

الفصل الثاني

الحرارة والقانون الأول للtermodynamics

يتناول هذا الفصل دراسة كيفية إيجاد كمية الحرارة التي تفقدها أو تكسبها المادة خلال عمليات التسخين أو التبريد أو خلال عمليات التحول في حالة المادة. ويضم هذا الفصل دراسة الحرارة النوعية للمواد وطرائق قياسها، كما يتضمن هذا الفصل القانون الأول للtermodynamics وتطبيقاته.

الحرارة وتأثيراتها

إن عملية رفع درجة حرارة المادة يعني تزويدها بالطاقة الحرارية، أما عملية خفض درجة الحرارة المادة فتعني سحب مقدار من الطاقة الحرارية. إن كمية الطاقة التي يجب تجهيزها أو سحبها من المادة تعتمد على عدة عوامل منها:

1- كتلة المادة.

2- مقدار الارتفاع أو الانخفاض (مقدار التغير) في درجة حرارة المادة.

3- الحرارة النوعية للمادة.

أما في عمليات الغليان والانصهار والتسامي التي تمر بها المواد، فان كمية من الطاقة الحرارية سوف تمتتص من دون ان تسبب أية زيادة في درجة حرارة المادة. وفي حالة عمليات التكافؤ والانجماد فان مقداراً من الطاقة الحرارية سوف يتحرر مع بقاء درجة حرارة المادة ثابتة.

ومن خلال دراسة عمليات التسخين والتبريد والعمليات التي تمر بها المادة كالغليان والانصهار والتكافؤ والتسامي والانجماد يمكن استنتاج بعض النقاط المهمة:

1- تقوم الطاقة الحرارية المزودة للمادة بزيادة الطاقة الحركية أو الاهتزازية لذرات أو جزيئات المادة مما يؤدي إلى رفع درجة حرارتها، والعكس صحيح. مع ملاحظة ان المادة تبقى محافظة على حالتها سواء كانت صلبة أم سائلة أم غازية.

2- ان امتصاص أو تحرير الطاقة الحرارية خلال عمليات الغليان والانصهار والتسامي والتكافؤ والانجماد لا يؤدي إلى زيادة أو خفض درجة حرارة المادة، بل ان درجة الحرارة

تبقي ثابتة طيلة فترة عملية التحول في حالة المادة. ان الطاقة الحرارية التي تمتصها المادة تستخدم في تلين أو تكسر الأواصر التي تربط بين ذرات أو جزيئات المادة. ويحدث العكس عند تكوين وبناء هذه الأواصر.

كمية الحرارة (Q)

باستخدام قانون حفظ الطاقة يمكن تحديد كمية الحرارة (Q) التي تكتسبها أو تفقد她 المادة وذلك باستخدام العلاقة الآتية:

$$\text{كمية الحرارة المفقودة} = \text{كمية الحرارة المكتسبة}$$

وهناك بعض النقاط المهمة التي يجب مراعاتها عند القيام بعميلة حساب كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة من قبل المادة في الحالات الآتية.

الحالة الأولى: حالة تغير درجة حرارة المادة

ان كمية الحرارة (Q) التي تكتسبها المادة أو تفقدها خلال عمليات التسخين أو التبريد لغرض رفع أو خفض درجة حرارتها فقط من دون حصول عملية تغير في حالة المادة تعطى بالعلاقة الآتية:

$$Q = mC \Delta T \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

إذ ان:

m تمثل كتلة المادة ، C تمثل الحرارة النوعية للمادة ، ΔT مقدار التغير في درجة حرارتها

الحالة الثانية: حالة تغير حالة المادة

ان كمية الحرارة (Q) التي يجب تزويدها للمادة خلال عمليات تحول حالة المادة كالغليان أو الانصهار أو الانجماد أو التكافث من دون ان تسبب زيادة أو نقصان في درجة حرارة المادة تعطى بالعلاقة الآتية:

$$Q = mL \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

إذ ان: L تمثل الحرارة الكامنة للانصهار أو الانجماد أو التكافث أو التسامي.

الحالة الثالثة: حالة تغير طبيعة أو تركيب المادة

وتشمل هذه الحالة حالات التغير المغناطيسية أو الكهربائية أو تغيرات تركيب المادة والتي تحدث عند تغير درجة حرارة المادة.

المكافئ الميكانيكي للحرارة (J)

الحرارة هي شكل من إشكال الطاقة وتقاس بوحدة السعرة (calori) أو الكيلو سعرة (Kcalori). ويمكن تحويل الحرارة الى شغل ميكانيكي وبالعكس ومن تطبيقات تحويل الحرارة الى شغل الماكينة البخارية. ان عامل التحول بين الطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية يسمى بالمكافئ الميكانيكي (J). ومن التجارب المشهورة في قياس هذه الكمية تجربة العالم جول الذي أوجد العلاقة بين الشغل (W) والطاقة الحرارية (Q) وحسب المعادلة الآتية:

$$W = J Q \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

أي أن الطاقة الميكانيكية يمكن ان تتحول الى طاقة حرارية وبالعكس وان أفضل قيمة لمكافئ التحول (J) هي

$$1\text{cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1\text{Kcal} = 4186 \text{ J}$$

الحرارة النوعية للمواد (C)

يطلق على السعة الحرارية النوعية بالحرارة النوعية وهي كمية الحرارة التي يجب ان تتناسب الى او من وحدة الكتلة من المادة لتغير درجة حرارتها بمقدار درجة واحدة. ويرمز لها بالرمز (C) ويعبر عنها رياضياً من خلال المعادلة الآتية:

$$C = \frac{\Delta Q}{m \Delta T} \dots\dots\dots (4)$$

إذ إن:

(ΔQ) تمثل كمية الحرارة التي تزود بها كتلة مقدارها (m) من المادة تتغير درجة حرارتها بمقدار (ΔT) درجة حرارية.

وتقاس الحرارة النوعية بوحدة (J / mole.K) أو (J / g.K) أو (Kg.K / J)، أو (cal / g.K).

وتعتمد الحرارة النوعية للمادة اعتماداً كبيراً على درجة الحرارة، وعليه يجب ذكر درجة الحرارة عند اعطاء قيمة الحرارة النوعية لمادة ما. حيث ان الحرارة النوعية للماء عند درجة حرارة الغرفة تساوي تقريباً (4.2x10³ J / Kg.K).

