

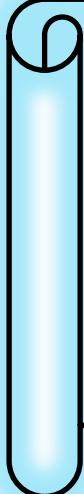
كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



٩



المادة : كيمياء فизيائية ١

المحاضرة : الاولى / نظري / د. سمير معروف

{{{ A to Z مكتبة }}}  
الى

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٢٥

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



## الفصل الأول

### القانون الأول في الترموديناميك

### *First law of thermodynamics*

#### Introduction 1-1: مقدمة

يشكل الترموديناميك الكيميائي جزءاً من علم الترموديناميك العام. وتتألف كلمة الترموديناميك من مقطعين (thermo) وتعني كمية الحرارة، و (динامик dynamic) وتعني الحركة، وفي الحركة يتضمن العمل دوماً لذاك تعني كلمة الترموديناميك (علم الحرارة والعمل) ويدعوه البعض بـ: التحريك الحراري.

يستخدم الترموديناميك الكيميائي قوانين الترموديناميك العام لدراسة التحولات الفيزيائية والكيميائية. ويعتبر علم الترموديناميك أحد أهم الطرائق التي تستخدم لدراسة تأثير مختلف العوامل في التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية، وبالتالي إيجاد علاقات ارتباط بين الخواص المختلفة للجمل الكيميائية. تأتي أهمية الترموديناميك أيضاً في اعتباره إحدى الطرائق المستخدمة للتأكد من القوانين الكثيرة الموضوعة والمكتشفة بغير أساس ترموديناميكي، حيث إن جميع القوانين المعروفة يجب أن لا تتعارض مع المبادئ الترموديناميكية مع الإشارة إلى أن الترموديناميك لا يكفي لدراسة حركات التفاعلات الكيماوية، لاهتمامه بالحالات الماكروائية المنظومات دون الحالات الميكرونية.

ظهر علم الترموديناميك كعلم مستقل بحد ذاته في نهاية النصف الأول من القرن التاسع عشر، فقد جاهد العلماء آنذاك للتوصيل إلى إيجاد علاقة ترابط بين كمية الحرارة والعمل بهدف صياغة قانون الآلات الحرارية من أجل زيادة مردودها، وتوسيع بعد ذلك علم الترموديناميك حتى شمل مختلف مجالات العلوم بما فيها الكيمياء، ويقسم هذا العلم في الوقت الراهن إلى قسمين رئيسيين:

١- **الترموديناميک الإحصائي:** يعتمد في معالجته للمسائل المطروحة على خواص الجزيئات المستقلة وقوى التأثير المتبادل فيما بينها، وبناءً على ذلك استنتجت خواص الجمل الماكروسكوبية (الجمل الكبيرة، الجمل العينانية أو الجهرية) بطرائق رياضية تستند إلى نظرية الاحتمالات (الطرائق الإحصائية)، وبالتالي فإن مجال تطبيقه أوسع مما هو عليه بالنسبة للترموديناميک التقليدي، لكن ونظراً لكون التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات المستقلة والقوانين التي تحكمها غير معروفة بدقة حتى وقتنا الحاضر، وتعتمد في معظمها على الفرضيات، لذلك فإن الاستنتاجات النهائية على الجمل الماكروسكوبية تكون غير دقيقة في أغلب الأحيان.

٢- **الترموديناميک التقليدي.** يدرس العمليات الحرارية فقط على الجمل الماكروسكوبية المؤلفة من عدد كبير من الجزيئات المرتبطة مع بعضها البعض بشكل من الأشكال دون أن يغير اهتماماً لتركيبها الكيميائي أو لطبيعة القوى الكائنة بين مكوناتها ولا لسرعة حدوث العملية أو آلية حدوثها، وإنما يهتم فقط بالشروط الابتدائية والنهاية التي تجري خلالها العملية. يعتبر الترموديناميک التقليدي نقيراً للترموديناميک الإحصائي إلى حد ما، وذلك لكونه يعتمد على قوانين دقيقة ناتجة عن التجربة. لكن وعلى الرغم من هذه الفروقات فإن كل منها يكمل الآخر. يدعى القسم من الترموديناميک الذي يدرس التحولات المتبادلة بين الطاقة والعمل، والحرارية ضمن الآلات الحرارية والقوانين العامة التي تصف هذه التحولات بشكل كمي بالترموديناميک الهندسي. أما القسم الذي يدرس العمليات الكيميائية والتحولات الطوريّة والحرارية والتوازن وتأثير الشروط الخارجية في التوازن بالترموديناميک الكيميائي، وقد تطور هذا القسم في القرن العشرين بشكل كبير حيث أجريت وفقاً لمبادئه أبحاث أساسية في اصطناع النشادر والميتان والماس الصناعي وسلسلة من المركبات العضوية التي تلعب دوراً هاماً في الاقتصاد الوطني لمختلف الدول، وبالتالي فهو يحظى بأهمية كبيرة ليس فقط من الناحية النظرية وإنما أيضاً من الناحية التطبيقية.

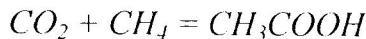
يرتكز علم الترموديناميك بشكل عام على ثلاثة قوانين أساسية مشتقة منها مجموعة أخرى من القوانين عن طريق المحاكاة والاستدلالات المنطقية للمسائل المعالجة، وقد صيغت هذه القوانين على أساس النتائج التجريبية المعممة لمجموعة كبيرة من العلماء والتي تتضمن:

**القانون الأول:** يرتبط بشكل مباشر بمفهوم احفاظ الطاقة، مما يسمح بحساب التوازنات الحرارية ل مختلف العمليات من ضمنها التفاعلات الكيميائية ويعتبر بمثابة تطبيق لقانون الطبيعة العام، ويعالج مقدار العمل الذي يمكن لعملية كيميائية أو فيزيائية القيام به وما يرافق ذلك من حرارة ممتصة أو منشأة. تنشأ استناداً للقانون الأول جداول إنتالبيات التشكيل التي يستعان بها لحساب تغيرات الإنثالبية المرافقة

2 للتفاعلات التي لم يسبق أن درست من قبل. يمكن من خلال امعرفة السعات الحرارية للتفاعل لكل من المتفاعلات والنتائج حساب حرارة تفاعل ما في درجات حرارة أخرى لم يدرس فيها التفاعل من قبل.

**القانون الثاني:** يهتم بإمكانية حدوث العمليات والتحولات بشكل تلقائي، وبالتالي فهو يتبع بالشروط الخارجية التي يجب أن تتوافر لكي تحدث وفها العملية وتحديد اتجاه حدوث هذه العملية. يحجب القانون الثاني على السؤال فيما إذا كان تفاعل كيميائي معين قادراً على أن يحدث تلقائياً دون تدخل خارجي. لقد كانت صياغة القانون الثاني في البداية بدلاً من كفاءات المحركات الحرارية، لكنه يؤدي في النتيجة إلى تعريف الإنتروبية، وما لذلك أهمية في تحديد جهة التفاعل الكيميائي. يقدم القانون الثاني في الترموديناميك الأسس التي يعتمد عليها في تعريف ثابت التوازن للتفاعل الكيميائي، وهو يقدم جواباً على السؤال (إلى أي مدى سيمضي التفاعل الكيميائي حتى بلوغه حالة التوازن؟)، كما أنه يوفر أسس المعرفة الموثوقة بما لكل درجة من الحرارة والضغط من تأثيرات في التوازن الكيميائي والفيزيائي.

يتمتع هذا القانون بأهمية بالغة ليس فقط من الناحية النظرية وإنما أيضاً من الناحية التطبيقية فعلى سبيل المثال، أظهرت الدراسات الترموديناميكية أن الحصول على حمض الخل من تفاعل ثاني أكسيد الكربون وغاز الميتان وفق التفاعل الآتي:



يتطلب درجات حرارة مرتفعة (1200K) على الرغم من الشكل البسيط والمغري لهذا التفاعل، ويتطلب أيضا ضغطا يقدر بـ ملايين الضغط الجوي مما يجعل تطبيقه مستحيلا.

**القانون الثالث:** يرتبط بالقيمة المطلقة للإنتروبيا ويسهل تطبيقه بحساب ثابت التوازن للتفاعلات الكيميائية وبالتالي إمكانية الحصول على المردود الأعظمي لنواتج التفاعل دون الحاجة إلى إجراء التجربة لتحديد.

يجمع القانون الثالث بين نتائج النظرية الكوانتمية وقوانين الترموديناميك فمثلا يمكن أن نحدد إنتروبيا جملة بالطريقة التي تتوزع فيها الجزيئات على السويات الطاقية المسموح بها، فإذا عرفت هذه السويات الطاقية يمكن بسهولة حساب الإنتروبيا المطلقة للجملة.

يمكن القانون الثالث من حساب ثوابت التوازن انطلاقا من القياسات المسرعية لوحدتها، مما يعد توضيحا للطريقة التي يقوم فيها الترموديناميك بتحقيق الترابط المتبادل بين قياسات، تبدو ظاهريا غير مترابطة، على جمل في حالة التوازن. بالإضافة إلى المفهوم الترموديناميكي لدرجة الحرارة، فقد بقي هذا المبدأ المتضمن تعريف درجة الحرارة غير واضح إلى أن وضع القانون الأول والثاني، لذلك يدعى بالقانون الصفر في الترموديناميك.

**الترموديناميك** هو الفرع من العلوم الذي يتناول بالدراسة تحول الطاقة من شكل إلى آخر وما يرافق ذلك من تغيرات في الخواص الفيزيائية، ويعنى الترموديناميك بحالات المادة التوازنية وليس له أية علاقة بالزمن. بيقى هذا الفرع من العلوم واحدا من أكثر أدوات الكيمياء الفيزيائية أهمية.

## 2-1 : المفاهيم الأساسية في الترموديناميک

### *Basic concepts in thermodynamics*

يهتم علم الترموديناميک بدراسة ما يسمى بالجملة أو المنظومة (system) والتي هي مجموعة مادية، وأيضا دراسة العلاقة بين هذه الجملة وما يحيط بها، أو ما يدعى بالوسط المحيط، أو الوسط الخارجي (surrounding medium).

تعرف الجملة بأنها مجموعة مادية كائنة داخل سطح حدودي أو عدة سطوح، يمكن أن تكون هذه الحدود حقيقة أو وهمية، وهذه الجملة هي التي يتم اختيارها للدراسة. يمكن أن تكون الجملة وعاء التفاعل أو آلة أو خلية كهربائية، أو جزءا من الفراغ، وكل ما يحيط بالجملة أي كل ما يقع خارج حدود الجملة بصورة مباشرة أو غير مباشرة يدعى بالوسط المحيط أو الوسط الخارجي.

يمكن أن تكون الجملة بسيطة أو معقدة، كما يمكن أن تتألف من مادة واحدة أو عدة مواد، ويمكن أن تكون متجانسة أو غير متجانسة، يمكن أن تمتلك الجملة خواصا مختلفة، كدرجة حرارة محددة أو ضغط أو حجم محددين .. الخ.

تبقى خواص الجملة ثابتة إذا لم تطبق عليها تأثيرات خارجية، وإذا تعرضت الجملة لتأثيرات خارجية ميكانيكية، حرارية، كهربائية .. الخ فإنه يحدث تغير في بعض أو كل خواص الجملة. إذا تغيرت خاصية واحدة على الأقل من خواص الجملة فإننا نقول في هذه الحالة أن هناك تغيرات في حالة الجملة، وذلك نتيجة حدوث عملية ما، تنتقل الجملة نتيجة ذلك من حالة ندعوها بالحالة الابتدائية للجملة، إلى حالة أخرى تختلف عن الأولى وندعوها بالحالة النهائية للجملة. يمكن للجملة أن تعود من الحالة النهائية إلى الحالة الابتدائية، وذلك باتباع الطريق نفسه الذي سلكته في حالة انتقالها إلى الحالة النهائية، أو باتباع طريق آخر، وبالتالي تكون خواص الجملة في هذه الحالة هي نفسها الخواص التي كانت لها في الحالة الابتدائية وذلك قبل حدوث أي تغير في حالة الجملة، عندما تنتقل الجملة من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية ثم تعود إلى الحالة الابتدائية ومهما تغيرت الطرق المتبعة في ذلك، تدعى هذه العملية بالعملية الدورية.

تتوارد الجمل بشكل دائم على تماس مع الوسط الخارجي المحيط بها مما يسمح لها بتبادل التأثير الحراري والمادي مع هذا الوسط ووفقا لطبيعة هذا التأثير تقسم الجمل إلى ثلاثة أقسام:

### آ- الجمل المفتوحة *Open systems*

تعتبر الجملة من الناحية الترموديناميكية جملة مفتوحة إذا تبادلت المادة والطاقة مع الوسط المحيط. على سبيل المثال إذا كان لدينا وعاء مفتوح يحتوي محلولاً لملح ما موضوعاً على أداة تسخين، ونتيجة لعملية التسخين فإن كثافة الجملة سوف تتغير نتيجة عملية التبخر، وأيضاً تتبادل الجملة الحرارة (تأخذ الحرارة من الوسط المحيط) وتدعى الجملة (وعاء + محلول) في هذه الحالة بالجملة المفتوحة.

### ب- الجمل المغلقة *Closed systems*

تكون الجملة مغلقة عندما لا تتبادل المادة مع الوسط المحيط ويمكن أن تتبادل الطاقة. فمثلاً عملية نقل كمية من الحرارة من مادة درجة حرارتها  $T_1$  إلى مادة أخرى على تماس مع المادة الأولى درجة حرارتها  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) مع الحفاظ على كثافة كل من المادتين دون تغيير.

### ج- الجمل المعزلة *Isolated systems*

تدعى الجملة بالجملة معزلة عندما لا تتبادل المادة ولا الطاقة مع الوسط المحيط، لأن توجد هذا الجملة في وعاء مغلق وعازل بشكل مطلق للحرارة، وتدعى العملية المرافقية في هذه الحالة بالعملية الكظومة *Adiabatic process*.

