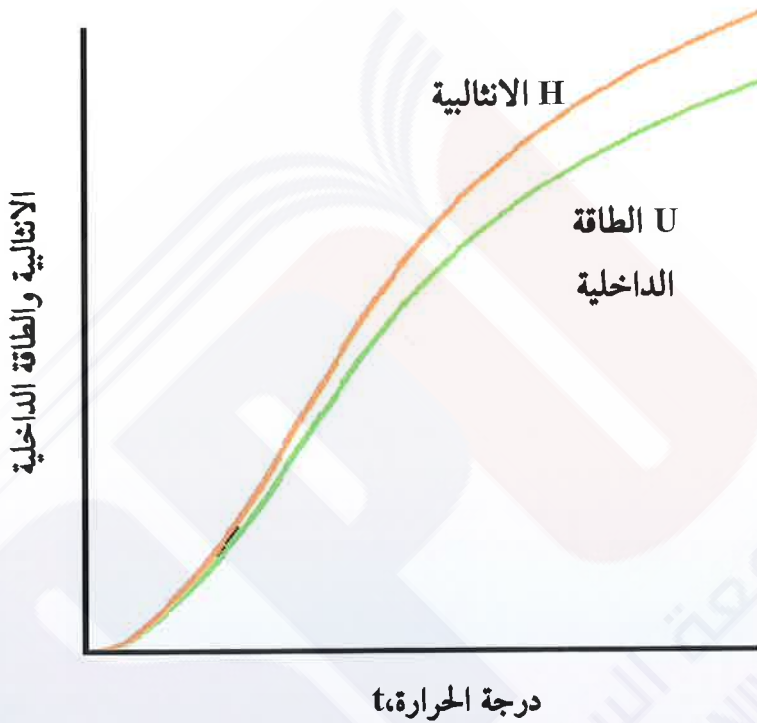


الشكل 3-11 يوضح الاختلاف ما بين التغير بالطاقة الداخلية والانثالية مع تغير درجة الحرارة المطلقة، يتضح من الشكل بان الفرق ما بين الطاقين يزداد بازدياد درجة الحرارة المطلقة.



شكل 3-11 التغير بالطاقة الداخلية والانثالية مع تغير درجة الحرارة المطلقة

3-9 السعات الحرارية : Heat Capacities

لقد ذكرنا سابقاً بأنه عندما نضع نظامين في حالة تماس وكانت درجتي حرارتهما مختلفتين، يحصل انتقال للحرارة من النظام الاسخن الى النظام الابرد، ويستمر هذا الانتقال حين تساوي درجتي حرارتي النظامين. ان مقدار الحرارة الممتصه من قبل النظام الابرد تتناسب مع التغير في درجة الحرارة. اذا

كان dQ يمثل قيمة الحرارة الممتصة وحصل تغير في درجة الحرارة مقدار dT فهذا يعني بان ($dQ \propto dT$) وعلية فان:

$$dQ = CdT \quad 3-25$$

حيث تمثل C ثابت التناسب وتساوي السعة الحرارية وتناسب مع كتلة المادة التي تعاني التغير في درجة الحرارة وتسمى السعة الحرارية للغرام الواحد من المادة بالحرارة النوعية Specific heat وتعرف بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة، وتسمى السعة الحرارية للمول الواحد من المادة بالسعة الحرارية المولية Molar heat capacity

$$C = \frac{dq}{dT} \quad 3-26$$

عند حصول هذا التغير بثبوت الحجم فان:

$$dU = (dQ)_v \quad 3-27$$

$$dU = C_v dT = (dQ)_v \quad 3-28$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad 3-29$$

حيث تمثل C_v السعة الحرارية عند ثبوت الحجم.

أما إذا قيست السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، فمن المعادلتين 3-25 و 3-26 تنتج المعادلة 3-30 بالطريقة نفسها التي اشتقت بها المعادلة 3-29 وكما يأتي:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad 3-30$$

حيث تمثل C_p السعة الحرارية عند ثبوت الضغط.