تنقص السعة الحرارية والحرارة النوعية لجميع المواد بانخفاض درجة الحرارة وتصل الى قيمة الصفر عند درجة حرارة الصفر المطلق وتعرف السعة الحرارية على انها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مادة ما درجة حرارية واحدة وتقاس بوحدة (J / K).

وترتبط السعة الحرارية للمادة مع الحرارة النوعية لها بالعلاقة الآتية:

$$\text{السعه الحراريه} = \text{الكتله} \times \text{الحرارة النوعيه}$$

يمكن ايجاد كمية الحرارة (Q) التي يزود بها جسم ذات كتلة مقدارها (m) وحرارة نوعية (C) لأجل رفع درجة حرارتها من T₁ الى T₂ وفق العلاقة الآتية:

$$Q = mC (T_2 - T_1) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

تستخدم هذه العلاقة أيضاً لإيجاد كمية الحرارة التي يحررها جسم كتلته m وحرارته النوعية C عندما تنخفض درجة حرارته من T_2 إلى T_1 .

قياس الحرارة النوعية

هناك عدة طرق لقياس الحرارة النوعية والتي تختلف فيما بينها باختلاف مديات درجات الحرارة الواطئة أو العالية جداً ومن هذه الطرق ما يأتي:

1- الطريقة الكهربائية لقياس الحرارة النوعية للمواد الصلبة

تستخدم هذه الطريقة لقياس الحرارة النوعية للمواد الصلبة الجيدة التوصيل للحرارة كالنحاس والألمونيوم. إذ تؤخذ قطعة منتظمة الشكل تحتوي على ثقب يثبت فيه سخان كهربائي (هيتير) ومجس حراري (ترموميتر). تفاص كتلة المادة ودرجة حرارتها الابتدائية، ثم تحاط القطعة المعدنية بمادة عازلة كالصوف الطبيعي أو الاصطناعي أو البوليستيرين وتمرر خلال السخان تيار كهربائي (I) مناسب وتحسب مدة مرور التيار باستخدام ساعة توقيت وتسجل أيضاً قراءات الفولتميتر (V) والأميتر (I). عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار مناسب عشر درجات مثلاً يوقف مرور التيار وساعة التوقيت في الوقت نفسه وتسجل أعلى قراءة يصلها المحرار. فإذا فرضنا أن الطاقة الحرارية المتسربة إلى المحيط تساوي صفرأً، فان

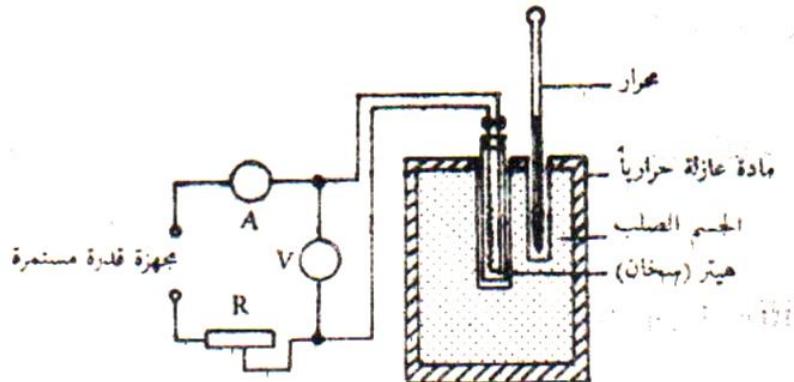
الطاقة الكهربائية التي يزود بها السخان = الطاقة الحرارية التي تزود بها القطعة المعدنية

$$mC (T_2 - T_1) = V I t$$

$$C = \frac{V I t}{m (T_2 - T_1)} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

إذا كانت قيمة التيار بالأمبير والفولتية بالفولت والزمن بالثانية ودرجة الحرارة بالدرجة الكلفنيه والكتلة بالغرام فان وحدة الحرارة النوعية هي الجول لكل غرام لكل درجة كلفنيه.

الشكل (1) يوضح الطريقة الكهربائية لقياس الحرارة النوعية للمواد الصلبة.



الشكل (1) يوضح الطريقة الكهربائية لقياس الحرارة النوعية للمواد الصلبة.

2- الطريقة الكهربائية لقياس الحرارة النوعية للمواد السائلة

وهي تشبه الى حد كبير طريقة قياس الحرارة النوعية للمواد الصلبة حيث يستخدم وعاء معدني كمسعر حراري يوضع فيه السائل والسخان الكهربائي والمجلس الحراري ، يحرك السائل باستمرار خلال فترة مرور التيار الكهربائي. حيث يتم إيجاد قيم كتلة السائل (m) وكتلة المسعر (m_c) ودرجة الحرارة الابتدائية (T_1) والنهائية (T_2) وقيم الفولتية (V) والتيار (I) والزمن (t). وهذا يجب ان تكون قيمة الحرارة النوعية للمسعر والمحرك معلومة، ويمكن استخدام المعادلة الآتية:

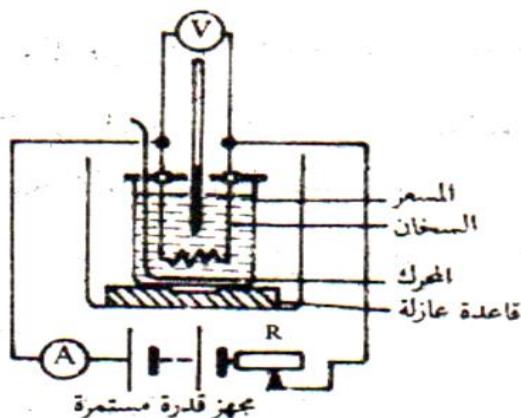
الطاقة التي يزود بها السخان = الطاقة التي اكتسبها السائل + الطاقة التي اكتسبها المسعر والمحرك

$$mC(T_2 - T_1) + m_c C_c(T_2 - T_1) = V I t$$

$$mC(T_2 - T_1) = V I t - m_c C_c(T_2 - T_1)$$

$$C = \frac{V I t - m_c C_c (T_2 - T_1)}{m (T_2 - T_1)} \dots \dots \dots (7)$$

والشكل (2) يوضح الطريقة الكهربائية لقياس الحرارة النوعية للمواد السائلة.



