# الفصل الثالث

# القانون الأول

# في الديناميكا الحراريَّة

# First Law in Thermodynamics

## 1-3 مقـدمة - قانون الشغل والطاقة

ينص قانون الشغل والطاقة على أن شغل صلة القوى ا ؤثرة على نظام ميكانيكي يساوي التغ طاقة حركة النظام $W = \Delta K$ ، وهذه نتيجة منطقية مشتقة من قانون نيوتن الثا . إذا كانت القوة افظة فإن هذا الشغل يساوي التغ طاقة وضع النظام، $W = - \Delta U$. هناك أنظمة لا تغي طاقة وضعها أو طاقة حركتها يلزم بذل شغل عليها حـ لو بقيت حالة سكون، كعملية ضغط غاز أو ـدده، كشحن خلية إلكتروليتية وتفريغها أو عند مغنطة قضيب من مادة بارامغناطيسية وإفقاده مغنطته.

الديناميكا يعرف الشغل الذي تبذله قوة $\vec{F}$ على نظام فتز ه مسافة $\vec{ds}$ بالعلاقة:

$$dW = \vec{F} \bullet \vec{ds} = F\,ds\cos\theta \quad , \quad \theta = (\vec{F}, \vec{ds}) \qquad (1-3)$$

الديناميكا ا ـرارية يعدل التعريف قليلاً بإضافة إشارة سالبة، سوف نرى ا ـدف منها الفقرة التالية.

$$dW = -\vec{F} \bullet \vec{ds} = -F\,ds\cos\theta \qquad (2-3)$$

قد ـد، بعض كتب الديناميكا ا ـرارية، تعريفاً للشغل مطابقاً لتعريف الديناميكا النيوتونية. سوف نتبع هنا اصطلاح الإشارة السالبة الآنف الذكر. عند دراسة عملية ـضع ا نظام ث موديناميكي فإنه يمكن ربط الشغل بقوة ما، لكن من الأنسب التعب عن هذا الشغل با تغ ات الث موديناميكية مثل PVT للنظام.

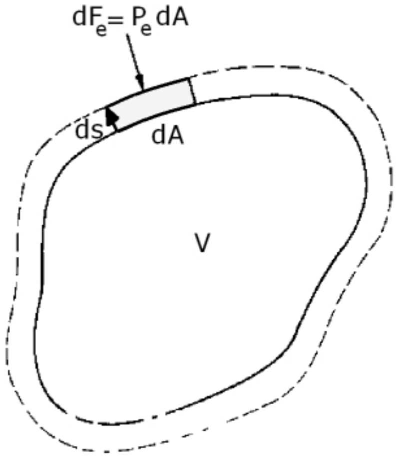
## 2-3 الشغل عملية تغي حجم Work in a volume change

### 1-2-3 مقدمة

لنعت نظاماً حجمه V (الشكل 3-1) حيثُ يمثل ا ط ا تصل حدود النظام، يتأثر بضغط هيدروستاتيكي خارجي ومنتظم $P_e$. ولنفرض أن النظام يتمدد ضد هذا الضغط إ الشكل الذي يمثل ا ط ا ُنقّط حدوده.

إن القوة ا ارجية ا ؤثرة على عنصر مساحة dA من ا د هي: $dF_e = P_e\, dA$. حالة التمدد ال اعت ناها فإن الإزاحة النا ة ds عكس ا اه القوة ولذا فإن الشغل الناتج يساوي

$$d'W = P_e \int dA\, ds \qquad (3\text{-}3)$$




الشكل 3-1: نظام ت موديناميكي يتمدد ضد ضغط هيدروستاتيكي خارجي ومنتظم $P_e$

التكامل ا ُعادلة السابقة يساوي الفرق ا جم ب ا دين أو الزيادة حجم النظام dV، أي أن:

$$d'W = P_e\, dV \qquad (4\text{-}3)$$

عندما يتمدد جسم ضد ضغط خارجي فإن dV موجبة والشغل $d'W$ موجب أيضاً ونقول عندها أن النظام بذل الشغل. وعلى العكس من هذا أي إذا تقلّص حجم النظام أي إذا كانت dV سالبة فإن الشغل $d'W$ سالب أيضاً ونقول عندها أن شغلاً بذل على النظام. وحدة الشغل هي $1\ N.m^{-2} \times m^{-3}$ أي $1\ N.m$

وال تساوي 1 Joule (جول). يسمى شغل القوى ا ارجية على حدود نظام ما الشغل ا ارجي وأياً كان نوع العملية فإن الشغل ا ارجي عملية يتغ فيها ا جم تعطى بالعلاقة 3-4 أعلاه.

إذا كانت العملية منعكسة فإن النظام حالة اتزان ميكانيكي أية ظة والضغط ا ارجي يساوي الضغط الذي يؤثر به النظام على حدوده و ذا فإنه عملية منعكسة يمكن استبدال $P_e$ بضغط النظام (خاصيته) وتكتب ا عادلة 3-4 على الشكل التا :

$$d'W = P\,dV \qquad (5\text{-}3)$$

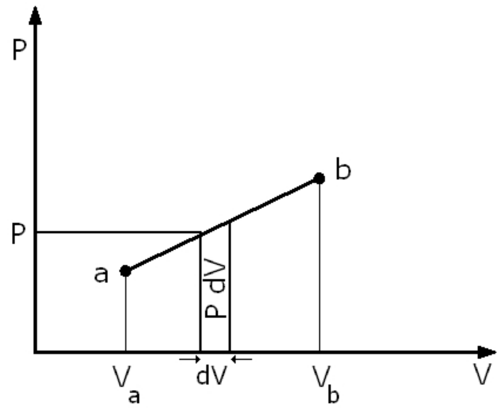
### 3-2-2 حساب الشغل عملية منعكسة منتهية

لنعت نظاماً PVT حجمه الابتدائي هو $V_a$ ضع لعملية منعكسة منتهية يثُ يصبح حجمه النهائي $V_b$.

يبين (الشكل 3-2) موقع النقطتين a و b مسقط سطح PVT ا ستوى PV. إن الشغل ا بذول هذه العملية هو:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV \qquad (6\text{-}3)$$

والذي يتناسب مع ا ساحة ا صورة ت ا نح ا ُمثل للعملية بين النقطتين a و b. إذا كانت العملية تنقل النظام من النقطة a إ النقطة b ($V_a < V_b$) فالشغل موجب أي أن النظام هو الذي يبذله. وبالعكس فإن الشغل ا بذول نقل النظام من النقطة b إ النقطة a سالب أي أن الشغل يبذل على النظام.



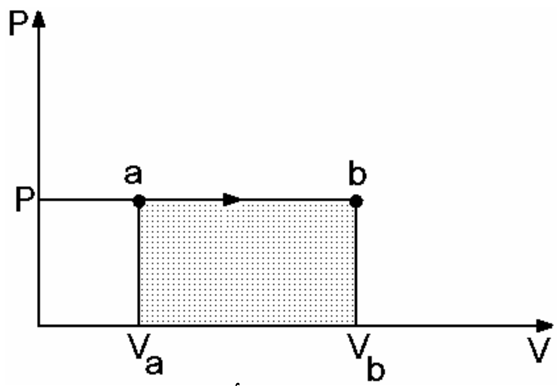

الشكل 3-2: الشغل $d'W=PdV$

إذا كانت العملية محددة (أيزوبارية، أيزوحرارية ...ا ) فإن معادلة ا الة الـ تربط بين P و V و T تعطي P بدلالة V ويمكن حساب الشغل W.

### 3-2-3 حساب $\int P\,dV$ لبعض العمليات ا نعكسة

- الشغل عملية أيزوحجمية: $dV = 0$ : الشغل هنا يساوي صفراً.
- الشغل عملية أيزوبارية، P=constant:

الشكل 3-3 ينتقل النظام عملية أيزوبارية من النقطة a إ النقطة b ($V_a < V_b$).




