

# الديناميكا الحرارية

دكتور محمد الشقفي

## المحتويات

2	.....	مقدمة
3	.....	الباب الأول
3	.....	نظرية الحركة للغازات المثالية
4	.....	حساب ضغط الغاز المثالي
7	.....	القانون العام للغازات المثالية
9	.....	تطبيقات على القانون العام للغازات المثالية
13	.....	مسائل على الباب الأول
14	.....	الباب الثاني
14	.....	1- الحرارة والشغل
17	.....	2- الطاقة الداخلية
18	.....	3- القانون الأول للديناميكا الحرارية
19	.....	4- تطبيقات على القانون الأول للديناميكا الحرارية
21	.....	السعات الحرارية
29	.....	قانون التوزيع المتساوي للطاقة
31	.....	مسائل على الباب الثاني
32	.....	الباب الثالث
32	.....	القانون الثاني للديناميكا الحرارية والآلات الحرارية
33	.....	آلة كارنوت الحرارية
38	.....	مسائل على الباب الثالث
41	.....	الباب الرابع
41	.....	الإنتروبي وقوانين ماكسويل للديناميكا الحرارية
50	.....	معادلات ماكسويل ودوال الديناميكا الحرارية
63	.....	القانون الثالث للديناميكا الحرارية
63	.....	مسائل على الباب الرابع

## مقدمة

يعتبر علم الديناميكا الحرارية من أهم فروع علم الفيزياء ولعل مجالها من أوسع مجالات الفيزياء . والديناميكا الحرارية هو ذلك العلم الذي يدرس تحولات مختلف أنواع الطاقة من صورة لأخرى ويدرس كذلك الظواهر الطبيعية المتعلقة بهذه التحولات . وهذا الفرع من علوم الفيزياء قامت عليه كثير من أنواع الابتكارات العلمية التي أحدثت ثورة في العصر الحديث كالمحركات البخارية ومحركات الديزل والمحركات النفاثة والثلاجات الكهربائية والتكيفات الكهربائية ومن هنا تأتي أهمية دراسة هذا العلم. في الوقت الراهن يمكننا تقسيم هذا العلم إلى ثلاثة أقسام هي:

1. التيرموديناميكا العامة ( أو الفيزيائية) :  
وهي تدرس عمليات تحول الطاقة في الأجسام الصلبة والسائلة والغازية , والإشعاع الحراري لمختلف الأجسام, والظواهر الكهربائية والمغناطيسية, وتصوغ أيضا العلاقات التي تربط بين المقادير التيرموديناميكية المختلفة.
  2. التيرموديناميكا الكيميائية:  
وهي تدرس العلاقة بين العمليات الكيميائية والحرارية والفيزيوكيميائية كما تدرس الاتزان الكيميائي وتأثير العوامل الخارجية على هذا الاتزان وذلك بإعتمادها على قوانين التيرموديناميكا العامة(الفيزيائية).
  3. التيرموديناميكا الهندسية :  
وهي تدرس القوانين العامة لتحول الحرارة إلى شغل ميكانيكي والعكس وإمكانية تطبيقها في الحياة العملية, وكذلك تدرس العمليات الحرارية التي تحدث في الآلات الحرارية وأجهزة التبريد.
- ولكي ندرس هذا العلم كان لابد وأن ندرس أولا الغازات المثالية ونظرية الحركة لهذه الغازات.

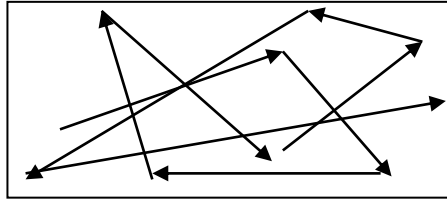
## الباب الأول

### نظرية الحركة للغازات المثالية

### Kinetic theory of Ideal gases

كان لابد من افتراض وجود الغازات المثالية وذلك لتسهيل كثير من الاستنتاجات الرياضية وقد وضعت نظرية الحركة عدة فروض واشترطات لهذا الغاز وهذه الفروض هي:

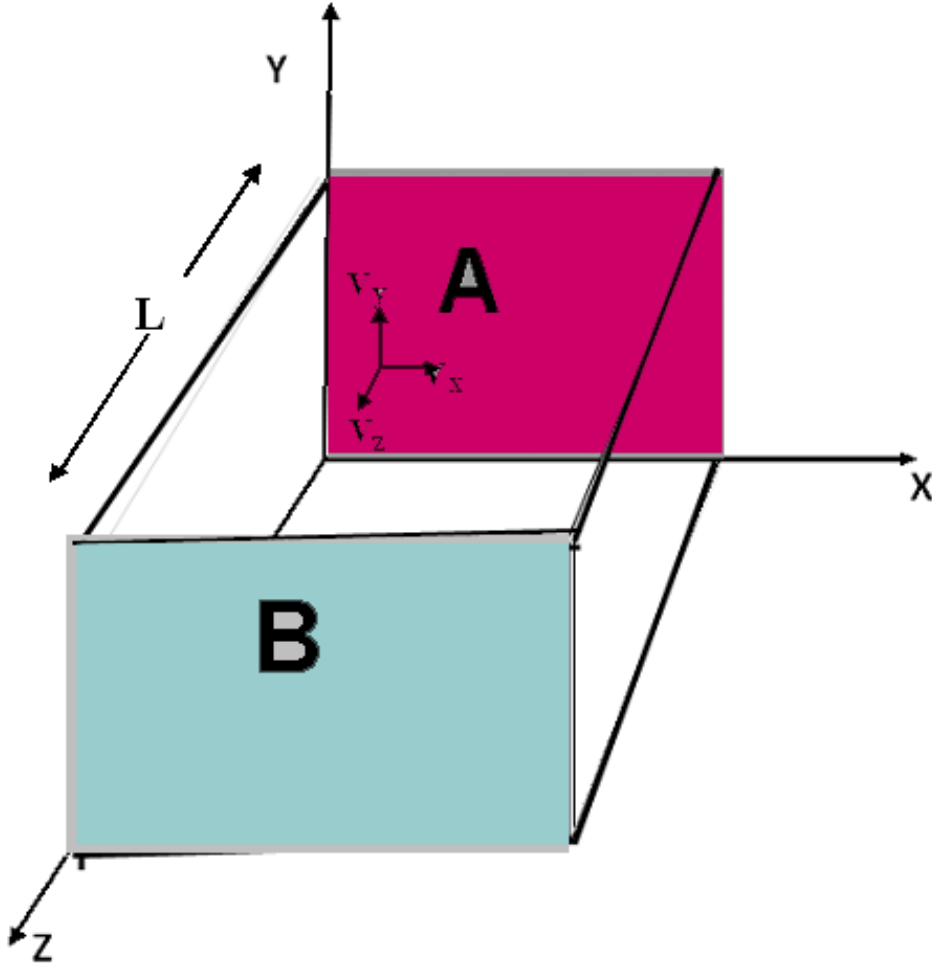
- 1- يتكون الغاز المثالي من عدد كبير من الجسيمات الكروية المتشابهة تماماً تسمى الجزيئات ويتكون هذا الجزيء من ذرة واحدة أو أكثر حسب نوع الغاز فإذا كانت كتلة الجزيء الواحد هي  $m$  وعدد الجزيئات هو  $N$  فإن كتلة الغاز  $M=Nm$ .
- 2- جزيئات الغاز في حالة حركة عشوائية دائمة في جميع الاتجاهات بسرعات مختلفة بحيث تتبع قوانين الحركة لنيوتن . والحركة العشوائية هي تلك الحركة التي محصلة الإزاحة فيها تساوي صفر



نموذج للحركة العشوائية

- 3- تصطدم جزيئات الغاز معاً وبجدار الاناء الحاوي له- فتتغير سرعاتها مقداراً واتجاهاً نتيجة لكل تصادم- لذا يتبع كل جزيء مساراً يتغير إتجاهه باستمرار.
- 4- تصادم الجزيئات مرن لا يستغرق سوى فترة زمنية وجيزة جداً بحيث يمكن إهمالها بالنسبة للفترة بين تصادمين متتاليين – وتبقى أثناء التصادم كمية الحركة وطاقة الحركة ثابتتين.
- 5- الحجم الذي تشغله الجزيئات صغير جداً بالنسبة للحجم الكلي الذي يشغله الغاز لدرجة انه يمكن إهماله.
- 6- قوى الجذب بين جزيئات الغاز تكاد تكون منعدمة لذلك لاتتأثر الجزيئات بأي قوى إلا أثناء التصادم- وهكذا تتحرك الجزيئات بسرعة منتظمة بين أي تصادمين متتاليين.
- 7- متوسط طاقة حركة الجزيئات تتناسب طردياً مع درجة حرارة الغاز المطلقة  $T$

## حساب ضغط الغاز المثالي:



شكل (1)

إذا افترضنا أن كمية من الغاز المثالي كتلتها  $M$  وعدد جزيئاتها  $N$  - وفرض للتبسيط - أنها موضوعة في إناء على شكل مكعب طول ضلعه  $L$  - وإذا كانت كتلة الجزيء  $m$  (فإن  $M=Nm$ ) وبفرض أن المحاور الكارتيذية  $(xyz)$  المتعامدة منطبقة تماما على أضلاع المكعب وبفرض أن الوجهين المتوازيين  $A, B$  عموديان على المحور  $Z$  كما في الشكل.

وإذا افترضنا أحد الجزيئات رقم  $i$  له سرعة  $v_i$  يمكن تحليلها إلى المركبات الثلاث  $(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$  في الاتجاهات الموجبة للمحاور  $(x, y, z)$  حيث

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2 \quad (1)$$

فإذا اصطدم هذا الجزيء بالسطح B فإنه سوف يرتد بحيث ينعكس اتجاه مركبة سرعته العمودية على السطح ( $v_{iz}$ ) – ولا تتأثر المركبتان الأخرتان ( $v_{ix}, v_{iy}$ ) وهكذا يكون التغير في كمية حركة هذا الجزيء تعطى بالعلاقة

$$\text{التغير في كمية الحركة} = -m_i v_{iz} - (m_i v_{iz}) = -2m_i v_{iz}$$

ومن قنون بقاء كمية الحركة – يكون التغير في كمية حركة الجزيء والسطح الذي يصطدم به = صفر والذي يعنى أن التغير في كمية حركة السطح B نتيجة تصادم الجزيء به يساوي  $2m_i v_{iz}$  ومن فروض نظرية الحركة التي تنص على أن كتلة جميع الجزيئات متساوية وتساوي  $m$  فإن

$$\text{التغير في كمية حركة السطح} = B = 2m v_{iz}$$

نفرض أن هذا الجزيء يصل بعد ذلك إلى السطح A حيث يصطدم به ويرتد مرة أخرى إلى السطح B بحيث ينعكس اتجاه مركبة سرعته العمودية على كل من السطحين (A,B) – لإذا إفترضنا عدم حدوث أي تصادم بين هذا الجزيء وأي جزيء آخر أثناء رحلتي الذهاب والعودة – فإن الزمن الذي يستغرقه الجزيء منذ أن غادر السطح B إلى أن يرجع إليه مرة أخرى يساوي  $2L/v_{iz}$  ويكون عدد مرات تصادم هذا الجزيء في الثانية الواحدة يساوي مقلوب هذا الزمن أي يساوي  $v_{iz}/2L$  وهكذا يكون معدل تغير كمية الحركة للسطح B نتيجة هذه التصادمات يساوي  $m v_{iz}^2/L = 2m v_{iz}/(v_{iz}/2L)$

وتكون القوة F التي تؤثر بها هذه التصادمات على السطح B تعطى بالعلاقة

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{m v_{iz}^2}{L} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^n v_{iz}^2 \quad (2)$$

ولكن ضغط الغاز يعرف على أنه القوة المؤثرة عموديا على وحدة المساحات وحيث أن مساحة السطح B هي  $L^2$  فإن الضغط P يعطى بالعلاقة

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{m}{L^3} \sum_{i=1}^n v_{iz}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^n v_{iz}^2 \quad (3)$$

حيث V هو حجم الإناء. لكن من المعادلات السابقة فإنه يلزمنا قياس سرعات الجزيئات المختلفة حتى يمكننا تعيين ضغط الغاز وهذا لا يمكن حدوثه لصعوبته وبالتالي فإنه يمكن كتابة المعادلة (3) على الصورة

$$P = \frac{Nm}{V} \sum_{i=1}^n \frac{v_{iz}^2}{N} = \frac{Nm}{V} \overleftarrow{v_z^2} \quad (4)$$

حيث  $\overleftarrow{v_z^2}$  هو متوسط مربع سرعة الجزيئات في إتجاه  $-Z$  ولكن من المعادلة (1) والتي تخبرنا أن

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$$

والتي يمكن كتابتها بالشكل الآتي دون اي خطأ يذكر

$$\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N} + \frac{\sum_{i=1}^N v_{iy}^2}{N} + \frac{\sum_{i=1}^N v_{iz}^2}{N}$$

$$\overleftarrow{v^2} = \overleftarrow{v_x^2} + \overleftarrow{v_y^2} + \overleftarrow{v_z^2}$$

وحيث أنه لا يوجد إتجاه مفضل لحركة الجزيء وحيث أنه كان يمكننا اخذ الإتجاه  $X$  أو الإتجاه  $Y$  بدلا من الإتجاه  $Z$  فإنه يمكن القول أن

$$\overleftarrow{v_x^2} = \overleftarrow{v_y^2} = \overleftarrow{v_z^2} = \frac{1}{3} \overleftarrow{v^2}$$

ومن ثم فإن الضغط  $P$  يعطى بالعلاقة

$$P = \frac{1}{3} \left( \frac{Nm}{V} \right) \overleftarrow{v^2}$$

لكن كثافة الغاز تعطى بالعلاقة  $\rho = Nm/V$  وبالتالي فإن الضغط يصبح

$$P = \frac{1}{3} \rho \overleftarrow{v^2} \quad (5)$$

ويمكن كتابة المعادلة 5 في الصورة

$$P = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} \frac{Nm}{V} \overleftarrow{v^2} \right) = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} \rho \overleftarrow{v^2} \right) \quad (6)$$

الكمية التي بين القوسين في المعادلة (6) تمثل متوسط طاقة حركة الجزيئات في وحدة الحجم للغاز المثالي ويمكننا من هنا ان نستخلص نتيجة هامة ألا وهي أن ضغط الغاز المثالي يساوي عدديا ثلثي متوسط طاقة حركة الجزيئات الموجودة في وحدة الحجم.

