

الباب الأول

القانون الأول للديناميكا الحرارية



التغيرات في الطاقة المصاحبة للتحويلات الفيزيائية والكيميائية من الظواهر المعروفة في الطبيعة. وتوجد أنواع عديدة من الطاقة في أى نظام فيزيائى، مثل: طاقة الحركة، الطاقة الميكانيكية، الطاقة الكهربائية، الطاقة الحرارية، الطاقة الكيميائية، طاقة السطح، والطاقة المغناطيسية. وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن يتحول كل منها للأخر. ويبحث علم الديناميكا الحرارية في العلاقة بين هذه الأنواع من الطاقات وكذا ظواهرها المتعددة.

وتعتمد قوانين الديناميكا الحرارية على تحولات الصور المختلفة من الطاقة بعضها إلى بعض، وتعتمد كذلك على الحقائق التجريبية. ويتضمن أيضا مجال الدراسة الفعل الميكانيكى المتولد من الحرارة. وحيث أن هذه العلم يختص بدراسة الطاقة فإنه قابل للتطبيق على كل الظواهر الموجودة فى الكون، ويشتمل على دراسة الأنظمة الكبيرة المتضمنة العديد من الجزينات. وتستخدم قوانين الديناميكا الحرارية فى التنبؤ باتجاه سير العملية، وتستخدم كدليل مفيد فى الكيمياء الصناعية، وفى مجال الفضاء، وكذا الهندسة النووية.

بعض المصطلحات المستخدمة فى الديناميكا الحرارية:

النظام والوسط المحيط:

النظام الديناميكي الحرارى هو ذلك الجزء من الكون المراد دراسة خواصه، ويكون له حدود سطحية فاصلة. والنظام إما أن يكون بسيطا أو مركبا، فيمكن أن يكون النظام وعاء يحتوى على مخلوط متفاعل أو اثناء يحتوى على غاز. والمساحة المتاخمة للنظام هى الوسط المحيط، والوسط المحيط المقصود به المنطقة الملاصقة للنظام. والنظام والوسط المحيط يكونان ما يسمى بالكون أو العموم الطبيعى.

ويمكن تقسيم الاتظمة إلى ثلاثة أنواع، وهى:

(أ) النظام المفتوح: هو ذلك النظام الذى يسمح بتبادل الطاقة (الحرارة) والمادة مع الوسط المحيط.

(ب) النظام المغلق: هو ذلك النظام الذى يسمح بتبادل الطاقة (الحرارة) مع الوسط المحيط دون المادة.

(ج) النظام المعزول: هو ذلك النظام الذى لا يسمح بتبادل أى من الطاقة (الحرارة) أو المادة مع الوسط المحيط.

حالة النظام:

من أجل وصف أى نظام ثرموديناميكيا لابد من تعيين قيم كميات معينة خاصة بهذا النظام. وتسمى هذه الكميات بالمتغيرات الثرموديناميكية أو متغيرات الحالة. ويمكن تحديد النظام تماما بأربع متغيرات: هي الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة، والتركيب. فإذا كان النظام متجانسا ويحتوى على مادة واحدة فيكون التركيب ثابتا، وعليه فإن حالة النظام تعتمد آنذاك على الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة (على فرض غياب القوى الكهربائية والمغناطيسية). ومن الناحية العملية فإن جميع المتغيرات لا نحتاج لمعرفة كلها وأن هذه الخواص تربطها علاقة تسمى معادلة الحالة. والمثال البسيط على هذه العلاقة هي معادلة الحالة المثالية للغاز $pV = RT$ ، وتعتمد قيمة أية خاصية على قيم الخاصيتين الأخرين. فعلى سبيل المثال: عند معرفة قيم الضغط والحرارة لواحد مول من غاز ما فإن الغاز يمكن أن يتحدد بالعلاقة

$$V = \frac{RT}{P} \quad (1)$$

خواص النظام:

الخواص الفيزيائية للنظام يمكن تقسيمها إلى خاصيتين هامتين، وهما:

(١) الخواص الشاملة : Extensive

هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة بالنظام ومن أمثلتها: الكتلة والحجم، والسعة الحرارية، والطاقة الذاتية، والانتروبيا، وطاقة جيس الحرة، ومساحة السطح الخ.

(٢) الخواص المقيدة : Intensive

هذه الخواص لا تعتمد على كمية المادة الموجودة بالنظام. ومن أمثلتها: الضغط، ودرجة الحرارة، والكثافة، واللزوجة، والشد السطحي، ومعامل الانكسار، والقوة الدافعة الكهربائية، والجهد الكيميائي، والحرارة النوعية. وهذه الخواص هي خواص مميزة للمادة وتعتمد على كميتها.