الشكل (2) يوضح الطريقة الكهربائية لقياس الحرارة النوعية للمواد السائلة

3- طريقة الخلط لإيجاد الحرارة النوعية للمواد الصلبة

في هذه الطريقة يتم إيجاد كتلة الجسم الصلب المراد إيجاد حرارته النوعية، ثم يعلق بخيط ويوضع في ماء يغلي لمدة معينة (عشر دقائق مثلاً)، إذ تصبح درجة حرارته (T_3) متساوية إلى (100°C)، وبعدها ينقل بسرعة إلى مسح حاري كتلة (m_c) يحتوي على كمية من الماء كتلة (m_w) ودرجة حرارتهما (T_1)، يحرك الماء ونسجل أعلى درجة حرارة يصلها المحرار (T_2).
عند فرض أن الجسم الصلب لم يفقد حرارة خلال نقله إلى المسح فان

كمية الحرارة التي
اكتسبها المسح
الحراري خلال رفع
درجة حرارته من
(T_2) إلى (T_1)



كمية الحرارة التي
اكتسبها الماء خلال
رفع درجة حرارته
من (T_1) إلى (T_2)



كمية الحرارة التي
فقدها الجسم الصلب
خلال انخفاض
درجة حرارته من
(T_2) إلى (T_3)

فإذا كانت الحرارة النوعية للجسم الصلب تساوي (C) والحرارة النوعية للماء (C_w) والحرارة النوعية للمسعر (C_c) فإنه يمكن الحصول على المعادلة الآتية

$$m_C (T_3 - T_2) = m_w C_w (T_2 - T_1) + m_c C_c (T_2 - T_1)$$

$$m_C (T_3 - T_2) = (m_w C_w + m_c C_c)(T_2 - T_1)$$

$$C = \frac{(m_w C_w + m_c C_c)(T_2 - T_1)}{m(T_3 - T_2)} \dots \dots \dots (8)$$

4- طريقة الخلط لإيجاد الحرارة النوعية للمواد السائلة

وهي مشابهة الى الطريقة السابقة (3) حيث يتم اختيار الجسم الصلب بحيث تكون قيمة حرارته النوعية معروفة، وتستخدم المعادلات السابقة نفسها لإيجاد الحرارة النوعية للسائل.

وهناك طرق اخرى لقياس الحرارة النوعية للمواد مثل طريقة الجريان المستمر والطريقة الميكانيكية وطريقة التبريد.

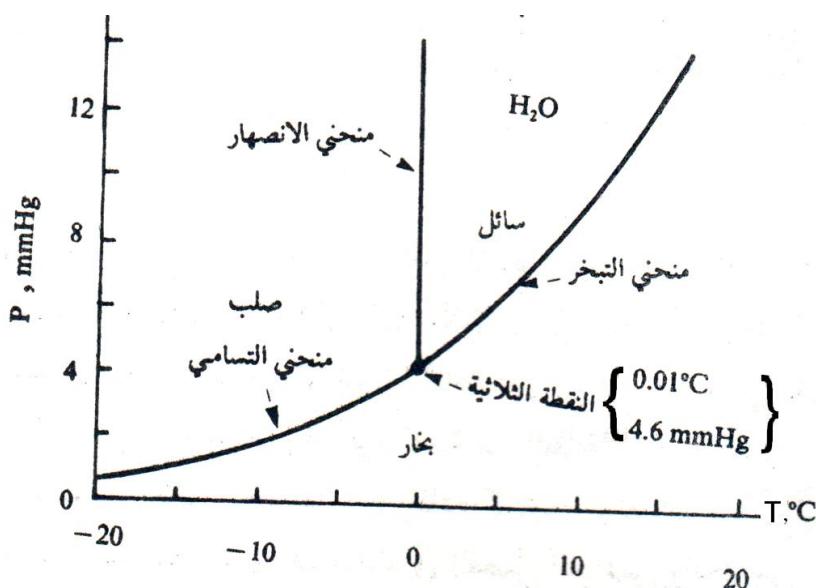
النقطة الثلاثية للمادة Triple Point

يؤثر الضغط المسلط على تغيرات حالات المادة عندما تتغير درجة حرارتها. فنجد ان درجة حرارة غليان الماء تزداد بزيادة الضغط المسلط عليها الى ان تصل قيمة حرجة لها، بحيث لا يمكن فوقها ان تبقى المادة في حالة السائلة مهما ازداد الضغط المسلط عليه. إن تغير درجة غليان المادة مع الضغط المسلط عليها يسمى بمنحنى التبخر.

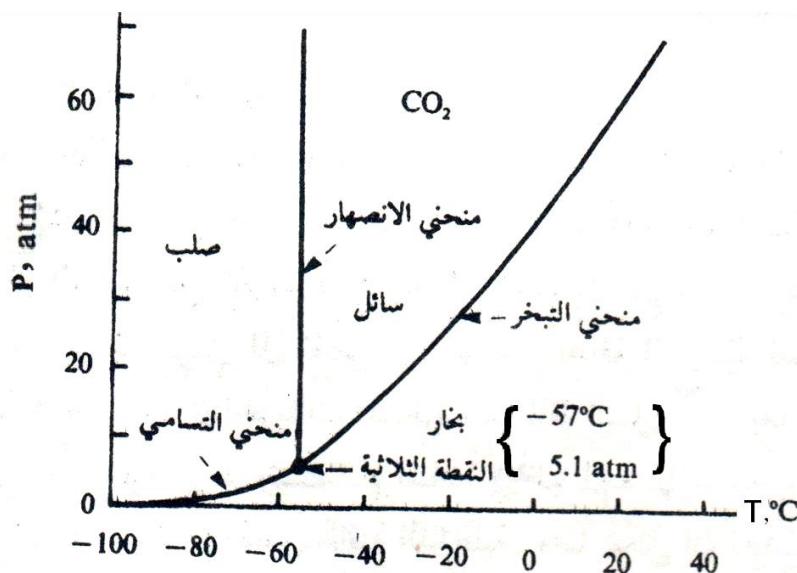
تعتمد درجة حرارة انصهار المواد الصلبة على الضغط المسلط عليها (ولكن بدرجة أقل مما هي عليه لدرجة حرارة الغليان). إن تغير درجة حرارة انصهار الثلج مع الضغط المسلط عليه يسمى بمنحني الانصهار. وقد وجد بان درجة حرارة انصهار الثلج تقل بزيادة الضغط المسلط عليه، على عكس معظم المواد الأخرى والتي تزداد درجة حرارة انصهارها بزيادة الضغط المسلط

عليه. وهذا يعني انه يمكن صهر الثلج بطرقين: بزيادة الضغط المسلط عليه أو بتسخينه. وقد استغلت هذه الخاصية للثلج في عمليات التزلج عليه، إذ تكون طبقة من الماء بسبب ضغط المتزلج تساعد على التزلج على الجليد.