## 1-2-1: حالة الجملة: *State of system*

تتعين حالة الجملة بمجموعة من الخواص، حيث يعالج الترموديناميكي تلك الخواص المعبر عنها بدلالة درجة الحرارة، الضغط، الحجم وتركيز مكونات الجملة، وتدعى بالخواص الترموديناميكية ومن هذه الخواص ذكر السعة الحرارية، الطاقة

الداخلية، الإنتروبية ... الخ وهي تمثل جزءاً من الخواص الكلية (الفيزيائية و الكيميائية) للجملة.

ترتبط الخواص الترموديناميكية مع بعضها البعض بحيث إن أي تغير يطرأ على أحدها سوف يؤثر في الخواص الأخرى، مما يسمح بتحديد حالة الجملة بشكل كلي دون أن يتطلب ذلك عدداً كبيراً من هذه الخواص. يدعى أقل عدد من الخواص الترموديناميكية اللازم لوصف حالة الجملة بشكل كامل بالتحولات الداخلية للجملة ويتم اختيار عادة متحولات يمكن تحديدها تجريبياً مثل الضغط ( $P$ ) الحجم ( $V$ ) درجة الحرارة ( $T$ ) والتركيز ( $C$ ) والتي ترتبط بعضها مع بعض بعلاقة تدعى معادلة الحالة للجملة ويعبر عنها من أجل  $n$  مول من غاز مثالي بالشكل الآتي:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

توصف الجملة بعدة خواص أو متغيرات تصف حالة الجملة وهي على نو عين:

### *A- المتحولات الشدية*

وهي مجموعة الخواص المستقلة عن كمية المادة، ولا تتغير قيمتها عندما نجمع جملتان متماثلتان أو أكثر بعضها مع بعض لتشكيل جملة أكبر، ولا تخضع لقواعد الجمع الجبري. نذكر منها الكثافة، الضغط، درجة الحرارة، الحجم المولى، اللزوجة، الناقلة الكهربائية، الكمون الكيميائي ... الخ.

### *B- المتحولات السعوية*

وهي مجموعة الخواص المرتبطة بكمية المادة، وتخضع لقواعد الجمع الجبري ونذكر منها الكتلة، الحجم، السعة الحرارية، الطاقة الداخلية، الإنترالبية، الإنتروبية والطاقة الحرية ... الخ. يجب التوخي إلى أن الكميات المولية هي متغيرات شدية فمثلاً السعة الحرارية المولارية ( $G_m$ ) هي خاصية شدية، وكذلك الطاقة الحرية المولارية ( $G_m$ ) ... الخ.

إذا لم يتغير التركيب الكيميائي لجملة (مادة ندية) فإننا نكتفي بتعيين فقط قيمتي متحولين شديدين لنعرف المتحولات الأخرى، فمثلاً من أجل كمية معينة من مادة ندية يكفي أن نعين قيم  $T$  و  $P$  لنعرف باقي المتحولات. أما إذا كانت الجملة مؤلفة من مادة  $X$  مكون فإنه يجب أن نحدد بالإضافة إلى الكتلة متحولين شديدين و  $X-1$  خاصة (تصف تركيب الجملة) لتحديد بقية الخواص، وبالتالي يجب أن نعرف  $X+2$  خاصة.

يصف الترموديناميكي الحالات التوازنية فقط، أي تلك الحالات التي لا تتغير مع الزمن، ونقول عندئذ أن الجملة في حالة توازن (*Equilibrium state*)، (يجب التنويه إلى أنه في مطلع القرن العشرين بدأ الترموديناميكي يدرس العمليات غير التوازنية، أي التي يدخل فيها الزمن كمتحول في هذه العمليات ويدعى هذا الاتجاه بالترموديناميكي اللاخطي).

عندما يتغير أحد متحولات الجملة يحدث تحول في حالة الجملة وتنتقل الجملة من حالة توازنية ابتدائية (*initial*) إلى حالة توازنية نهائية (*final*) محددة تماماً، إذا بقيت درجة حرارة الجملة ثابتة خلال التحول نقول إن التحول متساوي الدرجة (*isothermal*) وإذا بقي الضغط ثابتاً دعى التحول بالتحول متساوي الضغط (*isochoric*) وإذا بقي الحجم ثابتاً دعى التحول متساوي الحجم (*isobaric*).

نميز عند دراسة الجمل عدة توازنات، فإذا بقيت أجزاء الجملة ثابتة بالنسبة لبعضها بعضاً فلنا إن هناك توازناً ميكانيكياً، وإذا بقي التركيب الكيميائي للجملة ثابتاً نقول أن هناك توازناً كيميائياً، وإذا لم تتغير درجة الحرارة للجملة مع الزمن كان هناك توازناً حرارياً، إذا كان هناك توازن حراري بين جميع أجزاء الجملة ووسطها الخارجي نقول أن هناك توازناً ترموديناميكياً.

إذا كان هناك سطح حدوبي كظوم يفصل بين جملتين كل منها في حالة توازن، واستبدل السطح الحدوبي الكظوم بأخر ناقل ولم يحدث شيء في الجملتين فتكون الجملتان في حالة توازن حراري (أما إذا حدث بعض التغير فإن الجملتين ستبلغان التوازن من جديد بعد مضي فترة من الوقت)، فإذا كانت الجملة  $A$  في حالة توازن حراري مع الجملة  $B$  وجملة أخرى  $C$  فإن الجملتين  $B$  و  $C$  ستكونان في حالة

توازن حراري، يعبر ذلك عن مفهوم المبدأ صفر في الترموديناميكي (Zero law)، وبالتالي فإن جميع الجمل المتوازنة حراريا لها خاصية شدية واحدة مشتركة وهذه الخاصة هي درجة الحرارة.

## 1-2-2: العمليات الترموديناميكيّة

### *Thermodynamical processes*

تدعى مجموعة التغيرات التي تطرأ على خواص الجملة مع الزمن أو في أثناء انتقالها من حالة توازن أولية إلى حالة توازن نهائية بالعملية الترموديناميكية، أو بالتحول الترموديناميكي.

تكون العمليات أو التحولات الترموديناميكية على نوعين:

**أ- عمليات تلقائية:** وهي مجموعة التحولات التي تجري في الجملة من ذاتها دون أن يتطلب هذا صرف طاقة من الوسط المحيط لحدوثها أو حدوث تدخل خارجي، وهي تحولات غير عكوسية وتجري باتجاه واحد حتى بلوغ التوازن، ونذكر على سبيل المثال عملية انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد على تماس معه، عملية امتصاص الغازات، تمدد الكون، ... الخ. عند حدوث مثل هذه العمليات على الجملة المعزلة فإنها تصل إلى حالة لا تتغير فيها خواصها مع الزمن، ونقول إن الجملة قد وصلت إلى حالة التوازن والتي لا تستطيع الخروج منها دون تدخل خارجي من الوسط المحيط.

تتغير خلال التحول اللاعكوسى خواص الحالة بكميات محددة ويأخذ التحول زمانا معينا ويحدث عادة بصورة طبيعية ويتراافق بضياع في الطاقة، ولا يمكن للجملة في هذه الحالة أن تعود إلى حالتها الأولى إلا إذا حدث تغير في وسطها الخارجي.

**ب- عمليات غير تلقائية:** وهي مجموعة التحولات التي تجري على الجملة بعد صرف طاقة من الوسط المحيط لحدوثها، وتبعد بنتيجتها الجملة عن وضع التوازن، وهي تحولات عكوسية تجري بالاتجاهين المباشر والعكس عبر المراحل نفسها دون حدوث أي تغيرات في الوسط المحيط عند عودة الجملة إلى وضعها

٤- الابتدائي، نذكر على سبيل المثال عملية تحلل الماء بوساطة خلية كهرو كيميائية إلى أكسجين وهيدروجين.

يكون التحول العكوس مثالياً وذلك لأن الجملة تكون متوازنة خلال التحول، ومن ثم فإن تغيرات خواص الحالة تكون لا متناهية في الصغر خلال التحول ولا يترافق بضياع للطاقة وهو بالتالي يأخذ وقتاً لانهائي، ويمكن عكس جهة التفاعل بسهولة بتغير لامتناه في الصغر في خواص الحالة، ومن ثم تستطيع الجملة أن تعود إلى حالتها الابتدائية دون حدوث تغير في الجملة أو في وسطها الخارجي.

عند دراسة تحول ما (تفاعل كيميائي أو تحول فيزيائي) فإنه يتادر إلى الذهن مباشرة سؤالان أساسيان، هل يمكن أن يحدث التحول؟ ماهي سرعة حدوث هذا التحول أو التفاعل؟.

يجيب الترموديناميك عن السؤال الأول، فالترموديناميك يتعامل مع تحولات الطاقة، وحيث أن العلاقات الترموديناميكية لا تعطينا أية معلومات عن بنية المادة الدقيقة إلا أنها تستخدم كمعيار لاختبار صحة النماذج الإحصائية.

أما السؤال الثاني فيجيب عنه علم التحرير الكيميائي.

ظهر علم الترموديناميكي كعلم مستقل في النصف الثاني من القرن التاسع عشر، وقد ساهم في نطورة كل من كارنو وجول ومارير وكيلفن وكلاوزيوس وهيلم هوبلتز وجيس ولامانوسوف وبلانك وغيرهم. بالرغم من أن معظم قوانينه مثل قانون هييس (Hess) ودورة كارنو كانوا معروفيين قبل ذلك إلا أنهما اهتما بالحرارة والعمل الميكانيكي لأهميتهما في الآلات الحرارية، ولكن عندما تقدمت العلوم وعرفت أنواع جديدة للطاقة مثل الطاقة الكهربائية والكيميائية والأشعاعية ... الخ، أخذ العلماء مهون بالبحث عن قوانين جديدة تهتم في تحولات هذه الأنواع من الطاقة ليس فقط إلى طاقة حرارية وإنما إلى أشكال أخرى من الطاقة، وقد اهتموا أيضاً بالبحث عن شروط حدوث التحولات واتجاهاتها وحدود سيرها التلقائي وتحديد شروط توازنها

ومردوها الأعظمي، وذلك وفقا للشروط المطبقة عليها، لذا نجد أن الترموديناميـك يهـتم بالـأمور الآتـية:

- 1- تحولات الطاقة من شكل إلى آخر.
- 2- تبادلات الطاقة بين مختلف أجزاء الجملة.
- 3- تحولات الطاقة المرافقة للتغيرات الفيزيائية والكيميائية، وعلاقة هذه التحولات بشروط التجربة.
- 4- شروط حدوث التحولات الثقافية (إمكانية واتجاه حدوث التحولات الثقافية).

### 1-3: حالة الجملة *state of system*

عرفنا سابقاً أنواع الجمل وعلاقتها بالوسط الخارجي، وذكرنا الخواص الشمولية (السعوية) والخواص المركزية (الشدة). بقسمة خاصة شمولية لجملة متجانسة على كتلة الجملة نحصل دائماً على خاصية الشدة، فمثلاً تعطى قسمة الحجم على الكتلة خاصية شدة (وهي مقلوب الكثافة)، وغالباً ما يكون مفيـداً قسمة مقدار ترموديناميـكي لجملة على كمية المادة في الجملة  $n$  والتي هي عدد الجسيـمات (من الذرات أو الجزيـات أو الأـيونـات أو الإـلـكتـرونـات، أو مـجمـوعـات بـعـينـها لـمـثـلـ هـذـهـ الجـسيـماتـ)، مـعـبراً عـنـها بـدـلـالـةـ المـوـلـاتـ. عـنـدـماـ تـحـويـ الجـملـةـ عـلـىـ  $N$  جـزـيـئـاـ يـكـونـ عـدـدـ المـوـلـاتـ مـساـوـيـاـ  $n = N/N_A$  حيث  $N_A$  هو عدد أـفـوكـادـروـ ( $6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$ ) تـدـعـىـ نـسـبـةـ الحـجـمـ  $V$  إـلـىـ مـقـدـارـ المـادـةـ بـالـحـجـمـ الـمـوـلـيـ  $V/n = \bar{V}$  حيث سنـشيرـ إـلـىـ المـقـادـيرـ التـرـمـوـدـيـنـاـمـيـكـيـةـ الـمـوـلـيـةـ بـخـطـ صـغـيرـ فـوـقـ الرـمـزـ الـمـعـنـيـ.

يـقالـ عـنـ جـملـةـ أـنـهـاـ فـيـ حـالـةـ مـحـدـدـةـ عـنـدـمـاـ تـخـضـعـ فـيـ وـضـعـ التـواـزنـ إـلـىـ مـجمـوعـةـ مـنـ الشـرـوـطـ مـحـدـدـةـ، أـيـ أـنـ لـكـلـ خـاصـيـةـ مـنـ خـواـصـهاـ قـيـمـةـ مـحـدـدـةـ مـسـتـقـلـةـ عـنـ الزـمـنـ. كـيـ تـكـوـنـ الجـملـةـ فـيـ حـالـةـ تـرـمـوـدـيـنـاـمـيـكـيـةـ مـحـدـدـةـ، مـنـ الـمـهـمـ أـنـ تـكـوـنـ بـعـزـلـ عـنـ التـدـفـقـاتـ، فـمـثـلـاـ أـنـ لـاـ تـكـوـنـ عـرـضـةـ لـتـدـفـقـ الـحـرـارـةـ عـبـرـهـاـ.

تحدد، لحسن الحظ، حالة الجملة المتوازنة بقيم عدد قليل من المتحولات الجهرية (*macroscopic*)، وذلك على العكس من الحالة المجهرية (*microscopic*) التي تحتاج في تحديدها إلى عدد كبير من المتحولات. لتعيين الحالة المجهرية لجملة بوساطة الميكانيك التقليدي، تحتاج إلى تحديد ثلاثة إحداثيات وثلاثة مركبات عزوم لكل جزء، إلى جانب معلومات بشأن حركته الدورانية والاهتزازية. تدعى الخواص الجهرية للجملة متحولات الحالة أو الإحداثيات الترموديناميكية، كالضغط والحجم والكتلة والكتافة. يزيد الترموديناميك من هذه المتحولات بتعريفه مزيداً منها وذلك لوصف حالة الجملة، ومن الأمثلة على هذه المتحولات الإضافية درجة الحرارة والطاقة الداخلية والإنتروبية.

