كلية العلوم

القسم : **الفيزياء**

السنة : **الثانية**

المادة :ترموديناميك

المحاضرة : التاسعة /نظري/كتابة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

وبالنسبة لدورة كارنو العكوسة باستثناء الغاز المثالي نجد أن

$$M = \frac{Q + Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\left(1 + \frac{Q_2}{Q_1}\right) = \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) \quad \Big| \quad \sum \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

أي أن مجموع كميات الحرارة المختزنة يساوي إلى الصفر

التكاملات على سطح مغلق

$$\int_{AoB} \frac{dQ}{T} + \int \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ}{T}$$

$$\rightarrow \boxed{dS = dQ}$$

وبالتالي فإن التفاضل هو $\frac{dQ}{T}$

تفاضل تام ترمز له بـ dS وبالتالي:

هذه العلاقة السابقة نجد أن التكامل على سطح مغلق $\oint dS = 0$

وحسب التحول المتوازن بين الحالتين

① و ②

$$\Delta S = S_2 + S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

وبما أن تابع الحالة $f(P,V,T)=0$

وبما أن الأنتروبية هي تابع لحالة الجملة يمكن التعبير عن :

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

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

$$S = S(P,V)$$

إن واحدة قياس الأنتروبية هي نفس واحدات قياس السعة الحرارية J/K° وبالتالي فإن $dQ = T.ds$

وهي الشكل التحليلي لمبدأ الترموديناميك الثاني للتحولات العكوسة وبالتعويض في المبدأ الأول.

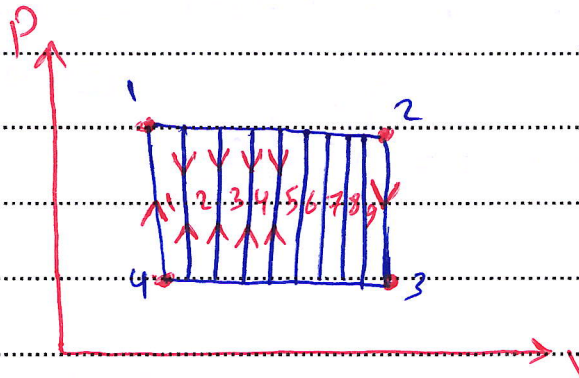
$$dQ = du + dw$$

$$T.ds = du + dw$$

وهي المعادلة الأساسية في الترموديناميك كونها ناتجة عن المبدأ الأول والثاني

$$T.ds = du + P.dv$$

عندما تكون القوى المؤثرة على الجملة من النوع المحافظ في هذه الجملة بدورة كارنو العكوسة مقسمة لجملة من المتحولات الكظومة والتي دراسته عنصرية فنجد أي دورة عنصرية يمكن أن نكتبها كما في المعادلة الأخيرة.



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

حيث $\delta Q^{(n)}$ و $\delta Q_2^{(n)}$ هي كمية الحرارة المأخوذة من المنبعين الحار والبارد فإذا كنا من أجل كل دورة عكوسة و لمعنا هذه العلاقات :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

عندما تكون $n \to \infty$ يكون لدينا :

$$\delta Q = dQ$$

وبالتالي فإن بتكامل :

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

هذه العلاقة صحيحة من أجل أي دورة عكوسة .

- توابع الترمودينامكية والخواص الحرارية للجمل الترمودينامكية :

التوابع الترمودينامكية يوجد بارأ ضافة إلى الطاقة الداخلية و الأنتروبية عدداً من التوابع المرتبطة بالتحولات التي تحدث في هذه الجملة والأكثر أهمية والطاقة الحرة (طاقة هولمهولتز) و طاقة جيبس الحرة (جيبس) كل تابع من هذه التوابع الترمودينامكية يتعلق بمجموعة من المتحولات الطبيعية المستقلة سنبحث مزايا هذه التوابع مع افتراض ثبات كتالة الجملة المعزولة واعتبار القوة المؤثرة على الجملة هي من نوع القوة الضاغطة انتروتروبية

1- التابع الأنتروبية S :

ترتبط الأنتروبية بمتحولات الجملة في التحولات العكوسة يكون لدينا :

