

الثرموداينمك

كلية التربية

قسم الفيزياء

المرحلة الثالثة – الدراسة الصباحية

للعام 2019-2020

الفصل الاول

مقدمة

عامية

1-1 الثرموداينمك أو الديناميكا الحرارية (Thermodynamic) :

ظهر علم الثرموداينمك في أواخر القرن الثامن عشر وهو أحد فروع الميكانيك الإحصائي.

فالثرموداينمك هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية وتحولها الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية للاستفادة منها في عمل المحركات.

ويهتم بكل الظواهر التي تظهر أو تتعلق بهذه الطاقة مثل عمليات انتقال الحرارة من جسم لآخر أو كيفية تخزين هذه الطاقة أو توليدها. يقوم علم الثرموداينمك على أربعة قوانين كبرى وهي القانون الصفري (أو القانون الرابع) والقانون الأول والقانون الثاني والقانون الثالث. ويدرس هذا العلم تحول الطاقة الحرارية إلى عمل ميكانيكي، واستنادا إلى ذلك وضعت الأسس النظرية لعمل الآلات الحرارية كما ساعد ذلك على اختراع الآلة البخارية ومحرك البنزين وطرق رفع كفاءتهم، كما يدرس الثرموداينمك العلاقة بين الحرارة والتفاعل الكيميائي وتطبيقاته.

وأخيرا علاقة الحرارة بالكهرباء حيث تساعدنا على توليد الطاقة الكهربائية من عدة وسائل مثل محطات تعمل بالفحم أو بالقوى المائية أو بالطاقة النووية . كل تلك التقنيات تعتمد على تطوير علم الثرموداينمك أو الديناميكا الحرارية لغرض رفع كفاءتها.

لقد ساهم في تطور هذا العلم عدة علماء ابرزهم رودولف كلوسويوس وويليام طومسون وهرمان فون هلمهولتز ، جوزيه كيبس ، وسادي كارنو ، وويليم رانكين وغيرهم.

ينقسم هذا العلم الى دراستين:

1- وجهة النظر العينية المجردة Macroscopic View Point

تتضمن دراسة وتحليل خواص النظام كالضغط P والحجم V ودرجة الحرارة T والتي هي خواص يمكن قياسها لتعطي وصفا بصريا يمكن ان يرى بالعين المجردة وتتميز هذه الدراسة بما يلي:

1- لا تشتمل على أي افتراضات خاصة بتركيب المادة.

2- غالبا ما تكون مقدره بأحداثيات محسوسة.

3- يمكن قياس الخواص بسهولة.

2- وجهة النظر المجهرية Microscopic View Point

وهي وجهة نظر الوصف الاحصائي الذي يتعامل مع الجزيئات. فلو تصورنا نظام يتكون من عدد N من الجزيئات وكل جزيئة تتواجد في عدة حالات طاقاتها هي E_1, E_2, E_3 فالمسألة الاساسية هي ايجاد عدد الجزيئات في كل حالة من حالات الطاقة عند الوصول الى حالة الاتزان.

وتتمتاز هذه الدراسة بما يلي :

1- الافتراضات الموضوعية تأخذ بنظر الاعتبار تركيب المادة مثل وجود الجزيئات.

2- وجود كميات عددية كبيرة من الجزيئات.

3- لايمكن قياس هذه الكميات مباشرة.

2-1 بعض المصطلحات الثرموداينمكية:

- **النظام System** : هو كمية ثابتة ومحددة من المادة يراد دراسة سلوكها. وقد يكون النظام حقيقي او مثالي. الحقيقي هو كمية من المادة كغاز محصور بمكبس داخل اسطوانة. اما الثاني فهو نظام نظري لتسهيل المسائل الثرموديناميكية، وهو غير موجود في الطبيعة , أي نظام افتراضي.

- **النظام الحقيقي Real system :**

هو النظام الذي يستخدم في التجربة أو لأي غرض عملي و من الممكن أن يكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية كسائل في المحرار و الغاز في الأسطوانة و الكرة الأرضية و غلافها الجوي و باختصار أي مادة في الكون هي نظام حقيقي و من مواصفات النظام أن يكون متوازن حراريا.

- **النظام المثالي Ideal system :**

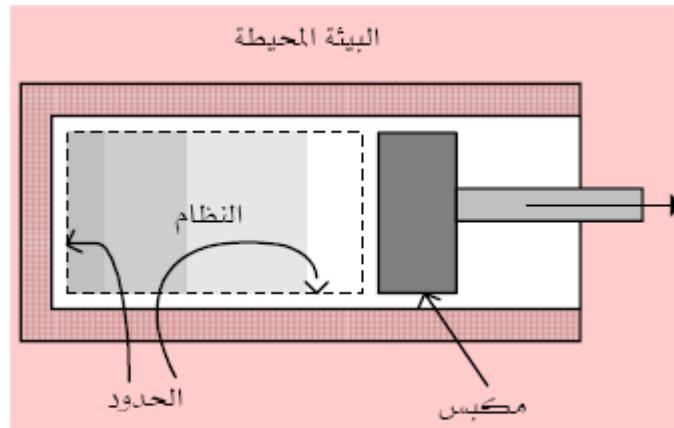
هو النظام الذي لا وجود له أي أنه نظام نظري نتخيله لغرض تسهيل المسائل الثرموداينمكية مثل الغاز المثالي.

- **الوسط المحيط Surrounding** :- هو كل ما هو خارج النظام او يحيط به وله تأثير مباشر او غير مباشر على النظام ويتبادل معه الطاقة.

- **حدود النظام System Boundary** :- هو سطح مغلق يحدد النظام وقد تكون حقيقية اي مادة ملموسة كالسطح الداخلي للمنطاد الذي يحوي بداخله غاز مضغوط و لا يشترط أن تكون الحدود ثابتة فقد تكون متغيرة فالحجم قد يتمدد أو يتقلص إذا تغيرت درجة الحرارة أو الضغط , ومن الممكن أن تكون الحدود **خيالية** غير مادية كتلك التي تحدد جزءاً من مائع (غاز او سائل) يتدفق في انبوب او مثل حدود الدخان.

- **الكون Universe** :- هو مجموع النظام والوسط المحيط.

والشكل (1-1) يوضح مخطط للنظام والمحيط والكون .



الشكل (1-1) : مخطط للنظام والمحيط

- **الجدار الاديباتيكي Adiabatic Wall** :- وهو الجدار الذي لا يسمح بمرور الحرارة خلاله .

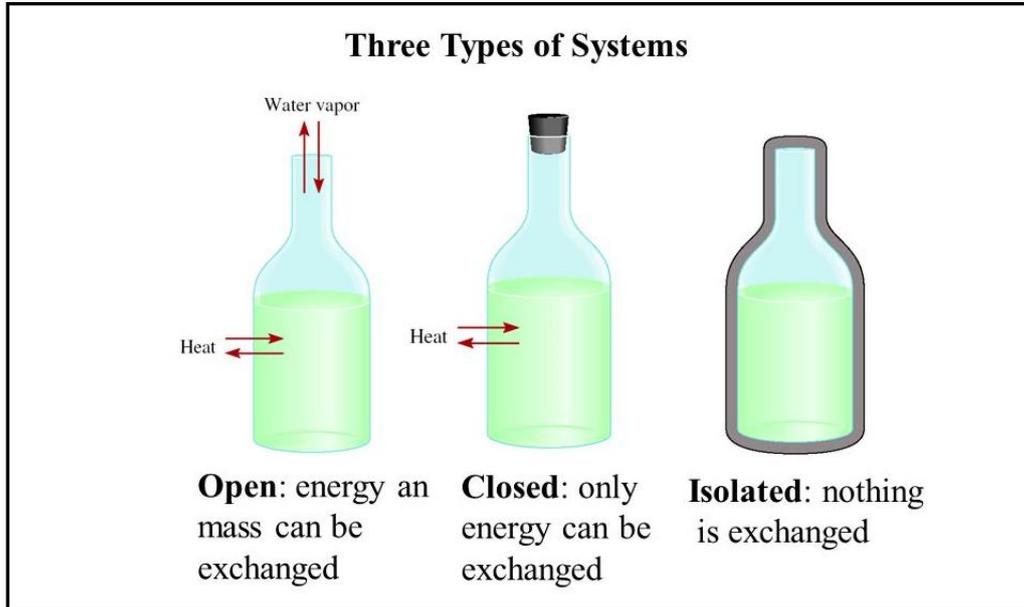
- **الجدار الداياتيرمي Diathermal Wall** :- وهو الجدار الذي يسمح بمرور الحرارة من خلاله.

- **الاتصال الحراري Thermal Contact** :- وهو يكون بين جسمين إذا كان من الممكن أن يتبادلا الطاقة الحرارية بدون بذل شغل.

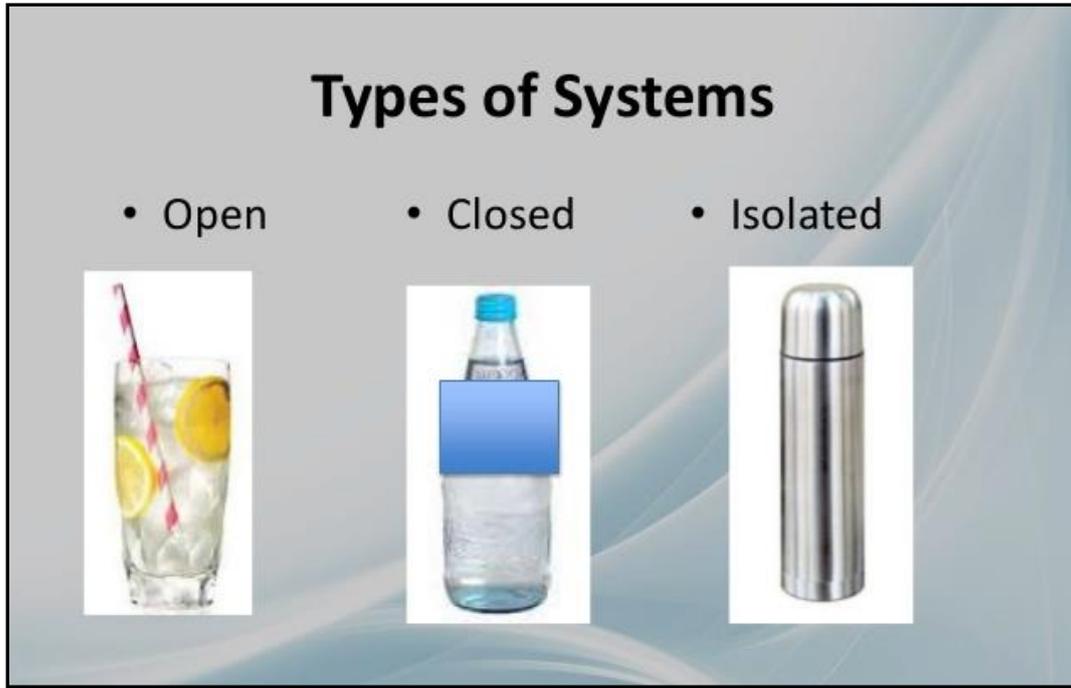
1-3 انواع الانظمة الثرموداينمكية:

- 1- **النظام المفتوح Open System** :- هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط. مثال على ذلك اناء يحوي على سائل حيث أن الحرارة يمكن أن تنتقل من وإلى النظام بسهولة ، وكذلك بالإمكان أن يتبادل ما بداخله من مادة بينه وبين المحيط .
- 2- **النظام المغلق Closed System** :- هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة بينه وبين المحيط ولكن لا يسمح بتبادل المادة ومثال على ذلك أناء مغلق يحتوي على سائل.
- 3- **النظام المعزول Isolated System** :- هو النظام الذي لا يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط مثال على ذلك وعاء (الترمس) المغلقة حيث يكون الحاجز ما بين محتويات القنينة والمحيط من النوع الأديباتيكي .

والانواع الثلاثة موضحة في الشكل (1-2-a-b)



(a)



الشكل (1-2-b) انواع الانظمة الثرموداينمكية

ويمكن تقسيم النظام حسب عدد الانظمة الى :

- 1- نظام بسيط يتكون من نظام واحد.
- 2- نظام مركب يتكون من نظامين او اكثر.

1-4 انواع الاتزان

1- الاتزان الميكانيكي Mechanical Equilibrium :- وفيه تكون محصلة القوى

الداخلية لهذا النظام تساوي صفر.

2- الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium :- وفيه النظام لا يميل الى اجراء تغيير

تلقائي في التركيب الداخلي مثل تفاعل كيميائي او انتقال مادة من جزء من النظام الى جزء اخر.

3- الاتزان الحراري Thermal Equilibrium :- وهو يحدث بين جسمين إذا كان بينهما

اتصال حراري وكذلك يكون صافي التبادل الحراري بينهما يساوي صفر.

4- الاتزان الثرموداينمكي Thermodynamic Equilibrium :- ويعني تحقيق انواع

الاتزان الثلاثة اعلاه ويمكن وصفه بواسطة الاحداثيات الثرموداينمكية (P,V, T) .

1-5 الاحداثيات الثرموداينمكية Thermodynamic Coordinates :-

خواص او احداثيات النظام هي الضغط (P) و الحجم (V) ودرجة الحرارة (T).

اهم صفة بين الاحداثيات الثلاثة هو ان كل احداثي منهم هو دالة للاحداثيين الاخرين اي ان:

$$P=f(V,T) \quad V=f(P,T) \quad T=f(P,V)$$

يمكن تصنيف خواص النظام إلى صنفين :

1- الخواص المستقلة Independent properties

هي الخواص اللازمة لتعيين حالة النظام و عددها يعتمد على طبيعة النظام, فالنظام البسيط يحتاج إلى خاصيتين مستقلتين لتحديده و يزداد عدد الخواص اللازمة لتحديد حالة النظام كلما زادت درجة تعقيده. ويتم اختيار الخواص المستقلة التي يسهل قياسها و تلائم الغرض من استخدام ذلك النظام .

2- الخواص التابعة Dependent Properties

هي الخواص التي يتم تحديد قيمها من خلال الخواص المستقلة. فمثلا لو تم قياس خاصيتين مثل الضغط و الحجم وتطلب الأمر تحديد درجة الحرارة فمن الممكن تحديدها بدلالة الضغط و الحجم .

1-6 العملية الثرموداينمكية Thermodynamic Process :-

هو انتقال النظام من حالة اتزان ابتدائي (T_i, V_i, P_i) إلى حالة اتزان نهائي (T_f, V_f, P_f) نتيجة تغير واحد او اكثر من الاحداثيات الثرموداينمكية, اي تصاحب هذه العملية تغير بخواص النظام. و من الممكن عند اجراء عملية ثرموداينمكية تثبيت خاصية واحدة أو اكثر من خواص النظام وترك بقية الخواص تتغير لتأخذ قيم جديدة.

1-7 انواع العمليات الثرموداينمكية

هنالك عدة انواع من العمليات الثرموداينمكية والتي تتخذ مسارات محددة حيث ان :

المسار Path :- هو رسم العملية الثرموداينمكية على الاحداثيات الثرموداينمكية .

واهم هذه العمليات الثرموداينمكية هي:

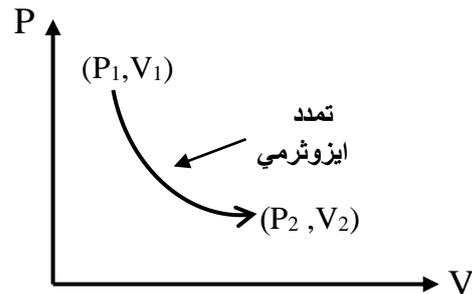
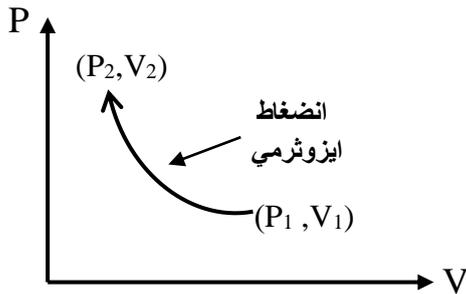
1- العملية الايزوثرمية Isothermal Process

هي العملية التي تحدث تحت درجة حرارة (T) ثابتة اي ان:

$$T_1 = T_2 \quad \text{and} \quad \Delta T = T_2 - T_1 = 0$$

في مثل هذه العمليات يجب أن يكون غلاف النظام موصل جيد للحرارة بحيث يسمح بخروج أو دخول الحرارة من وإلى النظام عندما يحصل نقصان أو زيادة في درجة حرارة النظام خلال حدوث العملية. و من مميزات هذه العمليات انها تحدث ببطء .

اتجاه الاسهم تدل على كون العملية هي تمدد او انضغاط (تقلص) ففي العملية الايزوثرمية فأن اتجاه السهم الى الاسفل يعني تمدد كون ان الحجم يزداد اما اتجاه السهم الى الاعلى يعني انضغاط كون ان الحجم يقل.



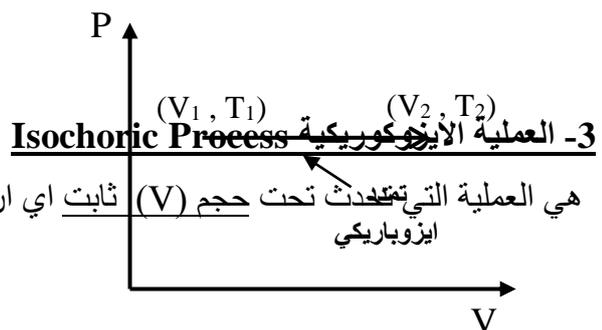
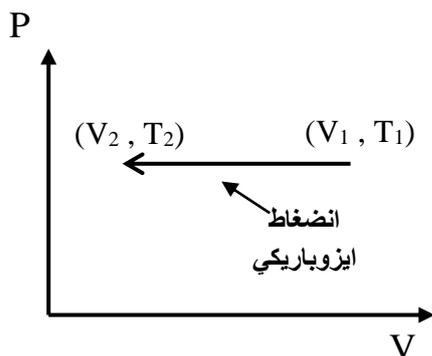
2- العملية الايزوباريكية Isobaric Process

هي العملية التي تحدث تحت ضغط (P) ثابت اي ان:

$$P_1 = P_2$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 0$$

عندما يكون اتجاه السهم الى اليمين يعني تمدد كون ان الحجم يزداد اما اذا كان الى اليسار يعني انضغاط كون ان الحجم يقل



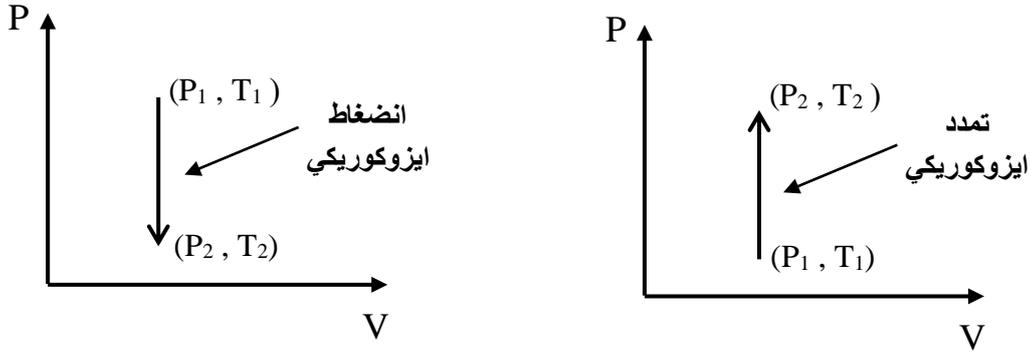
3- العملية الايزوكلوريكية Isochoric Process

هي العملية التي تتم تحت حجم (V) ثابت اي ان:

$$V_1 = V_2$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0$$

عندما يكون اتجاه السهم الى الاعلى يعني **تمدد** كون ان الضغط يزداد اما اذا كان الى الاسفل يعني **انضغاط** كون ان الضغط يقل.

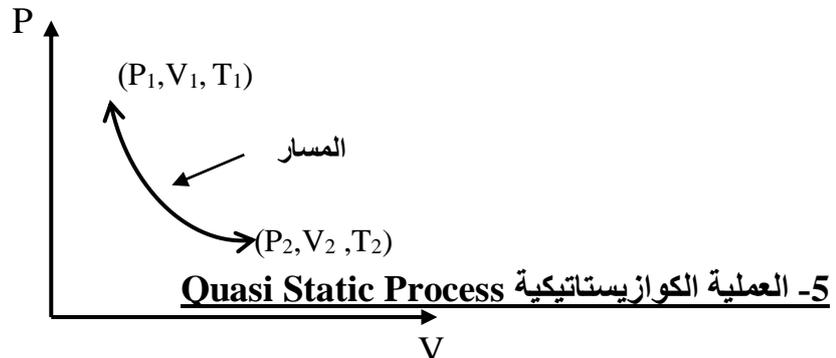


4- العملية الاديباتيكية Adiabatic Process

هي العملية التي تحدث بتغير الحجم والضغط ودرجة الحرارة عند ثبوت كمية الحرارة (Q) اي ان:

$$dQ = 0$$

وتتم في نظام معزول أي لا يوجد انتقال حرارة من أو إلى النظام أو أن العملية تحدث بسرعة بحيث لا يتسنى للنظام الوقت الكافي لتسرب الحرارة منه او إليه, مثل الانفجار المفاجئ للإطارات و التخلخل و التضاضط المصاحب لموجات الصوت عند مرورها خلال الهواء.



5- العملية الكوازيستاتيكية Quasi Static Process

هي عملية شبه مستقرة (متزنه)، فاذا كان هناك نظام متزن وتغير واحد او اكثر من الاحداثيات الثرموداينميكية فان النظام يصبح غير متزن ولكن اذا كان هذا التغير قليل جدا فيمكن اعتبار النظام لا يزال متزنا .

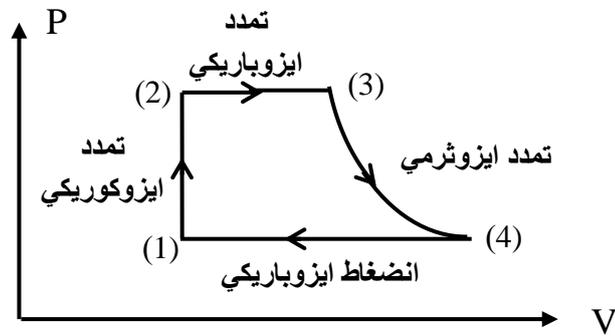
6- العمليات الدورية Cyclic Process

هي مرور النظام بعدة عمليات ثم يعود إلى حالته الابتدائية و تتكرر هذه العملية دوريا. وفي هكذا عمليات يمتص النظام حرارة في كل دورة و ينجز شغلا على المحيط ويزداد الشغل بزيادة عدد الدورات. مثال على هذه العمليات دورة كارنو ومن تطبيقاتها الآلات البخارية.

مثال (1):

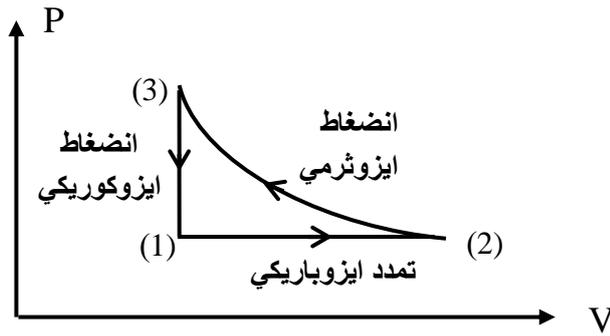
ارسم دورة حرارية تتكون من العمليات التالية:

- 1- تمدد ايزوكوريكي
- 2- تمدد ايزوباريكي
- 3- تمدد ايزوثيرمي
- 4- انضغاط ايزوباريكي

**مثال (2):**

ارسم دورة حرارية تتكون من العمليات التالية:

- 1- تمدد ايزوباريكي
- 2- انضغاط ايزوثيرمي
- 3- تقلص او انضغاط ايزوكوريكي



7- العملية الانعكاسية او العكوسة Reversible Process

هي العملية التي تكون فيها الإحداثيات الثرموداينمكية متجانسة عند إجراء العملية فهي العملية التي يمكن بعد إتمام انجازها إعادة النظام إلى نفس الشروط التي كان عليها قبل إجراء العملية دون ترك أي اثر على المحيط , أو هي العمليات التي تحدث باتجاهين متعاكسين سالكة الطريق نفسه دون تغيير في المؤثرات الخارجية .

تتميز بالصفات التالية:

- 1- يمكن عكسها في اية لحظة.
- 2- يكون فيها النظام في درجة حرارة وضغط متوازن.
- 3- تتم العملية بصورة متناهية في البطء.
- 4- لا يرافق العملية تبديد بالطاقة (بسبب الاحتكاك أو اللزوجة أو المقاومة).
- 5- يتم الحصول فيها على أقصى شغل.

• أي اذا العملية الثرموديناميكية تتم مع بقاء النظام في حالة متزنه.

هنالك عمليات عديدة يمكن إجراؤها بشكل معكوس يقترب ولكن لا يصل إلى مثالية العمليات العكسية تماما. مثال على ذلك:

1- الجليد ينصهر إذا امتص كمية معينة من الحرارة ويتحول إلى ماء و الماء الناتج يمكن تحويله إلى جليد اذا سحبت منه نفس الكمية من الحرارة.

2- كل التغيرات الاديباتيكية والايزوثيرمية التي تنجز بصورة متناهية في البطء.

3- شحن بعض أنواع المتسعات وتفريغها

4- شحن بعض أنواع الخلايا الكهربائية وتفريغها.

5- حركة البندول الحر في غرفة مفرغة من الهواء و معلق بنقطة ارتكاز خالية من الاحتكاك.

8- العملية الغير عكوسة Irreversible Process

هي العملية التي تكون فيها الإحداثيات الثرموداينمكية غير متجانسة عند إجراء العملية. هي العمليات التي تحدث باتجاه واحد ولا يمكن عكسها من دون ترك متغيرات دائمة على المحيط .

إن كافة العمليات الطبيعية و التي تجري ذاتيا هي عمليات لا عكسية مثل انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد و هبوب الريح من المناطق ذات الضغط العالي إلى المناطق ذات الضغط الأقل.

وتتميز بما يلي:

1- عدم امكانية عكس العملية.

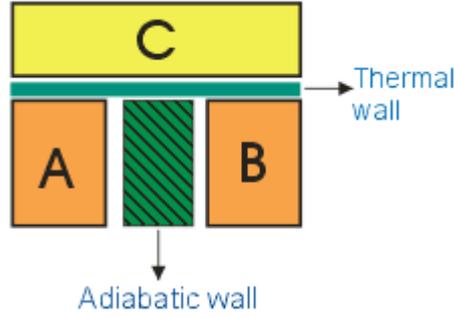
2 - تمر من الحالة الابتدائية الى النهائية في خطوة واحدة, اي انها تتم بسرعة كبيرة.

1-8 التمدد الحر Free Expansion

يمكن توضيح التمدد الحر كما يلي، فإذا تصورنا انه لدينا وعاء بجدران صلبة ومغطاة بعازل حراري، ولنفترض أننا قسمنا الوعاء الى قسمين بحاجز رقيق، بحيث ان احد القسمين يحتوي غازاً والآخر مفرغ من أي مادة. ثم لنفترض ان الحاجز الرقيق انكسر في هذه الحالة يبدأ الغاز بالتدفق من أحد القسمين إلى الآخر ويحدث له ما يسمى بالتمدد الحر. وحيث ان الوعاء معزول حرارياً فإن هذه العملية هي أديباتيكية، وبذلك فإن ($Q = 0$).