من المعادلة (6) يمكننا حساب الجذر التربيعي لمتوسط سرعة جزيئات الغاز المثالي حيث تعطى بالعلاقة

$$\overleftarrow{v} = \sqrt{\overleftarrow{v^2}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \quad (7)$$

مثال(1): أوجد الجذر التربيعي لمتوسط سرعة جزيئات غاز الهيدروجين عند معدل الضغط ودرجة الحرارة حيث تكون كثافته  $8.99 \times 10^{-2} \text{Kg/m}^3$ .

$$\bar{v} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = \left( \frac{3 \times 76 \times 13.6 \times 980}{8.99 \times 10^{-2} \times 10^3 \times 10^{-6}} \right)^{1/2} = 1.839 \times 10^5 \text{cm/sec}$$

### القانون العام للغازات المثالية

من الفرض السابع من فروض نظرية الحركة للغازات المثالية نجد أن طاقة الحركة تتناسب طردياً مع درجة حرارة الغاز المطلقة أي ان

$$K.E = CT$$

وبالتالي يمكننا الحصول على المعادلة الآتية من المعادلة (6)

$$PV = \frac{2}{3} NCT$$

لكن وجد ان الثابت  $C = \frac{3}{2} K$  حيث  $K$  هو ثابت بولتزمان ويساوي  $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$  وبالتالي فإن

$$PV = NKT$$

وإذا كانت كمية الغاز التي لدينا تمثل واحد جرام جزيئي (1 mole) فإن  $N$  تساوي عدد أفوجادرو  $N_A$  والذي يساوي  $6.02 \times 10^{23}$  ومن ثم فإن المعادلة الأخيرة تصبح

$$PV = N_A KT$$

وحيث أن  $N_A$  ثابت عالمي وكذلك  $K$  ثابت عالمي أيضاً فإن حاصل ضربهما هو أيضاً ثابت عالمي يسمى بالثابت العام للغازات ويرمز له بالرمز  $R$  وقيمه  $8.31 \text{J/mole.K}$  ومن ثم تصير المعادلة الأخيرة إلى الصورة

$$PV = RT$$

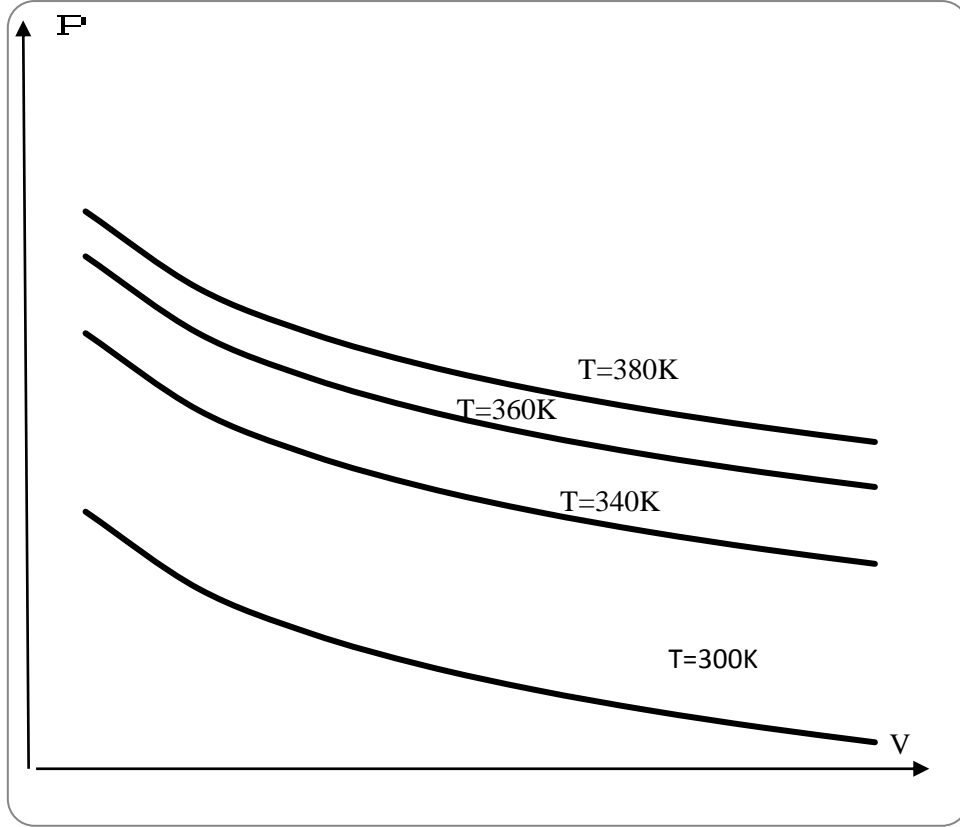
وهذا هو القانون العام للغازات المثالية بالنسبة لوحد جرام جزيئي وإذا كان عندنا  $n$  جرام جزيئي فإن

$$(8) PV = nRT = M/\mu RT$$

حيث  $M$  كتلة الغاز ,  $\mu$  الوزن الجزيئي للغاز.



المعادلة (8) يمكن تمثيلها على بياني PV بمنحنيات كل منحنى يمثل العلاقة بين الضغط والحجم عند ثبات درجة الحرارة وتسمى هذه المنحنيات بالمنحنيات الأيزوثيرمية للغاز المثالي كما بالشكل (2).



شكل (2)

## تطبيقات على القانون العام للغازات المثالية

### 1- قانون بويل (Boyle's law) :

ينص قانون بويل على أنه عند ثبات درجة الحرارة فإن ضغط الغاز يتناسب عكسيا مع حجمه .  
وهذا يتضح من المعادلة (8) فإنه عندما  $nR=constant, T=constant$  فإن

$$PV=constant$$

أي أن

$$P=constant/V$$

أي أن

$$P \propto 1/v$$

وهذا يتفق مع نص قانون بويل

### 2- قانون شارل:

ينص هذا القانون على أنه عند ثبات الضغط فإن حجم الغاز يتناسب طرديا مع درجة الحرارة  
ومن المعادلة (8) يتحقق هذا إذا وضعناها على الصورة

$$V/T=nR/P=constant$$

أي أن

$$V \propto T$$

ويسمى التغير عند ثبات الضغط بالتغير الأيزوباري (Isobaric change)

### 3- قانون جاي لوساك :

ينص هذا القانون على أنه عند ثبات الحجم فإن ضغط الغاز يتناسب طرديا مع درجة الحرارة  
ومن المعادلة (8) يتحقق هذا إذا وضعناها على الصورة

$$P/T=nR/V=constant$$

أي أن

$P \propto T$

ويسمى التغير عند ثبات الحجم بالتغير الأيزوتشوري (Isochoric change)

#### 4- تضاغية الغاز المثالي (Compressibility of an ideal gas):

تسمى عملية تغير ضغط الغاز نتيجة تغير حجمه أو العكس وذلك عند ثبات درجة الحرارة بتضاغية الغاز أو قابليته للتضاغط وهذه العملية تقاس بمعامل يسمى بمعامل التضاغية (Compressibility Coefficient) ويعطى بالعلاقة:

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

ومن المعادلة (8) فإن

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

وبالتالي فإن معامل التضاغية الأيزوتيرمي للغاز المثالي يعطى بالعلاقة

$$\chi = -\frac{1}{P} \text{ Pa}^{-1}$$

وتدل الإشارة السالبة على زيادة الحجم نتيجة إنقاص الضغط

#### 5- مرونة الغاز المثالي:

للغازات نوعين من معاملات المرونة الأول عند ثبات درجة الحرارة وسنتكلم عنه هنا بالتفصيل والآخر عند ثبات كمية الحرارة وسنذكره عندما نتكلم عن التغير الأديباتيكي للغازات. ومعامل المرونة الأيزوتيرمي يعطى بالعلاقة

$$\beta = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

ومن المعادلة (8) يمكننا إثبات أن

$$\beta = P = -\frac{1}{\chi} \text{ Pa}$$

## 6-معامل التمدد الحجمي للغازات المثالية:

يعرف هذا المعامل على أنه يعطى بالعلاقة

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ويمكن إثبات أيضا من المعادلة (8) أن:

$$\alpha = \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} K^{-1}$$

## 7-قانون دالتون للضغوط الجزئية (Dalton's law):

ينص قانون دالتون للضغوط الجزئية على أن الضغط الكلي لخليط مكون من عدة غازات يساوي مجموع ضغوط الغازات المكونة للخليط إذا وضعت في نفس الحجم الذي يشغله الخليط وذلك عند ثبات درجة الحرارة ويمكن إثبات ذلك كما يلي:

إذا كان هناك إناء به خليط مكون من الغازات عدد جراماتها الجزيئية (مول) هي  $n_1, n_2, n_3, \dots$  وكان حجم الإناء هو  $V$  فإن

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT$$

حيث  $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$  هو العدد الكلي للجرامات الجزيئية للخليط (عدد المولات الكلي) ويمكننا كتابة المعادلة السابقة في الصورة

$$P = n_1RT/V + n_2RT/V + n_3RT/V + \dots$$

لكن المقدار  $n_1RT/V$  هو ضغط غاز عدد جراماته الجزيئية  $n_1$  ويشغل حجما مقداره  $V$  عند درجة حرارة  $T$  وكذلك لباقي الكميات في الطرف الأيمن في المعادلة الأخيرة أي أن

$$P_1 = n_1RT/V, P_2 = n_2RT/V, P_3 = n_3RT/V + \dots$$

وبالتالي فإن

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

وهذا هو قانون دالتون

## 8-سرعة جزيئات الغاز المثالي:

من المعادلة التي إستنتجناها سابقا وهي

$$\vec{v} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \quad (7)$$

يمكننا حساب الجذر التربيعي لسرعة جزيئات الغاز المثالي ويمكن كتابتها في الصورة

$$\vec{v} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (7)$$

حيث  $\mu$  هو الوزن الجزيئي للغاز

## مسائل على الباب الأول

1. غازان لهما الخواص  $P_1 V_1 T_1 , P_2 V_2 T_2$  - اوجد معادلة للضغط عندما يجمع الغازان في إناء حجمه  $V$  عند درجة حرارة  $T$ .
2. احسب درجة الحرارة التي يكون عندها متوسط سرعة الجزيئات مساويا لسرعة الإنفلات من الجاذبية الأرضية ( $11.2\text{Km/Sec}$ ) لكل من جزيئات غازي الهيدروجين والأكسجين علما بأن الوزن الجزيئي لهما هو  $32,2.02 \text{ gm/mole}$  على الترتيب.
3. غاز كتلته  $12\text{gm}$  يشغل حجما مقداره  $4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  عند درجة حرارة  $7^\circ\text{C}$  - سخن الغاز عند ضغط ثابت. إذا علمت أن كثافة الغاز بعد التسخين تساوي  $6 \times 10^{-4} \text{ gm/cm}^3$ . احسب درجة الحرارة التي وصل إليها الغاز بعد التسخين ( $1330\text{K}$ ).
4. عشرة جرامات من الأكسجين عند ضغط  $3\text{ATP}$  ودرجة حرارة  $10^\circ\text{C}$ . بعد التمدد نتيجة التسخين تحت ضغط ثابت شغل الغاز حجما قدره  $10\text{liters}$  اوجد
  - (أ) حجم الغاز قبل التمدد.
  - (ب) درجة حرارة الغاز بعد التمدد.
  - (ت) كثافة الغاز قبل وبعد التمدد.

## الباب الثاني القانون الأول للديناميكا الحرارية

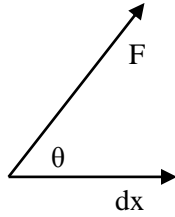
### 1- الحرارة والشغل (Heat and Work)

الحرارة هي إحدى الصور المختلفة للطاقة – ويمكن تعريف الحرارة على أنها الطاقة التي تنتقل من جسم لآخر نتيجة لوجود فرق في درجة الحرارة بينهما وقد وجد أن هذه الطاقة تنتقل من الجسم الأعلى في درجة الحرارة إلى الجسم الأقل ويستمر الانتقال إلى أن تتساوى درجات الحرارة للجسمين ويقال أن الجسمين وصلا إلى حالة الإتزان الحراري.

ويعرف الشغل الميكانيكي بأنه الطاقة التي تنتقل من جسم لآخر دون الحاجة لوجود فرق في درجات الحرارة بينهما . فمثلا إذا أثر جسم ما (A) على جسم آخر (B) بقوة F مهما كان نوع هذه القوة ميكانيكية أو كهربائية أو مغناطيسية أو جاذبية ..... إلخ ونتج عن ذلك إزاحة الجسم (B) مسافة (dx) فإن الشغل dw يعطى بالعلاقة

$$dw = F \cdot dx = |F| |dx| \cos(\theta)$$

والكميات المكتوبة بحروف ثقيلة تمثل متجهات .



شكل (3)

حيث  $\theta$  هي الزاوية بين المتجه F ومتجه الإزاحة dx وهذا الشغل يكافئ مقدار الطاقة المنتقلة من الجسم (A) إلى الجسم (B).

وقبل إكتشاف أن الحرارة عبارة عن طاقة أستخدمت وحدات خاصة للحرارة هي:

1. السعر (calorie) وذلك في النظام الفرنسي للوحدات ويعرف على أنه كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من الماء درجة مئوية واحدة من  $14.5^{\circ}\text{C}$  إلى  $15.5^{\circ}\text{C}$
2. الكيلوسعر (kilo calorie) وذلك في النظام الدولي للوحدات للوحدات ويعرف على أنه كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كيلو جرام من الماء درجة مئوية واحدة من  $14.5^{\circ}\text{C}$  إلى  $15.5^{\circ}\text{C}$
3. الوحدة البريطانية الحرارية (BTU) ويعرف BTU1 على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع واحد باوند درجة فهرنهايت واحدة.

وبعد إكتشاف جول (Joule) للعلاقة بين كمية الحرارة والشغل الميكانيكي وهي العلاقة المشهورة بإسمه

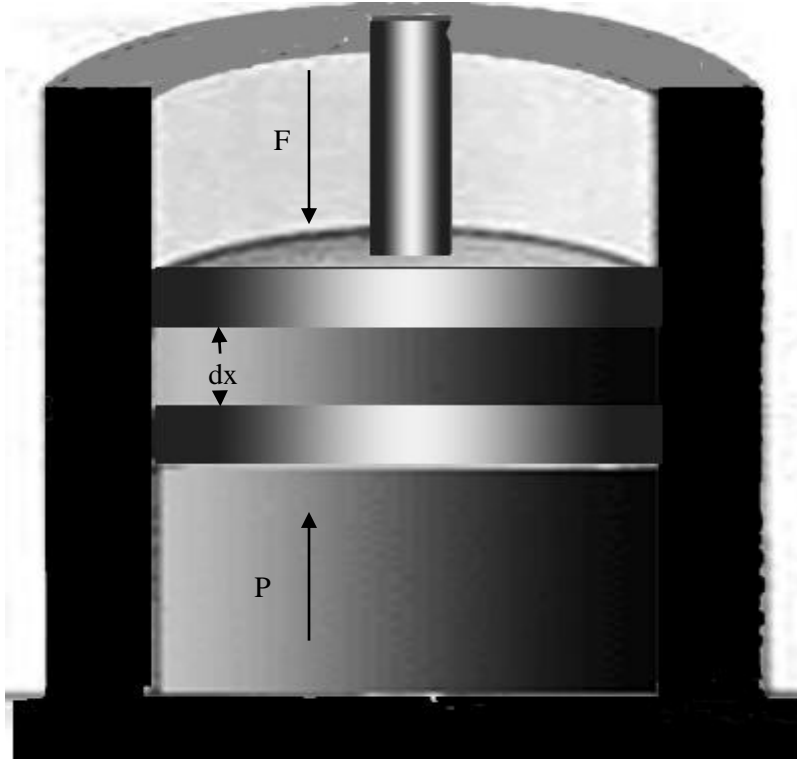
$$W=JQ \quad (1)$$

حيث  $W$  هو الشغل الميكانيكي بالجول,  $Q$  هي كمية الحرارة بالسعر,  $J$  ثابت التناسب ويسمى بثابت جول وقيمه  $4.18J/calorie$  فإنه يمكننا إستخدام الجول لقياس كمية الحرارة.

ومن الجدير بالذكر أن كمية الحرارة  $Q$  والشغل  $W$  ليستا قيمتين مميزتين لحالة الإتزان لأي جسم- لكنهما بالحري قيمتان مميزتان للتغير الذي ينقل الجسم من حالة إتزان إبتدائية إلى حالة إتزان نهائية والمقصود بحالة الإتزان هنا هو عدم تبادل الجسم لأي طاقة مع الوسط المحيط به أو أي جسم آخر.

