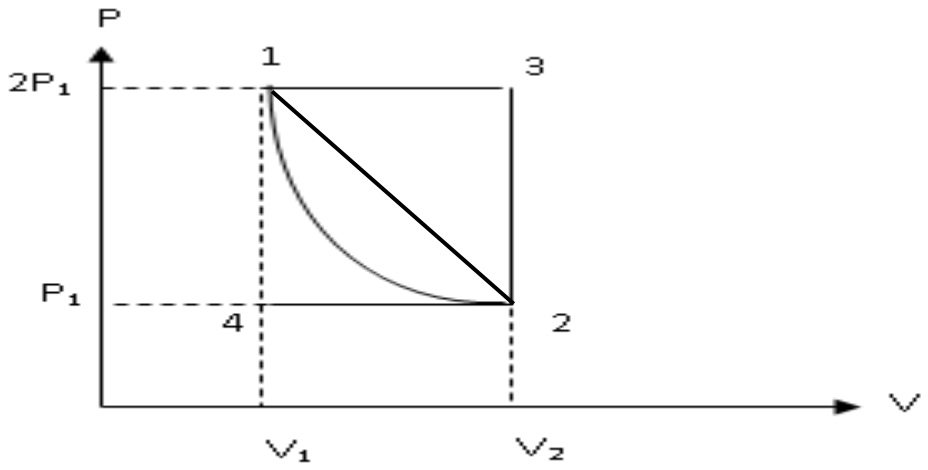




العمليتان معا



الشغل المنجز خلال دورة يعتمد على المسار .النقطتان (1) , (2) تمثلان حالة التوازن الابتدائية والنهائية ويوجد عدة مسارات لتغيير حالة من الابتدائية (1) الى (2) النهائية والمسار الاول هو $(2 \to 3 \to 1)$ فالعملية $(3 \to 1)$ هي هي ثابتة الضغط والعملية $(2 \to 3)$ هي عملية ثابتة الحجم والشغل المنجز خلال هاتين العمليتين هو المساحة تحت الخط المستقيم $(3 \to 1)$. كما في الشكل التالي



اما المسار الثاني فهو $(2 \to 4 \to 1)$ ويكون من عمليتين الاولى ثابتة الحجم $(4 \to 1)$ والثانية ثابتة الضغط $(2 \to 4)$ وصافي الشغل هو المساحة تحت الخط المستقيم $(2 \to 4)$.اما المسار الثالث هو المستقيم $(2 \to 1)$ والشغل المنجز هو المساحة تحت هذا الخط ومن هذا يتضح ان الشغل يعتمد على المسار بين الحالة الابتدائية والنهائية.

الشغل خلال عمليات ثرموداينميكية مختلفة:-

1-الشغل المنجز خلال عملية ايزوثرمية (ثابت درجة الحرارة) لغاز مثالي:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} P\,dv \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6) \qquad T = constant$$

ولما كان الغاز مثاليا فان معادلة الحالة له هي $PV = nRT$

وبالتعويض عن قيمة P في المعادلة (6) ينتج :

$$W = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{V} dv = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V}$$

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

مثال :- ثبتت درجة 2mole لغاز بدرجة حرارة $0°C$ وكبس من حجم 4 لتر الى لتر واحد فما مقدار الشغل المبذول ؟

الجواب / $W = 2mole\ x8.3144 \frac{J}{mle.^\circ} x273°K \ln \frac{1}{4} = -6290\ Joul$

والاشارة السالبة تعني ان الشغل انجز على النظام .

2-الشغل الناتج عن العملية الايزوباركية (ثابت الضغط) لغاز مثالي:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} PdV = P(V_2 - V_1) \qquad , \quad P = const.$$

مثال : اسطوانة قطرها 22.86 سم وتحتوي على غاز تحت ضغط ثابت وتمدد الغاز فدفع المكبس مسافة 7.62 سم احسب الشغل المنجز في هذه العملية اذا كان ضغط الغاز $5.86x10^5 \frac{N}{m^2}$.

$$\Delta V = A\Delta x = \pi r^2 \Delta x = 3.14 \left(\frac{22.86}{2} x10^{-2}\right)^2 x\ 7.62x10^{-2}m = 3.1259x10^{-3}m^3$$

$$W = P\Delta V = 5.86x10^5 \frac{N}{m^2} x3.1259x10^{-2}m^3 = 1.832x10^3 Joul$$

3- الشغل الناتج عن العملية الايزوكوركية (ثبوت الحجم) :

$$W = \int P\,dV = 0, \qquad V = constant$$

القانون الاول للثرموداينميك:

هو صيغة خاصة من قانون حفظ الطاقة لانه يتعامل مع انواع طاقة مثل الحرارة والشغل القانون الاول للثرموديناميك هو شرح لمبدأ حفظ الطاقة فهو يؤكد على ان الطاقة الفائضة في النظام تساوي التغير في الطاقة الداخلية في النظام.

و الطاقة الداخلية في مجال الثرموديناميك شكلان احدهما شغل مبذول على النظام أو بواسطة النظام و الثاني تدفق الحرارة بالتوصيل و الإشعاع

واذا انتقلت الطاقة إلى نظام ما فان طاقة النظام تزداد بمقدار يساوي الطاقة المنتقلة حسب قانون حفظ الطاقة, فاذا كانت U_1 طاقة النظام عند ابتداء العملية و U_2 طاقته عند انتهاء العملية Q الحرارة المتدفقة إلى النظام, W الشغل الذي ينجزه النظام خلال العملية فان $U_2 - U_1$ الزيادة في طاقة النظام بين Q و W أي ان

$$U_2-U_1 = Q-W$$

هذه المعادلة شكل من اشكال القانون الاول للثرموديناميك و تسمى U بالطاقة الداخلية للنظام وتعتمد على حالة النظام الابتدائية فقط و ليس على طريقة اجراء العملية على النظام وتغير حالته.

ويمكن كتابة العلاقة السابقة للعمليات التي يكون فيها تغير الحالة صغير أي في العمليات التي يمتص فيها النظام كمية صغيرة من الحرارة dQ وينجز كمية صغيرة من الشغل dW

$$dU=dQ-dW$$

وتقاس كل من Q,W,U في العلاقات السابقة بوحدات الطاقة و هذه المعادلة تمثل الصيغة التفاضلية للقانون الاول للثرموديناميك.

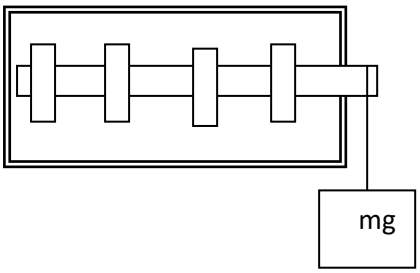
اذا مر الكيان بدورة كاملة بعد انتهاء العملية إلى نفس حالته الابتدائية فان مقدار التغير بالطاقة الداخلية يساوي صفر

$$\oint dU = 0$$

$$\oint dQ = \oint dW$$

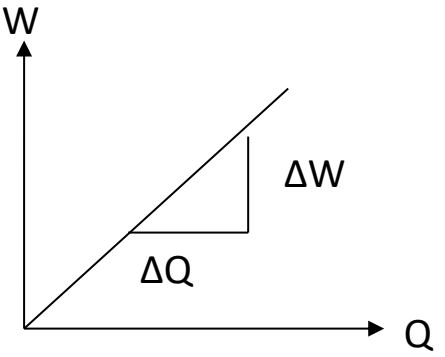
تجربة جول

اجرى العالم جول عدة تجارب لإيجاد العلاقة الكمية بين الحرارة والشغل. في بداية التجربة تقاس درجة حرارة المائع الابتدائية ثم يسمح للثقل mg بالسقوط تحت تأثير الجاذبية الارضية. ان سقوط الثقل يؤدي إلى انجاز شغل على المائع فترتفع درجة حرارته



إن مقدار الشغل المبذول W يمكن حسابه من معرفة مقدار الثقل و المسافة و كمية الحرارة المتولدة Q .

عندما يعود المائع إلى حالته الابتدائية يقال أن الكيان (المائع) قد مر خلال دورة كاملة وعند مقارنة الشغل المنجز مع كمية الحرارة نجد أن الحرارة تتغير طرديا أي إن العلاقة بينهما طردية كما في الشكل أدناه.



$$J = \frac{\Delta W}{\Delta Q}$$

ويمكن صياغة النتيجة التي وصل إليها جول من خلال تجاربه فعند مرور أي كيان خلال دورة كاملة فان التكامل الدوري للشغل يتناسب طرديا مع التكامل الدوري للحرارة

$$W = \oint dQ$$

و من ذلك نستنتج

$$\oint W = J \oint dQ \quad \text{----------(1)}$$

حيث J ثابت التناسب ويسمى المكافئ الميكانيكي للحرارة ويعتمد على نوع الوحدات المستعملة لقياس كمية الحرارة و الشغل و هي تساوي 4.18 J/cal .