الشكل 3-3: الشغل عملية أيزوبارية منعكسة منتهية

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV = P\int_{V_a}^{V_b} dV = P(V_b - V_a) = P\,\Delta V \qquad (7\text{-}3)$$

والشغل هنا يساوي مساحة ا ستطيل الذي قاعدته $\Delta V=(V_b-V_a)$ وارتفاعه P.

- الشغل عملية أيزوحرارية منعكسة لغاز مثا :

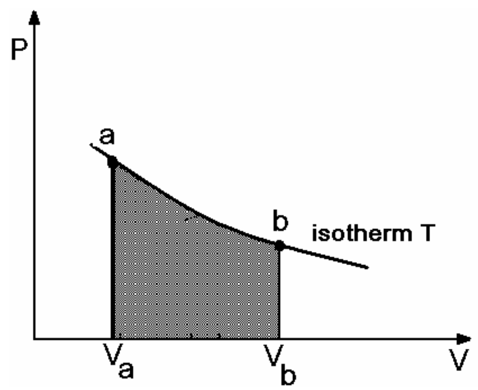
إذا يكن الضغط ثابتاً فيجب التعب عن P بدلالة V باستخدام معادلة ا الة. حالة الغاز ا ثا

يكتب التعب الرياضي للشغل على الصيغة التالية:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV = \int_{V_a}^{V_b} \frac{nRT}{V}\,dV = nR\int_{V_a}^{V_b} \frac{T}{V}\,dV \qquad (8\text{-}3)$$

- و عملية أيزوحرارية -الشكل 3-4-: T=constant فإن:

$$W = nRT\int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_b}{V_a} \begin{cases} >0 & V_b > V_a \\ <0 & V_b < V_a \end{cases} \qquad (9\text{-}3)$$




الشكل 3-4: الشغل عملية أيزوحرارية منعكسة منتهية لغاز مثا

**<u>مثال 3-1</u>**: اشتقاق العلاقة العامة للشغل لكل كيلومول لغاز فان در فالس عملية دد منعكسة وأيزوحرارية (T) من حجم نوعي $v_1$ إ حجم نوعي $v_2$.

باستخدام قيمة كُل من a و b، ثاب فان در فالس للماء احسب الشغل ا بذول عملية دد 2 kilomole ار من حجم $30\ m^3$ إ حجم $60\ m^3$ عند درجة حرارة $T=100\ ^0C$.

لو اعت نا ار ا اء غازاً مثالياً فما هو الشغل ا رادف؟

**<u>ا ل:</u>**

أ) تكتب العلاقة بين الضغط وا جم النوعي لغاز فان در فالس باستخدام معادلة ا الة على الصيغة التالية:

$$P = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \qquad (10\text{-}3)$$

وبوضع التعب الرياضي للضغط P بدلالة ا جم $v$ ا عادلة 3-6 د الشغل النوعي ا رادف والذي يساوي الشغل لكل كيلومول:

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = R \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{T}{v - b} \right) dv - a \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^2} \qquad (11\text{-}3)$$

و عملية أيزوحرارية فإننا د أن:

$$w = R\,T \ln\left( \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right) + a - \left[ \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right] \qquad (12\text{-}3)$$

ب) باستخدام قيمة كُل من a و b لبخار ا اء:

$b(H_2O) = 0.0319\ m^3\ kilomole^{-2}$ و $a(H_2O) = 580\ J\ kilomole^{-2}\ m^3$

وقيمة R ا تساوي $8.3141 \times 10\ J^3\ kilomole^{-1} K^{-1}$ فإن:

$$w = 8.3143 \times 10^3 \times 373.15 \ln\left( \frac{30 - 0.0319}{15 - 0.0319} \right) + 580 \left[ \frac{1}{30} - \frac{1}{15} \right]$$
$$= 2153780\ J\ kilomole^{-1}$$

ب) باستخدام قيمة كُل من a و b لبخار ا اء:

ويكون الشغل ا طلوب هو: $W_{Van\ der\ Waals} = 2\ w = 4307599\ J$

ج) لو كان ار ا اء غازاً مثالياً فإن الشغل ا رادف 3-9، هو:

$$W_{Ideal\,gas} = 2 \times 8.3143 \times 10^3 \times 373.15 \ln \frac{60}{30} = 4300952\ J$$

والفرق البسيط بين $W_{Van\ der\ Waals}$ و $W_{Ideal\ gas}$ والذي يساوي 6674 J يعزز من إمكانية اعتبار هذا الغاز مثالياً دون ارتكاب خطأ كب جداً.

## 3-3 أشكال أُخرى للشغل

بشكل عام يعطى الشغل عملية منعكسة بعلاقة من النوع:

$$d'W = Y\,dX \qquad (13\text{-}3)$$

حيثُ Y تمثل متغيراً مركّزاً و X ا تغير ا متد ا رادف. ا دول 3-1 التا نلخص تعب الشغل لبعض الأنظمة ال رأينا بعضها سابقا.

و ا الة العامة فإن الشغل يكتب على الصيغة التالية:

| النظام | ا تغيّر ا ُركز | ا تغير ا متد ا رادف | الشغل |
|---|---|---|---|
| PVT | P | V | $d'W = P\,dV$ |
| سلك مشدود | F | L | $d'W = -F\,dL$ |
| تغير شدة ا ال الكهربائي مادة عازلة | E | p | $d'W = E\,dp$ |

ا دول 3-1: الشغل لبعض الأنظمة

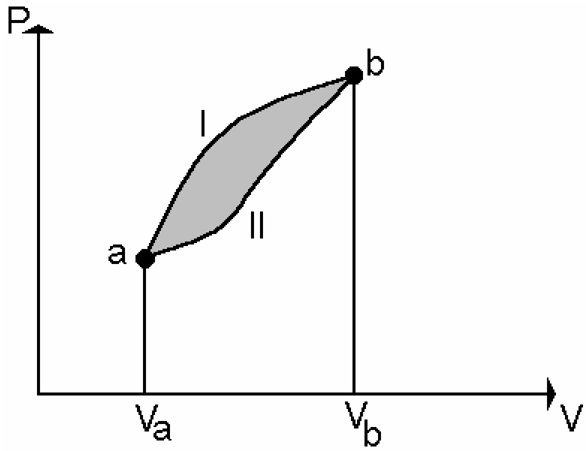
$$d'W = \sum Y\,dX = Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2 + Y_3\,dX_3 + \ldots \qquad (14\text{-}3)$$

مع مراعاة الإشارات السالبة كُلما دعت ا اجة لذلك.

## 4-3 الشغل يعتمد على ا سار ا ُتبع

لنفرض أن نظاماً PVT ينتقل من حالة اتزان ابتدائية a إ حالة اتزان ائية b كما الشكل 3-5. تلف الضغط بين ا سار I وا سار II وهذا يع أن الشغل، ا ساحة ا صورة ت ا نح وا عرفة با سار I وا سار II على التوا ، تلف ا سارين حتماً، وتمثل ا ساحة ا ُظلّلة (وهي الفرق بين ا ساحتين

السابقتين) الفرق بين الشغلين.




الشكل 3-5: الشغل  عملية أيزوحرارية منعكسة منتهية لغاز مثا

يعتمد الشغل إذاً على ا سار وليس فقط على نقط البداية والنهاية. و ذا فإن الشغل d′W ليس تفاضلاً تاماً مثل ا جم الذي لا يعتمد على ا سار ا ُتبع و ذا فإن الشغل لا يمكن أنْ يساوي الفرق بين خاصيتين من خواص النظام. و ذا السبب استعملنا الفتحة  d′W للتعب عن أن الشغل ليس تفاضلاً تاماً ولتأكيد ذلك.