لنفترض الآن أن غازاً موضوعاً في إسطوانة لها مكبس متحرك شكل(4) تحت تأثير قوة خارجية  $F$ . فإذا إنخفض المكبس تحت تأثير القوة  $F$  حتى يقف وكان مقدار الإنخفاض  $dx$  فإن الشغل الذي عملته القوة  $F$  هو

$$dw=Fdx$$



شكل(4)

ولكننا نعلم أن المكبس لن يقف إلا إذا تساوت القوة  $F$  مع القوة الناشئة عن ضغط الغاز إلى أعلى ومقدارها  $PA$  - حيث  $A$  مساحة مقطع المكبس ومن ثم



$$dw = -PAdx$$

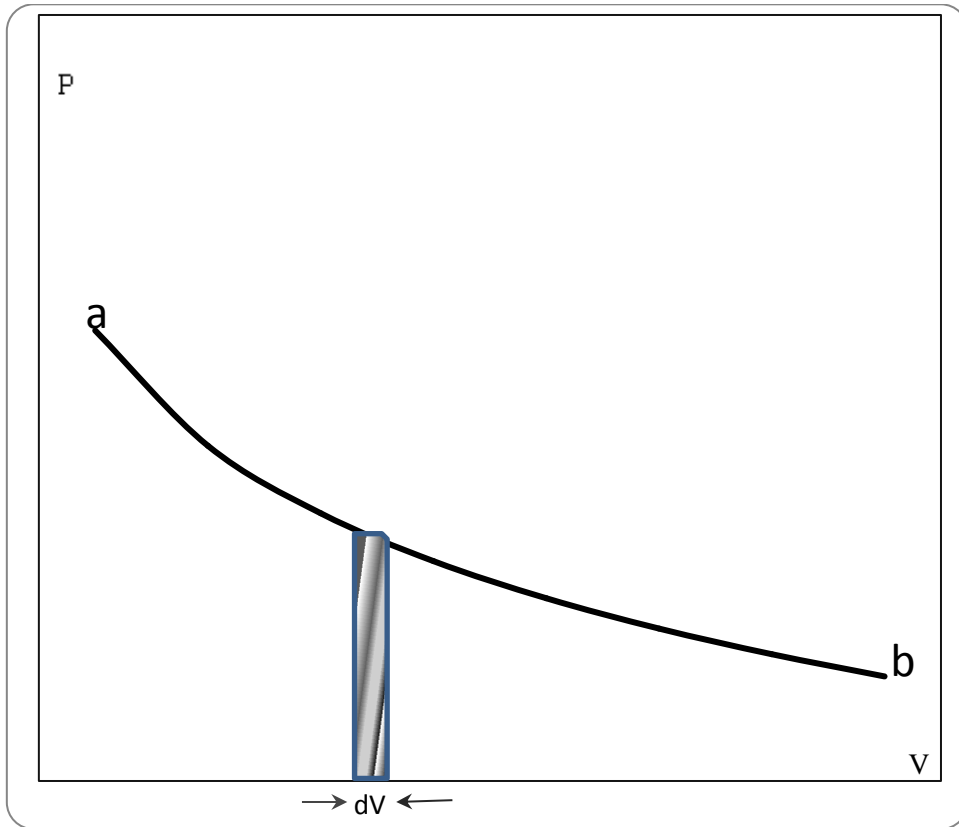
لكن المقدار  $Adx$  هو الحجم المحصور في خلال الإزاحة  $dx$  وسنرمز له بالرمز  $dV$  وبالتالي فإن

$$dw = -PdV$$

والإشارة السالبة هنا لأن الشغل مبذول من قوة خارجية أي أن الشغل مبذول على الغاز أما إذا كان الشغل مبذول من الغاز نفسه فإن

$$dw = PdV \quad (2)$$

ويمكننا تمثيل الشغل المبذول من الغاز أو على الغاز على بياني  $PV$  كما بالشكل (5)



شكل (5)

من المعروف أن المقدار  $PdV$  هو المساحة المظللة في الشكل أما المساحة الكلية تحت المنحنى  $ab$  حيث  $a$  نقطة البداية ,  $b$  نقطة النهاية لعملية التمدد فهي تمثل الشغل الكلي ونحصل عليها بالتكامل الآتي

$$W = \int_a^b dw = \int_a^b PdV \quad (3)$$

وكما هو واضح من الشكل (5) أن قيمة الشغل  $W$  تعتمد اعتماداً كلياً على المسار الذي يسلكه الغاز أثناء التغير من الحالة  $a$  إلى الحالة  $b$ .

## 2- الطاقة الداخلية للغاز المثالي (Internal energy):

لقد توصلنا من قبل إلى أن متوسط طاقة الحركة لجزيئات الغاز المثالي تعطى بالعلاقة

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} KT$$

هذه العلاقة صحيحة فقط إذا كانت جزيئات الغاز تقوم فقط بحركة إنتقالية لذلك فإن الغاز الوحيد الذي تنطبق عليه هذه المعادلة هو الغاز الأحادي الذرة أما ماعدا ذلك فإنه يلزم تعديل المعادلة السابقة لوجود حركة دورانية بجانب الحركة الانتقالية. فإذا افترضنا أن الغاز أحادي الذرة وعدد جزيئاته هو  $N$  جزيء، إذاً فإن الطاقة الكلية لجميع جزيئاته تساوي

$$U = \frac{3}{2} NKT \quad (4)$$

وفي حالة واحد جرام جزيئي (1 mole) فإن  $N = N_A$  حيث  $N_A$  عدد أفوجادرو وبالتالي فإن الطاقة الكلية تعطى بالعلاقة

$$U = \frac{3}{2} NRT \quad (5)$$

هذه الطاقة تشمل

1. طاقة الحركة لجزيئات الغاز.
2. طاقة الحركة للذرات المكونة للجزيئات.
3. طاقة الحركة لمكونات ذرات الغاز.
4. طاقة وضع الذرات المكونة للجزيئات.

تسمى الطاقة  $U$  بالطاقة الداخلية للغاز وهي لاتشمل طاقة الحركة للغاز ككل أو طاقة الوضع للغاز ككل.

من المعادلتين (4)، (5) يتضح لنا أن الطاقة الداخلية تعتمد فقط على درجة الحرارة ولا تعتمد على كل من الضغط  $P$  والحجم  $V$ . والطاقة الداخلية لا يمكن تعيين قيمتها المطلقة ولكن يمكن تعيين التغير فيها. كذلك لاتعتمد الطاقة الداخلية على ماضي الغاز أي أنها لاتعتمد على الطريقة

التي وصل بها الغاز من الحالة الأولى إلى الحالة الثانية ولكن تعتمد فقط على الحالة الموجود بها الغاز أي أنها دالة في حالة الجسم وليست دالة في المسار الذي يسلكه الغاز في التغيير.

### 3- القانون الأول للديناميكا الحرارية (قانون بقاء الطاقة):

يعتبر القانون الأول للديناميكا الحرارية صورة من صور قانون بقاء الطاقة والذي ينص على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث ولكن تتحول من صورة إلى أخرى. فإننا لو أعطينا أي مادة كمية من الحرارة  $\Delta Q$  فإن هذه الكمية سوف تتوزع في المادة إلى جزء يستخدم في تغيير طاقتها الداخلية  $\Delta U$  وجزء آخر تبذل به المادة شغلا  $\Delta W$  وحيث أن الطاقة لا تفنى فإن

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (6)$$

وهذا هو القانون الأول للديناميكا الحرارية . وفي حالة التغييرات الدقيقة فإنه يمكن كتابة هذا القانون في الصورة

$$dQ = dU + dW \quad (7)$$

$$dQ = dU + PdV \quad (8)$$

أو

$$dU = dQ - PdV \quad (9)$$

مثال: إحسب التغيير في الطاقة الداخلية لواحد جرام من الماء أثناء تبخره عند الضغط الجوي العادي- علما بأن الحجم النوعي للماء عند هذا الضغط تساوي  $1\text{cm}^3$  وللبخار تساوي  $1671\text{cm}^3$  وأن الحرارة الكامنة لتبخر الماء عند الضغط الجوي العادي هي  $539 \text{calorie/gm}$ .

الحل

الحرارة التي يكتسبها  $1\text{gm}$  من الماء أثناء التبخر =  $539 \times 1 = 539 \text{calorie}$

الغل الخارجي المبذول أثناء التبخر

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1)$$

$$= 76 \times 13.6 \times 980 \times (1671 - 1)$$

$$= 1.695 \times 10^9 \text{erg}$$

$$= 41 \text{Cal.}$$

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

=539-41

=498 Cal.

4-تطبيقات على القانون الأول للديناميكا الحرارية:

(أ) التغير ثابت الحجم (isochoric change) :

في حالة ثبات الحجم فإن  $dV=0$  وبالتالي فإنه في القانون الأول للديناميكا الحرارية يكون الشغل مساويا للصفر ومن ثم فإن

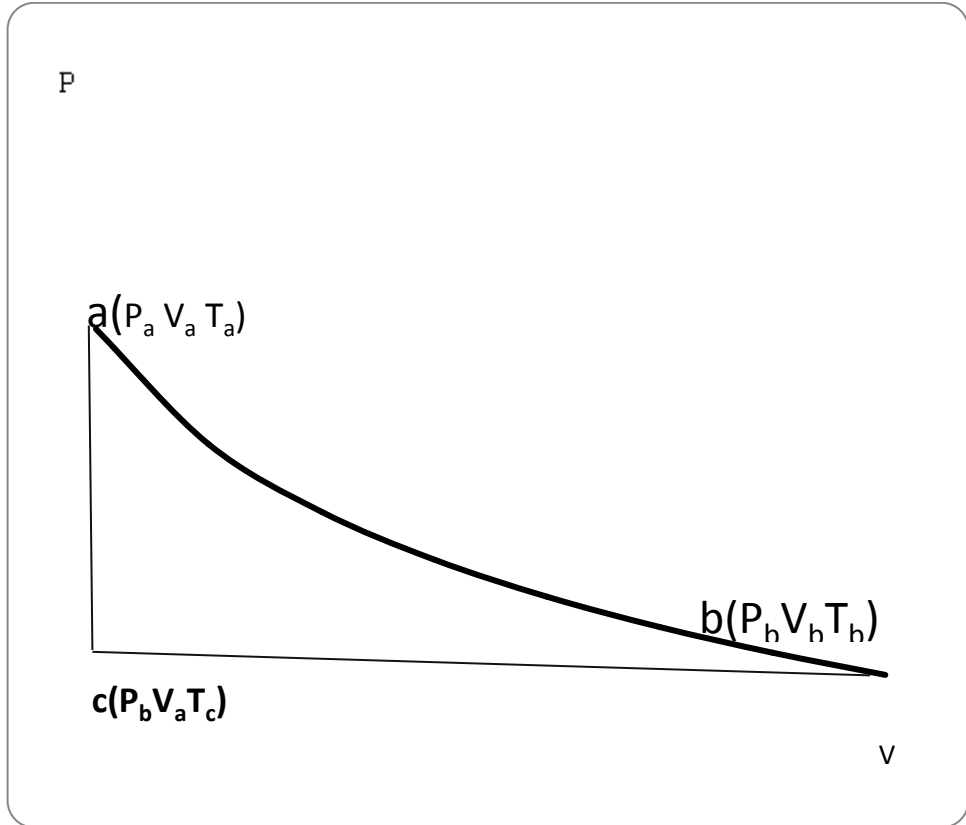
$$dQ=dU$$

أي أن كمية الحرارة التي يأخذها الغاز تستهلك بالكامل في تغيير طاقته الداخلية

(ب) التغير ثابت الضغط (isobaric change) :

في حالة ثبات الضغط فإن الشغل يعطى بالعلاقة

$$W = \int_c^b P dV$$



$$W = P_b \int_{V_c}^{V_b} dV = P_b (V_b - V_c) = R(T_b - T_c)$$

وفي هذه الحالة حيث أن أيّاً من  $dw, dq, du$  لا يساوي الصفر فإن

$$\Delta U = \Delta Q - P(V_b - V_c)$$

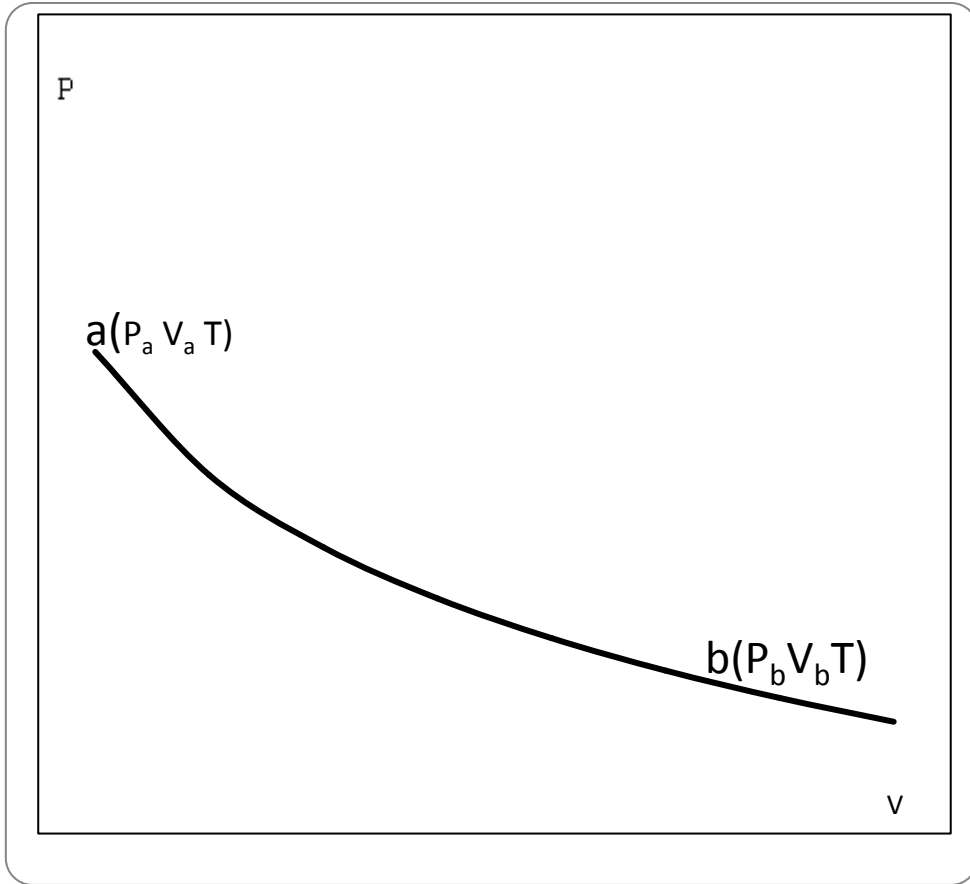
(ج) التغير ثابت درجة الحرارة (isothermal change):

في حالة ثبات درجة الحرارة فإن التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفر  $dU=0$  وبالتالي فإن

$$dQ = PdV$$

وبالتكامل نحصل على

$$\Delta Q = \Delta W = \int_a^b PdV$$



لكننا نعرف أن  $PV = nRT$  أي أن  $P = nRT/V$  ومن ثم فإن

$$\Delta Q = \Delta W = nRT \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

أو

$$\Delta Q = \Delta W = nRT \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{P_a}{P_b}\right)$$

وواضح من المعادلتين الأخيرتين أنه إذا كان  $V_b > V_a$  أو  $P_a > P_b$  أي في حالة التمدد فإن الشغل يكون موجبا والعكس في حالة التضاضغ يكون سالبا وهذا وضع طبيعي لأن الغاز يتمدد من تلقاء نفسه أي يبذل الشغل بنفسه أما في حالة التضاضغ فإنه يبذل شغل على الغاز لإجباره على التضاضغ وهذا ما ذكرناه سابقا .

(د) التغير ثابت كمية الحرارة (adiabatic change):

في هذا التغير تكون  $dQ=0$  وهذا التغير يحدث بدون أي تبادل حراري مع الوسط الخارجي ولذلك تبقى كمية الحرارة ثابتة وباستخدام القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن

$$dU = -dW = -PdV$$

وهذا يعني أنه أثناء التمدد تكون  $dW$  موجبة كما ذكرنا سابقا والذي يعني أيضا أن التغير في الطاقة الداخلية يكون سالبا أي يحدث إنخفاض في درجة الحرارة والعكس في حالة التضاضغ فإن الشغل المبذول على الغاز يكون سالبا أي أن التغير في الطاقة الداخلية يكون موجبا وهذا يعني إرتفاع في درجة الحرارة، ولتفسير ذلك فإننا نستطيع القول أنه أثناء التمدد فإن الغاز يحتاج طاقة لعمل هذا التمدد وهذه الطاقة يسحبها من الطاقة الداخلية للغاز والذي يؤدي إلى إنخفاض في درجة الحرارة وكذلك في حالة التضاضغ فإننا نعطي للغاز كمية من الطاقة على هيئة شغل لايجد الغاز متنفس فيها إلا أن يستخدمها في زيادة طاقته الداخلية مما يؤدي إلى إرتفاع درجة حرارته.