تحدد حالة الجملة الترموديناميكية المتوازنة بالكامل بمحولات الحالة وليس بتاريخ الجملة، أي بالشروط السابقة التي وجدت فيها الجملة، بما أن عدد متحولات الجملة التي تتحدد بها الجملة المتوازنة قليل، فإن بالإمكان التعبير عن قيمة متحول ما غير محدد كتابع لقيم المتحولات الأخرى التي سبق تحديدها. لعل أبسط الأمثلة على ذلك قانون الغاز المثالي، حيث لسنا بحاجة في الغازات الندية إلى تحديد أكثر من متحولين شدة كي نحدد حالة الجملة، وذلك بتحديد خواص الشدقة. لإعطاء وصف كامل لحالة الجملة نحتاج إلى إعطاء خاصية شمولية واحدة على الأقل بحيث يتعين بذلك كبر الجملة، فيمكن تمثيل حالة مول واحد من غاز الهليوم، ذي الضغط والكتافة المحددين بالرمز  $Hg(P, \rho)$ . وقد يحتاج الأمر في جمل أخرى إلى أكثر من متحولين، فمثلاً إذا كانت الجملة مؤلفة من أكثر من مكون، فلا بد من إعطاء التركيب. إذا كانت الجملة على شكل قطرات دقيقة فلا بد من إعطاء مساحة السطح، وإذا كان للحقل المغناطيسي أو الكهربائي تأثير في خواص الجملة الموجودة في الحقل، تصبح قوة الحقل الكهربائي أو المغناطيسي من متحولات الحالة.

## ٤-٤: القانون الصفرى في الترموديناميك

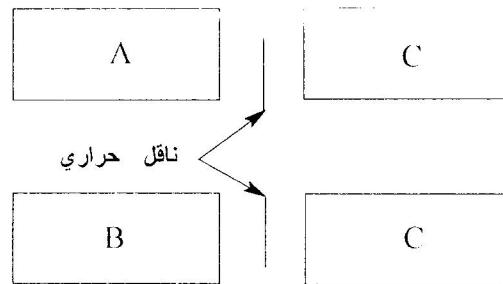
### *Zeroth law of thermodynamics*

كما ذكرنا سابقا في المقدمة فقد بقى المبدأ المتضمن تعريف درجة الحرارة غير واضح إلى أن وضع القانون الأول والثاني في الترموديناميك، لذلك دعى هذا المبدأ بالقانون الصفرى في الترموديناميك.

نظرا لأهمية مفهوم درجة الحرارة في الترموديناميك، لابد مع كل مانعرفه عنها من تقديم تعريف دقيق لها. عند تقريب جملتين مغلقتين لهما نفس الحجم حتى التلامس الحراري، يلاحظ تغير في خواص كل من الجملتين، يستمر التغير حتى الوصول إلى حالة تثبت فيها خواص الجملة، ويطلق على هذه الحالة حالة التوازن الحراري ويمكن في هذه الحالة التوازن الحراري وكلتا الجملتين درجة الحرارة ذاتها. إذن يمكن بسهولة معرفة حالة جملتين هل هما متوازنتان أم لا بجعلهما بوضع التلامس الحراري ومراقبة حدوث أي تغيرات واضحة في خواص أي منهما، فعندما لا يحدث أي تغير يكون لهما درجة الحرارة ذاتها.

لدرس الآن ثلث جمل  $A$ ,  $B$ ,  $C$  كما في الشكل التالي. من المؤكد تجربيا أنه عندما تكون الجملة  $A$  متوازنة حراريا مع  $C$  والجملة  $B$  متوازنة حراريا أيضا مع  $C$  فإن  $A$  متوازنة حراريا مع  $B$ .

ليس الأمر بالبديهية التي يبدو بها لأول وهلة، لذلك يشار إلى هذه الحقيقة التجريبية باسم القانون الصفر في الترموديناميك.



إذا كان  $A, C$  متوازنين حرارياً وكذلك إذا كان  $B, C$  متوازنين حرارياً عندئذ يكون



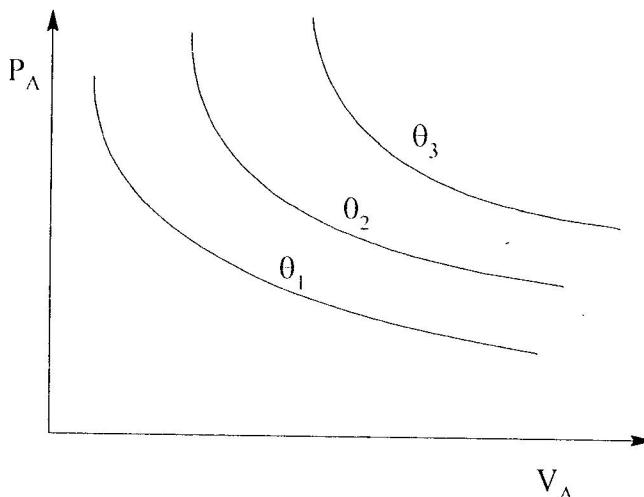
متوازنین حراریا لدی اتصالهما بناقل حراري

الشكل (1-1): التوازن الحراري بين الحمل.

لدرس الآن التوازن الحراري بين الجمل  $A$ ,  $B$ ,  $C$  بمزيد من التفصيل كي نوضح كيف يؤدي القانون الصفري في الترموديناميكي إلى تعريف درجة الحرارة. لفرض أن كلام من  $A$ ,  $B$ ,  $C$  مؤلفة من كتلة معينة من مائع مختلف (المائع هو غاز أو سائل قابل للانضغاط). نعلم من التجربة أن ضغط إحدى هذه الجمل يمكن أن يتغير أو يتغير في مجال واسع من القيم إذا بقي حجم الجملة ثابتة، وأن الحجم يمكن أن يتغير في مجال واسع من القيم إذا بقي الضغط ثابتة، الأمر الذي يعني أن الحجم والضغط إحداثيان ترموديناميكيان مستقلان. الأكثر من ذلك إذا فرضنا (بالخبرة) أن حالات الشدة لهذه الجمل تتحدد تماماً عندما يتحدد الضغط والحجم، أي أنه عندما تصل إحدى الجمل إلى التوازن في ضغط وحجم محددين، يكون عندئذ لجميع خواصها الجهيرية قيم مميزة. إنه لأمر مميز ومن حسن الحظ بالفعل أن ثبتت الحالة المجهيرية لكتلة محددة من المائع بتركيب معين، لا يحتاج لأكثر من تحديد الحجم والضغط (ليس الأمر كذلك في حالة الماء حول الدرجة  $40^{\circ}$  إذ أن الحالة تتحدد بإعطاء درجة الحرارة والحجم أو درجة الحرارة والضغط).

إذا كانت الجملة خاضعة لمزيد من القيود فسوف يكون عدد المتحولات المستقلة أصغر. كمثال على القيد الإضافي أن تكون الجملة في توازن حراري مع جملة أخرى. تدل التجربة على أن للمائع المتوازن حراريا مع جملة أخرى متحولاً مستقلاً واحداً، إذا جعلنا ضغط الجملة  $A$  لدى قيمة محددة  $P_A$ ، فنجد أن التوازن الحراري مع الجملة  $C$  في حالة معينة، لا يتحقق إلا لدى قيمة محددة  $V_A$ ، وهذا تميز الجملة  $A$  المتوازنة حراريا مع الجملة  $C$  بتحول مستقل وحيد (الضغط أو الحجم)، إذ يمكن جعل أحدهما يأخذ القيمة التي نريدها ولكن ليس الاثنين معاً.

يدعى منحنى جميع قيم  $P_A$  و  $V_A$  التي يكون لديها توازن حراري مع  $C$  منحنى متساوي الدرجة (Isotherm)، وقد رمزنا إليه بـ  $\theta$  في الشكل (2-1). نظراً لأن الجملة  $A$  متوازنة حراريا مع الجملة  $C$  لدى أي من قيم  $P_A$  و  $V_A$  على المنحنى المتساوي الدرجة، فيمكن القول إن كل زوجين من الأزواج  $P_A$  و  $V_A$  على المنحنى المتساوي الدرجة هذا يقابل درجة الحرارة ذاتها  $\theta$ .



الشكل (2-1): منحنيات متساوية الدرجة لمائع افتراضي  $A$  وقد تكون مختلفة كلية عن منحنيات مائع آخر.

عندما تعاد التجربة بعد إضافة الحرارة إلى الجملة  $C$ ، يتم الحصول على منحنى متساوي الدرجة مختلف للجملة  $A$ ، وقد رمزنا لمنحنى متساوي الدرجة هذا بـ

ونحصل على منحنى متساوي الدرجة  $\theta_3$  بإعادة التجربة بعد إضافة المزيد من الحرارة إلى الجملة  $C$ .

يمكن باستخدام القانون الصفري في الترموديناميك أن نبين أنه بالنسبة لأي مائع، هناك تابع للضغط والحجم، مساوٍ لدرجة الحرارة  $\theta$ :

$$\phi(P, V) = \theta \quad (1-1)$$

تسمى مثل هذه العلاقة بمعادلة الحالة، وستناقض لاحقاً، ومع هذا الاستنتاج يطبق على الموائع عامة، فإن هذه العلاقة لا تأخذ شكلًا بسيطاً إلا في حالة الغازات المثالية.

تعد درجة الحرارة خاصية شدة لأنها لا تتعلق بغير الجملة. نقياس درجة الحرارة بربطها بإحدى الخواص الفيزيائية، كحجم كثافة محددة من المائع أو بالمقاومة الكهربائية لنقل. أكثر الافتراضات بساطة أن تكون درجة الحرارة تابعاً خطياً لبعض الخواص الفيزيائية، وأكثر هذه الخواص المختارة فائدة لهذه الغاية هو جداء الحجم بالضغط لمقدار محدد من الغاز في ضغوط منخفضة نسبياً. يدعى جهاز قياس الجداء  $PV$  مقياس درجة الحرارة الغازي، وحسب قانون بويل فإن الجداء  $PV$  لمقدار محدد من الغاز تابع لدرجة الحرارة  $\theta$  فقط:

$$PV = f(\theta) \quad (2-1)$$

ولكن قانون بويل لا يعين التابع  $f(\theta)$ ، أما قانون غي لوساك فينص على أن النسبة بين  $PV$  في درجة حرارة  $\theta_2$  إلى  $PV$  في درجة حرارة  $\theta_1$  لا تتعلق إلا بدرجتي الحرارة هاتين دون أن يعين قانون غي لوساك كذلك التابع  $\phi$ .

$$\frac{(PV)_2}{(PV)_1} = \phi(\theta_2, \theta_1) \quad (3-1)$$

لعل أبسط ما نقوم به أن نساوي بين نسبة الجدائين  $PV$  وبين نسبة درجتي الحرارة، معرفين بذلك سلماً لدرجة الحرارة:

$$\frac{(PV)_2}{(PV)_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{أو} \quad \frac{(PV)_2}{T_2} = \frac{(PV)_1}{T_1} \quad (4-1)$$

لقد أدخلنا هنا مفهوماً جديداً لدرجة الحرارة هو  $T$ ، وذلك بوضعنا فرضية محددة بشأن التابع  $\phi$ . لا تكون العلاقات السابقة صحيحة بشكل تام إلا بحدود ضغط يساوي الصفر، ويشير إلى  $T$  بأنها درجة حرارة الغاز المثالي.

بما أن  $PV/T$  مقدار ثابت حسب العلاقة (4-1) من أجل كتلة محددة من الغاز، وبما أن  $V$  هو خاصية شمولية، يكون:

$$PV/T = nR \quad (5-1)$$

حيث  $n$  هي عدد مولات الغاز و  $R$  يعرف بثابت الغاز المثالي.

### 5-1: سلم درجة حرارة الغاز المثالي:

#### *Scale of temperature for ideal gas*

يعرف سلم درجة الحرارة للغاز المثالي بجعل الحرارة  $T$  متناسبة مع  $P\bar{V}$  حيث  $\bar{V}$  هو الحجم المولى ( $V/n$  ، عدد مولات)، ونظراً لأن الغازات المختلفة تعطي سلالم مختلف بعض الشيء عندما يكون الضغط مساوياً تقريباً

عندما يقترب الضغط من الصفر، مما يجعل الغازات جميعاً تعطي سلم درجة الحرارة ذاته. نسمى الغازات في هذا الشرط الحدي بالغازات المثالية. وهكذا يعطي تعريف درجة حرارة الغاز المثالي  $T$  بالعلاقة:

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} \left( P\bar{V}/R \right) \quad (6-1)$$

تكون واحدة درجة الحرارة هي الكلفن (Kelvin) ويرمز لها بـ  $K$  وتعرف بأنها الكسر  $1/273,16$  من درجة حرارة نقطة الماء الثلاثية. إذ ستكون درجة حرارة جملة متوازنة مؤلفة من الماء السائل والجليد وبخار الماء مساوية  $273.16K$ . عندما يقاس الجداء  $P\bar{V}$  عند درجة حرارة نقطة الماء الثلاثية (تعرف نقطة الماء الثلاثية بأنها درجة الحرارة والضغط التي يتواءز عندها الجليد والسائل والبخار بغياب

الهواء، يبلغ الضغط عند النقطة الثلاثية  $116Pa$  ونقطة التجمد بوجود الهواء وفي ضغط  $1Pa$  هي أدنى بقدر  $0.0100C^0$  ويعود ذلك إلى:

- ذوبان الهواء في الماء السائل في الضغط  $1atm$  ( $101325Pa$ ) مما يؤدي إلى خفض نقطة التجمد بقدر  $0.0075C^0$ ، وهذا تكون نقطة الجليد متساوية  $273.15K$  وهي تؤخذ عادة على أنها درجة حرارة قياسية في الترموديناميكي، وفي ضغط منخفض للغاز، يكون  $P\bar{V} = R(273.15K)$  تدعى درجة الحرارة  $0K$  الصفر المطلق، وتتساوى نقطة تجمد الماء  $273.15K$  ونقطة غليانه  $15K$  في ضغط  $101325Pa$   $1atm$ ، مقاسين بأفضل الوسائل التجريبية الحالية، فهما إذن قيمتان تجريبيتان، قد تتحسن دقتهمما بتجارب أخرى في المستقبل، يعرف سلم سيليسيوس الحراري  $t$  بالعلاقة:

$$t^0C = T/K - 273.15 \quad (7-1)$$

لقد كتبت العلاقة بهذا الشكل لأن واحدة  $T$  على سلم كلفن هي  $K$  بينما واحدة  $t$  على سلم سيليسيوس هي  $C^0$ ، ولا بد من القسمة على الوحدتين قبل مقارنة الدرجتين على السلمين.

