كلية العلوم

القسم : **الفيزياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : فيزياء احصائية

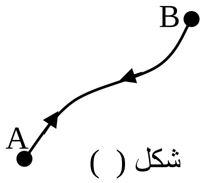
المحاضرة: الثانية /نظري/ د .علي اسد

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Z مكتبة

الفصل الثالث
أساسيات في الترموديناميك
Fundamentals of Thermodynamics

<u>مقدمة:</u> يعتمد علم الترموديناميك *Thermodynamics* (الديناميكا الحرارية) أو التحريك الحراري على دراسة تحولات الطاقة الانتقالية *Energy-in-transit* (الطاقة الداخلية U *Internal Energy*) إلى حرارة *Heat* (Q) وعمل *Work* (W). وهو علم تجريبي *Empirical* يأخذ قراءاته من المتحولات الجهرية *Macroscopic properties* (الماكروية) للنظام أو للجملة *System* المتمثلة بدرجة الحرارة المطلقة *Absolute temperature* $T(k^o)$، والحجم $V(m^3)$، والضغط $P(pascal)$، إضافةً لحالة الجملة الكيميائية *chemical states* المتمثلة بعدد المولات $n(mol)$.
وذلك بفرض أن المكونات متعادلة كهربائياً وغير متفاعلة مع بعضها البعض. لايهتم علم الترموديناميك بالتركيب الداخلي *Internal structure* (البنية الداخلية للمادة الفعالة في الجملة) أو البنية المجهرية (الميكروية) *Microscopic structure*. وهو يدرس الجمل الترموديناميكية الواقعة في حالة التوازن فقط *Equilibrium states* دون الاهتمام بالاتجاه الذي تسلكه الجملة عند الانتقال من حالة توازن لأخرى.
وكذلك الأمر بالنسبة لآلية حدوث هذا الانتقال والمدة الزمنية اللازمة لحدوثه كما هو موضح في الشكل ( ) حيث A و B حالتي توازن منفصلتين.



شكل ( )

<u>سلالم قياس درجات الحرارة وعلاقات التحويل فيما بينها:</u> *Thermometers - scales*
من المعلوم أن موازين الحرارة تقيس اتجاه انتقال الطاقة الحرارية، وهي مصنوعة من مواد تبدي إحدى خواصها الفيزيائية - في مجال محدد - حساسية ملحوظة للحرارة. كالزئبق و الكحول، أو المزدوجة الكهروحرارية .
تعتمد سلالم المقاييس في تدريجها على نقطتي تجمد وغليان الماء. وتقدر بـ (الكلفن k^o ، وسيلزيوس C^o ، وريومر R^o ، وفهرنهايت F^o).
ويمكن الحصول على علاقة التحويل من تدريج لآخر بمساواة نصيب الدرجة الواحدة من كمية الحرارة من أجل كل مقياس على حدة. وهي تساوي من أجل مقياس معين إلى النسبة بين الفرق في قيمة التدريج عند نقطة محددة واقعة في المجال الفاصل بين درجتي تجمد الماء وغليانه وبين درجة تجمد الماء لهذا المقياس إلى عدد التدريجات الفاصلة بين درجتي التجمد والغليان في ذات المقياس، كما يلي:

$$\boxed{\frac{t(C^o)-0}{100}=\frac{t(F^o)-32}{180}=\frac{t(R^o)-0}{80}=\frac{T(k^o)-273}{100}}$$

[يرتبط الكلفن k^o بالتدريج المئوي – C^o سيلزيوس – بالعلاقة $T(k^o)=t(c^o)+273{,}15$] .

وتعطى عبارة التحويل بين F^o و R^o على النحو :
$$t(F^o)=\frac{180}{80}t(R^o)+32=\frac{9}{4}t(R^o)+32$$

وعبارة التحويل بين F^o و $t\,(\mathrm{C}^o)$ بالشكل:
$$t(F^o)=\frac{180}{100}t(C^o)+32=\frac{9}{5}t(C^o)+32$$

فمثلاً تكون درجة حرارة الجسم الطبيعي $t\,(c^o)=37C^o$ في التدريج الفهرنهايتي :
$$t(F^o)=\frac{9}{5}t(C^o)+32=\frac{9}{5}\times 37+32=98{,}6\ F^o$$

بالمقابل يمكن إيجاد درجة الحرارة مقدرة بتدريج سيلزيوس الموافقة لـ 20 فهرنهايت من العلاقة:
$$t(C^o)=\frac{5}{9}[t(F^o)-32]=\frac{5}{9}[20-32]=-\frac{60}{9}\approx -6{,}6\ C^o$$