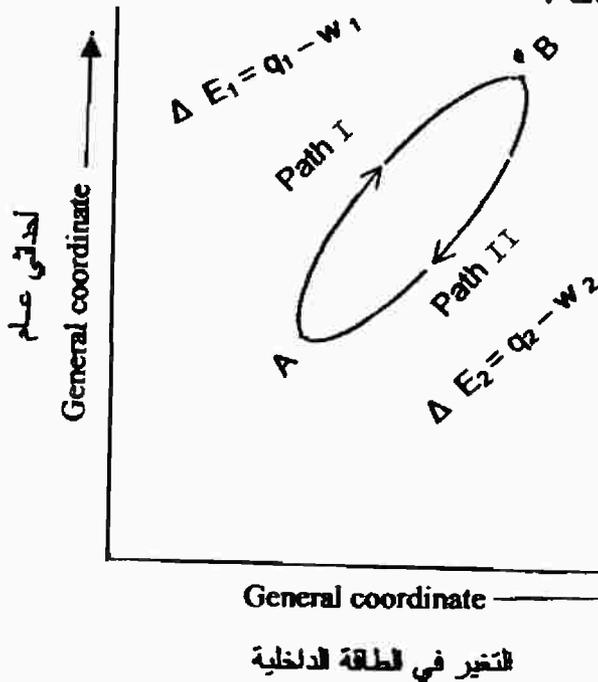
القانون الأول للديناميكا الحرارية:

وينص على أن: الطاقة لا تبنى ولا تستحدث (تخلق) من عدم، ولكن يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى في أثناء التفاعلات الكيميائية. بمعنى أنه إذا أمكن استحداث نوع من أنواع الطاقة فإن كمية مكافئة من نوع آخر من الطاقة يجب أن تستهلك. وقانون حفظ الطاقة هذا هو نتيجة للتجارب الكونية.

الطاقة الذاتية (الداخلية) (E):

إلى جانب صور الطاقة المتعددة، مثل: الطاقة الكهربائية، والطاقة الميكانيكية، والطاقة الكيميائية، والطاقة الحرارية فإنه توجد صورة أخرى من صور الطاقة ألا وهي الطاقة الذاتية أو محتوى الطاقة. وهي الطاقة المتعلقة بالنظام والناجمة عن التركيب الجزيئي وحركة الجزيئات. فطاقة حركة الجزيئات المنفردة، وطاقة الوضع الناتجة عن التصادم بين الجزيئات، وكذا طاقة الحركة، وطاقة الوضع للألكترونات والأنوية للجزيئات المنفردة كلها تسهم في الطاقة الداخلية (E). فالطاقة الداخلية هي خاصية شاملة، والتغير في الطاقة الداخلية المصاحبة لتحول النظام من حالة ترموديناميكية إلى أخرى يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام، ولا يعتمد على خط سير التغير. ومن الجدير بالذكر بأنه يمكن قياس التغير في الطاقة الذاتية، أي أنه يمكن تحديد قيمة ΔE .

الشغل - الحرارة والتغير في الطاقة:



قانون حفظ الطاقة في الأنظمة الكيميائية يمكن التعبير عنه بثلاث كميات: الشغل المبذول W، والحوارة المنتقلة q، والطاقة ΔE المخزنة في النظام. ويمكن التعبير رياضياً عن القانون الأول للديناميكا الحرارية بالعلاقة:

$$\Delta E = q - W \dots (2)$$

وهذا معناه أن الفرق بين الحرارة الممتصة بالنظام والشغل الكلي المبذول بالنظام تساوى الزيادة في

الطاقة الداخلية للنظام. فلنعتبر عملية يتم فيها تغير النظام من الحالة (A) إلى الحالة (B) ذات مستوى طاقة أعلى، وذلك عن طريق المسار رقم (I) كما هو موضح فى الشكل المقابل.

والنظام يمكن أن يكون وعاء يحتوى على مركب أو عدة مركبات كيميائية. فإذا كانت q_1 هى كمية الحرارة المعطاة للنظام وكان الشغل المبذول بالنظام هو W_1 فإن التغير فى الطاقة الداخلية فى هذه العملية باستخدام القانون الأول للديناميكا الحرارية يكون:

$$\Delta E_1 = E_B - E_A = q_1 - W_1 \quad (3)$$

وهذه العلاقة توضح أنه لأى كمية طاقة فى صورة الحرارة والشغل (q_1, W_1) فإنه لا يمكن خلق أو تبديد هذا الكمية من الطاقة ولكنها تختزن على الصورة ΔE_1 .

وعلى فرض عودة النظام إلى الحالة A من B باستخدام المسار رقم (2).

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، نحصل على:

$$\Delta E_2 = E_A - E_B = q_2 - W_2 \quad (4)$$

والتغير فى الطاقة فى العملية الدائرية (الدورية) $\Delta E_{A \rightarrow A}$ ، أى بمعنى انتقالها من الحالة A إلى B ثم عودتها ثانية إلى الحالة A وبجمع المعادلتين السابقتين نحصل على:

$$\Delta E_{A \rightarrow A} = \Delta E_1 + \Delta E_2 \quad (5)$$

وعلى فرض أن $\Delta E_2 > \Delta E_1$ ، وهذا يعنى أن الطاقة يجب أن تخلق فى أثناء مرور النظام بطريقتين ومسارين مختلفين. وهذا يكون ضد القانون الأول للديناميكا الحرارية وعليه يكون $\Delta E_2 = -\Delta E_1$ ، والعلاقة (5) أعطت:

$$\Delta E_{A \rightarrow A} = \Delta E_1 - \Delta E_1 = 0 \quad (6)$$

فيمكن القول بأن الطاقة الداخلية: هى دالة حالة بمعنى أنها تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على المسار الذى استخدم فى عملية التحول. فللعلمية الدورية يكون

$$\oint dE = 0 \quad (7)$$

ففى العمليات اللانهائية فى الصغر (الدقيقة جدا) يكون للقيمة dE تفاضل كامل. وبسهولة نجد أن w, q هى قيم تعتمد على مسار التغير. لذلك نجد أن تفاضلات $\delta w, \delta q$ ناقصة. فللتغير الصغير نجد أن $dE = \delta q - \delta w$ حيث dE تمثل تغير طفيف فى

الطاقة الذاتية، δq ، هي كمية بسيطة من الحرارة الممتصة، δw هي كمية صغيرة من الشغل المبذول بالنظام. ولهذا القانون تطبيقات عديدة في الكيمياء.