إذا نقلنا النظام من a إ b وعدنا به ثانيةً من b إ a فإن النظام ضع لعملية دورّية (cyclic process). من الواضح أن الشغل ا بذول  ا سار I أك من ذلك ا بذول  ا سار II ولذا فإن الشغل الصا  (Net work)  الدورة (ا سار ا ُغلق) موجب أي أن النظام هو الذي بذله. وإذا اعت نا عملية دورية  الا اه ا ُعاكس، أي إذا نقلنا النظام من b إ a وعدنا به ثانيةً من a إ b، فإن الشغل الصا  الدورة سالب أي أن الشغل بذل على النظام. و يع الأحوال فإن:

$$W=\oint d'W=\oint P\,dV \qquad (15\text{-}3)$$

وهذا لا يساوي صفراً. وهذا دليلٌ آخر على أن الشغل ليس تفاضلاً تاماً إذ أن تكامل التفاضل التام  مسار مغلق يساوي صفراً.

## 5-3 شغل ا يئة و الشغل ا ُبدد Configuration work - Dissipative work

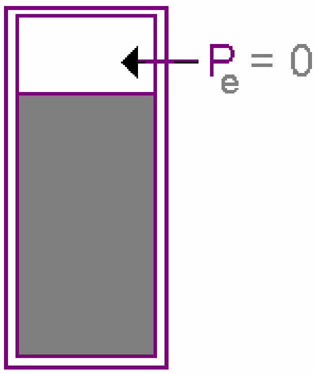
### 1-5-3 تعريفات

العلاقة 3-14 $(d'W = \Sigma\, Y\, dX = Y_1\, dX_1 + Y2\, dX2 + Y_3\, dX_3 + ...)$ تحدد ا تغ ات $X_1$، $X_2$، $X_3$ ... ا هيئة النظام ويسمى الشغل ا رادف شغل ا يئة. يسمى الشغل ا بذول للحفاظ على شدة التيار $i$ مقاومة R الشغل ا ُبدد. هذا الشغل الكهربائي والذي يعطى بالعلاقة: $W = \int i^2\, R\, dt$ لا يعتمد على ا اه التيار.

على العكس من شغل ا يئة فإننا لا نستطيع التعب عن الشغل ا ُبدد بدلالة التغ إحدى خواص النظام الذي يبذل عليه الشغل. سوف نرى لاحقاً أن هناك ارتباطاً وثيقاً بين الشغل ا ُبدد وانسياب ا رارة. و ا الة العامة يمكن أنْ يكون هناك شغل هيئة وشغل مبدد ويكون الشغل الكُلي هو ا موع ا ي ذين الشغلين.

### 2-5-3 دد الغاز ا ُر Free expansion of a gas

تغ ا يئة لا يع بالضرورة أن شغل هيئة قد بذل. لنعت وعاءً مقسوماً إ جزأين يفصلهما غشاء رقيق جداً، الشكل 3-6، العلوي مفرغ والسفلي لوء بغاز. إذا ثُقب الغشاء فإن الغاز سوف ينتشر ا زء العلوي و لأ كل الوعاء. تسمى هذه العملية "التمدد ا ر للغاز" (لو استبدلنا الغشاء الرقيق كبس خفيف جداً "مضغوط" ا الة الابتدائية "أرخيناه" فإن ا الة النهائية ستكون اثلة لتلك حالة الغشاء). و ا أن الفراغ فوق الغشاء مفرغ فإن الضغط ا ارجي على الغشاء يساوي صفراً ويكون الشغل هذه ا الة، وعلى الرغم من تغ ا جم، حسب ا عادلة 3-4 يساوي صفراً.




الشكل 3-6: التمدد ا ر للغاز

### 3-5-3 الشغل العمليات غ ا نعكسة مبدد

إن تغ أ صغ أ جهد ا صدر الذي يبذل الشغل مقاومة كهربائية للحفاظ على نفس شدة التيار ا ارة لَن ينتج شغلاً يبذله النظام. حسب تعريفنا السابق للعمليات ا نعكسة فإن هذه العملية غ منعكسة، أو غ قابلة للعكس. وبعبارة مكافئة نستطيع القول أن الشرط الأساسي لتحقيق عملية منعكسة هو أنه ب أنْ يكون الشغل ا ُبدد يساوي صفراً. نعيد هنا تعريف العملية ا نعكسة بالقول أنها عملية شبه ساكنة والشغل ا ُبدد فيها يساوي صفراً، أي أن الشغل الكُلّي يساوي شغل ا يئة.

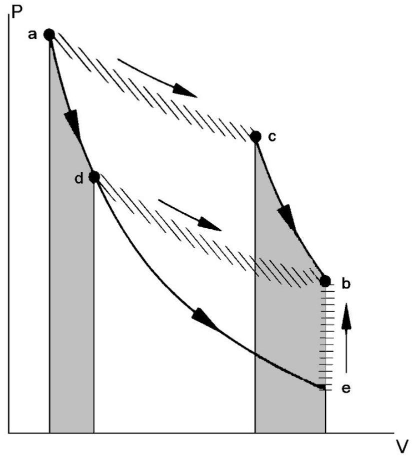
## 6-3 القانون الأول الث موديناميكا First Law of Thermodynamics

### 1-6-3 الشغل العمليات الأدياباتية

يمكن أنْ ينتقل نظام ث موديناميكي بين حا اتزان بإخضاعه إ عمليات تلفة ويكون الشغل هذه ا الة تلفاً، كما رأينا، حسب طبيعة العملية ا ضع ا النظام. لنأخذ نوعاً خاصاً من العمليات للانتقال بالنظام

من حالة الاتزان a إ حالة الاتزان b: عملية أدياباتية. نذكّر بأن هذا يع أن النظام اط د أديابا وأن درجة حرارته مستقلة عن درجة حرارة ا يط. سوف نفترض أننا اخترنا حداً أدياباتياً يثُ يبذلُ شغل هيئة على النظام أو منه. وسوف نفترض أيضاً أن بالإمكان بذل شغل مبدد العملية، وأن التغ طاق الوضع وا ركة للنظام معدوم.

مع أننا افترضنا عملية أدياباتية، إلا أن أنواع هذه العملية للانتقال بين حال اتزان عديدة. نبين الشكل 7-3 التا بعضاً من هذه العمليات ا ُمكنة.




الشكل 3-7: بعض عمليات انتقال نظام بين حال الاتزان a و b

ففي الأو ينتقل النظام من حالة الاتزان a إ حالة الاتزان b ع ا سار a ← c ← b.

ينتقل النظام من a إ c عملية دد حر- ا ط ا ُهشر-. لا يوجد هنا شغل هيئة وسوف نفترض كذلك أنه ليس هناك شغل مبدد. ومن ثُم يتمدد النظام عملية أدياباتية منعكسة حتى يصل إ ا الة b. تمثل ا ساحة ا ُظلّلة (على اليم )، ا صورة ت ا نح بين النقطتين c و b، شغل ا يئة و ا أن الشغل ا ُبدد العملية ا نعكسة يساوي صفراً فإن هذه ا ساحة نفسها تمثل الشغل الكُلّي العملية a ← c ← b.

لنأخذ الآن ا سار a← d← b. البداية يتمدد النظام ا وجود النقطة a عملية أدياباتية منعكسة حتى يصلَ إ ا الة d. لنختر النقطة d يثُ نستطيع الوصول منها إ النقطة b عملية دد حر- ا ط

المُهشر- ودون وجود شغل مبدد. تمثل المساحة المُظلّلة (على اليسار)، الصورة ت انح بين النقطتين شغل البيئة و لا أن الشغل المُبدد العملية المنعكسة يساوي صفراً فإن هذه المساحة نفسها تمثل الشغل الكُلي العملية a← d←b.

مع أن المسارين السابقين تلفان إلا أن التجربة تثبت حقيقة أن الشغل ا الت واحد. إذا اعت نا الآن المسار a ← e ← b، وفيه نفترض أن التمدد يتم بين النقطتين a و e، حيثُ البيئة (ا جم) عند e هي نفسها عند b. للانتقال من e إ b فإننا ب أنْ نبذل شغلاً مبدداً أدياباتياً على النظام لذلك. (لا يمثل الشغل المُبدد ساحة الشكل).