<u>حالة التوازن:</u> هي الحالة التي تبقى فيها المتحولات الجهرية للنظام (للجملة) مثل $(P\ ,\ V\ ,\ T\ ,\ n)$ ثابتة بمرور الزمن وعندما يكون أحد هذه المتحولات في حالة تغير تكون الجملة في حالة عدم توازن.
توصف حالة التوازن لنظام مغلق (عدد مولاته ثابت $n=cte$) بمعادلة ندعوها معادلة الحالة. كما يلي:
$$f(P,V,T)=0$$
وهي تمثل معادلة سطح أبعاده المتحولات (P,V,T) . وكل نقطة من نقاط هذا السطح تمثل حالة اتزان (توازن ترموديناميكي).
مثال: جملة الغلاف الجوي والمحيطات التي يمكن اعتبار متحولاتها في حالة تغير دائم، ولايمكن اعتبار الاستقرار الموضعي للمتحولات حالة توازن ترموديناميكي.
عموماً: يمكن القول عن حالة التوازن بأنها الحالة التي تبقى (تُمضي) فيها الجملة معظم الوقت.

الغاز المثالي: هو الغاز الذي تكون جزيئاته معتدلة كهربائياً (لا تتبادل التأثير فيما بينها)، وخاملة كيميائياً (لا تتفاعل مع بعضها البعض)، ويمكن اعتبارها بمثابة نقط هندسية (حجمها الخاص مهمل بالمقارنة مع الحجم الذي تشغله). ويوصف وفق معادلة الحالة التالية:

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A}RT = NKT \qquad ; K = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}32 \ J/mol.k^o}{6{,}02.10^{23}\, molecule/mol} \approx 1{,}38.10^{-23}\ J/k^o$$

حيث N العدد الكلي للجزيئات، و N_A عدد أفوغادرو، و R ثابتة الغازات المثالية، و K ثابتة بولتزمان.
وتوصف معادلة الحالة للغازات الحقيقية باستخدام معادلة ڤان – ديرڤالس التالية:

$$(P + \frac{a n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

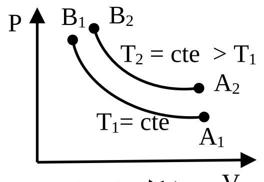
حيث a و b ثوابت تخص الغاز الحقيقي المستخدم

التحولات المتوازنة في الغازات المثالية:

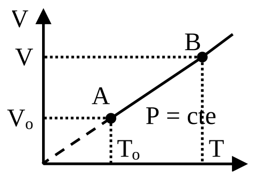
1- التحول المتساوي درجة الحرارة (المتوازن حرارياً): عندما تتحول الجملة بين وضعين A و B بحيث تبقى درجة الحرارة ثابتة $T_A = T_B = T$ عندئذٍ يمكن تطبيق قانون بويل وماريوط التالي $P_1V_1 = P_2V_2 = cte$. كما بالشكل (A).

2- التحول المتساوي الضغط (المتوازن ميكانيكياً): عندما تتحول الجملة بين وضعين A و B بحيث يبقى الضغط ثابت $P_A = P_B = P$ عندئذٍ يمكن تطبيق قانون غي لوساك التالي $\frac{V}{V_o} = \frac{T}{T_o} = cte$. كما بالشكل (B).

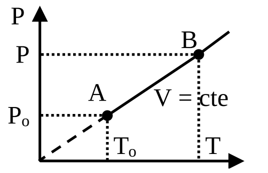
3- التحول المتساوي الحجم: عندما تتحول الجملة بين وضعين A و B بحيث يبقى الحجم ثابت $V_A = V_B = V$ عندئذٍ يمكن تطبيق قانون شارل التالي $\frac{P}{P_o} = \frac{T}{T_o} = cte$. كما بالشكل (C).



شكل (A)



شكل (B)



شكل (C)

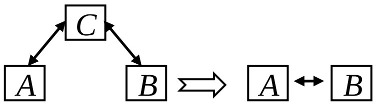
3- التحول المتساوي عدد المولات (المتوازن كيميائياً): عندما تتحول الجملة بين وضعين A و B حيث يبقى عدد المولات ثابت $n_A = n_B = n$

4- التحول الكظوم (الأدياباتيكي): هو التحول الذي يتم بثبات كمية الحرارة $(Q = cte \ \Rightarrow \ \delta Q = 0)$، وتتبادل فيه الجملة مع الوسط الخارجي المادة والعمل.