شغل (الضغط - الحجم):

من أجل الحصول على شغل (الضغط - الحجم)، والمتضمنة في تمدد الغاز ضد القوى الخارجية. نعتبر وعاء اسطوانى الشكل مساحة مقطعه A ومثبت عليه غشاء عديم الاحتكاك ويكون الغشاء خفيف جدا (عديم الوزن). نفرض أن الضغط الحادث على الغشاء هو P وحيث أن الضغط هو قوة على مساحة فإن القوة الكلية المؤثرة على الغشاء هي $f = pA$. افرض انه كنتيجة لتمدد الغاز تحرك الغشاء خلال المسافة dl . وفي هذه الحالة يوجد كمية صغيرة من الشغل المبذول في ذلك الوقت وهو dw ، وذلك الشغل مبذول بواسطة الغاز على الوسط المحيط (اشارته موجبة)

$$dw = f dl = PA \cdot dl \quad (8)$$

وحيث أن

$$dv = A dl \quad (9)$$

فإن الزيادة في الحجم نتيجة حركة الغشاء

$$\therefore dw = p dv \quad (10)$$

والشغل الكلى المبذول بواسطة الغاز من الحجم الابتدائى v_1 إلى الحجم النهائى v_2 ، ويمكن الحصول عليه وذلك بعمل تكامل للعلاقة السابقة بين النهائيتين v_1 ، v_2 بمعنى أن:

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (11)$$

وبالتعويض عن القيمة w فى العلاقة السابقة رقم (2)، نحصل على:

$$\Delta E = q - \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (12)$$

والمعادلتين السابقتين معادلات عامة ويمكن الاستفادة منهما فى حساب قيم كل من

w ، Δq ، ΔE فى أى تمدد أو انكماش للنظام.

حالات خاصة للعلاقتين (a, b):

(١) عند الحجم الثابت:

عندما يكون الحجم ثابتاً، فإن : $v_1 = v_2 = v$

أي أن $w = 0, \quad dv = 0$

وتأخذ العلاقة (12) الصورة التالية:

$$\Delta E = (q)_v \quad (13)$$

بمعنى أن أى تغير حرارى فى المسعر عند حجم ثابت لابد أن يكون تغيراً فى الطاقة الداخلية بسبب التفاعل الكيميائى أو التحول الفيزيائى.

(٢) الضغط المعاكس يساوى صفراً:

عندما يتمدد الغاز ضد ضغط خارجى يساوى صفراً، فإنه لا يحدث شغل فى النظام:

$$\Delta E = q \quad (14)$$

ويسمى التمدد فى هذه الحالة "التمدد الحر".

(٣) الضغط المعاكس ثابت:

عندما تكون P ثابتة فإن العلاقتين (11) و (12) تصبحا كالتالى:

$$w = p(v_2 - v_1) \quad (15)$$

$$\Delta E = q - p(v_2 - v_1) \quad (16)$$

(٤) الضغط المعاكس متغير:

إذا كان الضغط p متغيراً فإنه يجب أن يكون معروفاً كدالة للحجم بمعنى أن المعادلة رقم (11) يمكن تكاملها. فإذا لم يكن لدينا نتائج عملية فإن التكامل يمكن أن يتم بالرسم. وذلك يرسم العلاقة بين P و V، وحساب المساحة الموجودة تحت المنحنى. وعندما نعرف قيمة W، يمكن أن يعوض عنها فى (12) لتقدير قيم ΔE ، q.

الانعكاسية والحد الأقصى للشغل المبذول:

عند دراسة الديناميكا الحرارية، فإننا نتعامل مع التغيرات التى تحدث فى خواص النظام عند انتقاله من حالة إلى أخرى. فيقال عن العملية أنها انعكاسية عندما تبقى خواص النظام فى أى لحظة متجانسة خلال العملية، وبمعنى آخر فإنه فى العمليات الانعكاسية فإن التغير فى حالة اتزان إلى أخرى يتم فى خطوات متناهية فى الصغر لدرجة أن الخصائص لكل خطوة تختلف اختلافاً متناهياً فى الصغر عن خصائص الخطوة التالية. فالعملية

الانعكاسية تكون بطيئة جدا وتحتاج إلى وقت كبير لكي تتم. ويمكن ان توصف العملية الانعكاسية بأنها حالات متتابعة كل منها تمثل حالة اتزان.

فإذا حدث التغير بسرعة فإن النظام لا يكون لديه القدرة على تحقيق الاتزان وتسمى العملية غير انعكاسية.

والعمليات الانعكاسية هي عمليات ليست حقيقية وإنما هي عمليات مثالية. والعمليات اللانعكاسية هي عمليات حقيقية. وتكمن أهمية العمليات الانعكاسية في أنها تنتج أقصى كمية من الشغل المبدول.