## 6-1: استخدام القانون الصفرى لإنشاء سلم درجة الحرارة

*Use of zeroth law to make the scale of temperature*

نعودنا المعالجة الرياضية للتجربة الموصوفة في الشكل (1-1) إلى مفهوم معادلة الحالة.

لتأخذ  $C$  وهي حالة محددة على أنها حالة مرجعية ولجعل الجملتين  $A$  ،  $B$  كلا على حده، في وضع التوازن مع الجملة  $C$ . إذا ثبّتنا ضغط الجملة  $A$  على  $P_A$  فينبع أن يكون حجم الجملة  $A$  متساويا  $V_A$  حتى تكون متوازنة مع الجملة  $C$ ، وتعني في الحقيقة أن  $V_A$  هذه القيمة التوازنية أن هناك علاقة من الشكل:

$$F_I(P_A, V_A, P_C, V_C) = 0 \quad (8-1)$$

ونظرا لأن الجملة  $B$  متوازنة مع الجملة  $C$  فهناك علاقة توازن أخرى هي:

$$F_2 = (P_A, V_A, P_B, V_B) = 0 \quad (9-1)$$

يمكن حل هاتين المعادلتين من أجل  $P_C$ :

$$P_C = f_1(P_A, V_A, V_C) \quad (10-1)$$

$$P_C = f_2(P_B, V_B, V_C) \quad (11-1)$$

وبالتالي:

$$f_1(P_A, V_A, V_C) = f_2(P_B, V_B, V_C) \quad (12-1)$$

ويمكن حل هذه العلاقة من أجل  $P_A$  فنحصل على:

$$P_A = g(V_A, P_B, V_B, V_C) \quad (13-1)$$

وفقاً للقانون الصفري في الترموديناميكي، إذا كانت الجملتان  $A$  و  $B$  متوازنتين، كلاً على انفراد مع الجملة  $C$  فهما أيضاً متوازنان الواحدة مع الأخرى، ولذلك يكون:

$$F_3(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0 \quad (14-1)$$

نحل هذه المعادلة من أجل  $P_A$  فنحصل على:

$$P_A = f_3(V_A, P_B, V_B) \quad (15-1)$$

وبما أن  $P_A$  محدد بهذه المتغيرات الثلاثة فحسب، فيجب أن تسقط من  $V_C$  من العلاقة (13-1) ونظراً لأن العلاقة (13-1) ليست إلا شكلاً آخر للعلاقة (12-1) فيجب أن تسقط  $V_C$  أيضاً من العلاقة (12-1) وبالتالي يمكن كتابتها على النحو الآتي:

$$\phi_A(P_A, V_A) = \phi_B(P_B, V_B) \quad (16-1)$$

تطلعنا هذه العلاقة على ناحية بالغة الأهمية بشأن التوازن الحراري بين جملتين أو أكثر. فعندما تكون الجمل متوازنة حرارياً، هناك، لكل منظومة تابع لمتغيراتها المستقلة له القيمة ذاتها من أجل الجمل جميعاً. تدعى هذه القيمة المشتركة درجة الحرارة. إذا خصصت درجة حرارة  $\theta$  للجملة المرجعية (مقاييس حرارة) وهي في هذه الحالة فإن معادلة الحالة لأي من الجمل في درجة الحرارة هذه هي:

$$\phi = (P, V) = \theta \quad (17-1)$$

وهي علاقة تربط بين مختلف الخواص الترموديناميكية للمادة في حالة التوازن.

نحتاج الآن إلى وسيلة لإعطاء قيمًا عدديًا لدرجات حرارة الجملة المرجعية. فإذا كان للجملة المرجعية خاصية تتغير مع درجة الحرارة (الحجم مثلاً) فإن الوسيلة الأبسط لتحقيق ذلك هي في افتراض أن الحرارة متناسبة مع هذه الخاصية  $X$  ثم حساب الثابت  $a$  في العلاقة:

$$\theta = aX \quad (18-1)$$

وذلك بتخصيص قيمة  $\theta$  لإحدى النقاط المرجعية، وتخصيص  $\theta$  بالقيمة 273,15K في نقطة الماء الثلاثية.

## 7-1: طاقة الجملة ومبدأ انحصار الطاقة

### *System energy and the principle of conservation of energy*

تعتبر الحركة معياراً للمادة وهي تظهر بأشكال مختلفة ولكنها متكاملة، وتعتبر الطاقة معياراً للحركة. لكل جسم مادي طاقة تتجلى بقدرته على القيام بعمل، ويمكن لهذه الطاقة أن تأخذ أشكالاً عددة وهي الطاقة الحركية ( $E_k$ ) لمركز ثقل الجسم والتي يمكن أن تكون طاقة انتقالية أو دورانية أو اهتزازية، والطاقة الكامنة ( $E_p$ ) والتي تعود إلى وضع الجسم في حقل قوى تؤثر فيه. يبقى مجموع هاتين القيمتين للطاقة ثابتاً، ويمكن للطاقة الحركية أن تتحول إلى طاقة كامنة وبالعكس.

تمتلك الجملة بالإضافة لذلك طاقة أخرى خاصة بها تتعلق بالتأثيرات الداخلية

بين مكونات الجملة، وتعتمد على كتلتها ودرجة حرارتها وتركيبتها والروابط الكيميائية بين الذرات في الجزيئه والروابط بين الجزيئات نفسها .... الح، كما أن الذرات والجزيئات والجسيمات المكونة للذرة (subatomic particles) لها طاقة حركية وكامنة خاصة بها. تدعى محمل هذه الطاقات والتي تهتم بالتأثيرات الداخلية بين

مكونات الجملة بالطاقة الداخلية (internal) ويرمز لها بالرمز ( $U$ ) وفي بعض المراجع بالرمز ( $E$ ). وتكون وبالتالي الطاقة الكلية للجملة مساوية إلى:

$$E_{tot} = E_k + E_p + U \quad (19-1)$$

عندما تخضع الجملة لتحول ما (فيزيائي أو كيميائي) تغير طاقتها بالمقدار

حيث يكون:  $\Delta E$

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U \quad (20-1)$$

و $\Delta E_k + \Delta E_p = 0$  لذلك يكون: وبما أن:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U \quad (21-1)$$

أي أن تغير طاقة الجملة يساوي إلى تغير طاقتها الداخلية، وهذا الذي يمكن تحديده، وبعبارة أخرى لا يمكن تحديد القيمة المطلقة للطاقة الداخلية للجملة  $U$ ، أي لا نستطيع أن نقول أن هناك جزءاً من الجملة له طاقة داخلية قدرها كذا جول.

يظهر تغير الطاقة الداخلية لجملة في أثناء خضوعها لتحول ما بتبدلات طافية بينها وبين الوسط الخارجي بأشكال عدّة. فمثلاً يمكن للطاقة الكيميائية أن تتحول إلى طاقة حرارية كما في حالة تفاعل حمض وأساس، أو إلى طاقة حرارية وضوئية كما في حالة احتراق الكربون، أو إلى طاقة كهربائية كما في حالة الأبيال التي تقدم لدى عملها طاقة كهربائية.

تتبادل الجملة المغلقة الطاقة مع الوسط الخارجي إما على شكل حرارة أو على شكل عمل. إذا قامت الجملة المغلقة بعمل على الوسط الخارجي فإن طاقتها الداخلية تتناقص، وينظر إلى العمل على أنه طريقة لانتقال الطاقة من خلال حدود الجملة، كما يمكن للجملة المغلقة أن تأخذ كمية من الحرارة من الوسط الخارجي، وبالتالي فإن كمية الحرارة هي أيضاً طريقة أخرى لانتقال الطاقة من خلال حدود الجملة، وفي هذه الحالة فإذا أعطيت الجملة كمية من الحرارة إلى الوسط الخارجي فإن طاقتها الداخلية سوف تتناقص، وإذا أخذت كمية من الحرارة من الوسط الخارجي فإن طاقتها الداخلية سوف تزداد. إذا الحرارة والعمل قيمتان متكافئتان من حيث إن

١٢

كليهما يمكن أن يستخدم لتغيير طاقة الجملة المغلقة، وبالتالي يعبر عن أي تغير في الطاقة الداخلية للجملة من خلال مفهومي العمل وكمية الحرارة، ويعتبر العمل والحرارة الطرائقان الوحيدان لتغيير طاقة الجملة المغلقة، ومن هنا ينتج أن طاقة الجملة المعزلة (التي لا تتبادل المادة أو الطاقة مع الوسط الخارجي) تكون ثابتة، وهذه هي إحدى صيغ القانون الأول في الترموديناميكي، والذي يمكن التعبير عنه أيضاً بأن الطاقة لا تخلق ولا تفني، وإنما تتحول من شكل إلى آخر، أو يمكن التعبير عنه بأنه من المستحيل وجود المحرك الدائم من النوع الأول، أي لا يمكن أن توجد آلة تعطي عملاً ميكانيكياً دون صرف طاقة مكافئة لهذا العمل.

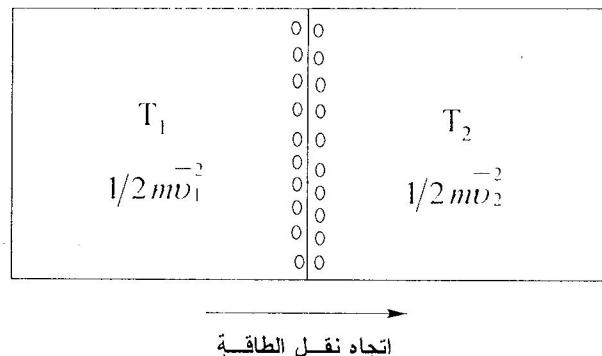
يمكن تشبيه الجملة بأنها بنك طاقة، فبداخل البنك طاقة داخلية كلية  $U$  وتخزن هذه الطاقة كطاقة حركية في الجزيئات، أو كطاقة كامنة في الروابط، يمكن زيادة الطاقة أو إنفاصها بشكل عمل أو حرارة.

## 1-8: العمل وكمية الحرارة

توجد الجملة غير المعزلة على تماش مع الوسط المحيط، مما يسمح لها بتبادل الطاقة معه، ويؤدي هذا بالنتيجة إلى ازدياد أو نقصان في قيمة طاقة هذه الجملة. يتم نقل الطاقة بين الأجسام غير المعزلة وفق طرائقتين أساسيتين يمكن تلخيصهما بالشكل الآتي:

1- تتحقق الطريقة الأولى بفعل تصادم الجزيئات بالحاجز الذي يفصل بين الأجسام ذات درجات الحرارة المختلفة عند التماش المباشر بينها، وذلك نتيجة لحركتها العشوائية أو بوساطة الانتقال الإشعاعي في حالة العناصر المشعة. يمكن توضيح عملية انتقال الطاقة بين الأجسام المختلفة بدرجة حرارتها بالمثال الآتي: ليكن لدينا وعاء معزول مفصول إلى قسمين بوساطة غشاء ناقل للحرارة، الشكل (3-1) ولنفرض أن درجة حرارة القسم الأيسر هي  $T_1$  وأن الطاقة الحركية الوسطية لجزيئات الغاز الموجودة فيه تساوي  $\frac{1}{2}m\dot{v}^2$  أما درجة حرارة القسم الأيمن فهي  $T_2$

ويمثل المقدار  $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$  الطاقة الحركية الوسطية لجزيئات الغاز في هذا القسم، وعلى اعتبار أن  $T_1 > T_2$



الشكل (3-1): انتقال الطاقة

هذا يعني أن الطاقة الحركية الوسطية في القسم الأيسر أكبر مما هي عليه في القسم الأيمن، ونتيجة لتصادم جزيئات الغاز على طرفي الغشاء، فإن جزءاً من طاقة جزيئات القسم الأيسر سوف يننقل إلى جزيئات القسم الأيمن، وتستمر هذه العملية حتى تتساوى طاقة الجزيئات على طرفي الغشاء. تمثل كمية الحرارة  $q$  معياراً لانتقال الطاقة على طرفي الغشاء وهي ليست تابع حالة، أي أن قيمتها تتعلق بالطريق الذي تسلكه الجملة خلال حدوث العملية الترموديناميكية، ويعبر عن قيمتها من أجل التغيرات الامتحانية في الصغر بدالة المشتق الجزيئي  $\delta q$ ، وتعتبر كمية الحرارة التي تأخذها الجملة من الوسط الخارجي موجبة والتي تعطيها إلى الوسط الخارجي تكون سالبة، ويعبر عنها بواحدة الطاقة (الجول).

