الفصل الأول

مفاهيم أساسية

Fundamental Concepts

1-1 مقـ ـدمة - مفهوم الحرارة

استعمل الإنسان حواسه للتميز بين الأجسام الحارة والأجسام الباردة. وابتدع طرقاً لتسخين الأجسام وكذلك لتبريدها. بل أنه استعمل الحرارة لغايات عملية كالتدفئة والآلة البخارية.

بعد أنْ اخترع جيمس واط الآلة البخارية في الستينيات من القرن الثامن عشر والتي تستخدم فيها الطاقة الحرارية لتوليد طاقة حركة ميكانيكية، ولدت الحاجة لدراسة مدى تأثر خصائص نظامٍ ما بالحرارة.

الديناميكا الحرارية هي فرع الفيزياء المعني بدراسة خصائص المادة الماكروسكوبية (ككل) تحت تأثير الحرارة دون النظر إلى خصائصها الميكروسكوبية (التفصيلية). وككل أفرع الفيزياء فإن الديناميكا الحرارية مبنية على قواعد مستقاةٍ من التجربة العلمية المخبرية، ويمكن بفضل هذا العلم اشتقاق علاقات بين كميات فيزيائية كمعاملات التمدد والإنضغاطية والسعة الحرارية النوعية ومعاملات المغناطيسية والعازلية للمواد ومدى تأثرها بالحرارة. تنبئنا هذه المبادئ أيضاً أي العلاقات الواجب الحصول عليها مخبرياً لتحديد خصائص نظام ما.

يمكننا القول أن مبادئ الديناميكا الحرارية تلخص في 3 (أو 4) قوانين نتيجتها الأولى والأخيرة أن الحرارة طاقة داخلية. يتعلق القانون رقم 1 والمسمى "القانون الصفري" The Zeroth Law بمفهوم درجة الحرارة، في حين أن القانون رقم 2 ويدعى "القانون الأول في الديناميكا الحرارية" هو تعميم لمبدأ حفظ الطاقة ليستوعب الحرارة كطاقة ويمكننا هذا القانون من إدخال مفهوم الطاقة الداخلية. يدخل "القانون الثاني في الديناميكا الحرارية" (وترتيبه رقم 3) مفهوم الإنتروبي وهي متغير يسمح بتقدير قيمة الطاقة المُهدرة في نظامٍ ما وينص في إحدى صيغه على استحالة عكس أية ظاهرة في الطبيعة وفي صيغة أُخرى على مدى كفاءة نظامٍ ما في تحويل الحرارة إلى شغل (أي إلى طاقة). ويتعلق القانون الثالث في الديناميكا الحرارية بالأنظمة الخاضعة لتأثيرات تقربها من الصفر المطلق.

2-1 تعريـفات

قبل الدخول في صلب الموضوع لا بد من التعرض لمفهوم الحرارة كما نعرفه الآن. تماماً كما قنن الإنسان مفهوم القوة بقياسه لمقدارها فلقد أُضطر لعمل أجهزة قياس لتحديد مدى كون جسمٍ ما حاراً أو بارداً أو فاتراً وابتدع موازين الحرارة.

سوف نستخدم في هذا الكتاب عدة تعابير لا بد من تعريفها بدايةً، كالنظام وحدوده ومحيطه طبيعته.

أ) النظام والحـد System and Boundary

بشكل عام يقصد بالنظام في الفيزياء "كل جزء من مجموعة"، وهذا الجزء محاط بسطح مغلق يعرف بحد النظام. وكمثال تمثل ا موعة الشمسية التي ينتمي لها كوكبنا نظاماً هو جزء من ا رة المعروفة بدرب التبانة والتي بدورها تشكل نظاماً، هو جزءٌ من الكون ككل. في الديناميكا الحرارية يمثل غاز محصور في أنبوبة نظاماً، وباقي الكون هو مجموعته.

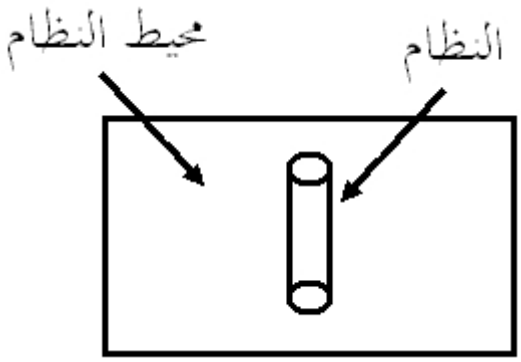
قد يكونُ الحـد سطحاً مغلقاً أو مفتوحاً وقد يكون حقيقياً أو خيالياً. فمثلاً تشكل اية النظام الشمسي حداً مفتوحاً لهذا النظام ويشكل سطح الأنبوبة حداً مغلقاً للغاز المحصور (أي النظام المُعتبر).

ب) المُحيط Surrounding

تعنى الديناميكا الحرارية بأنظمة تتبادل الطاقة مع أنظمة أُخرى. تسمى هذه الأخيرة بالنسبة لنظامٍ ما "محيط النظام" ويشكل النظام ومحيطه معاً ما يسمى با موعة أو الكون universe (الشكل 1-1).

ج) الأنظمة المعزولة والأنظمة غير المعزولة Isolated and non isolated systems

إذا لم يكن بين نظامٍ ما ومحيطه أي تبادلٍ للطاقة فإننا نقول أن النظام معزول وإلا فهو غير معزول.



الشكل 1-1 النظام، محيطه والكون.

د) الأنظمة المفتوحة والأنظمة المغلقة Open and closed systems

يقال عن نظامٍ ما ليس بينه وبين ومحيطه أي تبادلٍ للمادة بأنه مغلق وإذا حصل وكان هناك انتقال للمادة فإننا نقول أن النظام مفتوح.

3-1 حالة النظام - خصائص النظام Properties

تسمى الكميات القابلة للقياس مخبرياً لنظامٍ ما متغيرات حالة النظام أو خصائصه، وتحدد هذه الكميات حالة النظام. تشكل الحرارة والحجم والضغط أمثلةً لهذه الكميات. وتدرس الديناميكا الحرارية مثل هذه المتغيرات كما وتدرس مغنطة المواد واستقطاب المواد العازلة وسطوح السوائل باستخدام هذه المتغيرات وغيرها.

تسمى المتغيرات التي تعتمد على كتلة النظام المدروس المتغيرات الممتدة (extensive variables) كالحجم $V=\frac{m}{\rho}$، حيثُ m تمثل الكتلة وρ الكثافة، والطاقة الكلية Etot = EK + Ep حيثُ تمثل EK و Ep طاقة الحركة وطاقة الوضع على التوالي. أما المتغيرات المستقلة عن الكتلة كالحرارة والضغط

والكثافة فتدعى المتغيرات المُركزة (intensive variables). تسمى النسبة بين المتغير وكتلة النظام القيمة النوعية specific value لهذا المتغير ونقول عنها أحياناً بأنها القيمة لوحدة الكتلة (value per mass unit). وأفضل مثال هو الحجم النوعي $v = \frac{V}{m}$ والذي هو عكس الكثافة. من الواضح أن القيمة النوعية لمتغير ما عبارة عن متغير مركز.