المحتوى الحرارى (الإنثالى):

معظم العمليات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت. ولكي نتعامل مع العمليات التي تتم تحت ضغط ثابت، فإننا نعرف دالة جديدة يرمز لها بالرمز "H"، وتسمى الإنثالى أو المحتوى الحرارى للنظام. ورياضيا فإن "H" تمثل بالعلاقة:

$$H = E + PV \quad (17)$$

حيث أن E، P، V هي دوال حالة، فإن "H" أيضا تكون دالة حالة التغير فى قيمة "H"، ونحصل منها على العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (18)$$

$$= \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \quad (19)$$

وبالتعويض عن قيمة ΔE من تعريف القانون الأول للديناميكا الحرارية:

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

فإننا نحصل على

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P \quad (20)$$

وحيث أن الضغط ثابت، فإن $\Delta P = 0$

$$\Delta H = q_p \quad (21)$$

أو

وبذلك فإن التغير فى الإنثالى للنظام يساوى الحرارة المعطاة للنظام تحت ضغط

ثابت.

وتظهر أهمية هذه الدالة عند دراسة الكيمياء الحرارية.

السعات الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت:

تعرف السعة الحرارية للنظام بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ذلك النظام درجة واحدة مئوية".

فإذا كانت " δq " كمية صغيرة من الحرارة وأعطيت للنظام فإن حرارة ذلك النظام تزيد بمقدار " dT ". والسعة الحرارية للنظام " C " يعبر عنها:

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad (22)$$

وفي الغازات يوجد لدينا نوعان من السعات الحرارية عند حجم ثابت وضغط ثابت.

فالسعة الحرارية عند حجم ثابت C_V يمكن أن تعطى في الصورة:

$$C_V = \frac{\delta q_V}{dT} \quad (23)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية فإن:

$$q = \Delta E + P\Delta V \quad (24)$$

وعند حجم ثابت، فإن:

$$q_V = \Delta E \quad (25)$$

∴ السعة الحرارية عند حجم ثابت تعطى بالصورة

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (26)$$

وهذه العلاقة الترموديناميكية التي تحدد قيمة " C_V " هي معدل التغير في الطاقة

الداخلية مع درجة الحرارة عند حجم ثابت.

أما إذا اعتبرنا الضغط ثابتاً فإن السعة الحرارية تصبح:

$$C_p = \frac{\partial dp}{\partial T} \quad (27)$$

وحيث أن

$$\partial H = q_p \quad (28)$$

وبالتالي يكون

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (29)$$

ومن هذه العلاقة تعرف السعة الحرارية عند ضغط ثابت بأنها: "معدل التغير في

الإنثالبي بالتغير في درجة الحرارة عند ضغط ثابت".

علاقات السعات الحرارية:

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_V) وعند ضغط ثابت C_p ، هما:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (30)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (31) \text{ و}$$

والفرق بين السعتين الحراريتين:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (32)$$

وحيث أن الإنتالبي يعطى بالعلاقة:

$$H = E + P_V$$

بمفاضلة هذه العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت نحصل على المعادلة:

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

بالتعويض عن قيمة $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ في العلاقة رقم (32)، نحصل على:

$$\therefore C_p - C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (34)$$

ولكى نجد علاقة بين القيمة الأولى والثالثة في المعادلة (34) نتبع الطريقة التالية:

بما إن القيمة "E" هي دالة لكل من الحرارة والحجم

$$E = f(T, V)$$

$$\therefore dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (35)$$

بقسمة طرفي العلاقة (35) على dT عند ضغط ثابت، نحصل على:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (36)$$

بالتعويض عن قيمة $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ في العلاقة (34)، وشطب $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ نحصل على

العلاقة التالية:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (37)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (38)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (39)$$

في هذه المعادلة نجد أن $P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ هو الشغل المبذول $p dv$ لكل وحدة زيادة في

درجة الحرارة عند ضغط ثابت. فالقيمة $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ هي مساهمة الطاقة اللازمة

للتغير في الحجم لكي تسحب الجزيئات بعيدا عن بعضها البعض ضد قوى التجاذب والتنافر وتسمى القيمة $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ بالضغط الداخلي. وفي حالة السوائل والمواد الصلبة تكون قيمة

الضغط الداخلي ذات معنى، ولكن في حالة الغازات تكون القيمة $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ صغيرة بالمقارنة

بقيمة الضغط P .

وللغازات المثالية وجد أن

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (40)$$

وعليه تصير العلاقة (39) هكذا:

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (41)$$

وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن

$$pV = RT \quad (42)$$

$$\therefore p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R \quad (43)$$

$$\therefore C_p - C_v = R \quad (44)$$

وعليه يكون الفرق بين السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، والسعة الحرارية تحت حجم

ثابت هي قيمة ثابتة وهي الثابت الجزيئي للغازات R وقيمته هي 1.987 سعر/°K/مول.