### السعات الحرارية للغاز المثالي والعلاقة بينها:

تعرف الحرارة النوعية لأي مادة على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة وحدة الكتل وحدة واحدة من درجات الحرارة ووحدة الكتل هنا هي الجرام في النظام الفرنسي أو الكيلوجرام في النظام الدولي أو الباوند في النظام البريطاني أما وحدة درجات الحرارة فهي أي وحدة درجة حرارة تؤخذ في الاعتبار تبعا لنظام الوحدات وهي عادة إما مئوية أو مطلقة في النظامين الفرنسي والدولي أو فهرنهيتيه في النظام البريطاني. وتعرف السعة الحرارية على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع كتلة معينة درجة مطلقة واحدة فإذا كانت هذه الكتلة  $m$  وكانت  $C$  هي السعة الحرارية فإن

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = ms \quad (1)$$

حيث  $\Delta Q$  هي التغير في كمية الحرارة ,  $\Delta T$  التغير في درجة الحرارة,  $s$  هي الحرارة النوعية للمادة.

بالنسبة للغاز المثالي وكما نعرف فإن كمية الحرارة التي يحتاجها الغاز تعتمد على نوع التغير في الغاز سواء تحت حجم ثابت أو ضغط ثابت فإنه يجب التفريق بين التغير تحت ثبات الحجم أو التغير تحت ثبات الضغط , ففي الحالة الأولى تسمى بالسعة الحرارية تحت ثبات الحجم ويرمز لها بالرمز  $C_V$  وتعرف على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع الغاز كله درجة مطلقة واحدة عند ثبات الحجم

$$C_V = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V \quad (2)$$

وبالنسبة للتغير الدقيق فإن

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

وبالنسبة للسعة الحرارية الجزيئية للغاز تحت ضغط ثابت  $C_P$  فإنها تعرف على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الغاز كله درجة مطلقة واحدة عند ثبات الضغط

$$C_P = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P \quad (4)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dQ = dU + PdV \quad (5)$$

وعند ثبات الحجم فإن  $dV=0$  وبالتالي فإن

$$\left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V$$

ومن ثم فإن

$$dU = C_V dT \quad (6)$$

بالتعويض عن قيمة  $dU$  من المعادلة (6) في المعادلة (5) نحصل على صورة جديدة من صور القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dQ = C_V dT + PdV \quad (7)$$

هذه الصورة الجديدة للقانون الأول توضح لنا بصورة جيدة معنى التغيرات التي تحدث في العمليات الحرارية على الغاز المثالي وتوضح مفهوم ثبات درجة الحرارة أو كمية الحرارة أو الحجم.

عند ثبات الضغط فإن العلاقة (4) يمكننا كتابتها على الصورة

$$dQ = C_P dT \quad (8)$$

بالتعويض من (8) في (7) نحصل على

$$C_P dT - C_V dT = PdV \quad (9)$$

لكن من القانون العام للغازات المثالية بما أنه لو احد جرام جزيئي  $PV = nRT$  فعند ثبات الضغط نحصل على

$$PdV = nRdT \quad (10)$$

بالتعويض من (10) في (9) والقسمة على  $dT$  نحصل على العلاقة بين السعتين الحراريتين للغاز المثالي

$$C_P dT - C_V dT = nR dT \quad (11)$$

$$C_P - C_V = nR \quad (11a)$$

بالقسمة على  $n$  في كلا الطرفين في المعادلة الأخيرة نحصل على

$$c_p - c_v = R \quad (11b)$$

حيث  $c_p = C_P/n$  ,  $c_v = C_V/n$  تعرفان على أنهما السعتين الحراريتين الجزيئيتين للغاز (molar heat capacity) وهما كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزيئي (mole) درجة مئوية او مطلقة واحدة.

وبالنسبة لغاز مثالي أحادي الذرة فإن  $U = 3/2 nRT$  وبالتالي فإن

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$$

$$C_P = \frac{5}{2} nR$$

النسبة بين السعتين الحراريتين  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  هذه النسبة تساوي 1.67 للغاز المثالي الأحادي الذرة.

المعادلة البارامترية للتغير مع ثبات درجة الحرارة للغاز المثالي (معادلة بواسون):

هذه المعادلة تربط بين الحجم والضغط عند ثبات كمية الحرارة, فمن القانون الأول للديناميكا الحرارية وعند ثبات كمية الحرارة فإن  $dQ = 0$  وبالتالي فإن



$$0 = C_v dT + PdV \quad (12)$$

لكنه من القانون العام للغازات المثالية  $PV=RT$  وبتفاضل هذه المعادلة نحصل على

$$PdV + VdP = nRdT$$

أي أن

$$dT = (PdV + VdP) / nR$$

وحيث أن  $nR = C_p - C_v$  بالتعويض في المعادلة (12) عن  $dT$  ,  $nR$  نحصل على

$$C_v(PdV + VdP) + (C_p - C_v)PdV = 0$$

بالقسمة على  $C_v$  نحصل على

$$dP/P + \gamma dV/V = 0$$

بالتكامل نحصل على

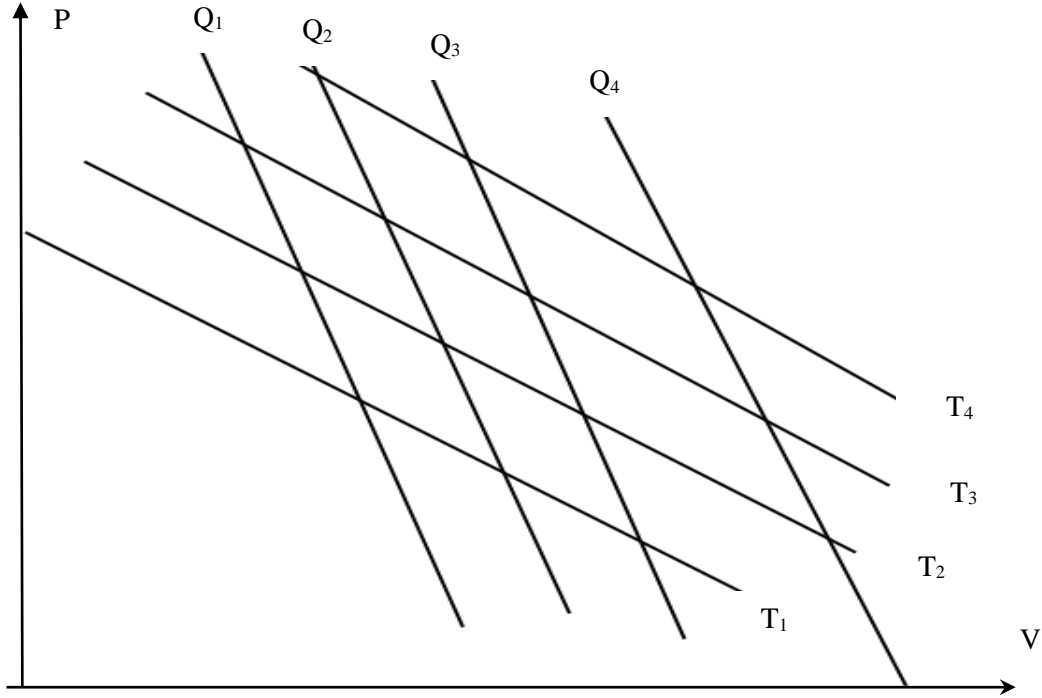
$$\ln(P) + \gamma \ln(V) = \text{const.}$$

ومن ثم

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (13)$$

المعادلة (13) تسمى بمعادلة بواسون وهي ذات أهمية بالغة في تطبيقات الديناميكا الحرارية كما سوف يتضح لنا فيما بعد ويمكن كتابتها في الصورة  $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

(ي) ميل المنحنيات ثابتة درجة الحرارة وثابتة كمية الحرارة:



شكل (6)

يعرف ميل المنحنى للدالة  $f(x)$  على أنه المشتقة الأولى للدالة بالنسبة إلى  $x$  أي أنه  $df/dx$  وفي بياني  $PV$  حيث أن الضغط دالة في الحجم فإن ميل أي منحنى في هذا البياني يعطى بـ  $dP/dV$  وبالنسبة للمنحنيات ثابتة درجة الحرارة (isothermal) فإن

$$PV=RT$$

$$(dP/dV)_{\text{isoth}} = -P/V \quad (14)$$

أما بالنسبة للمنحنيات ثابتة كمية الحرارة فإن

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$(dP/dV)_{\text{adiabatic}} = -\gamma P/V \quad (15)$$

وواضح أنه بقسمة المعادلة 15 على المعادلة 14 ينتج أن

$$\frac{(dP/dV)_{\text{adiabatic}}}{(dP/dV)_{\text{isoth}}} = \gamma > 1$$

أي أن ميل المنحنى الأدياباتيكي أكبر من ميل المنحنى الأيزثيرمي- كما بالشكل (6) فإنه هناك مجموعتان من المنحنيات هي:

- (أ) منحنيات تمثل بالمعادلة  $PV = \text{const.}$  وهي المنحنيات ثابتة درجة الحرارة ( $T_1, T_2, \dots$ )  
 (ب) منحنيات تمثل بالمعادلة  $PV^\gamma = \text{const.}$  وهي المنحنيات ثابتة كمية الحرارة ( $Q_1, Q_2, \dots$ )

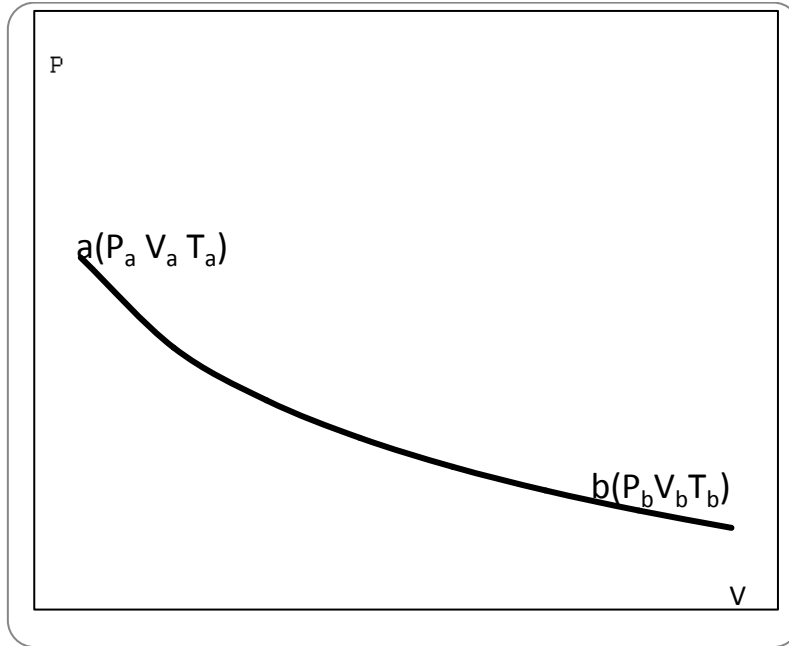
ويلاحظ مايلي:

- 1- منحنيات أي من المجموعتين تلتقي مع منحنيات المجموعة الثانية- ويلاحظ أنه في إتجاه تزايد الحجم على أي منحنى ثابت كمية الحرارة تتناقص درجة الحرارة وذلك لأن الشغل المبذول بواسطة الغاز يكون على حساب طاقته الداخلية وبالتالي تقل درجة الحرارة ( $T_1 < T_2 < T_3, \dots$ ).
- 2- كذلك في إتجاه تزايد الحجم على أي منحنى ثابت درجة الحرارة – يمتص الغاز كميات متزايدة من كمية الحرارة لتعويض الشغل المبذول بواسطته حتى تظل درجة حرارته ثابتة أي أن ( $Q_1 < Q_2 < Q_3, \dots$ ).

الشغل المبذول من الغاز المثالي أثناء التغير الأديباتيكي:

من القانون الأول للديناميكا الحرارية  $dQ=C_VdT+dW$  فإن الشغل المبذول بواسطة الغاز أثناء التغير الأديباتيكي  $dQ=0$  يعطى بالعلاقة

$$W = - \int_{T_a}^{T_b} C_V dT = -C_V(T_b - T_a) = C_V(T_a - T_b)$$



مثال: أوجد الشغل الأديباتيكي باستخدام المعادلة  $PV^\gamma=const.$

العمليات متعددة الإتجاهات (polytropic processes):

في خلال مناقشاتنا السابقة للعمليات الحرارية إفترضنا أنها تتم في إتجاه واحد إما تحت ثبات الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة أو كمية الحرارة, ولكن في الحياة الواقعية قد تتم العملية الواحدة في أكثر من إتجاه فمثلا تحت ثبات كمية الحرارة قد يحدث تسرب لبعض كمية الحرارة وكذلك العملية تحت ثبات درجة الحرارة قد يحدث ارتفاع طفيف في درجة الحرارة ونفس الشيء للضغط والحجم, وللتغلب على هذه المشاكل يمكننا تعميم بعض الفروض السابقة كالسعة الحرارية للغاز يمكن تعريفها على وجه عام بأنها

$$C_n=dQ/dT$$

وبالتعويض في القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$C_n dT = C_V dT + PdV \quad (16)$$

ولكن من القانون العام للغازات فإن

$$dT=(Pdv+VdP)/R$$

وبالتعويض عن  $R=C_P-C_V$  في المعادلة السابقة ثم التعويض بقيمة  $dT$  في المعادلة 15 نحصل على

$$\frac{C_n-C_P}{C_P-C_V} PdV + \frac{C_n-C_V}{C_P-C_V} VdP = 0$$

ومن ثم ينتج

$$\frac{dP}{P} + n \frac{dV}{V} = 0 \quad (16)$$

حيث

$$n = \frac{C_n-C_P}{C_n-C_V} \quad (17)$$

بالتكامل للمعادلة (16) ينتج أن

$$PV^n=const. \quad (18)$$

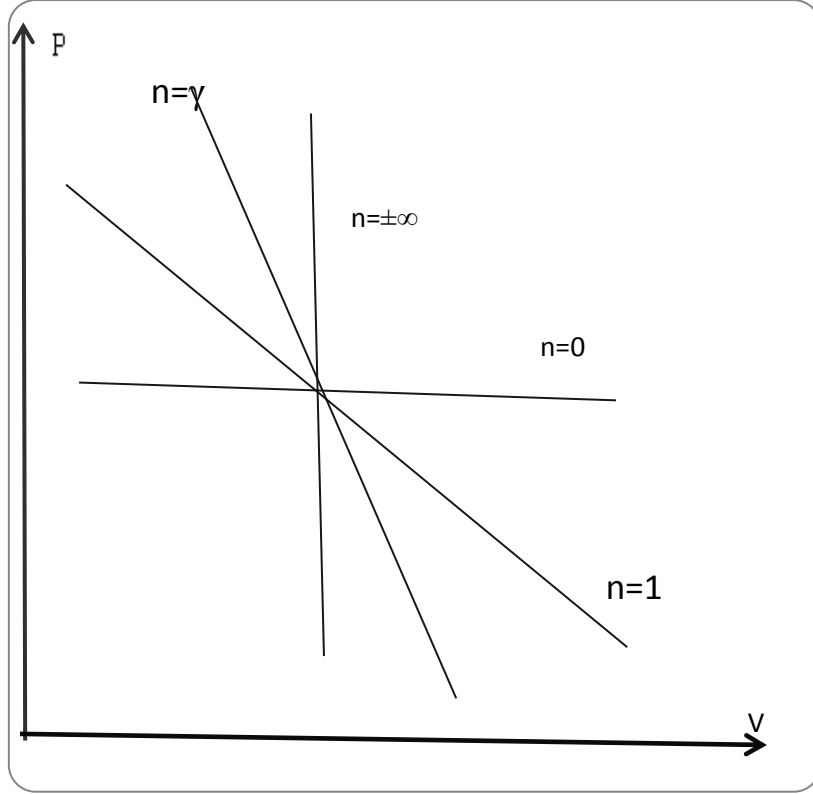
المعادلة (18) تسمى بالمعادلة البوليتروبية (Polytropic Equation) وأحيانا تسمى بمعادلة عملية ثبات السعة الحرارية والثابت  $n$  يسمى بدليل منحنى العملية وهذا الثابت تتراوح قيمته بين  $+\infty$  ,  $-\infty$  وهذا واضح من المعادلة 17 ويمكننا من هذه المعادلة إيجاد قيمة  $C_n$  حيث

$$C_n = \frac{C_V(n - \gamma)}{(n - 1)} \quad (19)$$

وهناك حالات خاصة للثابت  $n$  تتضح لنا كما يلي:

- (أ) عندما  $n=\pm\infty$  ينتج أن  $C_n=C_V$  وهي عملية ثبات الحجم.
- (ب) عندما  $n=0$  ينتج  $C_n=C_P$  وهي عملية ثبات الضغط.
- (ت) عندما  $n=\gamma$  ينتج  $C_n=0$  وهي عملية ثبات كمية الحرارة.
- (ث) عندما  $n=1$  ينتج  $C_n=\infty$  وهي عملية ثبات درجة الحرارة.