1-9 القانون الصفري للثرموداينمك The Zero Law of Thermodynamics

وينص هذا القانون على انه إذا وجد نظامين A و B معزولين اديباتيكية وكلاً منهما في حالة اتزان حراري مع نظام ثالث C فإن ذلك يؤدي إلى أن النظامين يكونان في حالة اتزان حراري مع بعضهما البعض. وهو موضح في الشكل (3-1). ويعتبر هذا القانون الاساس للثرموداينمك المستخدم لقياس الحرارة.



الشكل (1-3) مخطط للقانون الصفري للثرموداينمك

1-10 انواع المقاييس الحرارية

يمكن تعريف الحرارة وكمية الحرارة بما يلي:

الحرارة Temperature:- هي مقدار سخونة او برودة الجسم .

كمية الحرارة Heat:- هي الطاقة الحرارية الموجودة في الجسم .

تقاس درجة الحرارة بوحدات قياس مُختلفة، وتُعتبر وحدات القياس الكلفن، والسيلسيوس، والفهرنهايت أكثرها استخداماً، بحيث أنّ الكلفن يستند إلى مفهوم الصفر المطلق، ويُستخدم لقياس درجات الحرارة العلميّة، أمّا السيلسيوس فيقيس درجات الحرارة العلميّة والاستهلاكيّة، ويُستخدم في جميع أنحاء العالم، بينما يقتصر استخدام الفهرنهايت على الولايات المتحدة الأمريكيّة وبعض الدول الأخرى.

وتعرف كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة اثناء عملية التحول باسم **الحرارة الكامنة** وتعتمد بشكل مباشر على نوعية المادة وحالتها الابتدائية والنهائية.

1- المقياس المنوي Celsius scale

يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة وهي **درجة الانصهار** وهي درجة الصفر، ونقطة التحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية وهي **درجة الغليان** للماء وهي درجة 100 . ورمز هذه الوحدة هي $^{\circ}\text{C}$

2- المقياس الفهرنهايتي Fahrenheit scale

يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء ولكن تم اعتبار درجة الانصهار هي درجة 32 بدلاً من الصفر، ودرجة الغليان للماء وهي درجة 212 بدلاً من 100. ورمز هذه الوحدة هي F°

وتستخدم العلاقة التالية لغرض التحويل بين الوحدتين المئوية والفهرنهايتية.

$$T(F^{\circ}) = \frac{9}{5}T(C) + 32$$

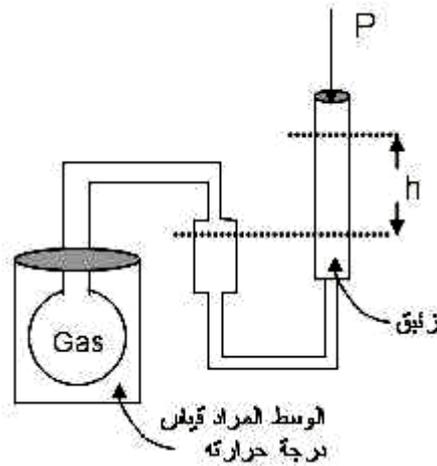
او :

$$T(C) = \frac{5}{9}(T(F^{\circ}) - 32)$$

3- المقياس المطلق Kelvin Scale

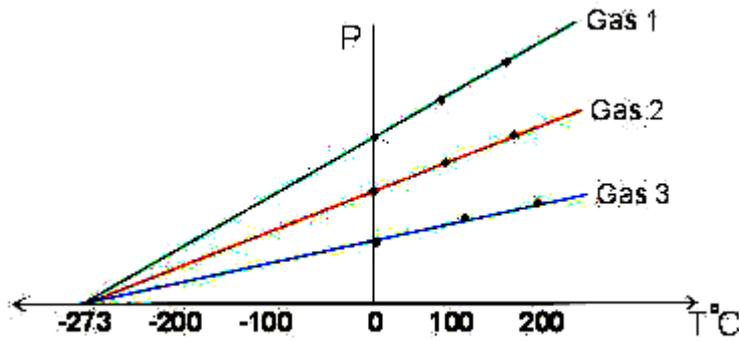
مما سبق نجد أن كلا التدرجين اعتمدا على نوع مادة السائل وهو الماء حيث تم اعتبار نقطة الانصهار ونقطة الغليان كأساس للتدرج، وحيث أن هاتين النقطتين تعتمدان على الضغط وعدد من العوامل الأخرى لذا فإننا بحاجة إلى تدرج مطلق لا يعتمد على طبيعة المادة وهذا ما قام به العالم كلفن في تحديد تدرج مطلق لدرجة الحرارة.

قام العالم كلفن باستخدام التيرموتر المعتمد على التغير في الضغط Gas thermometer الموضح في الشكل (1-4).



الشكل (1-4) الثيرمومتر المعتمد على الضغط

و درس العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة وذلك لأكثر من غاز ووجد أن جميع الغازات يقل ضغطها بنقصان درجة الحرارة وأن الضغط يصبح صفر نظرياً (أي عند مد المنحنيات كما في الشكل (1-5) على استقامتها) عند درجة حرارة وقدرها -273 مئوية. وقد تم اعتبار هذه الدرجة هي الصفر المطلق وأنها لا تتغير بتغير نوع الغاز وعليه تم معايرة باقي التدريجات الأخرى بالنسبة للصفر المطلق. ووحدة قياسه تسمى كلفن (K°)

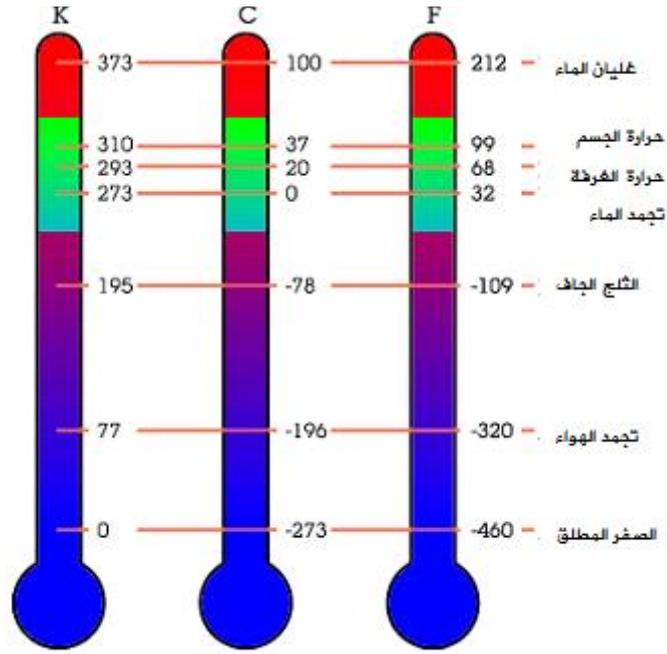


الشكل (1-5): نقصان الضغط بنقصان درجة الحرارة الى ان يصبح صفر نظرياً بدرجة -273.16

وعليه فإن العلاقة بين التدرج المئوي والتدرج المطلق هي:

$$T(K^{\circ}) = T(^{\circ}C) + 273$$

والشكل (1-6) يوضح العلاقة بين التدرج المئوي والتدرج الفهرنهايتي والكلفن:



الشكل (4-1) الفرق بين التدريجات المئوية والفهرنهايتية والكلفن

ملاحظة :- بعض التحويلات المهمة :

(Presser unit)

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pascal} \quad (1\text{Pa} = 1 \text{ N/ m}^2)$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pascal}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPascal}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pascal}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^6 \text{ dyne /cm}^2$$

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg} \quad \text{or (cm. of mercury)}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} \quad \text{or (mm. of mercury)}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

(Energy Unit)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ Nm}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyne}$$

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ dyne cm}$$

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

$$1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$$

الفصل الثاني

معادلة الحالة

و

الغاز المثالي

2-1 معادلة الحالة Equation of State

معادلة الحالة للمادة هي معادلة تبين العلاقة بين الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T) لتلك المادة ولكل مادة متجانسة سواء صلبة أو سائلة أو غازية معادلة حالة خاصة بها.

2-2 الغاز المثالي Ideal Gas

الغاز المثالي :- هو نموذج فيزيائي ثرموديناميكي لتصرف المادة في الحالة الغازية يفترض النموذج عدم وجود تفاعل بين جزيئات الغاز وأن جزيئات الغاز نقطية، لذا فإنه مناسب لوصف غازات ذات كثافة منخفضة، كما ينطبق على الغازات الخاملة مثل الهيليوم والنيون والأرغون التي لا تكوّن جزيئات وتكون ذراتها منفردة. هذا النموذج اكتشف في القرن التاسع عشر.

وهو الغاز الذي تنطبق عليه الشروط التالية:

- 1- حجم جزيئات الغاز تهمل نسبة لحجم الوعاء الذي يحتويه ويكون تحت ضغط منخفض.
- 2- التصادم بين جزيئات الغاز تصادم مرنة.
- 3- حركة جزيئات الغاز تكون حركة عشوائية في حالة غياب المؤثر الخارجي.
- 4- الطاقة الداخلية للغاز تساوي صفر.
- 5- تكون النسبة $\frac{PV}{T}$ ثابتة عند جميع قيم الضغط ودرجة الحرارة.
- 6- لا يمكن تسويله مهما ارتفع الضغط المسلط عليه أو انخفضت درجة حرارته.

فالغاز المثالي هو غاز افتراضي لتسهيل التعامل مع الكثير من المتغيرات في المواضيع التي يتناولها علم الثرموداينمك. والفرضيات أو الشروط الثلاثة الأولى هي التي تجعل الغاز الحقيقي إذا وجد في هذه الظروف يتصرف كغاز مثالي. وفيما يلي شرح لهذه الفرضيات الثلاث:

1- حجم جزيئات الغاز مهملة بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض:

لا يمكن أن يوجد غاز ندرسه إلا وجد في وعاء وإذا قمنا بحساب حجم جزيئات الغاز وقارناها بحجم الوعاء نجده مهملا وهذا يتحقق عندما يكون ضغط الغاز عن الضغط الجوي أو أقل وعند درجة حرارة الغرفة. أما إذا وجد في ظروف من الضغط العالي مثل غاز في جرة (كغاز الفرن المستخدم للطهي) فهو لن يتصرف كغاز مثالي ولا يمكن أن نهمل حجم الغاز بالنسبة للجرة.

2- التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة:

هذا يفترض ان الجزيئات لا تفقد أي من طاقتها عندما تتصادم مع بعضها البعض.

3- حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية:

الحركة العشوائية هي تلك الحركة التي لا تخضع لأي قانون فيزيائي يمكن أن يتنبأ بها وهذه الجزيئات تتحرك بهذه الطريقة ولا يمكن أن نعرف مسار أي جزيء وكيف سيكون لذلك نفترض ان حركة الجزيئات حركة عشوائية.

طبعا هذه الفرضيات تتحقق في ظروف محددة وذلك للاقترب قدر الإمكان لوضع قانون يحكم متغيرات الغاز (الضغط والحجم ودرجة الحرارة).

ان الغاز المثالي لا وجود له في الطبيعة ولكن في علم الفيزياء يتم وضع مثل هذه الفرضيات لتسهيل دراسة تأثير المتغيرات الفيزيائية في ظروف مثالية ولتسهيل المعادلات الرياضية والوصول الى علاقات رياضية تحكم تصرف الغاز المثالي ثم يتم مقارنتها مع الغاز الحقيقي. والمتغيرات الفيزيائية هنا هي درجة الحرارة و الحجم و الضغط.

درس العديد من العلماء العلاقة بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة ووضعت قوانين عديدة تحدد طبيعة العلاقة بين هذه الخواص, واهم هذه القوانين هي :

1- قانون بويل Boyle: يتناسب ضغط الغاز عكسيا مع الحجم عند ثبوت درجة الحرارة.

$$P \propto \frac{1}{V} \Rightarrow PV = constant, T = constant \dots\dots\dots(1)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\boxed{P_1 V_1 = P_2 V_2} \dots\dots\dots(2)$$

2- قانون شارل Charle: يتناسب حجم الغاز طرديا مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط.

$$V \propto T \Rightarrow \frac{V}{T} = constant, P = constant \dots\dots\dots(3)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}} \dots\dots\dots(4)$$

3- قانون كاي لوساك Gay-Lussacs: يتناسب ضغط الغاز طرديا مع درجة حرارته المطلقة بثبوت الحجم .

$$P \propto T \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{constant} \quad , \quad V = \text{constant} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ويمكن ان يكتب بصيغة اخرى وهي:

$$\boxed{\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

ومن العلاقة بين P, V, T نجد ان:

$$\boxed{\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

مثال (1):

وعاء اسطواني يحتوي على غاز مثالي عند درجة حرارة 27°C وضغط 1 atm. حجم الغاز هو 10L . كبس الغاز الى نصف حجمه الاصلي. عندئذ ارتفعت درجة حرارة الى 47°C. ما هو الضغط الجديد؟ و ما عدد مولات الغاز الموجود في الوعاء؟

الحل

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

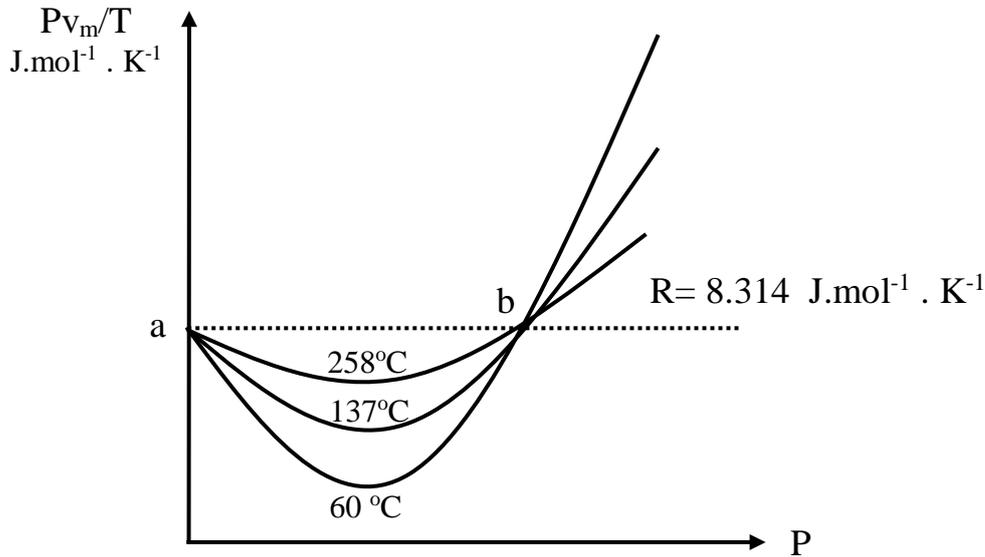
$$\frac{P_2 \times 5}{273 + 47} = \frac{1 \times 10}{273 + 27} \Rightarrow P_2 = 2.133 \text{ atm}$$

$$P V = n R T \Rightarrow n = \frac{P V}{R T} = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{101325 \times \text{N.m}^{-2} \times 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0.406 \text{ mol}$$

2-2-1 معادلة الحالة للغاز المثالي Equation of State for Ideal Gas

في بعض العمليات الترموداينمكية قد يعاني الغاز تغيرا في الضغط و الحجم ودرجة الحرارة في آن واحد. لذلك لا يمكن تطبيق قانون بويل الذي يشترط ثبوت درجة الحرارة و لا قانون شارل الذي يشترط ثبوت الضغط او قانون كاي لوساك الذي يفترض ثبوت الحجم. عندئذ نحتاج الى قانون او معادلة جديدة تربط بين هذه المتغيرات.

لنفرض ان ضغط و حجم ودرجة حرارة كتلة معينة من الغاز قد قيست في ظروف متغيرة كثيرة ثم حسبت النسبة $\left(\frac{Pv_m}{T}\right)$ في كل ظرف و رسم خط بياني يمثل الاحداثي الصادي فيه $\left(\frac{Pv_m}{T}\right)$ والاحداثي السيني (P) كما موضح في الشكل (2-1).



الشكل (2-1) : العلاقة بين Pv_m/T و P في عدة ظروف

يظهر من الرسم مايلي:

أ- تتجمع جميع المنحنيات في نقطة واحدة وهي (a) على الاحداثي الصادي مهما كانت درجة الحرارة .

ب- تتجمع جميع المنحنيات لجميع الغازات الاخرى تماما في نفس النقطة (b) وهذه النقطة لها قيمة واحدة لجميع الغازات وتدعى الثابت العام للغازات (R).

ويسمى احيانا بثابت الغازات المولي وهو حاصل ضرب عدد أفوكادرو (N_A) في ثابت بولتزمان (k_B) اي ان:

$$R = N_A \cdot k_B \dots\dots\dots(8)$$

اي ان الغاز يتصرف طبقا للمعادلة البسيطة التالية:

$$\frac{Pv_m}{T} = R \dots\dots\dots(9)$$

وبما ان الحجم المولي v_m يساوي حاصل قسمة الحجم الكلي على عدد المولات:

$$v_m = \frac{V}{n} \dots\dots\dots(10)$$

حيث أن:

عدد المولات = n , الحجم المولي = v_m , الحجم الحقيقي = V

فأذن العلاقة (9) تصبح بالشكل التالي:

$$\boxed{PV=nRT} \dots\dots\dots(10) \quad \{ \text{معادلة الحالة للغاز المثالي} \}$$

2-2-2 حساب الثابت العام للغازات R

بما ان المول الواحد من اي غاز في الظروف القياسية (0°C , 1atm) يشغل حجم قدره

22.414 L فأذن:

$$T(K) = 273 + 0(C^\circ)$$

$$T = 273 K$$

$$R = \frac{Pv_m}{T} \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{L/mol}}{\text{K}} \right]$$

$$= \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}}{273 K}$$

$$= 8.3142 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

ولها قيم اخرى باستخدام وحدات اخرى :

$$R = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol. K}} \quad \text{or} \quad 0.08206 \frac{\text{L.atm}}{\text{mol. K}} \quad \text{or} \quad 1.987 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol.K}}$$

$$1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol. K}}$$

2-2-3 ثابت الغازات النوعي

ينطبق ثابت الغازات العام على الغازات المثالية مثل الهيليوم والنيون والكريبتون وهي غازات أحادية الذرات، أي لا تكوّن جزيئات. أما الغازات الحقيقية مثل الأوكسجين والنيتروجين وثاني أوكسيد الكربون فهي لا تتكون من ذرات منفردة وإنما تتواجد تلك الغازات الحقيقية في هيئة جزيئات. فمثلا يتكون جزيء الأوكسجين من ذرتين، ويتكون جزيء ثاني أوكسيد الكربون من ثلاثة ذرات (ذرة كربون متحدة بذرتين أوكسجين)، تلك الغازات الحقيقية يمكنها حمل طاقة داخلية (في الجزيئات نفسها) بالإضافة إلى طاقة حركتها الانتقالية العشوائية. لهذا فإن الثابت العام للغازات الذي ينطبق على الغازات المثالية يصف سلوك الغاز الحقيقي تحت الاختبار.

فعندما نقسم ثابت الغازات العام R على الكتلة المولية لغاز حقيقي نصل إلى ما يسمى "ثابت الغازات النوعي" لهذا الغاز الحقيقي، فهو يعتمد على نوع الغاز الحقيقي وتركيب الجزيء منه. يرمز لثابت الغاز النوعي بالرمز R_s أو R_{spec} ونظرا لأن الكتلة المولية M هي الشائعة لوصف غاز فإنه من الأحسن عدم استخدام ثابت الغازات النوعي واستبداله بثابت الغازات العام مع استخدام الكتلة المولية للغاز.

2-2-4 صيغ اخرى لمعادلة الحالة للغاز المثالي

يمكن كتابة معادلة الحالة للغاز المثالي بصيغ اخرى. فبما ان الحجم النوعي v_s يساوي حاصل قسمة الحجم الكلي V على الكتلة m اي ان:

$$v_s = \frac{V}{m} \dots\dots\dots(11)$$

$$V = mv_s \dots\dots\dots(12)$$

وبما ان :

$$PV = nRT$$

نعوض معادلة (12) في معادلة الحالة للغاز المثالي فنحصل على :

$$Pmv_s = nRT$$

$$\boxed{Pv_s = \frac{n}{m} RT} \dots\dots\dots(13)$$

وبما ان كتلة اي مادة تساوي حاصل ضرب عدد المولات n في الوزن الجزيئي الكتلي M لتلك المادة اي ان:

$$m = nM \dots\dots\dots(14)$$

$$M = \frac{n}{m}$$

اذن معادلة (13) تصبح:

$$\boxed{Pv_s = \frac{R}{M} T} \dots\dots\dots(15)$$

وبما ان ثابت الغازات النوعي R_s للغاز المعين يساوي :

$$R_s = \frac{R}{M}$$

اذن:

$$\boxed{Pv_s = R_s T} \dots\dots\dots(16)$$

or

$$\boxed{PV = m R_s T} \dots\dots\dots(17)$$

ان قيمة ثابت الغاز العديدية هي ثابتة لأي غاز يسلك سلوك غاز مثالي ويمكن حسابها بقياس الحجم النوعي للغاز عند ضغط ودرجة حرارة معينة لذلك يمكن كتابة معادلة الحالة للغاز المثالي بدلالة الكثافة.

فيما ان الكثافة ρ تساوي حاصل قسمة الكتلة m على الحجم V اي ان :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v_s} \dots\dots\dots(18)$$

اذن يمكن كتابة معادلة الحالة للغاز المثالي بصيغة اخرى:

$$\boxed{P = \rho R_s T} \dots\dots\dots(19)$$

مثال (2):

احسب عدد جزيئات غاز الاوكسجين O_2 الموجودة في وعاء حجمه 0.0655 m^3 تحت ضغط 2 atm ودرجه حراره 260°C .

الحل

$$T = 273 + 260 = 533 \text{ K}^\circ$$

$$P = 2 \text{ atm} = 2 \times 1.01325 \times 10^5 = 2.0265 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.0265 \times 10^5 \text{ N/m} \times 0.0655}{8.3145 \times 533} = 2.995 \text{ mol}$$

عدد الجزيئات N يساوي حاصل ضرب عدد المولات n بعدد افوكادروا N_A فأذن:

$$N = n N_A$$

$$N = 2.9952 \text{ mol} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ molecule/mol} = 1.805 \times 10^{24} \text{ molecules}$$

مثال (3):

اذا كانت كثافة الهواء (1.293 Kg/m^3) تحت ضغط مقداره (1 atm) عند درجة حراره الصفر السيليزي (0°C) جد مقدار ثابت الغاز النوعي للهواء ؟

الحل

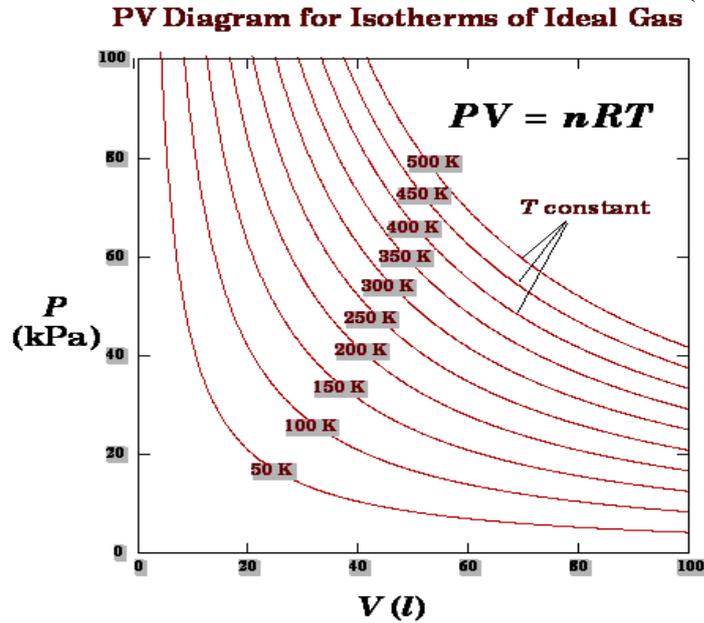
$$T = 273 + 0 = 273 \text{ K}^\circ$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$R_s = \frac{Pv_s}{T} = \frac{P}{T\rho} = \frac{1.01325 \times 10^5}{273 \times 1.293} = 287.044 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

2-2-5 مراحل انضغاط الغاز المثالي

إذا فرضنا أن الضغط المسلط على غاز مثالي موجود في مكبس قد ازداد مع الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة فإن الحجم سوف يتغير مع الضغط وفق معادلة الحالة للغاز المثالي وكما موضح في الشكل (2-2).



الشكل (2-2) : مراحل انضغاط الغاز المثالي عند درجات حرارة مختلفة

كل منحنى من المنحنيات السابقة يمثل درجة حرارة مختلفة وهنا العلاقة بين الضغط والحجم تخضع لمعادلة الحالة للغاز المثالي لذا نقول أن الغاز الذي يتصرف بهذا الشكل هو غاز مثالي.

2-3 الغاز الحقيقي Real Gas

عند كبس غاز فإن الجزيئات تقترب أكثر من بعضها البعض فلذا ستبدي سلوك مغاير عن سلوك الغاز المثالي. فيتولد مجال قوة متبادلة بينها مما يجعل الغاز يتحول إلى سائل. وهذا ما دفع

وتسمى معادلة كلاوسيوس

2- افترض فاندرفال وجود قوى تجاذب بين الجزيئات والتي تتناقص بسرعة بأزدياد المسافة بين الجزيئات, لذا فإن اي جزيء يكون تحت تأثير قوى تجاذب الجزيئات الواقعة على بعد معين منها. فالجزيئات الواقعة على بعد كبير من جدران الاناء لا تتعرض لتأثير قوة محصلة نظرا لانها تنجذب نحو الجزيئات المحيطة بها من جميع الاتجاهات. غير ان الجزيئات القريبة من جدران الاناء تكون تحت تأثير قوة تجاذب محصلة تكون باتجاه الجزء الداخلي من الغاز لانها ليست محاطة بشكل كامل من قبل جزيئات اخرى من جميع الاتجاهات ويتم احتساب القوة المتبادلة بين الجزيئات من خلال اضافة المعامل $(\frac{a}{V_m^2})$. اذن الضغط المقاس P يكون اوطأ مما يقاس لذا يمكن ان نكتب معادلة الحالة بالصيغة التالية:

$$P_{ideal} = P_{real} + \frac{a}{V_m^2} \dots\dots\dots(23)$$

حد التصحيح ضغط مقاس

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \dots\dots\dots(24) \quad \{معادلة فاندرفال\}$$

حيث a مقدار ثابت يعتمد على نوع الغاز

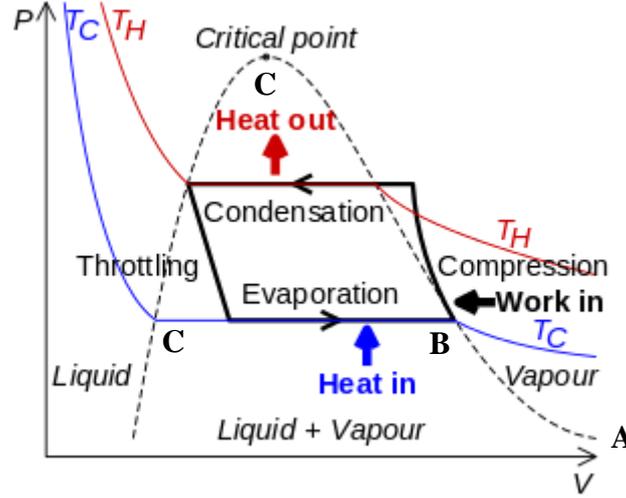
والتوابت a و b يمكن ان تحسب من معرفة درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c للغاز باستخدام المعادلات التالية:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \text{and} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \dots\dots\dots(25)$$

معادلة فاندرفال صحيحة في المنطقة السائلة والبخارية وبالقرب من النقطة الحرجة واعلى منها.