وللغازات الحقيقية فإن:

$$C_p - C_v \approx R \quad (45)$$

وإذا اعتبرنا أن $H = f(T, P)$ بدلا من $E = f(T, V)$ وباستخدام طريقة شبيهة بالتي تم شرحها نحصل على المعادلة:

$$C_p - C_v = \left[v - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (46)$$

توجد علاقة ثالثة بين C_p , C_v ونحصل عليها بعمليات عديدة وذلك بالتعويض عن قيمة

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad \text{في العلاقة (46)}$$

$$H = f(T, P) \quad \text{وحيث أن:}$$

نحصل على العلاقات التالية:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dp \quad (47)$$

فاذا اعتبرنا أن قيمة "H" ثابتة خلال العملية، فإنها تسمى تغير أيزوثيرمالي بمعنى أن

$$dH = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dp = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (48)$$

أو

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (49)$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في المعادلة رقم (46) نحصل على المعادلة التالية:

$$C_p - C_v = \left[v + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (50)$$

وقد وجد أنه في العملية الأيزوثيرمالية، أن:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = U_{JT} \text{ (Joule - Thomson coefficient)} \quad (51)$$

حيث U_{JT} هو معامل جول وطومسون

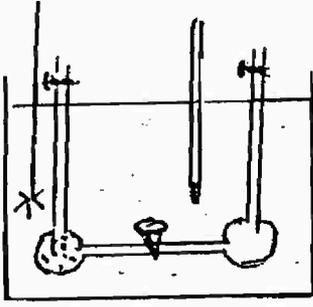
وكذلك فإن:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (52)$$

$$\therefore C_p - C_v = [v + U_{JT} C_p] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (53)$$

الطاقة الداخلية (الذاتية) للغازات المثالية:

تجربة جول:



تجربة جول

في التجربة التي أجراها جول في عام ١٨٤٣، وجد أنه إذا سمح لغاز مثالي بالتمدد ضد فراغ فإنه لا يحدث اكتساب أو فقد للحرارة .. وفي تجربة جول يوجد انتفاخان نحاسيان أحدهما مملوء بالهواء تحت ضغط والآخر مفرغ. يتصل الانتفاخان بأنبوبة مركب عليها صنوبر. تقلب المياه المحيطة بالانتفاخان جيدا وتسجل درجة الحرارة، وعند

الوصول إلى حالة من الاتزان الحراري، نفتح الصنوبر الواصل بين الانتفاخان ونسجل درجة الحرارة حينئذ. وقد لاحظ جول أن درجة الحرارة لم يحدث فيها أي تغيير. من تجربة جول وجد أنه بما أن الغاز يتمدد ضد فراغ بمعنى أن الضغط المعاكس = صفر فإن الغاز لا يبذل شغلا ويكون $w = 0$ وحيث أنه لم يحدث امتصاص أو انطلاق للحرارة فتكون $q = 0$ وتبعا للقانون الأول للديناميكا الحرارية تكون $q = \Delta E + W$ وبالتالي فإن قيمة $\Delta E = 0$ ، وعليه فلا يوجد أي تغيير في الطاقة الداخلية للغاز المثالي كنتيجة للتمدد الحر.

وعليه يكون التفاضل الكامل للقيمة E والتي هي دالة للحجم والحرارة

$$E = f(V, T)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = 0 \quad (54)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة نحصل على العلاقة التالية:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \quad (55)$$

وحيث أنه وجد في تجربة جول أن:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = 0 \quad (56)$$

بمعنى أن الطاقة الذاتية لا تعتمد على الحجم عند ثبوت الحرارة، وهذا يدل على أن طاقة الغاز دالة لدرجة الحرارة فقط. والعلاقة السابقة هي إحدى الخصائص المهمة للغاز

المثالي. وهي صحيحة فقط للغازات المثالية والتي تكون قوى التجاذب بين جزيئاتها = zero، وللغازات الحقيقية تكون القيمة $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ صغيرة ولكنها تكون موجبة.

تأثير الضغط والحرارة على السعات الحرارية للغازات المثالية:

من العلاقات السابقة نجد أن:

$$C_V = \frac{dE}{dT} \quad (57)$$

وهذا يدل على أن السعة الحرارية تحت حجم ثابت للغاز المثالي لا تعتمد على حجم الغاز أو ضغطه.

وبالمثل يمكن إثبات أن الإنتالبي هو دالة لدرجة الحرارة فقط وأن السعة الحرارية عند ضغط ثابت هي أيضا دالة لدرجة الحرارة فقط.

ويمكن إثبات هذا مما يلي:

$$\therefore H = E + pV \quad (58)$$

بمفاضلة الإنتالبي بالنسبة للحجم V عند درجة حرارة ثابتة نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right]_T \quad (59)$$

وللغاز المثالي تكون:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (60), \quad \left[\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right]_T = 0 \quad (61)$$

وحيث أن

$$PV = RT \quad (62)$$

لذا نجد أن:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (63)$$

وبذلك فإنه للغاز المثالي تكون:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (64)$$

المعادلات (57, 64) هي معادلات صحيحة للغازات المثالية بغض النظر عن نوع العملية التي تتم للغازات المثالية فإن القيم E، C_V، H، C_p هي دوال لدرجة الحرارة فقط ولا تعتمد على الضغط أو الحجم.