إن المعادلة (1) تمثل قانون جول .

إن قانون جول هو تعبير رياضي للقانون الأول للثرموديناميك بالنسبة لكيان مغلق يمر بدورة كاملة. المعادلة (1) تعطي العلاقة الكمية بين الشغل و الحرارة عندما يستعمل كل الشغل المبذول على الكيان لتوليد الحرارة أو العكس بالعكس. والعلاقة البسيطة بين الشغل و الحرارة هي:-

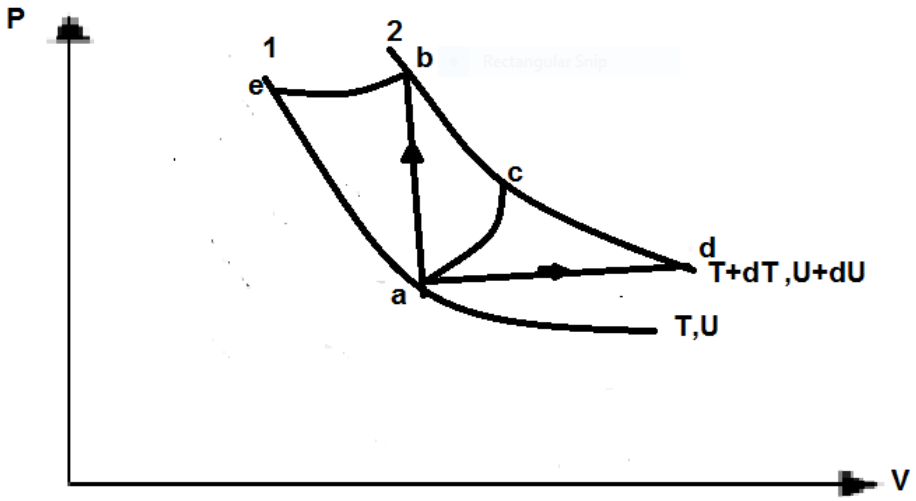
$$W=JQ \quad \text{----------(2)}$$

اما عمليا

اذا دخلت كمية معينة من الحرارة إلى كيان ما فان الحرارة الداخلية لاتتحول كليا إلى شغل منجز فجزء من الحرارة التي يجهز بها الكيان تستخدم لأنجاز شغل خارجي على المحيط و الجزء المتبقي يستخدم لزيادة الطاقة الداخلية للكيان

السعة الحرارية النوعية للغاز المثالي :

تعرف السعة الحرارية النوعية المولية C بانها كمية الحرارة dQ اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد درجة حرارية واحدة .



$$C = \frac{dQ}{ndT}$$

في الشكل بلاحظ منحنيين ايزوثرميين في درجتين حرارة T و $T+dT$ ولما كانت الطاقة الداخلية للغاز المثالي تعتمد على درجة الحرارة فقط فانها تبقى ثابتة مادامت درجة الحرارة ثابتة وبالتالي فان تبقى ثابتة مادامت درجة الحرارة ثابتة وبالتالي فان التغير في الطاقة الداخلية dU لجميع العمليات :- $a \to d \quad isobaric$, $a \to b \; isocoric,$ عند اخذ العملية ثابتة الحجم ($a \to b$) فان السعة الحرارية النوعية ستكون :

$$dQ = nC_v dT$$

ومن القانون الاول للثرموداينميك : $dQ = dU + dw \; , but \; dV = 0 \; then \; dW = 0 \; , implies \quad dQ = dU$

$$dU = nC_v dT$$

وللعملية ثابتة الضغط $a \to d$:-

$$dQ = nC_p dT$$

ولكن التغير في الشغل هو :-

$$dW = PdV \quad and \; for \; ideal \; gas \; PV = nRT, \; then \; PdV = nRdT$$

ومن القانون الاول للثرموداينميك :

$$dQ = dU + dW, \quad then \; dU = dQ - dW$$

$$nC_V dT = nC_P dT - nRdT \quad then \; ndT \; cancelled \; from \; both \; sides$$

$$\boxed{C_P - C_v = R}$$

وللغاز احادي الذرة

$$C_V = \frac{3}{2}R, \; then \; C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

اي ان الحرارة النوعية للغاز المثالي عند ثبوت الضغط اكبر من حرارته النوعية عند ثبوت الحجم بالمقدار (R) ثابت الغازات العام وتكون وحدات C_V و C_P نفس وحدات R ورغم ان المعادلات اشتقت للغاز المثالي الا انها تصلح تقريبا للغازات الحقيقية في الضغوط المعتدلة.

العلاقة بين السعتين الحراريتين (C_P, C_v) للغاز المثالي :-

في العمليات الاديباتيكية التي تتم بدون تبادل حراري ومادي بين النظام ومحيطه :

حسب القانون الاول للثرموداينميك $dQ = dW + dU \quad but \; dQ = 0 \; for \; adiabatic \; process \; then$

$$0 = dW + dU \, , dU = -dW \, \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$\Rightarrow \; U_2 - U_1 = -dW$$

اذا اجريت عملية عكوس اديباتيكية على غاز مثالي:-

$$dQ = 0 \, , dU = nC_V dT, and \quad dW = PdV$$

وبالتعويض في معادلة (1)

$$nC_V dT = -PdV \, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$but \;\; PV = nRT \; for \; ideal \; gas \; then$$

$$PdV + VdP = nRdT \, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

بحذف dT من المعادلتين (2) و (3) والاستعانة بالمعادلة: بالعلاقة : $C_P - C_V = R$

$$\frac{PdV + VdP}{PdV} = -\frac{nRdT}{nC_V dT} = -\frac{(C_P - C_V)}{C_V} = \gamma + 1, \qquad as \; \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$1 + \frac{VdP}{PdV} = \gamma + 1 \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \, \ldots\ldots\ldots (4)$$

وللحصول على الضغط والحجم في العملية الاديباتيكية نجري عملية التكامل على معادلة (4).

$$\int \frac{dP}{P} + \delta \int \frac{dV}{V} = 0$$

$$ln\, P + \gamma \, ln\, V = ln\, C$$

$$PV^{\gamma} = C \, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

وللغاز المثالي :-

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3}$$

وبتطبيق المعادلة (5) على حالتين في العملية الاديباتيكية نصل على:

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

ومن المعادلة (6) ومعادلة الغازالمثالي:-

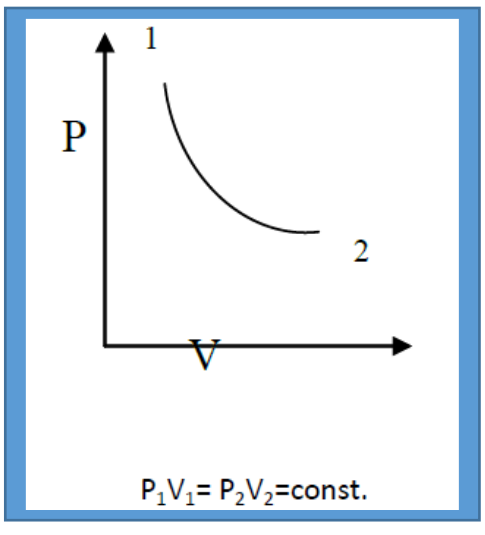
$$P_1 V_1 V_1^{\gamma - 1} = P_2 V_2 V_2^{\gamma - 1}$$

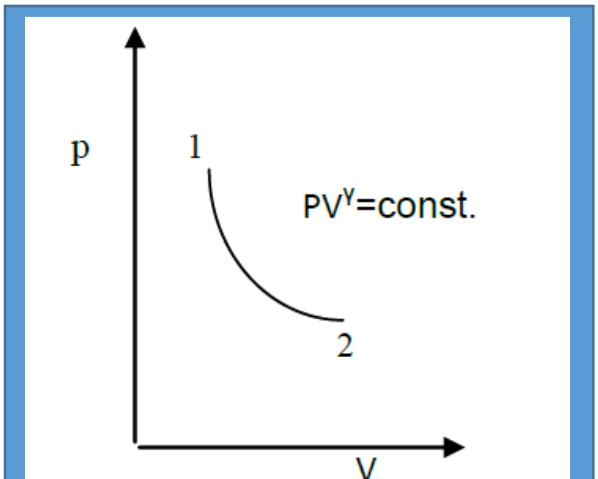
$$nRT_1 V_1^{\gamma - 1} = nRT_2 V_2^{\gamma - 1} \; then \; T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1} \, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