ونستخدم أيضاً القيمة النوعية المولية molal specific value والتي هي النسبة بين المتغير وعدد المولات في النظام. نذكر بأن المول mole وحدة ابتدعها الكيميائيون لتمثلَ عدد أفوجادرو في وزن نوعي لعنصرٍ ما. فمول واحد من الأكسجين يعني 32 g من غاز الأكسجين ويحوي عدد أفوجادرو $N_A=6.023\times10^{23}$ من جزيئات الأكسجين. في كثير من الأحيان يفضل التعامل مع القيم النوعية لمتغيرات نظامٍ ما، إذْ أنه من السهل التعامل مع المعادلات المستقلة عن الكتلة. سوف نرى لاحقاً أن التعبير عن حالة نظامٍ ما يبدو منطقياً إذا استخدمنا زوجاً (أو أكثر) من المتغيرات: أحدها ممتد والثاني مركز. سوف نستخدم الأحرف الكبيرة في حالة المتغيرات الممتدة والأحرف الصغيرة المائلة للتعبير عن المتغيرات المركزة. نلخص في الجدول 1-1 التالي بعض المتغيرات الممتدة والمُركزة لبعض الأنظمة.

النظام	متغيرات مركزة	متغيرات ممتدة
مائع (سائل أو غاز)	الضغط P	الحجم V
سلك	قوة الشد γ	الطول ℓ
نظام كهربائي	فرق الجهد	الشحنة Z
نظام عازل	ا ال الكهربائي	عزم الثناقطبي الكهربائي
نظام مغناطيسي	التدفق	عزم الثناقطبي المغناطيسي
جميع الأنظمة	الحرارة T	الإنتروبي S
أي نظام وبشكل عام	القوة	الإزاحة

الجدول 1-1: أزواج المتغيرات الممتدة والمركزة.

مثال 1-1:

أي الكميات التالية يمثل متغيراً ممتداً وأيها يمثل متغيراً مركزاً ؟

1. ا ال الكهربائي في جسم صلب
2. طول سلك
3. الشد (أو التوتر) السطحي أو توتر السطح في طبقة رقيقة من الزيت

الحل:

1. من قانون أوم بصيغته التاريخية نعلم أن: $\vec{\mathbf{E}} = \rho\, \vec{\mathbf{j}}$ حيثُ ρ المقاومية و $\vec{\mathbf{j}}$ كثافة التيار المتجهة وكلا الكميتين لا تعتمدان على الكتلة. ∴ من الواضح أن ا ال الكهربائي في جسم صلب لا يعتمد على الكتلة ولذا فإن هذا المتغير مركز.
2. يعطى طول سلك بالعلاقة: $\ell = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{m}}{\rho\, \mathbf{A}}$ أي النسبة بين الحجم V ومساحة المقطع A وبالتالي فإن ℓ متغير ممتد.
3. يعرف الشد السطحي بأنه القوة المؤثرة على وحدة الطول عند أي خط على سطح السائل: $\gamma = \frac{\mathbf{F_s}}{\ell}$ وهي كمية لا تعتمد على الكتلة إذْ تمثل النسبة بين كميتين تعتمدان على الكتلة أي بين متغيرين ممتدين وبالتالي فإن γ متغير مركز.

مثال 1-2:

إذا كانت كثافة الماء تساوي $1\ g\ cm^{-3}$:

1. ما هي كثافة الماء في نظام MKS ؟ وما هو الحجم النوعي؟
2. ما هي القيمة النوعية المولية في نظام MKS ؟

الحل:

.1

$$\rho = 1\ \text{g cm}^{-3} = 1 \times 10^{-3}\ \text{kg} \times 10^{6}\ \text{m}^{-3} = 1000\ \text{kg.m}^{-3} = 1\ \text{ton m}^{-3}$$

والحجم النوعي هو:

$$v = \frac{1}{\rho} = 10^{-3}\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

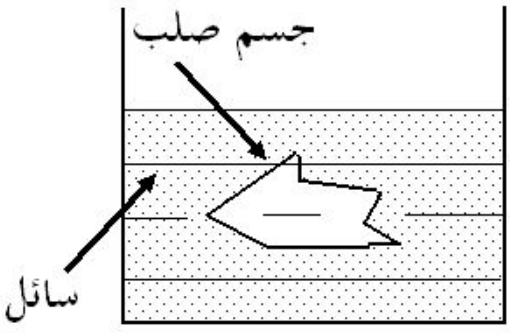
2. كتلة 1 kilomole من الماء تساوي 18 kg. لنعتبر كتلة مقدارها m تحوي n kilomole.

$$v = \frac{V}{n} = \frac{m/\rho}{m/18} = \frac{18}{\rho}\ 18\times10^{-3}\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$$

4-1 الضغط Hydrostatic Pressure

يعرف الضغط الهيدروستاتيكي (ونقول تجاوزاً الضغط) على وسط متصل بأنه مقدار القوة المؤثرة على وحدة المساحة في هذا الوسط. هذا التعريف هو تعريف الشد المؤثر على الوسط إذا كانت القوة لوحدة المساحة المؤثرة على عنصر مساحة، داخل الوسط أو على سطحه الخارجي: 1) عمودية على عنصر المساحة و 2) لا تعتمد على اتجاه هذا العنصر. عنصر المساحة area element هو جزء مقتطع من المساحة الكُلية A مساحته معروفة dA وشكله ليس منتظماً بالضرورة.

كأمثلة على الضغط الهيدروستاتيكي (سوف نتحدث عن الضغط اعتباراً من الآن) يعتبر الشد داخل مائع (غاز أو سائل) ساكن في وعاء مغلق ضغطاً هيدروستاتيكياً. إذا غمرنا جسماً صلباً في وعاء يحوي سائلاً، لا يذيب الجسم الصلب، فإن الجسم الصلب خاضع لضغط والسائل كذلك. وحدة الضغط في نظام MKS هي N m^{-2} وفي نظام cgs القديم هي dyne cm^{-2} حيثُ $1\ \text{dyne} = 10^{-5}\ \text{N}$.



الشكل 1-2: جسم صلب مغمور في السائل. "يمارس" الجسم الصلب ضغطاً على السائل وبالعكس.