العملية الايزوثيرمالية:

فى العملية الايزوثيرمالية تبقى الحرارة ثابتة خلال العملية كلها. حيث أن الطاقة الذاتية لغاز مثالى تختلف باختلاف الحرارة فقط. فثبات الحرارة تعنى ثبات قيمة E . ففى العملية الايزوثيرمالية تكون $\Delta E = 0$

وعليه تكون معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية:

$$\Delta E = q - w \quad (65)$$

$$Q \quad \Delta E = 0 \quad (66)$$

$$\therefore q = w \quad (67)$$

وهكذا يكون الشغل الكلى المبذول فى تمدد الغاز من حجم V_1 إلى حجم V_2 يساوى تكامل حاصل ضرب الضغط والتغير فى الحجم

$$q = w = \int_{V_1}^{V_2} p dv \quad (68)$$

فى العمليات الايزوثيرمالية نحصل على الشغل المبذول على حساب الحرارة الممتصة والعكس صحيح. وتختلف قيمة q باختلاف w . وتتراوح بين الصفر للتمدد الحر إلى النهاية العظمى فى العمليات الانعكاسية وتعتبر أقصى شغل فى العمليات الايزوثيرمالية الانعكاسية (تمدد الغاز) ونحصل عليها كما يلى:

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p dv \quad (69)$$

فللغاز المثالى يكون: $PV = nRT$

فالضغط P نحصل عليه كالاتى:

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

بالتعويض عن قيمة P بما يساويها فى العلاقة (69)

$$\begin{aligned} W_{\max} &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (70)$$

المعادلة السابقة تعطى الشغل الأقصى المبذول في عملية التمدد الأيزوثيرمالي الإنعكاسي لعدد "n" مول من غاز مثالي من حجم ابتدائي V_1 إلى حجم نهائي V_2 عند درجة حرارة ثابتة. وحيث أن الحرارة ثابتة، فإن:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (71)$$

لذلك، فالمعادلة (70) يمكن أن تأخذ الصورة التالية:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2} \quad (71)$$

وللغازات الحقيقية فإن $\Delta E \neq 0$ تحت الظروف الأيزوثيرمالية، وذلك بسبب أن الطاقة الداخلية ستتغير نتيجة للتغير في الحجم أو الضغط حتى لو كانت الحرارة ثابتة، وأيضا نفس الكلام يقال عن ΔH .

مثال:

أحسب الشغل الأقصى المبذول بعملية تمدد أيزوثيرمالية انعكاسية لعدد 2 مول من غاز النيتروجين من 10 لتر إلى 20 لتر عند 25°C .

الحل: حيث أن

$$\begin{aligned} W_{\max} &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

وحيث أن:

$$\begin{aligned} n &= 2 \text{ moles}; & V_2 &= 20 \text{ litres}; & V_1 &= 10 \text{ litres} \\ R &= 1.987 \text{ cal/deg/mole} & \text{and} & & T &= 298.2^\circ\text{K} \end{aligned}$$

فإن:

$$\begin{aligned} W_{\max} &= 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298.2 \log \frac{20}{10} \\ W_{\max} &= 822 \text{ cal.} \end{aligned}$$

العملية الاديباتيكية:

العملية الاديباتيكية هي عملية لا يحدث فيها تبادل حرارى بين النظام والوسط المحيط؛ بمعنى أنه فى العمليات الاديباتيكية لا تدخل حرارة إلى النظام أو تخرج حرارة منه. لذا فإن $q = 0$ والشغل يبذل على حساب الطاقة الداخلية للغاز فإذا بذل شغل على النظام فإن الطاقة الذاتية له ستزداد وعلى العكس. إذا بذل النظام شغلا فإن الطاقة الذاتية تقل وبالتالي ستخفص درجة الحرارة.

لنفرض أن لدينا 1 مول من غاز مثالى وحيث أنه فى العمليات الاديباتيكية

تكون $q = 0$ ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = q - W = 0 - W = -W \quad (72)$$

وحيث أن

$$dE = C_v dT \quad (73)$$

$$\therefore C_v dT = -pdv \quad (74)$$

$$P = \frac{RT}{V} \quad \text{وللغاز المثالى نجد أن}$$

وبالتعويض عن P بقيمتها السابقة نحصل على المعادلة:

$$\therefore C_v dT = -RT \frac{dV}{V} \quad (75)$$

يلاحظ أن C_v هنا لا تعتمد على درجة الحرارة.

وبالنسبة لعملية يتم فيها تمدد الغاز من حجم V_1 عند درجة حرارة T_1 إلى حجم

V_2 عند درجة T_2 ، نحصل على التالى:

$$C_v = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (76)$$

أو

$$\frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1} \quad (77)$$

بإعادة ترتيب هذا العلاقة نحصل على

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v} \quad (78)$$

وللغاز المثالى حيث العلاقة بين C_p , C_v هي

$$C_p - C_v = R$$

$$\therefore \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{C_p - C_v} \quad (79)$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \quad (80)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

حيث

بأخذ مقلوب لوغاريتم الطرفين في العلاقة (80) نحصل على:

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \quad (81)$$

أو

$$(T_2 V_2)^{\gamma - 1} = (T_1 V_1)^{\gamma - 1} \quad (82)$$

لواحد مول من غاز مثالي تكون المعادلة: $PV = RT$

$$\therefore T = \frac{PV}{R}$$

وبالتعويض عن قيمة T في العلاقة السابقة نحصل على:

$$\therefore \frac{P_2 V_2}{R} (V_2)^{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{R} (V_1)^{\gamma - 1} \quad (83)$$