وكذلك :-

$$T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

والمعادلة (6) تدل على ان ميل المنحيات الاديباتيكية اكثر انحدارا من الايزوثرمية.حسب الشكل التالي





معامل المرونة الحجمي الاديباتيكي :

يعرف معامل المرونة الحجمي β لمادة : $\mathbf{B} = -V\frac{\Delta P}{\Delta V}$

$$\mathbf{B} = -V\frac{dP}{dV}$$

وفي العملية الايزوثرمية لغاز مثالي يكون : $PV = const.\ \ then\ \ \ PdV + Vdp = 0,\ \ \ \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$

وفي العملية الايزوثرمية :- $\beta = -V\left(\frac{-P}{V}\right) = P$

وفي العملية الاديباتيكية :- $PV^{\gamma} = const.$

$$\beta_{ad} = -V\left(\gamma\frac{P}{V}\right) = \gamma P = \gamma\beta_{iso}$$

ويعرف معامل المرونة الحجمي بانه مقلوب معامل الانكباسية اي ان :-

$$\mathbf{K}_{ad} = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\gamma P},\quad \mathbf{K}_{iso} = \frac{1}{P}$$

الشغل المنجز خلال عملية اديباتيكية لغاز مثالي :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -n\int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT$$

ويمكن ابجاد الشغل من هاتين المعادلتين : $PV^{\gamma} = C,\ \ orP = \frac{C}{V^{\gamma}}$

ومن التعويض في التكامل الاول :- $W = P\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{\gamma}}$

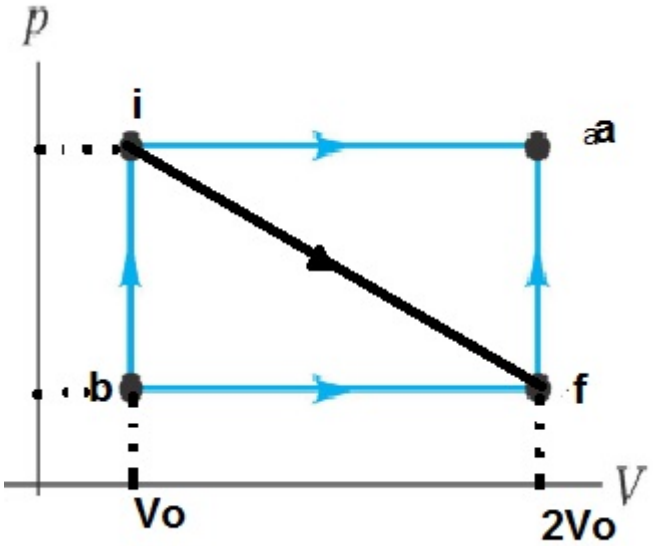
ويكون الناتج كما يلي : $W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1-\gamma}$

اما التكامل الثاني: $\mathbf{W}=\int_{T_1}^{T_2} -nC_V\,dT = -nC_V(T_2 - T_1) = nC_V(T_1 - T_2)$

الشغل الناتج عن الزيادة شبه الساكنة في سائل او صلب : *work of quasi-static increase of a liquid or a solid*

يمكن الحصول على الشغل في الحالة السائلة او الصلبة بدلالة β, K على اعتبار ان كل منها ثابت . اذا كانت معدلات تغير الضغط او درجة الحرارة او الحجم صغيرة يمكن اعتبار الحجم النوعي ثابت ويطلق على معدلات التغير هذه بالتغيرات شبه الساكنة *Quasi-static* .

لنفرض ان حالة جسم صلب تغيرت من الحالة الابتدائية i الى الحالة النهائية f كما في الشكل التالي:-



نلاحظ في الشكل اعلاه حالة جسم صلب تغيرت حالته من حالة ابتدائية i الى حالة نهائية f بتغير درجة الحرارة والضغط ويمكن ان يتخذ مسارين هما $i \to f$ او $i \to a \to f$ ولغرض حساب الشغل ندرس كل مسار على حدة

أ- المسار $i \to a \to f$: نلاحظ ان الحالة من $i \to a$ عملية ثابتة الضغط ايزوبارك اي $\Delta P = 0$ ولهذا الشغل المنجز هو:

$$W = \int P\,dV, \;\; but \;\; dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \;\; , but\ P = const, then \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

لذلك فان التمدد الحجمي يساوي : $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dv = \beta V dT$

والشغل المنجز هو :- $W_{i\to a} = \int_{T_i}^{T_a} \beta P_i V\,dT = V\beta P_i \int_{T_i}^{T_a} dT = P_i\, V\beta (T_a - T_i)$

وتمثل معادلة حساب الشغل عند ثبوت الضغط . والمسار الثاني $a \to f$ هي عملية ثابتة الحجم ايزوكوريك والشغل فيها يساوي صفر لان $w = \int P\,dV = 0$

ب – المسار $i \to f$ تمثل عملية ثابتة درجة الحرارة (ايزوثرمية) : اي $dT=0$ والانضغاطية للعملية ثابتة درجة الحرارة هي

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

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغيرات في الحجم V والانضغاطية K صغيرة يمكن اهمالها للمواد الصلبة والسائلة.

$$W_{i\to f} = -\mathrm{K}V \int_{P_i}^{P_f} P\,dP = -\frac{\mathrm{K}V}{2}\left(P_f^2 - P_i^2\right)$$

ولكن الحجم = الكتلة /الكثافة لذا تصبح المعادلة الاخيرة:

$$as\ V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow W_{i\to f} = \frac{m\mathrm{K}}{2\rho}(P_i^2 - P_f^2)$$

مثال : زيد الضغط المسلط على قطعة نحاس صلبة كتلتها $0.01kg$ من صفر الى $1000atm$ بثبوت درجة الحرارة على 0℃ فما مقدار الشغل امنجز مع العلم ان كثافة النحاس عند درجة الصفر السيليزي تساوي $8.93gm/cm3$ ومعامل انكباسه $\mathrm{K} = 10.725atm^{-1}$.

الجواب:

$$as\ V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow W_{i\to f} = \frac{m\mathrm{K}}{2\rho}(P_i^2 - P_f^2)$$

$$= \frac{0.01kgx10.725x10^{-6}atm^{-1}(0-(1000)^2)atm^2x1.013x10^5}{2x8.93x1000\ \frac{kg}{m^3}} = -0.0411Joul$$

والاشارة السالبة تدل على الشغل قد بذل على النحاس.

مثال 2/ تمدد لتران من غاز الهيدروجين ظروف قياسية الى حجم نهائي مقداره اربع لترات فما هو مقدار الشغل المنجز على فرض ان عملية التمدد الايزوثيرمي تمت بعملية عكوسة .

الجواب / نجد عدد المولات في الظروف القياسية $n = \frac{2L}{22.4^{L}/_{mole}} = 8,929x10^{-2}mole,\ as\ Vfor1mole = 22.4L$

وبما ان درجة الحرارة ثابتة : $W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$

$$W = 8.929x10^{-2}x8.31\frac{J}{mole.°K}x273.15°K\ln\frac{4}{2} = 140.6\,Joul$$

مثال 3/ عند تبخير 100 غرام من البنزين C_6H_6 وزنه الجزيئي 78 تحت ضغط جوي واحد في درجة غليانه الطبيعية 80.2℃. احسب الشغل المنجز .

الجواب/ $W = PdV = nRdT = \frac{m}{M}RT = \frac{100gm}{78\frac{gm}{mole}}x8.31\frac{J}{mole.°K}(273+80.2)°K = 378.8\,Joul$

وهذه العملية غير عكوسة لان البنزين تحول من السائل الى الغاز ولايمكن عكس التفاعل في الظروف المعطاة في المثال.

مثال 4/ احسب الشغل المنجز لمول واحد من غاز مثالي تحت ضغط P وفي درجة حرارة مطلقة T عندما يتمدد هذا الغاز نتيجة لارتفاع درجة حرارته مقدار درجة سيليزية واحدة على فرض ثبوت الضغط.