وتستخدم الوحدة $1\ bar = 10^5\ N\ m^{-2} = 10^6\ dyne\ cm^{-2}$، ولقياسات ضغط عمود الهواء في نقطة ما على سطح الأرض تستعمل وحدة الضغط الجوي (atm =atmosphere) وتكافئ الضغط الناتج عن عمود ارتفاعه 76 cm من الزئبق، والذي كثافته $\rho = 13.5951\ g\ cm^{-3}$ ، عند نقطة تسارع الجاذبية عندها هو $g = 980.665\ cm\ s^{-2}$ أي أن:

$$
\begin{aligned}
P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{V/h} = \frac{mg}{m/\rho h} = \rho g h \\
\therefore 1\,atm &= 13.5951 \times 980.665 \times 76 \\
&= 1.01325 \times 10^6\ dyne\,cm^{-2} \\
&= 1.01325 \times 10^5\ N m^{-2} \approx 1\,bar
\end{aligned}
\qquad (1\text{-}1)
$$

وحدات الضغط

نقول أحياناً أن الضغط الجوي يساوي ضغط 76 cm Hg أو 760 mm Hg. *في حالات الضغط المنخفض جداً، كالضغط في الأنبوب الكاثودي أو في المسارعات حيثُ يفرغ الهواء بدرجة عالية جداً فإن الفيزيائيين يستعملون الوحدة 1 Torr (نسبة إلى الإيطالي TorricelIi) والمعرفة بأ ا الضغط الناجم عن عمود من الزئبق ارتفاعه 1 mm، أي أن*

$$1\ Torr = 1\ atm/760 = 133.3\ N\ m^{-2}$$

5-1 الاتزان الحراري ودرجة الحرارة - القانون الصفري في الديناميكا الحرارية

Thermal Equilibrium, Temperature – The Zeroth Law

1-5-1 الاتزان الحراري ومفهوم درجة الحرارة

قُلنا في المقدمة أن الحاجة لتقنين "سخونة" أو "برودة" جسم ما أدت إلى ابتداع موازين الحرارة. فككل الكميات الفيزيائية: القوة والسرعة الخ ... كان المعيار الذي يستخدمه الإنسان لتقدير قيمتها هو حواسه وفي حالة الأجسام الساخنة والباردة كان "إحساسه بالحرارة" باستخدام حاسة اللمس هو المعيار. ومن الواضح أن مثل هكذا معيار غير دقيق ومحدود في مداه (لا يستطيع الإنسان لمس الحديد المصهور مثلاً، ناهيك عن استحالة تقدير مدى حرارة جسم بعيد أو صعب الوصول إليه).

إذا حصل أي تغيير في محيط نظامٍ ما بتأثير الحرارة، فإن الأخير سوف يعاني تغييراً في حالته (أي متغيراته) وبعد فترة فإنه سوف يصلُ إلى حالة جديدة ونقول أنه أصبح فيها متزناً حرارياً.

إذا وضعنا نظامين في تماس أو اتصال حراري فإنهما سيعانيان تغييراً في حالتهما حتى يصلا إلى وضع يصبح فيه كل منهما في اتزان حراري. يمكن تفسير هذا الوضع بالقول أن الحرارة */تسابت* من أحد النظامين للآخر حتى يصبحا على نفس "درجة الحرارة".

أي أن درجة الحرارة هي الخاصية الفيزيائية التي تحدد كون نظامٍ ما في اتزان حراري مع نظامٍ آخر. وإذا أتصل نظامان حرارياً ووصلا إلى اتزان حراري فإننا نقول أنهما على نفس درجة الحرارة. وبالعكس إذا استطعنا قياس درجة حرارة نظامين متصلين وكانت النتيجة واحدة فإننا نقول أن النظامين متزنان حرارياً كلا على حِدة ومجتمعين.

إن أفضل مثال هو ميزان الحرارة الزئبقي المعروف. عند وضع وعاء الزئبق في إناء ماءٍ ساخن يتمدد الزئبق في

الأنبوب الشعري حتى يستقر على تدريج معين يمثل درجة حرارة الماء حسب المقياس المستخدم في التدريج والذي يمثل أيضاً درجة حرارة الزئبق، أي أن النظامين موجودان على نفس درجة الحرارة وأنهما متزنان حرارياً.

2-5-1 أنواع الاتزان الحراري

كما الاتزان الميكانيكي في الميكانيكا فإن الاتزان الحراري عدة أنواع:

- الاتزان المستقر stable equilibrium وفيه يعود النظام إلى وضعه الأصلي بعد أنْ يعاني "إزاحة بسيطة" عن وضع اتزانه الابتدائي.
- الاتزان شبه المستقر metastable equilibrium وفيه يكون النظام مستقراً بعد تعرضه لإزاحات بسيطة ولكنه يصبح غير مستقر إذا كانت الإزاحات كبيرة.
- الاتزان المحايد neutral equilibrium وفيه يستقر النظام في وضع جديد بعد إزالة مسببات إزاحته.
- الاتزان غير المستقر unstable equilibrium وفيه لا يستقر النظام حتى لإزاحات متناهية في الصغر.

3-5-1 القانون الصفري في الديناميكا الحرارية The Zeroth Law

إن الخطوة الأولى في تعريف مقياس لـ"درجة الحرارة " تتمثل في إيجاد مفهوم تساوي درجة حرارة جسمين. افترض أن جسماً A (كتلة معدنية) متزن حرارياً بعد تماسها مع جسم آخر B (كتلة معدنية أُخرى). لنفرض أن A متزن حرارياً مع جسم ثالث C (كتلة خشب مثلاً)، أي أن درجة حرارة A تساوي درجة حرارة C.

سوف نجد مخبرياً أنه إذا جعلنا B و C يتلامسان فإنهما سوف يكونان في اتزان حراري أو، بعبارة مكافئة، على نفس درجة الحرارة. تصاغ هذه النتيجة المخبرية على صيغة مبدأ هامٍ في الديناميكا الحرارية يسمى القانون الصفري في الديناميكا الحرارية.

القانون الصفري في الديناميكا الحرارية: إذا كان جسمان متزنين حرارياً كلا على حِدة مع جسم ثالث، فإنهما سوف يكونان في حالة اتزان حراري بينهما.

إن لهذا القانون تطبيقاً هاماً وهو التالي: لمعرفة إذا كانت درجة حرارة نظامين متساوية فلسنا بحاجة لوضعهما في تماس الواحد مع الآخر وإنما يمكن استخدام نظامٍ ثالث، وهو الذي يمثل ميزان الحرارة، ووضعه في تماس مع كل من النظامين على حِدة. يجب أنْ ننتظر فترة كافية حتى تثبت الخاصية التي تسمح بقياس الحرارة، مثل ارتفاع عمود الزئبق في ميزان الحرارة الزئبقي، على قيمة ما. وإذا ما كانت هذه القيمة واحدة للجسمين الأول والثاني فإننا نقول أنهما على نفس درجة الحرارة. هذه هي الفكرة الأساسية وراء مفهوم قياس درجة الحرارة وبالتالي اختراع موازين الحرارة Thermometers. يعمل الجسم الثالث في مثالنا السابق، في الحقيقة، كـ"منظور حرارة" thermoscope إذْ لا يلزم أنْ يكون معايراً.