أو

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad (84)$$

أي أن: $PV^\gamma = \text{const}$

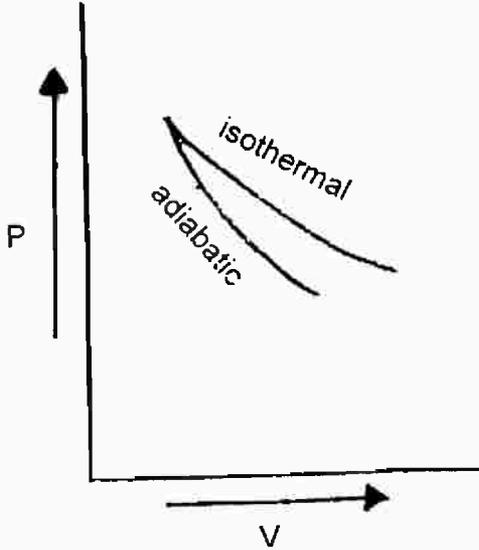
وبالتعويض أيضا عن قيمة V بالعلاقة $\frac{RT}{P}$

$$\therefore P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^\gamma \quad (85)$$

$$T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} \quad (86)$$

والعلاقات الثلاث السابقة يمكن تلخيصها فيما يلي:

$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$	(87)
$PV^{\gamma} = \text{constant}$	(88)
$TP^{-\frac{1}{\gamma}} = \text{constant}$	(89)



فى التغير الايزوثيرمالى فإن (ثابت $PV =$) وبالنسبة التغير الاديباتيكي فإن: $PV^{\gamma} = \text{const.}$ حيث $\gamma > 1$. وإذا عقدنا مقارنة بين الشغل الانعكاسى الناتج من التمدد الأديابتي والايزوثيرمالى. لوحظ أنه إذا بدأنا بغاز له نفس الضغط والحجم الابتدائى. فإن التمدد الايزوثيرمالى يؤدي إلى قيمة نهائية للضغط أعلى من تلك التى فى التمدد الاديباتيكي. وهذا موضح فى الشكل المقابل.

والسبب فى ذلك هو أن التمدد الاديباتيكي يكون عادة مصحوبا بانخفاض فى الحرارة، وهذا يؤدي إلى تقلص الحجم. ولكن فى التمدد الايزوثيرمالى تكون الحرارة ثابتة.

شغل التمدد فى العملية الانعكاسية الاديباتيكية:

شغل التمدد W فى العمليات الانعكاسية الاديباتيكية ذات التغيرات المتناهية فى

الصغر يعطى بالقيمة

$$W = pdv = -C_v dT \quad (90)$$

أما فى التغيرات الكبيرة فإن شغل التمدد W يعطى بالعلاقة:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdv = - \int_{T_1}^{T_2} cvdT \quad (91)$$

وعلى فرض أن C_v ثابتة فإن تكامل العلاقة السابقة يؤدي إلى:

$$W = -C_v (T_2 - T_1) \quad (92)$$

$$= C_v (T_1 - T_2) \quad (93)$$

$$= C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (94)$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (95)$$

$$\therefore W = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \quad (96)$$

ويوجد تغيير آخر للشغل الأقصى المبذول في التمدد الانعكاسي الاديباتيكي للغاز المثالي وذلك من العلاقة التالية:

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

بمفاضلة هذه العلاقة نحصل على:

$$\gamma p v^{\gamma-1} dv + v^\gamma dp = 0 \quad (97)$$

$$\gamma p dv + v dp = 0 \quad (98)$$

$$\therefore v dp = -\gamma p dv \quad (99)$$

$$pv = RT$$

ومن التفاضل التام للعلاقة:

$$\therefore pdv + vdp = RdT \quad (100)$$

$$V dp = RdT - pdv \quad (101)$$

وبالتعويض عن vdp بما يساويها، فإن:

$$\therefore -\gamma p dv = RdT - pdv \quad (102)$$

$$pdv (1 - \gamma) = RdT \quad (103)$$

$$pdv = \frac{RdT}{1 - \gamma} \quad (104)$$

$$\therefore W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} pdv = \int_{T_1}^{T_2} \frac{RdT}{1 - \gamma} \quad (105)$$

$$\therefore W_{\max} = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 - \gamma} \quad (106)$$

وتوجد هنا حالتان:

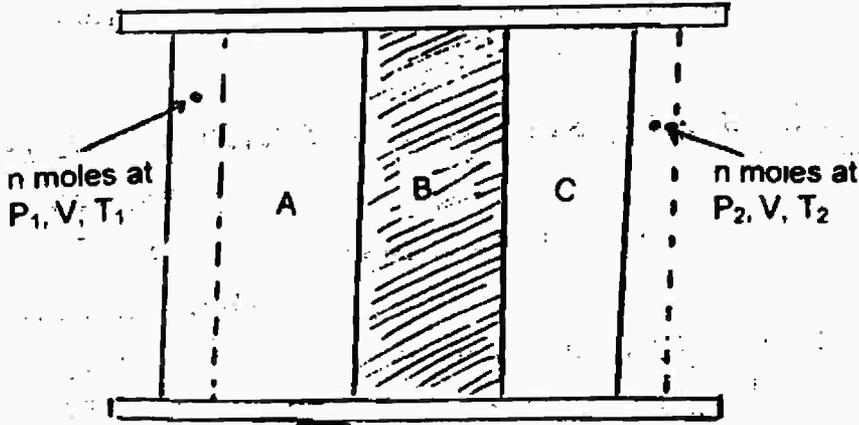
(أ) إذا كانت $T_2 > T_1$ ، فإن W_{\max} تكون سالبة، وهذا معناه أن الشغل يبذل على النظام.

(ب) وإذا كانت $T_2 < T_1$ فإن W_{\max} تكون موجبة وهذا معناه أن الشغل يبذل بالنظام.