تكون قيمة (C_p) أكبر من قيمة (C_v) لأنه تحت ضغط ثابت يستهلك قسم من كمية الحرارة المسلطة على المادة في انجاز شغل لعملية تمدد الغاز بينما تحت الحجم الثابت تعمل كل الحرارة المسلطة على الارتفاع بدرجة الحرارة. بينما تكون قيمة (C_p) مساوية إلى قيمة (C_v) على وجه التقريب في الطورين الصلب ولكنهما مختلفان في الطور الغازي. ولاشتقاق العلاقة ما بين C_p و C_v في الطور الغازي نعود للمعادلة 3-17 حيث ان:

$$H = U + PV \quad 3-31$$

وعند اشتقاق هذه المعادلة عند ثبوت الضغط فان:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \frac{\partial(PV)}{\partial T} \quad 3-32$$

بما أن للغاز المثالي $PV = nRT$ وطاقته لا تعتمد على الضغط والحجم بل على درجة الحرارة فقط لذلك فإن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad 3-33$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial(nRT)}{\partial T} \quad 3-34$$

وبما أن (U) لا تعتمد على الضغط والحجم وهي دالة للحالة، لذا فإن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp \quad 3-35$$

يجب أن لا ننسى بأن $(\partial U / \partial P)_T = 0$ للغاز المثالي لأن (U) لا تعتمد على الضغط (P) لذلك تصبح المعادلة 3-35 كالآتي:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT \quad 3-36$$

وبالطريقة نفسها نستنتج بأن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-37$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-38$$

لأن $(\partial U / \partial V)_T = 0$ للغاز المثالي وبسبب أن (U) لا تعتمد على

الحجم (V) وبتساوي المعادلتين 36-3 و 38-3 ينتج ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad 3-39$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad 3-40$$

من المعادلة 40-3 يمكن كتابة المعادلة 34-3 كالآتي:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + nR \quad 3-41$$

وبإدخال المعادلتين 29-3 و 30-3 في المعادلة 41-3 تصبح المعادلة على

النحو الآتي:

$$C_p = C_v + nR \quad 3-42$$

ولمول واحد من الغاز المثالي:

$$C_p - C_v = R \quad 3-43$$

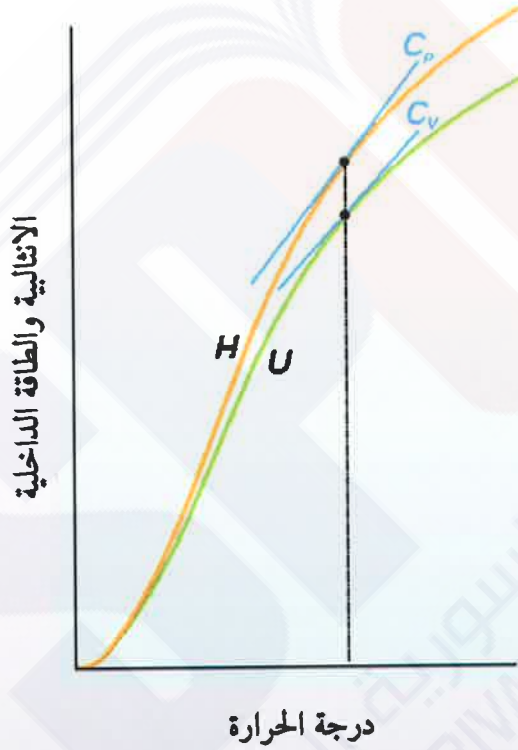
عند درجة حرارة الغرفة ولمول واحد من غاز الأركون فان $C_p = 20.8$

و $C_v = 12.5$ جول درجة مطلقة مول⁻¹ وبذلك تكون قيمة (R) مساوية إلى:

$$C_p - C_v = 20.8 - 12.5 = 8.3 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad 3-44$$

وهذه النتيجة تتوافق مع قيمة (R) المتعارف عليها روالمشتقة بمواقع مختلفة من هذا الكتاب.