يتقطع منحنى الانصهار والتبخّر للماء عند درجة حرارة 0.01°C وتحت ضغط 4.6 mmHg ان نقطة التقاطع تسمى بالنقطة الثلاثية والتي يتواجد فيها الماء في حالاته الثلاث الصلبة والسائلة والغازية. الشكل رقم (3) يوضح النقطة الثلاثية للماء. وعند ضغط أقل من ضغط النقطة الثلاثية لا يمكن لأي مادة ان تبقى في حالتها السائلة. ان منحنى الضغط ودرجة الحرارة الذي يفصل بين الحالة الصلبة والحالة الغازية (البخار) للمادة يسمى منحنى التسامي والذي يمثل الظروف المطلوبة للصلب كي يتحول الى بخار او البخار الى صلب مباشرأ من دون المرور بالحالة السائلة. الشكل (4) يوضح منحنى النقطة الثلاثية لمادة ثاني اوكسيد الكاربون CO_2 . فعند زيادة درجة الحرارة فان ثاني اوكسيد الكاربون الصلب تحت الضغط الجوي الاعتيادي يجعله يتسامي وذلك لوقع النقطة الثلاثية له على ضغط اعلى من الضغط الجوي الاعتيادي. على عكس الماء الذي يتحول فيه الثلج الى سائل عند تزويده بالحرارة تحت الضغط الجوي الاعتيادي وذلك لوقوع النقطة الثلاثية للماء عند ضغط أقل بكثير من الضغط الجوي الاعتيادي.



الشكل (3) النقطة الثلاثية للماء



الشكل (4) النقطة الثلاثية لثاني اوكسيد الكاربون

تحولات حالة المادة

يطلق على العمليات التي تتغير فيها حالة المادة بعملية التغير في الطور، فمثلاً يحدث تغير في طور المادة المعدنية عند انصهارها وكذلك يحدث تغير في طور السائل عند غليانه وتحوله إلى الحالة الغازية (طور البخار). ولكي يحدث التغير في الطور يجب اضافة الحرارة، ولكن على الرغم من اضافة الحرارة إلى المادة فان درجة حرارتها لا ترتفع وهذا يعني ان الطاقة الداخلية للمادة هي التي تتغير عندما تتحول المادة من طور إلى آخر. ومثال على ذلك الطاقة الداخلية لجزيئات الماء في الثلج هي أقل من الطاقة الداخلية لها في الماء السائل، وتكون الطاقة الداخلية لجزيئات الماء في بخار الماء اكبر من طاقتها الداخلية بعد ان تتكثف وتصبح سائلاً.

وهناك تحولات من نوع آخر تحدث داخل المادة وتغير من خواصها الفيزيائية أو الكيميائية كالتغيرات المغناطيسية والكهربائية وتركيب المادة. يحدث هذا النوع من تغيرات الطور نتيجة لتسخين أو تبريد المادة إلى درجة حرارة حرجة. ان هذه التحولات تكون مصحوبة بامتصاص أو تحرير كمية من الطاقة الحرارية فضلاً عن تغيرات خواص المادة. سنتناول بعض حالات تغير المادة كالتبخر والغليان والانصهار والانجماد وغيرها.

التبخر Evaporation

يمكن ان تعرف الحرارة الكامنة للتبخر على انها كمية الحرارة الازمة (الطاقة الازمة) لفصل وحدة الكتلة من جزيئات السائل عن بعضها البعض وتحويلها من طور السائلة الى طور الغاز (البخار) تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة. وهناك حقيقة اخرى وهي ان نفس كمية الحرارة سوف تتطلق (تحرر) عندما يتکائف البخار، أي عندما تتحول جزيئات الغاز (البخار) من طور الغاز (البخار) الى طور السائلة.

اما من ناحية علاقه الحرارة الكامنة للتبخير مع درجة الحرارة فان الحرارة الكامنة تتغير عكسيًّا مع تغير درجة الحرارة، أي انها تقل كلما ارتفعت درجة حرارة السائل ويعود ذلك الى كون جزيئات السائل تكون اقل ترابطاً مع بعضها عند درجات الحرارة العالية عنها عند درجات الحرارة المنخفضة. ومثال ذلك الحرارة الازمة لتبخير الماء عند درجة حرارة 100°C تساوي 539 cal/g بينما تساوي 590 cal/g عند درجة حرارة 10°C . وغالباً ما تعطى الحرارة الكامنة للتبخير عند درجة غليان السائل العادي، والجدول (2) يبين بعض قيم الحرارة النوعية للتبخير لبعض المواد.

جدول (2) قيم الكامنة لتبخر بعض السوائل

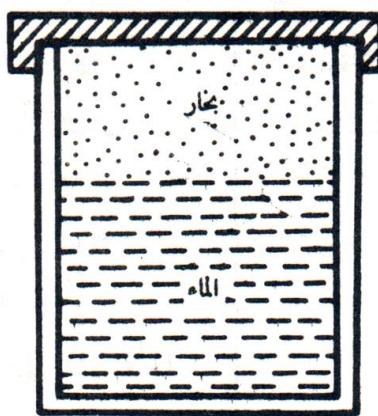
المادة	حرارة التبخير cal/g
الماء	539
النيتروجين	48
الاوكسجين	51
كحول اثيلي (ايثانول)	204
الرثيق	71
الزنك	475
الرصاص	175
حامض الكبريتيك	122

إن معظم الحرارة الكامنة للتبخير تصرف للتغلب على قوة التجاذب الكبيرة لجزيئات المادة في حالة السائلة وبصرف جزء قليل منها كشغال خلال عملية التمدد ضد الضغط المسلط على السائل (كالضغط الجوي).

