الجامعة السورية الخاصة

مقرر الكيمياء الفيزيائية

PT2015

لطلاب كلية الهندسة البترولية

القانونان صفر والأول في الترموديناميك

المحاضرة ٤

مقدمة :

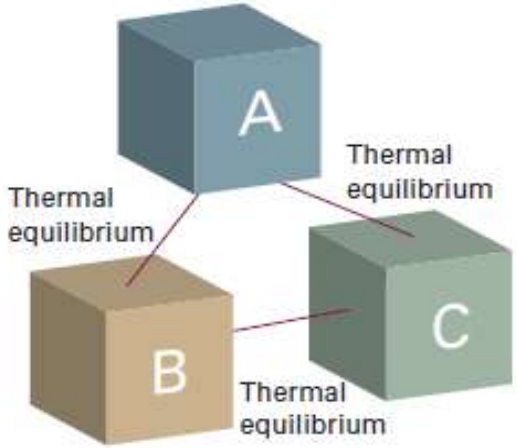
- نشأ الترموديناميك كعلم مستقل في نهاية النصف الأول من القرن التاسع عشر، وقد اقتصر هدفه في تلك المرحلة من الزمن على تحديد العلاقة بين الحرارة والعمل، وعلى وضع نظرية الآلة البخارية .
- وفي النصف الثاني من القرن التاسع عشر توسع هدفه بشكل كبير واستخدمت مواضيعه الأساسية بشكل واسع في مجالات العلوم المختلفة، ومنها : علم الكيمياء .
- سوف نركز في هذا الفصل على العمليات التي تنقل المنظومة الكيميائية من حالة إلى أخرى .
- يدعى القانون صفر في الترموديناميك **بقانون التوازن الحراري.**
- كما يدعى القانون الأول في الترموديناميك **بقانون مصونية الطاقة** وهذا يقودنا إلى تعريف توابع حالة ترموديناميكية مثل الطاقة الداخلية U و الانتالبية H

١- القانون صفر في الترموديناميك :

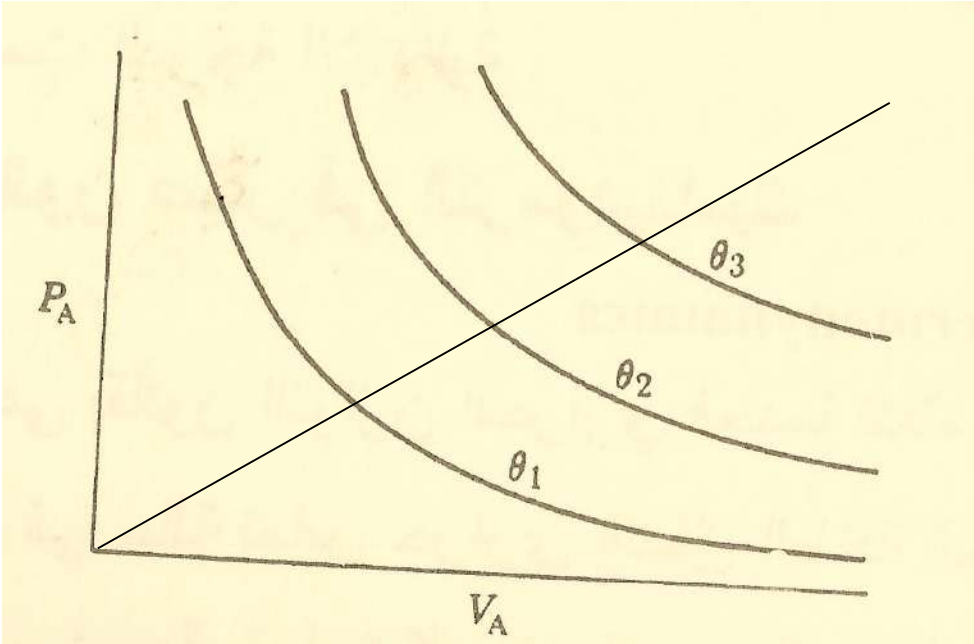
The zeroth law of thermodynamics

- عندما تتلامس منظومتين مغلقتين فإنهما تكونان في حالة تماس حراري وتتدفق الطاقة الحرارية من إحداهما إلى الأخرى فتتغير درجة حرارة كل منهما **وبعد فترة ما تبلغا حالة لا يحدث بعدها أي تغير في درجة الحرارة.**
- تدعى هذه الحالة بحالة ***التوازن الحراري*** ، وبعد التوازن الحراري يكون للمنظومتين *نفس الدرجة من الحرارة* .

- لنعتبر منظومة A ومنظومة B ومنظومة C وكلها متلامسة مع بعضها البعض عبر جدار ناقل للحرارة .
- فإذا كانت A متوازنة مع B يكون $(A \Longleftrightarrow B)$.
- وإذا كانت B متوازنة مع C يكون $(B \Longleftrightarrow C)$، ونتيجة لذلك يكون حتماً $(A \Longleftrightarrow C)$ حرارياً.
- وهذه الحقيقة التجريبية تدعى بالقانون صفر في الترموديناميك والذي ينص على : " **إذا كانت منظومتان متلامستان بحالة اتزان حراري كان لهما نفس الدرجة من الحرارة، وإذا لم تكونا بحالة اتزان حراري كان لهما درجتان مختلفتان** ".



- ليكن لدينا غاز B مُعرّف بالقيم P_B, V_B ، وإذا كان الغاز A في حالة اتزان حراري مع B فإن قيم $P_A V_A$ يمكن تحديدها تجريبياً.
- يوجد العديد من قيم $P_A V_A$ تجعل المنظومة A بحالة اتزان حراري مع المنظومة B وهذه الأزواج من القيم يمكن تمثيلها بيانياً بمنحني بيـن P_A وV_A ، الشكل (٢-١).



الشكل(٢-١)

المنحنيات متساوية الدرجة للغاز A .

إن هذا التثميل هو لغاز A مفترض وربما يختلف تماماً من أجل غاز آخر.

- وحسب القانون صفر فإن كلّ منحني هو **عند درجة حرارة ثابتة** أي أنه **متساوي الدرجة** وهو مستقل عن طبيعة الغاز B ويمكن أن نحصل على النتائج ذاتها باستخدام غاز آخر بحالة اتزان مع الغاز B .
- إذا غيرنا درجة حرارة الغاز B من θ_1 إلى θ_2 تتغير كذلك مقادير الحالة للغاز ونحصل على منحنى آخر من أجل θ_2 ، ولو غيرنا درجة الحرارة إلى قيمة ثالثة ورابعة فإن كل منحني سيمثل درجة حرارة ما، وبهذه الطريقة يمكن بناء سلم لدرجات الحرارة .
- إن كل المنظومات التي لها الدرجة θ ستبقى بدون تغير في خصائصها عندما تتلامس مع بعضها حرارياً عبر جدار ناقل يسمح بأن يكون لكل منظومتان متلامستان ضغوطاً مختلفة وتراكيب كيميائية مختلفة كذلك.

٢-١-١- سلم درجة حرارة الغاز المثالي:

The perfect gas temperature Scale

- اعتماداً على ما سبق يمكن بناء سُلم حراري تجريبي باستخدام الغاز A وذلك بصنع مقياس غازي لدرجة الحرارة.
- ويتم ذلك بقياس درجة حرارة غاز ما من أجل ضغوط مختلفة **عند حجم ثابت** ومثل هذا الافتراض البسيط ينتج علاقة خطية بين درجة الحرارة θ والضغط P_A ، ويمكن التعبير عنها بالعلاقة الآتية:

$$\boldsymbol{\theta} = a + b \cdot P_A$$

حيث a و b ثابتين يمكن تحديد قيمتاهما تجريباً.