2- تعتمد الطريقة الثانية لنقل الطاقة على وجود قوى أو حقول لقوى مؤثرة تؤدي إلى تحريك الجسم أو إلى تغيير حجمه وإن المعيار الكي للحركة تحت تأثير هذه القوى هو العمل  $W$ . كما نعلم من قانون التحرير الأساسي فإذا أثرت قوة شدتها  $F$  على نقطة مادية كتلتها  $m$  أكسبتها تسارعاً مقداره  $a$ ، ويعبر عن ذلك بقانون نيوتن بالشكل:

$$F = m a$$

أما العمل المنجز (الناتج) من انتقال النقطة تحت تأثير هذه القوة لمسافة  $\ell$

هو :

$$W = F \cdot \ell \cdot \cos\theta$$

حيث  $\theta$  هي الزاوية بين منحني القوة و منحني الانتقال، ويأخذ الحد  $\cos\theta$  قيمة مساوية الواحد عندما ينطبق منحني القوة على منحني الانتقال لتصبح العلاقة بالشكل:

$$W = F \cdot \ell$$

يقدر العمل أيضا في الجملة (SI) بواحدة الطاقة (الجول) وحيث

$W = Ij$  ويعطى مقدار التفاضلي  $\delta W$  من أجل انزياح لا متناهي في

الصغر  $d\ell$  بالعلاقة:

$$\delta W = F \cdot d\ell \quad (22-1)$$

١٢. يكون العمل موجبا أو سالبا، يقع على الجملة أو تقوم به الجملة، وسوف نصطلح على اعتبار أن قيمة العمل تكون سالبة  $W < 0$  عندما يقوم الوسط الخارجي بعمل على الجملة أي تناهى الجملة عملا من الوسط الخارجي، ويرافق ذلك ازدياد في طاقتها الداخلية وعلى العكس تكون قيمة العمل موجبة  $W > 0$  عندما تقوم الجملة بعمل على الوسط الخارجي، وتتناقص وبالتالي الطاقة الداخلية للجملة. تطبق هذه القاعدة على أنواع مختلفة من العمل الذي يمكن للجملة والوسط الخارجي أن يقوما به كل منهما على الآخر. فعملية رفع جسم عن سطح الأرض الخاضع لتأثير قوة الجاذبية الأرضية يتطلب صرف طاقة من الوسط الخارجي على الجملة معاكسة لقوة الجاذبية الأرضية وتعطى عبارة العمل بالشكل:

$$\delta W = -F_h dh \quad (23-1)$$

حيث  $F_h$  عبارة عن القوة المؤثرة على الجسم (تعاكس قوة الجاذبية وتساويها)  $dh$  الارتفاع اللامتناهي في الصغر الذي رفع إليه الجسم.

مثال (1): احسب العمل اللازم لرفع كتلة مقدارها  $1kg$  عن سطح الأرض إلى ارتفاع  $30cm$ .

الحل: تخضع الكتلة  $m$  عند سطح الأرض لقوة الجاذبية الأرضية  $F = mg$  حيث  $g$  تسارع الجاذبية الأرضية، ولرفع الجسم يجب تطبيق قوة (عمل) معاكسا لقوة الجاذبية وبالتالي:

$$W = -(1kg)(9.8m.sec^{-2})(0.30m) = -2.94J$$

كذلك هناك عمل التوتر السطحي الذي يتطلب طاقة من الوسط الخارجي ويعطى بالعلاقة:

$$\delta W = -\sigma ds \quad (24-1)$$

حيث  $\sigma$  التوتر السطحي، و  $ds$  تغير السطح.

وهناك أيضا العمل الكهربائي اللازم لتحريك شحنة كهربائية في حقل باتجاه تدرج الكمون وفي النقطة التي يكون فيها فرق الكمون مساويا  $d\psi$  وهو عمل يصرف على الجملة (يطبق على الجملة) ويعطى بالعلاقة:

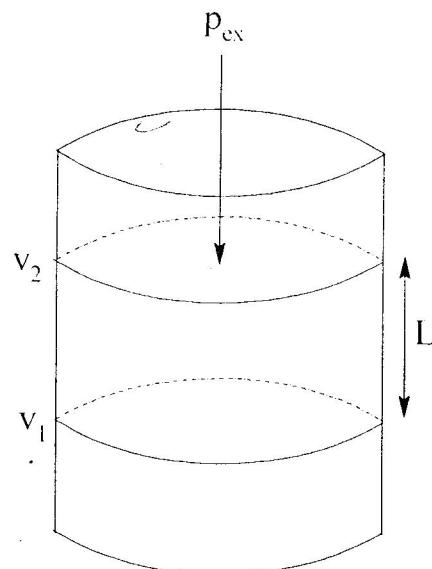
$$\delta W = -e d\psi \quad (25-1)$$

لكن أكثر ما يهمنا في الترموديناميك هو العمل الميكانيكي الناتج عن تمدد وانضغاط الغازات لفترض أنه لدينا أسطوانة مجهزة بمكبس مساحة مقطعة  $A$  ذو كتلة مهملة يتحرك دون احتكاك، الشكل (4-1) وضع فيها غاز، فإذا كان الضغط الخارجي المطبق  $P_{ex}$  أصغر من الضغط الداخلي للغاز  $P_{in}$  فعند ذلك تقوم الجملة بعمل قدرة:

$$\delta W = P_{ex} A \cdot L \quad (26-1)$$

وبما أن  $(A \cdot dL)$  يساوي إلى الحجم أثناء عملية التمدد، لذلك وبالتالي تصبح العلاقة (26-1) بالشكل:

$$\delta W = P_{ex} dV \quad (27-1)$$



الشكل (4-1): تمدد الغاز.

ولحصول على قيمة العمل المموافقة لـ تغيير حجم الغاز داخل الأسطوانة من القيمة  $V_1$  إلى  $V_2$  وحيث  $V_2 > V_1$  نكامل العلاقة (27-1)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \cdot dV = P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ex}(V_2 - V_1) \quad (28-1)$$

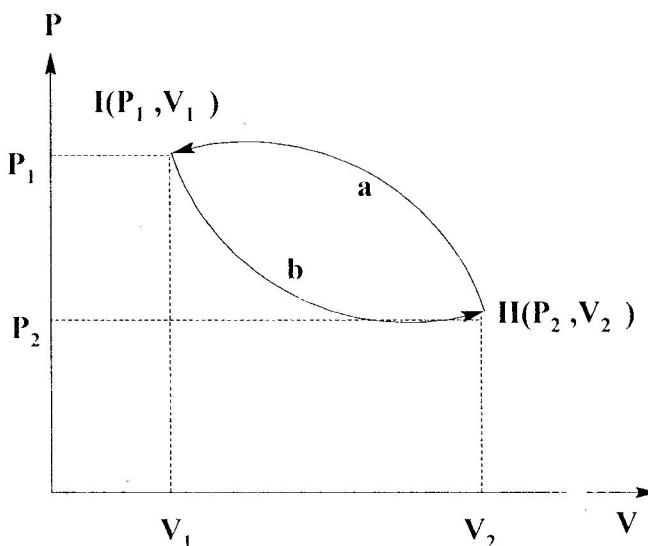
يرتبط مفهوم العمل بالعملية الترموديناميكية الجارية، ولهذا لا يمكن الحديث عن مخزون للعمل في جسم ما، وإنما تتعلق قيمة العمل بالطريق الذي تسلكه الجملة في أثناء العملية. كما هو ملاحظ من الشكل (5-1) فإن العمل الذي تقوم به جملة ما أثناء انتقالها من حالة ابتدائية ( $P_1, V_1$ ) إلى حالة نهائية ( $P_2, V_2$ ) وفق الطريق (b) يختلف بقيمةه عما هو عليه فيما لو انتقلت الجملة بين الوضعين السابقين وفق الطريق (a). تساوي قيمة  $W_b$  إلى المساحة الواقعة ما بين المنحني  $b$  والإحداثيات  $V_1, V_2$ ، في حين أن  $W_a$  يساوي المساحة المحصورة ما بين المنحني  $a$  والإحداثيات  $V_1, V_2$ ، وكما هو واضح من الشكل (5-1) فإن  $W_a > W_b$  بقدر المساحة المحصورة ما بين المنحنيين  $a$ ،  $b$ ، ويعبر عن ذلك بالشكل الرياضي الآتي:

$$W_b \neq W_a$$

أي:

$$\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \neq \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (29-1)$$

ويدل ذلك على أن العمل ليس تابع حالة.



الشكل (5-1): تغير قيمة العمل باختلاف المسار(طريق الانتقال).

### 9-1: العمليات التوازنية والعمل الأعظمي

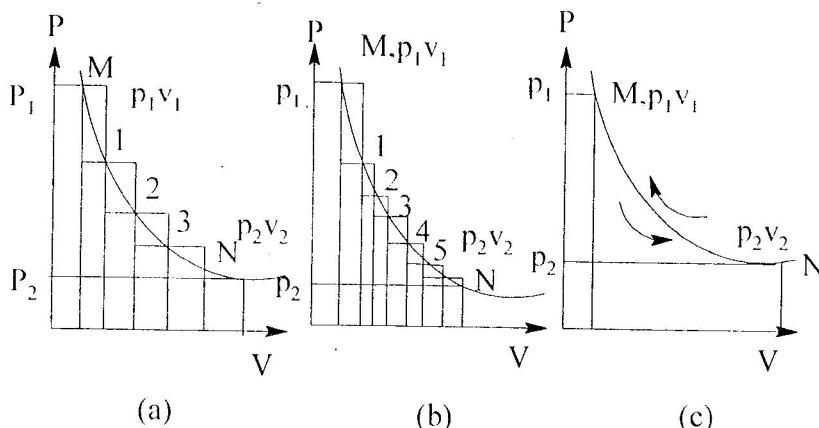
#### *Equilibrium processes and maximum work*

يستخدم في الترموديناميك مفهوم العمليات العكوسية وغير العكوسية بشكل كبير. يقصد بالعملية الترموديناميكية العكوسية تلك العملية التي تحدث بسرعة لا متناهية في الصغر (بطيئة جدا) وتمر بسلسلة من الحالات الأقرب ما تكون إلى التوازن والتي يمكن عكس اتجاهها لتمر بنفس الحالات التي مرت بها في الاتجاه المباشر عبر تغير ضئيل في قيم المتحولات. ولإيضاح ذلك سوف ندرس تتمة

غازية موضوعة داخل اسطوانة مجهزة بمكبس متحرك وضع عليه مجموعة من الأثقال متساوية الكتلة تمثل الضغط الخارجي  $P_{ex}$  حيث توجد الجملة الغازية في بداية العملية في حالة توازن مع هذا الضغط عند النقطة  $M$  كما في الشكل (6-1). عند نزع أحد الأثقال عن مكبس الأسطوانة ينخفض الضغط المطبق على الجملة الغازية بشكل فجائي مما يؤدي إلى تغير حجم الغاز داخل الأسطوانة نتيجة تمدد الغاز، وينتج عن ذلك وضع توازني جديد ممثلاً بالنقطة (1)، كما في الحالة (a) من الشكل (6-1)، وبتكرار هذه العملية عدد من المرات تنتقل الجملة في كل مرة إلى وضع توازني جديد  $N, 2, 3, 4, \dots$  وبفرض أن  $N$  تمثل آخر حالة توازنية للجملة تغيرات قيمتي المطبق عليها. يمثل الخط المنكسر السفلي  $MN$  في الحالة المذكورة تغيرات قيمتي الضغط والحجم، وتعطي المساحة المحصورة بين هذا الخط ومحور السينات قيمة العمل المنجز من قبل الجملة خلال عملية التمدد والمعبر عنه بالعلاقة:

$$W_e = \sum_i P_{ex,i} \Delta V_i \quad (30-1)$$

حيث  $W_e$  عمل التمدد



الشكل (6-1): العمل التوازني.

إذا أجرينا الآن العملية المعاكسة (انضغاط الغاز) وذلك بإضافة أثقال بشكل تدريجي على مكبس الأسطوانة، حيث نلاحظ في كل مرة نصيف فيها أحد الأثقال

يزداد الضغط المطبق على الغاز ويتفاوت حجمه، وتقر عند ذلك الجملة في أوضاع التوازن نفسها التي مر بها خلال عملية التمدد. يصف الخط المنكسر العلوي  $MN$  عملية انضغاط الغاز وتعطي المساحة المحصورة ما بين هذا الخط ومحور السينات قيمة العمل المصروف  $W_c$  على عملية الانضغاط.

كما هو واضح في الحالة  $a$  على الشكل (6-1) يكون العمل المصروف على انضغاط الغاز  $W_c$  أكبر من العمل الناتج عن تمدد الغاز  $W_e$  ( $W_c > W_e$ ) ويكون الفرق  $W_c - W_e$  مساويا المساحة المحصورة بين الخط المنكسر العلوي والسفلي. لتفاوت هذا الفرق نجري عملية التمدد والانضغاط للغاز بشكل مختلف نوعا ما. وذلك بتفاوت وزن كل ثقل من الأثقال بمقدار النصف مع الإبقاء على الوزن الكلي لهذه الأثقال ثابتا. نلاحظ بالنتيجة أن مقدار العمل الناتج من قبل الجملة على الوسط الخارجي (عمل تمدد) قد ازداد في حين أن مقدار العمل المصروف على الجملة (عمل الانضغاط) قد انخفض، وأصبح الفرق  $W_c - W_e$  أقل مما كان عليه، كما في الحالة  $b$  من الشكل (6-1). كذلك يزداد عدد النقاط التي تعبّر عن الحالات التوازنية للجملة على الخط المنكسر  $MN$ . ينبع مما سبق أنه ومن أجل تغيرات لا متناهية في الصغر في قيمة الضغط  $dp$  سوف ينطبق الخطان المنكسران للعمليتين المباشرة والعكسية على بعضهما كما في الحالة  $c$  من الشكل (6-1) وتفاوت الفرق

إلى الصفر ويكون في هذه الحالة العمل الناتج من قبل الجملة أعظميا في حين أن العمل المصروف على هذه الجملة يكون أصغريا، تدعى العمليات الترموديناميكية التي تتم وفق هذه الشروط بالعمليات العكوسية، وهي عمليات مثالية، وتعطى عبارة العمل لها بالشكل الآتي:

$$W_{rev} = W_{max} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (31-1)$$

تكون قيمة العمل في العمليات العكوسية أكبر من قيمة العمل في العمليات غير العكوسية.

$$W_{rev} > W_{irrev} \quad (32-1)$$

نشير إلى أن العمليات الحقيقة الجارية في الطبيعة هي عمليات غير عكوسية، مثل جريان الماء من الأماكن المرتفعة إلى الأماكن المنخفضة، تقدم الزمن ... الخ.

## 10-1: نص القانون الأول في الترموديناميك

### *The first law of thermodynamics*

يعتبر القانون الأول في الترموديناميك أحد القوانين الطبيعية الأساسية، وتم اكتشافه نتيجة جهود عدد كبير من العلماء نذكر منهم: حول، هيس، لومانوسوف، هيلموليتر ..... الخ. يعبر القانون الأول في الترموديناميك عن مبدأ احتفاظ الطاقة وتحولها، بمعنى آخر فإن الطاقة لا تخلق ولا تفنى وإنما تتحول من شكل إلى آخر، وأن ما يفقده جسم من طاقة يأخذه جسم آخر، بحيث تبقى طاقة جميع الأجزاء المشاركة في العملية الترموديناميكية ثابتة. بما أن الطاقة هي معيار الحركة، لذلك فإن هذا القانون يصف أيضاً وبشكل كمي التحولات المتكافئة للطاقة عندما تتحول الحركة من شكل إلى آخر، بحيث إن طاقتى الحركة الزائلة والمتولدة تكونان متكافتين.