أما الشغل الكُلّي العملية a ← e ← b فيساوي شغل البيئة المسار a ← e ناقصاً الشغل المُبدد المسار e ← b.

وجد ياً أن هذا الشغل يساوي الشغل ا الت السابقتين، وهذا يع أن الشغل الذي يبذله النظام بين النقطتين d و e ($W_{d\rightarrow e}$) يساوي الشغل المبذول على النظام بين e و b ($W_{e\rightarrow b}$).

### 2-6-3 نص القانون الأول الث موديناميكا

لا نستطيع الادعاء أن التجارب المخ ية تثبت وبدقة عالية أن الشغل واحد كُل العمليات الأدياباتية المُمكنة بين كُل زوج من حالات الاتزان المُمكنة a و b، ومع ذلك فإن بناء الديناميكا الحرارية ككُل قائم على الحقيقة التالية:

**" الشغل الكُلي يع العمليات الأدياباتية المُمكنة بين أي حال اتزان ما نفس طاقة الوضع ونفس طاقة الحركة هو نفسه ". وهذا هو القانون الأول الث موديناميكا.** سوف نناقش لاحقاً العمليات ال تتغ فيها طاقة الوضع وطاقة الحركة.

## 7-3 الطاقة الداخلية Internal Energy

### 1-7-3 تعريف الطاقة الداخلية

يعطى الشغل الكُلي عملية أدياباتية بالعلاقة التالية:

$$W_{adiabatic} = \int_a^b d'W_{adiabatic} \qquad (16-3)$$

حيثُ $d'W_{adiabatic}$ هو الشغل كُل مرحلة من العملية. إن أول نتيجة للقانون الأول الديناميكا ا رارية، والذي ينص على أن الشغل الكلي للانتقال بين حالـ اتزان ما نفس طاقة الوضع وطاقة ا ركة يع العمليات الأدياباتية $d'W_{adiabatic}$ هو نفسه، هي أن $d'W_{adiabatic}$ تفاضل تام. أي أنه بالإمكان التعبـ عنه كفرق بين قيمة خاصية ما للنظام بين حالـ اتزان أو، وبعبارة مكافئة، يمكن تعريف خاصية للنظام، تمثل با رف U، يثُ أن الفرق بين قيمة هذه ا اصية عند النقطتين a و b يساوي الشغل الذي يبذله النظام أية عملية أدياباتية كنة من a إ b. تسمى هذه ا اصية: الطاقة الداخلية للنظام.

### 2-7-3 dU تفاضلٌ تام

تعتمد قيمة U على حالة النظام فقط (هناك ثابت يظهر عند التكامل ولكن سوف نرى أننا نتعامل مع dU بشكل عام)، ولذا فإن dU تفاضل تام. تعرف dU اصطلاحاً بأنها تساوي $- d'W_{adiabatic}$ أي أن:

$$dU = - d'W_{adiabatic} \qquad (17-3)$$

أي أن dU سالبة (تتناقص) إذا كان الشغل مبذولاً من النظام وموجبة (تزداد) إذا كان الشغل مبذولاً على النظام. و ذا فلحالـ اتزان تلفان بشكل سوس ومنته فإن:

$$\int_{U_a}^{U_b} dU = U_b - U_a = -\int_a^b d'W_{adiabatic} = -W_{adiabatic} \qquad (18-3)$$

## 8-3 السريان ا راري Heat Flow

### 1-8-3 تعريف السريان ا راري

لقد اعتـ نا حتى الآن عمليّات أدياباتية للتوصل إ مفهوم الطاقة الداخليّة عن طريق القانون الأول الثـ موديناميكا. سوف نعتـ هنا عمليات غـ أدياباتية بين حالـ اتزان، أي أن النظام ليس معزولاً حرارياً عن يطه وإنما موجود اس ء حد غـ أديابا مع نظام أو أكثر تلف درجات حرار ا عن درجة حرارة النظام ا دروس. نقول هذه ا الة أن هناك "سريان حرارة" بين النظام و يطه.

### 2-8-3 تعريف السريان ا راري بدلالة الشغل

تلف الشغل الكُلِي عملية أدياباتية بين زوج من حالات الاتزان حسب طبيعة العملية و تلف أيضاً عن الشغل الكُلي أية عملية غـ أدياباتية بين نفس الزوج. إذا كان الشغل الكُلِي ا بذول عملية غـ أدياباتية تنقل النظام بين حالـ اتزان هو W و كان الشغل الكُلي ا بذول عملية أدياباتية مكافئة تنقل النظام بين نفس حالـ الاتزان هو $W_{adiabatic}$ فإننا نعرف السريان ا راري إ النظام، Q، بالفرق بين W و $W_{adiabatic}$.

$$Q = W - W_{adiabatic} \qquad (19\text{-}3)$$

أي أن Q، مثل $\Delta U$ التغـ الطاقة الداخلية، معرفة بدلالة الشغل ا يكانيكي. ووحدة Q، مثل $\Delta U$، هي ا ول.

### 3-8-3 سريان ا رارة من وإ النظام

قد يكون الشغل W أكـ أو أقل من $W_{adiabatic}$ حسب طبيعة العمليات ا ستخدمة، ولذا فإن إشارة Q قد تكون موجبة ($W > W_{adiabatic}$) أو سالبة ($W < W_{adiabatic}$). نقول ا الة الأو $Q>0$، أن هناك سرياناً حرارياً إ النظام و ا الة الثانية $Q<0$، أن هناك سرياناً حرارياً من النظام قد حصل. قد تكون Q موجبة بعض أجزاء العملية الـ ضع ا النظام وسالبة أجزاء أُخرى منها وهنا يكون السريان ا راري الكُلي هو ا موع ا ي للسريانات ا زئية.

يتوافق هذا مع تعريفنا لقيم درجات ا رارة حـ قلنا أن ا رارة تنتقل بالتوصيل من جسم ساخن، درجة حرارته عالية، إ جسم بارد، درجة حرارته منخفضة. فا رارة تسري من النظام الأول ($Q<0$) إ النظام الثا ($Q>0$). ويصبح مفهوم "التغيـ ا نعكس لدرجة ا رارة" منطقياً إذ يكفي أنْ نعكس "ا اه" انسياب ا رارة. إذا اختلفت درجة حرارة نظام ما بقيمة لامتناهية الصغر عن درجة حرارة يط النظام فإن ا اه سريان ا رارة يمكن أنْ يعكس بتغـ لامتنه درجة حرارة النظام وهنا نقول أن سريان ا رارة منعكس (قابل للعكس reversible )

## 4-8-3 سريان ا رارة وا د الأديابا

ا الة الأدياباتية يكون الشغلW مساوياً للشغل الأديابا ، أي أن $W = W_{adiabatic}$ و $Q=0$. لقد استخدمنا هذه ا قيقة لتعريف ا د الأديابا إذْ قلنا أن ا د الأديابا هو ا د الذي يكون سريان ا رارة ء ه من وإ النظام يساوي صفراً، حتى ولو كان هناك فرق درجات حرارة سطوح ا د: الداخلية وا ارجّية. ا د الأديابا هو حد عازلٌ مثا للحرارة.

## 5-8-3 الصيغة الرياضية للقانون الأول

من تعريفنا للشغل الأديابا الذي يبذله نظام ث موديناميكي لكي ينتقل من حالة اتزان، a، إ حالة اتزان أُخرى b بأنه يساوي التناقص الطاقة الداخلية للنظام $\Delta U$ بين ا التين أي:

$$W_{adiabatic} = U_a - U_b \qquad (20\text{-}3)$$

فإن التعب الرياضي لسريان ا رارة (اُعادلة 18-3) يكتب على الصيغة التالية:

$$Q = W - W_{adiabatic} = W - (U_a - U_b) \qquad (1\text{-}21\text{-}3)$$

ومن العلاقة السابقة نستطيع أنْ نربط بين الزيادة الطاقة الداخلية، السريان ا راري للنظام والشغل ا بذول عليه بالعلاقة:

$$U_b - U_a = Q - W \qquad (2\text{-}21\text{-}3)$$

وال تع أن الزيادة الطاقة الداخلية يساوي السريان ا راري للنظام مطروحاً منه الشغل ا بذول عليه.