4-5-1 الحد الكاظم للحرارة The adiabatic boundary

يعتمد مدى وصول نظامٍ ما إلى حالة الاتزان مع محيطه على طبيعة حدود النظام. إذا كانت حدود النظام عازلة للحرارة، مثل الصوف الصخري، فإن درجة حرارة النظام تتغير ببطء ومن المفيد جداً في الثيرموديناميكا أنْ نتخيل حداً يجعل التغير في درجة حرارة النظام معدوماً تماماً. يسمى مثل هذا الحد: الحد الأدياباتي.

يكون النظام المحدود بحد أدياباتي على درجة حرارة ثابتة أياً كانت التغيرات في درجة حرارة محيطه. يلعب الحد الأدياباتي المثالي في الثيرموديناميكا دوراً مشا ألً للدور الذي يلعبه السطح عديم الاحتكاك في الميكانيكا. مع

أنهما، كليهما، ليسا موجودين في الحياة العملية إلا أن افتراض وجودهما يساعد على تبسيط الظواهر كخطوة أولى لفهمها. بانتظار تعريف أكثر دقة لمفهوم الحرارة إلا أننا نستطيع القول الآن أن الحد الأدياباتي هو حد "تدفق الحرارة" عبره يساوي صفراً، حتى لو كان هناك فرق في درجة الحرارة بين سطحيه "الداخلي والخارجي".

يسمى الحد الذي يملك خواص معاكسة تماماً لخواص الحد الأدياباتي: الحد الدياحراري (diathermal boundary) أي أنه حد مصنوع من مادة موصلة للحرارة، كصفيحة من النحاس مثلاً. تقترب درجة حرارة نظام حده دياحراري من درجة حرارة محيطه بسرعة.

6-1 درجة الحرارة التجريبية والثيرموديناميكية

1-6-1 موازين الحرارة Thermometers

للحصول على مقياس لدرجة الحرارة وسلم بقيم دقيقة يجب اختيار نظامٍ يتغير (أي تتغير خصائصه) مع الحرارة ومعاير. نقول في هذه الحالة أن هذا النظام يملك خاصية "قياس الحرارة" thermometric property ويسمى ميزان حرارة Thermometer.

هناك عدة أنظمة من هذا النوع تستخدم حسب حاجة الفيزيائي:

أ- المقاومة الكهربائية

ب- القوة الدافعة الكهربائية الناشئة عن وصل سلكين من معدنين مختلفين (الزوج الحراري Thermocouple)

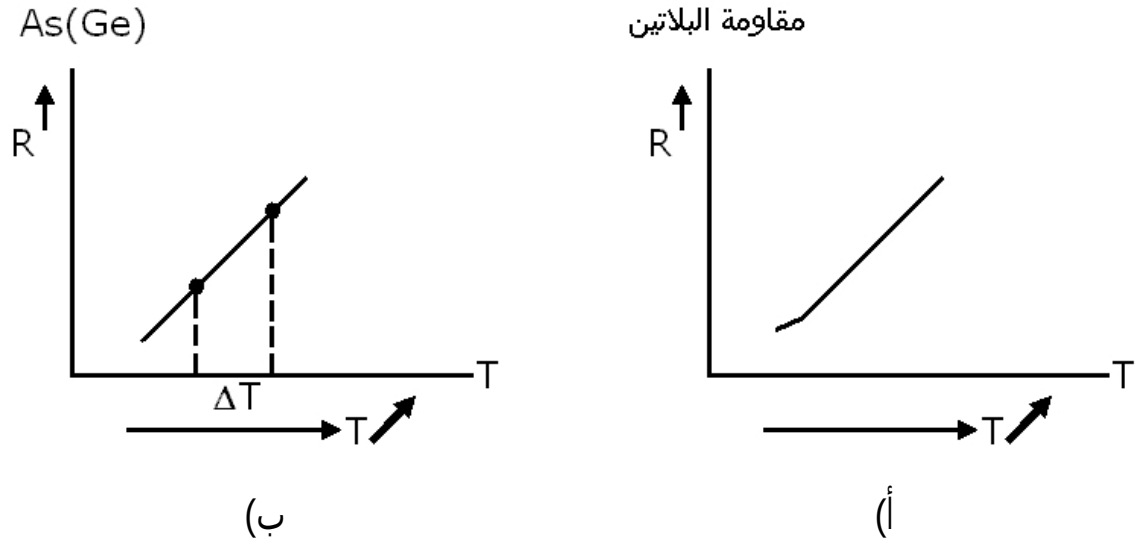
ج- حجم سائل أو غاز (مائع) تحت ضغط ثابت

د- ضغط غاز محصور في حجم ثابت

ه- الإشعاع - كتغير لون مصباح مع الحرارة.

2-6-1 موازين الحرارة التي تعتمد على تغير المقاومة مع الحرارة

لقياس درجات حرارة غير منخفضة كثيراً يستخدم سلك رفيع من البلاتين ملفوف على إطار عازل. يمثل الشكل البياني 1-3-أ تغير مقاومة البلاتين مع درجة الحرارة .



أ) ب)

الشكل 1-3: تغير المقاومة مع درجة الحرارة: أ) البلاتين ب) As(Ge)

يلاحظ أن مقاومة البلاتين تتغير (ببطء) مع تغير درجة الحرارة لدرجات حرارة منخفضة فيصبح مثل هذا الميزان غير حساس ولذلك يفضل استخدام مقاومة مصنوعة من الزرنيخ المخلوط بنسبة بسيطة من الجيرمانيوم As(Ge) (الشكل 1-3-ب).

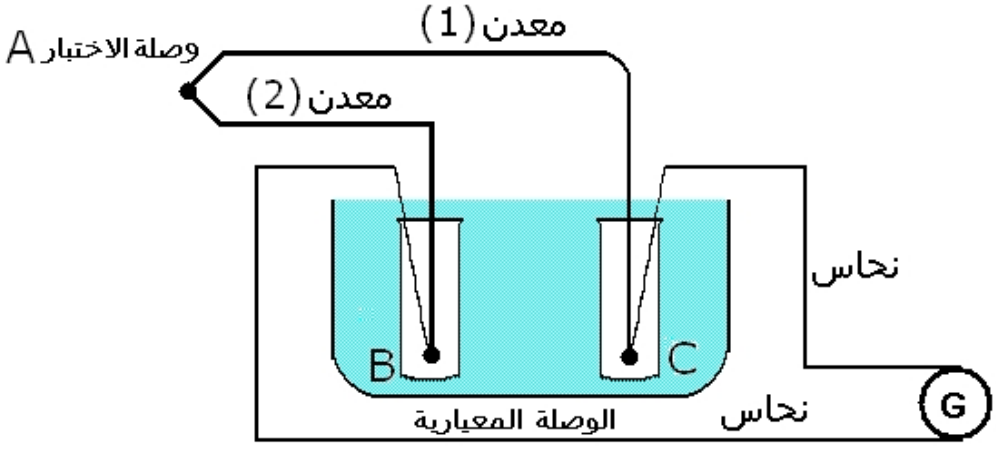
ولكي يكونَ الميزان حساساً يجب أنْ يكونَ التغيرΔT أكبر ما يمكن لتمييزه، أي أن ميل العلاقة الخطية يجب أنْ يكونَ كبيراً.