- باستخدام $\lim_{P\to 0}(PV)$ بدلاً من الضغط P_A فإن كل الغازات تسلك نفس السلوك عند ضغوط منخفضة ولذلك نسميها بالغازات المثالية، ولهذا يستخدم الغاز المثالي لصنع مقياس غازي لدرجة الحرارة، وإذا اعتمدنا السلم المئوي (Celsius scale) لدرجة الحرارة t فإن المعادلة السابقة تكتب بالشكل .

$$b \cdot P_A = (\boldsymbol{\theta} - a)$$

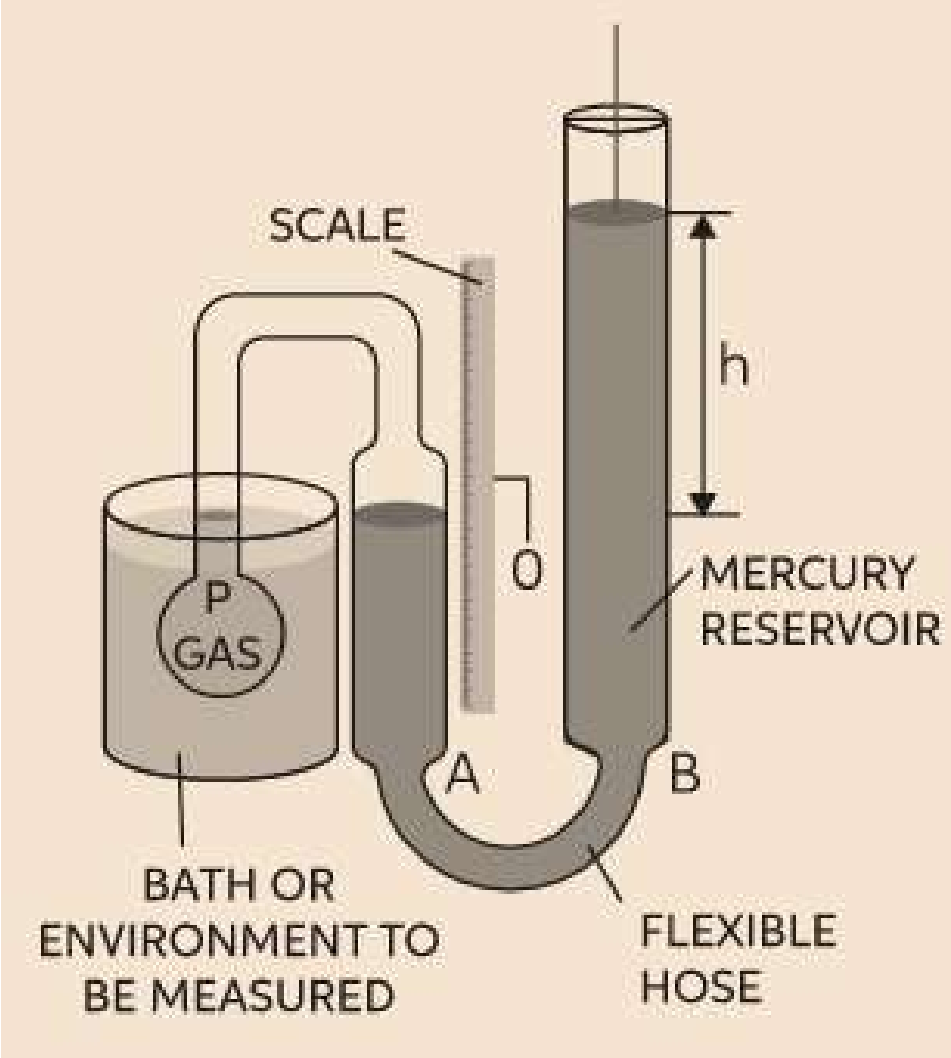
$$\lim_{P\to 0}(PV) = (t-a)/b \qquad (2.2)$$

حيث t درجة الحرارة و a b ثابتان يمكن تحديد قيمتاهما تجريبياً بقياس عدة قيم لضغط الغاز A .

- وهكذا فإن نهاية المقدار PV لأي غاز هو **تابع خطي لدرجة الحرارة**، وعند استخدام السلم المئوي فقد وجد أن (a = − 273.15) .
- نستفيد مما سبق في تعريف سلم درجة حرارة جديد هو سلم كلفن.

$$T\,(K) = t\,(^{o}C) + 273.15 \qquad (2.3)$$

- **تعيير مقياس درجة الحرارة:** من الضروري اختيار نقطتين ثابتتين **من أجل تعييره** ، ***الأولى*** عند درجة الصفر في السلم المئوي (0 °C) وتؤخذ على أنها درجة حرارة **مزيج من الماء والثلج** عند الضغط (1 atm) ، **والثانية** عند نقطة غليان الماء السائل المتوازن مع بخاره عند الضغط (1 atm) في السلم المئوي وهي (100 °C) .
- لقد تبين أن غازات مختلفة عند نفس الشروط تعطي قيماً مختلفة لدرجات الحرارة θ وهذا عائد إلى **الابتعاد عن الحالة المثالية للغازات.**



مقياس درجة الحرارة الغازي

إن مبدأ عمل مقياس درجة الحرارة الغازي هو العلاقة الطردية بين ضغط الغاز ودرجة الحرارة عند **حجم ثابت** ومن أجل غاز يسلك سلوك الغاز المثالي.

- عندما تتغير درجة حرارة الغاز يتغير بالتالي ضغطه الذي يدفع عمود الزئبق.
- **من سلبيات هذا المقياس** أنه عند درجات الحرارة المنخفضة يوجد **احتمال لتكاثف الغاز؟** ، وهذا يحد من استخداماته.

- إن T هي درجة الحرارة وتقاس بواحدة كلفن في سلم كلفن بينما تقاس t بواحدة الدرجة المئوية (^{o}C) سيليزيوس في السلم المئوي، وتتيح لنا هذه المعادلة إمكانية التحويل من درجات كلفن إلى الدرجات المئوية وبالعكس. ولذلك يمكن **إعادة كتابة المعادلة السابقة** بالشكل :

$$\lim_{P \to 0}(PV) = \frac{T}{b} \qquad (2.4)$$

- لقد وجد تجريبياً أنه تم الحصول على **نفس القيمة للثابت b من أجل مختلف الغازات** ولذلك نكتب المعادلة (2.4) بالشكل :

$$\lim_{P \to 0}(PV) = RT \qquad (2.5)$$

حيث R ثابت الغازات العام.

- **تخضع لهذه المعادلة كل الغازات** ويدعى سلم مقياس درجة الحرارة المطور هذا بسلم **مقياس درجة الحرارة للغاز المثالي.**

- وبما أننا نحتاج **إلى *نقطتين ثابتتين* لتدريج مقياس درجة الحرارة** ، فقد اعتمدت ***النقطة الثلاثية*** (273,16 K): وهي الدرجة والضغط حيث يكون كل من الجليد والماء السائل والبخار في حالة اتزان بغياب الهواء ، والضغط عند النقطة الثلاثية هو(611 Pa) .
- إن نقطة تجمد الماء بوجود الهواء عند الضغط (1 atm) تساوي (0.010 °C) وهي أقل من الصفر بقليل بسبب :

١- انحلالية الهواء في الماء السائل عند الضغط (1 bar) علماً أن ($1\ bar = 10^5\ N\ m^{-2}$) ويكون هذا كافياً لخفض درجة التجمد بمقدار (0.0024 °C) . .