2-3-2 مراحل انضغاط الغاز الحقيقي

مراحل انضغاط الغاز الحقيقي موضحة في الشكلين (2-3) و (2-4)



الشكل (2-3): مراحل انضغاط الغاز الحقيقي

فلو اخذنا وعاء ووضعنا فيه ماء بدرجة حرارية معينة ثم سحب الهواء منه فالماء سيتبخّر كله ويصبح بخار غير مشبع في النقطة A وان ضغط البخار في هذه الظروف سيكون 1 atm . الان لو كبس البخار في المشبع مع بقاء درجة الحرارة T ثابتة فأن الضغط P سيزداد حتى يصبح البخار مشبعاً في النقطة B , اذا استمر الكبس فسوف يتكاثف البخار مع بقاء P ثابت طالما ان درجة الحرارة T بقت ثابتة.

فالخط المستقيم BC يمثل شرط تساوي درجة الحرارة وتساوي الضغط لبخار الماء. ويسمى هذا الضغط الثابت بضغط البخار (Vapor pressure). عند اي نقطة بين B و C سيكون الماء والبخار في توازن حراري وهو خط التبخر. في حين عند النقطة C يتواجد فقط الماء السائل او السائل المشبع (Saturated Liquid).

الان لكبس الماء السائل نحتاج ضغط كبير لذا يكون الخط CD في الغالب شاقولياً.

فهو يمر بعدة مراحل وهي :

A → B عبارة عن بخار غير مشبع في النقطة A يتحول لبخار مشبع في النقطة B فهو يمثل طور البخار .

$B \rightarrow C$ يتكاثف البخار مع بقاء الضغط P ثابت , فالخط المستقيم BC يمثل شرط تساوي الضغط ودرجة الحرارة وفيه يكون الطورين البخار والسائل في حالة توازن حراري ويسمى بخط التبخر.

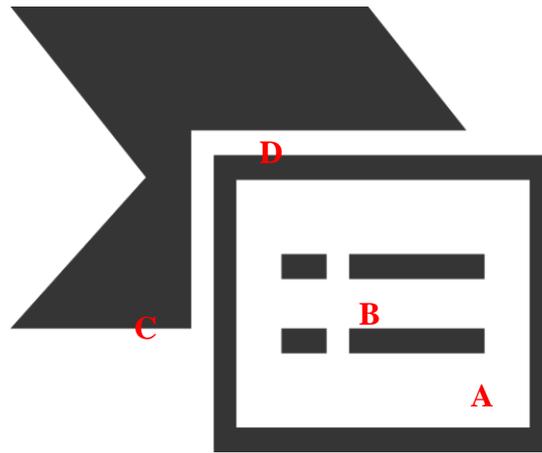
$C \rightarrow D$ يتحول السائل الغير مشبع الى سائل مشبع فهو يمثل الطور السائل

ان المسار $ABCD$ هو مسار نموذجي لتساوي درجة الحرارة في عدة عمليات متعاقبة لمادة نقية.

عند درجات حرارة اخرى فان التصرف العام يبقى نفسه لكن الخطوط التي تمثل التوازن بين الطورين السائل والبخار فستبدو اقصر كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى تصل الى درجه حرارية معينة تسمى درجة الحرارة الحرجة T_c التي فوقها لا يوجد اي تمييز بين السائل والبخار, والضغط والحجم عند هذه النقطة الثابتة يسميان بالضغط والحجم الحرج على التوالي.

تقع جميع النقاط التي يكون عندها السائل مشبع على منحنى تشبع السائل وتقع جميع النقاط التي يكون عندها البخار مشبع على منحنى تشبع البخار وكلاهما يلتقيان عند النقطة الحرجة.

ان خطوط تساوي درجة الحرارة التي تقع فوق النقطة الحرجة هي منحنيات مستمرة تقترب عند الحجم الكبيرة والضغط الواطئة من خطوط تساوي درجة الحرارة للغاز المثالي



الشكل (2-4) : مراحل انضغاط الغاز الحقيقي عند درجات حرارة مختلفة

فبعد اعلى درجة حرارة (اعلى من الدرجة الحرجة) يتحول الغاز الحقيقي الى غاز مثالي. وعند درجة الحرارة الحرجة T_c تتساوى الحجم النوعية للسائل المشبع وللبخار المشبع.

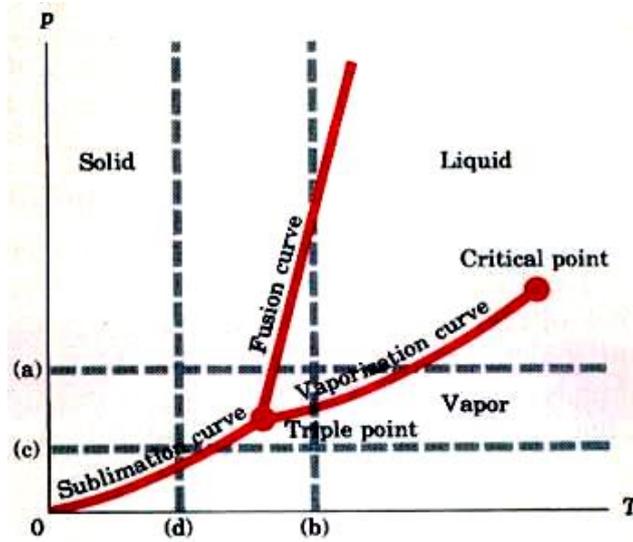
درجة الحرارة الحرجة: هي الدرجة التي عندها يصعب تمييز المادة في حالتها السائلة عن البخارية. او هي درجة الحرارة التي يمكن دونها ان يسال الغاز بالانضغاط واعلاه لا يمكن.

حرارة التبخر: هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير وحدة الكتلة من المادة من طور السائل الى طور الحالة البخارية.

حرارة الانصهار: هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير وحدة الكتلة من المادة من الطور الصلب الى الطور السائل.

2-4 مخطط الطور Phase Diagram

ان مستويات الـ (PVT) صعبة التحليل والقراءة لانها تمثل ثلاثة ابعاد , ولجعل الامر اكثر سهولة واوضح يمكن التعامل مع مسقط هذه المستويات على احداثي الضغط ودرجة الحرارة، فنحصل على الشكل (2-5) التالي الذي يعرف بالـ Phase Diagram



الشكل (2-5) : مخطط الطور

نلاحظ أن كل نقطة على هذا المخطط تمثل حالة واحدة للمادة اما النقاط على المنحنيات الغامقة المتصلة فتمثل تواجد حالتين معاً للمادة. وهذه المنحنيات تسمى **منحنيات التوازن Equilibrium**

Curves والتي تحدد قيم الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن ان تتواجد عندها المادة في الحالة الصلبة أو الحالة السائلة أو الحالة الغازية.

ومنحنيات التوازن هي **منحني التبخر Vaporization Curve** يفصل بين الحالة الغازية والسائلة و**منحني الانصهار Fusion Curve** يفصل بين الحالة السائلة والصلبة و**منحني التسامي Sublimation Curve** يفصل بين الحالة الغازية والصلبة . تمثل الخطوط المنقطه a و c عمليات عند ثبوت الضغط بينما الخطوط d و b تمثل عمليات عند ثبوت درجة الحرارة والتقاطع بين الخطوط المنقطه والمنحنيات الغامقة المتصلة تحدد نقطة الانصهار ونقطة الغليان.

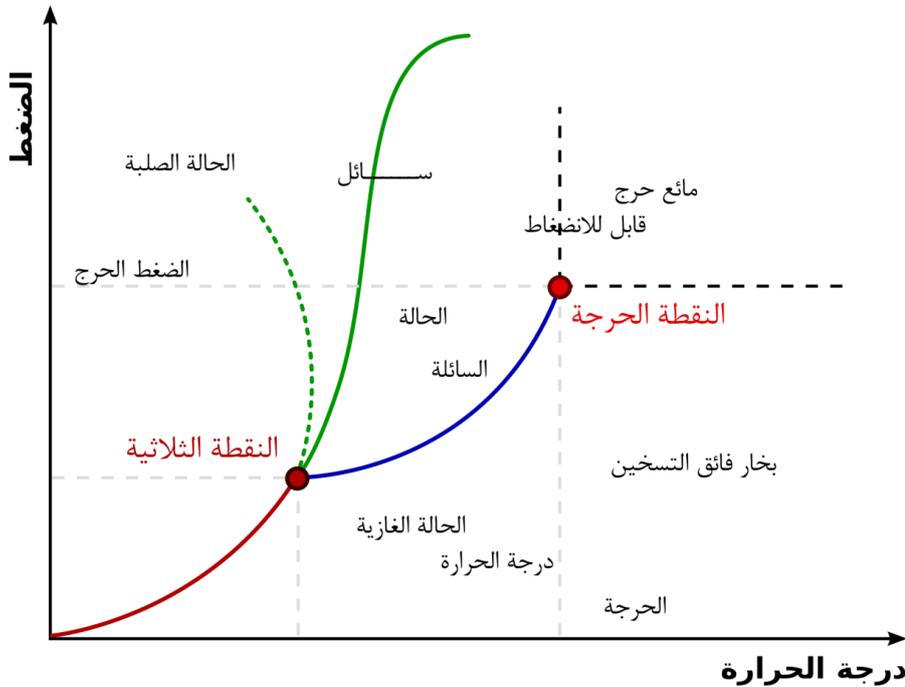
وهناك معادلة تعرف بأسم **معادلة كلاسيوس- كلايرون** و تستخدم لتعيين ميل أي منحني من المنحنيات الثلاثة وهي:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \dots\dots\dots(26)$$

حيث ان $\frac{dP}{dT}$ يمثل ميل المنحنيات و L هي حرارة التحول ويمكن ان تكون حرارة التحول للبخار او الانصهار او التسامي و T هي درجة حرارة التحول.

ملاحظة: يكون ميل منحني التسامي والتبخر موجب لجميع المواد اما منحني الانصهار فانه يكون موجب لمعظم المواد ويشذ عن هذا السلوك الماء حيث يكون الميل سالب . كما في الشكل

(2-6)



الشكل (2-6): مخطط الطور لمادة و للماء

مثال (4):

عين ميل منحنى الانصهار للماء اذا علمت الحرارة النوعية للانصهار هي $L=80 \text{ cal/g}$ وان $T=273 \text{ K}$ وان $V_1=1.09 \text{ cm}^3$ و $V_2=1 \text{ cm}^3$. ثم عين ميل منحنى التبخر اذا علمت $L=540 \text{ cal/g}$, وان $T=373\text{K}$ و $V_1=1 \text{ cm}^3$ و $V_2=167 \text{ cm}^3$.

الحل:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} = \frac{80}{273(1-1.09)} = -3.256 \frac{\text{cal}}{\text{K.cm}^3.\text{g}} \quad \text{ميل منحنى الانصهار}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} = \frac{540}{373(167-1)} = 0.0087 \frac{\text{cal}}{\text{K.cm}^3.\text{g}} \quad \text{ميل منحنى التبخر}$$

2-5 النقطة الثلاثية والنقطة الحرجة Triple Point and Critical Point

كما هو موضح في الشكلين السابقين (2-5) و(2-6) ان نقطة تقاطع منحنيات التوازن الثلاثة تعطي النقطة الثلاثية (Triple Point) للمادة وهي النقطة التي تتواجد فيها الحالات الثلاث للمادة (الحالة الصلبة، والحالة السائلة، والحالة الغازية) وذلك عند درجة حرارة وضغط محددتين مع ثبوت الحجم، وتكون تلك الحالات للمادة في حالة اتزان ديناميكي حراري. وتتميز كل مادة بنقطة الثلاثية الخاصة بها طبقا لخواصها الطبيعية والكيميائية.

وهذا يعني أنه بالنسبة للماء، يتواجد الماء والبخار والثلج جميعا عند النقطة الثلاثية بدون أن تتغير نسبة تواجدهم. ويحدث ان يتبخر الثلج مباشرة إلى بخار بدون أن يتحول أولا إلى ماء ثم إلى بخار، وذلك ما يُعرف بالتسامي، كما يمكن عند تلك النقطة تحول السائل إلى بخار، والثلج إلى ماء. كما يمكن للثلاثة عمليات العكسية أن تحدث في نفس الوقت، وهذا ما يعني أن الثلاثة حالات توجد في حالة اتزان. أي يمكن للماء في نفس الوقت أن يتحول إلى ثلج، والبخار إلى ثلج وماء. والمهم هنا أن الكمية من كل حالة تظل ثابتة لا تتغير. أما عند خفض درجة الحرارة عن تلك الدرجة أو رفع الضغط عن تلك النقطة الثلاثية فتظل الثلاثة حالات موجودة مع تغير نسبها. وبحسب تغييرنا لتلك الظروف من درجة حرارة وتغيير للضغط، تبدأ إحدى الحالات في الاختفاء

ويتبقى حالتين اثنتين في حالة إتزان. فمثلا عند رفع درجة الحرارة ورفع الضغط عن النقطة الثلاثية، تبدأ مرحلة اختفاء الثلج ويصبح الماء والبخار في حالة التوازن .
الجدول التالي يوضح درجة الحرارة والضغط للنقطة الثلاثية لعدد من المواد .



أما **النقطة الحرجة Critical Point** فهي التي تكون في نهاية منحنى التبخر والتي بعدها لا يمكن تحويل البخار إلى سائل وتسمى درجة الحرارة والضغط عندها بدرجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج .

علل: لماذا يقترب سلوك الغاز الحقيقي من الغاز المثالي اذا تجنب درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي؟

ج: عند انخفاض الضغط تكون جزيئات الغاز متباعدة بحيث يمكن اهمال حجمها بالنسبة الى حجم الغاز وكذلك اهمال قوى التجاذب بينها بسبب تباعدها. كذلك يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة سرعة الجزيئات مما يقلل من اهمية قوى التجاذب بين الجزيئات.

2-6 معدل معامل التمدد الحجمي Average Coefficient Volume Expansion

معامل التمدد الحجمي (β) يعرف على انه هو النسبة بين التغير في الحجم الى التغير في درجة الحرارة بثبوت الضغط لوحدة الحجم.

معدل معامل التمدد الحجمي = التغير في الحجم لوحدة الحجم / التغير في درجة الحرارة

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots(27)$$

وحداته هي مقلوب وحدة درجة الحرارة .

2-7 الانضغاطية الايسوثيرمية Γ Isothermal Compressibility

هي النسبة بين مقدار التغيير في الحجم الى مقدار التغيير في الضغط بثبوت درجة الحرارة لوحدة الحجم ويعبر عنه بالعلاقة.

$$\Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \dots \dots \dots (28)$$

وحداته مقلوب وحدة الضغط.

ملاحظة : الاشارة السالبة موجودة لان العلاقة بين الحجم و الضغط هي علاقة عكسية.

ومن خلال معادلة (27) و(28) نستطيع الحصول على:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\Gamma} \dots \dots \dots (29)$$

ويمكن التعبير عن التغيير المتناهي في الصغر في الضغط بدلالة الكميات الفيزيائية T, V لذلك فان

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

او

$$dP = \frac{\beta}{\Gamma} dT - \frac{1}{\Gamma V} dV \dots \dots \dots (30)$$

وعند ثبوت الحجم يكون

$$dP = \frac{\beta}{\Gamma} dT \dots \dots \dots (31)$$

واذا جعلنا درجة الحرارة تتغير بمقدار محدود من (T_1) الى (T_2) عند ثبوت الحجم فان

الضغط سيتغير من (P_1) الى (P_2) واذا اجرينا التكامل بين هاتين الحالتين نحصل على

$$P_f - P_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\Gamma} dT$$

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\Gamma} (T_f - T_i) \dots \dots \dots (32)$$

ويمكن حساب الضغط النهائي من هذه المعادلة .

مثال (5):

كتلة من الزئبق عند حجم ثابت و ضغط قدره (1) جو و درجة حرارة صفر سيليزي. فاذا ارتفعت درجة الحرارة الى 10 سيليزي , كم يكون الضغط النهائي ؟ حيث ان قيم كلا من (β) و (Γ) للزئبق وهما في مدى من درجة الحرارة من الصفر الى 10 سيليزي ثابتان وقيمهما على التوالي هما:

$$\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$$

$$\Gamma = 3.87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

الحل باستخدام العلاقة (32)

$$T_2 - T_1 = 10 \text{ }^\circ\text{C} = 10 \text{ K}$$

$$P_f - P_i = \frac{181 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}}{3.87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}} \times 10 \text{ deg}$$

$$= 468 \text{ atm} \Rightarrow P_f = 468 + 1 = 469 \text{ atm}$$

مثال (6):

اثبت ان لمول واحد من الغاز المثالي

a- $\Gamma = 1/P$

b- $\beta = 1/T$

الحل :-**Part a**

$$PV = nRT \Rightarrow PV = RT$$

$$P\partial V + V\partial P = R\partial T$$

نقسم على ∂P

$$P \frac{\partial V}{\partial P} + V = R \frac{\partial T}{\partial P}$$

عند ثبوت درجة الحرارة

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V = 0$$

نعوض في المعادلة (2)

$$\therefore \Gamma = \frac{RT/P}{RT + Pb}$$

نقسم على RT البسط و المقام

$$\therefore \Gamma = \frac{1/P}{1 + \frac{Pb}{RT}}$$

مثال (9) :

معادن معامل تمدده الحجمي $5 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ وانضغاطيته الايزوثيرمية $1.2 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ودرجة حرارته 20°C وضغطه 1 atm يغطي المعدن غلاف مهمل التمدد و الانضغاطية وهذا الغلاف يحافظ على درجة حرارة المعدن .

أ- كم يصبح الضغط النهائي اذا رفعت درجة حرارة المعدن الى 32°C ؟

ب- اذا اصبح ضغط الغلاف 1200 atm ، كم تصبح درجة حرارة المعدن ؟

Sol. :

Part (a)

$$(P_f - P_i) = \frac{\beta}{\Gamma} (T_f - T_i)$$

$$(P_f - P_i) = \frac{5 \times 10^{-6}}{1.2 \times 10^{-6}} (32 - 20)$$

$$P_f = 51 \text{ atm}$$

Part (b)

$$(1200 - 1) = \frac{5 \times 10^{-6}}{1.2 \times 10^{-6}} (T_f - 20)$$

$$T_f - 20 = 1199 \times \frac{1.2}{5} \quad \Rightarrow \quad T_f = 308^\circ\text{C}$$

مثال (10):

اشتق المعادلة التالية اذا كان الحجم دالة للضغط و درجة الحرارة في نظام (PVT):

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \Gamma dP$$

Solu.

$$V = f(T, P)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$(dV = \beta V dT - \Gamma V dP) \quad \div V$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \Gamma dP$$

مثال (11):

أذا كان الحجم دالة للضغط و درجة الحرارة في نظام (PVT) اثبت ان:

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = \beta(T_f - T_i) - \Gamma(P_f - P_i)$$

الحل :-

$$V = f(P, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

لدينا

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \Gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$dV = V\beta dT - V\Gamma dP$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \Gamma dP$$

$$\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \int_{T_i}^{T_f} \beta dT - \int_{P_i}^{P_f} \Gamma dP$$

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = \beta(T_f - T_i) - \Gamma(P_f - P_i)$$

مثال (12):

دورق زجاجي حجمه (200 cm³) مملوء تماما بالزئبق عند (20°C). ما مقدار الزئبق الذي سوف ينسكب عندما ترتفع درجة الحرارة النظام الى (100°C) ؟ اذا علمت ان معامل التمدد الحجمي للزجاج (1.2×10⁻⁵ deg⁻¹) و معامل التمدد الحجمي للزئبق (18.1×10⁻⁵ deg⁻¹).

الحل

الزيادة في حجم الزجاج

$$\Delta V_g = \beta_g \times V_g (T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_g &= 1.2 \times 10^{-5} \times 200 \times (100 - 20) \\ &= 0.192 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

الزيادة في حجم الزئبق

$$\Delta V_{Hg} = \beta_{Hg} \times V_{Hg} (T_2 - T_1)$$

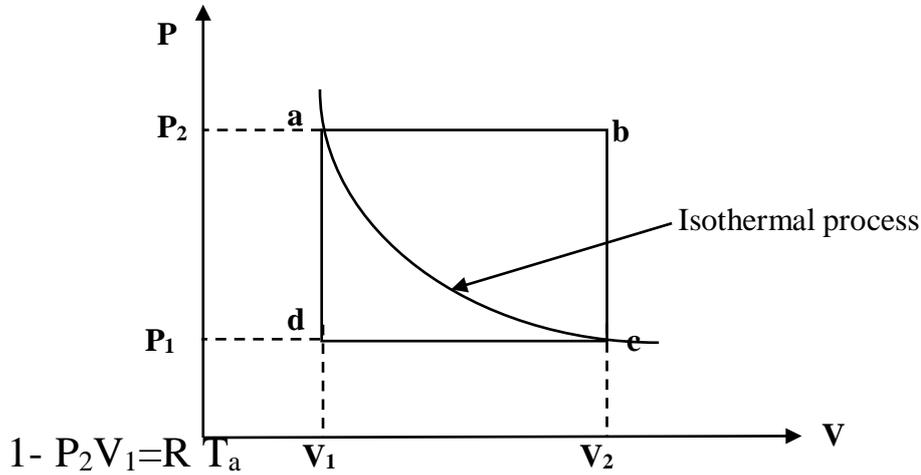
$$\Delta V_{Hg} = 18.1 \times 10^{-5} \times 200 \times (100 - 20) = 2.89 \text{ cm}^3$$

حجم الزئبق الذي سينسكب هو

$$\Delta V_{Hg} - \Delta V_g = 2.941 - 0.192 = 2.749 \text{ cm}^3$$

مثال (13):

واحد كيلو مول من غاز مثالي مر بالعمليات الترموديناميكية الموضحة في الشكل. حيث P_1 و $P_2 = 10 \times 10^5 \text{ Pa}$ و $P_1 = 4 \times 10^5 \text{ Pa}$. جد كل من T_a , T_b , T_c , T_d .



$$10 \times 10^5 \times 2.5 = 8314 \times T_a$$

$$T_a = 300 \text{ K}$$

$$T_c = 300 \text{ K}$$

$$2- T_d = ?$$

$$P_1 V_1 = R T_d$$

$$4 \times 10^5 \times 2.5 = 8314 \times T_d$$

$$T_d = 120 \text{ K}$$

لحساب T_b نقوم بما يلي:

$$P_1 V_2 = R T_c$$

$$4 \times 10^5 \times V_2 = 8314 \times 300$$

$$V_2 = 6.25 \text{ m}^3$$

$$P_2 V_2 = R T_b$$

$$10 \times 10^5 \times 6.25 = 8314 \times T_b$$

$$T_b = 750 \text{ K}$$

3-1 الشغل الترموداينميكي (Thermodynamic Work) :

تعلمنا في علم الميكانيك انه يتم انجاز شغل لتحريك جسم مسافة قدرها Δx اذا اثرت عليه قوة مقدارها F ويكون اتجاه حركة الجسم على طول خط تأثير هذه القوة وان الشغل يساوي التغير في الطاقة الحركية للجسم.

اما في الترموداينمك فإن الشغل هو تبادل الطاقة بين النظام والوسط المحيط به.

فلو اخذنا نظام كأسطوانة بداخلها غاز معين او سائل له حجم V وضغط P وتحتوي بداخلها على مكبس متحرك مساحة مقطعه A كما موضح في الشكل (1) . فاذا ضغط الغاز على المكبس بقوة مقدارها :

$$dF = PdA \dots\dots\dots (1)$$

فتحرك المكبس مسافة dx فالشغل المبذول بواسطة القوة dF هي :

$$dF \cdot dx = P dA dx$$

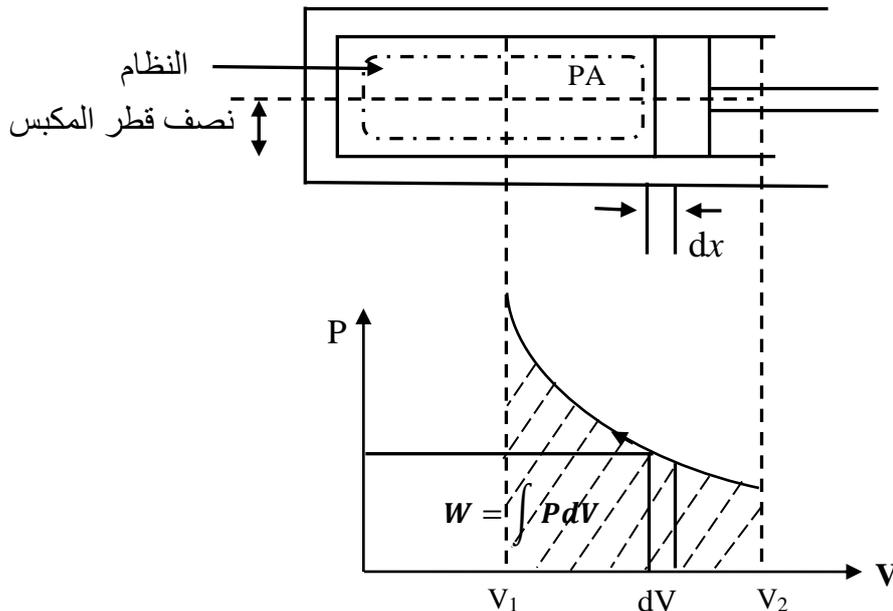
$$dW = P dV \dots\dots\dots (2)$$

حيث $dV = dA dx$ الزيادة في حجم النظام

وبأخذ التكامل للطرفين نحصل على :

$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} PdV \dots\dots\dots (3)$$

وهي المعادلة التي يحسب منها الشغل في حالة تغير الحجم .



الشكل (1)

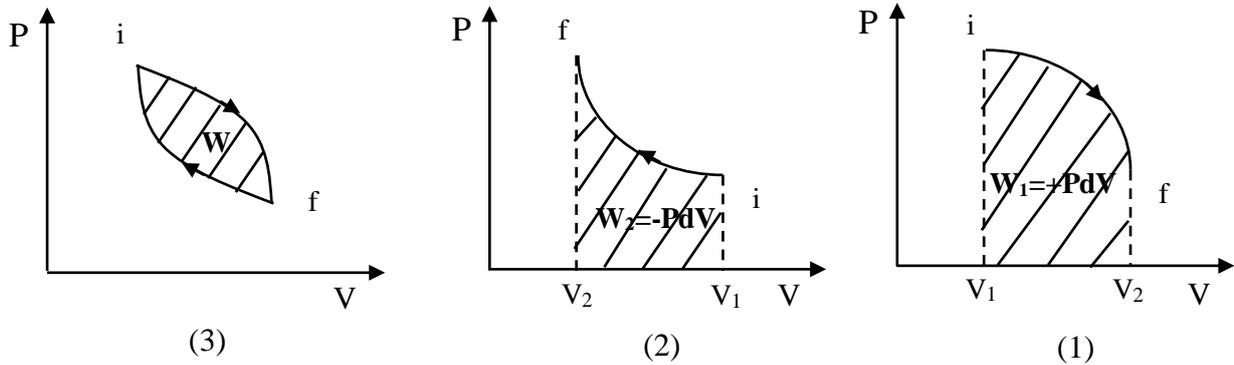
وحدة الشغل هي وحدة طاقة وهي الجول (Joul) وتحسب من تعويض وحدة الضغط والحجم حيث:

$$\text{Work} = \text{N/m}^2 \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joul}$$

وقد اتفق على ان :

1- الشغل اثناء عملية التمدد يكون موجب ويقال ان هناك شغلا مبذولا من قبل النظام على الوسط المحيط. وهو يمثل المساحة المحصورة تحت المنحني (1) في الشكل (2).