3-6-1 موازين الحرارة التي تستخدم مفهوم الزوج الحراري

يتكون الزوج الحراري في أبسط أشكاله من سلكين من معدنين مختلفين (نحاس وخارصين مثلاً) مكونين دارةً مغلقة (الشكل 1-4). ينشأ في هذه الدارة قوة دافعة كهربائية (ق.د.ك) ε عندما يكون طرفا الوصلتين (A و B في الشكل) على درجتي حرارة مختلفتين.

الشكل 1-4: أبسط أشكال الزوج الحراري

تشكل ε خاصية قياس حرارة لهذا الزوج الحراري. توضع إحدى الوصلتين في وسط على درجة حرارة معايرة ومعلومة (ثلج مع ماء) وتدعى هذه الوصلة بالمعيارية standard junction، أما الأخرى والتي تسمى وصلة الاختبار test junction (A في الشكل 1-5) فتوضع في تماس مع الجسم أو الوسط أو النظام المراد قياس درجة حرارته، وتقاس ε باستخدام فولتميتر أو مجزئ جهد potentiometer (G في الشكل).

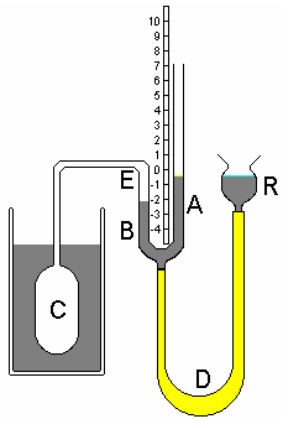


الشكل 1-5: طريقة عمل الزوج الحراري

4-6-1 موازين الحرارة التي تعتمد على تغير حجم غاز مع درجة الحرارة

يسمى مثل هذا الميزان غير المستخدم في القياسات المخبرية ولكن في مختبرات المعايرة: الميزان الغازي ذا الحجم الثابت (constant gas volume thermometer). يوضع الغاز في فقاعة C موصولة مع مانوميتر لقياس ضغط الغاز (أنظر الشكل 1-6). عند ارتفاع درجة الحرارة يسبب ضغط الغاز انخفاض الزئبق في الأنبوب الأيسر B وارتفاعه في الأنبوب الأيمن A. يتصل الأنبوبان A و B بحوض ملئ بالزئبق عبر أنبوب مطاطي D.

يمكن بإضافة كمية من الزئبق رفع عمود الزئبق وإعادة مستواه في الأنبوب B إلى علامة ثابتة E والتي تعني أن الغاز يحتل حجماً ثابتاً. العاملان اللذان يحددان طبيعة وأبعاد هذا الميزان هما نوع الغاز المستخدم ومدى درجة الحرارة المراد قياسها فمثلاً لا يصلح هذا الميزان إلا لقياس درجات حرارة في الفترة [-200 , 1500 °C].



الشكل 1-6: الميزان الغازي ذو الحجم الثابت

5-6-1 مقاييس درجات الحرارة Temperature scales

لنسم X قيمة خاصية قياس الحرارة للميزان المستخدم. X تمثل المقاومة R أو ε أو حجم الغاز في الموازين التي تستخدم المقاومة أو الزوج الحراري أو الغاز على التوالي. ولتكن Θ درجة الحرارة التجريبية لميزان الحرارة أو لأي نظام يكون معه الميزان في حالة اتزان حراري. يمكن كتابة النسبة بين درجتي حرارة تجريبيتين Θ_1 و Θ_2

كما يحددهما ميزان ما بدلالة قيم X (X_1 و X_2) المرادفة كالتالي:

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{X_1}{X_2} \qquad (2\text{-}1)$$

الخطوة التالية لعمل مقياس لدرجة الحرارة هي اختيار نقطة ثابتة معيارية وإعطاؤها قيمةً جزافية. لهذا الغرض اختيرت درجة الحرارة التي يكون الماء عندها في حالاته الثلاث موجوداً في حالة اتزان حراري والتي تسمى نقطة الماء الثلاثية triple point of water (سوف نفصل هذا لاحقاً. عند هذه النقطة تتعايش حالات الماء الثلاث: بخار الماء، السائل و الجليد. وهذا سمكن عند ضغط مقداره 4.58 mm Hg).

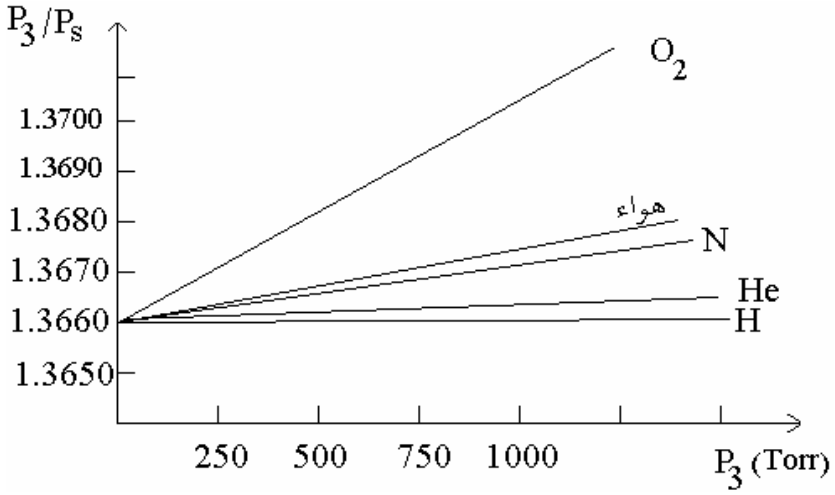
إذا اعتبرنا Θ_3 هي درجة الحرارة التجريبية للنقطة الثلاثية و X_3 قيمة المتغير X المرادفة لها، فإن درجة الحرارة لقيمة ما X تعطى بالعلاقة:

$$\Theta = \frac{X}{X_3} \times \Theta_3 \qquad (3\text{-}1)$$

تثبت التجربة أن أفضل موازين الحرارة هي تلك ذات الحجم الغازي الثابت والتي تتفق فيما بينها أكثر ما يمكن كلما كان الضغط عند النقطة الثلاثية للماء منخفضاً. الضغط هو المتغير X هنا. إذا مثلنا بيانياً قراءة مثل هذه الموازين كما في الشكل بتمثيل النسبة P_S/P_3 بين ضغط البخار-الضغط عند نقطة غليان الماء ويرمز الحرف s يرمز إلى البخار (steam) - وضغط النقطة الثلاثية على محور الإحداثيات العمودي (الصادات) بدلالة P_3 فإننا نحصل على علاقات خطية تتقاطع جميعها على محور الصادات في نفس النقطة: 1.3660= P_S/P_3.