اما وحدات قياس الحرارة الكامنة للتبخّر فهي cal/g أو J/g . وفي نظام الوحدات العالمي (SI) فيستخدم وحدة J/Kg .

اذا وضع سائل في وعاء مغلق مفرغ من الهواء، فان جزيئات السائل سوف تتبخر الى الفراغ الموجود فوق سطح السائل، كما وتعود بعض جزيئات البخار وتصطدم بسطح السائل وتعود اليه، وتستمر هذه العملية الى ان تحصل حالة التوازن، وهي الحالة التي تتساوى فيها عدد الجزيئات التي تترك السائل في زمان معين مع الجزيئات التي تعود اليه من البخار في نفس الزمن. وهذا يعني ان عدد جزيئات البخار ستبقى ثابتة عند حد معين بشرط عدم تغير درجة حرارة النظام، ويقال عندئذٍ بان البخار مشبعاً تحت هذه الظروف. ويطلق على ضغط الجزيئات في البخار تحت هذه الشروط بضغط البخار للسائل، الذي يزداد بارتفاع درجة الحرارة ويقل بانخفاضها. مثال ذلك يكون ضغط بخار الماء 9.21 و 149.4 و 760 مل مئيكرو بيكو عند درجة حرارة 10 و 60 و 100 درجة سلبيزية على التوالي.

ملاحظة 1مل مئيكرو بيكو يساوي 1تور (1mm Hg = 1Torr). الشكل (5) يوضح حالة البخار المشبّع.



الشكل (5) يوضح حالة البخار المشبّع

Melting الانصهار

تعرف الحرارة الكامنة لانصهار على انها كمية الحرارة الالازمة لتحول وحدة الكتلة من المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة تحت درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت. والجدول (3) يبين قيم الحرارة الكامنة لانصهار بعض المواد الصلبة. وبما ان الطاقة الداخلية للمادة في حالتها السائلة اعلى بكثير من طاقتها الداخلية في حالتها الصلبة، فان المادة عند تحويلها من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة تحتاج الى تزويدها بالطاقة الحرارية مثلاً.

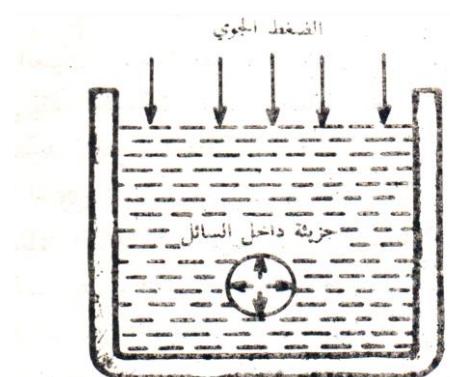
ان وحدة قياس الحرارة الكامنة لانصهار هي cal/g . اما في نظام (SI) فانها تساوي (J/Kg). ان الحرارة الكامنة لانصهار الجليد في درجة حرارة 0°C هي 80 cal/g تحت الضغط الجوي الاعتيادي. ان الطاقة المجهزة للجسم الصلب تعمل على مساعدة الجزيئات على التغلب على القوى التي تربطها مع الجزيئات الأخرى في التركيب الصلب وجعلها تتحرك بحرية اكبر. تبدأ المادة الصلبة عند تسخينها بالانصهار عند درجة حرارة معينة. وعند تسخين خليط المادة الصلبة مع السائل تبقى درجة حرارة الخليط ثابتة الى ان يكتمل انصهار المادة الصلبة. ولكل مادة درجة حرارة انصهار معينة. وتحرر نفس الكمية من الحرارة من المادة عند تحويلها من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة عند نفس درجة الحرارة والضغط الجوي. تمتلك الحرارة الكامنة لعرق الجسم من الجسم عند التعرق لكي يتبرد العرق وبذلك يتم تبريد الجسم.

Boiling الغليان

تنشأ ظاهرة الغليان عندما تكتسب مجموعة من الجزيئات في داخل السائل طاقة تكفي لفصلها عن بقية الجزيئات وتكوين فقاعة صغيرة. ان ضغط البخار داخل الفقاعة يعتمد على درجة الحرارة، فإذا كانت درجة الحرارة أقل من درجة غليان السائل، فإن الضغط الجوي المسلط على السائل يكون اكبر من ضغط البخار داخل الفقاعة. وبناء على ذلك فان الفقاعة سوف تتلاشى تدريجياً قبل ان تجد الفرصة للنمو والوصول الى سطح السائل. وعندما ترتفع درجة الحرارة (كما في حالة تسخين السائل) يرتفع معها ضغط بخار السائل داخل الفقاعات وسوف يصل الى درجة حرارة معينة يتساوى عندها الضغط الجوي مع ضغط البخار داخل الفقاعة، وعندما سوف تنمو

الفقاعة ويزداد حجمها كلما ارتفعت نحو سطح السائل (بدلاً من التلاشي والاختفاء) وبتكرار حدوث هذه الظاهرة في اماكن متفرقة كثيرة داخل السائل تنشأ ظاهرة الغليان. والشكل (6) يوضح ظاهرة الغليان.