المبادئ الأساسية في الترموديناميك:

1- المبدأ الصفري (مبدأ التوازن الحراري):

تعود تسمية هذا المبدأ بالصفري لأنه عُرف بعد وضع المبدأ الأول في الترموديناميك. ويُعنى بالجمل الواقعة في حالة توازن حراري مع بعضها البعض (لها نفس درجة الحرارة، وتمتلك جزيئاتها - وفقاً للنظرية الحركية للغازات - نفس الطاقة الحركية $E_K = \frac{f}{2}KT$ ، حيث f درجة حرية الغاز العامل).



شكل ( )

ينص هذا المبدأ على أنه إذا وجدت جملتان A و B، كما هو موضح بالشكل ( )، وكل منهما في حالة توازن حراري مع جملة ثالثة C. فيكونان في حالة توازن حراري فيما بينهما.

- تعطى كمية الحرارة المتبادلة Q بالعلاقة:

$$Q = mc\Delta t \qquad ; [Q] = cal = 4{,}18\ J$$

حيث c السعة الحرارية للجسم، وتُعرف بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الجسم درجة مئوية واحدة، أو درجة كلڤن واحدة، لأن $1C^o \approx 1K^o$. وتقدر بـ $[c] = Cal/gr.c^o$ أو بـ $[c] = J/kg.K^o$

ونحصل على السعة الحرارية النوعية للجسم باعتبارها السعة الحرارية لوحدة الكتل $[c] = Cal/c^o$، أو $[c] = J/K^o$.

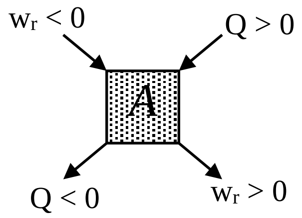
- تعطى درجة حرارة التوازن الحراري لمجموعة أجسام مادية في حالة تماس فيما بينها ، كتلها m_i، وحراراتها النوعية c_i، ودرجات حرارتها $t_i(C^o)$، بالعلاقة: $t(C^o) = \sum_i m_i c_i t_i \Big/ \sum_i m_i c_i$

مثال: تعطى درجة حرارة التوازن لجسمين ناقلين للحرارة (m_1, t_1) و (m_2, t_2)، من نوعية واحدة، بعد فترة من

وضعهما في حالة تماس فيما بينهما بالعلاقة: $t=(m_1 t_1+m_2 t_2)/(m_1+m_2)$

2- <u>المبدأ الأول في الترموديناميك (مبدأ انحفاظ الطاقة):</u>

ينص على أن الطاقة الكلية للنظام المعزول تبقى ثابتة (محفوظة). فإذا اعتبرنا Q كمية الحرارة و w_r العمل شكلين من أشكال الطاقة، فتكون ($Q>0$ موجبة) إذا قدمها الوسط المحيط للجملة A.
و($Q<0$ سالبة) إذا قدمتها الجملة للوسط المحيط.
وبالعكس بالنسبة للعمل كما هو موضح بالشكل ( ).
عموماً: نعتبر الطاقة الإجمالية للجملة E_T مساوية لمجموع الطاقات الحركية E_K والكامنة E_p والطاقة الداخلية U.

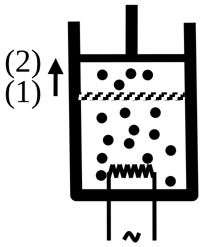


شكل ( )

$$E_T=E_K+E_p+U$$

وبإهمال الحركة الجهرية للجملة وتأثير قوة الجاذبية الأرضية بحيث نضع $E_K=E_p=0$ ، فتكون الطاقة الإجمالية هي طاقة داخلية U فقط. وهي تعبر عن مجاميع الطاقات النووية، والذرية، وتلك الناتجة عن الحركات الانسحابية، والدورانية، للمكونات الدقيقة لمادة الجملة وهي في حالتها المجهرية.
يمكن التعبير عن المبدأ الأول في الترموديناميك بالقول: " مقدار التغير في طاقة منظومة يساوي مجموع ما تتبادله هذه المنظومة مع الوسط الخارجي من حرارة وعمل ". وبشكل آخر " تُصرف كمية الحرارة $Q>0$ المقدمة للجملة على زيادة طاقتها الداخلية U وعلى العمل الذي تُقدمه الجملة للوسط الخارجي ".

$$Q=U+W_r$$



شكل ( )