نقطة التقاطع المبينة ليست ممكنة مخبرياً (فالضغط $P_3=0$ لا يمكن الحصول عليه) وإنما نحصل عليها بعمل "امتداد extrapolation" للمنحنيات المخبرية. ولأية درجة حرارة أُخرى غير النقطة الثلاثية للماء نحصل على نقطة تقاطع مشتركة لمختلف الموازين. نعرف هنا درجة الحرارة "الغازية" التجريبية بـِ:

$$\Theta_g = \Theta_3 \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P_g}{P_3} \right)_V \qquad (4\text{-}1)$$



الشكل 1-7: P_S/P_3 بدلالة P_3

حيثُ يعني الرمز السفلي V أن المتغير P مقاس باستخدام حجم ثابت من الغاز. لا تعتمد Θ_g على خصائص غاز معين على الرغم من أنها تعتمد على تصرف الغاز ككل وبالتالي فهي ليست مستقلة تماماً عن خصائص مادة معينة. وتبقى مشكلة تحديد النقطة الثلاثية للماء. قبل 1954 كانت درجات حرارة الغاز تعرف باستخدام نقطتين ثابتتين هما:

- درجة الغليان الطبيعي للماء النقي
- درجة حرارة اتزان الثلج والماء المشبع بالهواء تحت ضغط مقداره 1atm (نقطة التجمد أو نقطة الجليد ice point).

في المعادلة 1-4 السابقة إذا استبدلنا الرمز g بالرمز s والرمز 3 بالرمز i فإن الدرجتين السابقتين تعرفان بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Theta_S}{\Theta_i} = \lim_{P_i \to 0} \left(\frac{P_S}{P_i} \right)_V \qquad \text{و} \qquad \Theta_S - \Theta_i = 100^\circ \qquad (5\text{-}1)$$

وعند حل المعادلتين السابقتين فإننا نجد أن:

$$\Theta_i = \frac{100\,P_i}{P_s - P_i} = \frac{100}{\frac{P_s}{P_i} - 1} \qquad (6\text{-}1)$$

إن أفضل قيمة مخبرية للنسبة $\frac{P_S}{P_i}$ هي 1.3661 والتي تختلف قليلاً عن قيمة $\lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P_s}{P_3}\right)_V$ لأن نقطة الماء الثلاثية أكبر قليلاً من نقطة الجليد. وبالتالي فإن:

$$\Theta_S = \Theta_i + 100^\circ = 373.15 \text{ "degrees"}$$

و (7-1)

$$\Theta_i = \frac{100}{0.36611} = 273.15 \text{ "degrees"}$$

سوف نرى لاحقاً، أنه بالإمكان تعريف النسبة بين درجتي حرارة باستخدام فرضية_للورد كَلْفِن مبنية على القانون الثاني في الديناميكا الحرارية بطريقة مستقلة عن خواص أية مادة.

تسمى درجات الحرارة السابقة درجات الحرارة المطلقة ونستخدم الحرفT للتعبير عنها. سوف نفترض اعتباراً من الآن أنه يمكن قياس درجة حرارة T باستخدام ميزان حرارة.

مثال 1-3:

عند وضع ميزان حرارة زئبقي في ماء موجود عند نقطة الماء الثلاثية فإن ارتفاع عمود الزئبق يساوي 5 cm، نعتبر هنا أن عمود الزئبق هو خاصية قياس الحرارة X وأن Θ هي درجة الحرارة التجريبية التي "يقيسها" هذا الميزان.

أ- أحسب درجة الحرارة التجريبية المقاسة عندما يكون ارتفاع عمود الزئبق يساوي 6 cm.

ب- أحسب ارتفاع عمود الزئبق عند نقطة البخار.

ج- إذا كانت دقة قياس X هي 0.01 cm فهل بالإمكان استخدام هذا الميزان بين نقطة التجمد ونقطة الماء الثلاثية؟

الحل:

أ- $$\Theta_6 = \Theta_5 \times \frac{X_6}{X_5} = 273.16 \times \frac{6}{5} = 327.8 \text{ degrees}$$

ب- $$X_S = X_5 \times \frac{\Theta_S}{\Theta_5} = 5 \times \frac{327.80}{273.16} = 6.84\text{cm}$$

جـ $$|X_i - X_3| = \left| X_3 \times \left(\frac{\Theta_i}{\Theta_3} - 1 \right) \right| = \frac{X_3}{\Theta_3} \times \Delta\Theta$$

حتى يستطيع هذا الميزان قياس $\Delta\Theta$ والتي تساوي 0.01 K يجب أنْ تكون دقته أو حساسيته

$$\Delta X = \frac{5}{273.15} \times 0.01 = 1.834 \times 10^{-4} < 0.01$$

∴ هذا الميزان غير صالح

نتحدث الآن عن درجة الحرارة الثيرموديناميكية بوحدات درجات كلفن K° أو كلفن K. في نظام الوحدات هذا تكون درجة حرارة نقطة الماء الثلاثية هي: $T_3 = 273.16$ K وبشكل عام:

$$T = 273.16\,\text{K} \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)_V \qquad (8\text{-}1)$$

تستخدم درجة حرارة سيلسيوس Celsius (باسم الفلكي السويدي الذي أقترحها) والمعرفة بالعلاقة:

$$t_C = T - T_i \qquad (9\text{-}1)$$

حيثُ T_i هي درجة حرارة نقطة الجليد وتساوي 273.15 K. ووحدة هذه الدرجة هي "درجة سيلسيوس أو °C" أو درجة الحرارة المئوية وتسمى كذلك لأن الفرق بين درجة حرارة نقطة التجمد ودرجة حرارة نقطة البخار في هذا المقياس تساوي 100 °C إذْ أن الأولى تساوي $t_i = 0$ °C والثانية تساوي $t_S = 100$ °C.

هناك مقياسان آخران يستخدمان في بعض القياسات الهندسية (في الولايات المتحدة خاصة) معرفان باستخدام

نقطتين ثابتتين واعتبار أن الفرق بين نقطة التجمد ونقطة البخار $T_s - T_i$ يساوي 180 درجة بدلاً من 100. الأول يسمى مقياس رانكين (نسبة إلى مبتدعه الاسكتلندي وليم رانكين) والثاني مقياس فهر ايت Fahrenheit (نسبة إلى الألماني غابرييل فهر ايت). يعرف الرانكين بدلالة الكلفن بالعلاقة:

$$1R = \frac{9}{5}K \qquad (10\text{-}1)$$

وبالتالي فإن درجة حرارة نقطة الجليد حسب هذه المقياس تعطى بالعلاقة:

$$T_i = \frac{9}{5}\frac{R}{K} \times 273.15K = 491.67R \qquad (11\text{-}1)$$

وتعرف درجة حرارة فهر ايت t بالعلاقة:

$$t = T - 459.67R \qquad (12\text{-}1)$$

حيثُ T تمثل درجة الحرارة الثيرموديناميكية بالرانكين. ووحدة مقياس درجة حرارة فهر ايت هي °F والتي تساوي °R.