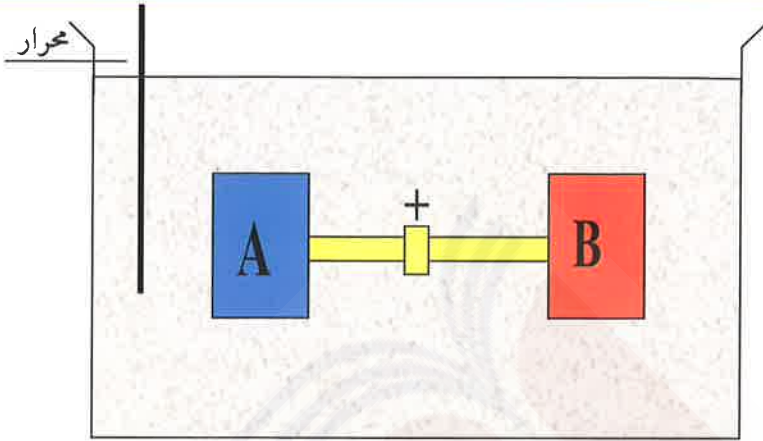
الشكل 3-12 يوضح الفرق ما بين قيم C_p و C_v عند درجة حرارية معينة، حيث ان قيمة C_p و C_v عند درجة حرارية معينة تساوي مماس المنحني للانثالية او الطاقة الداخلية عند تلك الدرجة الحرارية.



شكل 3-12 الفرق ما بين قيم C_p و C_v عند درجات حرارية مختلفة

10-3 تجربة جول وثومسون Joule and Thomson Experiment

بين جول في سنة (1834م) أن تمدد الغاز في الفراغ (شكل 3-13) لا يكون مصحوبا بتغير في درجة الحرارة.



شكل 3- 13 تجربة جول

في هذه التجربة ($dW = 0$) ولو حظ أيضاً بأن ($dQ = 0$)، لذلك فإن:

$$dU = \delta Q + \delta w = 0 \quad 3-45$$

ومنها:

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

وبقياسات أخرى دقيقة اتضح بأن $(\partial U / \partial V)_T$ لا تساوي بالضبط صفر للغاز الحقيقي.

أن التغير في درجة الحرارة بثبوت الطاقة الداخلية يساوي كذلك صفر،

أي ان:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0 \quad 3-46$$

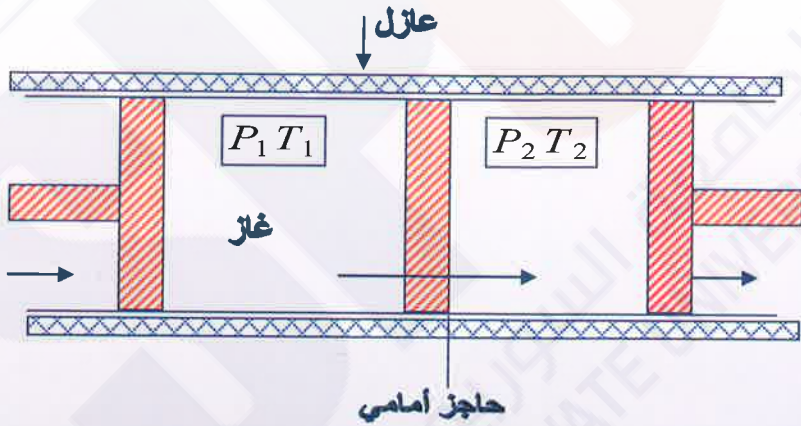
تسمى هذه المشتقة الجزئية بمعامل جول Joule Coefficient ويرمز له

بالرمز η حيث ان:

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

وبطريقة متطورة فحصت هذه التأثيرات من قبل جول وثومسون وكما هو مبين في الشكل 3-14 يسري الغاز بمعدل مستقر خلال الحاجز المسامي لنظام $dQ = 0$ والشغل لدفع الغاز خلال الحاجز المسامي يحسب على فرض أن الغاز بضغط في الحاجز المسامي إلى حجم يمكن إهماله ($\bar{\delta}$) وبهذا يصبح الشغل المنجز الكلي عبارة عن شغل الانضغاط مطروحاً منه الشغل المنجز عند تمدد الغاز نحو الجهة الثانية.