فمن أجل اسطوانة معزولة ومزودة بمكبس قابل للانزلاق دون احتكاك، فإن كمية الحرارة Q المقدمة للجملة عبر المقاومة R المثبتة داخلها كما بالشكل ( ). عندما يمرر فرق الكمون V المطبق بين طرفيها خلال الزمن t تيار كهربائي I هي: $Q=qV=V\,I\,t=R\,I^2 t \quad (J)$
وبفعل تمدد المادة العاملة (الغاز مثلاً) يتحرك المكبس من الوضعية *(1)* إلى *(2)* فيزداد الحجم بمقدار dV. وبما أن التحول الحاصل يتم بثبات الضغط P (الذي يسببه وزن المكبس مضافاً إليه الضغط الجوي النظامي)، فإن عنصر العمل المنجز δW_r يعطى بالعلاقة:

$$\delta W_r=\delta(PV)=P\,dV+\underbrace{VdP}_{0}=P\,dV \quad (J) \qquad ;[W_r]=[PV]=\left[\frac{F}{S}V\right]=\frac{N}{m^2}m^3=N\,m=J$$

لذا يمكن التعبير عن المبدأ الأول في الصيغة التفاضلية بالشكل:

$$\boxed{\delta Q=dU+\delta W_r=dU+P\,dV}$$

يُقصد بالرموز δQ و δW_r أن تفاضلي كمية الحرارة والعمل هي تفاضلات غير تامة
ويمكننا بهذه الحالة اعتبار الضغط والحجم متحولات مستقلة للعمل
ملاحظة: نعبر رياضياً عن التابع $Z(x,y)$ باعتباره يتبع لمتحوليه المستقلين x و y بالشكل:

$$Z(x,y) \quad \Rightarrow \quad dZ=\underbrace{\left.\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y=cte}}_{M}dx+\underbrace{\left.\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x=cte}}_{N}dy$$

يكون تفاضل التابع Z تفاضلاً تاماً إذا تحقق الشرط التالي: $\left.\frac{\partial M}{\partial y}\right)_{x=cte}=\left.\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y=cte}$

مثال: برهن انطلاقاً من معادلة الحالة للغاز المثالي أن تفاضل الحجم يمثل تفاضل تام.

$$PV=nRT \Rightarrow V=\frac{nRT}{P} \quad \Leftrightarrow V=V(P,T)$$

$$dV=\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP=\underbrace{\frac{nR}{P}}_{M}dT-\underbrace{\frac{nRT}{P^2}}_{N}dP \quad \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial P}=\frac{\partial N}{\partial T}=-\frac{nR}{P^2}$$

تعريف كلڤن: في دورة مغلقة، لايمكن للحرارة أن تتحول إلى عمل، في حين يمكن للعمل أن يتحول تلقائياً لحرارة.

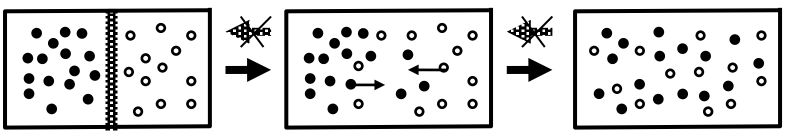
ويمكن فهم ذلك من خلال المثال التالي: يُسهم العمل الناتج عن قوى احتكاك عجلات القطار مع قضبان السكة الحديدية في: تحريك القطار وفي تسخين القضبان الذي يؤدي لتمددها. في حين لا يمكننا تحريك القطار بتسخين القضبان.

3- مفهوم الأنتروبية S ، والمبدأ الثاني في الترموديناميك (مبدأ تزايد الأنتروبية):

الأنتروبية S: متحول ترموديناميكي يُضاف لجملة المتحولات الجهرية السابقة (P,V,T) ، ويعبر عن الإزاحة الحرارية للجملة (معيار لمدى عشوائية أو فوضوية الجملة)، وهو مقدار موجب دوماً. ووحدة قياسه $[S]=J/K^{o}$.

يمكن فهم مبدأ تزايد الأنتروبية الموافق لحالة التوازن من خلال المثال التالي:

نفرض كميتين من غازين مختلفين موضوعتين في حجرتين متماثلتين $V_1=V_2$ ، ويفصل بينهما حاجز، والكل ضمن وعاء (يمثل جملة معزولة) حيث $V=V_1+V_2=2V_1$ ، كما بالشكل ( ).



شكل ( )

نفرض كل حجرة بمثابة جملة جزئية معزولة (متوازنة)، وبما أن الحجم المتاح لحركة الجزيئ الواحد في الحالة (1) هو حجم الحجرة $V_1=V/2$ ، فإن الأنتروبيته الموافقة لحالة التوازن ستكون S_1.

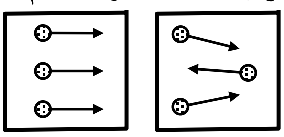
وبعد إزالة الحاجز، كما في الحالة (2)، يتضاعف الحجم المتاح لحركة الجزيئ الواحد $V=2V_1$ ، وتبدأ جزيئات الغاز بالحركة العشوائية فتتداخل الجزيئات العائدة للحجرة الأولى مع تلك العائدة للحجرة الثانية. وبعد فترة وجيزة من الزمن نحصل على حالة التوازن، كما في الحالة (3). وتصبح الأنتروبيته الموافقة لحالة التوازن الجديدة هي S_2، حيث $S_2=2S_1$ وهذا يدل على زيادة في أنتروبية الجملة المعزولة.