- العلاقة بين مقياس سيلسيوس ومقياس فهر ايت:

- عند نقطة الجليد $T_i = 0$ °C تكون درجة الحرارة بالفهر ايت هي

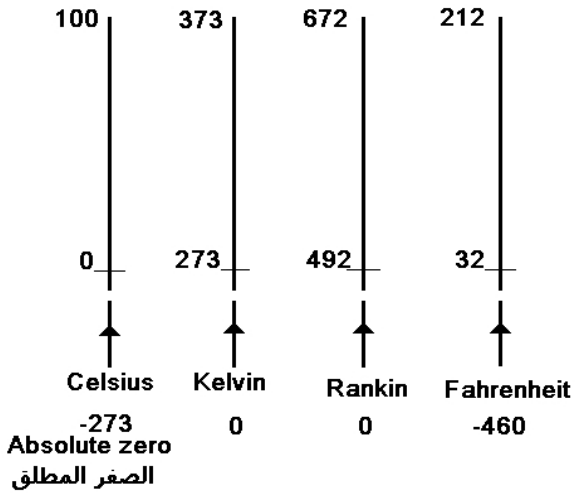
$$t_F = 491.67 - 459.67 = 32 \text{ °F}$$

- عند نقطة البخار $T_s = 100$ °C تكون درجة الحرارة بالفهر ايت هي:

$$t_s = \frac{9}{5}\frac{R}{K} \times 373.15\,K - 495.67 = 212\,°F$$

أي أن الفرق بين الدرجتين يساوي 180 درجة.

نلخص في الشكل التالي المقاييس الأربعة والعلاقة فيما بينها:



الشكل 1-8: مقاييس سيلسيوس، كلفن، رانكين وفهر ايت

مثال 1-4:

عرفت درجة حرارة t^* بالمعادلة: $t^* = a\,\theta^2 + b$

حيثُ a و b ثابتان و θ درجة الحرارة التجريبية المقاسة باستخدام ميزان الحرارة الزئبقي في المثال 3.

أ- جد قيمة كل من الثابتين a و b إذا كان $t_i^* = 0$ عند نقطة الجليد و $t_s^* = 100$ عند نقطة البخار.

ب- جد قيمة t^* عندما يكون ارتفاع عمود الزئبق $X = 7.0\ cm$.

ج- جد ارتفاع عمود الزئبق عندما تكون قيمة t^* تساوي $50°$.

د- مثل العلاقة بين t^* و X بيانياً.

الحل:

أ-

$$t_i^{*0} = 0 = a\,(273.15)^2 + b$$

$$t_s^{*100} = 100 = a\,(373.15)^2 + b$$

بحل المعادلتين السابقتين نجد أن:

$$a = 1.547 \times 10^{-3}\ K^{-2} \text{ و } b = -115.4\ K$$

$$t_i^*(X) = a\left(\frac{\Theta}{X}\right)^2 X^2 + b$$

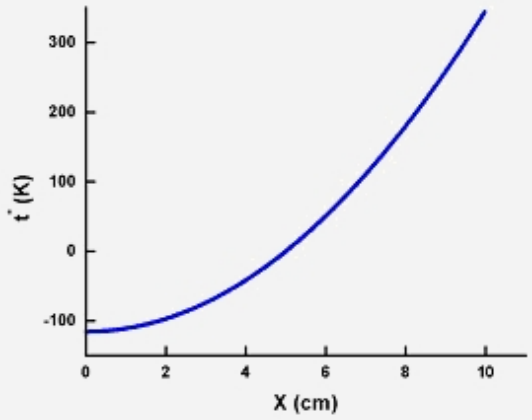
ب-

$$t_i^*(X=7) = a\left(\frac{\Theta_5}{X_5}\right)^2 7^2 + b = 1.547\times10^{-3}\left(\frac{273.16}{5}\right)^2 7^2 - 115.4$$
$$= +110.85K$$

ج-

$$X = \sqrt{\frac{t^* - b}{a}} \times \frac{X_5}{\Theta_5} \Rightarrow X(t^* = 50^0) = 5.98\,cm$$

د-



X cm	$t^*(X)$ K
0	-115.4
1	-110.8
2	-97.0
3	-73.9
4	-41.6
5	9×10^{-3}

مثال 1-5:

إذا علمت أن درجة الحرارة الثيرموديناميكية لنقطة غليان النيتروجين (الأزوت) الطبيعية هي 77.36 K فأحسب قيمتها حسب مقياس أ) سيلسيوس ب) رانكين ج) فهرنايت.

أ-

$$t = T - T_i = 77.35 - 273.15 = -195.8\ ^\circ C$$

ب-

$$R = \frac{9}{5}\frac{R}{K}\times 73.15K = 123.23R$$

ج-

$$t_F = \frac{9}{5}t + 32 = 320.44\,F$$

7-1 الاتزان الثيرموديناميكي Thermodynamic Equilibrium

تتغير خصائص نظام معزول مع الزمن. إذا كان هناك فروق في درجة الحرارة بين أجزاء النظام، فإن درجة الحرارة تصبح نفسها في جميع نقاط النظام بعد مرور فترة من الزمن ونقول أن الجسم في اتزان حراري.

إذا تغير الضغط أو شد المرونة elastic stress في النظام، فإن (بعض) أجزاء منه قد تنفصل أو تتمدد أو تتقلص وعند انتهاء كل هذا فإن النظام يصبح في حالة اتزان ميكانيكي. إن هذا لا يعني بالضرورة أن الضغط متساوٍ في جميع نقاط النظام. للتوضيح اعتبر عموداً من مائع خاضع لجذب الأرض. يختلف الضغط من نقطة إلى أخرى في العمود لكنه يكون في حالة اتزان ميكانيكي.

اعتبر نظاماً يحوي مواد قابلة للتفاعل كيميائياً. بعد فترة زمنية طويلة تنتهي كل التفاعلات الكيماوية الممكنة ونقول أن النظام في حالة اتزان كيماوي. إذا كان النظام في اتزان حراري، ميكانيكي وكيماوي في آن واحد فإننا نقول أن النظام في حالة اتزان دياحراري (ثيرموديناميكي).

في الفصول التالية سوف نركز دراستنا على أنظمة متواجدة في اتزان ثيرموديناميكي أو تلك التي تكون فيها الإزاحة عن وضع الاتزان الثيرموديناميكي صغيرةً جداً ويمكن إهمالها.

8-1 العمليات Processes

1-8-1 تعريفات

تتغير خصائص نظام معزول مع الزمن. إذا كان هناك فروق في درجة الحرارة بين أجزاء النظام، فإن درجة الحرارة تصبح نفسها في جميع نقاط النظام بعد مرور فترة من الزمن ونقول أن الجسم في اتزان حراري.