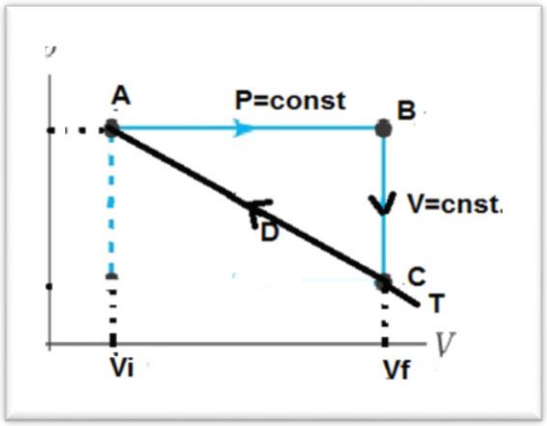
الجواب/ $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

$$V_1 = \frac{1xRT_1}{P_1} = \frac{RT_1}{P_1},\ also\ V_2 = \frac{R(T_1+1)}{P_1} \Rightarrow \Delta V = (V_2 - V_1) = \frac{R}{P_1}(T_1 + 1 - T_1) = \frac{R}{P_1}$$

$$W = P\Delta V = P_1x\frac{R}{P_1} = R = 8.3144\ \frac{Joul}{mole.°K}$$

العملية الدورية والشغل الصافي : *The cyclic process &The net work*

العملية الدورية هي سلسلة مستمرة من العمليات المتعاقبة يعود فيها النظام بشكل دوري الى حالته الابتدائية وكما مبين في الشكل حيث ان الشغل المنجز في هذه الدورة من بداية الدورة الى نهايتها هو المسار $A \to B \to C \to D \to A$



$$W_{cyclic} = W_{A\to B} + W_{B\to C} + W_{C\to A\downarrow}$$

$$W_{cyclic} = P_i(V_f - V_i) + 0 + (-RT_1 \ln \frac{V_f}{V_i})$$

ويرمز الشغل الصافي لهذه الدورة ذات المسار المغلق كما يلي:

$$W = \oint P\, dV$$

ورمز التكامل هنا يشير الى دورة كاملة.

الطاقة الكامنة للنظام :-

وهي الطاقة التي يمتلكها الجسم او النظام نتيجة وضعه المكاني وهي تمثل الشغل المبذول ضد القوى المقاومة للنظام. ان الشغل الميكانيكي المستخلص بعد احداث التغير ثم العودة الى حالة الجسم الاصلية مساوي للصفر وبالتالي فان حساب الطاقة الكامنة للنظام حينما يكون في ترتيب مكاني نسبي معين بالمقارنة مع ترتيب الوضع للنظام المتفق عليه باعتبار ان طاقته الكامنة تساوي صفر الى جانب ذلك تعد الطاقة الكامنة دالة للترتيب او للوضع الابتدائي والنهائي فقط ولاتعتمد على المسار الذي يسلكه النظام وهذا يختلف عن الشغل الثرموداينميكي الذي يعتمد على المسار.

الطاقة الداخلية :

تعتبر النظرية الحركية ذرات المواد كأنها تهتز ذهابا وايابا حول موضع اتزانها وتسمى الطاقة التي تمتلكها مكونات النظام بالطاقة الداخلية وهي مكونة من جزئين حركية وكامنة وتعتمد الطاقة الحركية على درجة الحرارة وتخزن مركبة الطاقة الكامنة في الاواصر البينية للذرات. في المواد الصلبة يوجد نوعا الطاقة بكميات متساوية تقريبا وهناك تغير متبادل فيما بينهما, اما في حالة الغازات حيث تكون القوى البينية ضعيفة فان اغلب الطاقة الداخلية تكون بشكل طاقة حركية انتقالية اضافة الى الحركات الدورانية اذن فالنظرية الحركية اداة ربط لدرجة الحرارة بالطاقة الحركية للذرات والجزيئات. للتمييز بين الحرارة والطاقة الداخلية نلاحظ ان الحرارةشكل من اشكال الطاقة تنتقل الى الجسم دون ان يتضمن ذلك اي شغل ميكانيكي , اما الطاقة الداخلية فهي تلك الطاقة الكامنة التي تمتلكها الذرات في الجزئ نتيجة لوضعها النسبي في الفراغ لذلك لايصح القول ان الحرارة في الجسم . وتوجد الطاقة الداخلية داخل الجزيئات (حركات انتقالية واهتزازية ودورانية) وهذه الطاقة هي طاقة حرارية كما توجد الطاقة الداخلية في نواة الذرة تظهر اثناء انحلالها وانشطارها او اندماجها تسمى الطاقة النووية.

يرمز للطاقة الداخلية U والعمليات الداخلية تعد بمثابة مستودع للطاقة الداخلية لاينضب الا بتوقف العمليات الداخلية التي ترتبط بوجود المادة ولايمكن قياس الطاقة الداخلية لكتلة معينة لصعوبة ذلك وانما يستدل على ذلك عند انتقال المادة من حالة الى اخرى فان جزء من الطاقة الداخلية يظهر على شكل شغل او حرارة (لماذا ؟) او تيار كهربائي ولايمكن التعامل مع الطاقة الداخلية كقيمة مطلقة وانما نتعامل مع التغير في قيمتها ΔU اي تأثيرها النسبي.

تمتلك جزيئات النظام طاقة من نوع اخر ناتجة عن وجود كل جزئ في مجال جذب الجزيئات الاخرى وتساوي حاصل ضرب PV ووحداتها (لتر- جو) كما انها صغيرة جدا للاطوار الصلبة والسائلة بحيث يمكن تجاهلها وتؤخذ بنظر الاعتبار عند الاطوار الغازية.

التمدد الحر والشغل الاديباتيكي:-

حالة النظام قد تتغير من من حالة ابتدائية الى حالة نهائية دون وجود اي تبادل حراري وانما بانجاز شغل فقط وهو مايسمى بالشغل الاديباتيكي . اذا نظام مكون مائع في مكبس واذا سحب المكبس نحو الخارج بمعدل اسرع من سرعة جزيئات المائع. عندئذ لاينجز المائع شغل على المكبس على الاطلاق وهذه العملية تسمى بالتمدد الحر.

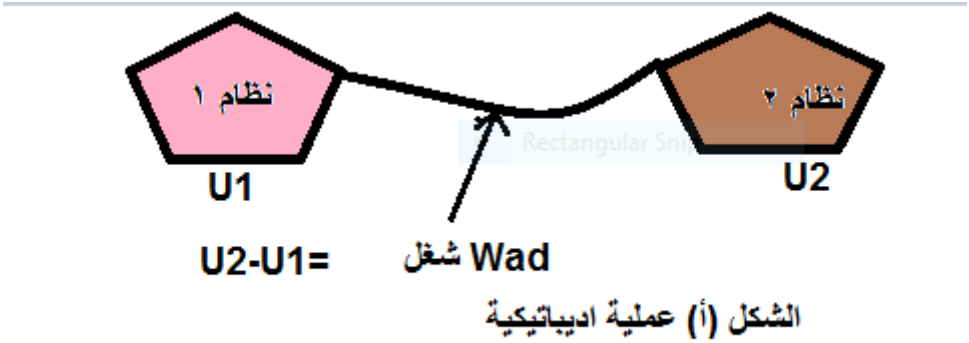
مناقشة القانون الاول للثرموداينميك :-

ينص القانون الاول للثرموداينميك على انه اذا انتقل نظام حالة ابتدائية الى حالة نهائية بوسيلة اديباتيكية فقط , فالشغل المنجز هو نفسه لجميع المسارات التي بين الحالتين.

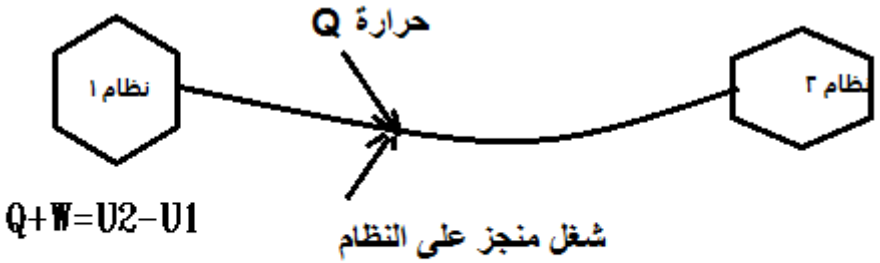
يمكن تمثيل ذلك بمخطط حيث يلاحظ ان فرق الطاقة بين الحالتين الابتدائية والنهائية يساوي الشغل المنجز خلال عملية اديباتيكية هو:

$$U_2 - U_2 = \Delta U = W_{ad} \dots\dots\dots\dots (1)$$

حيث W_{ad} هو الشغل المنجز في عملية اديباتيكية لايحدث فيها اي تبادل حراري بين النظام ومحيطه. ان مبدأ حفظ الطاقة لنظام يتغير من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية بعملية اديباتيكية كما في الشكل التالي:



الشكل (أ) عملية اديباتيكية



الشكل (ب) عملية ثرموداينميكية تشمل انتقال الحرارة

ويمكن تلخيص معنى المعادلة (1) كالاتي: الربح في الطاقة الداخلية = الشغل الاديباتيكي الذي يزود به النظام من قبل جميع القوى المؤثرة عليه.