وعلى بياني  $PV$  يتضح ذلك كما بالشكل



مثال: أوجد الشغل الذي يبذله الغاز أثناء العملية البوليتروبية.

السعة الحرارية للغازات ثنائية وكثيرة الذرات:

لقد أظهرت النتائج النتائج العملية لقيمة  $\gamma = C_p/C_v$  وكذلك الحرارة النوعية الجزيئية  $C_v/R$  للغازات المتعددة الذرات أنها تختلف عن تلك المحسوبة نظريا من العلاقة النظرية

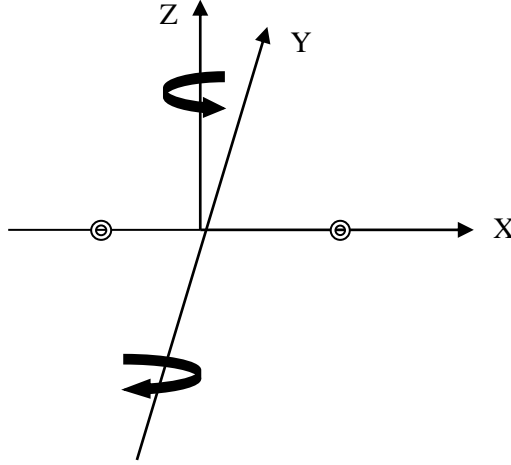
$C_v/R = 3$  ، بالنسبة للغازات الثلاثية.  $C_p = 5/2R$  ،  $C_v = 3/2R$  فقد وجد أن  $\gamma = 1.4$  وأن  $C_v/R = 2.5$  للغازات الثنائية وان  $\gamma = 1.3$  ،

نلاحظ أننا لو استبدلنا العدد 3 في معادلة  $C_v = 3/2R$  بالعدد 5 في حالة الغازات الثنائية وبالعدد 6 في حالة الغازات الثلاثية الذرات فإن  $\gamma$  سوف تصبح 1.4 ، 1.3 للغازات الثنائية والثلاثية الذرات على الترتيب ولتفسير هذا الاتفاق الذي أتى مصادفة بين الرقمين 5 ، 6 وقيم  $\gamma$  للغازات الثنائية والثلاثية فإنه لابد من الاستعانة بقانون التوزيع المتساوي للطاقة.

### قانون التوزيع المتساوي للطاقة (The law of equal distribution of energy):

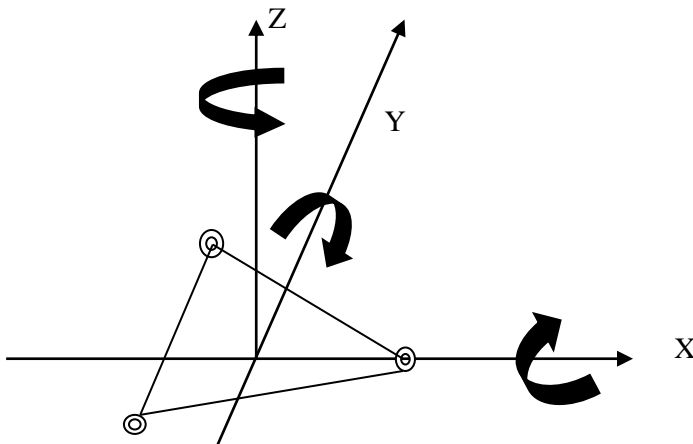
هذا القانون قد أثبتته بولتزمان وهو ينص على أنه إذا كانت الجزيئات موجودة في حالة إتران حراري عند درجة حرارة  $T$  فإن متوسط طاقة حركة الجزيء تتوزع بالتساوي على جميع درجات الحرية ولكل درجة نصيب  $1/2KT$ . بالنسبة للجزيئات الأحادية الذرة فإنها تملك ثلاث درجات من الحرية الانتقالية في الاتجاهات الثلاث للإحداثيات الكارتيزية المتعامدة وبالتالي فإن متوسط طاقة الجزيء الأحادي الذرة تساوي  $3 \times 1/2KT$  وبالنسبة لكمية من الغاز مقدارها واحد جرام جزيئي تكون هذه الطاقة مساوية  $3/2RT$  وعلى هذا الأساس حسينا السعة الحرارية للغاز المثالي الأحادي الذرة وكانت النتائج منطبقة مع النتائج العملية ويعد هذا إثباتاً لصحة القانون.

أما بالنسبة للجزيء الثنائي الذرة كما بالشكل



فسوف نجد أن اجزيء الثنائي الذرة يملك ثلاث درجات حرية انتقالية كما انه يملك ثلاث درجات حرية دورانية حول المحاور  $X, Y, Z$  لكن في الواقع فإن الدوران حول محور إرتباط الذرات (المحور  $X$ ) كما في الشكل لا يتم إلا عند درجات الحرارة العالية جداً وبالتالي فهذا الجزيء له درجتين حريتين دورانيتين فقط بالإضافة إلى الثلاث درجات الانتقالية وهذا يعني أن مجموعهم خمس درجات حرية وبالتالي فإن متوسط طاقة الجزيء هي  $5/2KT$  وهذا يتفق مع ماذكرناه سابقاً وهذا صحيح للجزيء الثنائي الذرات الجامد أما عند درجات الحرارة العالية فإن هذا الجزيء يملك درجة حرية جديدة هي درجة الحرية التذبذبية وفي هذه الحالة فقط فإن مجموع درجات الحرية له تكون 6 درجات حرية.

أما الجزيء الثلاثي الذرات كما بالشكل



فإننا نلاحظ أن له ثلاث درجات إنتقالية +ثلاث درجات دورانية+ ثلاث درجات تذبذبية وهذا في حالة الجزيء المتذبذب أما في حالة الجزيء الجامد فإنه يملك ثلاث درجات إنتقالية + ثلاث درجات دورانية ومجموعهم 6 درجات حرية وبالتالي فإن متوسط طاقته هي  $3KT$ .

عامة فإنه في الواقع لا يوجد إلا ثلاث درجات انتقالية وثلاث درجات دورانية أيا كان عدد الذرات في الجزيء أما عدد درجات الحرية التذبذبية فإنها تختلف وقد وجد أنها تعطى بالعلاقة  $(3n-6)$  حيث  $n$  عدد الذرات في الجزيء.

وبصورة عامة فإنه إذا كان هناك  $J$  درجة حرية فإن متوسط طاقة الحركة للجزيء هي  $J/2KT$  وليس  $3/2RT$  وبالتالي فإن متوسط طاقة الحركة للجزيئات الموجودة في واحد جرام جزيئي (الطاقة الداخلية) هي

$$U=J/2RT$$

ومن ثم فإن

$$c_v=J/2R$$

أيضا

$$c_p=(J/2+1)R$$

وبالتالي فإن

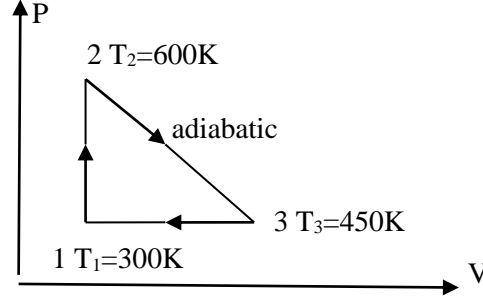
$$\gamma=(J+2)/J$$

والمعادلة الأخيرة تتفق عامة مع النتائج العملية إلا في بعض الحالات النادرة التي تحدث نتيجة اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة وليس كما افترضنا من عدم اعتمادها على التغير في درجات الحرارة.



## مسائل

1- آلة إحتراق داخلي تحتوي على واحد جرام جزيني من غاز مثالي أحادي الذرة تمثل دورة عملها بالشكل الآتي



حيث العملية من 1 إلى 2 تتم تحت ثبات الحجم والعملية من 2 إلى 3 تحت ثبات كمية الحرارة والعملية من 3 إلى 1 تتم تحت ثبات الضغط.

أ- إحسب كمية الحرارة , التغير في الطاقة الداخلية والشغل المبذول في كل عملية على حدة وللدورة كلها.

ب- إذا كان الضغط الابتدائي 1 ضغط جوي أوجد الضغط والحجم عند جميع النقاط الأخرى.

2- معادلة الحالة لبعض المواد تعطى بالعلاقة

$$PV=AT-BT^2$$

أ- أوجد تعبير للشغل المبذول إذا تغيرت درجة الحرارة من  $T_1$  إلى  $T_2$  عند ثبات الضغط عند  $P_0$

ب- أوجد نفس التعبير للشغل إذا تغير الحجم من  $V_1$  إلى  $V_2$  عند ثبات درجة الحرارة عند  $T_0$ .

3- معادلة الحالة لغاز فان ديرفالز تعطى بالعلاقة

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

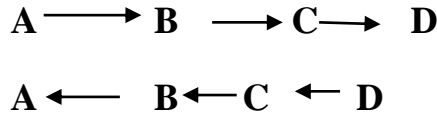
إحسب الشغل الأيزوثيرمي للغاز إذا تغير الحجم من  $V_1$  إلى  $V_2$ .

## الباب الثالث

### القانون الثاني للديناميكا الحرارية والآلات الحرارية

#### (1) العمليات القابلة للعكس والغير قابلة للعكس (Reversible and irreversible processes):

من المشاهدات اليومية في حياتنا أننا نرى أن الحرارة تنتقل من الأجسام الساخنة إلى الباردة وليس العكس وذلك عند التلامس, أيضا الأجسام تنتقل من الوضع ذو طاقة الوضع الكبيرة إلى الوضع ذو طاقة الوضع الأقل كسقوط الأجسام من أعلى إلى أسفل ولم نرى جسما يتحرك من أسفل إلى أعلى إلا بوجود مؤثر خارجي – لذا فإننا يمكننا القول أنه يوجد إتجاه مفضل للطبيعة لكي تتم عملية معينة كعملية إنتقال الحرارة – إنتشار الغازات – حركة الأجسام ولو إستطعنا عكس أي عملية دون التأثير في الوسط المحيط إلى أن تعود تلك العملية إلى نقطة البداية فإننا نسمي هذه العملية بالعملية القابلة للعكس (Reversible process) أما إذا حدث تأثير في الوسط المحيط فإنها تسمى بالعملية الغير قابلة للعكس (Irreversible process) وعملية التأثير في الوسط المحيط تكون في صورة إرتفاع أو إنخفاض في درجة الحرارة أو تحريك جزيئات هذا الوسط وهكذا..... , ونستطيع أن نضرب مثال للعملية القابلة للعكس فلو أنه كان عندنا عملية تبدأ بالوضع A ثم إنتقلت إلى الوضع D مرورا بالوضعين B, C فلو عادلنا العملية مرة أخرى إلى الوضع A مرورا بالوضعين C, B, دون التأثير على الوسط المحيط فهذه العملية تكون قابلة للعكس



ولكن من الملاحظ أن أغلب بل جميع العمليات في الطبيعة غير قابلة للعكس تلقائيا.

#### (2) القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

ذكرنا سابقا أن القانون الأول للديناميكا الحرارية هو حالة خاصة لقانون الطبيعة العام – قانون مصونية أو بقاء الطاقة- الذي يؤكد أن الحرارة قادرة على التحول إلى شغل والعكس الشغل يتحول إلى حرارة, دون أن نشير إلى الشروط التي تحدث فيها هذه التحولات وبما أن القانون الأول لا يبحث مطلقا في إتجاه العملية الحرارية , لذا فإنه لا يمكن تعيين طبيعة هذه العملية ولا نتاجها باستخدام القانون الأول . كذلك فإنه من المشاهد للإنسان منذ قديم الأزل تحول الشغل إلى حرارة بشكل مستمر ومثال ذلك الاحتكاك , الإصطدام , الكبح وغيره أما العملية العكسية وهي تحول الحرارة إلى شغل فإنها لاتحدث إلا في الآلات الحرارية فقط مع أن القانون الأول كما ذكرنا نص على تحول أحدهما إلى الآخر.

وعملية تحول الحرارة إلى شغل لا تتم إلا عند وجود فرق في درجات الحرارة بين وسطين – مصدر ومستقبل مثلاً- ومع ذلك فإنه لا يتم تحول الحرارة كلها إلى شغل كما سيوضح لنا عند دراسة الآلات الحرارية.

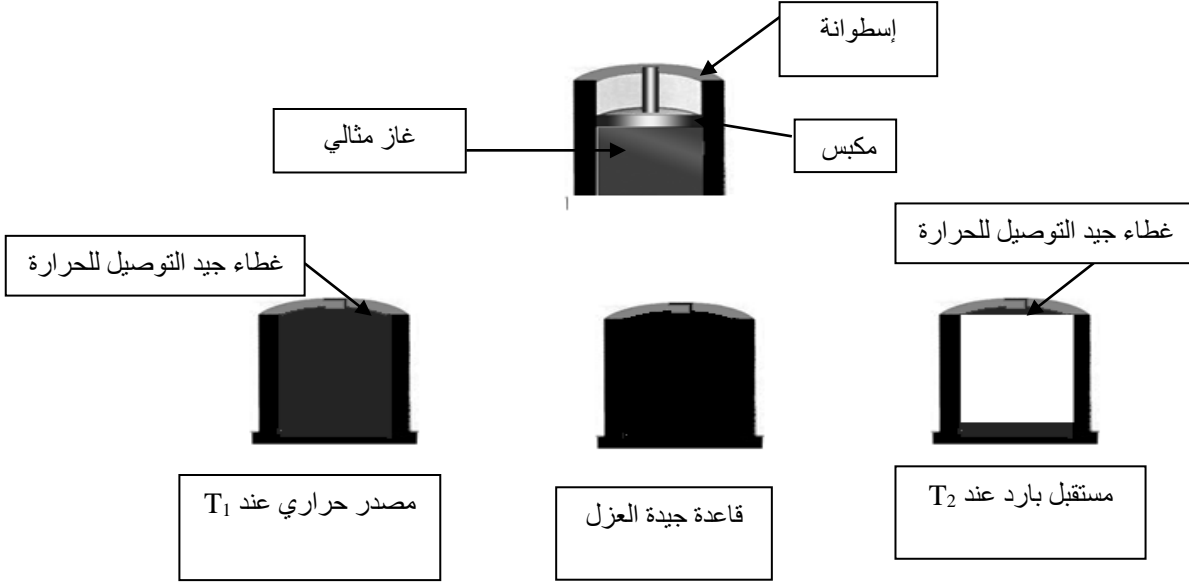
ينتج مما سبق أن ثمة فرق كبير بين تحول الحرارة إلى شغل والعكس. أما القانون الذي يدل على اتجاه التدفق الحراري ويبين الحد الأقصى لتحول الحرارة إلى شغل فهو القانون الجديد الذي تم التوصل إليه من التجارب والحياة العملية , هذا القانون هو القانون الثاني للديناميكا الحرارية , وهناك أكثر من صيغة لهذا القانون ومن أشهرها صيغتي كلفن (Kelvin) وكلاوزيوس (Clausius) أما صيغة كلفن فتنص على أنه يستحيل لأي آلة أن تعطي مقداراً مستمراً من الشغل الخارجي المفيد بامتصاص الحرارة من جسم جميع أجزاؤه عند نفس درجة الحرارة. وأما صيغة كلاوزيوس فتنص على أنه يستحيل لأي آلة أن تنقل الحرارة من جسم بارد إلى جسم درجة حرارته أعلى منه دون الإستعانة بشغل خارجي. وكذلك فإنه توجد نصوص أخرى لهذا القانون مثل نص تومسون (Thomson) والذي ينص على أنه لا يمكن أن تتحول كل الحرارة الصادرة من مصدر حراري إلى شغل, إذ يتحول جزء منها إلى شغل والباقي يلفظ إلى مستقبل حراري بارد.