العملية شبه الساكنة quasistatic process: وفيها يبتعد النظام بكميات لامتناهية في الصغر عن وضع الاتزان. يمكن اعتبار العملية شبه الساكنة وكأنها سلسلةٌ من حالات الاتزان.

1. العملية غير الساكنة nonelastic process: وفيها يبتعد النظام تماماً عن وضع الاتزان.

لفهم العبارتين السابقتين سوف نأخذ المثال التالي: اعتبر غازاً محصوراً في أُسطوانة مزودة بمكبس متحرك (آلة الاحتراق الداخلي). اعتبر أن الأُسطوانة والمكبس يشكلان حداً أديباتياً ولنهمل تأثير جذب الأرض. يكون الغاز في وضع اتزان تكون فيه درجة الحرارة، الضغط والكثافة نفسها في جميع نقاطه.

إذا ضغط المكبس فجأة فإن الخصائص الثلاث سوف تتغير بالزيادة بكمية منتهية وتكون العملية غير ساكنة. تكون العملية شبه ساكنة إذا ضغط المكبس برفق لكي يكونَ انتشار الموجة وتخميد الميوعة والتوصيل الحراري بحيثُ تجعل النظام في حالة اتزان ميكانيكي أو حراري.

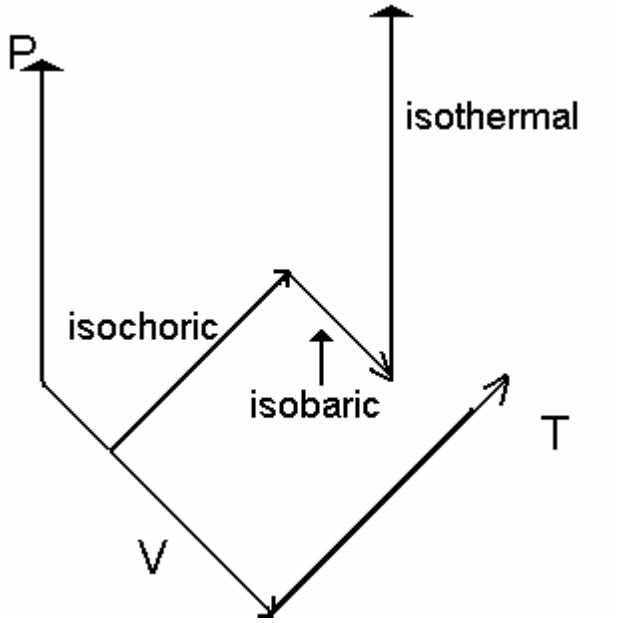
مثال آخر: تسحين نظام من درجة حرارة T_1 إلى درجة حرارة $T_2 > T_1$. يمكننا ذلك بوضع النظام في محيط غير كاظم للحرارة درجة حرارته T_2. إن نقاط النظام الخارجية سوف تسخن بسرعة أكبر من نقاطه الداخلية ولا يمكن هنا القول أن النظام خضع لعملية جعلته يمر في سلسلة من حالات الاتزان الثيرموديناميكي فالعملية هنا عملية غير ساكنة.

إذا بدأنا بوضع النظام الذي درجة حرارته T_1 في محيطٍ ما درجة حرارته T_1 أيضاً وبدأنا بتسخين المحيط ببطء بحيثُ أن الزيادة في درجة حرارته تصبح أعلى بقليل من درجة حرارة النظام فإن العملية تصبح شبه ساكنة.

سوف ندرس في الفصول القادمة عملياتٍ تتميز بأن إحدى خصائص النظام تبقى ثابتة خلال العملية.

1. العملية في حجم ثابت أو العملية الأيزوحجمية isochoric أو isovolumic.
2. العملية تحت ضغط ثابت أو العملية الأيزوبارية isobaric.
3. لعملية تحت درجة حرارة ثابتة أو العملية الأيزوحرارية isothermal.

يمثل الشكل 1-9 سلسلة عمليات من الأنواع الثلاثة السابقة يخضع لها نظام ثيرموديناميكي في نظام إحداثيات ثلاثي الأبعاد.



الشكل 9-1: تمثيل بياني في نظام إحداثيات ثلاثي الأبعاد لعملية أيزوحجمية متبوعة بعملية أيزوبارية فعملية أيزوحرارية.

1-8-2 العمليات الأديباتية Adiabatic Processes

تسمى العملية التي يخضع لها نظام أديباتي عملية أديباتية. معظم العمليات كحركة المكبس في آلة الاحتراق الداخلي شبه أديباتية لأن العملية تحدث خلال زمن قصير جداً بحيثُ أنه لا يحدث انتقال للحرارة من النظام إلى محيطه أو العكس.

ويمكن إجبار العملية على أنْ تكون أديباتية وذلك بضبط حرارة المحيط بحيثُ تكون درجة حرارته ثابتة.

1-8-3 العمليات القابلة للعكس أو المنعكسة والعمليات غير المنعكسة

تكون العملية قابلة للعكس reversible ، أي التي بالإمكان عملها في "اتجاه معاكس" وسوف نسميها المنعكسة، في الحالات التالية:

إذا أُجريت العملية ببطء بحيثُ يكون النظام متزناً حرارياً عند أية لحظة أثناء العملية.

أ- إذا كان تسرب الحرارة في العملية مقتصراً على أجسام لها نفس درجة الحرارة.

ب- إذا لمْ يكن هناك أي شغل مبددٍ في العملية مثل شغل الاحتكاك

ج- وبعكس ذلك فإن العملية تكون غير منعكسة.

العملية المنعكسة عملية يمكن عكس "اتجاهها" بتغيير لامتناهي الصغر ε في إحدى خصائص النظام. اعتبر نظاماً درجة حرارته T_1 ينتمي إلى محيط درجة حرارته T_2.إذا كان انسياب الحرارة من النظام إلى المحيط عندما تكون $T_1 > T_2$ وإذا كان انسياب الحرارة من المحيط إلى النظام عندما تكون $T_2 > T_1$ فإن العملية منعكسة وشبه ساكنة أيضاً. إذا كان الفرق بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 محسوساً فإنه لا يمكن عكس اتجاه انسياب الحرارة بتغيير لامتناهي الصغر وتكون العملية غير منعكسة وغير مستقرة.

إذا افترضنا أن الحد شبه أدياباتي بحيثُ أن تدفق الحرارة المنسابة صغير حتى إذا كان الفرق بين T_1 و T_2 محسوساً فإن النظام موجود في حالة اتزان حراري في أية لحظة والعملية شبه ساكنة وغير منعكسة. يتضح مما سبق أن كل العمليات المنعكسة شبه ساكنة، لكن العكس ليس بالضرورة صحيحاً. سوف نرى أهمية مفهوم العمليات المنعكسة وغير المنعكسة عند دراستنا للقانون الثاني في الديناميكا الحرارية.