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$Tds = du + P.dv$$

$$\Rightarrow ds = \frac{du + p.dv}{T} = \frac{du}{T} + \frac{p.dv}{T}$$

وبالتالي فإن القوانين الطبيعية المستقلين بالنسبة للأنتروبية هما و $s = s(u,v)$

وبالتالي يعطى المشتقة الجزئية للأنتروبية

1) ثبات الحجم $\left(\frac{ds}{du}\right)_v = \frac{1}{T}$

2) ثبات الطاقة الداخلية $\left(\frac{ds}{dv}\right)_u = \frac{p}{T}$

وفي حالة ثبات كل من u و v أي أن الجملة معزولة تتطور تلقائيا

نجد أن $ds = 0$

أي أن $s(u_0, v_0) = cte$

اما في التحولات اللاعكوسة حسب العلاقة :

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

$$ds > 0$$

$$ds \geq 0$$

وهذا يعني أن الجملة المعزولة تملك في حالة التوازن قيمة عظمى للأنتروبية

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

2- الطاقة الداخلية: $U = U(S, V)$

$$dU = T.dS - P.dV$$

وبالتالي يكون لدينا المشتقة الجزئية

ثبات الحجم $\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T$

ثبات S $\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -P$

في التحولات العكوسة التساوية كمية الحرارة عندما $T \neq 0$ يكون

$$dS = 0$$

ونجد في هذه التحولات من العلاقة السابقة أن تناقص الطاقة الداخلية يساوي الى العمل

$$\frac{T.dS}{0} = dU + P dV$$

$$dU + PdV = 0$$

$$\Rightarrow -dU = P.dV$$

أي: إن تناقص الطاقة الداخلية يساوي الى العمل المنجز في التحولات اللاعكوسة يكون العمل الذي تقوم به الجملة من اجل أي نمط بالحالتين البدائية والنهائية اصغر من عمل التحول العكوس وبالتالي في التحولات اللاعكوسة عند ثبات الأنتروبية يكون تناقص الطاقة الداخلية أكبر من العمل المنجز

ومن اجل $dS = 0$ يؤدي ان تناقص الطاقة الداخلية أكبر أو يساوي $P.dV$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$\Rightarrow du \geq p.dv$$

وهذا يعني ان الجملة الترموديناميكية ذات الحجم الثابت والمعزولة حرارياً تبلغ في حالة التوازن فيها حدها الأدنى للطاقة الداخلية ← جواب

السؤال

اثبت أن الجملة الترموديناميكية ذات الحجم والمعزولة حرارياً تبلغ في حالة التوازن فيها حدها الأدنى للطاقة الداخلية .

ج/ الاثالبية I :

من المعادلة الأساسية في التحولات العكوسة

$$Tds = du + pdv$$
$$= d(u + p.v) - v.dp$$
$$= du + p.dv + \underbrace{vdp - v.dp}_{0}$$

$$Tds = d(u + p.v) - v.dp$$

$$d(u + p.v) = T.ds + vdp$$

$$\boxed{u + p.v = I}$$

تسمى اثالبية الجملة الترموديناميكية

$$dI = T.ds + vdp$$

$$\left(\frac{dI}{ds}\right)_p = T$$ ثبات الضغط

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$\left(\frac{dI}{dP}\right)_S = V$$ نثبته ك.

وبالتالي تصبح العلاقة في حالة التحولات العكوسة متساوية الضغط

$$dI = T.ds = dQ$$

وبمكاملة العلاقة مع ثبات الضغط من الحالة (1) إلى الحالة (2) يكون لدينا

$$I_2 - I_1 = \Delta I = Q_P$$

وبالتالي تغيير الانثالبية في التحولات المتساوية الضغط هي كمية الحرارة التي يكسبها الجملة خلال التحول يكون لدينا

$$\left(\frac{dI}{dT}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P \quad *$$

وبالتالي دور الأنثالبية وكمية الحرارة في التحولات متساوية الضغط هو نفسه حيث:

$$\left(\frac{dI}{dT}\right)_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_V \quad * *$$

- سؤال عن ماسبق:

اثبت ان تغيير الأنثالبية في التحولات المتساوية الضغط والمتساوية الحجم تحقق بالعلاقتين الرياضيتين

$(C_V **)$ $(C_P) *$

4- الطاقة الحرة F:

في التحولات المتوازنة العكوسة يكون لدينا

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$Tds = du + p.dv$$

$$d(u - Ts) = -sdT - p.dv$$

$$du - ds - sdT = -sdT - p.dv$$

$$\underbrace{d(u - Ts)}_{f} = -sdT - pdv$$

وان الطاقة الداخلية لا درجة الحرارة والأنتروبية هي عبارة عن توابع وحيدة القيمة بحالة الجملة وبذلك فإن الطاقة الحرة f المرتبطة بها هي كذلك تابعة لحالة الجملة ولا يتعلق تغيرها بالطريق الذي يتكفل الجملة بين الحالتين الابتدائية والنهائية .