رأينا سابقاً أن تبادل الطاقة بين الجملة والوسط الخارجي (باعتبارهما جملة مغلقة) يتم إما بشكل حرارة أو بشكل عمل أو كليهما معاً. عندما تمتضى الجملة كمية من الحرارة من الوسط الخارجي فإن هذه الطاقة لا تفنى وإنما تساهم في رفع مخزون الطاقة الداخلية للجملة، في حين أنه عندما تقوم الجملة بعمل فإنها تتجزء على حساب هذا المخزون الطاقي واستناداً إلى مبدأ احتفاظ الطاقة يمكن التعبير عن القانون الأول في الترموديناميك من خلال الصيغة الرياضية بالشكل الآتي:

$$\Delta U = q - W \quad , \quad Q = \Delta U + W \quad (33-1)$$

حيث:

$Q$ : حرارة ممتصة من الجملة

$\Delta U$ : تزايد طاقتها الداخلية

$W$ : العمل الذي قامت به

وحيث يتركز الاهتمام في هذه الحالة على قيمة العمل الذي تقوم به الجملة على الوسط الخارجي واصطلحنا على أن إشارة هذا العمل تكون موجبة.

ملاحظة: يركز بعض المؤلفين على قيمة العمل الذي يطبق على الجملة من الوسط الخارجي ويعتبرون أن هذا العمل تكون إشارته موجبة حيث كل ما يدخل إلى الجملة فهو موجب وكل ما يخرج من الجملة فهو سالب، لذلك يكتب القانون الأول في هذه الحالة بالشكل  $W = q + \Delta U$ ، وهي صيغة مكافئة للصيغة الأولى.

سوف نعتمد في هذا الكتاب العلاقة (33-1) كصيغة رياضية للقانون الأول في الترموديناميك إذا تبادلت الجملة عملاً لا متناهياً في الصغر  $dW$  وكمية من الحرارة لا متناهية في الصغر  $dq$  فيكون تغير الطاقة الداخلية للجملة المغلقة لامتناهياً في الصغر أيضاً ونكتب العلاقة (33-1) بالشكل الآتي:

$$dU = dq - dW$$

تعبر هذه العلاقة عن الشكل التقاضي للقانون الأول في الترموديناميك.

يكون تغير الطاقة الداخلية في العملية المغلقة الدورية مساوياً الصفر (أي عندما تنتقل الجملة من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية ثم تعود إلى الحالة الابتدائية) ونستطيع أن نكتب:

$$\oint dU = \oint dq - \oint dW = 0 \quad (34-1)$$

لنفترض أن العملية الدورية تتم دون أن تعود الطاقة الداخلية إلى قيمتها الابتدائية، وبفرض أن هذه الطاقة تزداد، يعني هذا أن تكرار هذه العملية المغلقة سيؤدي إلى تراكم الطاقة في الجملة والتي يمكن تحويلها إلى عمل مكافئ، وهذا يعني الحصول على عمل دون صرف طاقة مكافئة، لقد شغلت هذه الفكرة ذهن العلماء الأوائل وذلك من أجل بناء محرك دائم الحركة من النوع الأول، لكن دون جدوى وذلك لمخالفتها مبدأ انحصار الطاقة وبالتالي قانون الطبيعة العام.

## 11-1: التفاضلات التامة وغير التامة

### Full and non-full differentials

بعد تابع الطاقة الداخلية  $U$  تابع حالة، لأنه يعتمد على حالة الجملة فقط، ويساوي تكامل تفاضل تابع حالة على أي مسار لا على التعين الفرق بين قيمتي هذا التابع بين الحالتين. فمثلاً إذا انتقلت الجملة من الحالة  $a$  إلى الحالة  $b$  يكون:

$$\int_a^b dU = U_b - U_a = \Delta U \quad (35-1)$$

وبما أن التكامل مستقل عن المسار يدعى تفاضل تابع الحالة تفاضلاً تاماً، فالكميتان  $q$  و  $W$  ليس أي منهما تفاضلاً تاماً، وتعتمد تكاملات تفاضل  $q$  و  $W$  عند الانتقال من الحالة  $a$  إلى الحالة  $b$  على المسار المتبوع، لذلك تدعى تفاضلاتها غير تامة، ونستخدم الرمز  $\partial$  بدلاً من  $d$  للدلالة على التفاضلات غير التامة، فيمثل العمل المبذول لدى الانتقال من الحالة  $a$  إلى الحالة  $b$  على الشكل:

$$\int_a^b \partial W = W_b - W_a \quad (36-1)$$

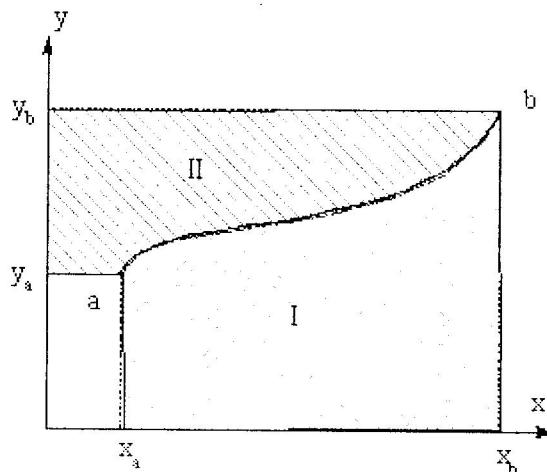
وتجدر الإشارة إلى أن نتيجة التكامل لم تكتب بالشكل  $W_b - W_a$  وذلك لأن مقدار العمل يعتمد على المسار الذي تسلكه الجملة بين الحالتين  $a$  و  $b$ . فمثلاً عندما يترك الغاز ليتمدد فإن مقدار العمل الناتج خلال ذلك يتباين من الصفر (عندما يتمدد الغاز إلى الفراغ) إلى قيمة أعظمية عندما يجري تمدد الغاز بشكل عكوس.

إذا امتصت جملة مقداراً لا متناهي في الصغر من الحرارة  $\partial q$  وكذلك إذا أخضعت الجملة إلى عمل لا متناهي في الصغر، فإن ذلك يقابل تغيراً في الطاقة الداخلية لا متناه في الصغر على الشكل:

$$dU = \partial q - \partial W \quad (37-1)$$

وقد استخدم  $d$  مع  $U$  لأنها تفاضل تام و  $d$  مع  $q$  و  $W$  لأنهما تفاضلان غير تامين وبكلام آخر،  $U$  هي تابع حالة للجملة، أما  $q$  و  $W$  في تحول ما فتعتمدان على المسار المتبوع.

تجدر الملاحظة أن مجموع تفاضلين غير تامين يمكن أن يكون تفاضلا تاما. لندرس كتوضيح على ذلك المسار من  $a$  إلى  $b$  في الشكل (7-1). يمكن تحديد المسار بمنحنى صيغته  $y = y(x)$  يصل بين  $a$  و  $b$ .



الشكل (7-1): مسار جملة عند الانتقال من حالة إلى حالة.

إن التفاضل  $dz = ydx$  ليس تفاضلا تاما:

$$\int_a^b dz = z = \int_a^b ydx = I \quad (\text{المساحة}) \quad (38-1)$$

لأن هذه المساحة تعتمد على المسار بين  $a$  و  $b$  كما هو مبين في الشكل:

أما التفاضل  $dz = d(xy) = ydx + xdy$  فهو تفاضل تام، وبما أن  $d(xy) = d(x)y + xdy$  إذن:

$$\int_a^b dz = \Delta z = \int_a^b d(xy) = x_b y_b - x_a y_a \quad (39-1)$$

ومن الشكل (7-1) يتضح السبب الذي يجعل من  $dz = ydx + xdy$  تفاضلاً تماماً، فتكامل  $dz$  من  $a$  إلى  $b$  يمكن أن يكتب بالشكل:

$$\int_a^b dz = \Delta z = \int_a^b ydx + \int_a^b xdy = S_H - S_I \quad (40-1)$$

حيث  $S$  تمثل المساحة، يكون مجموع مساحة هاتين المنطقتين مستقلاً عن شكل المنحني (المسار) بين  $a$  و  $b$  ، إذا كان  $\int dz$  مستقلاً عن المسار بين النقاط في قال إن  $dz$  تفاضل تام. تكون المقادير الترموديناميكية مثل  $U, S, G, H$  تفاضلات تامة لأن قيمتها تعتمد على متغيرات الحالة، وليس على المسار الذي تتبعه الجملة، وهناك اختبار بسيط لمعرفة فيما إذا كان التفاضل تام أم لا.

## 12-1: اختبار التام

يمكن أن يعين التفاضل الكلي  $dz$  لمقدار  $z$  في حالة جملة ليس لها سوى درجتي حرية مستقلتين فقط، بالتفاضلين  $dx, dy$  لمقدارين آخرين  $x, y$  وبشكل عام:

$$dz = M(x,y)dx + N(x,y)dy \quad (41-1)$$

وللوضوح اختبار التام، لعتبر التابع  $z$  الذي تفاضله تام، فإذا كانت قيمة  $z$  محددة في كل نقطة في المستوى  $x, y$  فإن هذا يقتضي أن تكون تابعاً لكل من  $x, y$  ، فإذا كان  $(f(x,y) = z)$  إذن:

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (42-1)$$

وبمقارنة العلقتين (41-1) و (42-1) نجد:

$$M(x,y) = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad N(x,y) = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (43-1)$$

وبما أن المشتقات الجزئية المختلطة متساوية:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (44-1)$$

وبالتالي:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (45-1)$$

إن تحقق هذه العلاقة هو شرط كي يكون  $dz$  تفاضلاً تماماً، ويدعى هذا معيار أوبلر (Euler) للنظام. كما أن لهذه العلاقة فائدتها في الحصول على العلاقات بين مشتقات التوابع الترموديناميكية.

لتوسيع استخدام العلاقة (45-1)، لندرس التفاضل  $dz = ydx$ ، وبما أن  $dz = ydx$  وبالتالي العلاقة (45-1) غير محققة وهذا يعني أن  $dz = ydx$  ليس تفاضلاً تماماً، ومن جهة ثانية يكون  $N = x$ ،  $M = y$  تفاضلاً تماماً:  $dz = ydx + xdy$

$$\left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = 1 \quad \text{و} \quad \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 1 \quad \text{متحققان للعلاقة (45-1)}.$$

مثال (2):

بين أن تفاضل الحجم  $dV$  لغاز مثالي هو تفاضل تام.

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

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

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

وبما أن المشتقات الجزئية المختلطة متساوية، فإن  $V$  هو تابع حالة للجملة، وهذا صحيح دائماً من أجل تابع قابل للتفاضل، ولكن السؤال هو هل  $V$  تابع حالة

للحملة عندما  $dV = M(P, T)dP + N(P, T)dT$  تكون الإجابة على هذا السؤال هي التي تحدد هل  $dV$  تفاضل تام أم لا.

## 13-1: العمل في مختلف العمليات

### Work in different processes

غالباً ما يكون الشكل الوحيد للعمل الذي تقوم به الجملة في العملية الترموديناميكية هو عمل تمدد - انضغاط. يعبر عن عمل التمدد بعلاقات مختلفة ناتجة عن معادلة الحالة للغاز المثالي ( $PV = nRT$ ) وحيث تطبق العلاقات الترموديناميكية بشكل أساسي على الجمل الغازية لأنها أبسط الجمل. نميز في أقسام حساب العمل الحالات الآتية:

#### 1- العمل ضد الفراغ

يكون الضغط الخارجي في هذه الحالة  $P_{ex} = 0$  أي أن الغاز لا يقوم بأي عمل وذلك لأن المكبس لا يندفع بالنسبة لأي شيء (انظر الشكل 4-1) ويكون في هذه الحالة:

$$dW = 0 \Rightarrow W = 0$$

(46-1)

#### 2- العمل ضد ضغط ثابت

46

يتمدد الغاز في هذه الحالة حتى يتساوى ضغط الغاز مع الضغط الخارجي أو حتى يجبر المكبس على التوقف، ويكون خلال التمدد الضغط الخارجي  $P_{ex}$  ثابتاً. وبالتالي فإذا مسح المكبس حجماً  $dV$  فيكون العمل الذي يقوم به الغاز مساوياً  $P_{ex} \cdot dV$ . ويكون العمل الكلي عندما يتغير حجم الغاز من  $V_1$  إلى  $V_2$  هو.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \cdot dV = P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ex}(V_2 - V_1) \quad (47-1)$$

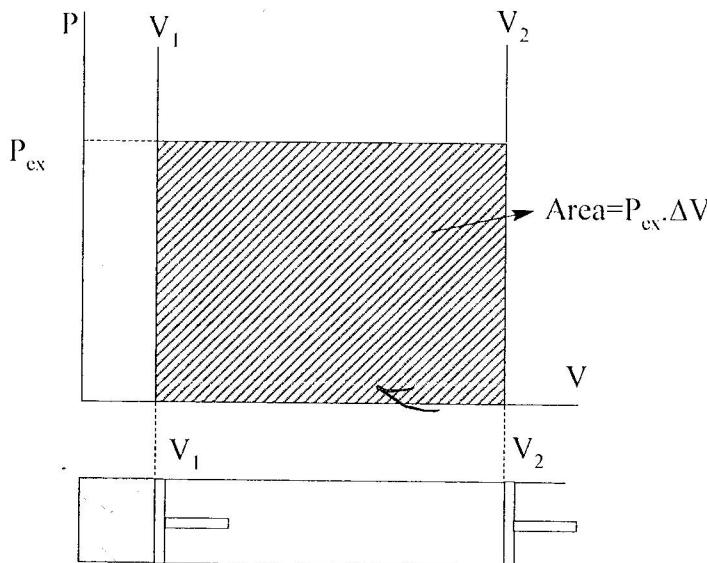
ويكون العمل الذي تقوم به الجملة هو:

$$W = P_{ex} \cdot \Delta V$$

(48-1)

يشير الرقمان (1) و (2) إلى الحالتين الابتدائية والنهائية.