2- الشغل اثناء عملية الانضغاط او الكبس يكون سالب ويقال ان هناك شغلا مبذولا على النظام من قبل الوسط المحيط. وهو يمثل المساحة المحصورة تحت المنحني (2) في الشكل (2).



الشكل (2): الشغل خلال عملية التمدد والانضغاط ولدورة كاملة

المنحني (3) يمثل مجموع المنحنيين (1) و (2) معا وهذا يعني ان النظام قد اجرى عليه سلسلة من العمليات ومن ثم اعيد الى حالته الاصلية وتدعى هذه العمليات التي تمثل منحني مغلق بالدورة والمساحة داخل هذا المنحني المغلق تساوي الفرق بين المساحتين الواقعتين تحت المنحنيين (1) و (2). وهي تمثل صافي الشغل المنجز خلال الدورة.
 اي ان :

$$W = W_2 - W_1$$

احيانا يستخدم الشغل لوحدة الكتلة فتصبح معادلة (2) بالشكل التالي :

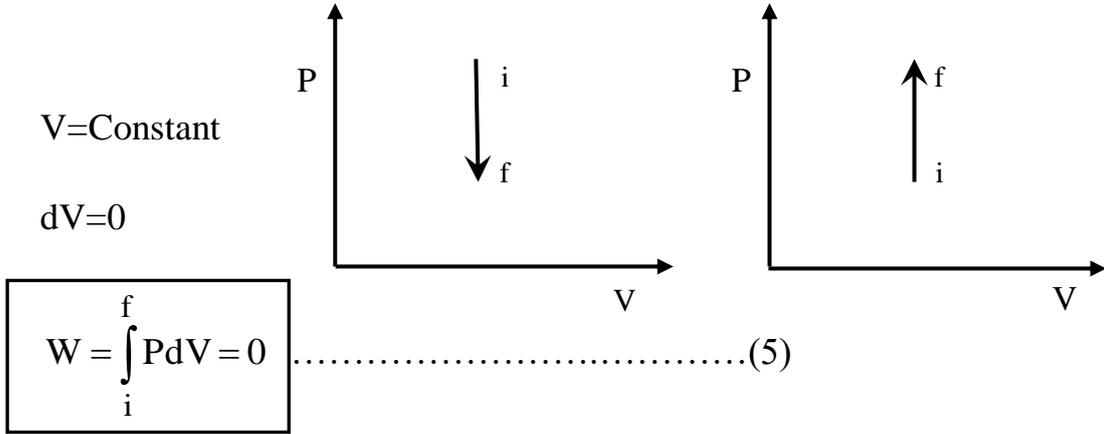
$$w = \frac{W}{m} = \int \frac{PdV}{m} = \int PdV_s \dots\dots\dots(4)$$

حيث V_s هو الحجم النوعي

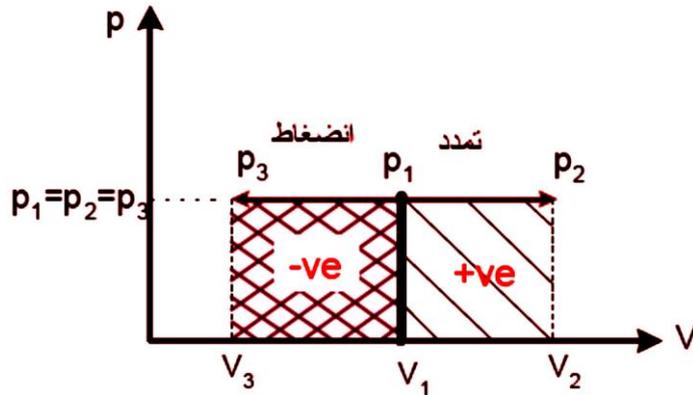
3-2 الشغل خلال العمليات الترموداينمكية

1- العملية الايزوكوريكية

لا يوجد شغل خلال هذه العملية حيث ان الحجم ثابت اي ان:



2- العملية الايزوباريكية



$$W = \int_i^f PdV = p \int_i^f dV = P(V_f - V_i) \quad \dots\dots\dots (6)$$

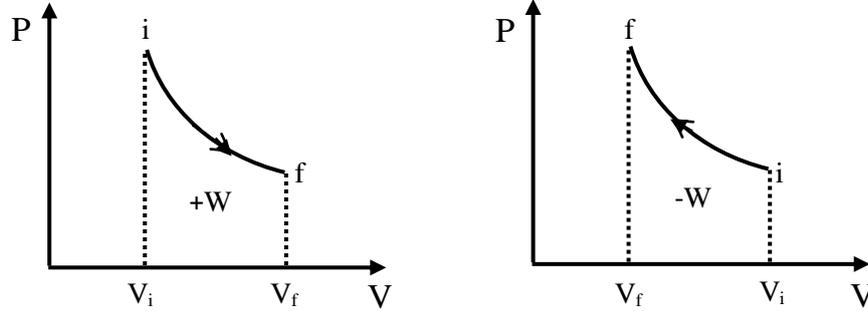
رياضيا وبيانيا يوجد شغل

في حالة التمدد $W_{12} = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = +ve$

في حالة الانضغاط $W_{13} = p \int_{V_1}^{V_3} dV = p(V_3 - V_1) = -ve$

3- العملية اديباتيكية

اي في حالة ثبوت كمية الحرارة ($dQ=0$) , وهنا يوجد شغل لان الحجم و الضغط ودرجة الحرارة متغيرة و لا يساوي اي احد منهم صفر.



معادلة الحالة لغاز مثالي في عملية اديباتيكية تعطى بالعلاقة التالية:

$$PV^\gamma = C \dots\dots\dots(7)$$

وحيث ان الشغل يساوي :

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

نوجد مايساوي الضغط P من معادلة (7):

$$P = \frac{C}{V^\gamma}$$

نعوضها في معادلة الشغل فتصبح بالشكل التالي:

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C}{V^\gamma} dV$$

$$W_{if} = C \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV$$

وبعد اجراء التكامل نحصل على :

$$W_{if} = C \left. \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_{V_i}^{V_f} = C \left[\frac{V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] = \frac{C_f V_f^{1-\gamma} - C_i V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

وللتخلص من الثابت C تستخدم المعادلة ($PV^\gamma = C$)

$$W_{if} = \frac{P_f V_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - P_i V_i^\gamma V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$W_{if} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1-\gamma} \dots\dots\dots(8)$$

كما يمكن ان يعطى الشغل خلال العملية الاديباتيكية بالعلاقة التالية والتي سنأتي لاحقاً على اشتقاقها

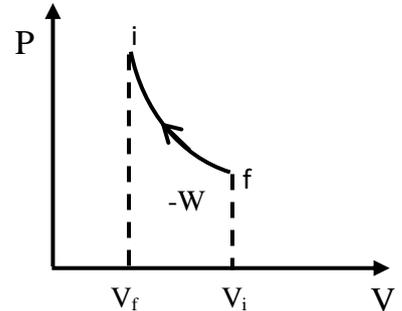
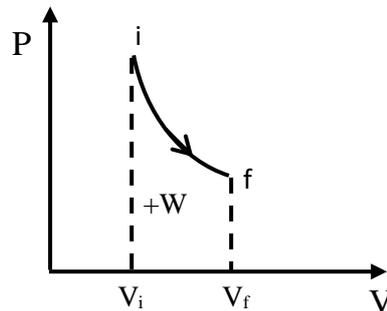
$$W = -\frac{3}{2} nR\Delta T \dots\dots\dots(9)$$

4- العملية الايزوثرمية

وفيه تكون درجة الحرارة ثابتة:

T=Constant

dT= 0



في هذه العملية يوجد شغل حيث:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

معادلة الحالة لغاز في عملية ايزوثرمية هي معادلة الحالة للغاز المثالي ومنها نستخرج معادلة للضغط P اي ان:

$$PV=nRT$$

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

نعوض معادلة الضغط P في معادلة الشغل :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad W = nRT (\ln V_f - \ln V_i) \quad \rightarrow$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(10)$$

وبما ان :

$$\ln x = 2.303 \log x$$

فتصبح معادلة (10) بالشكل التالي:

$$W = 2.3nRT \log \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(11)$$

معادلة (11) تمثل معادلة الشغل لعملية ايزوثرمية عند وجود درجة الحرارة T

اما اذا لم تعطى درجة الحرارة او لم تكن معروفة فنوجد الشغل من العلاقة التالية:

$$\dots\dots\dots(a) \quad W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

معادلة الحالة للغاز المثالي في الحالة الابتدائية هي:

$$P_i V_i = nRT$$

نعوضها في معادلة الشغل (a) بدلا من nRT فيكون:

$$W = P_i V_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(12)$$

Or

$$W = 2.3 P_i V_i \log \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(13)$$

بما ان الحجم V يتناسب عكسيا مع الضغط P اي ان:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

فيمكن ان نكتب معادلة (12) بالشكل التالي:

$$\dots\dots\dots(14) \quad W = P_i V_i \ln \frac{P_i}{P_f}$$

مثال:

ثبتت درجة حرارة 2 mol من غاز عند درجة 0 C° وكبس من حجم 4L الى 1L فما مقدار الشغل المبذول .

الحل:

$$T = 0 + 273 = 273 \text{ K}^\circ$$

$$W = 2.3 n R T \log \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 2.3 \times 2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J/mol.K}^\circ \times 273 \text{ K}^\circ \log 1/4$$

$$= - 6282.9 \text{ J}$$

الاشارة السالبة تعني ان الشغل انجز على النظام

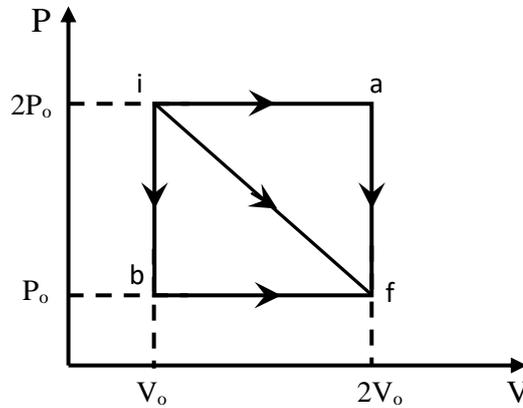
سؤال: متى يكون الشغل يساوي صفر؟ و لماذا؟

1- العملية الايزوكوربكية لان $dV=0$

2- التمدد الحر للغازات لا ينجز الغاز شغل خلال عملية التمدد الحر و ذلك لان عملية التمدد الحر للغاز هي عملية اديباتيكية لاعكوسة و ليست كوازستاتيكية اي ان النظام (الغاز) لا يكون متزن اثناء عملية التمدد الحر.

3-3 اعتماد الشغل على مسار العملية الترموداينمكية

ليبان ان الشغل يعتمد على المسار نفرض ان نظاما انتقل من حالة اتزان ابتدائي (i) الى حالة اتزان نهائية (f). هنالك ما لا نهاية من المسارات يمكن للنظام ان يتخذها للانتقال من (i) الى (f). وسنأخذ ثلاث مسارات بين (i و f) هي (iaf), (ibf), و (if) كما موضح في الشكل (3) ونحسب الشغل لكل مسار فاذا كانت قيمة الشغل متساوية في المسارات الثلاثة فهذا يعني ان الشغل لا يعتمد على المسار اما اذا كانت قيمة الشغل مختلفة لهذه المسارات فان الشغل عندئذ يعتمد على المسار.

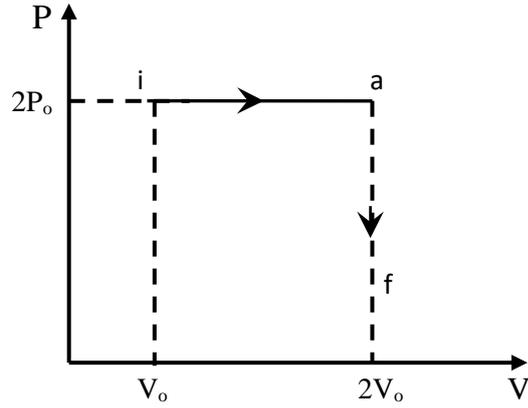


الشكل (3): مسار ثلاث عمليات ترموداينمكية

نحسب الشغل للمسار الاول وهو (iaf) وهو مكون من جزئين الاول هو (ia) وشغله يساوي المساحة التي تحته والتي تشكل مساحة مستطيل والثاني (af) وشغله صفر لان فيه الحجم ثابت فيكون كالتالي:

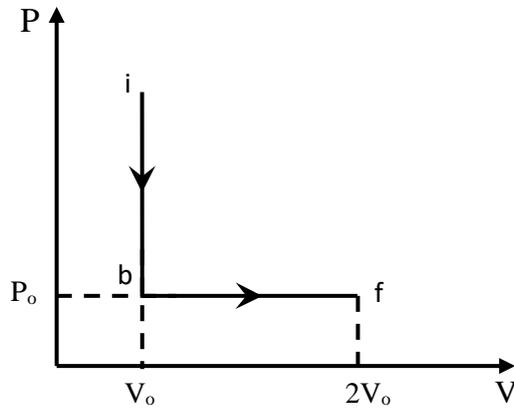
$$W = P\Delta V$$

$$\begin{aligned} W_{iaf} &= W_{ia} + W_{af} \\ &= 2P_0(2V_0 - V_0) + 0 \\ &= 2P_0V_0 \end{aligned}$$



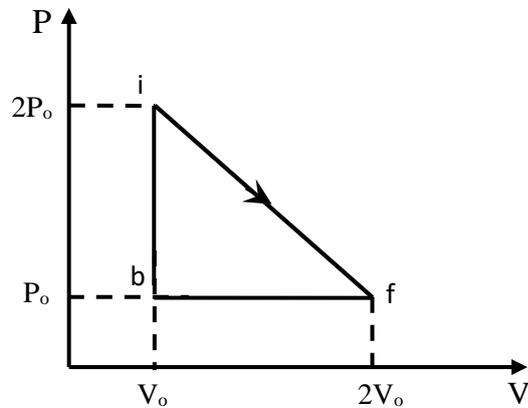
نحسب الشغل للمسار الثاني وهو (ibf) وهو مكون من جزئين الاول هو (ib) وشغله صفر بسبب ثبوت الحجم والثاني (bf) وشغله هو مساحة المستطيل تحته فيكون كالتالي:

$$\begin{aligned} W_{ibf} &= W_{ib} + W_{bf} \\ &= 0 + P_0(2V_0 - V_0) \\ &= P_0V_0 \end{aligned}$$



اما شغل المسار (if) فهو مجموع مساحة المثلث (ibf) ومساحة المستطيل تحت الخط (bf) فيكون كالتالي:

$$\begin{aligned} W_{if} &= W_{ibf} + W_{bf} \\ W_{if} &= \frac{1}{2}P_0V_0 + P_0V_0 = \frac{3}{2}P_0V_0 \end{aligned}$$



بما ان جميع المسارات مختلفة فان الشغل يعتمد على المسار.

3-4 شغل الزيادة شبه المستقرة في سائل او صلب:

يمكن الحصول على الشغل في الحالة السائلة او الصلبة بدلالة β و Γ على اعتبار ان كل منهما ثابت. اذا كانت معدلات تغير الضغط ودرجة الحرارة والحجم صغيرة يمكن اعتبار الحجم النوعي ثابت ايضا ويطلق على معدلات التغير هذه بالتغيرات شبه المستقرة (quasi-static).

حساب الشغل عندما يكون الضغط ثابت بدلالة معامل التمدد الحجمي β

$$W = PdV \dots\dots\dots(16)$$

$$V = f(P, T)$$

بثبوت الضغط يكون

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_p dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

بما ان الضغط ثابت فان (dP=0) فالحد الاول يساوي صفر فيكون:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \dots\dots\dots(17)$$

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

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V \dots\dots\dots(18)$$

نعوض معادلة (18) في (17) فيكون:

$$dV = \beta V dT \dots\dots\dots(19)$$

نعوض معادلة (19) في (1) فيكون:

$$W = P\beta V dT$$

بأخذ التكامل من T_i الى T_f يكون:

$$W = \int_{T_i}^{T_f} P\beta V dT$$

$$W = P\beta V \int_{T_i}^{T_f} dT \dots\dots\dots(20)$$

H.W اوجد الشغل لعملية شبه مستقرة عندما تكون درجة الحرارة T ثابتة بدلالة Γ .

مثال (1) :

جد مقدار الشغل المبذول بواسطة مول واحد من غاز اثناء تمدد ايزوثيرمي من حجم V_i الى حجم V_f , اذا كانت معادلة الحالة للغاز هي $P(V-b) = nRT$ حيث ان b ثابت .

$$P(V-b) = nRT$$

الحل

$$W = \int PdV$$

$$P = \frac{nRT}{(V-b)} \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V-b} dV$$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V-b}$$

$$W = nRT [\ln (V-b)]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = nRT [\ln (V_f - b) - \ln (V_i - b)]$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$$

مثال (2) :

قطر اسطوانة في جهاز مكبس- اسطوانه 22.86 cm تحتوي الاسطوانة على غاز تحت ضغط ثابت. تمدد الغاز فدفق المكبس مسافة 7.62 cm . احسب الشغل في هذه العملية اذا كان ضغط الغاز $5.86 \times 10^5 \text{ N/m}^2$

الحل

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

$$\Delta V = A\Delta x = \pi r^2 \Delta x = 3.14 \times \left(\frac{22.86}{2} \times 10^{-2} \right)^2 \times 7.62 \times 10^{-2}$$

$$\Delta V = 3.125 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = P\Delta V = 5.86 \times 10^5 \times 3.125 \times 10^{-3} = 1.832 \times 10^3 \text{ N.m} = 1.832 \times 10^3 \text{ J}$$

مثال (3):

احسب الشغل المنجز لمول واحد من غاز مثالي تحت ضغط P ودرجة حرارة مطلقة T عندما يتمدد الغاز نتيجة لارتفاع درجة حرارته بمقدار درجة سيليزية واحدة على فرض بقاء الضغط ثابت.

الحل

$$PV = nRT$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times RT}{P} = \frac{RT}{P}$$

عند ارتفاع درجة الحرارة درجة سيليزية واحدة فان حجم الغاز الجديد يكون

$$V_2 = \frac{nR(T+1)}{P}$$

$$\begin{aligned} \Delta V = V_2 - V_1 &= \frac{R(T+1)}{P} - \frac{RT}{P} \\ &= \frac{R}{P}(T+1-T) = \frac{R}{P} \end{aligned}$$

$$W = P\Delta V$$

$$W = P \times \frac{R}{P} = R = 8.3144 \text{ J}$$

3-5 الطاقة الداخلية U:

ان ذرات المادة تهتز حول موضع اتزانها وتتجذب لبعضها البعض وتتفر من بعضها البعض. وتسمى الطاقة التي تمتلكها هذه الذرات بالطاقة الداخلية ورمزها U. وهي مكونة من مركبتين:

احدهما الطاقة الحركية: والتي تنتج من الحركة الاهتزازية للذرات وتعتمد على درجة الحرارة.

والثانية هي الطاقة الكامنة: والتي تخزن في الاواصر البينية للذرات.

في المواد الصلبة نوعي الطاقة تكون متساوية تقريبا, اما في المواد الغازية (حيث القوى البينية للجزيئات ضعيفة) فأن اغلب الطاقة الداخلية تكون طاقة حركية انتقالية اضافة الى الحركة الدورانية.

(الفرق بين الحرارة والطاقة الداخلية هي ان الحرارة شكل من اشكال الطاقة التي تنتقل الى الجسم بدون انجاز شغل ميكانيكي, اما الطاقة الداخلية فهي تلك الطاقة التي تمتلكها الذرات في الجزيء نتيجة لموقعها النسبي في الفراغ).

لا يمكن القول ان كتلة من مادة فيها كمية محددة من الطاقة الداخلية وذلك لصعوبة قياسها, لكن عندما تنتقل المادة من حالة معينة الى حالة اخرى نتيجة لتعرضها لتغير فيزيائي او كيميائي فأن جزء من الطاقة الداخلية تظهر على شكل شغل او حرارة او تيار كهربائي. فأذن التعامل معها لا يكون كقيمة مطلقة بل تغير في قيمتها اي يكتب بالصيغة (ΔU).

- اذا امتص النظام طاقة فالاشارة موجبة +
- اذا افقد النظام طاقة فالاشارة سالبة -

3-6 القانون الاول للثرموداينمك:

يعتبر القانون الاول للثرموداينمك تأكيد لمبدء حفظ الطاقة اي ان الطاقة تتغير من حالة الى اخرى (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث وانما تتحول من صورة الى اخرى).

يمكن للطاقة الحرارية الانتقال بين النظام system و الوسط المحيط من خلال طريقتين هما

1- من خلال انجاز شغل على النظام او من قبل النظام وهذا يؤدي الى تغير في الضغط و الحجم و درجة الحرارة .

2- من خلال التدفق الحراري بالتوصيل او بالاشعاع وهذا يؤدي الى تغيير في الطاقة الداخلية للنظام.

وعليه ينص القانون الاول للثرموداينمك على :-

((اذا انتقل النظام من حالة ابتدائية الى حالة نهائية بواسطة عملية كظيمة (ادبياتيكية) فقط. فالشغل المنجز هو نفسه لجميع المسارات التي بين هاتين الحالتين))

وان الطاقة الفائضة من النظام تساوي التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

عند انجاز شغل W على نظام من محيطه عند درجة حرارية معينة فإن الطاقة المنتقلة تساوي الفرق بين تغير الطاقة الداخلية $(U_f - U_i)$ والشغل المنجز W وتسمى هذه الطاقة المنتقلة بكمية الحرارة ورمزها Q لذا فإن:

$$Q = U_f - U_i - (-W) \quad \text{اشارة الشغل سالبة لان الشغل منجز على النظام}$$

$$Q = U_f - U_i + W$$

$$U_f - U_i = Q - W \quad \dots\dots\dots(21)$$

U_i : طاقة النظام الداخلية في الحالة الابتدائية

U_f : طاقة النظام الداخلية في الحالة النهائية

Q : كمية الحرارة المتدفقة

W : الشغل المنجز اما من قبل النظام او على النظام

الطاقة الداخلية للنظام تعتمد على حالة النظام الابتدائية و النهائية وكذلك تعتمد على درجة الحرارة ولا تعتمد على طريقة اجراء العملية على النظام (لا تعتمد على مسار العملية).

ويمكن كتابة العلاقة السابقة للعمليات التي يكون فيها تغير صغير في العمليات التي يمتص فيها النظام كمية صغيرة من الحرارة (dQ) وينجز كمية صغيرة من الشغل (dW) بالشكل التالي:

$$dU = dQ - dW$$

$$\boxed{dU = dQ - PdV} \dots\dots\dots(22) \text{ (القانون الاول للثرموداينمك)}$$

حيث تقاس كل من W و Q و U بوحدات الطاقة.

1- في العملية الايزوكوريكية (حالة ثبوت الحجم) $dV = 0$

$$dQ = dU + dW$$

$$dW = PdV = 0$$

$$\boxed{dQ = dU} \dots\dots\dots(23)$$

2- في العملية الايزوباريكية (حالة ثبوت الضغط)

$$\boxed{dQ = dU + dW}$$

3- في العملية الاديباتيكية (حالة ثبوت كمية الحرارة) $dQ = 0$

$$0 = dU + dW$$

$$\boxed{dU = - dW} \dots\dots\dots(24)$$

وهذا يعني اذا انجز الشغل من قبل المحيط على النظام فأن dU تزداد واذا انجز الشغل من قبل النظام على المحيط فأن dU تقل اي ان الطاقة الداخلية معكوس الشغل وكمية الحرارة معكوس الشغل ايضا.

4- في العملية الايزوثرمية (حالة ثبوت درجة الحرارة) $dT = 0$

$$\boxed{dU = dW} \dots\dots\dots(25)$$

3-7 العملية الدورية والقانون الاول للثرموداينمك

إذا كان لدينا نظام يتغير من الحالة الابتدائية i الى الحالة النهائية f خلال العملية A ويعود الى الحالة i اما بالعملية B او C فيكون النظام قد انجز دورة فان القانون الاول يمثل بالعلاقة التالية:

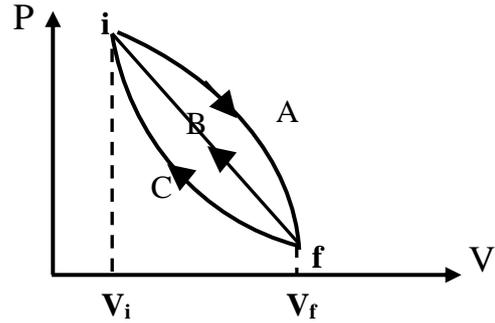
$$\oint dU = 0$$

$$\oint dW = \oint dQ$$

$$\oint (dQ - dW) = 0$$

$$\int_{iA}^f (dQ - dW) + \int_{fB}^i (dQ - dW) = 0 \quad (a)$$

$$\int_{iA}^f (dQ - dW) + \int_{fC}^i (dQ - dW) = 0 \quad (b)$$



وبمقارنة المعادلتين (a) و (b)

$$\int_{fB}^i (dQ - dW) = \int_{fC}^i (dQ - dW)$$

ومنه يتضح ان $(dQ - dW)$ يعتمد فقط على الحالة الابتدائية و النهائية وليس المسار المتبع بين الحالتين.

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

$$Q = \Delta U + W$$

إذا انتقل النظام خلال عملية دورية فإن الطاقة النهائية U_f تساوي الطاقة الابتدائية U_i بمعنى ان:

$$U_f - U_i = 0$$

$$\Delta U = 0$$

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

$$Q = \Delta U + W$$

اذن الطاقة الداخلية U هي دالة ل V و P و T ولا تعتمد على المسار رغم ان W و Q يتغيران حسب المسار.

3-8 الطاقة الداخلية للغاز Gas Internal Energy

بشكل عام ان الطاقة الداخلية لغاز ما هي دالة لثلاثة احداثيات وهي (P) و (V) و (T). ولكي نفهم طبيعة العلاقة بينها نحتاج معرفة بعض العلاقات الرياضية التالية.

اذا كانت x دالة لمتغيرين y و z اي ان:

$$x=f(y,z)$$

فأذن يمكن ان نشق x جزئيا بالنسبة لـ y و z كالتالي:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \dots\dots\dots(26)$$

وكذلك اذا كانت y دالة لمتغيرين x و z اي ان:

$$y=f(x,z)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \dots\dots\dots(27)$$

بتعويض معادلة (27) في معادلة (26) يكون:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz \dots\dots\dots(28)$$

بمقارنة طرفي معادلة (28) يجب ان يكون:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad \dots\dots\dots(29)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad \dots\dots\dots(30)$$

يمكن اعادة ترتيب معادلة (30) بالشكل التالي:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \dots\dots\dots(31)$$

تسمى العلاقة اعلاه بـ (triple product rule)

الان سنطبق هذه العلاقات الرياضية على تغير U بالنسبة لـ V و p و T وكما يلي:

1- اذا اعتبرنا ان U دالة لكل من (V) و (T) فان:

$$U=f(V,T)$$

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

فاذا لم يحدث تغير في درجة الحرارة اي ان (dT=0) اثناء عملية التمدد الحر, اي ان (dU=0) فان:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

اذا كانت درجة حرارة النظام ثابتة (عملية ايزوثرمية) فان الطاقة الداخلية للنظام تبقى ثابتة ولا تتغير حتى لو تغير الحجم والضغط اي ان الطاقة الداخلية دالة لدرجة الحرارة.