الصيغة الرياضية للقانون الاول للثرموداينميك :-

ان القانون الاول للثرموداينميك يعبر عن العلاقة بين الشغل والحرارة والطاقة الداخلية للنظام , ولهذا للقانون نصوص كثيرة منها مايلي:

1- ان الطاقة لاتفنى ولاتستحدث (قانون حفظ الطاقة).
2- الطاقة قد تتحول الى صور مختلفة ولكنها لاتفنى.
3- اذا اختفى جزء من احدى صور الطاقة فسوف تظهر كمية مكافئة من الطاقة في صور اخرى.

عندما ينجز شغل بعملية على نظام من محيطه عند درجات حرارة مختلفة فان الطاقة المنتقلة بوسائط غير كيميائية تساوي الفرق بين تغير الطاقة الداخلية والشغل المنجز والطاقة المنتقلة بالحرارة يرمز لها Q.

$$Q = U_f - U_i - (-W) = U_f - U_i + W \dots\dots\dots\dots (2)$$

ومن غير المرغوب ان تكون عكس اشارة الحرارة لان الشغل الموجب يدخل الى النظام ويرفع درجة حرارته وان الطريقة المناسبة لذكر العلاقة (2) هو ان يكتب القانون الاول للثرموداينميك بالشكل: $U_f - U_i = Q - W \dots\dots\dots\dots (3)$

وهنا يمكن تصور النظام كانه كانه مصرف للطاقة *energy bank* تعتبر الحرارة فيه وديعة والشغل الموجب هو سحب الودائع. ويتضمن القانون الاول ثلاثة مفاهيم هي :-

1- وجود دالة الطاقة الداخلية.
2- قاعدة حفظ الطاقة.
3- تعريف الحرارة باعتبارها طاقة منتقلة بسبب فرق حقيقي في درجات الحرارة.

الصبغة التفاضلية للقانون الاول للثرموداينميك :-

اذا اشتملت عملية ثرموداينميكية على تغيرات متناهية في الصغر لاحداثيات نظام ما فيمكن ان يصبح القانون الاول للثرموداينميك :

$$dQ = dU + dW \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4)$$

حيث U دالة لاثنين من الحداثيات الثرموداينميكية والضغط هو دالة الى (T,V) ويمكن ان تصبح العلاقة (.

4) لنظام اكثرتعقيدا كالاتي:

$$dQ = dU + PdV + VdP \dots\dots\dots\dots (5)$$

واذا كانت العملية المتناهية في الصغر شبه ساكنة يصبح القانون الاول:

$$dQ = dU + PdV \dots\dots\dots\dots\dots\dots (6)$$

ان الطرف الايمن للمعادلة (5) والمعادلة (6) تعرف بصيغة بفافيان التفاضلية *Pfeffian differential*

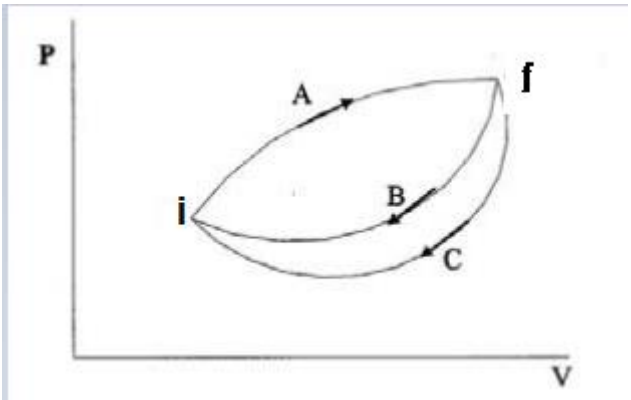
العملية الدورية والقانون الاول للثرموداينميك :-

عندما ينجز نظام دورة فان القانون الاول يصبح كالاتي: $\oint dW = \int dQ \dots\dots\dots\dots (7)$

ويمكن كتابتها كالاتي:- $\oint(dQ - dW) = 0 \dots\dots (8)$

والطاقة الداخلية تعتمد على نقطة البداية والنهائية لذلك $dU=0$ لكل دورة.

ان التكامل المغلق للكمية (dQ-dW) دائما يساوي صفر . ولتوضيح ذلك نتصور ان النظام حالتها الابتدائية i والنهائية f كما في الشكل:



الشغل للمسار المغلق $i \to f(B) f \to i(A)$ هو:

$$\int_{i(A)}^{f}(dQ - dW) + \int_{f(B)}^{i}(dQ - dW) = 0 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9)$$

وللمسار $i(A) \rightarrow f(C) \rightarrow i$ يكون التكامل:

$$\int_{i(A)}^{f}(dQ - dW) + \int_{f(C)}^{i}(dQ - dW) = 0 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

وبمقارنة المعادلتين نجد ان :-

$$\int_{f(B)}^{i}(dQ - dW) = \int_{f(C)}^{i}(dQ - dW) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (11)$$

ولما كانت C,B عمليات عشوائية بين الحالتين i,f ينتج عن ذلك ان الكمية $\int(dQ - dW)$ هي نفسها لجميع العمليات وانها تعتمد فقط على الحالات النهائية وليس على المسار المتبع بين الحالتين النهائيتين.

اذا انتقل النظام خلال عملية دورية فان الطاقة الداخلية النهائية U_f تساوي الطاقة الداخلية الابتدائية U_i بمعنى ان: $U_f - U_i = 0$

وبالتعويض في المعادلة (2) نحصل على :-

$$\Delta U = \int(dQ - dW) = Q - W$$

$$Q = \Delta U + W \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (12)$$

ان الطاقة الداخلية U هي دالة للاحداثيات الثرموداينميكية $U=f(p,V,T)$ ولاتعتمد على المسار وغم ان كل من Q,W يعتمدان على المسار.

امثلة تطبيقية على القانون على القانون الاول للثرموداينميك :-

مثال1/ امتص نظام $0.5x10^{14}ergs$ من الحرارة وانجز شغل مقداره $1.7x10^{14}ergs$ على محيطه احسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام. علما ان $Q+$ امتصاص حرارة و $Q-$ لفظ حرارة

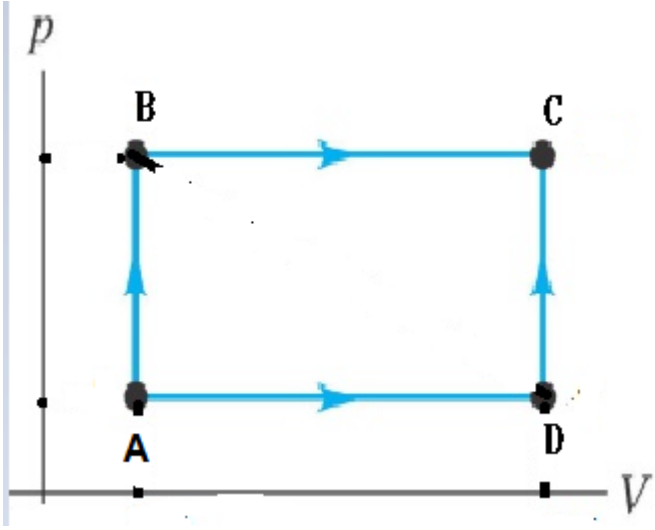
الجواب/ $\Delta U = U_f - U_i = Q - W$

بما ان الحرارة امتصت من قبل النظام $Q = +0.5x10^{14}ergs$ والشغل موجب لان النظام قد انجز شغلا على محيطه اذن:

$$\Delta U = 0.5x10^{14} - (+1.7x10^{14}) = -1.2x10^{14}ergs$$

الاشارة السالبة تدل على ان الطاقة الداخلية النهائية اقل من الابتدائية ويعني خسارة في الطاقة الداخلية لان الشغل المنجز اكبر من الحرارة الممتصة.

مثال 2/ بتحول ثرموداينميكي ممثل بالمخطط $P\text{-}V$ في الشكل ادناه انتقل النظام من الحالة $A \rightarrow C$ على طول المسار ABC بامتصاص حرارة مقدارها $50Joul$ وانجاز شغل مقداره $20Joul$ على المحيط وعند جولة العودة خلال المسار CDA ينجز شغل مقداره 40 جول



احسب مقدار الحرارة الممتصة اثناء جولة العودة.

الجواب/ خلال المسار ABC كانت الطاقة الممتصة 50 جول اما الشغل المنجز 20 جول وعليه :

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 50 - 20 = 30Joul$$

وفي جولة العودة على المسار CDA لابد ان يكون الشغل قد انجز على النظام اي:$\Delta W = -40Joul$ وبهذا تتناقص الطاقة الداخلية بمقدار 30جول اي ان :- $\Delta U = -30Joul$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = -30 + (-40) = -70Joul$$

اي بتحرير 70 جول من الحرارة.