يوضح الشكل الآتي التمثيل البياني للعمل الذي تقوم به الجملة (بغض النظر عن الإشارة) أثناء التمدد بالنسبة للضغط الخارجي، ويلاحظ أن هذا العمل يساوي المساحة تحت الضغط  $P_{ex}$  والمحصورة بين  $V_1$  و  $V_2$ .



الشكل (8-1): التمثيل البياني لعمل التمدد.

لاحظ أن العمل الناتج يعتمد على الضغط الخارجي وليس على ضغط الغاز، فيمكن أن يتغير ضغط الغاز داخل الأسطوانة وذلك تبعاً للتغير الحجم إلا أن العمل الناتج مستقل عن هذا التغير.

### 3 - العمل العكوس

عندما يتمدد الغاز بصورة عكوسه يكون الضغط الخارجي في كل الأوقات أصغر بكمية لا متناهية في الصغر من ضغط الغاز، ولكن يمكن للضغط الداخلي أن يتغير في أثناء التمدد، ولهذا يمكن عند حساب العمل أن نكتب  $P_m = P_{ex}$  خلال التمدد العكوس ويكون وبالتالي العمل خلال تغير في الحجم لا متناهياً في الصغر مساوياً:

$$dW = P_{ex} dV = P_{in} dV \quad (49-1)$$

وبكون العمل الكلي الذي تقوم به الجملة (الغاز) عند تغير الخجم من  $V_1$  إلى  $V_2$  مساويا تكميل العلاقة السابقة:

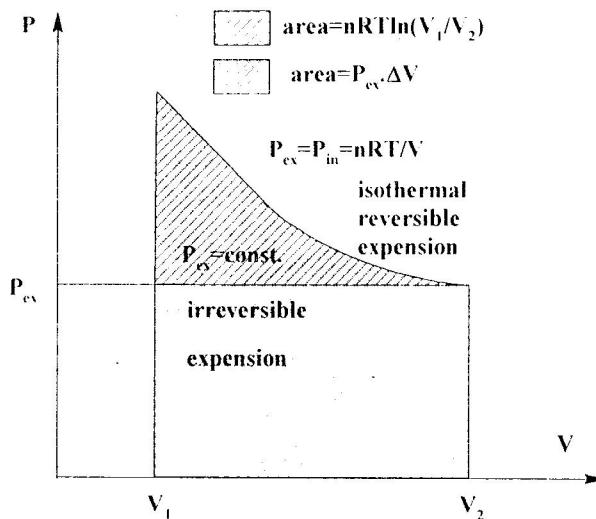
$$W_r = \int_{V_1}^{V_2} P_{in} dV \quad (50-1)$$

لا يكون  $P_{in}$  ثابتا خلال التمدد وذلك لأن قيمة هذا الضغط متعلقة بحجم الغاز ولذلك فإذا عرفنا علاقة الضغط بالحجم (معادلة الحالة للغاز المثالي) نستطيع التعويض في العلاقة السابقة ونكملي ونحصل على:

$$\begin{aligned} W_r &= \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned} \quad (51-1)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أنه عندما  $V_2 > V_1$  (تمدد الغاز) يكون  $W_r > 0$  وبالتالي يكون العمل موجبا ويعني ذلك أن الجملة قد قامت بعمل على الوسط الخارجي، وعندما يكون  $V_1 > V_2$  (انضغاط الغاز) يكون  $W_r < 0$  وبالتالي يكون العمل سالبا ويعني ذلك أن الوسط الخارجي قام بعمل على الجملة (هذا حسب الاصطلاح الذي افترضناه) وهو أن العمل يكون موجبا عندما تقوم به الجملة على الوسط الخارجي.

تفسر العلاقة (51-1) بيانيا كما في الشكل (9-1)، فالعمل يمثل بالمساحة تحت المنحني متساوي الدرجة عندما يتمدد الغاز بصورة عكوسية متساوية الدرجة ونلاحظ أن هذا العمل يكون أكبر من العمل الذي يقوم به الغاز خلال التمدد تحت ضغط ثابت، أي أن العمل خلال تحول عكوس يكون أكبر من العمل خلال تحول غير عكوس وذلك لأن  $P_{ex} = P_{in}$  وهذه يعني أن القوتين الدافعتين تكونان متكافئتين.



الشكل (I-9): التفسير البياني للعمل.

لا يمكن الحصول على عمل أكبر من هذا العمل لأن ازدياد القوة المعاكسة ولو بصورة لا متناهية في الصغر سيؤدي إلى الانضغاط، بذلك يدعى بالعمل الأعظمي (*maximum work*). نستنتج مما سبق أن العمل الأعظمي الناتج عن جملة عمل بين حالتين ابتدائية ونهائية محددين يمكن أن نحصل عليه من الجملة عندما نعمل بصورة عكوسية، أي عندما تكون الجملة أقرب إلى التوازن، ولكننا نحصل في هذه الحالة على تحول بطيء جداً.

مثال (3):

273

يُخضع مول من غاز مثالي في الحالة الابتدائية ( $P = 5 \text{ atm}$  ,  $T = 237 \text{ K}$ ) لتحول بحيث يصبح حجمه النهائي  $V_2 = 2V_1$  فاحسب العمل الناتج في الحالتين:

أ- تحول عكوسى متساوى الدرجة.

ب- تحول غير عكوسى بالنسبة لضغط خارجي  $P_{ex} = 2 \text{ atm}$

الحل :

أ- خلال التحول العكوسى نطبق العلاقة:

$$\begin{aligned}
W_r &= nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \ln\left(\frac{2V_1}{V_1}\right) \\
&= (1 \text{ mol})(8.3 \text{ J/K.mol})(273K) \ln 2 \\
&= 1573 \text{ J}
\end{aligned}$$

بـ- خلال التحول غير العكسي نطبق العلاقة:

$$\begin{aligned}
W &= P_{ex}(V_2 - V_1) = P_{ex}(2V_1 - V_1) \\
&= P_{ex}V_1
\end{aligned}$$

وبالتالي يجب حساب قيمة  $V_1$  باستخدام معادلة الحالة:

$$P_1V_1 = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$V_1 = \frac{1 \times 0.082 \times 273}{5} = 4.48 \text{ lit}$$

وبالتالي:

$$\begin{aligned}
W &= (2 \text{ atm})(4.48 \text{ lit}) \\
&= 8.96 \text{ L.atm} = 907.9 \text{ J} \\
&\quad (1 \text{ L.atm} = 101.33 \text{ J})
\end{aligned}$$

نلاحظ أن  $|W_r| > |W|$  وحيث أن إشارة العمل موجبة ويعني هذا أن الغاز قد قام بعمل على الوسط الخارجي، وتنافص بالتالي طاقته الداخلية.

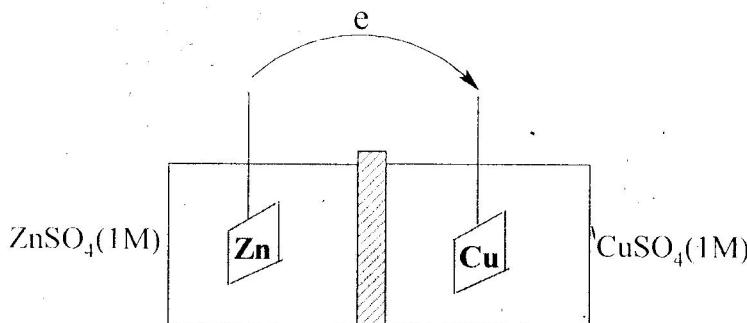
## 14-1 - العمل الكهربائي *The electrical work*

عندما تنتقل شحنة مقدارها  $(dQ)$  بين فرق في الكمون قدره  $\Delta\phi$  فإن العمل الكهربائي يعطى بالعلاقة:

$$W_{elec} = \int \Delta\phi dQ = Q \cdot \Delta\phi \quad (52-1)$$

حيث تقدر  $Q$  بالكولون ( $C$ ) وفرق الكمون  $\Delta\phi$  بالفولت ( $V$ ).

نحصل على العمل الكهربائي عادة من الأبيال نتيجة تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية. الذي يحدث في الأبيال هو انتقال في الإلكترونات بين فرق في الكمون ينتج عن نصف الخلية. لنوضح ذلك في بيل دانييل كما في الشكل الآتي:



الشكل (10-1): تمثيل تخطيطي لبيل دانييل

تنقل الإلكترونات من المصعد  $Zn$  إلى المهدب  $Cu$  نتيجة التفاعلات

النصفية:



وتنتفق نتيجة ذلك الأيونات  $SO_4^{2-}$  عبر الحاجز المسامي بمعدل يكافي تماماً تدفق الإلكترونات في الدارة الخارجية.

تكون القوة المحركة الكهربائية القياسية لهذا البيل  $E^0 = +1.1 \text{ V}$  ويكون التفاعل تلقائياً. أي تميل أيونات النحاس للترسب على مسri النحاس ويميل الزنك إلى الانحلال في المحلول على شكل أيونات  $Zn^{2+}$  وذلك حتى ينتهي مسri الزنك تماماً أو تنتهي أيونات النحاس، يمكن أن يتم العمل في بيل دانييل بشكل عكسي وذلك بوصول المساري إلى منبع خارجي يعطي قوة محركة كهربائية قدرها  $E_{ex} \sim +1.1 \text{ V}$  (وهي مكافئة القوة المحركة للبيل) أي يكون لدينا وضع قريب جداً من وضع التوازن، ويكون عندئذ التفاعل بطيناً جداً أي أنه عكسي. عندما يتآكسد مول واحد من الزنك

ويرجع مول واحد من النحاس في الوقت نفسه. فيعطي العمل الكهربائي الأعظمي بالعلاقة:

$$W_{e ec} = Q \cdot E^0 = nFE^0 \quad (53-1)$$

حيث  $Q = nF$  الشحنة المارة و  $F$  الفرادي (96487C) و  $n$  عدد الإلكترونات المارة و  $E^0$  القوة المحركة الكهربائية القياسية لخلية.

مثلاً (4):

احسب العمل الكهربائي الحاصل في بيل دانييل عندما يتاكسد مول من الزنك ويرجع في الوقت نفسه مول واحد من النحاس بصورة عكوسية.

الحل:

نطبق العلاقة السابقة وحيث  $2 = n$  و  $E^0 = 1.1 V$

$$\begin{aligned} W_{e ec} &= 2(96487)(+1.1V) \\ &= 2122714.4 CV = 212271.4 J \end{aligned}$$

## 15-1: الحرارة والسعنة الحرارية:

### *Heat and heat capacity*

ترتفع درجة حرارة الجملة عندما تمتصل الجملة كمية من الحرارة. إذا امتصت الجملة كمية من الحرارة لا متناهية في الصغر  $dq$  فيتناسب ارتفاع درجة الحرارة مع كمية الحرارة الممتصة أي  $dq \propto dT$  ونستطيع أن نكتب:

$$dq = C dT \quad (54-1)$$

تعتمد قيمة الثابت  $C$  على تركيب ودرجة حرارة الجملة وحالتها الفيزيائية، يدعى هذا الثابت بالسعنة الحرارية للجملة.

لـ  $C$  العارض بين الماء وأجسام بحسب درجة الحرارة التي يعادلها عندما تكون قيمة  $C$  كبيرة فإن انتقال كمية محددة من الحرارة إلى الجملة سيؤدي إلى ارتفاع طفيف في درجة الحرارة (مثل الماء) وهذا ما يفسر التغير البطيء في درجة حرارة البحار والمحيطات صيفاً وشتاءً، أي أنها تكون مختلفة عن درجة

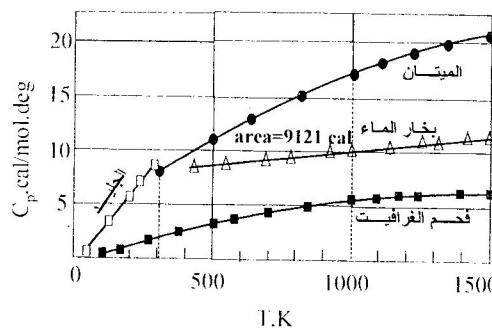
حرارة الجو. عندما تكون قيمة السعة الحرارية صغيرة فإن كمية الحرارة ذاتها ستبسبب ارتفاعاً كبيراً في درجة حرارة الجملة (مثل المعادن).

تعتمد قيمة الثابت  $C$  على حجم الجملة أو كتلتها فالجسم الكبير يحتاج إلى حرارة أكثر من الجسم الصغير لرفع درجة حرارتها إلى الدرجة نفسها، لذلك فالسعة الحرارية هي خاصة سعوية. اعتمدت كمية معينة من المادة وهي المول لمقارنة قيم  $C$  عند ذلك تدعى السعة الحرارية لمول من المادة بالسعة الحرارية المولارية ويرمز لها بـ  $C_m$ .

تعلق قيمة الثابت  $C$  أيضاً بالشروط التي يتم فيها انتقال الحرارة إلى الجملة، فإذا تم الانتقال عند حجم ثابت دعيت بالسعة الحرارية تحت حجم ثابت  $C_V$  وإذا تم الانتقال عند ضغط ثابت دعيت بالسعة الحرارية تحت ضغط ثابت  $C_P$ ، وتختلف  $C_V$  عن  $C_P$  حيث تأخذ  $C_P$  بالحساب العمل الذي تقوم به الجملة عندما تأخذ كمية من الحرارة، ويمكن تعريفها بالعلاقة:

$$C_V = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad C_P = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_P \quad (55-1)$$

يبين الشكل الآتي تغير  $C_P$  مع درجة الحرارة لثلاث مواد مختلفة، الميتان والماء وفحm الغرافيت. نلاحظ أن  $C_P$  تتعلق بالحالة الفيزيائية للمادة كما هو واضح من تغير  $C_P$  للماء، ونلاحظ أيضاً أنه من أجل بخار الماء هناك علاقة خطية بين  $C_P$  و  $T$ .