وهذا يعني ان U لا تعتمد على V.

2- اذا اعتبرنا ان U دالة لكل من (T) و (P) فان:

$$U=f(P,T)$$

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

فاذا لم يحدث تغير في درجة الحرارة اي ان (dT=0) اثناء عملية التمدد الحر, اي ان (dU=0) فان:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

وهذا يعني ان U لا تعتمد على P.

يتضح انه في حالة عدم حدوث تغير في درجة الحرارة اثناء عملية تمدد حر فان U لا تعتمد على (V) او (P), وهكذا فان U دالة لدرجة الحرارة (T) فقط.

سؤال: هل تعتمد الطاقة الداخلية وكمية الحرارة على المسار؟

1- الطاقة الداخلية

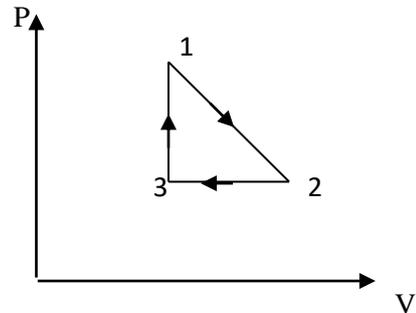
$$1 \rightarrow 2: \Delta U_{21} = U_2 - U_1$$

$$1 \rightarrow 3 \rightarrow 2: \Delta U_{231} = \Delta U_{31} + \Delta U_{23}$$

$$= U_3 - U_1 + U_2 - U_3$$

$$= U_2 - U_1$$

$$U_{231} = U_{21}$$



اذن الطاقة الداخلية لا تعتمد على المسار

2-كمية الحرارة

$$dQ = dU + dW$$

$$1 \rightarrow 2: \quad Q_{21} = \Delta U_{21} + \Delta W_{21}$$

$$1 \rightarrow 3 \rightarrow 2: \quad Q_{231} = \Delta U_{231} + \Delta W_{231}$$

$$= \Delta U_{21} + W_{23} + W_{31}$$

$$= \Delta U_{21} + W_{23} + 0$$

$$Q_{231} = \Delta U_{21} + W_{23} \neq Q_{21}$$

اذن كمية الحرارة تعتمد على المسار

3-9 السعة الحرارية (Heat Capacity) :

السعة الحرارية او الحرارة النوعية ورمزها (C) هي **كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة درجة حرارية (سيلييزية) واحدة.**

$$C = \frac{dQ}{dT} \dots\dots\dots (32)$$

وهناك مايسمى **بالسعة الحرارية النوعية** وهي **كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة حرارية (سيلييزية) واحدة.** او تعرف بأنها السعة الحرارية للنظام لوحدة الكتلة. وحداتها هي (J/ g .C°)

وهناك ايضا **السعة الحرارية المولية** وهي **كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة مول واحد من المادة درجة حرارية واحدة** وحداتها (J/ mol .C°)

$$C_n = \frac{C}{n}$$

الحرارة النوعية قد تكون سالبة او موجبة او صفر حسب نوع العملية الثرموداينميكية.

كمية الحرارة Q تتناسب طرديا مع حاصل ضرب كتلة الجسم m والتغير في درجة الحرارة ΔT اي ان:

$$Q \propto m\Delta T$$

$$Q = Cm\Delta T \dots\dots\dots (33)$$

3-9-1 العلاقة بين السعة الحرارية بثبوت الحجم و السعة الحرارية بثبوت الضغط

لدينا معادلة القانون الاول للثرموداينمك:

$$dQ = dU + P dV \dots\dots\dots(34)$$

ونأخذ حالة الطاقة الداخلية كدالة للحجم ودرجة الحرارة اي ان:

$$U = f(T, V)$$

مشتقتها هي:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \dots\dots\dots (35)$$

نعوض معادلة (35) في معادلة (34) :

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

نقسم الطرفين على dT :

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}$$

بما ان الحجم ثابت اذن $(dV=0)$ وعليه فان الحد الثاني من المعادلة اعلاه يساوي صفر فنحصل على:

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \dots\dots\dots (36)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\boxed{C_V dT = dU} \dots\dots\dots(37)$$

بما ان:

$$dQ = dU + dW$$

$$\boxed{dQ = C_V dT + P dV} \dots\dots\dots(38)$$

في حالة غاز مثالي فأن:

$$PV = nRT$$

نشتق المعادلة:

$$PdV + VdP = nRdT$$

$$PdV = nRdT - VdP \dots\dots\dots(39)$$

نعوض معادلة (39) في (38) فيكون:

$$dQ = C_V dT + (nR dT - V dP)$$

$$dQ = (C_V + nR) dT - V dP \dots\dots\dots(40)$$

نقسم الطرفين على dT فيكون:

$$\frac{dQ}{dT} = (C_V + nR) - V \frac{dP}{dT}$$

عند ثبوت الضغط فإن (dP=0) اذن الحد الثاني من المعادلة اعلاه يساوي صفر وتكون:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_V + nR$$

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$$

حيث C_P هي السعة الحرارية بثبوت الضغط

$$\therefore C_P = C_V + nR \dots\dots\dots(41)$$

نستنتج من معادلة (41) ان السعة الحرارية عند ثبوت الضغط اكبر من السعة الحرارية عند

ثبوت الحجم بمقدار ثابت هو nR

كل من C_V و C_P هما دالة لدرجة الحرارة فقط.

يمكن كتابة معادلة (40) بصيغة اخرى باستخدام معادلة (41) وكما يلي :

$$dQ = (C_V + nR) dT - V dP$$

$$dQ = C_P dT - V dP \dots\dots\dots(42)$$

3-9-2 العلاقة بين الضغط P والحجم V في عملية اديباتيكية للغاز المثالي

ناخذ المعادلتين (38) و (42):

$$dQ = C_V dT + P dV \quad \text{ثبوت الحجم}$$

$$dQ = C_P dT - V dP \quad \text{ثبوت الضغط}$$

في العملية الاديباتيكية تكون (dQ=0) فتصبح المعادلتين بالشكل:

$$P dV = -C_V dT \quad \dots\dots\dots(43)$$

$$V dP = C_P dT \quad \dots\dots\dots(44)$$

بقسمة معادلة (44) على (43) فنحصل على :

$$\frac{dP}{P} \frac{V}{dV} = -\frac{C_P}{C_V}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad \dots\dots\dots(45)$$

Where $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ (46)

تسمى γ بالمعامل الاديباتيكي

قيمة (γ) ثابتة للغازات احادية الذرة ومتغيرة للغازات متعددة الذرات. لايمكن تكامل المعادلة بدون معرفة سلوك (γ). في العمليات الاديباتيكية التي يكون فيها تغير صغير في درجة الحرارة فيمكن اعتبار (γ) ثابت ونجري التكامل للمعادلة (45) فنحصل على :

$$\ln P = -\gamma \ln V + C_0$$

$$\gamma \ln V + \ln P = C_0$$

$$\ln V^\gamma + \ln P = C_0 \quad \longrightarrow \quad \ln(PV^\gamma) = C_0$$

باخذ ال exp للطرفين نحصل على :

$$PV^\gamma = C_o \dots\dots\dots(47)$$

or

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \dots\dots\dots(48)$$

معادلة (47) و (48) تمثل العلاقة بين الحجم والضغط لعملية اديباتيكية لغاز مثالي. وهذه المعادلة صحيحة لجميع حالات الاتزان والتي تتم خلال عملية اديباتيكية كوازيستاتيكية ولا يمكن تطبيقها على التمدد الحر لانها ليست كوازيستاتيكية.

3-9-3 العلاقة بين الحجم V ودرجة الحرارة T في عملية اديباتيكية للغاز المثالي:

من معادلة الحالة للغاز المثالي التالية :

$$PV = nRT$$

نوجد معادلة الضغط P:

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

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} \quad \text{and} \quad P_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$$

نعوضها في معادلة (48) التالية:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \dots\dots\dots(49)$$

H.W اوجد العلاقة بين درجة الحرارة والضغط لعملية اديباتيكية لغاز مثالي

جدول يمثل ملخص العمليات الديناميكية الحرارية (في حالة الغاز المثالي احادي الذرة)

شكل القانون الاول	التغير في (ΔU)	الشغل (W)	الانتقال الحراري (Q)	الثابت	العملية
$Q=W$	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	T	ايزوثرمية
$Q = \Delta U + (\Delta V \times P)$	$\frac{3}{2} nR\Delta T$	$P\Delta V$	$nC_p\Delta T$	P	ايزوباركية
$Q = \Delta U$	$\frac{3}{2} nR\Delta T$	0	$nC_v\Delta T$	V	ايذوكوريكية
$\Delta U = -W$	$\frac{3}{2} nR\Delta T$	$-\frac{3}{2} nR\Delta T$	0	PV^γ	ادياباتيكية

مثال (1):

احسب الشغل المنجز لغاز مثالي يشغل حجما مقداره $10^{-2} m^3$ في درجة حرارة $0 C^0$ و ضغط $10 atm$ تمدد ايزوثرميا عكسيا حتى اصبح ضغطه $1 atm$.

الحل

$$10 atm = 1013250 N/m^2$$

$$P_1 V_1 = nRT \rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{1013250 \times 10^{-2}}{8.314 \times 273} = 4.46 mol$$

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

$$V \propto \frac{1}{P}$$

بما ان الحجم V يتناسب عكسيا مع الضغط P اي ان:

فيمكن ان نكتب معادلة الشغل بالشكل التالي:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow = 4.46 \times 8.314 \times 273 \times \ln 10 = 23310 J$$

مثال (2):

ما مقدار الزيادة في الطاقة الداخلية لـ 5g من الجليد عندما يتحول تماما الى ماء عند الصفر السيليزي اذا كانت الطاقة الكامنة لانصهار الجليد 80cal/g اهمل التغير في الحجم .

الحل

الحرارة اللازمة لصهر الجليد هي

$$Q = mL$$

حيث ان L هي الطاقة الكامنة للتحويل

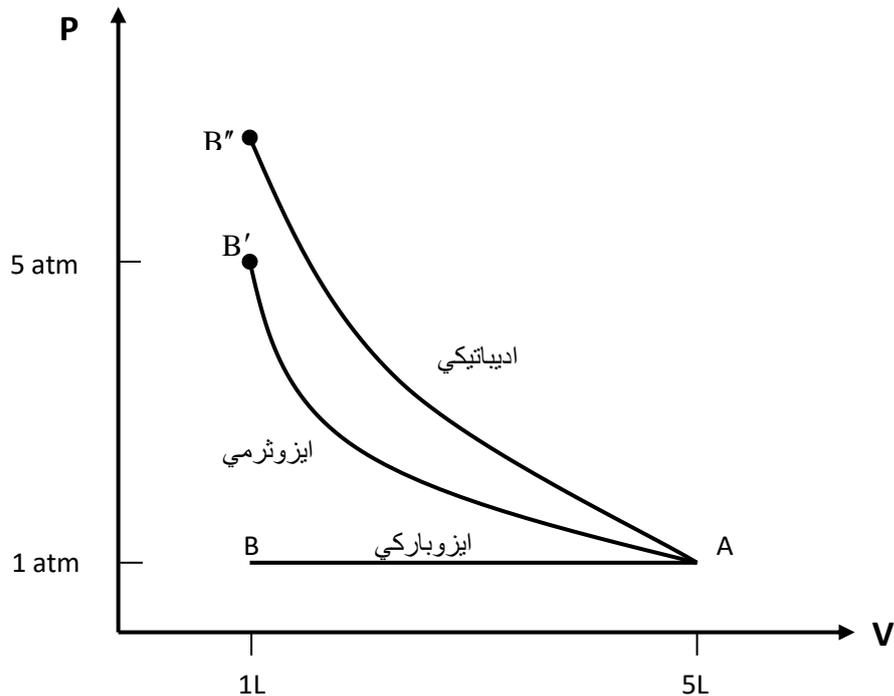
$$Q = (5g)(80 \text{ cal/g}) = 400 \text{ cal}$$

لم يبذل شغل خارجي بواسطة الجليد اثناء انصهاره و لذلك يكون $\Delta W = 0$

$$Q = \Delta U + \Delta W \rightarrow \Delta U = Q = 400 \times (4.184 \text{ J/cal}) = 1.7 \text{ kJ}$$

مثال (3):

غاز احادي الذرة عند $P_1 = 1 \text{ atm}$ و $T_1 = 27^\circ \text{C}$ وكما موضح بالشكل ادناه. احسب كل من Q , ΔU , W في الحالات التالية : a- انضغاط اديباتيكي. b- انضغاط ايزوثيرمي. c- انضغاط ايزوباركي. علما ان $\gamma = 1.67$.



الحل:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 5}{0.082 \times 300} = 0.203 \text{ mol}$$

(a) انضغاط اديباتيكي

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) \dots\dots\dots(1)$$

$$T_2 = ?$$

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

$$P_2 = ?$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{5}{1} \right)^{1.67} = 1 \text{ atm} \times 14.7 = 14.7 \text{ atm}$$

$$T_2 = 300 \times \left(\frac{14.7 \times 1}{1 \times 5} \right) = 882 \text{ K}$$

نعوض في المعادلة (1)

$$\Delta U = \frac{3}{2} \times 0.203 \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times (882 - 300\text{K}) = 1473\text{J}$$

للمعملية الاديباتيكية

$$W = -\Delta U$$

$$W = -1473\text{J}$$

$$Q = \text{Zero}$$

(b) انضغاط ايزوثيرمي

$$T_2 = T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

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

$$= 0.203 \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (300 \text{ K}) \ln \frac{1}{5} = -815 \text{ J}$$

$$Q = W$$

$$Q = -815 \text{ J}$$

(c) انضغاط ايزوباريكي

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$T_2 = 300 \left(\frac{1}{5} \right) = 60 \text{ K}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T = \frac{3}{2} \times 0.203 \times 8.314 \times (60 - 300) = -608 \text{ J}$$

$$W = P(V_2 - V_1) = 1 \times 101325 (1 - 5) \times 10^{-3} = 405 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$= -608 + (-405) = -1013 \text{ J}$$

H.W.: حاول حل الفرع الاول من المثال اعلاه باستخدام المعادلة: $W_{if} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1 - \gamma}$

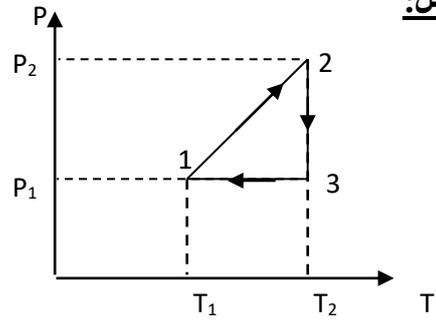
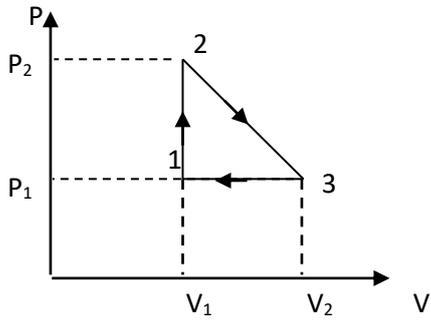
مثال (4):

غاز مثالي ضغطه الابتدائي 2atm وحجمه الابتدائي 4L سخن مع بقاء الحجم ثابت الى ان تضاعف ضغطه ثم تمدد مع بقاء درجة حرارته ثابتة الى ان عاد الى ضغطه الاصلي. بعدها كبس مع بقاء الضغط ثابت الى ان عاد الى وضعه الاصلي.

1- ارسم المستوي P-V و P-T

2- اوجد الشغل النهائي.

الحل:



عملية ايزوكوربكية $W_{1 \rightarrow 2} = 0$

2 → 3 المسار الايزوثيرمي

$$P_2 V_1 = nRT$$

$$P_1 V_2 = nRT$$

بمساواة المعادلتين

$$P_2 V_1 = P_1 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_2 V_1}{P_1} = \frac{4 \times 4}{2} = 8L$$

عملية ايزوثيرمية $W_{2 \rightarrow 3} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_2 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 4 \times 101325 \times 4 \times 10^{-3} \ln \frac{8}{4} = 1124 J$

عملية ايزوباريكية $W_{3 \rightarrow 1} = P_1 (V_1 - V_2) = 2 \times 101325 (4 - 8) \times 10^{-3} = -8100 J$

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1}$$

$$W = 0 + 1124 + (-8100) = -6976 J$$

مثال (5):

حرك سائل في اناء معزول حراريا بصورة غير منتظمة فارتفعت درجة حرارته فاذا اعتبر السائل كنظام: 1- هل انتقلت الحرارة. 2- هل انجز شغل. 3- ما هي اشارة ΔW و ΔU .

الحل:

1- لا يكون هناك انتقال حرارة لان النظام معزول.

2- نعم انجز شغل ميكانيكي وهذا الشغل تحول الى حرارة.

$$dU=dQ-dW$$

$$dU= 0-dW$$

3- dW سالبه لانه انجز على النظام شغل و dU موجبه لانه ارتفعت درجة حرارته

مثال (6):

اسطوانه تحتوي على 1mol من غاز مثالي ضغطه 1atm ودرجة حرارته $27C^{\circ}$ زودت هذه الاسطوانه بمكبس ليبقى ضغطه ثابت. سخن الى ان اصبحت درجة حرارته $127C^{\circ}$. اذا كانت السعة الحرارية بثبوت الضغط هي $21.1 J.mol^{-1}.K^{-1}$. جد

1- الشغل المنجز. 2- مقدار الطاقة الداخلية. 3- كمية الحرارة التي زود بها الغاز.

الحل:

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

$$P_1V_1=nRT_1$$

$$101325 \times V_1 = 1 \times 8.314 \times 300$$

$$V_1 = 25 \times 10^{-3} m^3 = 0.025 m^3$$

بما ان الضغط ثابت فان

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

$$\frac{25 \times 10^{-3}}{300} = \frac{V_2}{400}$$

$$V_2 = 33.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = 1 \times 101325 \times (33.3 - 25) \times 10^{-3} = 841 \text{ J}$$

بما ان الشغل موجب يعني ان النظام انجز على المحيط

$$dQ = nC_p dT$$

$$= 1 \times 21.1 \times (400 - 300)$$

$$= 2110 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$\Delta U = 2110 - 841 = 1269 \text{ J}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T \quad \text{H.W.: حاول حل الفرع الثاني من المثال اعلاه باستخدام المعادلة:}$$

مثال (7):

اثبت ان ميل المنحني الاديباتيكي هو اكبر من ميل المنحني الايزوثيرمي

الحل

$$PV^\gamma = C$$

المنحني الاديباتيكي

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV = -V^\gamma dP$$

$$\frac{dP}{dV} = \frac{-\gamma PV^{\gamma-1}}{V^\gamma} = \frac{-\gamma P}{V}$$

$$PV=C$$

المنحني الايزوثيرمي

$$PdV+VdP=0 \rightarrow \frac{dP}{dV} = \frac{-P}{V}$$

مثال (8):

2mol من الهليوم يشغل حجما مقداره 20L ودرجه حرارته الابتدائية $27C^{\circ}$. تمدد تحت ضغط ثابت الى ان تضاعف حجمه ثم تمدد اديباتيكي الى ان عاد الى درجة حرارته الاصلية. ارسم العمليات في المستوي (P-V). اذا كان المعامل اديباتيكي 1.67 جد: 1- التغير الكلي في الطاقة الداخلية. 2- التغير في كمية الحرارة لكل مسار. 3- الشغل لكل مسار. 4- الشغل الكلي الذي ينجزه الهليوم.

الحل

العملية الايزوباركية 1→2

$$P_1V_1=nRT_1$$

$$P_1*20*10^{-3}=2*8.314*300$$

$$P_1 \approx 25 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

$$P_1=P_2 \quad \text{بما ان}$$

$$P_1=P_2=25 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

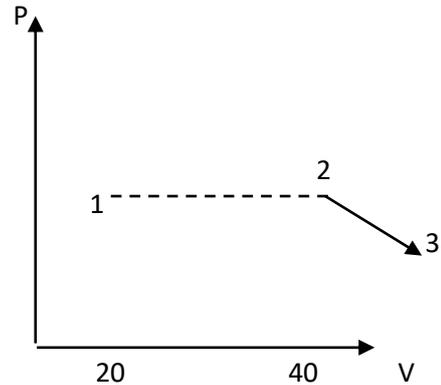
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow \frac{20}{300} = \frac{40}{T_2}$$

$$T_2=600 \text{ K}$$

العملية اديباتيكية 2→3

$$T_3V_3^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \rightarrow 300V_3^{(0.67)} = 600(40)^{(0.67)} \rightarrow V_3=113 \text{ L}$$

$$P_3V_3^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \rightarrow P_3=44165 \text{ N/m}^2$$



3-10 المشتقات الجزئية لكل من الحجم والضغط ودرجة الحرارة**1- المشتقة الجزئية للحجم V**

$$V=f(P, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

لمول واحد من غاز مثالي

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right) = \frac{R}{P}$$

$$dV = -\frac{RT}{P^2} dP + \frac{R}{P} dT$$

2- المشتقة الجزئية للضغط P

$$P=f(V, T)$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

لمول واحد من غاز مثالي

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right) = \frac{R}{V}$$

$$dP = -\frac{RT}{V^2} dV + \frac{R}{V} dT$$

3- المشتقة الجزئية لدرجة الحرارة T

$$T=f(P, V)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

لمول واحد من غاز مثالي

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{PV}{R} \right) = \frac{V}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{PV}{R} \right) = \frac{P}{R}$$

$$dT = \frac{V}{R} dP + \frac{P}{R} dV$$

3-11 دالة الحالة Stat Function

هي إحدى خواص النظام التي تعتمد فقط على حالة النظام ، ولا تعتمد على مسيرة النظام حتى وصل إلى تلك الحالة، مثل الطاقة الداخلية للنظام ، وإنتالبي النظام ، وإنتروبي النظام ، ودرجة الحرارة والحجم والضغط والكتلة والكثافة ومغناطيسية النظام كل تلك هي قيم لحالة النظام حيث تصف حالة توازن حراري لنظام ثرموديناميكي بصرف النظر عن كيفية وصول النظام إلى تلك الحالة. وبالعكس ، فإن حرارة النظام والشغل فتلك دوال للعملية حيث تعتمد قيمتها على مسار النظام بين حالتي توازن.

لكي يكون المتغير دالة حالة يجب ان يحقق الشرط:

$$\oint dx = 0$$

ويقال للتفاضل بانه تفاضل تام.

هناك شرط رياضي اخر ممكن الاستفادة منه في فحص الخواص او المتغيرات فيما اذا كانت دالة حالة ام لا:

$$z = f(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \rightarrow dz = M dx + N dy$$

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y , N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

مثال (1):

اثبت ان الحجم لواحد مول من غاز مثالي هو دالة حالة.

الحل

$$V = f(P, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

$$dV = M dP + N dT$$

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

$$N = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{P} = \frac{R}{P}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_P = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_T = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_T$$

الحجم هو دالة حالة

مثال (2):

اثبت ان الضغط لواحد مول من غاز مثالي هو دالة حالة.

الحل

$$P=f(V,T)$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dP = M dV + N dT$$

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

$$N = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{V} = \frac{R}{V}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = -\frac{R}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = -\frac{R}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T$$

الضغط هو دالة حالة

H.W اثبت ان درجة الحرارة لواحد مول من غاز مثالي هي دالة حالة.

مثال (3):

اثبت ان الشغل ليس دالة حالة

الحل

$$dW = PdV$$

الفصل الرابع

القانون الثاني للترموداينمك

القانون الثاني للثرموداينمك

4-1 مقدمة

إنّ علم الثرموداينمك يدرس ويوضح كيفية انتقال الحرارة والطاقة من جسم إلى آخر، وكيفية تحوّلها إلى أشكال أخرى مثل تحول الطاقة الحراريّة إلى طاقة ميكانيكية والتي تستخدم مثلاً في الآلات البخارية ومحركات الاحتراق الداخلي مثل محركات السيارات.

وتدرس قوانين الثرموداينمك الأنظمة الفيزيائية التي تحدث فيها تغيرات في الطاقة بسبب التأثير بالمحيط الموجودة فيه، بالإضافة لتغيرات في كميات فيزيائية أخرى مثل الحرارة والضغط، ومن أهمّ هذه القوانين هو القانون الثاني للثرموداينمك والذي يصف التغيرات التي تحدث بأي نظام وخاصة التغيرات التلقائية وغير التلقائية، ومن الأمثلة على هذه التغيرات هي عندما يبرد الجسم الساخن فإنه يحدث بشكل تلقائي حيث من المعروف في الطبيعة ان الحرارة تنتقل من جسم درجة حرارته عالية الى جسم درجة حرارته واطئة لغرض الوصول الى حالة الاتزان ، بينما عملية تحويل الجسم البارد إلى ساخن لا يحدث بشكل تلقائي إنّما تحتاج إلى طاقة لتسخينه، وكذلك عندما نضع غاز في مكان فارغ فإن هذا الغاز يتمدد ولكن لا يحدث العكس أي أنّ الغاز لا يتقلص بشكل تلقائي عند وضعه في إناء فارغ، ومن الأمثلة الأخرى أنه عند تفاعل المواد الكيميائية تلقائياً مع بعضها البعض فإنّ هذه التفاعلات تذهب إلى حالة الاتزان ولا يحدث العكس. اذن يمكن القول ان العمليات الفيزيائية التي تحدث تلقائياً تسير باتجاه حالات الاتزان.

والعمليات التلقائية لايمكن ان تنعكس الا اذا تم بذل شغل خارجي والتي تحتاج طاقة من مصدر خارجي.

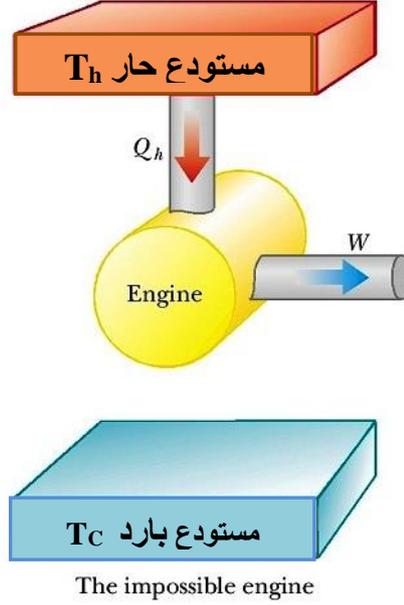
فالقانون الاول للثرموداينمك يعنى بحفظ الطاقة. اما القانون الثاني للثرموداينمك فيعنى بتبديد الطاقة.

4-2 صيغة القانون الثاني للثرموداينمك

قد وجد أكثر من صيغة لهذا القانون فكل عالم وصف القانون الثاني للثرموداينمك بصيغة تختلف عن غيره، ولكن جميعها لها نفس المعنى. يوجد ثلاث صيغ للقانون الثاني للثرموداينمك وهي:

1. صيغة كلفن للقانون الثاني

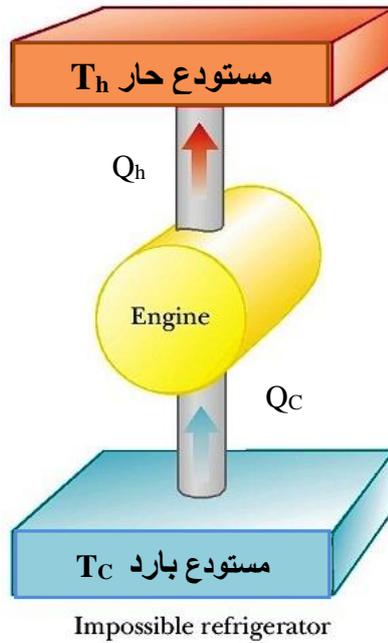
(من المستحيل ايجاد عملية نتيجتها الوحيدة امتصاص حرارة من مستودع حراري واحد Q_h و تحويلها بالكامل الى شغل ميكانيكي W) كما موضح في الشكل (4-1).