نستنتج من التجربة السابقة أنه على الرغم من كون الجملة معزولة فإن أنتروبيتها استمرت في التزايد سعياً للتوازن. وأن تضاعف قيمة الأنتروبية كان ناتجاً عن تزايد الحجم الخاص للجملة.

وكما هو ملاحظ فالتحول من (1) إلى (3) مسموح أما التحول المعاكس فمستحيل. (لايمكن فصل جزيئات الغازين المختلفين عند محاولة إعادة الحاجز).

ويمكن الاستدلال بطرق مشابهة على أن تزايد الأنتروبية أمر ممكن الحدوث عن طريق تزايد الضغط أو الحجم الخاص للجملة أو درجة حرارتها أو طاقتها أو كل هذه الأمور مجتمعة.

فمثلاً الحركة المنتظمة لجزيئات جملة يُبقي أنتروبتها معدومة في حين تزداد عند حركتها العشوائية كما بالشكل ( ).



شكل ( )

ويمكن اختزال ذلك بإتباع الأنتروبية S لدرجة حرارة الجملة T كما يلي:

$$\boxed{S\,(T\rightarrow T_{\max})\rightarrow S_{\max}}$$

وقد أسهم كلاوزيوس في وضع المبدأ الثاني بقوله: " لا يمكن للحرارة الانتقال ذاتياً من الجسم البارد إلى الساخن ". حيث تصور وجوب وجود منبعين ساخن وبارد لضرورة اكتمال الدورة المغلقة.وتوصل كلاوزيوس تجريبياً [بإدخال مفهوم تزايد الأنتروبية ($dS\geq 0$)]، إلى وضع صيغة رياضية للمبدأ الثاني في الترموديناميك. حين اعتبر: أن مقدار تزايد أنتروبية جملة مغلقة dS يفوق مقدار الطاقة الحرارية المخصصة لرفع درجة حرارتها درجة واحدة .

أي أن أنتروبية الجملة المعزولة في حالة ازدياد مستمر .

$$\boxed{dS\geq \delta Q/T>0}\ .$$

حيث تخص إشارة المساواة التحولات العكوسة.

وهذا يعني أن لكمية الحرارة δQ متحول مستقل آخر هو الأنتروبية S. ويمكننا بهذه الحالة صياغة المبدأ الأول بدلالة معطيات الثاني بالشكل التالي: (المعبر عن المبدأ الثاني في الترموديناميك).

$$\boxed{T\,dS=dU+P\,dV}$$

فإذا وضعنا الصيغة السابقة بالشكل $dU=T\,dS-P\,dV$ لوجدنا أن تفاضل الطاقة الداخلية هو تفاضل تام، وأن المتحولات المستقلة للطاقة الداخلية هي الأنتروبية والحجم $U=U(S,V)$.

4- المبدأ الثالث في الترموديناميك (مبدأ نرنست الخاص بحالة التوازن بالقرب من الصفر المطلق):

يوصف هذا المبدأ حالة الجملة المتوازنة بالقرب من الصفر المطلق بدلالة الأنتروبية.

وينص على أن " أنتروبية جملة مغلقة تسعى للصفر عندما تسعى درجة حرارتها للصفر المطلق ".

ونعبر عنه رياضياً بالشكل التالي:

$$\boxed{S\,(T \to 0\,K^{o}) \to 0}$$

يفيد هذا المبدأ في التعرف على الخواص الحرارية والبنيوية للمواد (سوائل وجوامد) الواقعة بحالة توازن حراري في جوار الصفر المطلق.

<u>قانون بولتزمان وتطابقه مع المبدأين الثاني والثالث في الترموديناميك:</u>

نعلم من قوانين الميكانيك أن دراسة حركة جسيم كتلته m، تعني بالضرورة إمكانية تعيين موضعه (x,y,z) وسرعته ϑ وتسارعه a في كل لحظة t من لحظات الحركة. وبالتالي إمكانية معرفة قيمة واتجاه محصلة القوى F المؤثرة فيه، وإمكانية التنبؤ بالمسار الذي يسلكه هذا الجسيم ، والمسارات المحتملة للجسيمات المتصادمة، ....إلخ.