ويمكن حل المسالة بطريقة اخرى :-

لقد ذكرنا سابقا بان التكامل المغلق $\oint(dQ - dW) = 0$ دائما اي ان لدورة كاملة يكون فيها: $\Delta W = \Delta Q$ ولما كان المسار $ABCDA$ هو مسار مغلق لذلك فمقدار الشغل المنجز هو : $\Delta W = 20 - 40 = -20Joul$ وعليه فكمية الحرارة الصافية نتيجة لانجاز الشغل فقط في الدورة الكاملة هو :- $\Delta Q = -20Joul$ ولما النظام ياخذ في المسار ABC طاقة حرارية مقدارها $50Joul$ اذن يجب ان يحرر في المسار CDA طاقة حرارية مقدارها: $\Delta Q = -20 - 50 = -70Joul$

علاقة الطاقة الكلية للنظام بالطاقة الداخلية :-

لنفرض ان E تمثل جميع طاقات النظام لحالة معينة اي انها تشتمل على الطاقة الحركية والطاقة الكامنة مضافا اليها جميع الطاقات الاخرى المتمثلة بالطاقة الداخلية وعليه يمكن كتابة العلاقة بالشكل الاتي:-

$$E = U + E_K + E_P = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$

حيث v تمثل سرعة انتقال النظام من مكان لاخر وm كتلة النظام و g التعجيل الارضي و h ارتفاع مركز كتلة النظام عن مستوى اختياري ولوحدة الكتل من النظام تاخذ المعادلة الصيغة التالية:-

بالقسمة على m :

$$e = u + \frac{v^2}{2} + gh$$

مثال: أ/ مامقدار الطاقة الحرارية الناتجة عن حجر كتلته 5 كغم يسقط سقوط حر مسافة 10متر قبل ان يصطدم بسطح الارض على فرض ان الحجر في البداية كان سكنا. ب – مامقدار ارتفاع درجة حرارة 1 كغم من الماء بسبب اصطدام الحجر بسطح الارض على فرض ان الطاقة الحرارية المطلوبة لارتفاع درجة حرارة 1 كغم من الماء درجة كلفنية واحدة $4.19x10^3 Joul$.

الجواب/ ا- الطاقة الحركية في البداية = صفر لان الحجر سقط من السكون وان طاقته الحركية بعد اصطدامه بالارض واستقراره =صفر ايضا وعليه حسب قانون حفظ الطاقة :

$$U_f - U_i = mgh - mgh_0 = mg(h - h_0), \quad g = 9.8\frac{m}{s^2} \ and \ h - h_0 = 10m$$

$$U_f - U_i = 5kgx9.8\frac{m}{s^2}x(10m) = -4.9x10^2 Joul$$

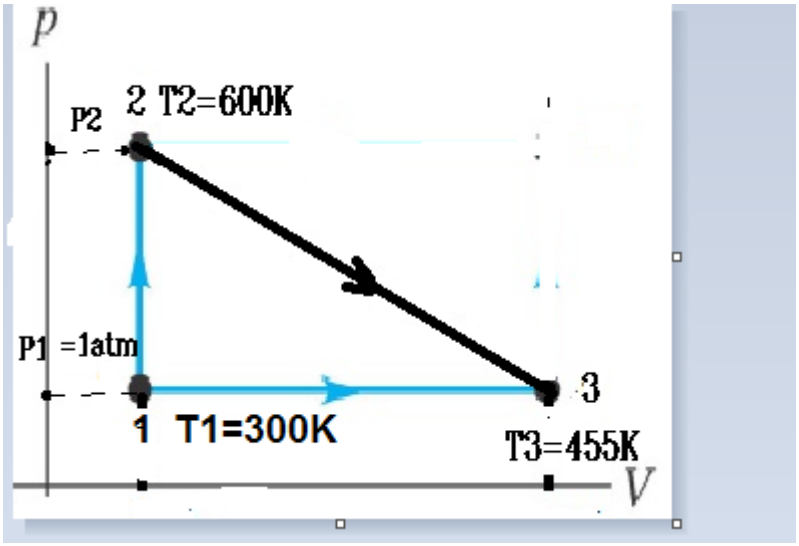
الاشارة السالبة تعني ان الطاقة الكامنة تتناقص وعندما يصطدم الحجر بالارض تتحول هذه الطاقة التي كان يمتلكها الحجر الى زيادة في طاقته الحرارية وعليه فان $Q = 4.9x10^2 Joul$.

ب – الزيادة في درجة الحرارة لكل كغم من الماء هي:- $Q = mCdT \ , \Rightarrow T = \frac{Q}{mC\Delta T}$

$$T = \frac{4.9x10^2 Joul}{4.19x10^3 \ \frac{Joul}{kg}} = 0.117°K$$

امثلة مختلفة على الشغل الثرموداينميكي :-

مثال 1/ احسب الشغل للدورة الكاملة المبينة في الشكل . والتي تمثل 0.1 مول من غاز مثالي علما ان $\gamma = \frac{5}{3}$ لهذا الغاز.



من المسالة يتضح انها عملية اديباتيكية وليست ايزوثيرمية كون $T_2 \neq T_3$

$$P_1V_1 = nRT_1 \Rightarrow \ V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{0.1x8.31x300}{1x1.013x10^5} = 0.002458m^3$$

وبما ان $V_1 = V_2$ وكذلك $P_1 = P_3$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{0.1x8,31x600}{0.002458} = 2.026x10^5\frac{N}{m^2}$$

العملية من 1 الى 2 ثابتة الحجم (ايزوكوريك) اذن : $W_{12} = \int P\,dV = 0$ وللعملية الاديباتيكية:

$$P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma \ \Rightarrow V_3^\gamma = \frac{P_2V_2^\gamma}{P_3}, \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.66$$

$$V_3^{\gamma} = \frac{2.026x10^5 x(0.002458)^{1.66}}{1x1.013x10^5} = 1.85x10^{-14} \Rightarrow V_3 = (1.858x10^{-14})^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$V_3 = 3.718x10^{-3}m^3$$

ويمكن ايجادها بطريقة اخرى:

$$P_3V_3 = nRT_3 \Rightarrow V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{0.1x8.31x455}{1.0132x10^5} = 3.72x10^{-3}m^3$$

$$W_{23}(adiabatic) = \frac{P_3V_3 - P_2V_2}{1-\gamma} = \frac{1.03x10^5 x3.72x10^{-3} - 2.02x10^5 x2.458x10^{-3}}{1-1.666} = 161.8J$$

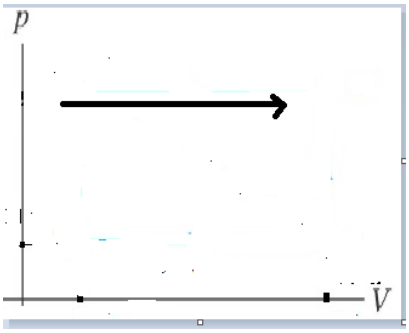
$$W_{31}(\text{isobaric}) = P(V_1 - V_2) = 1.0132x10^5(2.458x10^{-3} - 3.718x10^{-3}) = -127.66Joul$$

اذن الشغل للعملية الدورية:

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{31} = 0 + 161.8 + (-127.66) = 34.13Joul$$

مثال 2/ اسطوانة تحتوي على غرام مول واحد من غاز الاوكسجين O_2 الذي ضغطه جو واحد ودرجة حرارته 27 درجة سيليزية زودت هذه الاسطوانة بمكبس عديم الاحتكاك ليبقى ضغط الغاز ثابتا عند جو واحد .سخن الغاز الى ان اصبحت درجة حرارته 127درجة سيليزية أ-ارسم العملية في مستوي PV. ب- مامقدار الشغل الذي ينجزه في هذه العملية. جـ - على من انجز هذا الشغل . د – مامقدار الطاقة الداخلية للغاز. هـ- مامقدار الحرارة التي زود بها الغاز . و- مامقدار الشغل الذي ينجز فيما اذا اذا كان الضغط نصف جو. علما ان $C_v = 21.1\frac{Joul}{gm.mole.°K}$

الجواب/أ-



ب - $W = \int_{v_1}^{v_2} P\,dV = P(V_2 - V_1)$ ولايجاد V_1 , $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$ اذن: $V_1 = \frac{1molex8.31x300}{1.013x10^5} = 0.025m^3$

ولايجاد V_2: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1T_2}{T_1} = \frac{400Kx0.025m^3}{300K} = 0.033m^3$, $as\ P = constant$

اذن: $W = 1.013x10^5\frac{N}{m^2}(0.033 - 0.025)m^3 = 830\,Joul$

جـ -الشغل انجزه النظام على محيطه.