الشكل (4-1): آلة حرارية مستحيلة (صيغة كلفن – بلانك)

2. صيغة كلاوسيووس للقانون الثاني

(من المستحيل ايجاد عملية نتيجتها الوحيدة نقل حرارة Q_c من مستودع حراري درجة حرارته واطئة T_c الى اخر درجته حرارته عالية T_h بدون بذل شغل). كما موضح في الشكل (4-2).



الشكل (4-2): ثلاجة مستحيلة (صيغة كلاوسيووس)

3. صيغة إنتروبي النظام

تتزايد الإنتروبي لأي نظام معزول مع الوقت، وتميل الانتروبي بأن تصل الى نهاية عظمى سواء في النظام المعزول أو في الكون. (الإنتروبي هي عبارة عن مقياس لعدم انتظام النظام وازدياد الفوضى فيها) حيث وجد العالم الألماني رودولف كلاوسيوس بأن أي نظام يريد أن يصل إلى حالة الاتزان بشكل تلقائي أو تحدث فيه عمليات طبيعية بشكل تلقائي فإن الإنتروبي لهذا النظام إما تبقى ثابتة أو تزداد. (سيتم توضيح الإنتروبي في الفصل الخامس).

النتائج التي حصلنا عليها من القانون الثاني للثرموداينمك هي:-

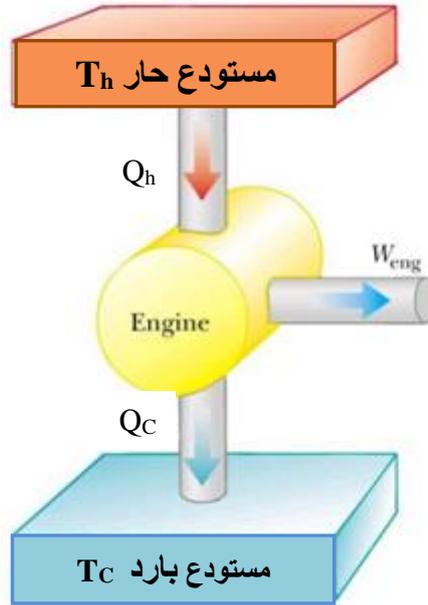
- لا يمكن بناء أي آلة تعمل بحركة أبدية.
- لا يوجد تغير تلقائي ينقل الحرارة من الجسم البارد الى الجسم الساخن أو ان الجسم البارد لا يصبح ساخن بشكل تلقائي.
- جميع العمليات التي تحدث فيها خلط بين نظامين أو أكثر تكون غير معكوسة، أي الانتروبي للخليط يكون بازياد بشكل دائم.
- أيضا أي عملية يوجد فيها ضياع لطاقة ناتج من الاحتكاك هي عملية غير معكوسة أيضا.

اذن القانون الثاني يتنبأ بان تحول الطاقة الى شغل يتطلب مصدر حراري وكذلك مستودع حراري تتسرب اليه الحرارة من الجسم الساخن. اساس عمل اي آلة حرارية يتوقف على فرق درجة الحرارة بين المستودعين الحراريين الحار والبارد، فأذا وضع المستودعين في حالة اتصال فسوف تجري الحرارة من المستودع ذي درجة الحرارة العالية الى الواطئة وبأدخال ماكنة في مسار جريان الحرارة فسوف تتحول الحرارة الى شغل. اما اذا ارغما الحرارة للانتقال من المستودع ذي درجة الحرارة الواطئة الى العالية فنستخدم مضخة حرارية اي سوف نصرف شغل.

4-3 المكنائ الحرارية:

الماكنة الحرارية هي تصميم ميكانيكي تعمل بشكل مستمر بحيث يسمح للنظام بانجاز دورة حرارية كاملة يتم من خلالها تحويل الطاقة الحرارية الى شغل. للحصول على شغل مستمر يجب ان تعاد الدورة عدة مرات.

فتأخذ حرارة Q_h من المستودع الحار وتلفظ حرارة Q_c للمستودع البارد وتنتج شغل W , كما موضح في الشكل (4-3).



الشكل (4-3): ماكينة حرارية

وصافي الشغل يساوي الفرق بين درجة حرارة المستودع الحار والبارد.

$$W = Q_h - Q_c \dots\dots\dots(1)$$

4-3-1 ماكينة كارنو :

قام العالم الفرنسي Sadi Carnot في سنة 1824 بتصميم ماكينة حرارية مثالية، بحيث انه لا يمكن بأي حال من الأحوال تصميم ماكينة حرارية تعمل بين مستودعين حراريين تكون كفاءتها أعلى من كفاءة ماكينة كارنو التي تعمل بين نفس المستودعين الحراريين. وهي تتكون مما يلي:

1- اسطوانة ذات جدران عازلة مثالية (غير موصلة للحرارة) وقعرها موصل جيد، ويغلق الاسطوانة مكبس يكون من مادة عازلة مثالية عديمة الاحتكاك. والمادة المشغلة في داخلها هي غاز مثالي.

2- المستودع الحراري (تسحب منه الحرارة للماكينة) هو جسم حار محفوظ بدرجة حرارة ثابتة T_h , السعة الحرارية للمصدر مالا نهاية لذا فهو يزود الماكينة بأي كمية من الحرارة مع بقاء درجة حرارته ثابتة، وقمة المستودع تكون موصلة.

3- مستقبل حراري وهو جسم بارد محفوظ بدرجة حرارة ثابتة T_C لأي كمية من الحرارة تعطى إليه, وايضا سعته الحرارية مالانهاية فتبقى درجة حرارته ثابتة وايضا قمة المستقبل تكون موصلة.

فالمادة المشغلة في داخلها تبقى ثابتة. ولكي تعمل هذه الماكنة على تحويل الحرارة الى شغل بأقل قدر من التبديد يجب ان تكون عملياتها عكوسة وفق دورة. ولكي نحصل على عملية عكوسة يجب ان تكون حركة المكبس بطيئة.

1-1-3-4 مراحل دورة ماكينة كارنو

تتألف من شوطين كل شوط فيه عمليتين ثرموداينميكيتين:

1- عملية تمدد ايزوثرمية $B \leftarrow A$ عند درجة حرارة T_h

توضع الاسطوانة بتماس مع المستودع الحار الذي درجة حرارته T_h (المصدر) ويمتص الغاز كمية من الحرارة Q_h , فيتمدد **تمددا ايزوثرميا** من الحجم الابتدائي V_A الى V_B ومن الضغط الابتدائي P_A الى P_B فينجز الغاز شغل على المكبس, اي ان الماكنة تمتص حرارة من المصدر وتحوله الى شغل لرفع المكبس W_{AB} .

2- عملية تمدد اديباتيكية $C \leftarrow B$

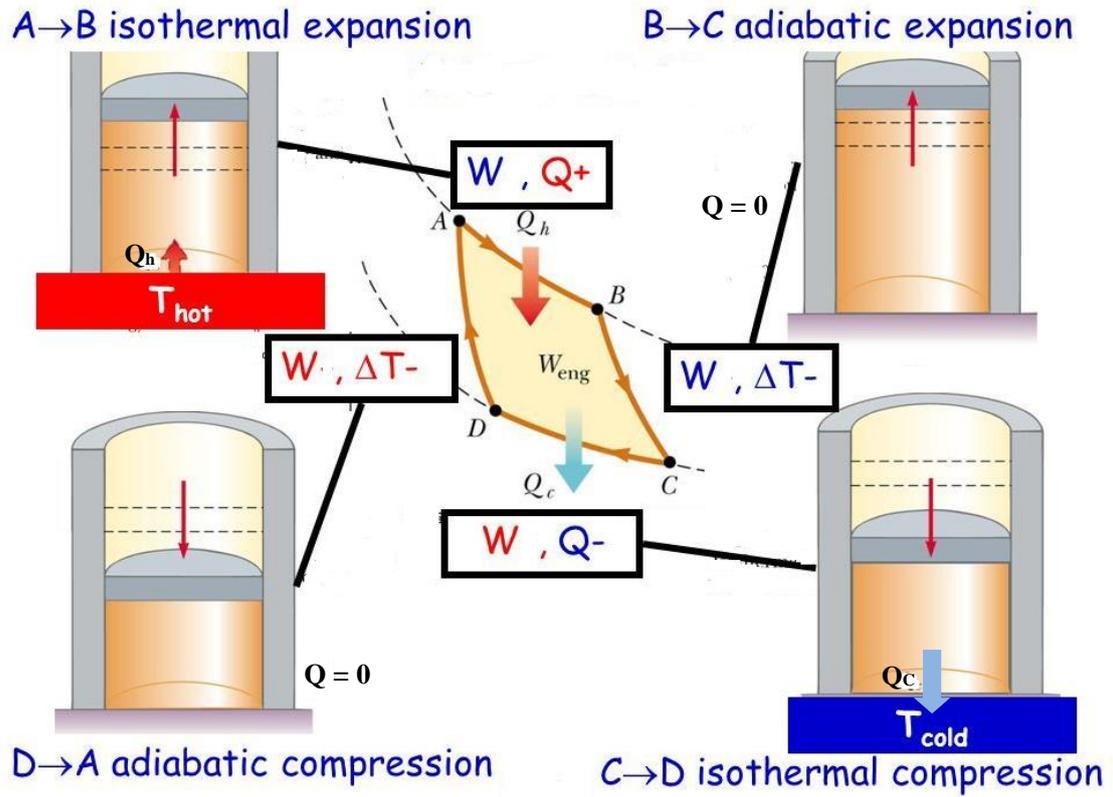
بلغ الحجم V_B والضغط P_B فنبعد الاسطوانة عن المستودع الحار ويسمح للغاز ان يستمر في **تمدده بعملية اديباتيكية** فتهدب درجة الحرارة حتى تصبح T_C ويهدب الغاز شغل لرفع المكبس الى الاعلى W_{BC} .

3- عملية انضغاط ايزوثرمية $D \leftarrow C$ عند درجة حرارة T_c

عندما تهدب درجة الحرارة الى T_C نوقف المكبس ونضع الغاز بحالة تماس مع المستودع ذي درجة الحرارة الواطنة T_C ويكون الحجم هنا V_C والضغط P_C . الان ندفع المكبس داخل الاسطوانة اي نضغط الغاز ويكون **انضغاط ايزوثرمي**. فالماكنة تحول الشغل الى حرارة تنتسرب الى المستودع البارد Q_C اي ان الشغل هنا يكون مبذول على الغاز W_{CD} .

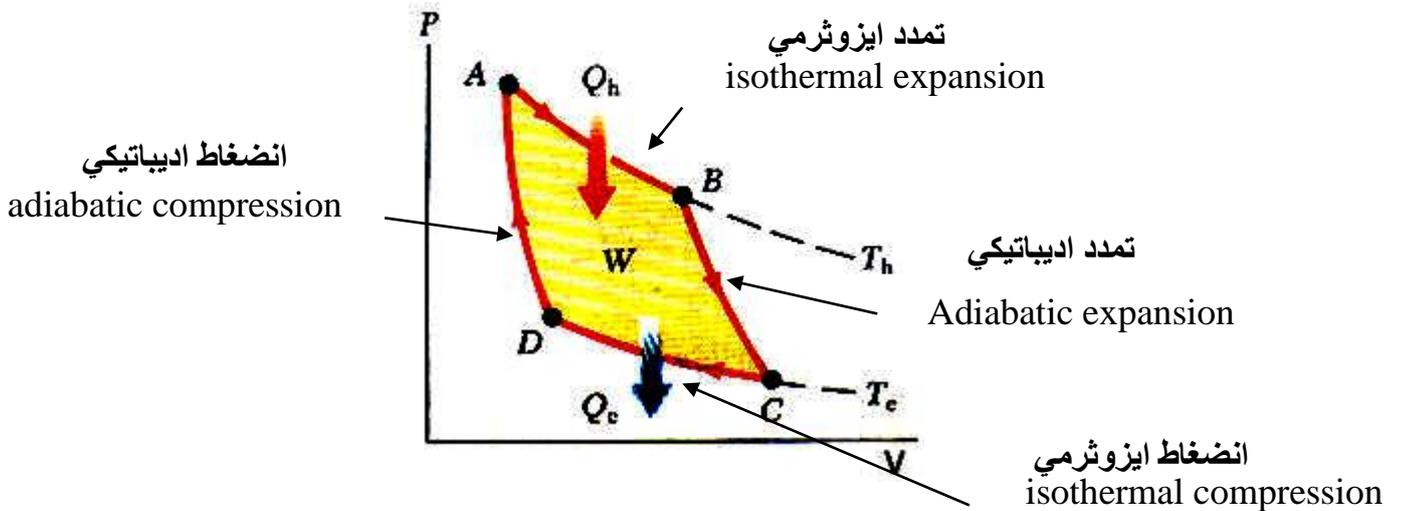
4- عملية انضغاط اديباتيكية $A \leftarrow D$

عندما يبلغ الحجم V_D والضغط P_D نبعد الاسطوانة عن المستودع البارد ونستمر بكبس الغاز اي **نضغطه بعملية اديباتيكية** حتى يعود لحجمه وضغطه الاصلي اي V_A و P_A وترتفع درجة الحرارة الى T_h ويكون الشغل المبذول على الغاز W_{DA} . وهذه المراحل موضحة في الشكل (4-4).



الشكل (4-4): مراحل عمل ماكينة كارنو

يوضح الشكل (4-5) منحنى تغير الضغط مع الحجم PV diagram لدورة كارنو.



الشكل (4-5): مراحل دورة كارنو

4-3-1-2 كفاءة ماكينة كارنو:

تعرف كفاءة الماكينة η بأنها نسبة الشغل الخارج من الماكينة الى الحرارة الداخلة اليه اي ان:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \dots\dots\dots(2)$$

لإيجاد كفاءة ماكينة كارنو سنقوم باستخدام دورة كارنو الممثلة على منحنى الضغط والحجم في الشكل أعلاه. حيث أن الكفاءة تعطى بالمعادلة التالية:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \dots\dots\dots(3)$$

في العملية $B \leftarrow A$ تكون درجة الحرارة ثابتة وبالتالي فإن التغير في الطاقة الداخلية ΔU يساوي صفراً، وعليه تكون كمية الحرارة Q_h التي امتصها الغاز من المستودع الحار يساوي الشغل المبذول W_{AB}

$$Q_h = W_{AB} = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \dots\dots\dots(4)$$

وبنفس الطريقة تكون كمية الحرارة Q_c التي يفقدها الغاز في المرحلة $D \leftarrow C$ تساوي الشغل W_{CD}

$$-Q_c = W_{CD} = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$Q_c = W_{CD} = nRT_c \ln \frac{V_C}{V_D} \dots\dots\dots(5)$$

بقسمة المعادلة (5) على (4) نحصل على:

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h} \cdot \frac{\ln (V_C / V_D)}{\ln (V_B / V_A)} \dots\dots\dots(6)$$

الان نوجد قيمة المقدار $\frac{\ln (V_C / V_D)}{\ln (V_B / V_A)}$ من خلال الخطوات التالية:

حيث انه معادلة الحالة لغاز عند عملية أديباتيكية تعطى بالعلاقة التالي:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

نطبق ذلك على العملية الأديباتيكية $C \leftarrow B$ والعملية الأديباتيكية $A \leftarrow D$ نحصل على:

$$T_h V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \dots\dots\dots(7)$$

$$T_h V_A^{\gamma-1} = T_C V_D^{\gamma-1} \dots\dots\dots(8)$$

بتقسيم المعادلتين (7) على (8) نحصل على:

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

وبهذا تكون المعادلة (6) بالصورة التالية:

$$\frac{Q_C}{Q_h} = \frac{T_C}{T_h} \dots\dots\dots(9)$$

وبذلك تكون كفاءة ماكينة كارنو هي:

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_h} = 1 - \frac{T_C}{T_h} = \frac{T_h - T_C}{T_h} \dots\dots\dots(10)$$

مثال (1)

ماكينة بخارية بدرجة حرارة 500 K. الحرارة الناتجة تغير الماء الى بخار يسيطر على مكبس الماكينة. فاذا كانت درجة حرارة العادم 300 K. احسب:

(a) الكفاءة القصوى للماكينة البخارية.

(b) اقصى شغل يمكن ان تؤديه الماكينة في كل دورة اذا امتصت J 200 من الحرارة من المستودع الحار ؟

الحل

$$a) \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\eta = 1 - \frac{300}{500} = 0.4 = 40\%$$

وهذه تمثل اعلى كفاء يمكن الحصول عليها في مثل هذه الظروف

$$b) \eta = \frac{W}{Q_h} \rightarrow W = 0.4 \times 200 = 80 \text{ J}$$

مثال (2)

محرك كارنو يعمل بين خزانين في درجة حرارة 450K و 350K. اذا امتص المحرك 100J من الحرارة في كل دورة . احسب:

a. كمية الحرارة المفقودة.

b. كفاءة المحرك.

c. الشغل المنجز في كل دورة

الحل

(a)

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h}$$

$$Q_c = Q_h \frac{T_c}{T_h} = \frac{100 \times 350}{450} = 77.7 \text{ J}$$

(b)

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 0.22 = 22\%$$

(c)

$$W = Q_h - Q_c = 22.2 \text{ J}$$

الشكل اعلاه يوضح الجزء الأساسي من المحرك والذي يسمى المكبس Piston. يتصل المكبس بعمود الحركة crank shaft. وبدوران عمود الحركة يمكن إعادة المكبس إلى وضعه الابتدائي كما ويعمل هذا الجزء على تحويل الحركة العمودية للمكبس إلى حركة دائرية.

1-2-3-4 مراحل عمل ماكينة الكازولين:

تمر ماكينة الكازولين بستة مراحل وفيما يلي وصف لهذه المراحل :

(1) **مرحلة الأخذ:** يبدأ المكبس عمله في الحركة من أعلى موضع له ليتحرك إلى الأسفل حيث يكون صمام الإدخال Intake valve مفتوح ليدخل خليط من الوقود والهواء إلى داخل اسطوانة الاحتراق. وتكون نسبة الوقود صغيرة بالنسبة للهواء ولكن كافية لإحداث الاحتراق.

(2) **مرحلة الانضغاط:** يغلق صمام الأخذ عندما يبدأ المكبس في الحركة للأعلى ليضغط خليط الوقود والهواء وترتفع درجة حرارته تدريجياً ليساعد على رفع كفاءة الاحتراق.

(3) **مرحلة الاحتراق:** في اللحظة التي يصل فيها المكبس إلى أعلى ارتفاع له يصبح الخليط عند ضغط عالي تنطلق شرارة كهربائية لينتج عنها احتراق (انفجار) للوقود المكون للخليط فترتفع كلا من درجة الحرارة والضغط ارتفاعاً هائلاً وتكون هذه المرحلة تحت **حجم ثابت** لان العملية تتم بسرعة.

(4) **مرحلة القوة:** يدفع الغاز المكبس بقوة للأسفل مما ينتج عنه انخفاض الضغط ودرجة الحرارة.

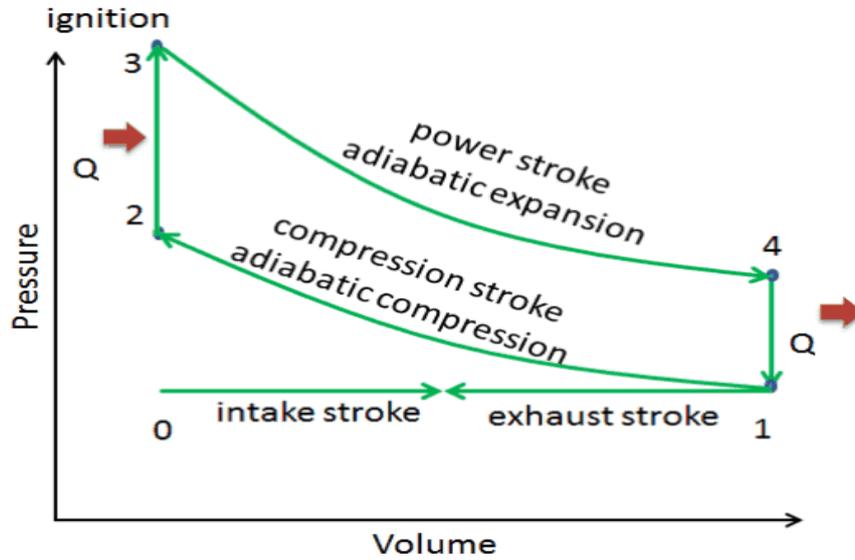
(5) **مرحلة صمام العادم:** عندما يصل المكبس في حركته للأسفل إلى أدنى قيمة له يفتح صمام العادم لتخرج نواتج الاحتراق من المكبس ومنه إلى العادم.

(6) **مرحلة العادم:** يتحرك المكبس إلى الأعلى نتيجة لدوران ناقل الحركة طاردا ما تبقى من نواتج الاحتراق ليبدأ دورة جديدة بسحب كمية جديدة من الهواء والوقود.

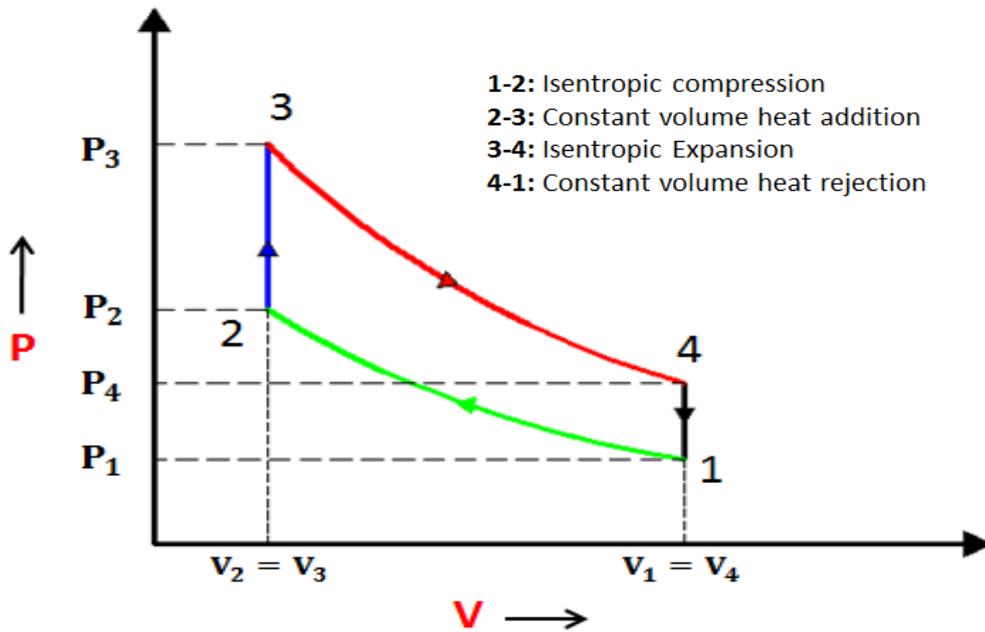
أن حركة المكبس كانت دائما حركة عمودية للأعلى وللأسفل ولكن هذه الحركة تتحول بواسطة الجزء المغمور في الزيت (لتقليل الاحتكاك) من الحركة العمودية إلى حركة دائرية ليأخذها عمود ناقل الحركة crank shaft ليدير عجلات السيارة والتي ستحرك السيارة للأمام أو للخلف.

4-3-2-2 مراحل دورة ماكينة الكازولين (دورة اوتو Otto Cycle)

في المراحل الستة التي تم وصفها في ماكينة الكازولين تم إهمال عدد من العوامل مثل الاحتكاك والتفاعل الكيميائي بين الوقود والهواء والحرارة المفقودة عبر الاسطوانة، وهذا ما قام به العالم أوتو لحساب الكفاءة لهذا المحرك حيث افترض أن الغاز داخل الاسطوانة هو غاز مثالي وان الاحتكاك مهمل ولا يوجد فقدان في الحرارة. ويتمثل المراحل الستة على منحنى الضغط والحجم نحصل على الشكل (4-7) والشكل (4-8) يوضح دورة اوتو



الشكل (4-7): مراحل عمل ماكينة الكازولين



الشكل (4-8): دورة اوتو

(1) المرحلة من 1 ← 2 (مرحلة الانضغاط): تمثل انضغاط الغاز في عملية اديباتيكية حيث يقل الحجم من V_1 إلى V_2 وترتفع درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 ويزداد الضغط من P_1 إلى P_2 وكما موضح في المعادلات التالية:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \dots\dots\dots(11)$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \dots\dots\dots(12)$$

(2) العملية من 2 ← 3 (مرحلة الاحتراق): يزداد الضغط ويصبح P_3 وتزداد درجة الحرارة من T_2 إلى T_3 مع بقاء الحجم ثابت ويمتص النظام كمية حرارة Q_h من الاشتعال.

$$Q_h = \int_{T_2}^{T_3} C_v dT = C_v (T_3 - T_2) \dots\dots\dots(13)$$

(3) المرحلة من 3 ← 4 (مرحلة القوة): تمثل تمدد الغاز في عملية اديباتيكية حيث يتوقف امداد الحرارة ويزداد الحجم من V_2 إلى V_1 وتقل درجة الحرارة من T_3 إلى T_4 ويقل الضغط من P_3 إلى P_4 وكما موضح في المعادلة التالية:

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \dots\dots\dots(14)$$

$$P_3 V_3^\gamma = P_4 V_1^\gamma \dots\dots\dots(15)$$

حيث ($V_1=V_4$) و ($V_2=V_3$)

(4) المرحلة من 4 ← 1 (مرحلة صمام العادم): تنخفض درجة الحرارة من T_4 إلى T_1 وينخفض الضغط من P_4 إلى P_1 نتيجة لفتح صمام العادم ويعود الضغط إلى الضغط الجوي ويفقد النظام كمية حرارة Q_c مع بقاء الحجم ثابت. وتكون كمية الحرارة المفقودة هي:

$$-Q_c = \int_{T_4}^{T_1} C_v dT = C_v (T_1 - T_4)$$

$$Q_c = \int_{T_4}^{T_1} C_v dT = C_v (T_4 - T_1) \dots\dots\dots(16)$$

(5) مرحلة العادم و مرحلة الأخذ: تكونان غير مؤثرتان في الحسابات لانهما متعاكستان.

4-3-2-3 كفاءة ماكينة كارنو:

الشغل الكلي المنجز يساوي:

$$\begin{aligned} W &= Q_h - Q_c \\ &= C_V(T_3 - T_2) - C_V(T_4 - T_1) \end{aligned}$$

بما ان الكفاءة لدورة حرارية تساوي:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_h} \\ &= \frac{C_V(T_3 - T_2) - C_V(T_4 - T_1)}{C_V(T_3 - T_2)} \end{aligned}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \dots\dots\dots(17)$$

ب طرح المعادلتين (11) و (14) المذكورة سابقا

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \dots\dots(11)$$

$$T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \dots\dots(14)$$

نحصل على مايلي:

$$T_4 V_1^{\gamma-1} - T_1 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} - T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$V_1^{\gamma-1} (T_4 - T_1) = V_2^{\gamma-1} (T_3 - T_2)$$

$$\frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}} \dots\dots\dots(18)$$

إذا افترضنا أن $r = \frac{V_1}{V_2}$ وهي نسبة الانضغاط "compression ratio" فإن الكفاءة تعطى بالعلاقة التالية:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \dots\dots\dots(19)$$

ويمكن ان نكتب معادلة (18) بدلالة الضغط بأستخدام معادلة (12):

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \implies \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{V_2}{V_1}$$

فأذا رفع الطرفين للاس (γ-1) نحصل على:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

اذن معادلة (18) تصبح بالشكل التالي:

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \dots\dots\dots(20)$$

مثال (1)

احسب كفاءة ماكنة كازولين فيها r=9 و γ = 1.5 .