$$W = P_1(V_1 - \bar{\delta}) - P_2(V_2 - \bar{\delta}) \quad 3-47$$



شكل 3-14 الرسم التخطيطي لتجربة جول وثومسون

ولأن $\bar{\delta} \rightarrow 0$ لذلك فإن المعادلة 3-47 تصبح كالآتي:

$$W = P_1V_1 - P_2V_2 \quad 3-48$$

إذا كان الغاز على جهتي الحاجز المسامي يعد غازاً مثالياً عندئذ $W = 0$

وبما أن:

$$W + Q = \Delta U \quad \text{و} \quad Q = 0$$

ينتج من ذلك ما يأتي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 = 0 \quad 3-49$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad 3-50$$

وعند ثبوت الضغط يمكن إعادة كتابة المعادلات كما يأتي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 \quad 3-51$$

ويتضح الآن بأن $\Delta H = 0$ أيضاً، وبمعنى آخر تتم تجربة جول و ثومسون بثبوت المحتوى الحراري.

يعرف كذلك معامل جول و ثومسون بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي. أما درجة اختلاف معامل جول و ثومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز. لاتتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفرًا كما هو الحال للكمية $(\partial U / \partial V)_T$ وأن أغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول و ثومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.

3-11 القانون الأول للترموديناميك

First law of Thermodynamics

كان استنتاج جول الأساسي هو أن قيمة $(\partial U / \partial V)_T$ لجميع الغازات تساوي صفرًا (الفقرة 3-8)، وتدعى هذه الكمية بالضغط الداخلي لأنها مشتقة الطاقة نسبة إلى الحجم، وبمعنى آخر القوة بوحدة المساحة، أي الضغط.

يمتلك الغاز الحقيقي بالمقارنة مع الغاز المثالي ضغطاً داخلياً لا يمكن إهماله مما يدل على أن هناك قوى تماسك بين جزيئات الغاز الحقيقي ولذلك تعتمد طاقة الغاز الحقيقي على الحجم فضلاً عن اعتمادها على درجة الحرارة.

يعرف الغاز المثالي بدلالة تعبيرات الثرموديناميك (إضافة إلى ما تم ذكره في الفصل الأول والثاني من هذا الكتاب) بأنه:

$$1- \text{ يخضع لمعادلة الحالة } PV = nRT$$

2- ضغطه الداخلي يجب أن يكون صفراً.

3- وقد ثبت للغاز المثالي في الفقرات السالفة الذكر أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad 3-52$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad 3-53$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \quad 3-54$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad 3-55$$

$$dU = C_v dT \quad 3-56$$

$$dH = C_p dT \quad 3-57$$

وهذا يعني أن السعة الحرارية للغاز المثالي تعتمد أيضاً على درجة حرارته.

عند إجراء تكامل للمعادلتين 3-56 و 3-57 بين (T_1) و (T_2) يعطي

المعادلتين 3-58 و 3-59 على التوالي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad 3-58$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad 3-59$$

(U)، (H) هما دالتان لدرجة الحرارة (T) فقط للغاز المثالي والعلاقتان الممثلتان بالمعادلة 3-58 و 3-59 تعلمان حتى لو كان الضغط والحجم كميتين غير ثابتتين.

3-12 التغير في الحجم والضغط في العمليات بثبوت درجة الحرارة والتمدد

أرجوعي الاديباتيكي (الكظيم):

The change in volume and pressure at constant temperature in the reversible adiabatic expansion

تبقى الطاقة الداخلية للنظام ثابتة في التغيرات أو العمليات بثبوت درجة الحرارة (العملية بثبوت درجة الحرارة هي عملية التماثل بدرجات الحرارة حيث تحدث عندما تكون T = ثابت و dT = 0). في هذه العمليات يكون التغير في الطاقة الداخلية نسبة إلى التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة مساويا إلى صفر:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad dT = 0 \quad 3-60$$

في العمليات بثبوت درجة الحرارة وكما ذكر تبقى درجة الحرارة ثابتة، وأما الضغط والحجم فهما متغيران ولأن درجة الحرارة كمية ثابتة فيجب أن تكون: الطاقة الداخلية كمية ثابتة عندئذ dU = 0 ولذلك فإن:

$$dU = dQ - PdV = 0 \quad 3-61$$

وبموجب النص الرياضي لقانون الثرموديناميك الأول فإن:

$$dU = dQ + dW \quad 3-62$$

ويجب ألا ننسى بأن $dU = 0$ للعملية بثبوت درجة الحرارة ولذلك فإن:

$$dQ = dW = PdV \quad 3-63$$

من معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad 3-64$$

لذلك يمكن كتابة ما يأتي:

$$dQ = -dW = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \quad 3-65$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 3-66$$