بناءً على ما سبق من نصوص للقانون الثاني للديناميكا الحرارية فإنه أمكن إكتشاف نظرية عمل الآلات الحرارية وتطويرها وكانت أمثل هذه الآلات هي آلة كارنوت الحرارية.

### 3) آلة كارنوت الحرارية (Carnot):

بناءً على ما سبق ذكره فقد قام العالم سادي كارنوت بوضع أسس عمل آلة حرارية سميت بإسمه وهذه الآلة تتكون من :

- 1- مصدر حراري (source) عند درجة حرارة  $T_1$  هذا المصدر يجب أن تكون سعته الحرارية لانتهائية حتى لا تتأثر درجة حرارته مهما سحبت منه من كميات حرارية.
- 2- مستقبل بارد (sink) عند درجة حرارة  $T_2$  هذا المستقبل يجب أيضاً أن تكون سعته الحرارية لانتهائية حتى تظل درجة حرارته ثابتة عند  $T_2$  مهما أضيفت إليه من كميات حرارية.
- 3- وبالطبع يجب أن يوجد بين المصدر الحراري والمستقبل البارد مادة لعمل الشغل مثل غاز خامل موضوع في إسطوانة ذات مكبس جدرانها جيدة العزل وقاعدتها جيدة التوصيل للحرارة.
- 4- قاعدة جيدة العزل كما بالشكل (7)



شكل (7) آلة كارنوت

ونظرية عمل آلة كارنوت كالتالي:

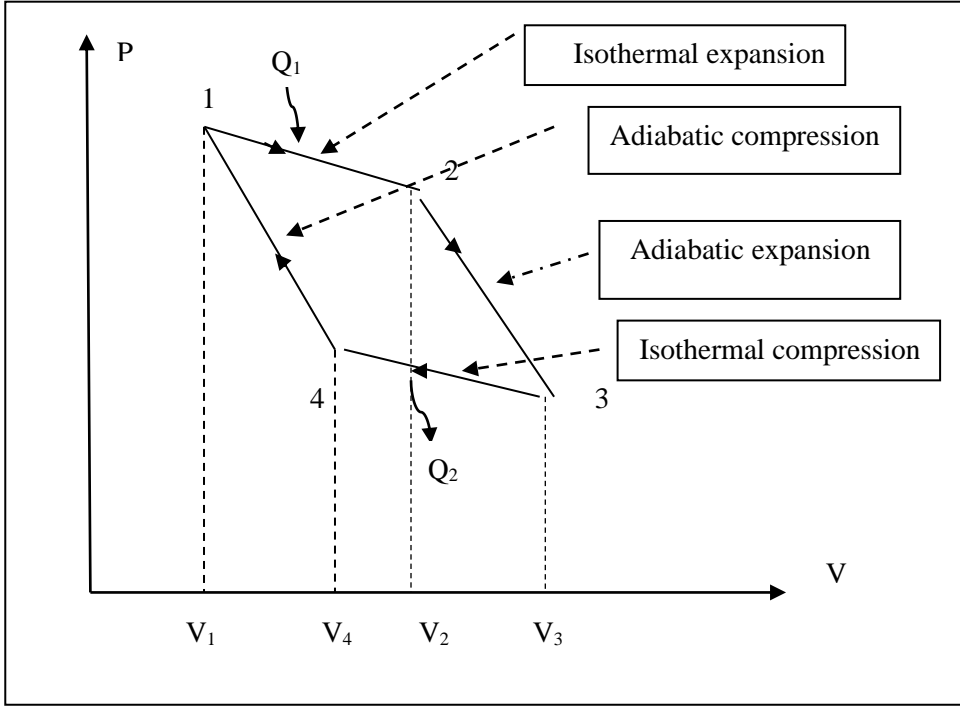
أ- يتم وضع إسطوانة المكبس على المصدر الحراري فيتم إنتقال كمية حرارة  $Q_1$  من المصدر إلى مادة الشغل فيحدث تمدد أيزوثيرمي عند درجة الحرارة  $T_1$  أي أن مادة الشغل تعمل شغل أيزوثيرمي مقداره

$$W_{12} = Q_1 = RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

حيث  $V_1$  هو حجم الغاز قبل التمدد الأيزوثيرمي ,  $V_2$  حجمه بعد التمدد كما بالشكل (8)

ب- يتم نقل إسطوانة المكبس ووضعها على القاعدة العازلة ويسمح للغاز إستكمال تمدده لكن تحت ثبات كمية الحرارة (تمدد أدياباتيك) في هذه الحالة تنخفض درجة حرارة الغاز حتى تصل إلى  $T_2$  ويكون مقدار الشغل المبذول من الغاز هو

$$W_{23} = C_V(T_1 - T_2)$$



شكل (8) دورة كارنوت الحرارية

ت- بعد أن تصل درجة حرارة الغاز إلى  $T_2$  يتم نقله إلى المستقبل البارد ويضغط الغاز أيزوثيرمي وفي هذه الحالة يفقد الغاز كمية من الحرارة  $Q_2$  تطرد إلى المستقبل البارد والشغل المبذول على الغاز في هذه الحالة مقداره

$$W_{34} = -Q_2 = RT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

ث- ينقل الغاز إلى القاعدة العازلة ويتم ضغطه أدياباتيكيًا حتى ترتفع درجة حرارته إلى  $T_1$  وفي هذه الحالة يتم شغل خارجي على الغاز مقداره

$$W_{41} = C_V(T_2 - T_1)$$

ج- ينقل الغاز بالمكبس إلى المستودع الحراري وتكرر الدورات السابقة.

محصلة الشغل الكلي في دورة كارنوت هي المجموع الجبري للكميات المعطاه سابقا

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

ولكن  $W_{23} = -W_{41}$  وبالتالي فإن الشغل الناتج

$$W = W_{12} + W_{34}$$

$$W = RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + RT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

لكن من التغير الأدياباتيكي من 2 إلى 3 فإن

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

ومن التغير الأدياباتيكي من 4 إلى 1

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

وبالتالي فإن

$$V_4/V_3 = V_1/V_2$$

بالتعويض في معادلة الشغل نجد أن

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

وحيث أن  $T_1 > T_2$  ،  $V_2 > V_1$  فإن الشغل  $W$  الناتج في دورة كارنوت يكون موجبا والذي يعنى أن الآلة تنتج شغلا مفيدا.

كفاءة الآلة الحرارية:

كفاءة أي آلة حرارية هي النسبة بين الشغل المستفاد من الآلة إلى كمية الحرارة التي تستقبلها أي أن

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

المعادلة السابقة هي معادلة كفاءة أي آلة حرارية وبالنسبة لآلة كارنوت فإنه بالتعويض عن الشغل  $W$  وكمية الحرارة  $Q_1$  نجد أن

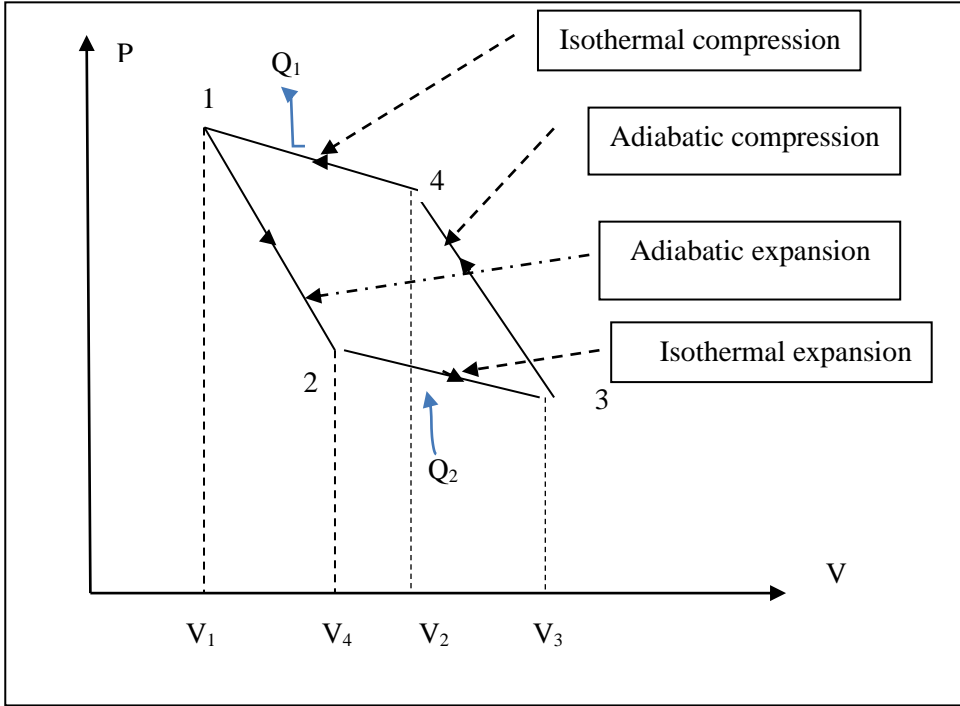
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

واضح من المعادلة السابقة أنه كلما كانت  $T_1 \gg T_2$  كلما زادت كفاءة الآلة وأنه أعلى كفاءة للآلة هي عندما  $T_2 = 0$  وهذا لا يمكن حدوثه مطلقا كذلك فإن كفاءة الآلة تساوي صفر عندما  $T_1 = T_2$  وهذا ينطبق مع نص كلفن للقانون الثاني للديناميكا الحرارية . الدورة الحرارية السابقة

تسمى دورة كارنوت الأساسية أو دورة كارنوت الحرارية ودورة هذه الآلة قابلة للعكس أي تعمل كآلة مبردة.

### (5) دورة آلة التبريد:

دورة هذه الآلة هي نفس دورة كارنوت ولكن في الاتجاه العكسي كما بالشكل



دورة الآلة المبردة أو دورة كارنوت العكسية

وفي هذه الدورة يتم مايلي :

(أ) يتمدد الغاز من 1 إلى 2 ادياباتيكيًا وفي هذه الحالة تنخفض درجة حرارته من  $T_1$  إلى  $T_2$  ويكون الشغل يساوي

$$W_{12} = C_v(T_1 - T_2)$$

(ب) يتمدد الغاز ايزوثيرماليًا من 2 إلى 3 ويكون الشغل يساوي

$$W_{23} = RT_2 \ln(V_3/V_2) = -Q_2$$

(ت) يضغط الغاز ادياباتيكيًا من 3 إلى 4 ويكون الشغل مساويًا

$$W_{34} = C_v(T_2 - T_1) = -W_{12}$$

(ث) يضغط الغاز ايزوثيرماليًا من 4 إلى 1 ويكون الشغل هو

$$W_{41} = RT_1 \ln(V_1/V_4) = Q_1$$

ومن علاقة بواسون يمكن إثبات أن

$$V_1/V_4 = V_2/V_3$$

ويكون الشغل الكلي يساوي

$$W = RT_1 \ln(V_1/V_4) + RT_2 \ln(V_3/V_2)$$

$$W = R(T_1 - T_2) \ln(V_1/V_4)$$

وحيث أن  $T_1 > T_2$  ،  $V_1 < V_4$  فإن قيمة الشغل تكون سالبة اي انه لا بد من بذل شغل خارجي على الآلة لكي تتم دورتها ومعامل التبريد لهذه الآلة تعرف على انها النسبة كمية الحرارة الممتصة من المستودع البارد إلى الشغل الذي تحتاجه الآلة أي أن

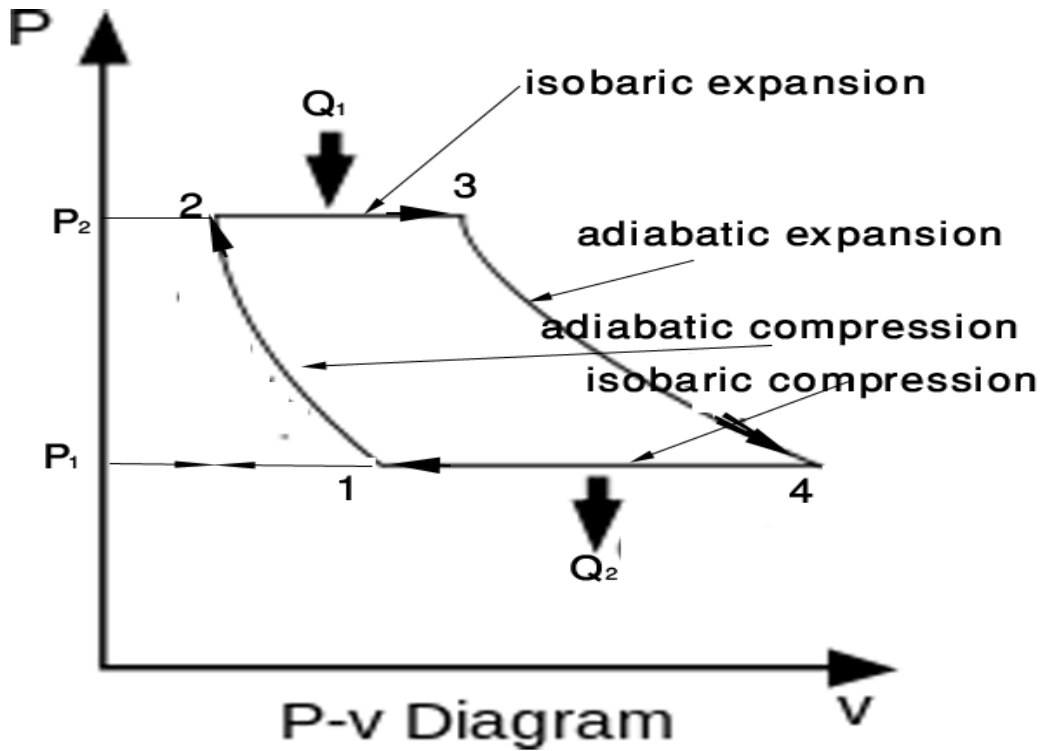
$$K = Q_2/W = -RT_2 \ln(V_3/V_2) / R(T_1 - T_2) \ln(V_1/V_4) = T_2 / (T_1 - T_2)$$

### مسائل على الباب الثالث

- 1- إحسب كفاءة الآلة التي تمثل دورتها بالمسألة رقم 1 في الباب الثاني.
- 2- آلة حرارية تعمل تبعا لدورة كارنوت تعطي شغلا مقداره 100 جول وتلفظ كمية حرارة مقدارها 420 سعر حراري أوجد كفاءة الآلة .
- 3- آلة تبريد تعمل بين درجتى حرارة -30 درجة مئوية ودرجة حرارة 27 درجة مئوية أوجد معامل التبريد.
- 4- آلة حرارية تعمل تبعا لدورة كارنوت وكفاءتها 30% وتعطي شغلا مقداره 200 جول أ- إحسب كمية الحرارة التي تلفظها للمستودع البارد  
ت- إحسب كمية الحرارة التي تستقبلها من المستودع الساخن  
ث- إذا كانت درجة حرارة المستودع الساخن عند 100 درجة مئوية إحسب درجة المستودع البارد.