وكما هو معلوم فإن تطبيق هذه الدراسة (الكلاسيكية) على كل جزيء على حدة من جزيئات جملة ترموديناميكية هو أمر بالغ الصعوبة، بل هو ضربٌ من المستحيل، لأن مول واحد من المادة يحوي على عدد أفوكادرو من الجزيئات N_A. لذا كان البحث عن طريقة بديلة أمر بالغ الأهمية، وكان الميكانيك الإحصائي البديل المناسب.

يعتمد الميكانيك الإحصائي في الأساس على معطيات النظرية الحركية للغازات (باعتبار أن نصيب درجة الحرية الواحدة للجزيئ من الطاقة هو $KT/2$). فيقوم بدراسة الجملة الترموديناميكية (الواقعة في حالة توازن) دراسة إحصائية باستخدام القوانين الأساسية في العد. ويتعامل مع الوزن الإحصائي W للجملة، باعتباره يمثل عدد الحالات المجهرية الممكنة للجملة المتوازنة (الموافقة لحالة جهرية محددة عند امتلاكها قدراً معلوماً من الطاقة).

وبما أن حالة التوازن الترموديناميكي للجملة، مقترنة بأنتروبية عظمى S_{max}، وبوزن إحصائي W_{max} أعظمي أيضاً.

فقد اقترح بولتزمان قانوناً يعبر عن حالة التوازن الترموديناميكي للجملة على النحو التالي:

$$\boxed{S_{max} = K\,Ln W_{max}}$$

حيث $K \approx 1{,}38.10^{-23}\ J/\,k^{o}$ ثابتة بولتزمان المعروفة.

وقد استخدم الصيغة اللغارتمية لعبارة الوزن الإحصائي لأن التابع اللغرتمي تابع مطرد (رتيب)، *Monotonic function*. تصبح فيه الأرقام الفلكية للأوزان الإحصائية أرقام مصغرة.

فإذا اعتبرنا $\omega = 1/W_{max}$ احتمال تواجد الجملة في إحدى حالاتها المجهرية، وأن الاحتمال $0 \le \omega \le 1$ يمكن كتابة صيغة قانون بولتزمان السابقة بالشكل التالي:

$$\boxed{S_{max} = -K\,Ln\,\omega}$$

نتيجة: بما أن الأنتروبية S متحول ترموديناميكي، و W_{max} أو ω هي متحولات إحصائية، فإن علاقة بولتزمان هي العلاقة الوحيدة التي تربط بين علم الترموديناميك الكلاسيكي والميكانيك الإحصائي.

نكتب أوجه تطابق صيغتي قانون بولتزمان مع المبدأين الثاني والثالث في الترموديناميك على النحو التالي :

<u>المبدأ الثاني</u>

(حالة التوازن الموافقة لأنتروبية عظمى)

عند درجات حرارة عظمى

$$S\begin{bmatrix} T \to T_{max}\ (k^{o}) \\ W_{max} \to \infty \\ \omega = \dfrac{1}{W_{max}} \to 0 \end{bmatrix} \to S_{max}$$

<u>المبدأ الثالث</u>

(حالة التوازن الموافقة لأنتروبية معدومة)

عند درجة الصفر المطلق

$$S\begin{bmatrix} T \to 0\ \ (k^{o}) \\ W_{max} \to 1 \\ \omega = \dfrac{1}{W_{max}} \to 1 \end{bmatrix} \to 0$$

<u>أنواع الجمل (النظم) الترموديناميكية (طواقم جيبس القانونية) وشروط التوازن:</u>

<u>الترموستات (الخزان الحراري):</u> هو النظام الذي تبقى درجة حرارته ثابتة بحيث أنَّ اكتساب أو فقدان كمية محدودة من الحرارة (منه وإليه) لا يغير من درجة حرارته $T = cte$.

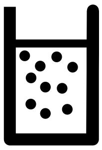
يُقصد بالنظام أو الجملة الترموديناميكية مجموعة الوسط المادي الذي يجري عليه التحول إضافةً للوعاء الذي يحويه.

ونميز الأنواع التالية:

<u>1- الجملة المعزولة:</u> (الطاقم المجهري)

هي الجملة التي لاتتبادل مع الوسط المحيط لا الطاقة (بأشكالها المختلفة) ولا المادة. كما هو موضح بالشكل *(A)* بحيث تبقى طاقتها الداخلية ثابتة ويكون فيها:

$$N=cte \Rightarrow dN=0 \quad \wp \quad V=cte \Rightarrow dV=0 \quad \wp \quad Q=cte \Rightarrow \delta Q=0$$



شكل (A)

مثال : الترموستات، الذي يحافظ على حرارة المادة أطول فترة زمنية ممكنة.