وتعرف درجة الغليان على انها الدرجة الحرارية التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل داخل الفقاعة مع الضغط الخارجي المسلط على السائل. ان انخفاض الضغط المسلط على السائل يؤدي الى انخفاض درجة غليان السائل والعكس صحيح. ان عملية هروب بخار السائل يحتاج الى طاقة عالية تكتسبها من جزيئات السائل الأخرى. ان الاستمرار في الغليان يحتاج الى امداد السائل بالحرارة. ولن ترتفع درجة حرارة السائل اعلى من درجة حرارة الغليان مهما كانت كمية الحرارة التي يزود بها السائل خلال عملية الغليان. تتكون الفقاعة بسهولة اكبر اذا كان السائل يحتوي على الشوائب كدقائق الغبار او فقاعات الهواء، ومن الممكن ان يسخن السائل النقي الى اعلى من درجة غليانه من دون تكون الفقاعات، ولكن عندما يبدأ تكوين الفقاعات فإنه يحدث بشدة كبيرة تقرب من الانفجار. تعطى درجة الغليان (في الغالب) لمختلف السوائل تحت الضغط الجوي القياسي اي 760mmHg أو 1atm . ان درجة حرارة غليان الماء تساوي 100°C تحت نفس الظروف. اما الحرارة الكامنة لتخيير الماء تحت الظروف السابقة فتساوي 539cal/g . ان درجة غليان الماء في المدن الواقعة في الجبال تكون اقل من 100°C . وذلك بسبب ان الضغط الجوي يقل كلما ارتفعنا عن سطح البحر. وهذا يفسر لنا اهمية استخدام قدر الضغط في عمليات الطهو.



الشكل (6) يوضح ظاهرة الغليان

The Sublimation

لا يمكن ان تبقى المادة في حالتها السائلة تحت ضغط اقل من ضغط نقطتها الثلاثية، يسمى منحني الضغط - درجة الحرارة الفاصل بين الحالة الصلبة وحالة البخار بمنحني التسامي، لانه يمثل الظروف المناسبة لجزئيات الحالة الصلبة للتذرع مباشرة دون المرور بالحالة السائلة بالعكس. ان اضافة الحرارة الى الثلج تحت الضغط الجوي الاعتيادي يسبب انصهار الثلج، اي الانتقال من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة والسبب في ذلك يعود الى ان ضغط النقطة الثلاثية للماء اقل بكثير من الضغط الجوي الاعتيادي. بينما اضافة الحرارة الى صلب ثنائي اوكسيد الكاربون تسبب حالة التسامي أي الانتقال من الحالة الصلبة الى الحالة البخارية لان ضغط النقطة الثلاثية لثنائي اوكسيد الكاربون اعلى بكثير من الضغط الجوي الاعتيادي.

القانون الأول في الترموداينمك

لو تصورنا أن حجماً معيناً من غاز (V_1) في درجة حرارة (T_1) وتحت ضغط (P_1) موجود في وعاء ذي مكبس، فإذا ضغط الغاز إلى حجم (V_2) وانخفضت درجة حرارته إلى (T_2) فان الضغط سيزداد إلى (P_2). ان الانتقال من الحالة الأولى (P_1, V_1, T_1) إلى الحالة الجديدة (P_2, V_2, T_2) يمكن ان يتم بعدة طرق منها زيادة الضغط ثم خفض درجة الحرارة او خفض درجة الحرارة اولاً ثم زيادة الضغط المسلط على الغاز ثانياً. ان كبس الغاز يتطلب انجاز شغل، كما وان تبريد الغاز يتطلب سحب كمية من الحرارة منه. ان عملية انجاز الشغل وسحب كمية من الحرارة سوف يغير من الطاقة الداخلية للغاز. ان العلاقة بين الكميات الثلاثة، الشغل المنجز ΔW وكمية الحرارة ΔQ والتغير في الطاقة الداخلية ΔU هي كما يأتي

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

إن إشارة ΔQ تكون موجبة اذا أضيفت الحرارة الى الغاز و سالبة اذا سُحب منه الحرارة. و اشارة ΔW تكون موجبة اذا انجز الغاز شغلاً و سالبة اذا انجز الشغل على الغاز، ومهما كانت ترتيب العمليات التي يتعرض لها الغاز لجلبة من الحالة الابتدائية (P_1, V_1, T_1) الى الحالة

النهائية (T_2, V_2, P_2) فإن صافي التغير في الطاقة الداخلية ΔU هو دائماً نفسه. أي ان كلاً من ΔQ و ΔW يتغير، ولكن مجموع تغير ΔQ و ΔW يكون ثابتاً. وهذا هو جوهر القانون الأول للtermوداينمك. والذي يعني ان الطاقة تكون دائماً محفوظة، أي لا يمكن استحداثها او افائها، ولكنه يمكن تحويلها من شكل الى آخر.

ان مقدار التغير في ΔU يمكن ان يكون صفرأً في حالة التمدد الحر للغاز الذي يكون فيه Q و ΔW تساويان صفر. وهذا يعني ان تغير الحجم لا يغير الطاقة، أي ان طاقة الغاز ليس دالة لحجمه. بل ان الطاقة دالة لدرجة الحرارة فقط.

تطبيقات على القانون الأول

ينطبق القانون الأول للtermوداينمك على جميع الأنظمة مهما كانت معقدة. ومن الأنظمة المألوفة لنا هو جسم الإنسان الذي يفقد طاقة داخلية باستمرار، اذ تفقد معظم هذه الطاقة على شكل حرارة يفقدها الجسم الى المحيط ويمثل الشغل الذي يبذله الجسم جزءاً من هذه الطاقة. وبناءً على ما تقدم يمكن صياغة القانون الأول ليناسب الجسم كما يأتي

$$\text{الشغل المبذول} + \text{الحرارة المفقودة} = \text{النقص في الطاقة الداخلية}$$

يمكن حساب الشغل الذي ينجزه نظام يتمدد ضد محيطه ويبقى فيها الضغط ثابتاً بينما يتغير الحجم من V_i الى V_f من العلاقة الآتية.

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$W = P \int_{V_i}^{V_f} dV$$

$$W = P(V_f - V_i) \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

وتسمى هذه العملية بالعملية الثابتة الضغط (Isobaric Process) وتعرف بأنها العملية التي تحدث للنظام بحيث يبقى الضغط المؤثر عليه ثابتاً.