ولتغ ات تفاضلية هذه ا تغ ات فإن العلاقة السابقة تكتب كما يلي:

$$dU = d'Q - d'W \qquad (22\text{-}3)$$

تمثل اُعادلتان السابقتان (3-21-2) ومكافئتها التفاضلية (3-22) الصيغة الرياضية (التحليلية) للقانون الأول الديناميكا ا رارية، مع أنهما ليستا إلا تعريف سريان ا رارة عملية ما ولا تشكلان قانوناً فيزيائياً. اُعادلة 3-22 صا ة أياً كانت طبيعة العملية ال أُخضع ا النظام. إذا اعت نا عملية منعكسة فإن الشغل الوحيد هو شغل ا يئة وبالتا لنظام PVT $(d'W = P\,dV)$ فإنه ولعملية منعكسة تكتب اُعادلة السابقة على النحو التا :

$$dU = d'Q - P\,dV \qquad (23\text{-}3)$$

وبشكل عام لنظام متغ ه اُركز Y ومتغ ه ا متد هو X:

$$dU = d'Q - \sum Y\,dX \qquad (24\text{-}3)$$

## 9-3 سريان ا رارة يعتمد على ا سار ا تبع - $d'Q$ ليس تفاضلاً تاماً

رأينا أن سريان ا رارة إ نظام ما يعطى بدلالة الشغل ا بذول عليه وبالزيادة طاقته الداخلية بالعلاقة التفاضلية $d'W = dU + d'Q$، أي أن التفاضل $d'Q$ هو حاصل ع تفاضل تام $(dU)$ مع تفاضل غ تام $(d'W)$

وهذا يع أن $d'Q$ ليس تفاضلاً تاماً مثل $d'W$ وبالتا أن سريان ا رارة $d'Q$ يعتمد على ا سار ا تبع وأن سريان ا رارة ليس خاصيةً من خواص النظام.

سريان ا رارة، مثل الشغل، ليست دالة تعتمد على "ا الة" أو النقطة point function وليس ا مع إلا إذا ربطت بعملية ما. يعطى سريان ا رارة الكُلي إ نظام ما بين ا التين a و b بالعلاقة:

$$Q = \int_a^b d'Q \qquad (25\text{-}3)$$

وكما بالنسبة للشغل فإنه ليس بالإمكان القول أن نتيجة التكامل هي الفرق بين قيم خاصية للنظام بين النقطتين a و b. وحتى لو افترضنا نقطة ما مرجع $(Q_0=Q(a)$ (وال ثل "حرارة النظام" عند النقطة a) فإنه ولأن هناك عدداً غ دود من العمليات للوصول بالنظام من ا الة الابتدائية إ ا الة النهائية، أي أن قيمة السريان ا راري ا رادف ليست وحيدة، وبالتا ليس بالإمكان تعي قيمة لـ "حرارة النظام" عند b.

سبق وذكرنا أن الشغل الصا عملية دورية لا يساوي صفراً بالضرورة وبالتا فإن السريان ا راري عملية دورية لا يساوي صفراً بالضرورة أيضاً، أي أن:

$$Q = \oint d'Q \neq 0 \qquad (26\text{-}3)$$

## 10-3 ا كافئ ا يكانيكي للحرارة The Mechanical Equivalent of Heat

### 1-10-3 " ويل الشغل إ حرارة"

اعت نظاماً ث موديناميكياً ينتقل من ا الة a إ ا الة b وأن التغ الطاقة الداخلية ($\Delta U = U_b - U_a$) نتج عن:

شغل مبدد $W_d$ مبذول على النظام عملية أدياباتية (**$d'Q = 0$**) يئة ثابتة ($W_{configuration} = 0$).

إن أفضل مثال على مثل هذه العملية هو مثال الشغل ا بذول على "جهاز احتكاك" مغمور مائع صور حجم ثابت ومعزول حرارياً. هذه ا الة يكون مقدار التغ الطاقة الداخلية مساوياً حسب القانون الأول للشغل الكُلي $W_d$ أي:

$$U_b - U_a = |W_d| \qquad (27\text{-}3)$$

حالة سريان حراري إ النظام يث يكون كل من شغل ا يئة والشغل ا بدد يساوي صفراً. أفضل مثال على مثل هذه العملية هو تسخ ا ائع السابق ا صور حجم ثابت. هذه ا الة يكون مقدار التغ الطاقة الداخلية مساوياً حسب القانون الأول للسريان ا راري أي:

$$U_b - U_a = 0 \qquad (28\text{-}3)$$

لا فرق بالنسبة للنظام إذا كان ا سؤول عن تغ طاقته الداخلية هو شغل مبدد $W_d$ أو سريان حراري مساوٍ له ا قدار. تمثل العمليتان السابقتان ا قصود بالعبارة ا عروفة وغ الدقيقة: "الشغل ول إ حرارة"، وال يفهم منها أن الشغل ا بدد هو الذي "سبب" السريان ا راري من النظام. كُل ما نستطيع قوله حسب القانون الأول أن تغ اً الطاقة الداخلية لنظام عملية مبددة هو نفسه لو، بدلاً عن ذلك، سرى من النظام حرارة مقدار سريا ا يساوي الشغل ا بدد.

### 3-10-3 $\Delta U = 0$ و" ويل الشغل إ حرارة"

يمكن استخدام القانون الأول الديناميكا ا رارية لقياس السريان ا راري. لنعت النظام ا كون من مقاومة قيمتها R ر ا تيار شدته $i$، وأن الشغل ا بدد للحفاظ على شدة التيار ا قاومة هو W والذي يعطى بالعلاقة: $W = \int i^2 R\, dt$. تسخن ا قاومة وينتج عن ذلك سريان حراري من النظام. إذا قمنا بإحاطة ا قاومة بأنبوب ر به ماء عند درجة حرارة ما فإن سريان ا رارة من ا قاومة سوف يسخن ا اء وترتفع درجة حرارته. ا صلة هي أن الطاقة الداخلية للنظام $\Delta U = Q - W$ تبقى ثابتة لأن $Q = W_d$. من ا عتاد أيضاً أنْ نقول هنا أن: "الشغل ول إ حرارة"، والصحيح القول هو أن الطاقة الداخلية للنظام تتغ لأن الشغل ا بدد ا بذول عليه يساوي بالضبط السريان ا راري منه.

### 4-10-3 وحدة السريان ا راري: الكالوري

حتى وقت قريب كان الكالوري calorie هو اسم وحدة السريان ا راري وا ُعرفة بأ ا السريان ا راري اللازم لرفع درجة حرارة غرام واحد من ا اء درجة مئوية واحدة. ولكن لأن "كمية" ا رارة هذه تعتمد على من أين نبدأ التسخ (من 0°C إ 1 °C أو من 50 °C إ 51 °C) فلا بد من تعريف اصطلاحي واخت ت درجة ا رارة 14.5 °C لتكون هي نقطة البداية وعرف الكالوري عند 15 درجة (1 15 degree calorie) بأنه سريان ا رارة اللازم لتسخ غرام واحد من ا اء درجة مئوية واحدة من 14.5 °C إ 15.5 °C.