الحل

$$\eta = 1 - \frac{1}{9^{0.5}} = 0.67 = 67\%$$

مثال (2)

الكفاءة النظرية القصوى لمحرك كازولين معتمد على دورة كارنو هي 30% اذ يطرد هذا المحرك غازاته الى الجو بدرجة حرارة 300 K. (a) ما هي درجة الحرارة في الاسطوانه فوراً بعد الاحتراق؟ (b) اذا أمتص المحرك الحراري J 837 من الحرارة من الخزان الحار اثناء كل دورة ما مقدار الشغل المنجز في كل دورة؟

الحل

a)

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$T_h = \frac{T_c}{1 - \eta} = \frac{300}{1 - 0.3} = 429 \text{ K}$$

$$\text{b) } \eta = \frac{W}{Q_h} \Rightarrow W = 0.3 \times 837 = 251 \text{ J}$$

4-3-3 ماكنة الديزل Diesel Engine

سميت بهذا الاسم نسبة الى اسم مخترعها العالم الالماني ديزل تعرف عادة بماكنة الوقود الزيتي. وهي من مكائن الاحتراق الداخلي وتستعمل الماكنة من هذا النوع وقود اقل تطايرا من ذلك المستخدم في دورة اوتو (يعرف بزيت الغاز وهو زيت ثقيل مقارنة بالبنزين). مراحل دورة هذه الماكنة مشابه لمراحل دورة اوتو مع وجود فرق رئيسي وهو ان عملية الاحتراق تتم تحت ضغط عالي لاحداث الاحتراق بدون استخدام شمعات احتراق, لذا هذه الماكنة تعتبر اكثر نشاطا من ماكنة اوتو حيث ان الضغط في الاسطوانة يبلغ احيانا 35atm . وهي مكونة من اسطوانة ومكبس, والاسطوانة مزودة بصمام لدخول الهواء واخر لدخول زيت ثقيل. وكذلك يوجد صمام لخروج نواتج الاحتراق.

4-3-3-1 مراحل عمل ماكنة الديزل:

وهو يتألف من خمسة اشواط:

(1) **شوط الامتصاص:** يفتح صمام الهواء ويدخل هواء نقي خلال المرشح ويكون عند ضغط ثابت وهو الضغط الجوي (1atm).

(2) **شوط الكبس:** تكون جميع الصمامات مغلقة وينكس الهواء وينضغط بعملية اديباتيكية ويقبل الحجم من V_1 الى V_2 ويزداد الضغط من P_1 الى P_2 وتزداد درجة الحرارة من T_1 الى T_2 حسب العلاقة التالية:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

(3) **شوط ادخال الزيت:** يفتح صمام الرش ويرش الزيت الى داخل الاسطوانة وتزداد درجة حرارة الزيت تلقائيا ويبقى الضغط ثابت, وتأخذ كمية حرارة Q_h ويزداد الحجم من V_2 الى V_3 وتزداد درجة الحرارة من T_2 الى T_3 نتيجة الاحتراق, تعطى كمية الحرارة الممتصة Q_h بالعلاقة التالية:

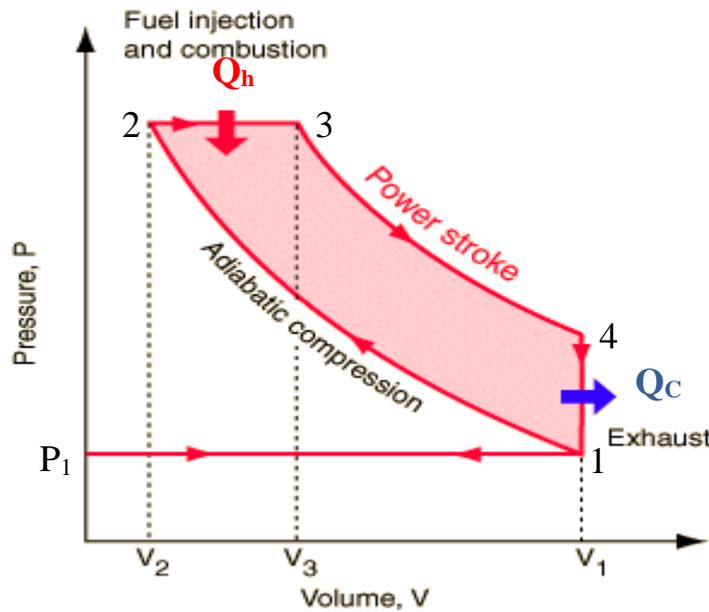
$$Q_h = C_p(T_3 - T_2) \dots\dots\dots(21)$$

(4) **شوط الشغل:** وهنا تكون جميع الصمامات مغلقة ويسمح لمزيج الغاز بالتمدد بعملية اديباتيكية فيهبط الضغط من P_3 الى P_4 وصولا الى ضغطه الاصلي ويزداد الحجم من V_3 الى V_4 .

(5) **شوط التفريغ:** يفتح صمام الخروج لغرض طرد فضلات مزيج الغاز خارج الاسطوانة ويهبط الضغط الى قيمته الاصلية P_1 عند حجم ثابت V_1 وتطرد كمية حرارة Q_c وتقل درجة الحرارة من T_4 الى T_1 وتعطى كمية الحرارة Q_c بالعلاقة التالية:

$$Q_c = C_v(T_4 - T_1) \dots\dots\dots(22)$$

وبتمثيل مراحل ماكنة الديزل على منحنى الضغط والحجم نحصل على الشكل (4-9) التالي:



الشكل (4-9): دورة الديزل

خلال التمدد والانضغاط الاديباتيكي لا يوجد تغير في كمية الحرارة Q اي ان:

$$dQ = \Delta U + W$$

$$0 = \Delta U + W$$

$$W = \Delta U$$

لإيجاد الكفاءة لهذه الدورة سنقوم بإيجاد كمية الحرارة المكتسبة Q_h وكمية الحرارة المفقودة Q_c .
وحيث أن هاتان العمليتان تتمان واحده عند حجم ثابت و الاخرى عند ضغط ثابت وعليه:

$$\eta = 1 - \left(\frac{Q_c}{Q_h} \right)$$

$$-dQ_c = \int_4^1 n C_V dT \rightarrow Q_c = n C_V (T_4 - T_1) \quad \text{العملية 4} \leftarrow 1$$

$$dQ_h = \int_2^3 n C_p dT \rightarrow Q_h = \int_2^3 n C_p (T_3 - T_2) \quad \text{العملية 2} \leftarrow 3$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{n C_V (T_4 - T_1)}{n C_p (T_3 - T_2)} \right)$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} \right) \dots \dots \dots (23)$$

وهذه النتيجة تمثل كفاءة ماكينة الديزل بدلالة درجة الحرارة

Refrigerator 4-3-4

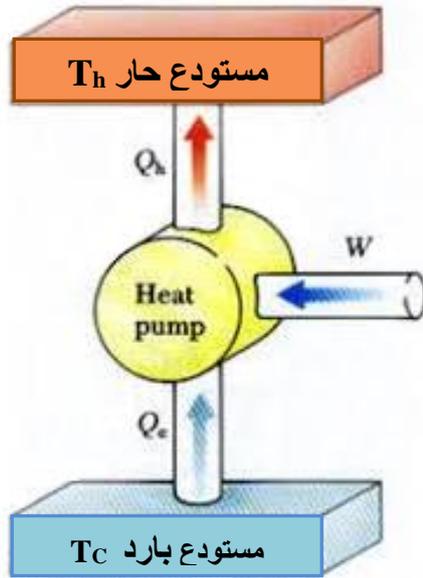
يمكن اعتبار الثلاجة ماكينة حرارية تشتغل بالاتجاه المعاكس اي تأخذ الحرارة من خزان درجة حرارة واطئه بواسطة شغل ميكانيكي يجهزه مكبس ثم تلفظ في خزان درجة حرارته عالية اي ان الحرارة تضخ من داخل الثلاجة حيث الحرارة واطئة الى المحيط الخارجي ذي درجة الحرارة العالية ببذل شغل ميكانيكي.

يمثل الشكل (4-10) مخطط الثلاجة

Q_c تمثل الحرارة التي تسحب من باطن الثلاجة بواسطة ملف موجود في داخلها.

W الشغل الذي ينجزه المحرك

Q_h الحرارة التي تدفع الى الخارج عن طريق ملف التبريد الموجود خارج الثلاجة.



الشكل (4-10): مخطط ماكينة الثلاجة

$$W = Q_h - Q_c \dots\dots\dots(24)$$

$$\eta = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \dots\dots\dots(25)$$

$$\eta = \frac{T_c}{T_h - T_c} \dots\dots\dots(26)$$

تسمى كفاءة الثلاجة بمعامل الانجاز

مثال (1):

ماكينة يفترض انها تعمل وفقا لدورة الديزل المثالية. اذا كانت حرارتها الصغرى 21°C و العظمى 1370°C وضغط الهواء عند بدء الدورة هو 1atm و نسبة الانضغاطية هي 13 . على فرض ان $\gamma = 1.41$. احسب كل من:

(1) اعلى ضغط في الدورة.

(2) درجة الحرارة عند نهاية عملية التمدد.

الحل

$$r = \frac{V_1}{V_2} = 13$$

$$T_1 = 21 + 273 = 294\text{K}$$

$$T_3 = 1370 + 273 = 1643\text{K}$$

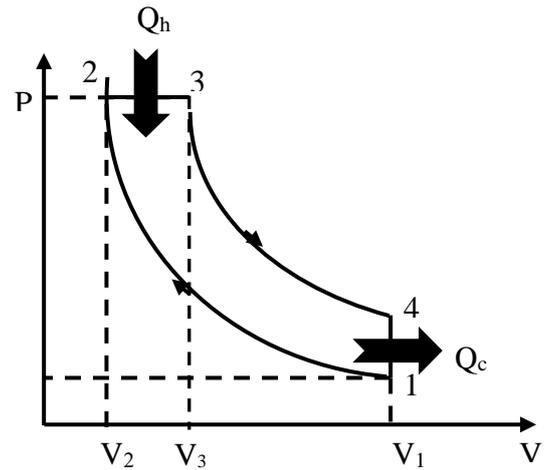
لايجاد اعلى ضغط في الدورة P_2 .

العملية $1 \leftarrow 2$ عملية ادياباتيكية

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 1 \left(\frac{13}{1} \right)^{1.41} = 37.21 \text{ atm}$$

$$P_2 = P_3 = 37.21 \text{ atm}$$



لايجاد درجة الحرارة (T_4) عند نهاية عملية التمدد؛ علينا ايجاد T_2 و $\frac{V_3}{V_2}$.

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

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_2 = 294 * \left(\frac{1}{37.21} \right)^{\frac{0.41}{1.41}} = 842 \text{ K} \quad \text{لايجاد } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \text{ (يمكن T2)}$$

استخدام

$$\frac{V_3}{V_2} \text{ لايجاد}$$

العملية 2 ← 3 عملية ايسوباركية

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{T_2}{T_3} \rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{842}{1643} = 0.512$$

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{1643}{842} = 1.953$$

و لايجاد T_4 :

العملية 3 ← 4 عملية ادياباتيكية

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} \rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_2} = 1.953, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{13}{1}$$

$$\frac{V_4}{V_2} = \frac{13}{1}$$

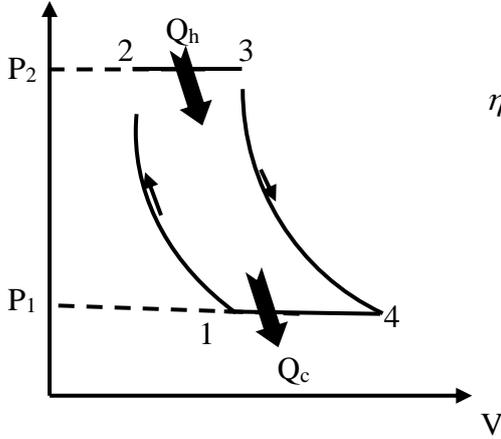
$$\frac{V_3/V_2}{V_1/V_2} = \frac{V_3}{V_1} = \frac{1.953}{13}$$

$$T_4 = 1643 \left(\frac{1.953}{13} \right)^{1.41-1} = 1643 * 0.497 = 755.3 \text{ K}$$

$$= 755.3 - 273 = 482.3^\circ \text{C}$$

مثال (2):

الشكل التالي يمثل مخطط للضغط والحجم (P,V) لدورة غاز مثالي . جميع العمليات كوازيستاتيكية, اثبت ان كفاءة هذه الماكنة هي:



$$\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

الحل

$$-Q_c = C_p \int_{T_4}^{T_1} dT \quad \rightarrow \quad -Q_c = C_p(T_1 - T_4) \quad \rightarrow \quad Q_c = C_p(T_4 - T_1)$$

$$Q_h = C_p \int_{T_2}^{T_3} dT \quad \rightarrow \quad Q_h = C_p(T_3 - T_2)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

وبما ان المسار (1 → 2) و المسار (3 → 4) يمثلان عمليات اديباتيكية فان

$$(1 \rightarrow 2) \quad T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$(3 \rightarrow 4) \quad T_4 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

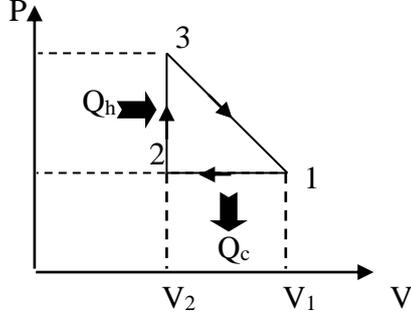
بالطرح

$$(T_4 - T_1) P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = (T_3 - T_2) P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \rightarrow \quad \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = \frac{P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \rightarrow \quad \eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

مثال (5):

في الشكل المجاور اثبت ان الكفاءة تعطى بالعلاقة: $\eta = 1 - \gamma \left(\frac{(V_1/V_2) - 1}{(P_3/P_2) - 1} \right)$



الحل

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$-Q_c = n C_p (T_2 - T_1) \quad \rightarrow \quad Q_c = n C_p (T_1 - T_2)$$

$$Q_h = n C_v (T_3 - T_2)$$

$$\eta = 1 - \gamma \left(\frac{T_1 - T_2}{T_3 - T_2} \right)$$

العملية 1 ← 2 عملية ايسوباريكية:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \quad \rightarrow \quad T_1 = T_2 \frac{V_1}{V_2}$$

العملية 2 ← 3 عملية ايسوكوركية:

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3} \quad \rightarrow \quad T_3 = T_2 \frac{P_3}{P_2}$$

$$\eta = 1 - \gamma \left(\frac{T_2 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) - T_2}{T_2 \left(\frac{P_3}{P_2} \right) - T_2} \right)$$

$$\eta = 1 - \gamma \left(\frac{(V_1/V_2) - 1}{(P_3/P_2) - 1} \right)$$

مثال (6):

إذا كان معامل الانجاز لثلاجه يساوي نصف معامل انجاز ثلاجة كارنو التي تعمل بين مستودعين درجتى حرارتهما 200 K و 400 K و تمتص 600 J من المستودع الواطئ الدرجة. ما هو مقدار كمية الحرارة المفقودة الى المستودع العالى الدرجة الحرارة.

الحل

معامل الانجاز لثلاجة كارنو

$$\eta = \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{200}{400 - 200} = 1/2$$

معامل الانجاز للثلاجة الثانية = 1/2

$$\frac{1}{2} = \frac{600}{Q_h - 600}$$

$$Q_h = 1800 \text{ J}$$

مثال (7):

ثلاجة كارنو تعمل بين مستودعين درجة حرارتهما 0 °C و 100 °C.

(1) ما عدد الجولات المفقودة الى المستودع العالى الدرجة عندما يمتص 1000 J من المستودع المنخفض الدرجة.

(2) معامل الانجاز.

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}$$

$$\frac{Q_h}{373} = \frac{1000}{273} \rightarrow Q_h = 1367 \text{ J}$$

$$\eta = \frac{273}{373 - 273} = 2.73$$

$$P_5 V_5 = nRT_5 \Rightarrow P_5 = \frac{nRT_5}{V_5} = \frac{0.244 * 0.082 * 3000}{3} = 2 \text{ atm}$$

$$W_{12} = P \Delta V = P (V_2 - V_1) = 2 \times (5 - 3) = 4 \text{ atm.L} = 405 \text{ J}$$

$$W_{23} = 0 \text{ عملية ايسوكوركية}$$

$$W_{34} = P (V_2 - V_1) = 1 \times (3 - 5) = -2 \text{ atm.L} = -203 \text{ J}$$

$$W_{41} = 0 \text{ عملية ايسوكوركية}$$

$$W = W_{12} + W_{34} = 202 \text{ J}$$

$$Q_{12} = n C_p (T_2 - T_1) = 0.244 \times 21 \times (500 - 300) = 1025 \text{ J}$$

$$Q_{23} \text{ (حرارة خارجة)}$$

$$Q_{34} \text{ (حرارة خارجة)}$$

$$Q_{41} = n C_v (T_4 - T_1) = 0.244 \times 20 \times (300 - 150) = 732 \text{ J}$$

$$Q = Q_{12} + Q_{41} = 1757 \text{ J}$$

$$\eta = \frac{202}{1757} \times 100 \% = 11.5\%$$

H.W. ارسم العمليات في مخطط P-T .

مثال (9):

إذا كانت درجة حرارة المستودع الواطئ الدرجة في ماكينة كارنو 280K وكفاءتها 40%. أريد زيادة كفاءة هذه الماكينة إلى 50%. (أ) ما عدد درجات الحرارة التي يجب أن يزدادها المستودع العالي الدرجة إذا بقيت درجة حرارته المستودع الواطئ الدرجة ثابتة.
(ب) ما عدد درجات الحرارة التي يجب أن ينقصها المستودع الواطئ الدرجة إذا بقيت درجة حرارة المستودع العالي الدرجة ثابتة.

الحل

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$0.4 = \frac{T_h - 280}{T_h}$$

$$T_h = 467 \text{ K}$$

$$0.5 = \frac{T_h - 280}{T_h}$$

$$T_h = \frac{280}{0.5} = 560 \text{ K}$$

$$\Delta T_h = 560 - 467 = 93 \text{ K}$$

$$0.5 = \frac{467 - T_c}{467}$$

$$T_c = 234 \text{ K}$$

$$\Delta T_c = 280 - 234 = 46 \text{ K}$$

مثال (10):

تمتص ماكنه كارنو 418J من مستودع درجة حرارته 400K في كل دورة وتلفظ 334.4J للمستودع الواطئ الدرجة . (1) فما درجة حرارة المستودع الواطئ الدرجة. (2) ما الكفاءة الحرارية لهذه الماكه.

الحل

$$\frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$T_c = \frac{400 \times 334.4}{418} = 320 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{400 - 320}{400} = 0.2 \times 100\% = 20\%$$

مثال (11):

تأخذ ثلاجة كارنو حرارة من ماء درجه حرارته 0°C وتلفظ حراره الى غرفة درجة حرارتها 27°C. فاذا فرض ان 50g من الماء في درجة 0°C قد تحولت الى جليد.

(1) ما مقدار الطاقة التي جهزت الثلاجة. (2) ما مقدار الحرارة التي لفظت الى الغرفة.

علما ان الحرارة الكامنة لانصهار الماء 80 Cal/g.

الحل

$$Q_c = m L$$

$$Q_c = 50 \times 80 = 4000 \text{ cal}$$

$$= 4000 \times 4.2 = 16800 \text{ J}$$

$$\frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$Q_h = \frac{16800 \times 300}{273} = 18462 \text{ J}$$

مثال (12):

تعمل ماكينة كارنو بين مستودعين حراريين درجة حرارتهما 400K و 300K. (1) اذا كانت الماكينة تمتص 5016J من المستودع الذي درجه حرارته 400K في كل دوره. ما عدد الجولات التي تلفظها الى المستودع الذي درجه حرارته 300K. (2) اذا عكست هذه الماكينة و اصبحت ثلاجة و امتصت 5016J من المستودع الذي درجه حرارته 300K. ما عدد الجولات التي تلفظها للمستودع الذي درجه حرارته 400K. (3) ما عدد الجولات التي تنتج اذا تحول الشغل الميكانيكي اللازم لتشغيل الثلاجة في الفرع (2) الى حرارة مباشرة.

الحل

$$\frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$\frac{300}{400} = \frac{Q_c}{5016} \Rightarrow Q_c = 3762 \text{ J}$$

$$\frac{300}{400} = \frac{5016}{Q_h} \Rightarrow Q_h = 6688 \text{ J}$$

$$W = 6688 - 5016 = 1672 \text{ J}$$

مثال (13):

جسمان متماثلان كتلة كل واحد منهما m و درجة حرارتهما على التوالي T_1 , T_2 وسعاتهما الحرارية متساوية C_p استخدمنا كخزانين لماكنة حرارية. اثبت ان الشغل المبذول من قبل هذه الماكينة يعطى بالعلاقة :

$$W = C_p (T_1 + T_2 - 2T_f)$$

حيث ان $T_1 > T_2$. وان T_f هي درجة الحرارة النهائية لكلا الجسمين. علما ان الضغط المسلط على الجسمين ثابت ولا يحدث تغير في حالتها.

الحل

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} m C_p dT$$

$$-Q_h = \int_{T_i}^{T_f} m C_p dT = m C_p (T_f - T_i)$$

$$Q_h = m C_p (T_i - T_f)$$

$$Q_c = \int_{T_2}^{T_f} m C_p dT = m C_p (T_f - T_2)$$

$$W = Q_h - Q_c$$

$$W = m C_p (T_i - T_f) - m C_p (T_f - T_2)$$

$$W = m C_p [T_i + T_2 - 2T_f]$$

الفصل الخامس

الانتروبي

الانتروبي "Entropy"

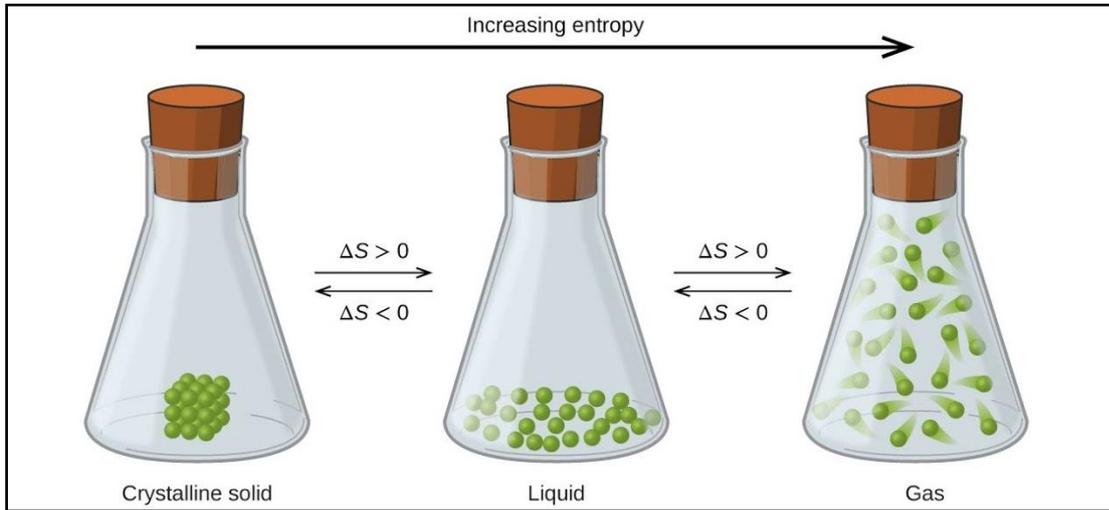
5-1 تعريف الانتروبي:

يعرف الانتروبي بأنه العشوائية او اللانظام في النظام أو هو مقياس لمدى العشوائية في النظام لذلك:

عشوائية عالية انتروبي عالي

ترتيب عالي انتروبي اقل

فانتروبي المادة السائلة اكبر من المادة الصلبة وانتروبي الغاز اكبر من المادة السائلة وكما موضح في الشكل التالي:



و يستفيد الكيميائيون من معرفة قيمة الأنتروبي للتنبؤ فيما إذا كان التفاعل الكيميائي يمكن حدوثه أم لا عند ظروف معينة من الضغط و درجة الحرارة .

يميل أي نظام مغلق إلى التغير أو التحول تلقائيا بزيادة أنتروبيته حتى يصل إلى حالة توزيع متساو في جميع أجزائه، مثل تساوي درجة الحرارة، وتساوي الضغط، وتساوي الكثافة وغير تلك الصفات في نظام ما.

يرمز للانتروبي بالرمز (S) وهو كمية لا تقاس بصورة مباشرة وانما يقاس بمقدار التغير وهو يساوي التغير في كمية الحرارة الممتصة اثناء عملية عكوسه dQ_R مقسوم على درجة حرارة النظام T بالكلفن اي ان:

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \dots\dots\dots(1)$$

حيث ان (R) دلالة على انها عملية عكوسة.

الانتروبي صفة ذاتية للنظام تتناسب مع كتلة النظام m ومع عدد مولات النظام n

لذلك غالبا ما يتم التعامل مع الانتروبي النوعي ρ (specific entropy) بدلا من الانتروبي ويعرف كالاتي:

$$\rho = \frac{S}{n} \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_R}{T}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = \int \frac{dQ_R}{nT}$$

$$\Delta\rho = \rho_f - \rho_i = \int \frac{dQ_R}{nT} \dots\dots\dots(3)$$

وللانتروبي صفات محددة منها:

(1) ان القيمة المطلقة للانتروبي (S) لا يمكن تحديدها اما مقدار التغير في الانتروبي فيمكن تحديده.

(2) انه من المقادير التي يمكن اجراء التكامل عليها ففي حالة تغير النظام من الحالة الابتدائية (i) الى الحالة النهائية (f) فيكون مقدار التغير في الانتروبي هو:

$$\int_i^f dS = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_R}{T} \dots\dots\dots(4)$$

(3) لا تعتمد على المسار انما فقط على الحالة الابتدائية و الحالة النهائية للنظام.

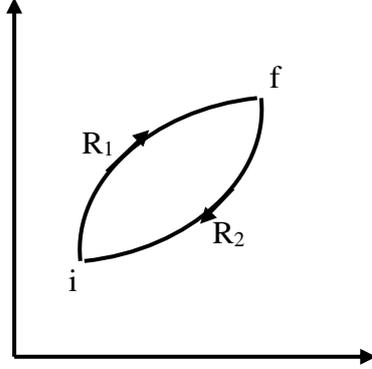
(4) الانتروبي كمية تامة التفاضل.