الشكل (55-1): تغير  $C_P$  بتابعية درجة الحرارة للماء والميتان وفحm الغرافيت

تعطى العلاقة بين السعة الحرارية ودرجة الحرارة بالنسبة للماء بالشكل:

$$C_p = a + bT \quad (56-1)$$

بينما تكون أكثر تعقيداً بالنسبة للميثان وفحم الغرافيت ويكون لها الشكل الآتي:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (57-1)$$

حيث  $a, b, c$  ثوابت يتم اختيارها بحيث تحقق أفضل تطابق مع النتائج التجريبية لحساب كمية الحرارة من العلاقة (54-1) يكون:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (58-1)$$

وبالتالي لابد من معرفة تغيرات  $C$  بتابعية درجة الحرارة.

الجدول (I-1) قيم الثوابت

	$a$ ( $J K^{-1} mol^{-1}$ )	$b$ ( $J K^{-2} mol^{-1}$ )	$c$ ( $J K mol^{-1}$ )
<i>Gases (in temperature range 298 to 2000K)</i>			
$He, Ne, Ar, Xe$	+20.79	0	0
$S$	+22.01	$-0.42 \times 10^{-3}$	$+1.51 \times 10^5$
$H_2$	+27.28	+3.26	+0.50
$O_2$	+29.95	+4.18	-1.67
$N_2$	+28.58	+3.76	-0.50
$S_2$	+36.48	+0.67	-3.75
$CO$	+28.41	+4.10	-0.45
$F_2$	+34.56	+2.51	-3.51
$Cl_2$	+37.03	+0.67	-2.84
$Br_2$	+37.32	+0.50	-1.25
$I_2$	+37.40	+0.59	-0.71
$CO_2$	+44.22	+8.79	-8.62
$H_2O$	+30.54	+10.29	0
$H_2S$	+32.68	+12.38	-1.92
$NH_3$	+29.75	+25.10	-1.55
$CH_4$	+23.64	+47.86	-1.92
$TeF_6$	+148.66	+5.78	-29.29
<i>Liquids (From melting point to boiling point)</i>			

$I_2$	+80.33	0	0
$H_2O$	+75.48	0	0
$NaCl$	+66.9	0	0
$C_{10}H_8$	+79.5	$+407.5 \times 10^{-3}$	0
<i>Solids (From 298K to Melting point, or 2000K)</i>			
$C$ (graphite)	+16.86	$+4.77 \times 10^{-3}$	$-8.54 \times 10^3$
$Al$	+20.67	+12.38	0
$Cu$	+22.63	+6.28	0
$Pb$	+22.13	+11.72	+0.96
$I_2$	+40.12	+49.79	0
$NaCl$	+45.94	+16.32	0
$C_{10}H_8$	+115.9	+937	0

## 16- توابع الحالة والمشتقات

### *State functions and differentials*

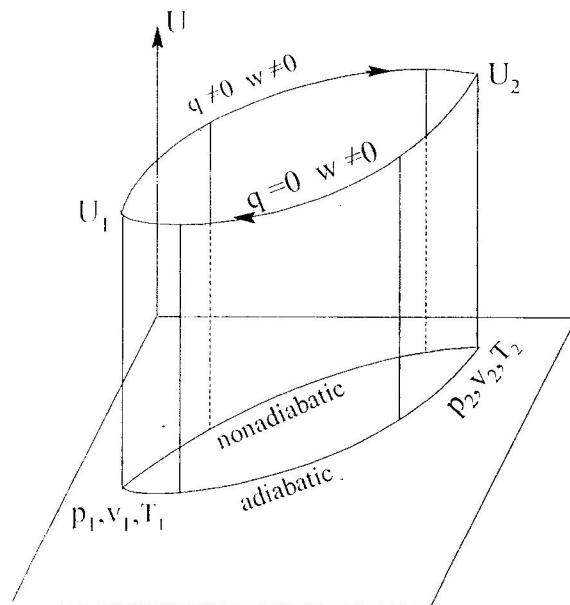
يعتمد التصنيف العام لخواص الجملة على ما إذا كانت أية خاصية تتعلق بكمية المادة الموجودة في الجملة أم لا. لذلك قسمت خواص الجملة إلى نوعين، متغيرات سعوية تعتمد على كمية المادة ومتغيرات شدية مستقلة عن كمية المادة. لكن في الترموديناميك يجب أن نميز بين الكميات و الخواص التي تعتمد على ما يحدث للجملة عند حدوث تحول ما وبين تلك التي لا تتعلق بما يحدث عند حدوث التحول، أي خواص لحالة الجملة. فالعمل الذي تقوم به الجملة يعتمد على ما يحدث للجملة، فإننا لا نستطيع أن نقول إن الجملة تمتلك كمية من العمل أو أن لها عماله قيمة محددة. في حالة معطاة، وعلى العكس من ذلك نستطيع أن نقول إن الجملة تمتلك كمية من الطاقة الداخلية في حالة معينة.

تدعى خواص حالة الجملة تتابع الحالة (state functions) ومنها الطاقة الداخلية، الحجم والضغط ودرجة الحرارة والكتافة والإنتالبيا والطاقة الحرية وقرينة الانكسار ..... الخ. يعرف تابع الحالة بأنه كل خاصية لحالة الفائمة للجملة يكون مستقلًا عن الطريق الذي وصلت بها الجملة إلى حالتها. تدعى الخواص التي تعتمد

أي من المواجهة التي لم تأبوا حمل :

على الطريق الذي تسلكه الجملة للانتقال من حالة لأخرى بتوسيع الطريق مثل كمية الحرارة والعمل.

يمكن إيضاح الفرق بين تابع الحالة وتتابع الطريق بأخذ التغيرات المرافقة لتمدد وانضغاط غاز (أو أية مادة). إذا كانت الحالة الابتدائية للجملة  $(P_1, V_1, T_1)$  حيث تكون الطاقة الداخلية  $U_1$ ، وعند انتقال الجملة إلى الحالة النهائية  $(P_2, V_2, T_2)$  وتكون الطاقة الداخلية  $U_2$  خلال طريقين، كما في الشكل الآتي:



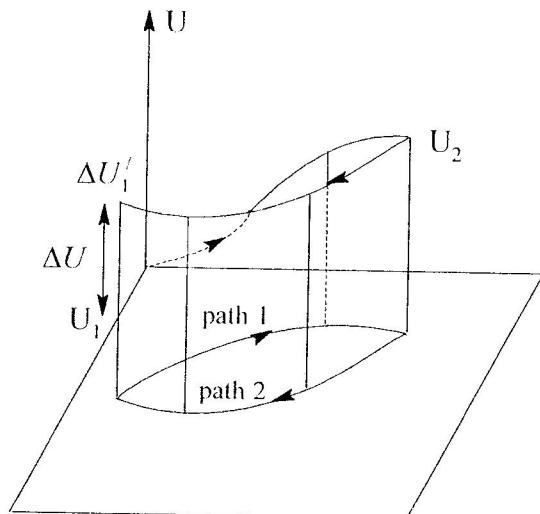
الشكل (12-1): الفرق بين تابع الحالة وتتابع الطريق.

- الطريق الأول يحدث فيه انضغاط كظوم وفي هذه الحالة يكون  $q=0$  وهناك عمل يتم على الجملة  $W \neq 0$ .

- الطريق الثاني يحدث فيه انضغاط غير كظوم ويكون في هذه الحالة  $W \neq 0$  ، وبما أن  $U_1$  و  $U_2$  لهما القيمة نفسها في الطريقين، لكن هناك في الطريق الثاني كمية من الحرارة فقدت من الجملة  $q$  ومن ثم فإن العمل خلال الطريق الثاني  $W$  لا يساوي العمل خلال الطريق الأول. يتضح هنا تماما الفرق بين تابع الحالة

وتتابع الطريق. فالطاقة الداخلية النهائية  $U_2$  هي نفسها وكذلك  $U_1$  ومن ثم فإن  $U$  تتابع حالة، بينما تختلف قيمتي العمل في كل من الطريقين وكذلك قيمة  $q$  ولذلك فقيمة العمل وكمية الحرارة ليستا توابعاً لحالات وإنما توابعاً لطريق.

يعتبر القانون الأول في термодинамика تابع حالة، وذلك لأن له لو لم يكن كذلك فإننا نستطيع الحصول على عمل من لا شيء (محرك الدائم). لتوضيح ذلك نفترض أن الطاقة الداخلية  $U$  ليست تابع حالة وبالتالي فإن قيمتها ستعتمد على الطريق الذي تسلكه الجملة أثناء انتقالها من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، فعندما تنتقل الجملة من الحالة  $U_1$  إلى الحالة  $U_2$  خلال الطريق (1) وهذا عدنا بالجملة إلى الحالة الابتدائية خلال الطريق (2)، كما في الشكل (13-1)، إذا لم تكون  $U$  تابع حالة فستكون قيمته  $U$  ويمكن أن لا تكون متساوية  $U$ . إذا غيرنا حالة الجملة من  $(P_1, V_1, T_1)$  إلى  $(P_2, V_2, T_2)$  وعدهنا بالجملة إلى الحالة  $(P_1, V_1, T_1)$  فسوف تتغير الطاقة الداخلية خلال هذه العملية، ونكون قد ولدنا كمية من الطاقة الداخلية متساوية  $U_1 - U_2$  والتي يمكن بدورها تحويلها إلى عمل مفيد من لا شيء. إلا أنه من حقائق الحياة التي لا تقبل الجدل فقد أثبتت التجربة أن المحرك الدائم من النوع الأول لا يمكن الحصول عليه، ونعود وبالتالي إلى أن الطاقة لا يمكن أن تخلق.



الشكل (13-1): القانون الأول في الترمودينامي تابع حالة

عندما تنتقل الجملة خلال تحول ما فإن الطاقة الداخلية سوف تتغير من القيمة  $U_1$  إلى القيمة  $U_2$  ويمكن حساب التغير في الطاقة الداخلية الكلية وذلك بجمع التغيرات الامتاهية في الصغر  $dU$  ويكون:

$$\Delta U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 \quad (59-1)$$

تكون قيمة  $\Delta U$  المحسوبة مستقلة عن الطريق الذي تسلكه الجملة، ومن أجل الحالتين  $U_1$  و  $U_2$  تعطي جميع الطرق القيمة ذاتها لـ  $\Delta U$  وبالتالي نقول إن  $dU$  هو تفاضل تام.

على العكس من ذلك فإن إعطاء كمية من الطاقة الحرارية لا متناهية في الصغر  $dq$  إلى جملة وعند انتقال الجملة خلال طريق ما، تكون كمية الحرارة الكلية المضافة إلى الجملة ماهي إلا مجموع التغيرات الامتاهية في الصغر  $dq$  بعضها إلى بعض ويكون:

$$q = \int_{path} dq \quad (60-1)$$

بمقارنة العلاقات (59-1) و (60-1) نلاحظ الفروق التالية:

1- لم نكتب  $\Delta q$  وذلك لأن  $q$  ليست تابع حالة ولا يمكن التعبير عن كمية الحرارة المضافة بالشكل  $q_2 - q_1$ .

2- يجب أن نحدد الطريق لأن  $q$  تعتمد على الطريق الذي تسلكه الجملة.

وبالتالي فإن  $dq$  تفاضل غير تام، ونقول الشيء نفسه بالنسبة للعمل.

نستطيع الآن تطوير فكرة التفاضل التام لإقرار نتائج كمية الطاقة والحرارة والعمل. نأخذ تابع الحالة  $U$  كتابع للحجم ودرجة الحرارة (أو للضغط ودرجة الحرارة أو للحجم والضغط) ونكتب ذلك بالشكل  $(U, V, T)$  فإذا تغير أحد المتحولين بمقدار لا متناه في الصغر ول يكن الحجم مثلاً فيمكن أن نكتب.

$$U(V+dV, T) = U(V, T) + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (61-1)$$

وإذا تغيرت درجة الحرارة يمكن أن نكتب:

$$U(V, T+dT) = U(V, T) + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (62-1)$$

أما إذا تغير الحجم ودرجة الحرارة معاً يكون:

$$U(V+dV, T+dT) = U(V, T) + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (63-1)$$

ويكون تغير الطاقة الداخلة بين الحالتين  $U(V, T)$  و  $U(V+dV, T+dT)$  لا متناهي في الصغر ويساوي  $dU$  وبالتالي يكون:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (64-1)$$

تدل هذه العلاقة على أن أي تغير لا متناهي في الصغر في قيمة  $U$  يتاسب مع التغيرات اللامتناهية في الصغر لكلا المتحولين وتكون ثوابت التنساب هي المشتقات الجزئية. غالباً يكون للمشتقات الجزئية معانٍ فيزيائية.

نورد فيما يلي علاقات المشتقات الجزئية.

1- إذا كان  $f$  تابعاً لمتحولين  $y, x$  فعند تغير المتحولين بالمقدار  $dx, dy$  فسيتغير التابع بالمقدار  $df$  أي:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (65-1)$$

يمكن أن نكتب المشتقات الجزئية في أي ترتيب كان أي:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

وبصورة عامة:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_y \right]_y = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

2- إذا كان المتحولان  $x, y$  يتعلقان بالمتحول  $z$  (مثلا  $T, V, P$ ) فيمكن أن

نكتب:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z$$

3- إذا كانت المتحولات  $x, y, z$  متعلقة بعضها ببعض يكون:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}$$

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

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

## 17-1: تغيرات الطاقة

### 17-1: تغيرات الطاقة الداخلية تحت حجم ثابت:

يكون الحجم في هذه الحالة ثابتا وبالتالي التحول لا يتضمن عملا، كما في حالة التفاعلات التي لا تحوي غازات أو في حالة التفاعلات الجارية في القبلة المسعرية، من خلال القانون الأول في الترموديناميك حيث  $V = \text{const}$  وبالتالي

$dW = 0$  يكون:

$$dU_V = dq_V \quad (66-1)$$

وبيما أن  $q = CdT$  وبما أن الحجم ثابت يكون  $C = C_V$  أي:

$$dU_V = C_V dT \quad (67-1)$$

١٨ يُكتَبُ بِعَرَابِهِ تَمَّ الدَّالُ هَلِمَ أَكُوكُ عَلَىِ الْفَنَكِبِ لَمْ يَرِ  
صَدَّهُ مَوْجِيٌّ - سَابِ سَرِّي



مكتبة  
A to Z