٢- إن زيادة الضغط من (611 Pa) إلى (1 bar) يُخفّض درجة التجمد بالمقدار (0.007 °C) ، ولذلك فإن درجة تجمد الماء تُعد 273.15 K وهي الدرجة المعيارية في الترموديناميك.

٢-٢- العمل : WORK

- إذا أثرت قوة ما $\vec{F}$ على كتلة مقدارها m وأكسبتها تسارعاً مقداره a فإن :

$$\vec{F} = m\,.\vec{a} \qquad (2.6)$$

- وفي الترموديناميك فإن الحرارة والعمل مقداران سُلميان ويمكن أن يكون كل منهما موجباً أو سالباً . إن العمل كذلك w مقدار سُلمي ويساوي إلى القوّة $\vec{F}$ في الانتقال $\vec{\ell}$:

$$w = \vec{F}\,.\vec{\ell} \qquad (2.7)$$

- وإذا وجد بين القوة $\vec{F}$ والانتقال $\vec{\ell}$ زاوية مقدارها θ فإن العمل يعطى بالعلاقة :

$$w = F\,.\ell.\,cos\theta$$

وفي الجملة الدولية يقاس العمل بواحدة الجول (1 J = 1 N . m) .

- يوضح الجدول (٢–١) كمية العمل التفاضلية الناتجة عن القوة العاملة $\vec{F}$ عبر المسافة $d\vec{\ell}$ أي أن :

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$

الجدول(٢ – ١) : أنواع العمل

نوع العمل	عامل الشدة	عامل السعة
ميكانيكي (J)	قوّة $\vec{F}$	تغير مسافة (m)
تمدد حجمي (J)	ضغط ($N m^{-2}$)	تغير حجمي (m^3)
زيادة في السطح (J)	توتر سطحي ($N m^{-1}$)	تغير مساحة (m^2)
كهربائي (J)	فرق كمون (V)	شحنة كهربائية (C=A.s)
تجاذبي (J)	كمون الجاذبية(الارتفاع × التسارع) ($m^2 s^{-2}$)	كتلة (Kg)

- بما أن الضغط P هو القوة المطبقة على السطح A لذلك فإن القوة الخارجية F_{ext} المطبقة بشكل عمودي على سطح مكبس هي :

$$F_{ext} = P_{ext} \, . \, A$$

- وهكذا فإن كمية العمل التفاضلية الناتجة عن تمدد غاز موجود في اسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك والتي تسبب حركة المكبس للمسافة $d\ell$ هي :

$$dw = P_{ext} \, . \, A \, . \, d\ell$$

ولكن $dV = A \, . \, d\ell$ وبالتالي فإن العمل هو :

$$\mathbf{dw} = \boldsymbol{P_{ext}} \, . \, \mathbf{dV} \qquad \mathbf{(2.8\ a)}$$

$$\boldsymbol{w = \int dw = -\int p \, . \, dV} \qquad \mathbf{(2.8\ b)}$$

- يقاس العمل عادة برفع الأوزان ، وإن العمل W اللازم لرفع كتلة مقدارها m في حقل الجاذبية الأرضية ذات التسـارع g هو (m g h) حيث h هي المسافة التي رُفعت اليهاالكتلة.
- إن العمل w اللازم لرفع كتلة مقدارها كيلوغرام واحد لمسافة (0.1 m) هو

$$w = mgh = (1kg)(9{,}807\ ms^{-2})(0{,}1m) = 0{,}9807\ \ J$$

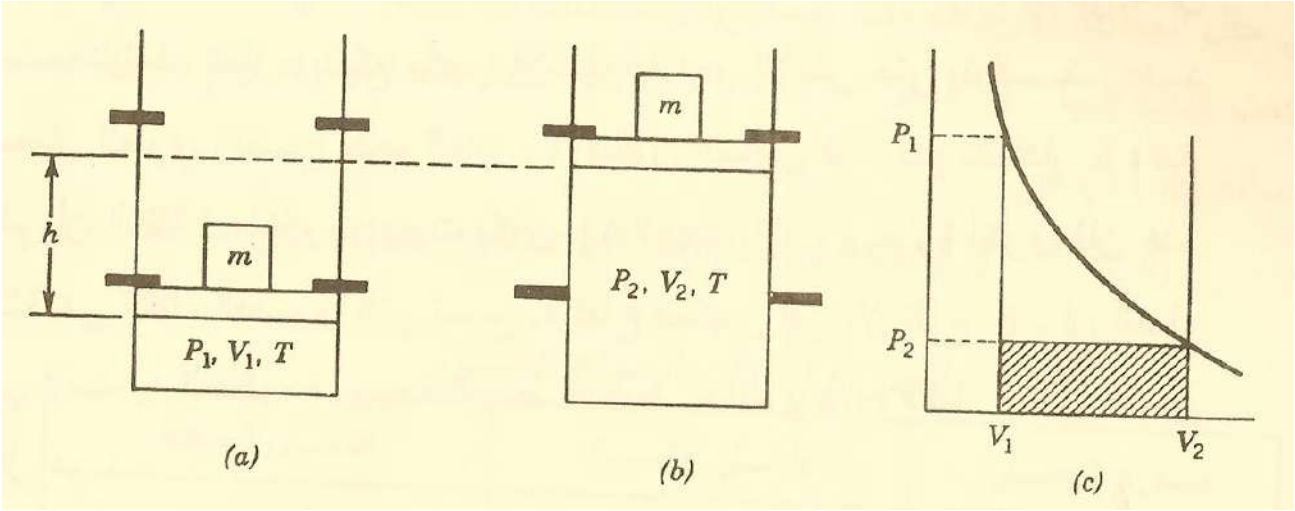
- إن العمـل كميـة ذات إشـارة لأنـه يمكـن أن يـُنفذه الوسـط المحـيط علـى المنظومة أو يمكن للمنظومة أن تقدم عملاً للوسط المحيط بها.
- **طبقاً لاصطلاح IUPAC يُعد العمل موجباً إذا نُفذ على المنظومة ويُعد سالباَ إذا قدمت المنظومة عملاً لمحيطها.**
- ويطبق نفس المصطلح من أجل كمية الحرارة q .
- وهكذا نستطيع القول أن : ***"كل ما تتلقاه المنظومة يُعد موجباً لأنـه يُساهم في زيادة طاقتها الداخلية وكل ما تقدمه للوسط المحيط بها يُعد سالباً لأنه يُساهم في خفض طاقتها الداخلية"*** .

V_1

٢-٢-١- حساب العمل الموافق لتمدد أو انضغاط الغاز :

Work of expansion and compression

- يوضح الشكل(٢-٢) مخططاً لأسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك مثبتاً في مكانه بواسطة مسمار وتحوي الاسطوانة غاز مثالي حجمه V_1 وضغطه P_1 ودرجة حرارته T (وهي ثابتة) تتوضع على مكبسها كتلة مقدارها m .