(5) اذا اخذ النظام لدورة عكوسة كاملة تبدا من الحالة الابتدائية i الى حالة نهائية f ثم الى الحالة الابتدائية i فيكون الانتروبي النهائي (S_f) يساوي الانتروبي الابتدائي (S_i) ويكون ناتج الانتروبي للدورة العكوسة مساوي للصفر

$$\oint dS = 0 \dots\dots\dots(5)$$

وهذه تسمى نظرية كلاوسيوس وتنص على انه (اذا قام نظام بدورة عكوسة مغلقة فإن التغير في الانتروبي يساوي صفر اي ان الانتروبي في العملية الابتدائية والنهائية يبقى ثابتا)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \oint \frac{dQ_R}{T} \\ &= \int_i^f \frac{dQ_{R_1}}{T} + \int_f^i \frac{dQ_{R_2}}{T} \\ &= \int_i^f \frac{dQ_{R_1}}{T} - \int_i^f \frac{dQ_{R_2}}{T} \\ &= \int_i^f \frac{dQ_{R_1}}{T} - \int_i^f \frac{dQ_{R_2}}{T} \\ \Delta S &= 0\end{aligned}$$



يصح هذا فقط في العمليات العكوسة اي ان تكامل هذه الدالة لا يعتمد على مسار العملية و انما فقط على الحالة الابتدائية و النهائية.

5-2 الانتروبي دالة للاحداثيات الترموداينميكية :

الانتروبي لأي نظام هو دالة للاحداثيات الترموداينميكية, فاذا امتص نظام كمية صغيرة من الحرارة dQ_R فإن مقدار التغير في الانتروبي كما ذكرنا سابقا (معادلة (1)) هو:

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

فخلال عملية عكوسة واذا وضعت قيمة dQ_R بشكل مجموع تفاضلي يشتمل على الاحداثيات الترموداينميكية فبعد القسمة على T لأجراء التكامل نستطيع الحصول على مقدار تغير الانتروبي للنظام.

(1) تغير الانتروبي بدلالة الضغط P ودرجة الحرارة T

يمكن كتابة القانون الاول للترموداينمك بثبوت الضغط بالشكل التالي:

$$dQ_R = nC_p dT - VdP$$

نقسم الطرفين على T

$$\frac{dQ_R}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

وبما ان:

$$PV = nRT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

وبأستخدام تعريف التغير بالانتروبي نحصل على مايلي:

$$\int_i^f dS = nC_p \int_i^f \frac{dT}{T} - nR \int_i^f \frac{dP}{P}$$

$$S_f - S_i = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \dots\dots\dots(6)$$

معادلة (6) هي علاقة تغير الانتروبي بدلالة الضغط ودرجة الحرارة.

(2) تغير الانتروبي بدلالة الحجم V ودرجة الحرارة T

يمكن كتابة القانون الاول للثرموداينمك بثبوت الحجم بالشكل التالي:

$$dQ_R = nC_V dT + PdV$$

نقسم الطرفين على T

$$\frac{dQ_R}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

وبما ان:

$$PV = nRT \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

وبأستخدام تعريف التغير بالانتروبي نحصل على مايلي:

$$\int_i^f dS = nC_V \int_i^f \frac{dT}{T} + nR \int_i^f \frac{dV}{V}$$

$$S_f - S_i = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(7)$$

معادلة (7) هي علاقة تغير الانتروبي بدلالة الحجم ودرجة الحرارة.

5-3 طرق حساب التغير في الانتروبي :

يمكن حساب التغير في الانتروبي لاي نظام عندما تجري عملية عكوسة فقط.

(A) عملية اديباتيكية

في العملية الاديباتيكية العكوسة تكون كمية الحرارة ثابتة فيكون:

$$Q=\text{constant} \rightarrow dQ_R = 0$$

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \rightarrow dS=0 \rightarrow S=\text{constant}$$

ففي العملية الاديباتيكية العكوسة يكون الانتروبي ثابت القيمة و تدعى العملية عندها **بالعملية ثابتة الانتروبي (Isentropic)**

(B) عملية ايزوثرمية

في العملية الايزوثرمية تكون درجة الحرارة ثابتة فيكون:

$$T=\text{constant}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dQ_R}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_R$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_R}{T}$$

في العملية الايزوثرمية يكون التغير في الانتروبي مساوي الى مقدار الحرارة التي يمتصها النظام مقسوما على مقدار درجة الحرارة المطلقة لذلك النظام.

ويمكن ايجاد التغير بالانتروبي لعملية ايزوثرمية بأستخدام القانون الاول للثرموداينمك وبالشكل التالي:

$$dQ_R = dU + PdV$$

بما ان $dU=0$ في العملية الايزوثرمية فأن:

$$dQ_R = PdV$$

بقسمة الطرفين على T نحصل على مايلي:

$$\frac{dQ_R}{T} = \frac{P}{T} dV$$

وبما ان $(\frac{P}{T} = \frac{R}{V})$ اذن نحصل على:

$$\int_i^f dS = R \int_i^f \frac{dV}{V}$$

$$S_f - S_i = R \ln \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(8)$$

ويمكن حساب التغير في الانتروبي النوعي لعملية ايزوثرمية بالشكل التالي:

$$\Delta\rho = \frac{\Delta S}{n}$$

$$\Delta\rho = \frac{1}{nT} \int dQ_R = \frac{Q_R}{nT}$$

$$\Delta\rho = \frac{L}{T} \dots\dots\dots(9)$$

او يمكن ان يكتب بالشكل التالي:

حيث ان L تمثل حرارة التحول (كمية الحرارة الممتصة لعدد المولات)

$$L = \frac{Q_R}{n}$$

عملية ايزوكوريكية (C)

لعملية تجري تحت حجم ثابت:

$$dQ_R = nC_V dT + PdV$$

بما ان :

$$V = constant \rightarrow dV = 0$$

$$dQ_R = nC_V dT$$

نقسم الطرفين على T فيكون:

$$\Delta S = n \int_i^f C_V \frac{dT}{T}$$

$$S_f - S_i = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} \dots\dots\dots(10)$$

او بدلالة التغير بالانتروبي النوعي فيكون بالشكل التالي:

$$\Delta\rho = \int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

(D) عملية ايزوباريكية

عملية تجري تحت ضغط ثابت:

$$dQ_R = nC_p dT - VdP$$

بما ان:

$$P = \text{constant} \rightarrow dP = 0$$

$$dQ_R = nC_p dT$$

$$\Delta S = n \int_i^f C_p \frac{dT}{T}$$

$$\boxed{S_f - S_i = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}} \dots\dots\dots(10)$$

او بدلالة التغير بالانتروبي النوعي فيكون بالشكل التالي:

$$\Delta\rho = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

ملاحظة: يمكن استبدال عدد المولات في المعادلات اعلاه بالكتلة وحسب معطيات السؤال.

4 مخطط العلاقة بين الانتروبي ودرجة الحرارة:

متى دخلت كمية صغيرة من الحرارة الى نظام من خلال عملية عكوسة امكن كتابة العلاقة

$$dQ_R = TdS$$

$$Q_R = \int_i^f TdS$$

- أ- في حالة العملية الايزوثرمية فان العلاقة بين T و S تكون خط مستقيم افقي.
- ب- في حالة عملية ادياباتيكية عكوسة فان:

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

$$dQ_R=0 \Rightarrow dS=0$$

وتمثل بخط شاقولي مستقيم و تسمى هذه العملية بالعملية بالعملية ثابتة الانتروبي.

(ج) في حالة وجود حالتين متقاربتين جدا

$$dQ_R = TdS$$

نقسم الطرفين على dT فيكون:

$$\frac{dQ_R}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

بما ان $dQ_R = nC_V dT$ اذن $\frac{dQ_R}{dT} = nC_V$ فنحصل على:

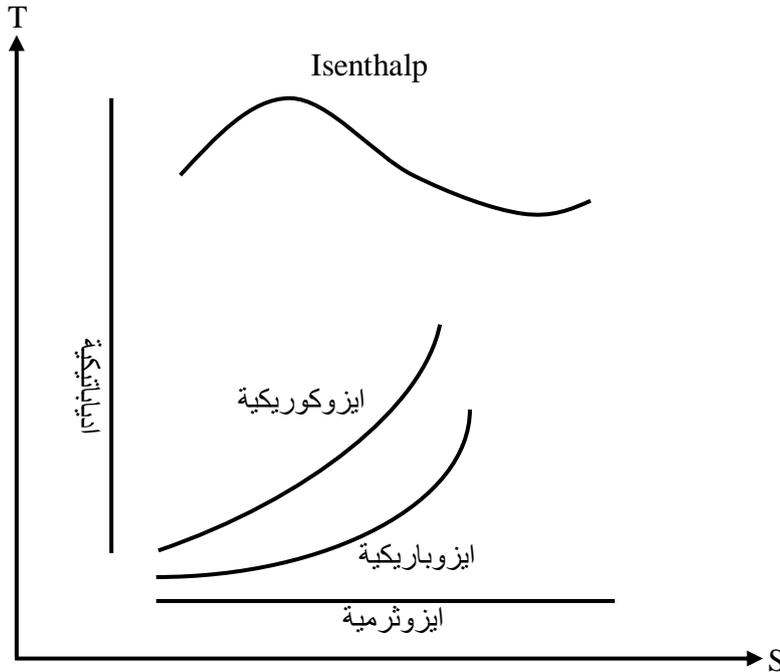
$$\left(\frac{dQ_R}{dT} \right)_V = nC_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

عملية ايزوكوريكية

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = nC_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

عملية ايزوباريكية

وتمثل بالمنحنيات كما في الشكل ادناه.



5-5 الانتروبي للكون Universal entropy:

هو المجموع الجبري للانتروبي للنظام والاطواسط المحيطة.

- 1- يكون الانتروبي للكون خلال العمليات العكوسة يساوي صفر. اي ان: $\Delta S_{Univ} = 0$
- 2- يكون الانتروبي للكون خلال العمليات الغير العكوسة $\Delta S_{Univ} \geq 0$.
- 3- لا يمكن ان يكون $\Delta S_{Univ} < 0$.

اي ان انتروبي النظام المعزول يزداد نتيجة عملية عكوسة ولكن انتروبي الكون يبقى ثابت لا يتغير, وهذا يعني ان انتروبي الكون لا يفنى ولكنه يستحدث في جميع العمليات الطبيعية (غير العكوسة) وهو يبقى ثابت فقط في العمليات العكوسة. وان كل نظام يبرد يحدث له نقصان في الانتروبي اما اذا سخن فتحدث له زيادة في الانتروبي.

سؤال: اثبات ان انتروبي الكون للعمليات العكوسة = صفر
الجواب:

نفرض ان هنالك ماكنه تحتوي على نظام معين وخزان حراري ونفرض ان الخزان فقد حرارة مقدارها dQ_R خلال عملية عكوسة لذلك خلال نفس العملية يجب ان يكتسب النظام حرارة مقدارها dQ_R .

مقدار التغير في انتروبي الخزان هو:

$$\Delta S_{\text{tank}} = \left(- \frac{dQ_R}{T} \right) \quad (\text{الاشارة السالبة تعني فقدان حرارة})$$

و كذلك مقدار التغير في الانتروبي للنظام

$$\Delta S_{\text{system}} = \left(+ \frac{dQ_R}{T} \right) \quad (\text{الاشارة الموجبه تعني اكتسب حرارة})$$

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{\text{tank}} + \Delta S_{\text{system}}$$

$$\Delta S_{Univ} = \left(- \frac{dQ_R}{T} \right) + \left(\frac{dQ_R}{T} \right) = 0$$

خلال العمليات العكوسة فقط فان التغير في انتروبي الكون يساوي صفر

$$\rho_d - \rho_c = C_p \ln \frac{T_d}{T_c} = 4.18 \times 10^3 \ln \frac{373}{273} = 1305 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(4) الزيادة في الانتروبي النوعي بسبب عملية التبخير عند 373K

$$\begin{aligned} \rho_e - \rho_d &= \frac{L_{\text{ev}}}{T} \\ &= \frac{22.6 \times 10^3}{373} = 6059 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(5) الزيادة في الانتروبي النوعي بسبب عملية تسخين البخار الى 400K

$$\rho_f - \rho_e = C_p \ln \frac{T_f}{T_e} = 2.09 \times 10^3 \ln \frac{400}{373} = 146 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

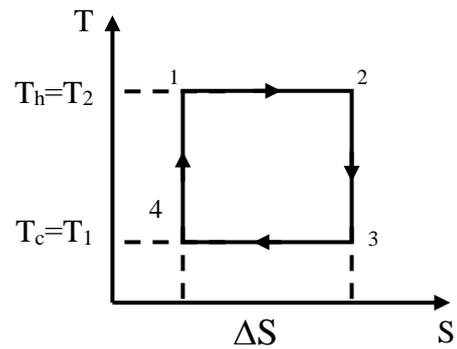
الزيادة الكلية في الانتروبي النوعي:

$$\rho_a - \rho_f = 650 + 1223 + 1305 + 6059 + 146 = 9383 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

مثال (2):

ارسم العلاقة بين T و S لدورة كارنو واحسب منها الكفاءة.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = \frac{(T_2 \Delta S - T_1 \Delta S)}{T_2 \Delta S} \\ &= \frac{(T_2 - T_1) \Delta S}{T_2 \Delta S} \\ \eta &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \end{aligned}$$



مثال (3):

غاز مثالي محجوز في اسطوانه بواسطة مكبس دفع المكبس الى اسفل ببطء بحيث بقيت درجة حرارة الغاز 20 واثناء الانضغاط بذل شغل مقداره 730J على الغاز احسب التغير في انتروبي الغاز.

الحل

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

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta Q = \Delta W = -730J$$

الاشارة السالبة لان الشغل بذل على النظام (الغاز)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-730J}{293K} = -2.49J/K$$

الانتروبي سالبه تعني ان الانتظام يتزايد.

مثال (4):

مول واحد من غاز مثالي يتمدد عكوسا في اسطوانه مزودة بمكبس من حجم ابتدائي 10^3 cm^3 الى حجم نهائي $2 \times 10^3 \text{ cm}^3$. اذا كانت الاسطوانه بتماس مع مستودع حراري بحيث ان الغاز خلال عملية التمدد يبقى عند درجة حراره ثابتة. ما مقدار تغيير الانتروبي للغاز.

الحل

$$dU=0$$

$$dQ = dW = PdV$$

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV$$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \frac{1 \times R}{V} = \frac{R}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S_2 - S_1 = 8.314 \times \ln \left(\frac{2 \times 10^3 \text{ cm}^3}{1 \times 10^3 \text{ cm}^3} \right) = 5.76 \text{ J/K}$$

مثال (5):

جد التغير في الانتروبي عندما يتحول 20 g من الجليد عند 0°C إلى ماء في نفس درجة الحرارة على فرض ان الحرارة الكامنة للانصهار هي 80 cal/g.

الحل

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$T = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$\Delta S = \frac{80 \times 20}{273} = 5.86 \text{ Cal/K}$$

$$= 24.6 \text{ J/K}$$

مثال (6):

احسب الزيادة في الانتروبي عند تحول 1g من الجليد عند درجة حرارة (-10°C) إلى بخار عند (100°C). علما بان الحرارة النوعية للجليد هي 0.5 cal.g⁻¹.K⁻¹ والحرارة الكامنة للانصهار 80 cal.g⁻¹ والحرارة النوعية للماء 1 cal.g⁻¹.K⁻¹ والحرارة الكامنة للتبخر 54 cal.g⁻¹.

الحل

1- الزيادة في الانتروبي عند تغير درجة حرارة 1g من الجليد من (-10°C) إلى (0°C)

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = m C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1 \times 0.5 \times \ln(273/263) = 0.01866 \text{ cal/K}$$

2- الزيادة في الانتروبي عندما يتحول 1g من الجليد عند (0°C) إلى ماء بنفس درجة الحرارة.

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{mL}{T} = \frac{1 \times 80}{273} = 0.29304 \text{ cal/K}$$

3- الزيادة في الانتروبي عندما ترتفع درجة الحرارة 1g من الماء من (0°C) إلى (100°C)

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = m C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1 \times 1 \times \ln \frac{373}{273} = 0.31210 \text{ cal/K}$$

4- الزيادة في الانتروبي عندما يتحول 1g من الماء في درجة حرارة (100°C) الى بخار بنفس درجة الحرارة

$$\Delta S_4 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{mL}{T} = \frac{1 \times 54}{373} = 0.1447 \text{ cal/K}$$

الزيادة الكلية في الانتروبي هي:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \\ &= 0.01866 + 0.29304 + 0.3121 + 0.1447 \\ &= 0.7685 \text{ cal/K} = 3.216 \text{ J/K} \end{aligned}$$

مثال (7):

وضع 1 Kg من الماء عند درجة 273 K ملامسا لخزان حراري درجة حرارته 373 K.

1- جد مقدار التغير في الانتروبي للماء و الخزان و للكون عندما تصبح درجة حرارة الماء 373 K.

2- لو تم تسخين الماء من 273K الى درجة 373K ولكن بمرحلتين وذلك بجعل الماء يلامس خزان حراري درجة حرارته 323K ثم يلامس خزان حراري اخر درجة حرارته 373K. جد التغير في الانتروبي للماء و الخزانيين و للكون.

علما بان الحرارة النوعية للماء $4.18 \times 10^3 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

الحل

1)

الزيادة في الانتروبي للماء عندما يسخن من 273K الى 373K

$$\Delta S_{\text{water}} = m C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{water}} = 1 \times 4.18 \times 10^3 \ln \frac{373}{273} = 1307 \text{ J/K}$$

كمية الحرارة التي اكتسبها الماء هي نفسها كمية الحرارة التي فقدها الخزان

$$-dQ_{\text{reservoir}} = m C_p dT$$

$$Q_{\text{reservoir}} = -m C_p (T_2 - T_1) = -1 \times 4.18 \times 10^3 \times (373 - 273)$$

$$Q_{\text{reservoir}} = -42 \times 10^4 \text{ J}$$

التغير في الانتروبي للخزان

$$dS_{\text{reservoir}} = \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S_{\text{reservoir}} = \frac{Q}{T} = \frac{-42 \times 10^4}{373} = -1126 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{water}} + \Delta S_{\text{reservoir}} = 1307 - 1126 = 184 \text{ J/K}$$

2)

المرحلة الاولى للماء

$$\Delta S_{\text{water(1)}} = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{323}{273} = 704 \text{ J/K}$$

المرحلة الثانية للماء

$$\Delta S_{\text{water(2)}} = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{373}{323} = 603 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{water}} = \Delta S_{\text{water(1)}} + \Delta S_{\text{water(2)}} = 704 + 603 = 1307 \text{ J/K}$$

المرحلة الاولى للخزان

$$Q = -m C_p (T_2 - T_1) = -1 \times 4.18 \times 10^3 \times (323 - 273) = -21 \times 10^4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{reservoir(1)}} = \frac{Q}{T} = \frac{-21 \times 10^4}{323} = -648 \text{ J/K}$$

المرحلة الثانية للخزان

$$Q = -m C_p (T_2 - T_1) = -1 \times 4.18 \times 10^3 \times (373 - 323) = -21 \times 10^4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{reservoir(2)}} = \frac{Q}{T} = \frac{-21 \times 10^4}{373} = -561 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{reservoir}} = \Delta S_{\text{reservoir(1)}} + \Delta S_{\text{reservoir(2)}} = -648 - 561 = -1209 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{water}} + \Delta S = 1307 - 1209 = 98 \text{ J/K}$$

الفصل السادس: المواد النقية

يتناول هذا الفصل الربط بين قانوني الأول والثاني للثرموداينمك, حيث يسلط الضوء على ثلاث دوال جديدة تُضاف الى دوال الإنتروبي ودوال الطاقة (دالة الإنثالبي, دالة هلمهولتز, دالة جيبس الحرة). هذه الدوال مرتبطة مع بعضها البعض بعلاقات بحيث يمكن من خلالها حساب الطاقة لمتغيرات مختلفة بهدف التعامل بسهولة مع **المواد النقية**.

المادة النقية Pure Substance:

هي اي مادة متجانسة لها نفس التركيب الكيميائي في جميع الاطوار سواء كانت في الحالة الصلبة او السائلة او الغازية وذلك تبعاً لدرجة الحرارة والضغط المسلط عليها ولها صفات محددة كاللون والصلابة والكثافة ودرجة الانصهار ودرجة الغليان وغيرها من الصفات الفيزيائية.

وهي قد تكون متألفة من نوع واحد من الذرات متحدة مع بعضها كجزئية مثل O_2 او على شكل ذرات مستقلة كالغازات النبيلة مثل F او ذرات متحدة مع بعض كقطعة فلز $NaCl$ وتشمل المواد النقية العناصر والمركبات الكيميائية, ويمكن أيضاً اعتبار السبائك والمحاليل الأخرى نقية إذا كانت تركيبها الكيميائية أحادية وقد تكون بحالة سائلة أو صلبة أو غازية مثل (الماء, الماس, الذهب).

بشكل عام أي خليط غير متجانس تعتبر مادة غير نقية, إذا كنت تستطيع رؤية الاختلافات في تكوين المادة فهي غير نقية مثل (الصخور, النباتات, المصابيح الكهربائية).

1. الإنثالبي Enthalpy:

هو المحتوى الحراري للنظام ويرمز له بالرمز (H) وهو يعبر عن مقدار الطاقة الكلية لنظام ديناميكي حراري ويعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$H = U + PV \quad (1)$$

ولكي ندرس خواص هذه الدالة, نفرض إن النظام قام بعملية متناهية في الصغر (عملية عكوسة), ولا يمكن قياس الإنثالبي الكلي (H) للنظام وإنما نقيس التغير في الإنثالبي (ΔH).

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dQ = dU + PdV \quad (2)$$

$$dH = dQ + VdP \quad (3)$$

العلاقة الأخيرة (3) تبين بأن المحتوى الحراري (H) أكبر من كمية الحرارة بمقدار VdP .

$$dQ = TdS$$

$$dH = TdS + VdP \quad (4)$$

• في العملية الأيسوبارية (P = Constant) $\Leftrightarrow (dP = 0)$ معادلة (3) تصبح:

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_P = T$$

• في العملية الأيسوثيرمية (T = Constant) $\Leftrightarrow (dT = 0)$ معادلة (3) تصبح:

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = V$$

علاقة الإنثالبي مع الطاقة الداخلية والحجم والضغط

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dQ + VdP \quad \div dT$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dP}{dT} \quad (5) \quad \text{at } p \text{ is constant} \Rightarrow dp = 0$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P$$

$$dH = C_P dT$$

عند عملية أيسوباريكية فإن الإنثالبي يساوي كمية الحرارة أي ان:

$$dH = dQ$$

$$H_f - H_i = C_P \int_i^f dT \quad (6)$$

2. دالة هلمهولتز The Helmholtz Function:

يرمز له بالرمز (F) ويعبر عن مقدار الشغل الممكن ان نحصل عليه من نظام ديناميكي حراري مغلق.

طاقة هلمهولتز تساوي الطاقة الداخلية للنظام (U) مطروحاً منها حاصل ضرب درجة الحرارة المطلقة (T)

في الإنتروبي (S) أي إن:

$$F = U - TS \quad (7)$$

نشتق معادلة (7)

$$dF = dU - TdS - SdT$$

وباستخدام القانون الاول للثرموداينمك :

$$TdS = dU + PdV$$

$$dU - TdS = -PdV$$

$$\therefore dF = -SdT - PdV \quad (8)$$

• في العملية الأيسوثيرمية ($T = \text{Constant}$) $\Leftrightarrow (dT = 0)$

$$dF = -PdV$$

تغير دالة هلمهولتز يساوي كمية الحرارة المتولدة على شكل شغل ميكانيكي وتسمى بالدالة الحرة عند ثبوت درجة الحرارة, أما الإشارة السالبة فتشير الى الشغل المبذول على النظام.

• في العملية الأيسوكوريكية ($V = \text{Constant}$) $\Leftrightarrow (PdV = 0)$ يكون النظام في حالة توازن حراري والطاقة الحرة أقل ما يمكن.

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$$

دالة جيبس الحرة The Gibbs Function:

دالة تعبر الطاقة الحرة التي لها القدرة على التحرر من النظام والقيام بشغل ميكانيكي أو تصدر كحرارة من النظام, مثل طاقة إحتراق البنزين التي تعمل على تشغيل آلة أو تسيير سيارة. ويرمز لدالة جيبس بالرمز (G) ويُعرف كالاتي:

$$G = H - TS \quad (9)$$

نشتق معادلة (9):

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{But} \quad dH = TdS + VdP$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$\therefore dG = VdP - SdT \quad (10)$$

لعملية ثابتة درجة الحرارة والضغط في أي واحد بمعنى (G is constant) فإن:

$$dG = 0$$

فيزيائياً العملية التي تكون فيها درجة الحرارة والضغط ثابتين في آن واحد تسمى تغير الحالة (تغير الطور من حالة إلى حالة أخرى) كما يحدث في التبخر والإنصهار والتسامي.

معادلات ماكسويل :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

هي معادلات تامة التفاضل، الصيغة العامة للمعادلة التفاضلية التامة هو:

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy = dz$$

ويشترط في حل المعادلة التفاضلية التامة تحقيق العلاقة:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y$$

فإذا قمنا بترميز كل متغير في المعادلات أعلاه بالرموز (M, X, N, Y) على الترتيب، ويمكن الوصول إلى معادلات ماكسويل:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \dots (a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \dots (b)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \dots (c)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \dots (d)$$

معادلات الطاقة للمادة النقية:

1- إذا أنجزت مادة نقية عملية صغيرة قابلة للإنعكاس بين حالتين متزنتين, فإن التغير في الطاقة الداخلية:

$$dU = TdS - PdV \quad \div dV$$

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P$$

وعند ثبوت درجات الحرارة فإن التفاضل الجزئي = التفاضل الكلي اي ان :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

من معادلة ماكسويل (c)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \dots \dots (11)$$

وهي المعادلة الأولى للطاقة الداخلية للمواد النقية .

ولمول واحد من الغاز المثالي فإن:

$$PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} - P = P - P = 0$$

التغير في الطاقة الداخلية بالنسبة الى الحجم عند ثبوت درجة الحرارة تساوي صفرًا, هذا يعني بأن الطاقة الداخلية للغاز المثالي تعتمد على درجة الحرارة وليس على الحجم.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

مثال: برهن بأن الطاقة الداخلية للغاز الحقيقي (فاندرفالز) تكون:

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

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

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

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{R}{V-b}\right) - P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P + \frac{a}{V^2} - P = \frac{a}{V^2}$$

2- إعتداد الطاقة الداخلية على الضغط أو المعادلة الثانية للطاقة الداخلية للمواد النقية:

$$dU = TdS - PdV \quad \div dP$$

$$\frac{dU}{dP} = T \frac{dS}{dP} - P \frac{dV}{dP}$$

وعند ثبوت درجات الحرارة فإن التفاضل الجزئي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{dV}{dP}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V \quad \Leftarrow \text{من معادلة ماكسويل (d)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V - P \left(\frac{dV}{dP}\right)_T \quad \dots \dots (12)$$

المعادلة الثانية للطاقة الداخلية للمواد النقية

ولمول واحد من الغاز المثالي فإن:

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{P}$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{R}{P}\right) - P \left(\frac{-RT}{P^2}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{RT}{P}\right) + \left(\frac{RT}{P}\right) = 0$$

مثال: اثبت ان $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ لمول واحد من غاز مثالي.

$$dH = TdS + VdP \quad \div dV$$

$$\frac{dH}{dV} + T \frac{ds}{dV} + V \frac{dP}{dV} \Rightarrow \text{at } T \text{ is constant } dT = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{dP}{dV}\right)_T$$

من معادلة ماكسويل :

$$\text{يكون } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{dP}{dV}\right)_T$$

$$PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \text{ and } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} + V \left(\frac{-RT}{V^2}\right) = 0$$

مثال: اثبت ان $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ لمول واحد من غاز مثالي.

$$dH = TdS + VdP \quad \div dP$$

$$\frac{dH}{dP} + T \frac{ds}{dP} + V \Rightarrow \text{at } T \text{ is constant } dT = 0$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

من معادلة ماكسويل :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$PV=RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \text{ and}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \frac{R}{P} + V = 0$$