فنجد من الصيغة التفاضلية للمبدأ الأول:

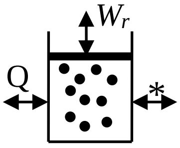
$$dU=\delta Q-PdV=0 \;\Rightarrow\; U=cte$$

شرط التوازن الترموديناميكي للجملة المعزولة: أن تكون أنتروبيتها أعظمية $S=S_{\max}$

أو وزنها الإحصائي أعظمي $W=W_{\max}$، وفقاً لقانون بولتزمان $S_{\max}=K\,LnW_{\max}$.

2- <u>الجملة المغلقة:</u> (الطاقم المقبول)

هي الجملة المحاطة بترموستات بحيث تبقى درجة حرارتها ثابتة *(T = cte)* وتتبادل الطاقة الحرارية فقط بأشكالها المختلفة (حرارة Q وعمل W_r وتبريد *) دون أن تتبادل المادة مع الوسط المحيط كما هو موضح بالشكل *(B)* ويكون فيها:



شكل (B)

$$N=cte \Rightarrow dN=0 \quad \wp \quad dV\neq 0 \quad \wp \quad \delta Q\neq 0$$

شرط التوازن الترموديناميكي لهذه الجملة أن تكون طاقتها الحرة أدنى ما يمكن : $F=F_{\min}$

البرهان: ترتبط الطاقة الحرة F بالطاقة الداخلية للجملة بالعلاقة: $U=F+TS$

وبثبات درجة الحرارة نجد: $dU=dF+T\,dS$.

بالتعويض عن dU بقيمتها في المبدأ الثاني في الترموديناميك $T\,dS=dU+PdV$ نجد:

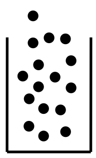
$$T\,dS=dF+T\,dS+PdV \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{-dF=PdV}$$

تشير النتيجة إلى أن مقدار التناقص في الطاقة الحرة للجملة يساوي العمل الذي تقدمه الجملة للوسط الخارجي

أي عندما يتناهى العمل للصفر $PdV=0$ فإن $dF=0$

3- <u>الجملة المفتوحة:</u> (الطاقم الكبير)

هي الجملة التي تبقى درجة حرارتها ثابتة $(T=cte)$ وتتبادل مع الوسط الخارجي العمل W_r والطاقة الحرارية Q والجسيمات بحيث يبقى عدد الجسيمات اللحظي ثابتاً (عدد الجسيمات المغادرة يساوي عدد الجسيمات القادمة للجملة).كما هو موضح بالشكل *(C)*.



شكل (C)

ونعبر عن الكميات المتبادلة مع الوسط المحيط بالشكل التالي:

$$dN\neq 0 \quad \wp \quad dV\neq 0 \quad \wp \quad \delta Q\neq 0 \quad \text{و} \quad \delta W_r=PdV \quad ;dV\neq 0$$

شرط التوازن لهذه الجملة (تابع جيبس في حدوده الدنيا): $G=G_{\min}$

4- <u>الجملة الأدياباتيكية (الكظومة):</u> وهي التي لاتسمح بتبادل الحرارة فقط

$$Q=cte \Rightarrow \delta Q=0$$

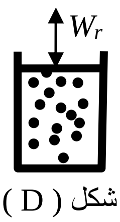
وكلمة أدياباتيك مشتقة من اليونانية التي تعني "عدم السماح بالمرور".

تدعى الجملة المعزولة بالجملة الأدياباتيكية (الكظومة)، ولكن العكس غير صحيح بالضرورة لأنه يمكن للجملة الأدياباتيكية أن تتبادل المادة والعمل مع الوسط المحيط.

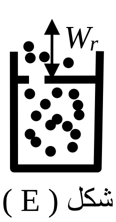
فمثلاً يمكن تزويد الجملة المعزولة بحاجز متحرك (مكبس أدياباتيكي) يسمح بتبادل العمل فقط مع الوسط المحيط (التأثيرات الميكانيكية فقط) كما هو موضح بالشكل *(D)*. ونحصل بهذه الحالة على جملة أدياباتيكية (غير معزولة).

$$N=cte \Rightarrow dN=0 \quad \wp \quad V\neq cte \Rightarrow dV\neq 0 \quad \wp \quad Q=cte \Rightarrow \delta Q=0$$

ويمكن تزويد الجملة المعزولة بحاجز مسامي، (مكبس أدياباتيكي نفوذ) يسمح بتبادل المادة فقط. وقد يكون المكبس النفوذ متحركاً فيتبادل مع الوسط المحيط المادة والعمل فقط (دون الحرارة). كما هو موضح بالشكل *(E)*.



شكل (D)



شكل (E)

<u>التوابع الترموديناميكية:</u>

نستخدم المربع الموصوف بالشكل *( )* في التعرف على أشهر التوابع الترموديناميكية وآلية ارتباطها ببعضها البعض.