وبما أنه للغاز المثالي تكون $\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$ ولأن درجة الحرارة ثابتة

(أي $1 = \frac{T_1}{T_2}$)، لذلك فإن:

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = 1 \quad 3-67$$

بعد تعويض المعادلة 67-3 (وهي بالحقيقة قانون بويل) في المعادلة

66-3 ينتج ما يأتي:

$$Q = -W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad 3-68$$

يمتلك الضغط (P) في المعادلة 68-3 قيمته عند الموازنة والحجم (V) في

المعادلة 66-3 يتغير رجوعياً، أما الشغل (-W) فيمثل أعظم شغل منجز للتمدد

أو أقل شغل منجز يحتاجه الغاز للتقلص. تبين المعادلة 68-3 أن الشغل المتطلب

لتقلص الغاز من ضغط (10) إلى (100) جو هو بالضبط الشغل نفسه المتطلب

لتقليصه من (1) إلى (10) ضغط جو.

تعرف العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) (Adiabatic Process) بأنها العملية التي لا يتم فيها امتصاص أو تحرير حرارة أي أن q تكون ثابتة و $dQ = 0$.

من قانون الترموديناميك الأول المعادلة 2-10، تمثل العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) ($dQ = 0$) بما يأتي:

$$dQ = -dW = pdV \quad 3-69$$

بتعويض قيمة (dU) من المعادلة 3-56 في المعادلة 3-69 نحصل على المعادلتين 3-72 و 3-73 كالآتي:

$$dU = C_v dT \quad 3-70$$

$$dw = C_v dT \quad 3-71$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad 3-72$$

$$C_v dT + pdv = 0 \quad 3-73$$

يؤدي تعويض معادلة الحالة للغاز المثالي في المعادلة 3-73 وتقسيم المعادلة الناتجة على الكمية (T) ثم تكاملها ضمن الحدود (T_1) و (T_2) و (V_1) و (V_2) إلى تكون المعادلة 3-74 وعلى النحو الآتي:

$$C_v dT + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad 3-74$$

$$C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad 3-75$$

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0 \quad 3-76$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-77$$

يجب ملاحظة أن (C_v) في المعادلة 77-3 هي كمية ثابتة وليست بدالة لدرجة الحرارة .

ستجري الآن العمليات الآتية على المعادلة 77-3

أ- تعويض قيمة (nR) من المعادلة الآتية:

$$C_p = C_v + nR \quad 3-78$$

ينتج الآتي:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + (C_p - C_v) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-79$$

ب- تقسيم المعادلة الناتجة في (أ) على الكمية (C_v):

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-80$$

ج- إحلال الكمية C_p / C_v بالرمز γ في المعادلة الناتجة في (ب) ثم إعادة ترتيب وتبسيط المعادلة المتكونة كالآتي:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad 3-81$$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \left(\frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) = 0 \quad 3-82$$

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma-1)} = \ln \frac{T_1}{T_2} \quad 3-83$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma-1)} = \frac{T_1}{T_2} \quad 3-84$$

د- من معادلة الغاز المثالي ($T_1/T_2 = P_1V_1/P_2V_2$) في المعادلة 3-84 نتج المعادلة النهائية لعملية التمدد الرجوعي الكظيمي (الاديباتيكي) وكما يأتي:

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(-1)} \quad 3-85$$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \quad 3-86$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \quad 3-87$$

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \quad 3-88$$

نستنتج من ذلك أن التمدد الرجوعي الكظيمي (الاديباتيكي) بثبوت السعة الحرارية (C_V) والتمدد بثبوت درجة الحرارة T للغاز المثالي يخضع للمعادلتين 3-89 و 3-90 على التوالي وأن:

$$PV^\gamma = \text{كمية ثابتة} \quad 3-89$$

نحن نعلم ان:

$$PV = \text{كمية ثابتة} \quad 3-90$$