يبين الشكل رقم (7) عملية ثابتة الضغط وت تكون من كمية من الماء محصورة في وعاء اسطواني مجهز بمكبس حر الحركة وفوقه ثقل معين. يمكن تزويد الماء بالطاقة الحرارية وذلك بتسخينه الى ان يتحول جزء من الماء الى بخار ويتمدد النظام (الماء والبخار) ويحرك المكبس، أي ينجز شغلاً ضد المكبس. فإذا تحولت كتلة مقدارها (m) من الماء الى بخار وازداد حجمها من V_i الى V_f وكان الضغط ودرجة الحرارة ثابتتين فان الشغل المنجز خلال هذه العملية يعطى بالعلاقة الآتية :

$$W = P (V_f - V_i)$$

إن تحول السائل إلى بخار يحتاج إلى كمية من الحرارة (Q) تعطى بالعلاقة الآتية:

$$Q = mL$$

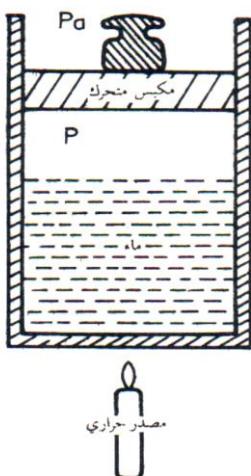
حيث أن L تمثل الحرارة الكامنة للتبخّر.

ان هذه الحرارة ستؤدي الى تغير في الطاقة الداخلية للنظام تعطي بالعلاقة الآتية:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

حيث أن U_1 و U_2 تمثلان الطاقة الداخلية للسائل والبخار على التوالي. وعند تطبيق القانون الأول للtermوديناميك على هذه العملية نحصل على الصيغة الآتية :

$$Q = P(V_f - V_i) + (U_2 - U_1) \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$



الشكل (7) يوضح عملية ثابتة الضغط

وهناك تطبيقات أخرى على القانون الأول للtermodynamics منها: العملية الأدياباتيكية والعملية تحت حجم ثابت والتمدد الحر والعملية عند درجة حرارة ثابتة.

العملية الأدياباتيكية Adiabatic Process

العملية الأدياباتيكية هي العملية التي تحدث للنظام، بحيث لا تدخله ولا تخرج منه حرارة. ويمكن ان يتم ذلك إما:

1- بإحاطة النظام بمادة عازلة حرارياً (كالفالين).

2- بالقيام بالعملية بسرعة كبيرة بحيث نضمن عدم انتقال حرارة من النظام او إليه. وذلك لأن انتقال الحرارة عملية بطيئة نسبياً، وبتطبيق القانون الأول للtermodynamics على هذه العملية نحصل على:

$$\Delta U = - \Delta W \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

ومن هنا نرى انه في العملية الأدياباتيكية يكون التغير في طاقة النظام الداخلية مساوياً لـ لقيمة المطلقة للشغل. فإذا كان الشغل سالباً، كما هي الحال عندما يضغط النظام، فان (U_2) اكبر من (U_1) وبذلك فان الطاقة الداخلية للنظام تزداد. أما عندما يكون الشغل موجباً، كما هي الحال عند تمدد النظام، فان (U_2) اقل من (U_1) وبذلك فان الطاقة الداخلية للنظام تقل. والجدير بالذكر ان

زيادة الطاقة الداخلية للنظام يصاحبها عادة ارتفاع في درجة حرارة النظام. أما عند انخفاض الطاقة الداخلية للنظام فإن ذلك يصاحبها عادة انخفاض في درجة حرارته.

والأمثلة على العملية الأديباتيكية كثيرة فانضغاط مزيج البنزين والهواء في آلة الاحتراق الداخلي (في شوط الانضغاط) هو عملية أديباتيكية. وفي هذه الحالة ترتفع درجة حرارة النظام (مزيج البنزين والهواء). كذلك تمدد نواتج الاحتراق (في شوط القوة) هو عملية أديباتيكية، ولكن في هذه الحالة تنخفض درجة الحرارة.

العملية تحت حجم ثابت Isochoric Process

ان هذه العملية تحدث للنظام مع بقاء حجمه ثابتاً. فإذا سخنا إناء غير قابل للتمدد ويحوي مادة ما كغاز مثلاً، فإن هذه العملية هي عملية تحت حجم ثابت، وفي هذه العملية الشغل يساوي صفرأً لأن الحجم لم يتغير وبذلك فإن القانون الأول للtermodynamics يكون بالشكل التالي:

$$\Delta U = \Delta Q \dots \dots \dots \quad (14)$$

إن معنى ذلك أن الحرارة التي تعطى للنظام تذهب كلها في زيادة الطاقة الداخلية للنظام. ويمكن اعتبار أن الزيادة المفاجئة في درجة الحرارة والضغط المصاحبین لانفجار مزيج البنزين والهواء في آلة الاحتراق الداخلي ناجمة عن عملية تحت حجم ثابت.

التمدد الحر Free Expansion

يمكن توضيح التمدد الحر كما يلي، فإذا تصورنا أنه لدينا وعاء بجدران صلبة ومحاطة بغاز حراري، ولنفترض أننا قسمنا الوعاء إلى قسمين ب حاجز رقيق، بحيث أن أحد القسمين يحتوي غازاً والأخر مفرغ من أي مادة. ثم لنفترض أن الحاجز الرقيق انكسر في هذه الحالة يبدأ الغاز بالتدفق من أحد القسمين إلى الآخر ويحدث له ما يسمى بالتمدد الحر. وحيث أن الوعاء معزول حرارياً فإن هذه العملية هي أديباتيكية، وبذلك فإن ($\Delta Q = 0$). وحيث أن جدران الوعاء صلبة

فألا لا يبذل شغل خارجي على النظام، وبذلك ($\Delta = 0$) وبتطبيق القانون الأول للtermodynamics نحصل على

$$\Delta U = 0$$

$$U_2 = U_1 \dots \dots \dots \quad (15)$$

وبذلك نستنتج انه في التمدد الحر فان الطاقة الداخلية الابتدائية تساوي الطاقة الدخلة النهائية، ويجب الانتباة ان التمدد الحر ليس له قيمة عملية وذلك لصعوبة الحصول عليه.

العملية عند درجة حرارة ثابتة Isothermal Process

في هذه العملية تتغير حالة النظام دون ان تتغير درجة حرارته، اي ان

$$U_2 = U_1$$

و عليه فعند تطبيق القانون الأول للثروة والثروة نحصل على

$$\Delta Q = \Delta W \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

إن معنى ذلك أن الحرارة المعطاة تتحول كلها بالكامل إلى شغل، أو أن الشغل المعطى يتحول كله إلى حرارة.