تتوزع داخل المربع المتحولات الجهرية للجملة الترموديناميكية (P,V,S,T) بحيث يعبر جداء المتحولين المتقابلين قطرياً عن طاقة $[PV]=[TS]=Joul$. ومتحولات العمود الأيمن سالبة والأيسر موجبة. والمتحولات المستقلة لكل تابع هي الواقعة في الجهة المقابلة له، البعيدة عنه:

تابع الطاقة الداخلية *Internal energy function*: $U(S,V)$

تابع هلمهولتز للطاقة الحرة *Helmholtz free energy function*: $F(T,V)$

تابع الإنتالبية *Enthalpy function*: $I(S,P)$

تابع طاقة جيبس *Gibbs free energy function*: $G(T,P)$

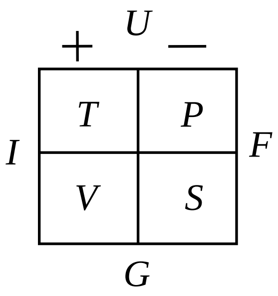
<u>علاقات مكسويل:</u>

-1 $U(S,V) \Rightarrow dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

-2 $F(T,V) \Rightarrow dF = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$

-3 $G(T,P) \Rightarrow dG = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$

-4 $I(S,P) \Rightarrow dI = \left.\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P dS + \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S dP$



شكل ( )

قاعدة هامة: يتعين كل من المتحولات الجهرية التالية (P,V,S,T) بدلالة أحد التابعين المجاورين له في المربع المبين بالشكل ( )، عن طريق اشتقاق التابع المجاور بالنسبة لمتحوله المستقل (المقابل قطرياً للمتحول المراد تعيينه)، بثبات المتحول المستقل الآخر. وتكون الإشارة موجبة إذا كان المتحول المحسوب في العمود الأيسر من المربع وسالبة إذا كان المتحول المحسوب في العمود الأيمن من المربع. كما يلي:

$$-P = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{و} \quad V = \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \text{و} \quad T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left.\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P \quad \text{و} \quad -S = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

بالمقارنة مع العلاقات السابقة نكتب:

-1 $U(S,V) \Rightarrow dU = T\,dS - P\,dV$ -2 $F(T,V) \Rightarrow dF = -S\,dT - P\,dV$

-3 $G(T,P) \Rightarrow dG = -S\,dT + V\,dP$ -4 $I(S,P) \Rightarrow dI = T\,dS + V\,dP$

هذا ويمكن استنتاج هذه العلاقات مباشرةً من المربع.

العلاقة بين التوابع الترموديناميكية المتجاورة:

وهي من الشكل: $f_1 = f_2 \pm x\,y$

حيث (x,y) المتحولين المستقلين للتابعين (f_1, f_2) وهما متحولان قطريان يمثلان قاعدة المثلث الذي يحصر التابعين (f_1, f_2)، والإشارة $\pm$ تتحدد حسب إشارة المتحول المستقل للتابع (f_2) فتكون $(-)$ إذا كان هذا المتحول في العمود الأيمن وتكون $(+)$ إذا كان المتحول في العمود الأيسر. فنجد :

$$U = F + TS \quad \text{و} \quad F = G - PV \quad \text{و} \quad G = I - TS \quad \text{و} \quad I = U + PV$$

السعات الحرارية المولية (C_P, C_V) في الغاز المثالي وعلاقة ماير:

تعطى عبارة السعة الحرارية المولية للغاز المثالي (C_V) *heat capacity at constant volume* في الترموديناميك الكلاسيكي بالعلاقة: $C_V = dU/dT$

كما تعطى عبارة السعة الحرارية المولية للغاز المثالي (C_P) *heat capacity at constant pressure* في الترموديناميك الكلاسيكي بالعلاقة: $C_P = dI/dT$

للحصول على علاقة ماير نفاضل طرفي العلاقة التي تربط بين التابعين U و I التالية $I = U + PV$

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

وبالاستفادة من معادلة الحالة للغاز المثالي $PV = nRT$ نجد:

$$C_p dT = C_V dT + nR\,dT \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_p - C_V = nR}$$

وبدلالة R و ثابتة ماير $\gamma = C_p/C_V$ نجد:

$$nR = C_V(C_P/C_V - 1) = C_V(\gamma - 1) \Rightarrow \quad \boxed{C_V = nR/\gamma - 1}$$

$$nR = C_P(1 - C_V/C_p) = C_P(1 - \frac{1}{\gamma}) \Rightarrow \quad \boxed{C_P = nR\gamma/\gamma - 1}$$