وجد ياً أن الشغل ا بدد اللازم لزيادة درجة حرارة غرام واحد من ا اء نفس ا قدار السابق (درجة مئوية واحدة من 14.5 °C إ 15.5 °C) يساوي 4.1858 J وهو ما يسمى با كافئ ا يكانيكي للحرارة:

$$1 \text{ 15-degree calorie} = 4.1858 \text{ J}$$

لأن القيمة 4.1858 وي أخطاء ية لا يمكن إ ا ا وحتى لا يكون تعريف وحدة السريان ا راري مرتبطاً ادة ما دون غ ها فقد اصطلح دولياً على تعريف الوحدة (IT = International Table):

$$1\ \text{IT calorie} = 4.1860\ \text{J}$$

واخت ت الأرقام ا عنوية 860 يث تكون الوحدة الدولية ا ديدة أقرب ما يمكن إ القيمة ا خ ية للكالوري عند 15 درجة.

### 3-10-5 جيمس برسكوت جول: ا رارة ليست مائعاً غ مرئي عد الوزن

يعود الفضل إ الإ ليزي جيمس برسكوت جول قياس ا كافئ ا يكانيكي للحرارة سلسلة من التجارب الدقيقة وا عملها منتصف القرن التاسع عشر وكما يعود الفضل إليه إثبات أن الشغل وا رارة مرتبطان بشكل مباشر. وأدت ارب جول إ الإطاحة بالفكرة ا كانت سائدة آنذاك وا تقول أن ا رارة مائع عد الوزن وغ مرئي (كان ا ه الكالوريك caloric)

## 3-11 السعة ا رارية Heat Capacity

### 3-11-1 تعريف

تتغير درجة حرارة نظام عندما تسري ا رارة إليه بافتراض أنه لا دث تغ ات الطور. يعرف متوسط السعة ا رارية بالعلاقة التالية:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} \qquad (3\text{-}29)$$

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{d'Q}{dT} \qquad (3\text{-}30)$$

وحدة C هي $J\ K^{-1}$.

لأن Q ليست خاصية من خواص النظام وليست دالة للحرارة فإن $\frac{d'Q}{dT}$ ليست مشتقة، وبعبارة أُخرى لأن $d'Q$ ليست تفاضلاً تاماً.

ب اعتبار أن $d'Q$ عبارة عن سريان حراري "صغ " مرادف للتغ $\Delta T$ درجة ا رارة. لا يكفي أنْ نعرف درجة ا رارة الابتدائية ودرجة ا رارة النهائية لتعريف العملية ال يخضع ا نظام ث موديناميكي ما، و ا أن $d'Q$ قد تكون موجبة (ا رارة تسري إ النظام) أو سالبة (ا رارة تسري من النظام) أو حتى صفراً (لا يوجد سريان حراري العملية من أو إ النظام) فإن C تعتمد على طبيعة النظام وعلى العملية نفسها، وقد تتغ قيمتها من -∞إ +∞ لنظام ما. ذا السبب نعرف السعة ا رارية بتثبيت الضغط $C_P$ والسعة ا رارية بتثبيت ا جم $C_v$.

## 2-11-3 السعة ا رارية بتثبيت الضغط $C_P$ والسعة ا رارية بتثبيت ا جم $C_v$

تسمى السعة ا رارية عملية يكون فيها الضغط (ا يدروستاتيكي) ا ارجي ثابتاً السعة ا رارية بتثبيت الضغط heat capacity at constant pressure ورمزها $C_P$ وتعتمد على الضغط وعلى درجة ا رارة. وتسمى السعة ا رارية عملية يتخللها سريان حراري من أو إ النظام ويكون حجم النظام خلا ا ثابتاً السعة ا رارية بتثبيت ا جم heat capacity at constant volume ورمزها $C_V$.

يكون ديد $C_V$ صعباً جداً حالة السوائل والأجسام الصلبة لأن تسخينها مع تثبيت حجمها يتطلب ضغوطاً عاليةً جداً ح أن قياس $C_P$ سهلٌ نسبياً. سوف نرى لاحقاً أن قياس $C_P$ ياً ومعرفة معادلة ا الة كافٍ لإ اد قيمة السعة ا رارية لأية عملية أُخرى.

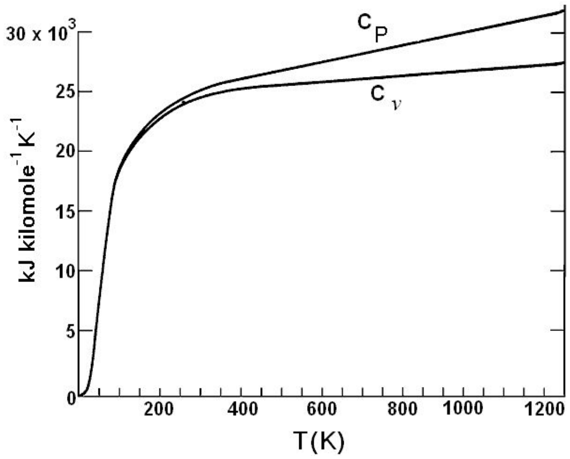
### 3-11-3 قياس السعة ا رارية

لقياس السعة ا رارية يأ ب أنْ نقيس السريان ا راري إ النظام d′Q عملية ما والتغ ا رادف درجة ا رارة. يمكن استخدام القانون الأول الديناميكا ا رارية لقياس السريان ا راري. ذا الغرض تغمر مقاومة R النظام أو يحاط النظام لف (سلك) مقاومته R ر ا تيار شدته $i$، (أنظر الفقرة 3-10-3). إن قياس الشغل ا بدد $d'W_d$ اللازم للحفاظ على شدة التيار $i$، وباعتبار أن حالة ا قاومة لا تتغ (وهذا يع أن طاقتها الداخلية تبقى ثابتة)، هو قياس للسريان ا راري من النظام إ ا قاومة لأن $\mathbf{d'W_d = d'Q}$ .

### 4-11-3 السعة ا رارية النوعية

نستخدم غالباً كما بالنسبة للحجم، السعة ا رارية النوعية specific heat capacity، أي القيمة النوعية للسعة ا رارية، وال لا تعتمد على كتلة النظام، أو عدد مولاته، ونعرف السعة ا رارية النوعية بتثبيت الضغط بالعلاقة: $c_P = C_P / m$ والسعة ا رارية النوعية بتثبيت ا جم بالعلاقة: $c_v = C_V / m$ ووحد ا هي $J\ K^{-1}\ kg^{-1}$ (أو $J\ K^{-1}\ mole^{-1}$ إذا استبدلنا الكتلة m بعدد ا ولات n التعريفين السابقين) وتدعى $c_P$ و $c_v$ هذه ا الة السعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت الضغط والسعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت ا جم على التوا .

يبين الشكل 3-8 التا تغ السعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت الضغط والسعة ا رارية النوعية ا ولية بتثبيت ا جم للنحاس عند P = 1 atm بدلالة درجة ا رارة.




الشكل 3-8: تغ $c_P$ و $c_v$ ا ولية للنحاس عند P = 1atm

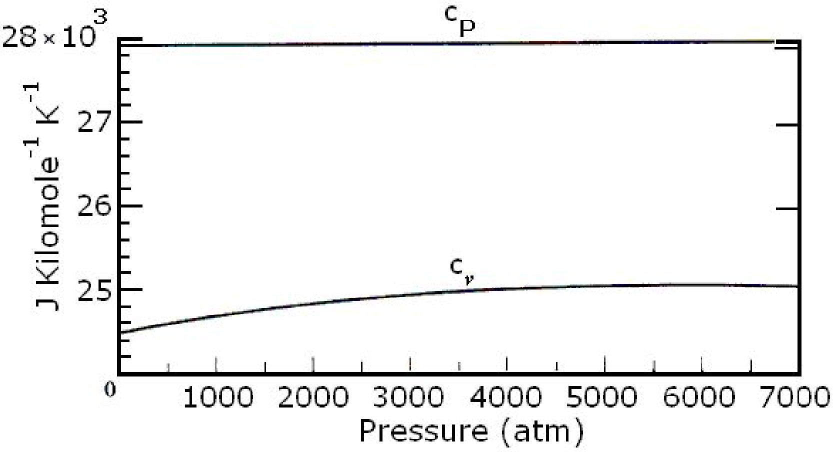
- دراسة الشكل 3-8: قيمة دولون و ب Dulong and Petit value

- لدرجات حرارة غ مرتفعة (لغاية 250 °C تقريباً) تتساوى $c_P$ و $c_v$ ا ولية عند P = 1atm للنحاس.