وكمثال على هذه العملية نتصور اسطوانة غير معزولة حرارياً بداخلها مكبس، وبداخل الاسطوانة كمية من الهواء، ونتصور ان الاسطوانة موضوعة في حمام مائي عند درجة حرارة معينة: فإذا تحرك المكبس داخل الاسطوانة أنجز شغلاً على النظام يتحول كله كاملاً الى حرارة.

مسائل

س1: إذا كان معدل انسياط سائل خلال مسیر الانسياب المستمر تساوي 15 g/s ، وان السخان الكهربائي يقوم بتزويد قدرة مقدارها $W = 200$. تحت هذه الظروف تم الحصول على فرق في درجة الحرارة مقدارها 3°C ، ولأجل الحصول على نفس الفرق في درجات الحرارة تحت معدل انسياط مقداره 5 g/s يجب تبديد قدره مقدارها $W = 80$. جد الحرارة النوعية للسائل ومعدل فقدان الحرارة إلى المحيط. افرض أن درجة حرارة المحيط هي نفسها في الحالتين.

الحل :

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$$

$$\text{الطاقة الكهربائية للحالة الأولى} = 80 \text{ J/s} \quad , \quad \text{الطاقة الكهربائية للحالة الثانية} = 200 \text{ J/s}$$

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T \quad \text{كمية الحرارة المكتسبة بواسطة الماء في الثانية الواحدة تساوي}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 3^\circ\text{C} = 3\text{K}$$

$$\text{نفرض أن معدل فقدان الحرارة إلى المحيط خلال الثانية الواحدة} = H$$

$$\text{كمية الحرارة المكتسبة} = \text{كمية الحرارة المفقودة}$$

$$200 \text{ J/s} = (15 \times 10^{-3} \text{ Kg/s}) \times C \times (3\text{K}) + H \quad \text{في الحالة الأولى}$$

$$80 \text{ J/s} = (5 \times 10^{-3} \text{ Kg/s}) \times C \times (3\text{K}) + H \quad \text{في الحالة الثانية}$$

وبطريق الحالات من الحالة الأولى نجد

$$(200 - 80) \text{ J/s} = (15 - 5) \times 10^{-3} \text{ Kg/s} \times C \times (3\text{K})$$

$$120 \text{ J/s} = 30 \times 10^{-3} \text{ Kg/s} \times C$$

$$C = \frac{120 \text{ J/s}}{30 \times 10^{-3} \text{ Kg.K/s}} = 4 \times 10^3 \text{ J/Kg.K}$$

بالتعويض عن C في الحالة الأولى أو الثانية نجد أن

$$200 \text{ J/s} = (15 \times 10^{-3} \text{ Kg/s}) (4 \times 10^3 \text{ J/Kg.K}) (3 \text{ K}) + H$$

$$200 \text{ J/s} = 180 \text{ J/s} + H \rightarrow H = 200 \text{ J/s} - 180 \text{ J/s} \rightarrow H = 20 \text{ J/s}$$

س2: سخن قطعة من النحاس كتلتها g 100 إلى درجة حرارة 100°C ، ونقلت إلى مسرع النحاس جيد العزل كتلته g 50 يحتوي على g 200 من الماء عند درجة حرارة 10°C . جد القيمة النهائية لدرجة حرارة الماء مع العلم إن الحرارة النوعية للنحاس تساوي $4 \times 10^2 \text{ J/Kg.K}$ وللماء تساوي $4.2 \times 10^3 \text{ J/Kg.K}$. أهمل أي فقدان في درجة الحرارة إلى المحيط.

الحل:- نفرض ان درجة الحرارة النهائية = T_2

$$\text{مقدار التغير في درجة حرارة قطعة النحاس} = (100 - T_2) \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{مقدار التغير في درجة حرارة الماء والمسعر} = (T_2 - 10) \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$Q = m C \Delta T \quad \text{كمية الحرارة التي فقدتها قطعة النحاس}$$

$$Q = (100 \times 10^{-3} \text{ Kg}) \times (4 \times 10^2 \text{ J/Kg.K}) \times (100 - T_2) = 40 (100 - T_2)$$

$$Q = m C \Delta T \quad \text{كمية الحرارة التي اكتسبها المسعر النحاس}$$

$$Q = (50 \times 10^{-3} \text{ Kg}) \times (4 \times 10^2 \text{ J/Kg.K}) \times (T_2 - 10) = 20 (T_2 - 10)$$

$$Q = m C \Delta T \quad \text{كمية الحرارة التي اكتسبها الماء}$$

$$Q = (200 \times 10^{-3} \text{ Kg}) \times (4.2 \times 10^3 \text{ J/Kg.K}) \times (T_2 - 10) = 840 (T_2 - 10)$$

$$\text{كمية الحرارة المكتسبة} = \text{كمية الحرارة المفقودة}$$

$$40 (100 - T_2) = 20 (T_2 - 10) + 840 (T_2 - 10)$$

$$4000 - 40 T_2 = (20 + 840) (T_2 - 10)$$

$$4000 - 40 T_2 = 860 T_2 - 8600$$

$$4000 + 8600 = 860 T_2 + 40 T_2$$

$$12600 = 900 T_2$$

$$T_2 = 14^{\circ}\text{C}$$

س³ : جد مقدار التغير في الطاقة الداخلية لنظام يتكون من 1g من الماء المقطر يتحول إلى بخار تحت الضغط الجوي الاعتيادي في درجة حرارة 100°C . وكان 1cm³ من الماء المقطر يشغل 540 cal/g في حالة البخار تحت نفس الضغط. وان الحرارة الكامنة للتبخير تساوي 167 cm³

الحل :

$$Q = mL$$

$$Q = 1g \times 540 \text{ cal/g} \rightarrow Q = 540 \text{ cal}$$

$$W = P(V_f - V_i)$$

$$W = 1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2 (1671 - 1) \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$W = 168.67 \text{ Joule}$$

$$= \frac{168.67}{4.186} = 40.293 \text{ cal}$$

وعليه فان الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام تكون متساوية إلى ΔU ، أي أن

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - P(V_f - V_i)$$

$$\Delta U = 540 \text{ cal} - 40.293 \text{ cal}$$

$$\Delta U = 499.707 \text{ cal}$$