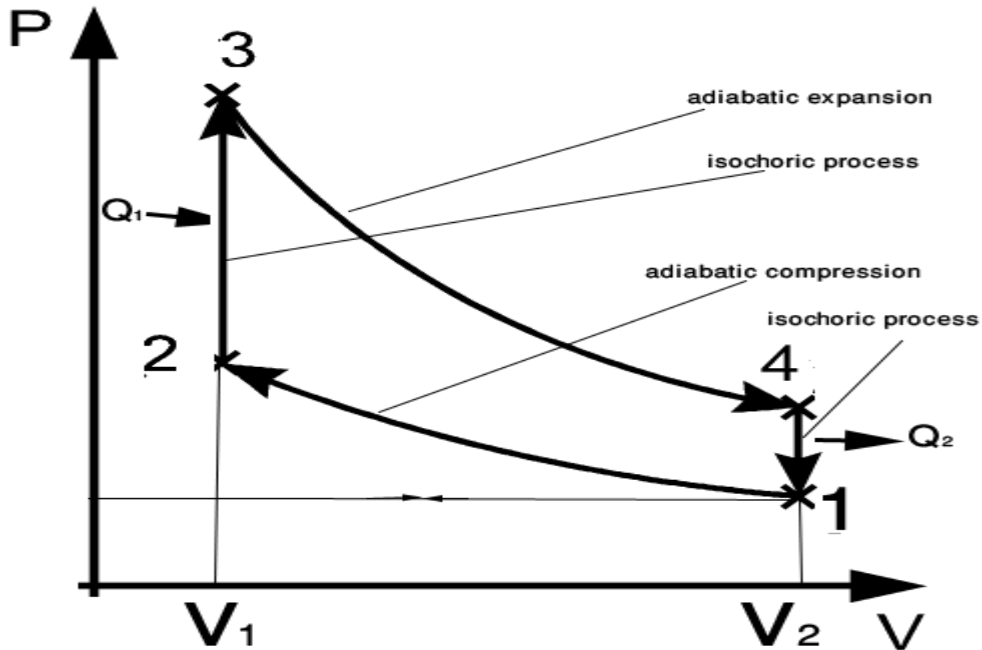
5- يمثل الشكل دورة جول حرارية



أثبت أن كفاءة الآلة تعطى بالعلاقة:

$$\eta = 1 - (P_1/P_2)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

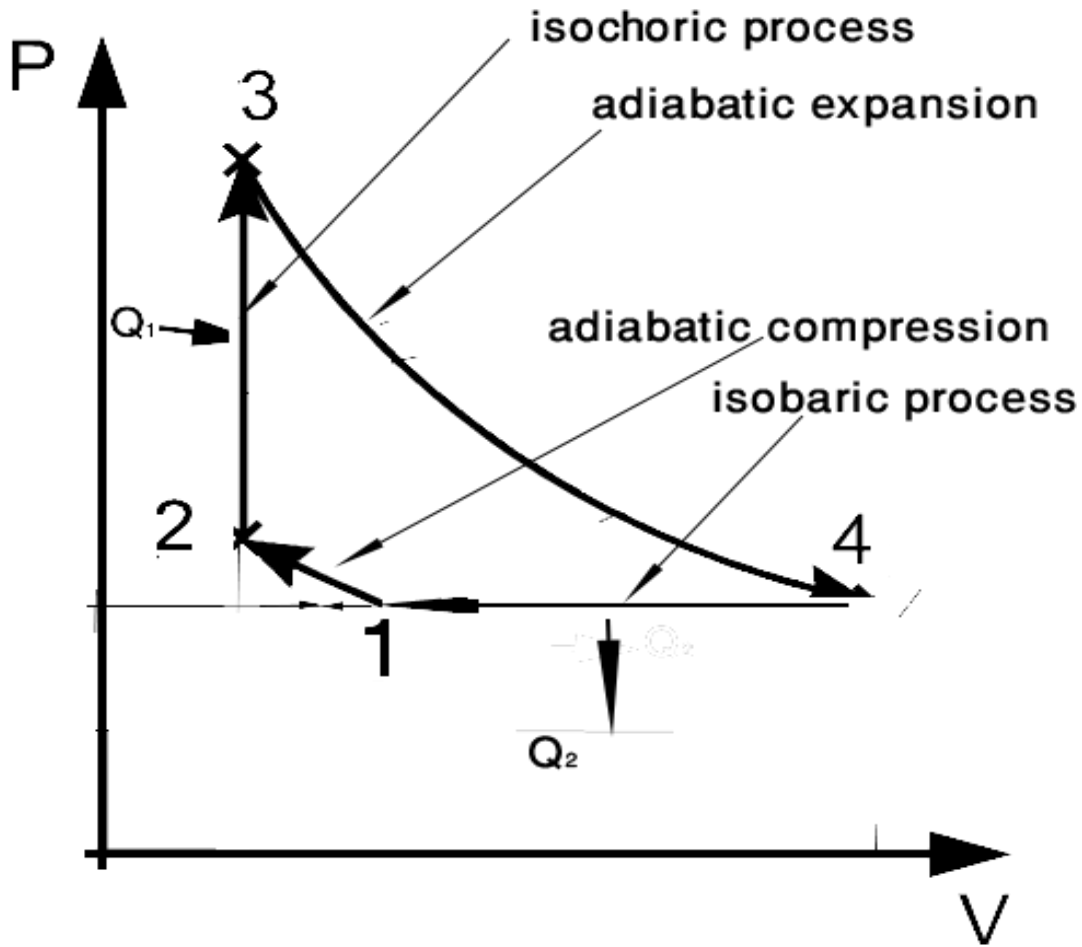
6- يمثل الشكل دورة أوتو حرارية (محرك الديزل)



أثبت أن كفاءة الآلة تعطى بالعلاقة:

$$\eta = 1 - (r)^{(\gamma-1)}, \quad r = V_2/V_1$$

7- يمثل الشكل دورة سارجنت الحرارية



أثبت أن كفاءة الآلة تعطى بالعلاقة:

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

## الباب الرابع

## الانتروبي ومعادلات ماكسويل للديناميكا الحرارية

## The Entropy and Maxwell's Equations of Thermodynamics

## مقدمة:

أول من ادخل داله الأنتروبي في علم الديناميكا الحرارية هو العالم كلاوزيوس وقد زادت أهمية داله الأنتروبي بتطور علم الميكانيكا الاحصائية.

أضاف علم الميكانيكا الاحصائية مفهوم جديد للأنتروبي ألا وهو أن " الأنظمة المعزولة تميل إلى عدم الانتظام (الفوضى) ويعتبر الأنتروبي مقياس لهذه الفوضى وتشير الفوضى إلى الطاقة التي لا يمكن الإستفادة منها في بذل شغل. وفي عام 2002 اثبت العالم لامبرت frank lambert ان التعريف الأدق للأنتروبي هو " كمية الطاقة المفقودة مقسوماً على درجة الحرارة " ويعطى بالعلاقة:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

ووحدة الأنتروبي هي J/K . فمثلاً عند تبريد أي نظام حراري فإن الطاقة الحركية للجزيئات تنخفض وبالتالي فإن طاقته الحرارية تقل مما يؤدي إلى إنخفاض العشوائية في ترتيب الجزيئات ويقال أن الأنتروبي لهذا النظام قد انخفضت قيمته وعند تبريد سائل يتحول إلى مادة صلبة قصورها الحراري (الأنتروبي) أقل من السائل وهكذا تناقص درجة الفوضى بانخفاض درجة الحرارة حتى تقترب من الصفر المطلق حيث تسكن جميع أنواع الحركة وتصل إلى أقصى درجات الترتيب أي أن الأنتروبي يؤول إلى الصفر .  
مما سبق يتضح أن الأنتروبي يكون له قيمة منخفضة في الحالة الصلبة وقيمة مرتفعة في الحالة الغازية وذلك لأنه:

- 1- لأن الجزيئات في الحالة الصلبة تكون مرتبة في الشبكة بشكل منتظم ويمكن تحديد موقعها بدقة في أي لحظة وبالتالي يكون الأنتروبي في هذه الحالة منخفض .
- 2- في الحالة الغازية تتحرك الجزيئات حركة عشوائية وتتصادم مع بعضها وتغير اتجاهها وبالتالي يصعب تحديد الميكروسكوبيه لهذا النظام بدقة عند أي لحظة ويصاحب هذه الصورة قيمة مرتفعة الأنتروبي .
- 3- أما في الحالة السائلة تكون قيمة الأنتروبي قيمة متوسطة بين الحالتين السابقتين .

## 4.1 الأنتروبي لدورة كارنوت Entropy in Carnot Cycle

أثبتنا في دورة كارنوت أن معامل الكفاءة يعطى بالعلاقة

$$\eta_{\text{car}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad 1$$

من المعادلة السابقة نجد أن :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad 2$$

ويمكن كتابه المعادلة السابقة على الشكل

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

والتكامل مأخوذ على دورة كاملة وسنطلق على المقدار  $\frac{dQ}{T}$  الأنتروبي entropy أو القصور الحراري " S "

$$\oint ds = \oint \frac{dQ}{T} \rightarrow (3)$$

من المعادلة السابقة نلاحظ أن "S" مقدار ثابت مما يدل على أن الأنتروبي يظل ثابت في دورة كارنو ويمكن كتابه المعادلة (3) على الشكل

$$Q = \oint T ds$$

المعادلة 3 السابقة تصف ثلاث حالات هي :

$$ds > \frac{dQ}{T} \quad (\text{أ}) \text{ في حالة عملية غير قابلة للعكس .}$$

$$ds = \frac{dQ}{T} \quad (\text{ب}) \text{ في حالة عملية قابلة للعكس .}$$

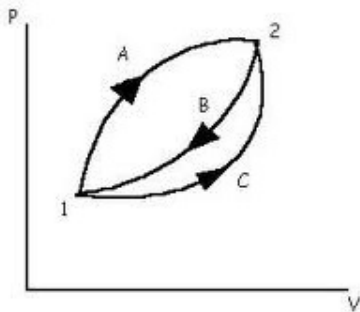
$$ds < \frac{dQ}{T} \quad (\text{ج}) \text{ في حالة العملية المستحيل حدوثها .}$$

#### 4.2 الانتروبي للعمليات الانعكاسية والالانعكاسية

### Entropy Changes for reversible and irreversible processes

بفرض نظام معين يقوم بعمل الدورة المبينة في الشكل ادناه حيث يكون الإجراء الانعكاسي A → B دورة إنعكاسية أي أن :

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = \int_{A1}^{A2} \frac{dQ}{T} + \int_{B2}^{B1} \frac{dQ}{T} = 0 \quad 1$$



والدورة المكونة من الاجراءين A → C هي لا انعكاسيه وبتطبيق متباينة كلاوزيوس للعمليات الانعكاسية والالانعكاسية:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

نحصل على

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = \int_{A1}^{A2} \frac{dQ}{T} + \int_{C2}^{C1} \frac{dQ}{T} < 0 \quad 2$$

ب طرح المعادلة 2 من 1 :

$$\int_{B2}^{B1} \frac{dQ}{T} > \int_{C2}^{C1} \frac{dQ}{T} \quad 3$$

ولأن المسار B قابل للانعكاس يمكن كتابة:

$$\int_{B2}^{B1} \frac{dQ}{T} = \int_{B2}^{B1} dS = \int_{C2}^{C1} dS \quad 4$$

من المعادلة (3,4) نجد أن

$$\int_{C2}^{C1} dS > \int_{C2}^{C1} \frac{dQ}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int \frac{dQ}{T}$$

ويلاحظ أن التساوي في العمليات العكسية و التباين في الحالات الغير عكسية .

### 4.3 حساب الانتروبي لغاز مثالي كدالة في P-V

من القانون الأول للديناميكا الحرارية : إذا أعطي النظام كمية من الحرارة فانها تستغل في رفع الطاقة الداخلية وبذل شغل:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

بالتعويض عن قيمة الشغل:  $\Delta W = P\Delta V$  يمكن كتابة:

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V \quad 1$$

بالتعويض عن قيمة الطاقة الداخلية:

$$\Delta Q = C_V\Delta T + P\Delta V \quad 2$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad 3$$

$$\Delta Q = T\Delta S \quad 4$$

بالتعويض 4 في 2 نحصل على:

$$T\Delta S = C_V\Delta T + P\Delta V \quad 5$$

بقسمة الطرفين على درجة الحرارة T وكتابة المعادلة على صورة معادلة تفاضلية:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad 6$$

بالتعويض عن قيمة الضغط P ودرجة الحرارة T من المعادلة العامة للغاز المثالي (PV = RT) في معادلة 6 :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad 7$$

وبتكامل الطرفين نحصل على:

$$\Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad 8$$

$$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad 9$$

المعادلة 9 تعطي الانتروبي بدلالة درجة الحرارة والحجم والسعة الحرارية  $C_V$ .

لكتابة الانتروبي بدلالة السعة الحرارية  $C_P$  :

$$C_V = C_P - R$$

بالتعويض عن قيمة  $C_V$  في معادلة 7 :

$$dS = (C_P - R) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad 10$$

$$dS = (C_P - R) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad 11$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \left( \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right) \quad 12$$

بمفاضلة معادلة الغاز المثالي:  $PV = RT$ :

$$PdV + VdP = RdT$$

بقسمة طرفي المعادلة على  $PV$  :

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad 13$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \quad 14$$

بالتعويض عن 14 في 12:

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad 15$$

وبتكامل طرفي المعادلة:

$$\Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad 16$$

$$\Delta S = C_P \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad 17$$

ولإيجاد المعادلة التي تربط بين الانتروبي  $S$  والسعة الحرارية عند ثبوت الحجم والضغط  $C_P$  ,  $C_V$  :

من المعادلة 2 أعلاه:

$$\Delta Q = C_V \Delta T + P \Delta V \quad 2$$

$$dQ = C_V dT + P dV \quad 18$$

بمفاضلة معادلة الغاز المثالي :

$$PV = RT$$

$$P dV + V dP = R dT$$

$$P dV = R dT - V dP \quad 19$$

بالتعويض من 19 في معادلة 18 :

$$dQ = C_V dT + R dT - V dP \quad 20$$

بالتعويض عن قيمة V في معادلة 20 من معادلة الغاز المثالي:

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

$$dQ = C_V dT + R dT - \frac{RT}{P} dP \quad 21$$

بقسمة طرفي المعادلة على درجة الحرارة T :

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{R dT}{T} - \frac{RT}{PT} dP \quad 22$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{R dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad 23$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + R \left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \quad 24$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + (C_P - R) \left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \quad 25$$

نعوض عن قيمة  $\left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$  في معادلة 25 من معادلة 13 :

$$S = \frac{C_V dT}{T} + (C_P - C_V) \left( \frac{dV}{V} \right) \quad 26$$

$$dS = C_V \left( \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right) + C_P \frac{dV}{V} \quad 27$$



بالتعويض عن قيمة  $\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V}$  من معادلة 13:

$$dS = C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V} \quad 28$$

وبتكامل طرفي المعادلة:

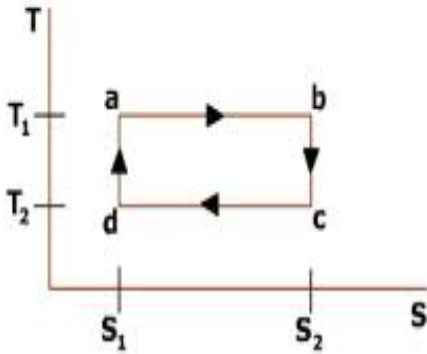
$$\Delta S = C_V \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} + C_P \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad 29$$

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + C_P \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad 30$$

#### 4.4 منحنيات الانتروبي ودرجة الحرارة (T-S) Temperature –Entropy diagram (T-S)

العلاقة البيانية بين الانتروبي ودرجة الحرارة يمكن الحصول عليها بتمثيل درجة الحرارة "T" على محور الصادات وتمثيل الانتروبي "S" على محور السينات.