يسمى المقدار :

$$f = u - Ts \Rightarrow Ts = u - f$$

وهي بالطبع تعبر عن اقل مقدار من الطاقة تحافظ عليه الجملة وبالتالي فإن الطاقة الحرة هي اكبر مقدار من الطاقة يمكن للجملة ان تتخلى عنه وعليه يكون :

$$df = -sdT - pdv$$

فإذا كان الطاقة الحرة تتبع كل من (T, v) المستقات الجزئية :

$$\left(\frac{df}{dT}\right)_v = -s$$

$$\left(\frac{df}{dv}\right)_T = -p$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$F(-S,-P)$

يتبين لدينا انه في حالة التحولات العكوسة المتساوية درجة الحرارة ان العمل الذي تقوم به الجملة يأتي على حساب تناقص طاقتها الحرة

$$df = -p.dv$$

اما في التحولات اللاعكوسة فيكون مقدار هذا التناقص اكبر من عمل هذه الجملة $df > -p.dv$

وبالتالي بجمع العلاقتين اعلاه يصبح لدينا :

$$df \leq -p.dv$$

عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة في حالة التحولات العكوسة يكون لدينا $df = 0$ وبالتالي $F = cte$

وعند كلا التحولين بثبات الحجم ودرجة الحرارة $df \leq 0$ طاقة حرة صغرى .

نفس السؤال السابق :

5- طاقة جيبس الحرة G :

$$Tds = du + p.dv$$

$$d(U + p.V - sT) = -sdT + V.dp$$

$$G = U + p.V - sT$$

(I)

$$G = I - sT$$

$$G = F + p.V$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

وبالتالي يكون

$$dG = -SdT + Vdp$$

المشتقة الجزئية :

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_V = -S$$ ثبات الحجم

$$\left(\frac{dG}{dV}\right)_T = V$$ ثبات T

ويكون عند التحولات العكوسة

$$T = T_0 = cte$$

$$P_1 = P_2 = cte$$

$$\Rightarrow dG = 0$$

يمكننا كتابة :

$$dG = d(P.V + \underbrace{U - TS}_{F})$$

$$dG = d(P.V + F)$$

$$= P.dV + dF$$ عند ثبات الضغط

وعند التحولات اللاعكوسة وثباتة درجة الحرارة يكون

$$-dF > P.dV$$ لدينا

$$dG < 0$$ وعليه يكون

وفي الحالة العامة

$$\boxed{dG \leq 0}$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

أي أن الحملة الترمودينامكية تملك في حالة التوازن قيمة صغيرة لطاقة جيبس .

- الغازات الحقيقية وخضوعها الترمودينامكية :

معادلة فاندر فالس / فان در فالس /

إذ الغاز المثالي هو غاز حقيقي اهملة فيه قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات وحجم الجزيئة ويخضع لمعادلة الحالة من اجل مول واحد :

① $p.V = RT \quad n=1$

يقترب الغاز الحقيقي من المثالي كلما ارتفعة درجة الحرارة وتناقص ضغطه واما في درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية (الكثافة العالية) فإن الغاز يبتعد عن المثالية ولا يبوح عنها بتطبيق معادلة الحالة .

وبالتالي يجب ايجاد البحث عن معادلة مناسبة وبديلة الحالة يجب الدراسة ضمن نظرات الفيزياء الأحصائية وضع ذلك تم ايجاد عدد كبير جدا من معادلات الحالة بطريقة نصف تجريبية (افتراضا = نظرية وتحقق تجريبي) وان ابسط هذه المعادلة هي معادلة فان در فالس .

شرح هذه النظرية

تؤثر جزيئات الغاز الحقيقي على بعضها البعض على عكس الغاز المثالي وأن الطاقة الكامنة تتعلق (بالتأثير المتبادل الساكنة بين مراكز الجزيئات)

لنفترض ان جزيئات الغاز الحقيقي عبارة عن كرات متماثلة و تتأثر تتداخل عندما تكون المسافة بين الجزيئات الصغيرة من (المسافة بين جزيئين أو قطر الجزيئة الواحدة) وتزداد مع اقتراب الجزيئات من بعضها بعض وعندما تصبح المسافة بين الجزيئات قوى تتناقص ببطء بتباعد هذه الجزيئات