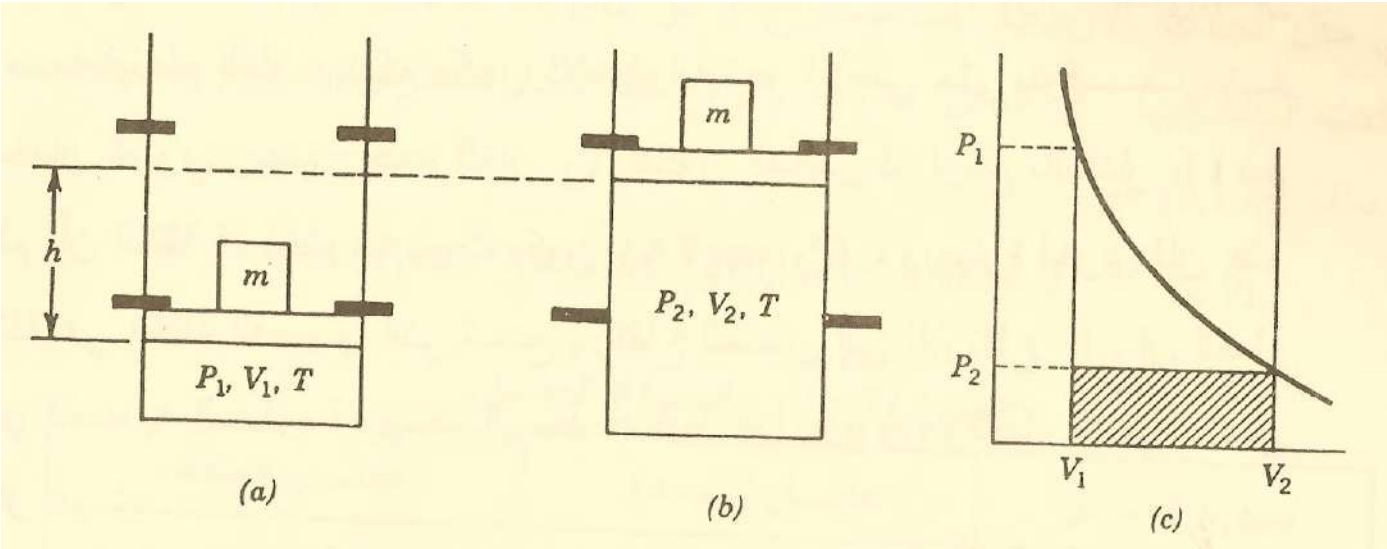


الشكل(٢-٢) : تمدد الغاز من (P_1,V_1,T) إلى (P_2,V_2,T) في خطوة واحدة

- توضع الاسطوانة في حمام مائي لتكتسب درجة حرارته T وبعد ذلك يُسحب المسمار السفلي من موضعه فيتمدد الغاز ويندفع مكبس الاسطوانة نحو الأعلى حتى يتوقف عند المسمار العلوي ويصبح حجم الغاز V_2 فيكون المكبس قد ارتفع بالمقدار h . مع العلم بأن الكتلة قد اختيرت بحيث يكون $(P_2 = mg/A)$.
- وبعبارة أخرى فإن هذه الكتلة هي الكتلة القصوى التي تسمح بارتفاع المكبس إلى الارتفاع h .
- إن العمل الذي قامت بـــه المنظومة (الغاز) وربحه الوسط المحيط هــو (m g h) و هو يساوي :

$$w = -mgh = -P_2(V_2 - V_1) \qquad (2.10)$$

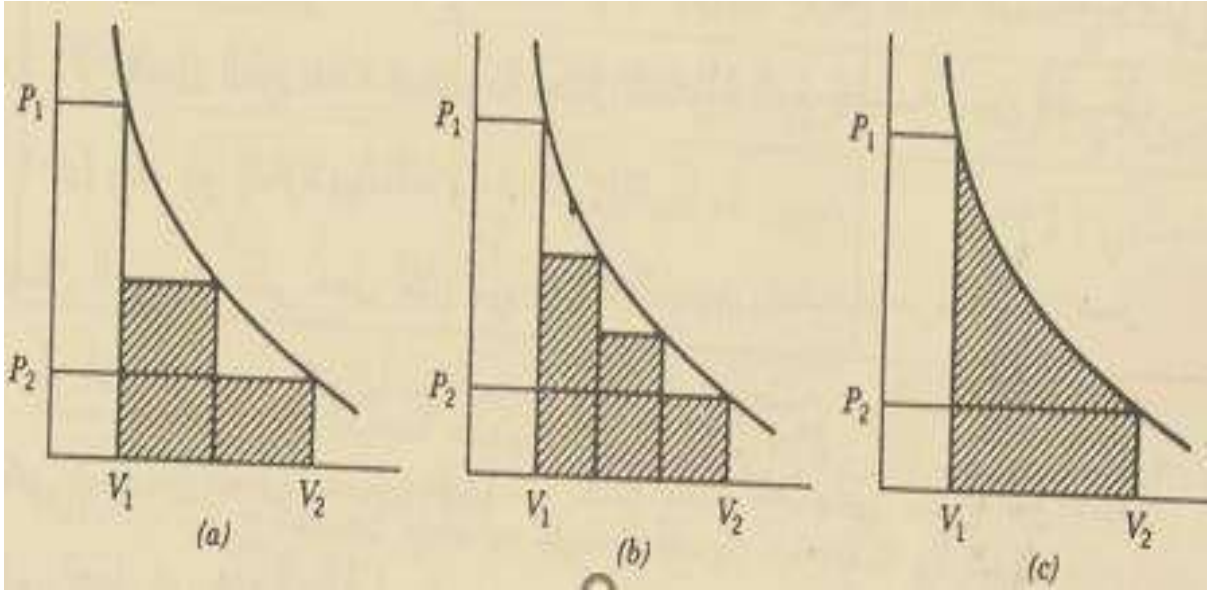
- وهذا هو العمل الأعظمي الممكن الحصول عليه وربحه الوسط المحيط عند التمدد من الحجم V_1 إلى الحجم V_2 **عند درجة حرارة ثابتة** T **وفي خطوة واحدة** .
- إن العمل الذي نفذته المنظومة يعادل المنطقة المخططة في الشكل (٢-٢- c) وهو ذو إشارة سالبة (لأنه عمل مقدم من المنظومة الى الوسط المحيط).



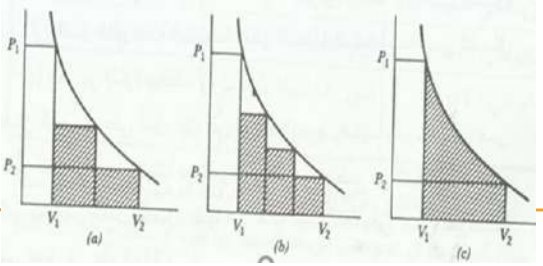
الشكل(٢-٢) : تمدد الغاز من (P_1,V_1,T) إلى (P_2,V_2,T) في خطوة واحدة

- يمكن الحصول على **عمل أكثر** في الوسط المحيط باستخدام مرحلتين **من التمدد** أو أكثر أو **عدداً لانهائياً من المراحل** كما هو موضح في الشكل(٢-٣) ، ويعطى العمل في هذه الحالة بالعلاقة :

$$w = \int dw = -\int_{V_1}^{V_2} P.\, dV \qquad (2.11)$$



الشكل(٢-٣)
تمدد الغاز من (P_1,V_1,T) إلى (P_2,V_2,T) في :
- مرحلتين (a)
- وثلاثة مراحل (b)
- وعدد لانهائي من المراحل (c).