التغير في الانتروبي في دورة كارنوت Carnot cycle على منحنى (T-S):



تحتوي دورة كارنو عمليات ايزوثيرمية وعمليات ادياباتية. نلاحظ أن العمليات ايزوثيرمية تمثل بخطوط موازية لمحور "S" والتغيرات ادياباتية المعزولة تمثل بخطوط موازية للمحور "T".

كمية الحرارة المضافة إلى النظام  $a \rightarrow b$ :

$$dQ = Tds$$

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) \rightarrow (1)$$

كمية الحرارة المأخوذة من النظام  $c \rightarrow d$ :

$$\begin{aligned} Q_2 &= T_2(S_1 - S_2) \\ &= -T_2(S_2 - S_1) \end{aligned} \quad (2)$$

من المعادلة (1) , (2) نجد أن

$$Q_1 - Q_2 = W = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2)$$

4.5 التغير في الأنثروبي للعمليات المختلفة القابلة للعكس في حالة غاز مثالي :-

التغير في الانثروبي في العمليات ثابتة الحجم (ايزوكوريك) entropy in isochoric processes

$$C_V = \left( \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \right)_V$$

$$dQ = mC_V dT$$

بقسمة طرفي المعادلة على درجة الحرارة:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mC_V dT}{T}$$

تكامل بالنسبة لدرجة الحرارة:

$$\Delta S = mC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = mC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

تمثل هذه المعادلة العلاقة بين الانثروبي والسعة الحرارية عند ثبات الحجم

التغير في الانثروبي في العمليات ثابتة الضغط (ايزوباريك) entropy in isobaric processes

عند ثبوت الضغط يمكننا التعبير عن الحرارة بدلالة السعة الحرارية عند ثبوت الضغط  $C_p$  لمول من المادة:

$$C_p = \left( \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \right)_p$$

$$\Delta Q = mC_p \Delta T$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mC_p dT}{T}$$

$$\Delta S = mC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = mC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

التغير في الانتروبي في العمليات ثابتة درجة الحرارة (ايذوثيرمي) **entropy in isothermal processes**

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

$$\Delta Q = \Delta W$$

$$\Delta Q = \Delta W = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

بقسمة طرفي المعادلة السابقة على  $T$  :

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

وهذه معادلة الانتروبي لعملية ايزوثيرمية عكسية.

التغير في الانتروبي في العمليات المعزولة حراريا (الادياباتيكية) entropy in  
adiabatic processes

$$dQ = 0 \Rightarrow dS = 0$$

4.6 معادلات ماكسويل ودوال الديناميكا الحرارية

## Maxwell Equations and Thermodynamic Functions

4.6.1: علاقات ماكسويل :

من القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dQ = dU + PdV$$

ومن القانون الثاني للديناميكا الحرارية

$$dS = dQ/T \rightarrow dQ = TdS$$

بالتعويض عن  $dQ$  من المعادلة الثانية في المعادلة الاولى وترتيبها  
بالشكل

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

إذا اعتبرنا  $U, S, V$  دوال للمتغيرين المستقلين  $x, y$  ومن ثم فإن  
التفاضلة التامة لكل دالة منهم هي

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy ,$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy ,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x dy ,$$

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (1) نحصل على

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - P\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y\right] dX + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - P\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x\right] dy ,$$

وبمقارنة معاملات  $dx, dy$  في طرفي المعادلة الأخيرة نحصل على

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - P\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - P\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x \quad (3)$$

بتفاضل المعادلة (2) بالنسبة الى  $y$  والمعادلة (3) بالنسبة إلى  $x$  ينتج أن

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y - P \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x - P \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \quad (5)$$

وحيث أن التغير في الطاقة الداخلية  $U$  يتم بواسطة تغير الحجم  $V$  ودرجة الحرارة

$T$  سواء كان التغير في  $V$  او  $T$  وذلك لأن  $dU$  تفاضلة تامة وهذا يعني أن الطرف الايسر للمعادلتين (4) , (5) متساويين ومن ثم فإن الطرفين الايمن متساويان في المعادلتين أي أن

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x \quad (6)$$

المعادلة (6) هي المعادلة المولدة (recursion formula) لعلاقات ماكسويل ويمكن التعويض عن  $x, y$  بأي من  $T, P, V, S$  لنحصل على علاقات ماكسويل كما يلي:  
 1- بأخذ  $x=S, y=V$  نحصل على

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad 7a$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -T\left(\frac{\partial P}{\partial Q}\right)_V \quad 7b$$

وهذه هي معادلة ماكسويل الاولى

2- بأخذ  $x=T, y=V$  نحصل على

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad 8a$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad 8b$$

وهذه معادلة ماكسويل الثانية

3- بأخذ  $x=S, y=P$  نحصل على

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad 9a$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = T\left(\frac{\partial V}{\partial Q}\right)_P \quad 9b$$

وهذه هي معادلة ماكسويل الثالثة

4- بأخذ  $x=T, y=P$  نحصل على

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad 10a$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T \quad 10b$$

وهذه معادلة ماكسويل الرابعة

لتعريف أي نظام في حالة اتزان ديناميكي حراري نستخدم بعض المتغيرات التي يطلق عليها دوال الحالة مثل الشغل و الحجم ودرجة الحرارة و الأنتروبي ونضيف إلى هذه الدوال الأربعة دوال أخرى لها أهميتها في تعريف حالة النظام.

تدعى هذه المعادلات الأربعة علاقات ماكسويل لكيان بسيط قابل للانضغاط ومن الأمور المهمة لهذه العلاقات هي إمكانية قياس خواص لا يمكن تعيينها بالتجربة مثل الأنتروبي بدلالة خواص يمكن تعيينها تجريبياً مثل درجة الحرارة والحجم والضغط.  
هذه الدوال الأربعة هي :

#### 4.6.2 الطاقة الداخلية للنظام (U) Internal Energy of the system :

تعرف الطاقة الداخلية لنظام ما (U) من القانون الأول للديناميكا الحرارية:

$$dU = dQ - dW$$

$$= dQ - PdV$$

$$= TdS - PdV$$

الطاقة الداخلية دالة في الأنتروبي والحجم :

$$U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad 1$$

كذلك إذا أجري تغير معزول حرارياً على النظام يكون الأنتروبي ثابت أي أن  $dS = 0$  وبناءً عليه

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad 2$$

وبمفاضلة المعادلة 1 بالنسبة للحجم عند ثبوت الانتروبي ومفاضلة المعادلة 2 بالنسبة للانتروبي عند ثبوت الحجم :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

وكذلك

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

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad 3$$

والمعادلة 3 هي المعادلة الأولى لماكسويل

### 4.6.3 الطاقة الحرة Free Energy

الطاقة الحرة وهي الطاقة التي نجدها في نظام ما ويمكن ان تستغل كشغل. ويعبر عن الطاقة الحرة بمفهومين دالة هيلمهولتز للطاقة الحرة وتسمى أحيانا بدالة الشغل ودالة جيبس.

#### 4.6.3.1 الطاقة الحرة (دالة هلمهولتز) (F) – Free Energy Function Helmholtz function

دالة هيلمهولتز هي دالة جهد تقيس الطاقة الحرة التي تتواجد في النظام والتي يمكن تحويلها إلى شغل عند ثبوت درجة الحرارة T والحجم V.

وتُعرف الطاقة الحرة (F) بالمعادلة

$$F = U - TS \quad 4$$

وبتفاضل المعادلة 4

$$dF = dU - TdS - SdT \quad 5$$

من معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية:

$$\therefore dU = TdS - PdV \quad 6$$

بالتعويض عن قيمة dU من 6 في 5 نحصل على:



$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV \quad 7$$

ويمكن كتابة  $dF$  على الصورة

$$F=F(T, V)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad 8$$

وبمقارنة المعادلتين 7,8 نحصل على:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

وبمفاضلة المعادلة الأولى بالنسبة لدرجة الحرارة و الثانية بالنسبة للحجم ومساواتهما نجد أن:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad 9$$

والمعادلة 9 هي معادلة ماكسويل الثانية

### 4.6.3.2 المحتوى الحراري (الانتالبي) (Enthalpy) – Heat Content Function (H)

ادخل جيس تابعاً جديداً في الحسابات الحرارية وهو ما يعرف بالمحتوى الحراري وهو الطاقة المختزنة في المادة ويمكن تحويلها الى شغل و يمكن كتابتها على الصورة الرياضية التالية :

$$H = U + PV$$

ولان المقادير الداخلة في معادلة الانتالبي دوال للحالة فيمكن أيضاً اعتبار الانتالبي دالة للحالة بتفاضل المعادلة :

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad 10$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية:

$$dQ = dU + PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$dU = TdS - PdV \quad 11$$

بالتعويض عن قيمة dU من 11 في 10 :

$$\therefore dH = TdS + VdP \quad 12$$

فإذا اعتبرنا ان متغيرات دالة الإنثالبي هما الأنتروبي و الضغط :

$$H = H(S, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad 14$$

وبالمقارنة مع العلاقة 13 مع 14 نجد أن :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

وبمفاضلة المعادلة الأولى بالنسبة للأنتروبي و الثانية بالنسبة للضغط :

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

وبالمساواة نجد أن :

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad 15$$

و المعادلة 15 هي معادلة ماكسويل الثالثة

### 4.6.3.3 الجهد الحراري (دالة جيبس) (Gibbs Function (G)

ودالة جيبس التي تصف تغير الأنتروبي مع المحيط عند ثبات الضغط وتسمى أحيانا "الإنثالبي الحر" وهي طاقة كامنة في نظام حركة حرارية. تلك الطاقة حرة بمعنى قدرتها على الانطلاق من النظام وتأدية شغل ميكانيكي أو تصدر كحرارة من النظام. مثل طاقة احتراق البنزين تعمل على تسيير سيارة أو تشغيل آلة وتعرف دالة جيبس أو الجهد الحراري (G) بالمعادلة :

$$G = H - TS$$

بمفاضلة الطرفين:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad 16$$

بما أن الانتالبي يعطى ب:

$$H = U + W$$

$$H = U + PV$$

بمفاضلة الطرفين:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\therefore dU = TdS - PdV$$

بالتعويض عن قيمة dH وعن dU:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP \quad 17$$

وباعتبار أن G دالة في P, T

$$G = G(T, P)$$

$$18.: dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

ومن المعادلتين 17, 18:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

وبتفاضل المعادلة الأولى بالنسبة لدرجة الحرارة و الثانية بالنسبة للضغط

:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

وبالمساواة نحصل على :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad 19$$

وهذه هي معادلة ماكسويل الرابعة

4.7 معادلات TdS:

4.7.1 معادلة (TdS) الأولى :

حيث أن الأنتروبي يعتبر من دوال الحالة فيمكن التعبير عنه بدلالة كلا من T , V :

$$S = S(T, V)$$

$$\therefore dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

بضرب طرفي المعادلة في درجة الحرارة T :

$$\therefore TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad 20$$

$$\therefore dU = TdS - PdV$$

وفي عملية ثابتة الحجم  $\Delta V = 0$  لا يوجد أي شغل مبذول أي أن  $W=0$  :

$$dU = TdS$$

بمفاضلة الطرفين بالنسبة لدرجة الحرارة T عند ثبوت الحجم :

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

$$\therefore C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad 21$$

ومن معادلة ماكسويل الثانية معادلة 9 :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad 22$$

بالتعويض من 21 و 22 في 20 :

$$\therefore TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad 23$$

و المعادلة 23 تسمى معادلة (TdS) الأولى.

ولأن V دالة في كلاً من T , P :

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

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

وعند ثبات الحجم فإن  $dV=0$  اي انه

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$= \frac{-\alpha V}{-\beta V} = \frac{\alpha}{\beta}$$

حيث  $\beta$  هو معامل المرونة الايوتيرمي للغاز أما  $\alpha$  هو معامل التمدد الحراري الحجمي للغاز عند ثبات الضغط .

وبالتعويض في المعادلة (23) نحصل على:

$$TdS = C_v dT + T \frac{\alpha}{\beta} dV \quad 24$$

والمعادلة 24 تمثل شكل آخر لمعادلة (TdS) الأولى .

4.7.2 معادلة (TdS) الثانية :

في حالة تمثيل الأنتروبي كدالة في الحرارة و الضغط يكون:

$$S = S(T, P)$$

$$\therefore dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad 25$$

بضرب طرفي المعادلة في درجة الحرارة T:

$$\therefore TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad 26$$

$$H = U + W$$

$$\therefore dH = TdS + VdP$$

وفي حالة عملية ثابتة الضغط:

$$\therefore dH = dQ$$

$$\therefore dH = TdS$$

بمفاضلة طرفي المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة T عند ثبوت الضغط P:

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad 27$$

وبالتعويض عن 27 في 26:

$$TdS = C_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

ومن معادلة ماكسويل الرابعة 19:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad 28$$

$$\therefore TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T dP \quad 29$$

والمعادلة 29 تسمى معادلة (TdS) الثانية

بقسمة طرفي معادلة 28 على درجة الحرارة T

$$\therefore dS = \left(\frac{C_p}{T}\right) dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

وبتطبيق شرط التفاضل التام لمعادلة 28 و 27 :

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{C_p}{T}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

أي أنه يمكن كتابة معادلة (TdS) الثانية على الصورة

$$TdS = C_p dT - TV \beta dP$$

### 4.7.3 معادلة TdS الثالثة :

في حالة تمثيل الطاقة الداخلية U كدالة في P , V يكون

$$U = U(P, V)$$

والتفاضلة التامة هي:

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

$$dQ = dU + PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + PdV$$

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right) dV \quad 30$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad 31$$

بالتعويض من 31 في 30:

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right)dV \quad 30$$

من معادلة الانتالبي H :

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \quad 32$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad 33$$

بالتعويض من 32, 33 في 30 نحصل على :

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad 30$$

وهذه هي معادلة Tds الثالثة

#### 4.8 القانون الثالث للديناميكا الحرارية Third Law of Thermodynamics

اقترح بلانك أن "قيمة الانتروبي لأي مادة عند درجة الصفر المطلق تساوي صفر" وهذا هو القانون الثالث للديناميكا الحرارية

#### مسائل الفصل الرابع

1- ماء درجة حرارته  $100\text{ C}^\circ$  وضغطه  $1\text{ bar}$  طاقته الداخلية  $419\text{ kJ/kg}$   
(على تدرج اختياري)

a. احسب الانتالبي؟

b. إذا تم تبخير الماء عند  $150\text{ C}^\circ$ ,  $400\text{ kPa}$  فأصبح الانتالبي

$2838.6\text{ kJ/kg}$  وحجمه النوعي  $260.79\text{ cm}^3/\text{g}$  فأحسب

التغير في كلاً من الطاقة الداخلية وكمية الحرارة؟



2- 1kg من سائل عند رفع ضغطه من 1atm إلى 2000atm في عملية ثابتة الحرارة وجد أن دالة جيبس له زادت بمقدار 300 kJ احسب كثافة هذا السائل؟

3- غاز يخضع للعلاقة  $P(V - b) = RT$  باستخدام معادلات ماكسويل اثبت أن الطاقة الداخلية دالة في درجة الحرارة فقط وذلك بإيجاد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$$

4- غاز مثالي درجة حرارته  $27\text{ C}^\circ$  تمدد في عملية عكسية ثابتة الحرارة فنقص الضغط تدريجياً من 5 إلى 1 atm .

- 1- احسب كمية الحرارة و الشغل المبذول لكل جرام جزيني؟
- 2- احسب كذلك التغير في الطاقة الداخلية - الطاقة الحرة - المحتوى الحراري - الجهد الحراري و الأنتروبي؟