د - $dU = nC_vdT \Rightarrow \quad U = nC_v\int_{T_1}^{T_2} dT = nC_v(T_2 - T_1) = 1x21.1x(400 - 300) = 2110\,Joul$

هـ - $$dU = dQ - dW \Rightarrow dQ = dU + dW \Rightarrow$$

$$Q = \int (dQ + dW) = U + W = 2110Joul + 830Joul = 2940Joul$$

و- $W = P(V_2 - V_1) = \frac{1}{2}x1.013x10^5\frac{N}{m^2}(0,033 - 0.025)m^3 = 415\,Joul$

مثال 3/ احسب مقدار الشغل الذي ينجزه غرام مول واحد من غاز خلال عملية تمدد ايزوثيرمية من حجم ابتدائي V_1 الى حجم نهائي V_2 عندما تكون معادلة الحالة لهذا الغاز $P(v-b)=RT$.

الجواب/ $W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dv = n\int_{V_1}^{V_2} P\,d\frac{V}{n}$, وبضرب طرفي المعادلة بـ $\frac{n}{n}$ وبما ان $T=constant$

$$W = n\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = n\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{(V-b)}dV = nRT\ln(\frac{V_2-b}{V_1-b})$$

مثال 4/ زيد الضغط المسلط على قطعة معدنية كتلتها 100 غرام من صفر الى 1000 جو مع بقاء درجة الحرارة ثابتة . فاذا فرضنا ان الكثافة تساوي $10^4\,\frac{kg}{m^3}$ ومعامل الانضغاط الايزوثيرمي يساوي $0.675x10^{-6}\ atm^{-1}$ وكلاهما ثابتين . احسب الشغل المبذول بالجول.

الجواب/ $W = -\frac{KV}{2}\left(P_2^2 - P_1^2\right) = -\frac{mK}{2\rho}\left(P_2^2 - P_1^2\right)$

$$= -\frac{0.1kgx0.675x10^{-6}atm^{-1}}{2x10^4\,\frac{kg}{m^3}}\left((1000x1.013x10^5)^2 - 0^2\right) = -0.34\,Joul$$

مثال5/ تبخر كيلوغرام واحد من الماء تحت الضغط الجوي وشغل حجما مقداره $1.67m^3$,احسب الشغل المنجز ضد الضغط الجوي.

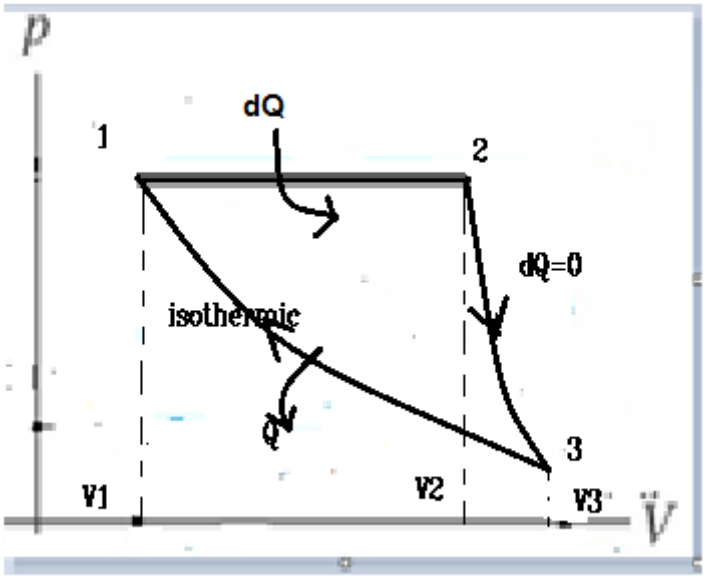
الجواب/ العملية ايزوباريك حيث P=const. اذن:

$$W = P(V_2 - V_1), but\ \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V_1 = \frac{m}{\rho} = \frac{1kg}{1000\ {}^{kg}/_{m^3}} = 0.001m^3$$

$$W = 1.013x10^5\frac{N}{m^2}(1.67 - 0.001)m^3 = 1.69x10^5 Joul$$

مثال 6/ *2mole* من الهليوم تشغل حجما مقداره *20* لتر ودرجة حرارتها الابتدائية 27°C اجريت العمليات الاتية : اولا تمدد الهليوم تحت ضغط ثابت الى ان تضاعف حجمه ثم تمدد اديباتيكيا الى ان عادت درجة حرارته الى مقدارها الاصلي . أ- ارسم هذه العمليات في المستوي *P-V*. ب – مامقدار الحرارة الكلية التي جهزت لهذه العمليات . ج - مامقدار التغير الكلي للطاقة الداخلية للهليوم. د – مامقدار الشغل الكلي الذي انجزه الهليوم . هـ - مامقدار الحجم النهائي مع العلم ان : $C_V = 12.4\ and\ \gamma = 1.67$.

الجواب / أ-



ب -

$$dQ = nC_p dt \Rightarrow Q = nC_p \int dT = n(C_v + R)(T_2 - T_1)$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \; as \; P = const, but \; V_2 = 2V_1 \Rightarrow T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{2V_1 T_1}{V_1} = 2T_1 = 2x300 = 600°K$$

$$Q = 2mole(12.4 + 8.1344)(600 - 300) = 12456 \, Joul$$

$Q = nC_v R(T_2 - T_1)$

جـ - في المنحني الايزوثيرمي $dT=0$ وكذلك $dU = nC_v dT = 0$.

د -

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{2x600x8.3144}{2x0.02} = 2.443x10^5 \frac{N}{m^2}$$

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{31} = P_1(V_2 - V_1) + \left(-nC_v(T_2 - T_3)\right) + nRT \ln \frac{V_1}{V_3}$$

$$W = 2.443x10^5(0.04 - 0.02) + 2x12.4(600 - 300) + 2x8,3144x300 \ln \frac{0.02}{0.113}$$

$$W = 4986Joul + 7440Joul + (-8634)Joul = 3792 \, Joul$$

هـ - لايجاد الحجم النهائي V_3 وهو ماتم استخدامه في الفرع السابق.

يمكن ايجاد الشغل الاديباتيكي من القانون: $W_{23} = \frac{P_3V_3 - P_2V_2}{1-\gamma} = 7488Joul$ ويعوض في الفرع السابق.

$$T_2V_2^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1} \Rightarrow V_3^{\gamma-1} = \frac{T_2V_2^{\gamma-1}}{T_3} \Rightarrow V_3 = 0.113m^3$$

وهو الحجم النهائي.

مسائل غير محلولة (واجب):-

س1/ غاز مثالي ضغطه الابتدائي P_1 وحجمه V_1 سخن مع بقاء الحجم ثابت الى ان تضاعف الضغط ثم تمدد مع بقاء درجة الحرارة ثابتة الى ان عاد الضغط الى قيمته الاصلية وبعدها كبس مع بقاء الضغط ثابت الى ان عاد الى حجمه الاصلي.أ- ارسم الشكل في المستوي P-Vثم في المستوي P-T. ب – احسب الشغل النهائي اذا كان عدد المولات 2 مول والضغط الابتدائي 2 جو والحجم الابتدائي $4m^3$

(الجواب $3.1x10^5$Joul)

س2/ احسب مقدار الشغل الذي ينجزه مول واحد من غاز خلال عملية تمدد ايزوثيرمية من حجم ابتدائي V_1 الى حجم نهائي V_2عندما تكون معادلة الحالة : $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$.

الجواب: $W = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$

ومن كتاب التحرك الحراري والنظرية الحركية للغازات مطلوب حل امثلة الفصل الخامس من 23 الى 27 وحل المسائل ص 291 س1,س3,س5, س8, س10.