- **ملاحظة** : إن العمل الذي حصل عليه الوسط المحيط من جراء عملية التمدد التي نفذتها المنظومة في **خطوة تمدد واحدة لا يطابق تماماً العمل اللازم لضغط الغاز إلى الحالة الابتدائية** التي كان عليها قبل التمدد في عملية انضغاط واحدة وهذا واضح مـــن المنطقة المخططة فـــي الشكل(٢-٢- c) .
- ونفس الأمر نلاحظه فيما لو طبق عمل على المنظومة من أجل انضغاطها من حالة أولى 1 إلى حالة ثانية 2 (الشكل ٢-٣) مع ملاحظة الفرق لأننا استخدمنا الرموز نفسها للحالتين .

- يجب أن نلاحظ أيضاً أنه في التحولات ذات المراحل اللانهائية **يكون الضغط الداخلي للغاز مقارب جداً للضغط الخارجي المطبق على الاسطوانة** ويلاحظ هذا **في حالتي التمدد أو الانضغاط** ولذلك يُنفذ التحول ببطء ويكون قابلاً للانعكاس في أية لحظة من مراحل التحول ولهذا يُدعى **بالتحول العكوس** (Reversible Process) .
- إن هذه العملية المثالية تتم **عند درجة حرارة ثابتة وهي عكوسة** لأن **كمية الطاقة المتجمعة** في الوسط المحيط عند تمدد المنظومة هي بالضبط **نفس كمية الطاقة** اللازمة لضغط الغاز ليعود إلى حالته الابتدائية .

- توجد نقطة مهمة تتعلق بالتحولات العكوسة وهي أنه يمكن **عكسها** في أية لحظة بإحداث تغير لا نهائي في الضغط مثلاً ، ولذلك فإن التمدد أو الانضغاط العكوسي يتطلب غياب الاحتكاك بين مكبس الاسطوانة وجسمها.
- إن الموازنة بين الضغط الداخلي والخارجي تتطلب بعض الوقت ليتحقق التوازن بعد كل خطوة صغيرة لا نهائية .
- إذا لم تتحقق الشروط السابقة **فتكون العملية غير عكوسة** والمنظومة وما يحيط بها **لا يمكن أن تعودا** إلى ما كانتا عليه في البداية بدون **جلب طاقة من خارج المنظومة.**

- علينا أيضاً أن نتذكر أن العملية **متساوية الدرجة** وأنه يوجد تدفق للحرارة بشكل بطيء متوازن مع العمل المُنفذ ولهذا تبقى درجة حرارة الحمام ثابتة وبكلمات **أخرى فإن ما يدخل من طاقة يُستهلك في إنجاز عمل.**
- ويجب أن نتذكر أيضاً أن كل التحولات الحقيقية غير عكوسة.
- تُعد العمليات العكوسة نموذجاً مهماً لأنه لا يمكن إنجاز بعض الحسابات إلا من أجل التحولات العكوسة، ومن أجل العمليات الصناعية فكلما كانت العمليات غير عكوسة كانت هنالك خسارة في إمكانية تحقيق عمل أكثر، وهكذا فإن اللاعكوسية لها تكلفتها .

٢-٣- الطاقة الداخلية U : Internal energy

- تتكون طاقة كل جسم مادي من طاقته الحركية E_k أي الطاقة الحركية لمجموع الجسيمات (ذرات أو جزيئات أو شوارد أو..... الخ) التي يتكون منها ومن طاقته الكامنة E_p الناجمة عن وضع الجسم في حقل القوى الخارجي المحيط والتي تتناسب قيمتها مع شدة هذا الحقل.
- يسمى مجموع الطاقتين الحركية والكامنة للجسم المادي بالطاقة الميكانيكية.
- **ويمكن للطاقة الحركية للأجسام المادية أن تتحول إلى طاقة كامنة وبالعكس** إن بقي مجموعهما ثابتاً .
- ويمتلك الجسم المادي إضافة إلى طاقته الحركية والكامنة طاقة تنجم عن قوى التأثير المتبادلة بين مكوناته، وتتعلق بكل من كتلة الجسم ودرجة حرارته ... الخ، وتسمى بالطاقة الذاتية E_i (Intrinsic energy) ويسمى مجموع الطاقات السابقة بالطاقة الكلية ((Total energy) أي أن :

$$E_{total} = E_k + E_p + E_i$$

- وتسمى هذه الطاقة الكلية **بالطاقة الداخلية**(Internal energy) ، ويمكننا القول : **إن تغير الطاقة الكلية** لجسم مادي خاضع لتحول ترموديناميكي (أو فيزيائي أو كيميائي) هو **تغير طاقته الداخلية في هذا التحول.**
- ومثل هذا التحول يمكن أن يظهر بأشكال مختلفة، فالطاقة الكيميائية يمكن أن تتحول إلى طاقة حرارية (تفاعل حمض وأساس ينشر حرارة) أو طاقة كهربائية (الأبيال والمدخرات) أو إلى الطاقتين الحرارية والضوئية (احتراق الفحم) أو إلى الطاقات الحرارية والضوئية والميكانيكية (احتراق الغازات) .

- عندما تنفذ المنظومة عملاً بدون أن تتلقى طاقة من الوسط المحيط (تحول كظوم) فيتم العمل **على حساب طاقتها الداخلية** التي تنقص بعد تنفيذ العمل وتنخفض درجة حرارة المائع العامل في المنظومة :

$$\Delta U = w \qquad (\text{في تحول كظوم}) \qquad (2.13)$$

- أما إذا تلقت المنظومة كمية من الطاقة من محيطها على شكل حرارة مثلاً (أو على شكل عمل ميكانيكي) وبفرض أنها استهلكت جزءاً منها في إنتاج عمل، فيختزن الباقي فيها على شكل طاقة داخلية (طاقة حركية) وترتفع في هذه الحالة طاقتها الداخلية بعد تنفيذ العمل .
- وفي **التحولات المتساوية** الدرجة فإن الطاقة المسحوبة من الوسط المحيط **تصرف كلها** على تنفيذ العمل وبذلك **تبقى درجة حرارة المنظومة ثابتة.**

٢ – ٤ – الحرارة Heat : q

- إذا غمسنا جسماً ساخناً في حمام مائي فإن الحرارة تتدفق من الجسم الساخن (المصدر الحراري) إلى الماء ***وترتفع درجة حرارة الماء كما ترتفع طاقته الداخلية*** ونقول إن الماء أصبح لديه حرارة أكثر بل يمكن القول إنه أصبح لديه عملاً أكثر، **فالحرارة والعمل شكلان من أشكال الطاقة .**
- **إن الطاقة هي القدره على إحداث عمل**، وعندما تتغير طاقة المنظومة نتيجة وجود فرق في الحرارة نقول لقد **حدث تدفق حراري**، وتقاس كمية الحرارة المتدفقة q بالعلاقة المعروفة :

$$q = m \,.\, C \,.\, \Delta T = m \,.\, C \,.(T_2 - T_1) \qquad (2.14)$$

حيث m كتلة المادة ذات الحرارة النوعية C و $(T_2 - T_1) = \Delta T$

- إن الأوعية التي تسمح بتبادل الحرارة مع محيطها ندعوها ناقلة للحرارة ، والأوعية التي لا تسمح بتبادل الحرارة ندعوها كظومة (adiabatic).
- تُعد الحرارة مقدار جبري ولذلك لابد من اعتماد إشارة لها. ونذكر بما اصطلحنا عليه سابقاً من ***أن كل ما تتلقاه المنظومة موجب وكل ما تقدمه لمحيطها سالب .***
- إن تغير الطاقة الداخلية الناتج عن انتقال كمية من الحرارة q بغياب العمل الميكانيكي يعطى :

$$\Delta U = q \qquad (w = 0) \qquad (2.15)$$

- وبعبارة أخرى : فإن الحرارة الممتصة من قبل منظومة لا تقوم بعمل ميكانيكي تعادل إلى **زيادة الطاقة الداخلية** أو عندما لا تنفذ المنظومة عملاً فإن الحرارة المتدفقة من المنظومة إلى محيطها تعادل نقصان الطاقة الداخلية .