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

وبالتالي يجب ادخال تصحيح على معادلة الحالة للغاز المثالي بحيث يرتبط التصحيح الأول بقوى التنافر بين الجزيئات بحيث كل جزيئة عاملة بكرة نصف قطرها $r_o = 2d$ حيث d نصف قطر الجزيئة

فإذا أصبحنا نتعامل مع أكثر من جزيئة وعليه فإن الحجم الموافق لجزيئة واحدة يساوي

$$\frac{\frac{4}{3}\pi d^3}{\frac{\text{الحجم}}{\text{عدد الجزيئات}}} = \frac{4}{3}\pi d^3$$

لذلك نعوض عن حجم الوعاء الوارد في معادلة الحالة للغاز المثالي للحيز الحر الذي تتطلبه الجزيئات التي يرمز له بالرمز $V-b$ حيث b هو التصحيح

$$b = N_A \cdot 4 \cdot V_o$$

وبالتالي تصبح معادلة الحالة وهي معادلة فان دير كلاوزيوس من أجل مول واحد:

$$\boxed{P = \frac{RT}{V-b}} \quad \ldots\ldots (2)$$

عندما يتلاشى الضغط إلى اللانهاية $P \to \infty$ فإن حجم الغاز لا يتلاشى إلى الصفر كما في الغاز المثالي $V \to b$

التصحيح الثاني مرتبط بتأثير قوى التجاذب بين الجزيئات فالجزيئات المتجهة نحو جدار الوعاء تتأثر قرب الجدار وعلى مسافة صغيرة منه بمجال قوى جاذبية بقية الجزيئات مما يؤدي إلى فعلة الجزيئة والأخلال من قوة صدمها بجدار الوعاء وبالتالي من ضغطها

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

وبالتالي يجب ان تنخفض الضغط المقاس بمقدار ΔP وهو متناسب عكسي مع v^2 وبالتالي نكتب علاقة كلاوزيوس بالشكل التالي :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{v^2} \quad \ldots (3)$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(V-b) = RT \quad \ldots (4)$$

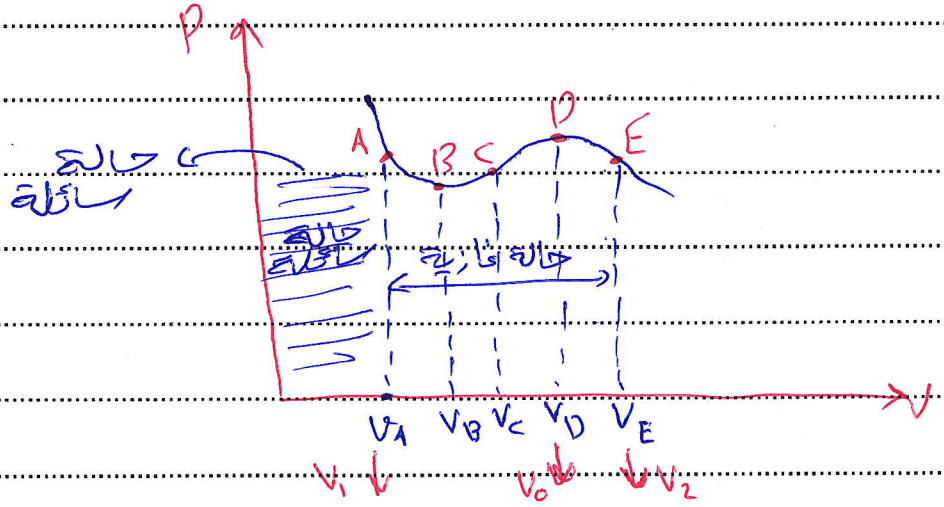
وهي معادلة فاندر فالس فعاجل مول واحد حيث a و b ثوابت يتعلقان بنوع واحد .

فاذا اعتبرنا هذه المعادلة بتغيير حجم الغاز يمكن ان تكتب بالشكل التالي

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0 \quad \ldots (5)$$

هي معادلة من الدرجة الثالثة ولها اما جذران حقيقان وجذر تخيلي أو ثلاثة جذور حقيقة

وبالتالي فإن أي مستقيم على المستوى P,V



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

وهذا الشكل يعبر عن معادلة كلابيرون كلاوزيوس عندما درجة الحرارة .

① يوافق القسم الرابط الأيسر حتى النقطة A الحالة السائلة للمادة

أما القسم الصعب من A إلى C يوافق الحالة الغازية .

سؤال عن ما سبق :

استنتج معادلة كلابيرون كلاوزيوس من أجل مول واحد في شرح التحويلين الأول والثاني .

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z