اعتماد الطاقة الداخلية على درجة الحرارة :-

ان المفهوم الفيزيائي للفرق بين U_i و U_f هو تغير في طاقة النظام وعليه يعتبر نوع من التغير في الطاقة والشغل الاديباتيكي تعبيرا عن قانون حفظ الطاقة. في حالة نظام مائع تعتبر U دالة لدرجة الحرارة والحجم V ولذلك فأن :-

$$U = f(T,V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \; \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

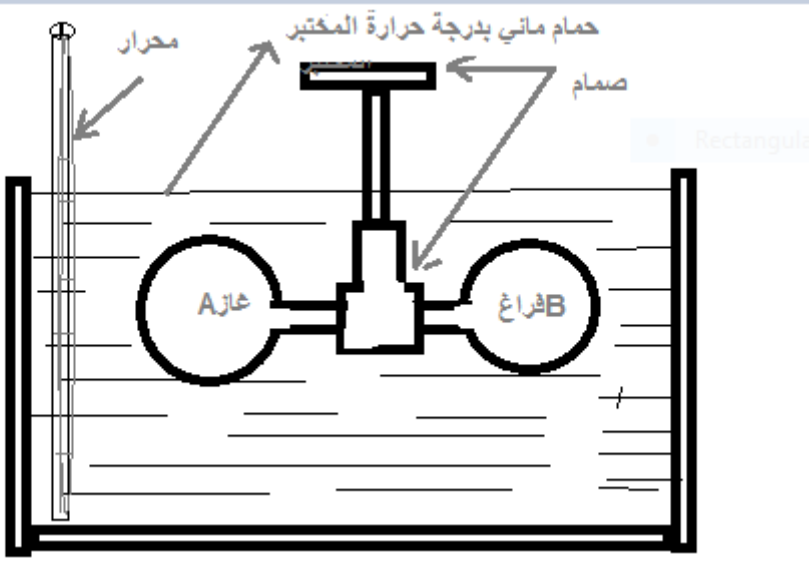
$U = f(T,P)$

واذا اعتبرنا U دالة لدرجة الحرارة T والضغط P فان:

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

ان التفاضلات الجزئية $(\frac{\partial U}{\partial T})_T$.$(\frac{\partial U}{\partial T})_P$ غير متساوية رياضيا او فيزيائيا.

ومن تجربة جول التي ذكرها سابقا يبين الشكل وعائين A و B متصلين بانبوب يقفلهما صمام يفتح بسرعة .الوعائان مغموران في حمام مائي بدرجة حرارة الغرفة.



الوعاء A مملوء بالهواء تحت ضغط جوي عالي حوالي $20atm$ بينما الوعاء B مفرغ تماما من الهواء او تحت ضغط اقل من $1atm$. كما يوجد محرار لتسجيل درجة الحرارة قبل وبعد فتح الصمام. عند فتح الصمام يندفع الهواء من الوعاء A ليملأ الوعاء B بسرعة فائقة الى ان يتساوى الضغط في الوعائين ويصبح حجم الهواء يساوي حجم الوعائين A,B بعد الانتشار الذي يمثل (V_2) وقد كان في بداية التجربة يمثل حجم الوعاء A ويمثل (V_1). ان هذا التمدد يسمى التمدد الحر اي لايصرف شغل واما درجة الحرارة فقد وجد انها تبقى ثابتة مالم يبذل شغل على المحيط, وكذلك لايحدث انتقال حرارة عبر جدران الوعائين A,B لذلك فان الطاقة الداخلية تبقى ثابتة لان كل من الحرارة Q والشغل W يساوي صفر.ومن المعادلة (1) لدينا :

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

وبما ان درجة الحرارة تبقى ثابتة دون تغيير اي $dT=0$ لذلك $dU=0$ وينتج عن ذلك ان:- $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ اي ان الطاقة الداخلية U لاتعتمد على الحجم لانها دالة للضغط ودرجة الحرارة $U=f(P,T)$ ومن المعادلة:

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial U}{\partial P})_T dP$$

وحيث لم يحدث تغير في درجة الحرارة لذلك $dU=0$ وينتج عنه $(\frac{\partial U}{\partial P})_T = 0$.

الاستنتاج:- ان الطاقة الداخلية U لاتعتمد على الضغط P حيث لم يحدث تغير في درجة الحرارة خلال التمدد الحر وهذا يدل ان الطاقة الداخلية U لاتعتمد على الضغط P والحجم Vبل هي دالة لدرجة الحرارة فقط .

السعة الحرارية عند ثبوت الحجم :-

عندما تحدث عملية ثابتة الحجم تزداد خلالها الطاقة الداخلية للنظام فهنا يتم :-

أ- انجاز شغل اديباتيكي ΔW او بواسطة تحرك خارجي للنظام .
ب- بتزويد النظام بكمية حرارة ΔQ.

ان العمليتين أ و ب كلاهما الطاقة الداخلية U تزداد بنفس المقدار اي $\Delta Q = \Delta W$ ويمكن تعريف متوسط السعة الحرارية بثبوت الحجم $\overline{C}_v$ كالاتي:

$$\overline{C}_V = \frac{U_f - U_i}{T_f - T_i}$$

وعندما التغير في الطاقة الداخلية U ودرجة الحرارة T بشكل متناهي في الصغر فان السعة الحرارية للمادة ستصبح :-

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

$$C_V = (\frac{\partial Q}{\partial T})_V$$

وبما ان $dW=0$ فان حسب القانون الاول للثرموداينميك تصبح $dQ=dU$ لذلك

السعة الحرارية بثبوت الضغط :-

تعتمد قيمة السعة الحرارية النوعية للمائع فيما اذا سمح الوعاء الموضوع فيه المائع للتمدد . اما اذا كان الوعاء صلدا ومحكم السد فان التسخين يتم بعملية ثابتة الحجم اما اذا كان الوعاء الحاوي على المائع مزود بمكبس ملائم فان العملية تتم بثبوت الضغط ويرمز للسعة الحرارية النوعية بثبوت الضغط C_P :-

$$C_P = (\frac{\partial Q}{\partial T})_P$$

ومن المتوقع ان C_P اكبر من C_V لانه لو زودت كمية من الحرارة الى الوعاء المزود بمكبس سوف يذهب جزء من الحرارة فقط لزيادة درجة الحرارة للمائع اما البقية فتتحول الى شغل عندما يتمدد المائع ويدفع المكبس.

$$C_P - C_V = R$$

1- السعة الحرارية النوعية للعملية ثابتة الحجم :

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = \Delta U, \text{as } \Delta W = 0 \text{ because } V = \text{constant}, \Delta V = 0$$

$$\Delta Q = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) or\ \Delta Q = mC_V(T_2 - T_1)$$

$$as\ T_2 > T_1$$

فان التغير في كمية الحرارة ΔQ ستكون موجبة اي ان انظام يتم تزويده بالحرارة وان $\Delta U = U_f - U_i$ ستكون موجبة والعكس صحيح.

2- السعة الحرارية النوعية للعملية ثابتة الضغط :-

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \dots\dots\dots (1)$$

عندما الضغط ثابتا فان قسم من الحرارة المستلمة من قبل النظام تتحول الى طاقة داخلية وترتفع درجة الحرارة وبالنتيجة تستخدم لانجاز شغل وعليه فان المعادلة (1) تصبح:

$$\Delta Q = nC_v(T_2 - T_1) + P(V_2 - V_1)$$

ولما كان $PV=nRT$

$$nC_P(T_2 - T_1) = nC_V(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1)$$

$$C_P = C_V + R$$

C_P C_V

3- السعة الحرارية النوعية بثبوت درجة الحرارة :-

$$PV = nRT \Rightarrow W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وحسب قانون بويل عند ثبوت درجة الحرارة :- $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$ $as\ T = const.$

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

وتسمى النسبة $\frac{V_2}{V_1}$ بنسبة التمدد وللعملية الايزوثيرمية : $dU=0$ لذلك $dQ = dU + dW \Rightarrow Q = W$ والحرارة المزودة للنظام :-

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4- السعة الحرارية للعملية الاديباتيكية :-

$$Q = const, dQ = dU + dW \Rightarrow dU = -dW$$

$$nC_V dT = -PdV$$

مطلوب حل الاسئلة صفحة 291 : س2, س3, س4, س5, س8.

ملخص شكل القانون الاول للثرموداينميك يختلف باختلاف العملية الثرموداينميكية:-

1- العملية الايزوثيرمية: $dQ = dU + dW \Rightarrow dU = 0, \Rightarrow dQ = dW$

2- العملية الاديباتيكية : $as\ dQ = 0 \Rightarrow dU = -dW \Rightarrow U_2 - U_1 = -dW$

3- للعملية الايزوبارية : $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $dQ = dU + PdV$

4- للعملية الايزوكورية: $as\ dV = 0, dW = 0 \Rightarrow dQ = dU$

العملية	الثابت	dW	dU	dQ
الايزوثيرمية	T	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
		$nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
		$PV \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$nRT\ ln \frac{V_2}{V_1}$
		$PV \ln \frac{P_1}{P_2}$	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
الايزوباركية	P	$P(V_2-V_1)$	$nC_P dT$	$nC_P dT + P(V_2 - V_1)$
الايزوكورية	V	0	$nC_V dT$	$nC_V dT$
الاديباتيكية	Q	$nC_V(T_2-T_1)$ $\frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1 - \gamma}$	نفس القيمة باشارة سالبة	0

$$\frac{R}{\gamma - 1} = \frac{R}{\frac{C_P}{C_V} - 1} = \frac{R}{\frac{C_P}{C_V} - \frac{C_V}{C_V}} = \frac{RC_P}{C_P - C_V} = \frac{RC_V}{R} = C_V$$