قياس درجة الحرارة:

$$T/K = t/\,°C + 273.15 \qquad (9)$$

- تمثل هذه المعادلة علاقة سلم سيليزيوس بسلّم كلفن ، وإن فرقاً في درجة الحرارة بمقياس سيلزيوس مقداره (1 °C) يعادل فرقاً في درجة حرارة كلفن مقداره (1 K) أيضاً . وبناءً على ما تقدم فإن درجة حرارة مقدارها (25.00 °C) تساوي باستخدام المعادلة (9) ما يأتي :

$$T/K = (25.00)\,°C + 273.15 = 298.15 \qquad (10)$$

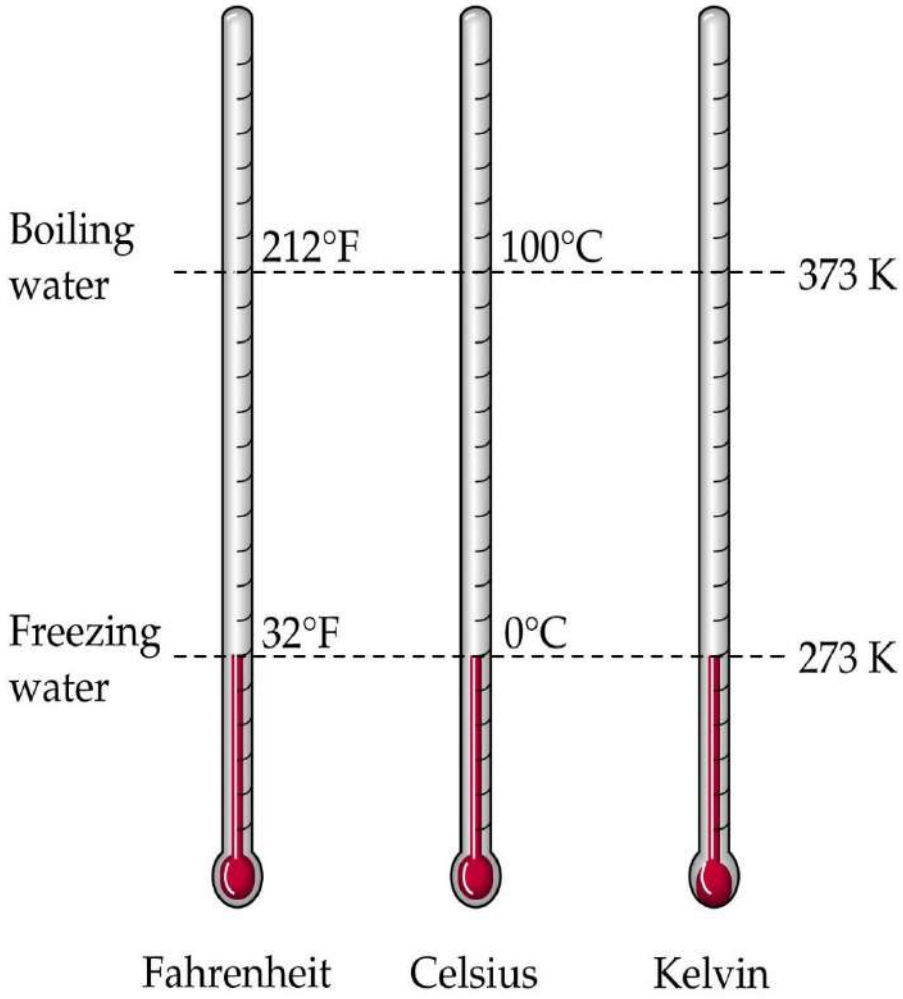
- وتستخدم سلالم أخرى لقياس درجات الحرارة وأكثرها تداولاً في الولايات المتحدة الأميركية وهي سلم فهرنهايت وتحسب من العلاقة. (انظر الشكل) :

$$t_F = \frac{9}{5} . t_c + 32 \qquad (11)$$

$$t_c = \frac{5}{9} (t_F - 32) \qquad (12)$$

$$t_K = t_c + 273.15 \qquad (13)$$

مقاييس درجة الحرارة



الشكل (٦) :

مقارنة بين مقاييس درجة الحرارة

(كلفن – سليزيوس – فهرنهايت)

- إن الأوعية التي تسمح بتبادل الحرارة مع محيطها ندعوها **ناقلة للحرارة** ، والأوعية التي لا تسمح بتبادل الحرارة ندعوها **كظومة** (adiabatic).
- تُعد الحرارة مقدار جبري ولذلك لابد من اعتماد إشارة لها. ونُذكّر بما اصطلحنا عليه سابقاً من **أن كل ما تتلقاه المنظومةُ يعد موجباً وكل ما تقدمه لمحيطها يُعد سالباً** .
- إن تغير الطاقة الداخلية الناتج عن انتقال كمية من الحرارة q بغياب العمل الميكانيكي يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\Delta U = q \qquad (w = 0) \qquad (2.15)$$

$$\Delta U = w \qquad (\text{في تحول كظوم}) \qquad (2.13)$$

$$\Delta U = q \qquad (w = 0) \qquad (2.15)$$

- وبعبارة أخرى : فإن **الحرارة الممتصة** من قبل منظومة لا تقوم بعمل ميكانيكي تعادل إلى **الزيادة في طاقتها الداخلية** أو عندما لا تنفذ المنظومة عملاً فإن الحرارة المتدفقة من المنظومة إلى محيطها تعادل **نقصان الطاقة الداخلية** .

- يمكن دمج المعادلتين (2.13) و (2.15) السابقتين وذلك إذا درسنا **تحولاً من حالة أولى 1 إلى حالة ثانية 2** يتم في وعاء مغلق (منظومة) يتلقى عملاً (أي يقدم له عمل) وهو على تماس مع خزان حراري يؤمن تدفق الحرارة منه واليه، وكلاً من الوعاء والخزان الحراري يُشكلان منظومة معزولة عن الوسط المحيط، حيث يمكن تطبيق المعادلة (2.13) لنحصل على :

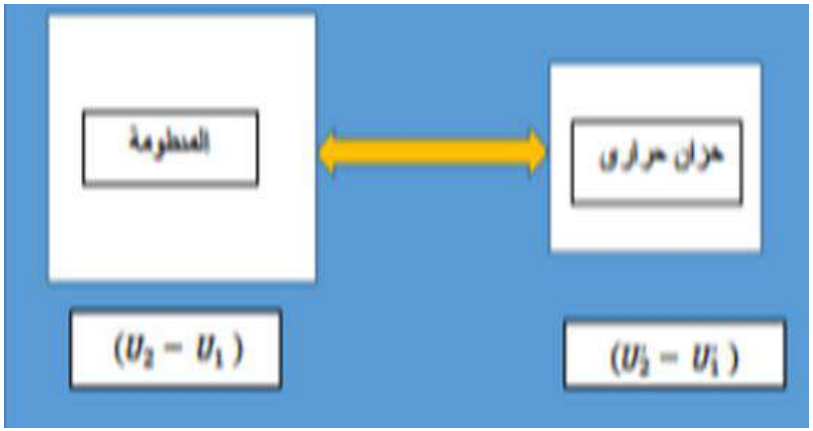
$$(U_2 - U_1) + (U_2' - U_1') = w \qquad (2.16)$$