- بالقرب من الصفر ا طلق تؤول السعتان بسرعة إ الصفر، وتشترك معظم الأجسام الصلبة ذه ا اصية على الرغم من اختلاف قيمة درجة ا رارة ال تبدأ عندها قيمة السعتين لدرجات حرارة أعلى تواصل cP تزايدها ح أن $c_v$ تصبح تقريباً ثابتة عند القيمة 3R (تقريباً $25\ KJ\ kilomole^{-1}\ K^{-1}$) حيثُ R هو ثابت الغاز ا ثا .

تتصرف معظم الأجسام الصلبة بنفس الطريقة وتؤول قيمة$c_v$ ا إ 3R عند درجات حرارة عالية. تسمى هذه القيمة "*قيمة دولون و ب* " (Dulong and Petit value) نسبة إ الكيميائي دولون والفيزيائي ب (الفرنسيين) اللذين اكتشفا هذه النتيجة.

مع أن هناك صلة ضعيفة بين الأجسام الصلبة والغازات فإن النظرية ا ركية تتوقع هذه القيمة للسعة ا رارية النوعية للأجسام الصلبة عند درجات حرارة عالية. يبين الشكل 3-9 التا تغ $c_P$ و $c_v$ للزئبق عند T = 0 °C لقيم للضغط من 0 atm وحتى 7000 atm. نلاحظ من هذا الشكل أن:




الشكل 3-9: تغ   $c_P$ و $c_v$ ا ولية للزئبق عند T = 0 °C

- تغ   $c_P$ و $c_v$ مع الضغط صغ   جداً مقارنة بتغ    ا مع درجة ا رارة   الشكل السابق للنحاس.
- لا تعتمد $c_P$ على قيمة الضغط الثابت وقيمتها تساوي $28\ KJ\ kilomole^{-1}\ K^{-1}$ وتكون قيمة $c_v$ ثابتة للضغوط العالية عند القيمة 3R.

يبين ا دول 3-2 التا   قيم $c_P/R$ و $c_v/R$ لعدد من الغازات الأحادية الذرات مثل ا يليوم والنيون والأرغون والثنائية الذرات (ا يدروج   والأكسج   والنيتروج  ) والثلاثية الذرات (ثا   أكسيد الكربون والأمونيا).

| الغاز | | $c_P/R$ | $c_v/R$ | $\frac{c_P - c_v}{R}$ |
|---|---|---|---|---|
| ا يليوم | He | 2.50 | 1.506 | 0.991 |
| النيون | Ne | 2.50 | 1.502 | 0.975 |
| الأرغون | A | 2.51 | 1.507 | 1.005 |
| ا يدروج | $H_2$ | 3.47 | 2.47 | 1.00 |
| الأكسج | $O_2$ | 3.53 | 2.52 | 1.01 |
| النيتروج | $N_2$ | 3.5 | 2.50 | 1.00 |
| ثا   أكسيد الكربون | $CO_2$ | 4.47 | 3.47 | 1.00 |
| الأمونيا | $NH_3$ | 4.41 | 3.32 | 1.10 |

ا دول 3-2: قيم $c_P$ و $c_v$ لبعض الغازات عند درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة

هناك ثلاث ملاحظات هامة تظهر عند قراءتنا للجدول السابق وهي:

للغازات أُحادية الذرات $c_v/R \approx 3/2=1.50$ و $c_P/R \approx 5/2=2.50$

للغازات ثنائية الذرات $c_v/R \approx 5/2=2.50$ و $c_P/R \approx 7/2=3.50$

ميع الغازات $c_P - c_v = R$، وسوف د هذه العلاقة لاحقاً.

## 12-3 ا زان ا راري Heat Reservoir

تعطى كمية ا رارة الكُلية ال تسري إ نظام ما عملية ما بالعلاقة:

$$Q = \int d'Q = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT = n\int_{T_1}^{T_2} c\,dT \qquad (31\text{-}3)$$

دى محدد من درجات ا رارة حيثُ يمكن اعتبار السعة ا رارية C ثابتة فإن:

$$Q = C\,(T_2 - T_1) = n\,c\,(T_2 - T_1) \qquad (32\text{-}3)$$

تنبئنا العلاقة السابقة أنه لسريان حراري محدد فإن هناك علاقة عكسية بين السعة ا رارية والتغ درجة ا رارة، وبالتحديد أنه لسريان حراري محدد فإن التغ درجة حرارة النظام يكون صغ اً جداً إذا كانت السعة ا رارية كب ة جداً.

يسمى النظام الذي تلك سعة حرارية عالية يث أن سريان ا رارة منه أو إليه لا يؤدي إ تغ سوس درجة ا رارة ا زان ا راري. و ذا فإنه يمكن اعتبار كُل عملية ضع ا نظام اس مع خزان حراري عملية أيزوحرارية.

## 13-3 حرارة التحول - الإنثال Heat of Transformation - Enthalpy

شرحنا سابقاً تغ ات الطور للمادة بطريقة وصفية و نتطرق إ الشغل أو ا رارة ال تصاحب هذه التغ ات. سوف نعا هذا ا وضوع هذه الفقرة. اعت جزءاً من عملية أيزوحرارية إحدى ا ناطق التالية: صلب-سائل، سائل-بخار و صلب-بخار، ولنفترض أن التحول دث لكتلة m من صلب إ سائل، من سائل إ بخار أو من صلب إ بخار. تص النظام هذه ا الة حرارة وتعرف حرارة التحول النوعية بالنسبة:

$$\frac{\text{heat absorbed}}{\text{m}} = l \qquad (33\text{-}3)$$

وحدة $l$ هي J/kg. (يمكن أيضاً تعريف حرارة التحول ا ولية باستبدال m بـ n التعريف السابق) يصاحب تغ الطور دوماً تغ ا جم وبالتا فإن هناك دوماً شغلاً يتم من النظام أو عليه (ما عدا النقطة ا رجة حيثُ تتساوى ا جوم النوعية للسائل والبخار).

إذا كان التغ أيزوحرارياً فالضغط ثابت أيضاً ويعطى الشغل ا بذول من النظام بالعلاقة:

$$w = \text{P}\,(v_f - v_i) \qquad (34\text{-}3)$$

ومن القانون الأول فإن:

$$u_f - u_i = l - \text{P}\,(v_f - v_i) \qquad (35\text{-}3)$$

أو

$$l \equiv (u_f - u_i) + \text{P}\,(v_f - v_i) = (u_f + \text{P}\,v_f) - (u_i + \text{P}\,v_i) \qquad (36\text{-}3)$$

يظهر ا موع $u + \text{P}\,v$ مواضع عدة الث موديناميكا، و ا أن P، $v$ و $u$ كلها خواص للنظام فإن حاصل ا مع السابق خاصية للنظام أيضاً وتسمى "إنثال " وتكتب على الصورة: $h = u + \text{P}\,v$ ووحد ا

هي J/kg (أو J/Kilomole)، وبالتا :

$$l \equiv \Delta h = h_f - h_i \qquad (37\text{-}3)$$

أي أن حرارة التحول تساوي الفرق ب الإنثال النهائية والإنثال الابتدائية أو التغ الإنثال . سوف نرى لاحقاً أن هذه حالة خاصة من خاصية عامة للإنثال وهي أن سريان ا رارة أية عملية أيزوبارية منعكسة يساوي التغ الإنثال . لنسم $l_{sl}$، $l_{lv}$ و $l_{sv}$ حرارة التحول من صلب إ سائل، من سائل إ بخار ومن صلب إ بخار على التوا . تسمى هذه الكميات حرارة الانصهار (fusion)، التبخ (vaporization) والتسامي (sublimation) على التوا . (سوف يز لاحقاً أطوار الصلابة، السيولة والغازية لبعض ا صائص بوضع ' ، " أو "' على الترتيب.)