خزان حراري وعاء مغلق(المنظومة)

حيث $(U_2 - U_1)$ هو تغير الطاقة الداخلية للوعاء،

و$(U_2' - U_1')$ هو تغير الطاقة الداخلية للخزان الحراري،

ولا يوجد عمل تم أو نتج من الخزان الحراري.



$$\Delta U = w \quad (\text{في تحول كظوم}) \qquad (2.13)$$

$$\Delta U = q \quad (w = 0) \qquad (2.15)$$

- إن الحـرارة التـي اكتسبها الـوعاء تسـاوي الحـرارة التـي فقدها الخـزان الحـراري لكن بإشـارة معاكسة، واستناداً الـى المعادلـة (2.15) يمكن أن نكتب :

$$-q = (U_2' - U_1')$$

- لذلك فالمعادلة (2.16) تصبح :

$$(U_2 - U_1) - q = w$$

أي أن :

$$\boldsymbol{\Delta U = q + w} \qquad (2.17)$$

وهو القانون الأول في الترموديناميك، والأصح أن يُكتب بالشكل الآتي لأن W يمكن أن تكون موجبة + أو سالبة − :

$$\boldsymbol{\Delta U = q \pm w}$$

٢-٥-القانون الأول في الترموديناميك :

The first law of thermodynamics

- يقوم القانون الأول على فرضية بأنه توجد خاصة U تُدعى الطاقة الداخلية وهي **تابع حالة** للمنظومة وأنه يمكننا حساب تغيراتها من أجل تحول يتم في منظومة مغلقة باستخدام المعادلة (2.17). ($\Delta U = q + w$)
- يبدو لنا هذا الشكل الرياضي للقانون الأول جميلاً واضحاً ، ولكن قبل عام (١٨٥٠م) لم يكن واضح إطلاقاً لأن مبدأ تحويل الطاقة في منظومة ميكانيكية لم يكن مفهوم أبداً ودور الحرارة في هذا المبدأ لم يكن واضحاً حتى قادت تجربة جول إلى المعادلة (2.17) ونلاحظ هنا أن القانون الأول يقود إلى **تحديد تغير الطاقة الداخلية** ولكنه لا **يحدد قيمتها المطلقة** .

- إذا كانت ΔU سالبة يمكننا القول أن المنظومة فقدت جزءاً من طاقتها بشكل حرارة منتشرة أو أنها نفذت عملاً ، والقانون الأول لا يقول لنا شيئاً عن كمية الحرارة المنتشرة وعن كمية العمل التي نُفذت غير أن المعادلة (2.17) محققة ، وبكلمات أخرى فإن انخفاض الطاقة الداخلية يكافئ العمل المنجز إذا كانت (q = 0) .
- لما كانت الطاقة الداخلية **تابع حالة** ، فإنه لا يوجد تغير في الطاقة الداخلية عندما تخضع منظومة مغلقة إلى عدد من التحولات تعيدها في النهاية إلى حالتها الأولية ، ونعبر عن ذلك بتكامل حلقي مساوياً للصفر :

$$\oint dU = 0 \qquad (2.18)$$

- إن التكامل الحلقي لكل من q و w لا يساوي الصفر بشكل عام وقيمتاهما تعتمدان على المسار الذي تتبعة المنظومة عند انتقالها من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية.

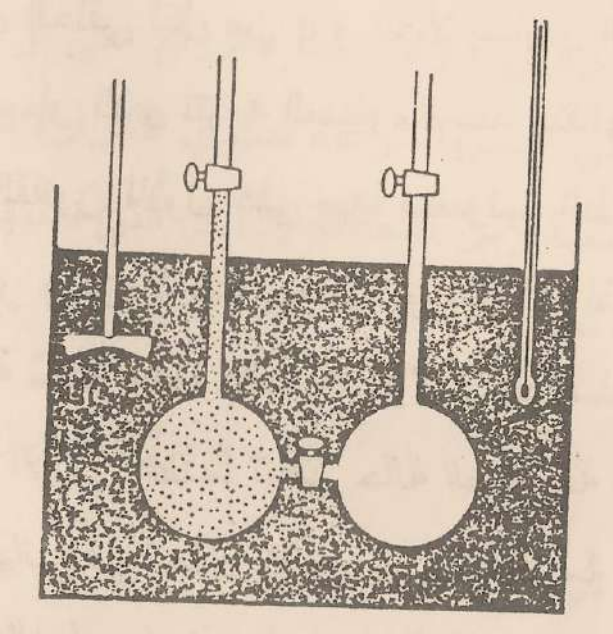
- يقوم القانون الأول على مبدأ **مصونية الطاقة** حيث يمكن تحويل الطاقة من شكل إلى آخر ولكن لا يمكن خلقها أو فناؤها ولذلك فإن الطاقة الكلية لمنظومة معزولة **ثابتة** مهما كانت التحولات الحاصلة فيها .
- نذكر من الصيغ المتداولة للقانون الأول " *عندما تتغير حالة المنظومة بتحولها من وضع أولي إلى وضع آخر نهائي في تحول كظوم تقدم المنظومة بموجبه عملاً للوسط المحيط فإن كمية العمل هي نفسها بغض النظر عن الطريقة التي نفذ بها التحول* " ونذكر أيضاً " تبقى طاقة منظومة معزولة ثابتة " ونكتب القانون الأول بصيغته العملية على الشكل :

$$\boldsymbol{\Delta U = q + w} \qquad (2.19)$$

إن **q** و **w** من **اشارتين متعاكستين دوماً**، وتتحدد إشارتيهما وفق مصطلح الإشارة الذي بيناه سابقاً.

٢-٦- تجربة جول : Joules experiments

- أجرى العالم جول عام (١٨٤٣ م) تجربة مهمة درس فيها **علاقة** الطاقة الداخلية لغاز **ما بالحجم والضغط** ، ويتكون الجهاز المستخدم من حُبابتين متصلتين معاً بصنبور. ملأ جول الحُبابة الأولى بهواء مضغوط حتى (22 atm.) وفــرّغ الثانية من الهواء ثم وضعهما في مسعر حراري مملوء بالماء ومزود بمقياس دقيق لدرجة الحرارة .



- بعد وصول المنظومة إلى حالة التوازن الحراري وثبات درجة الحرارة المقروءة على المقياس فتح جول الصنبور الواصل بين الحُبابتين ،فانتقل الغاز من الحُبابة الأولى إلى الثانية وملأ الاثنتين معاً **وانخفض** بذلك **ضغطه** وزاد **حجمه** .
- راقب جول درجة الحرارة ولاحظ أن المقياس لم يسجل أي تغير ، أي : لم يحصل تبادل حراري بين الغاز في الحبابتين على الرغم من تمدد الغاز ، ومن ناحية ثانية نجد أن العمل الناتج عن تمدد الغاز من الحبابة الأولى إلى الثانية معدوم، لأن الضغط معدوم في الحبابة الثانية.

- وعندما تمدد الغاز فقد قام بعمل ضد قوة معدومة، ووفق القانون الأول في الترموديناميك لا تتغير الطاقة الداخلية للغاز في مثل هذا التحول أي أن : $(dU = 0)$.
- ولما كان ضغط الغاز وحجمه قد تغيرا دون أن تتغير درجة حرارته، فإن الطاقة الداخلية للغاز المثالي تتعلق بدرجة حرارته وحدها، ونعبر عن ذلك رياضياً :

$$\left(\frac{dU}{dP}\right)_T = 0 \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{dU}{dV}\right)_T = 0 \qquad \text{(غاز مثالي)} \qquad (2.20)$$

- تُعد تجربة جول حالة خاصة لأن السعة الحرارية للماء الذي استخدمه في المسعر كبيرة ، وهذا لم يُمكّن جول من كشف التغيرات الطفيفة في درجة الحرارة وقياسها ، **وكانت نتائج تجربته توافق قانون بويل** ، وبالرغم من ذلك فتح آفاق صفات غاز تنطبق عليه شروط التجربة **بدقة وهو الغاز المثالي** .
- إن تغيرات طفيفة في درجة الحرارة يمكن أن تلاحظ في حالة استخدام الغازات الحقيقية .
- وتُعد هذه النتيجة أساسية في تعريف الغاز المثالي لا سيما أنها تعني خلو الغاز من قوى تجاذب وتنافر بين جزيئاته و إلا تحطمت هذه القوى أثناء تمدد الغاز الكامل وتغيرت بالتالي درجة حرارته .

٢-٧- تغير الحالة عند حجم ثابت:

Change in state at constant volume

- عندما تخضع منظومة إلى تحول تنتقل خلاله من حالة أولية إلى حالة نهائية فإن تغير الطاقة الداخلية dU أو الانتالبي dH يمكن حسابه من كمية الحرارة المنطلقة q والعمل المنجز w اللذين تتبادلهما المنظومة مع الوسط المحيط بها .
- ومن أجل منظومة **لا يحصل فيها تفاعل** وذات كتلة ثابتة فإن الطاقة الداخلية U ستكون تابعة لدرجة الحرارة والحجم أي أن $U = f(T,V)$ وبالاشتقاق الجزئي نجد :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \mathrm{dV} \qquad (2.21)$$

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

- الحد الأول يمثل تغير الطاقة الداخلية بسبب تغير درجة الحرارة فقط عند ثبات الحجم V ويعطي التأثير الإيزوحجمي لدرجة الحرارة على الطاقة الداخلية .
- الحد الثاني يمثل تغير الطاقة الداخلية بسبب تغير الحجم فقط عند ثبات درجة الحرارة T ويعطي التأثير الإيزوترمي لحجم المنظومة على طاقتها الداخلية . وبما أن العمل هنا هو عمل ميكانيكي (PV) فقط أي أن (dw=P. dV)، لذلك نجد :

$$\Delta U = q + w \implies \mathrm{dU} = \mathrm{dq} + \mathrm{dw}$$

$$\mathrm{dq} = \mathrm{dU} + \mathrm{dw}$$

$$dq = \mathrm{dU} + \mathrm{P.dV} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \mathrm{dV} + \mathrm{P} . \mathrm{dV}$$

نخرج dV من هذه المعادلة (حد مشترك) فنجد :

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \mathrm{dT} + \left[\mathrm{P} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \mathrm{dV} \qquad (2.22)$$

وهكذا فإن الحرارة الممتصة تعتمد على تغير الحجم وعلى تغير درجة الحرارة، فإذا افترضنا ان **الحجم في المنظومة ثابتً**، نجد :

$$(dq)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \mathrm{dT} \qquad (\mathrm{V = const.}) \qquad (2.23)$$

إن المقدار $\frac{(dq)_v}{dT}$ يمكن قياسه تجريبياً عند حجم ثابت وهو يساوي السعة الحرارية C_V ، وهكذا يمكن أن نكتب تعريف رياضي للسعة الحرارية :

$$C_V \equiv \frac{(\mathrm{dq})_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (2.24)$$

$$C_V \equiv \frac{(dq)_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (2.24)$$

- تطبق هذه المعادلة على أية منظومة عند أي حجم، ولكننا سنعتمدها من أجل (١ مول)، لذلك فإن C_V هي خاصة ترموديناميكية شدية وواحداتها (J/mol.K) .
- بما أن السعة الحرارية عند **حجم ثابت** تقاس بالتجربة فإن المعادلة (2.24) يمكن تكاملها لحساب تغير الطاقة الداخلية من أجل تغير محدد في درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 **عند حجم ثابت** وفق الآتي :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \,.\, dT \qquad 2.25$$

- إن التغير في الطاقة الداخلية بعد تغير حالة المنظومة عند **حجم ثابت** يمكن كذلك حسابه من العلاقة :

$$dU = dq - p\,dV$$

ولذلك وبما أن الحجم ثابت نجد :

$$dU = dq \qquad (2.26)$$

- وبتكامل العلاقة السابقة، نجد :

$$\Delta U = q_V \qquad (2.27)$$

- وكما بينا سابقاً في المعادلة (2.15) يمكن افتراض أن C_V ثابتة تقريباً ضمن مجال ضيق من درجات الحرارة، فيمكن أن نكتب أن :

$$\Delta U = C_V .\Delta T \qquad (2.28)$$

٢-٨- الانتالبية : Enthalpy

- إن العمليات التي تتم عند **الضغط الثابت** هي الأكثر شيوعاً في الكيمياء من العمليات التي تتم عند **الحجم الثابت** لأن معظم العمليات تتم في منظومة مفتوحة ، وإذا كان العمل ناجماً عن **تغير العمل الميكانيكي (PV)** فقط عند ضغط ثابت فإن المعادلة (2.17) الآتية، تكتب بالشكل:

$$(U_2 - U_1) = \Delta U = q + W \qquad (2.17)$$

$$\Delta U = q_p - P \,.\, \Delta V \qquad (2.29)$$

- وإذا رمزنا للحالة الابتدائية 1 وللحالة النهائية 2 فيمكن أن نكتب:

$$(U_2 - U_1) = q_p - P(V_2 - V_1) \qquad (2.30)$$

- وبإعادة ترتيب هذه العلاقة وحساب q التي تساوي الحرارة الممتصة، نجد :

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \qquad (2.31)$$

- وبما أن الحرارة الممتصة هي الفرق بين كميتين هما تابعا حالة فإنه من المفيد أن ندخل مفهوم **تابع حالة جديد هو الانتالبية H** ويعرّف كما يأتي :

$$\boldsymbol{H = U + P\,V} \qquad (2.32)$$

- ويمكن كتابة المعادلة السابقة (2.31) بالشكل :

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (2.33)$$

- ونستطيع أن نقول: إن **كمية الحرارة** الممتصة في عملية تحدث عند ضغط ثابت تساوي **تغير الانتالبية** إذا كان العمل المنجز هو عمل ميكانيكي فقط (P V) .

- إن **الانتالبية خاصة سعوية**، وسوف نستخدمها في مختلف القوانين من أجل مول واحد لتغدو خاصة شدّية، ومن أجل منظومة لا يحدث فيها تفاعل كيميائي وذات كتلة محددة، فإنه من المناسب أن نعدّ H تابع لدرجة الحرارة والضغط

H=f(T,P) وبما أن H **تابع حالة** فيمكن تفاضله كما يأتي :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P . dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T . dP \qquad (2.34)$$

ومن تعريف السعة الحرارية نكتب :

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

- وبما أنه يمكن قياس السعة الحرارية عند ضغط ثابت فيمكن تكامل المعادلة السابقة لنحصل على تغير الانتالبية من أجل تغير محدد في درجة الحرارة:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \,.dT \qquad (2.36)$$

أما المقدار $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ فيمكن حسابه من معامل (جول–تومسون) والذي سندرسه لاحقاً.

شكراً لإنصاتكم