**مثال 2-3**: اعت تغ الطور للماء من سائل إ ار عند درجة حرارة 100 °C وعند P = 1 atm، ( هذه الظروف $v'' = 10^{-3}$ m$^{-3}$ و $v''' = 1.8$ m$^{-3}$)

إن حرارة التبخ هنا تساوي: $l_{lv}'' = h''' - h$ وهذه تساوي $22.6\times10^5$ J/kg

وبالتا فإن:

$$w = P\,(v''' - v'') = 1.013 \times 10^5\ (18 - 0.001) \approx 1.7 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$$

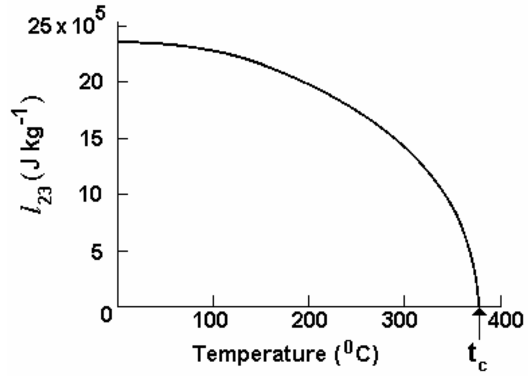
ويكون التغ الطاقة الداخلية هو:

$$\Delta u = u''' - u'' = l_{lv} - w = 20.9 \times 10^5 \text{ J kg-1} \approx 2.1 \text{ MJ kg}^{-1}$$

أي أن 92% من حرارة التحول نا ة عن زيادة الطاقة الداخلية و 58% عن الشغل اللازم عمله للمحافظة على الضغط ثابتاً للسماح للبخار بالانتشار.

يبين الشكل 3-10 حرارة التبخ للماء بدلالة درجة ا رارة. تتناقص $l_{lv}$ بازدياد درجة ا رارة وتصبح

صفراً عند درجة ا رارة ا رجة حيث تصبح خواص السائل والبخار متشا ة. حيث أن الإنثال $h$ دالة حالة فإن قيمتها تعتمد فقط على حالة النظام، وبالتا عملية دورية فإن $\Delta h = 0$. يمكن باستخدام هذه ا قيقة إ اد علاقة بـ حرارات التحول الثلاث عند النقطة الثلاثية.




الشكل 3-10: حرارة التبخ للماء بدلالة درجة ا رارة

اعت عملية دورية حول النقطة الثلاثية وقريبة جداً منها يث أن تغ $h$ دث أثناء عمليات التحول. لندع أولاً ا ادة ا الة الصلبة تتحول إ ار ثُم إ سائل ثانياً وتعود إ ا الة الصلبة ثالثاً. هناك سريان حرارة النظام العملية الأو وزيادة الإنثال :

$$\Delta h_1 = l_{13} = l_{sv} \qquad (38\text{-}3)$$

العمليتين التاليتين تسري ا رارة من النظام ولدينا:

$$\Delta h_3 = -\,l_{12} = -\,l_{sl} \quad \text{و} \quad \Delta h_2 = -\,l_{23} = -\,l_{lv} \qquad (39\text{-}3)$$

و ا أن $\Delta h = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = 0$ فإن:

$$l_{13} - l_{23} - l_{12} = 0 \qquad (40\text{-}3)$$

أو

$$l_{13} = l_{23} - l_{12} \qquad (41\text{-}3)$$

أي أن حرارة التسامي عند النقطة الثلاثية تساوي حاصل ع حرارة التبخ وحرارة الانصهار.

## 14-3 الصيغة العامة للقانون الأول - تعميم قانون الشغل والطاقة

بعد أنْ تعاملنا حتى الآن مع أنظمة لا تتغ طاقتها ا ركية ولا طاقة الوضع ا سوف نأخذ بع الاعتبار تغ الطاقة ا يكانيكية (الطاقة ا ركية وطاقة الوضع) لأنظمة ث موديناميكية هذه الفقرة.

ينص قانون الشغل والطاقة ا يكانيكا على أن التغ طاقة حركة نظام ما $\Delta E_K$ يساوي الشغل الكلي ا بذول على النظام W. أي أن، وباستخدام اصطلاح الإشارة السالبة الث موديناميكا:

$$\Delta E_K = - W \qquad (42\text{-}3)$$

بشكل عام تتغ الطاقة الداخلية لنظام ما وكذلك طاقته ا ركية عملية ما كنتيجة لسريان حراري Q إ النظام ونتيجة لبذل شغل W عليه، أي أن:

$$\Delta U + \Delta E_K = Q - W \qquad (43\text{-}3)$$

وإذا كان النظام خاضعاً أيضاً لقوة افظة خارجية فإن الشغل الذي تبذله هذه القوة $W_c$ يساوي التغ طاقة الوضع للنظام $\Delta E_p$. وباستخدام اصطلاح الإشارة السالبة الث موديناميكا:

$$\Delta E_p = + W_c \qquad (44\text{-}3)$$

سوف نعرف الكمية $W^*$ وال تساوي الشغل $W - W_c$، عندها فإن العلاقة 3-35 السابقة تكتب على الصيغة التالية:

$$\Delta U + \Delta E_K = Q - W = Q - (W^* + W_c) = Q - W^* - W_c \qquad (45\text{-}3)$$

أو

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_p = Q - W^* \qquad (46\text{-}3)$$

إذا عرفنا الطاقة الكُلية للنظام بالعلاقة:

$$E = U + E_K + E_p \qquad (47\text{-}3)$$

فإن:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_p \qquad (48\text{-}3)$$

و   عملية ينتقل فيها النظام من ا  الة a وال  طاقته الكُلية فيها هي $E_a$ إ   ا  الة b وال  طاقته الكُلية فيها هي $E_b$ فإن:

$$\Delta E = E_b - E_a = Q - W^* \qquad (49\text{-}3)$$

ولتغ   تفاضلي $d'Q$ و$d'W^*$ فإن التغ   التفاضلي $dE$ هو:

$$dE = d'Q - d'W^* \qquad (50\text{-}3)$$

تعت   العلاقتان السابقتان تعميماً للقانون الأول     الديناميكا ا  رارية وينظر إليهما كتعميم لقانون الشغل والطاقة     الديناميكا من حيثُ أن الديناميكا ا  رارية تدخل الطاقة الداخلية ضمن طاقة النظام الكُلية والسريان ا  راري الذي يمكن أنْ يتم بين النظام و  يطه والشغل $W^*$.

## - القانون الأول وقانون حفظ الطاقة

إن إدخال مفهوم الطاقة الداخلية ضمن طاقة النظام الكُلية الذي   ح لنا بتعميم قانون الشغل والطاقة لا   س قانون حفظ الطاقة، لأن الأخ   صا     حالة الأنظمة ا  عزولة، أي تلك ال   لا تتبادل الطاقة مع   يطها. لقد اعت  نا     الفقرة السابقة أن هناك سرياناً حرارياً إ     النظام وهذا يع    أن النظام يتفاعل مع   يطه وبالتا   فإنه ليس معزولاً.

إذا كان النظام معزولاً فإن هذا يع    أنه لا يوجد سريان حراري إ     النظام ولا يوجد شغل مبذول عليه أي أن $Q = 0$ و $W^* = 0$ وبالتا   أن $\Delta E = 0$ حسب العلاقة 3-46، أي أن طاقة النظام الكُلية تبقى ثابتة

وهكذا يتحقق قانون حفظ الطاقة للأنظمة ا عزولة. و ا الة ا اصة ال تكون فيها طاقة ا ركة للنظام ثابتة وطاقة وضعه ثابتة، كحالة نظام معزول موجود حالة سكون فإن الطاقة الداخلية تكون ثابتة أيضاً.