تأثير جول وطومسون:

تجربة جول وطومسون للحاجز المسامي:

تعد من أهم التجارب للقياس الكمي للحيود عن الحالة المثالية لنظام ثرموديناميكي لتعيين التغير في درجة الحرارة.



شكل (٥) تجربة جول وطومسون

فالغاز الموجود في المنطقة ذات الضغط العالي (A) يسمح له بالمرور خلال الحاجز المسامي إلى المنطقة (C) ذات الضغط المنخفض، وعندما يصل الغاز المتسرب إلى (C) نقاس درجة الحرارة مباشرة. وحيث أن النظام معزول حرارياً والعملية من النوع الأديباتيكي تكون $q = 0$ وبفرض أن حجم الغاز وضغطه وحرارته هي على التوالي V_1, P_1, T_1 ، وذلك قبل تمدد الغاز وأن حجم الغاز وضغطه وحرارته بعد التمدد هي V_2, P_2, T_2 . فإن الشغل المبذول على الغاز قبل أن يسمح له بالمرور خلال الحاجز المسامي هو -

$P_1 V_1$ أما الشغل المبذول بالغاز فهو $P_2 V_2$ ويكون الشغل الكلي التام W هو

$$W = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (107)$$

وحيث أن العملية تتم اديباتيكيًا فإن $q = 0$

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية فإن: $\Delta E = -W$

$$\therefore E_2 - E_1 = -W = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (108)$$

$$\therefore E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1 \quad (109)$$

$$\therefore H_2 = H_1 \quad (110)$$

$$\therefore \Delta H = 0 \quad (111)$$

ويبقى المحتوى الحرارى للنظام ثابتا فى أثناء تمدده خلال الحاجز المسامى.

معامل جول وطومسون U_{JT} :

هو معدل التغير فى درجة الحرارة بتغير الضغط الذى يشاهد عند مرور الغاز من

ضغط عالى إلى ضغط منخفض رياضيا يمكن تمثيل المعامل بالعلاقة:

$$U_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (112)$$

علاقات مشتقة:

بفرض حساب بعض القيم عن طريق الاستفادة من معامل جول وطومسون وذلك

بقيم اشتقاقية جزئية.

$$.. H = f(T, P)$$

$$\therefore dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (113)$$

$$dH = 0 \quad \text{وحيث أن}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (114)$$

بإعادة الترتيب نجد أن:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} \quad (115)$$

$$U_{JT} = - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (116)$$

وعليه يمكن حساب قيمة U_{JT} من القيمة $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ والعكس صحيح.

$$H = E + pV \quad \text{وباستخدام العلاقة}$$

$$\therefore U_{JT} = - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial pV}{\partial P} \right)_T \quad (117)$$

$$E = f(T, V) \quad \text{وحيث أن}$$

$$\therefore U_{JT} = -\frac{1}{cp} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T \right] \quad (118)$$

هذه العلاقة هي علاقة عامة ويمكن تطبيقها على أى غاز
والغازات المثالية تكون:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (119)$$

وكذلك

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (120)$$

وعليه يكون معامل جول وطومسون للغاز المثالى = صفر بمعنى أن تمدد الغاز
المثالى خلال حاجز مسامى لا يتبعه أى تغير فى درجة الحرارة.
وقد أوضحت تجارب جول وطومسون على الغازات الحقيقية أنه باقتراب الغاز من
السلوك المثالى فإن تأثير جول وطومسون يكون قليل الأهمية. حيث لا يوجد تجاذب بين
جزيئات الغاز المثالى. فالغاز لا يبذل شغلا على الوسط المحيط وكذا لا يعطى النظام حرارة
أو يأخذ حرارة من الوسط المحيط.

درجة الانقلاب:

إذا كانت قيمة U_{JT} موجبة فإن هذا يعنى أن تمدد الغاز يؤدي إلى تبريده. أما إذا
كانت القيمة سالبة فهي تعنى أن تمدد الغاز يسبب تسخينه. وقد وجد أن قيمة U_{JT} تكون
موجبة عند درجة الغرفة أو أقل لجميع أنواع الغازات ما عدا غازى الهيدروجين والهيليوم.
ومن جهة أخرى تكون قيمة U_{JT} سالبة لجميع أنواع الغازات عند درجات الحرارة العالية.
وعند درجة حرارة منخفضة نسبيا فإن غازى الهيدروجين والهيليوم سيبردان بالتمدد، وكلى
غاز توجد على الأقل درجة حرارة واحدة عندها قيمة U_{JT} تساوى صفرا. فالهيدروجين
يسخن بالتمدد إذا كانت درجة حرارته أعلى من درجة -80°C ويبرد الغاز إذا كانت
درجة حرارته أقل من -80°C . فعند درجة الحرارة -80°C تكون قيمة U_{JT} مساوية
للصفر، وتسمى درجة الحرارة هذه بحرارة الانقلاب أو التحول، وعندها لا يسخن الغاز
أو يبرد بالتمدد، فإذا كانت معادلة فإن درفال تنطبق على الغاز

$$U_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (121)$$

فإنه توجد ثلاث حالات، وهي:

(1) عند درجات الحرارة المنخفضة تكون:

$$\frac{2a}{RT} > 0$$

وعليه، فإن:

$$U_{JT} > 0$$

ويبرد الغاز بالتمدد

(2) وعند درجات الحرارة المرتفعة تكون:

$$\frac{2a}{RT} < 0$$

وعليه

$$U_{JT} < 0$$

ويسخن الغاز بالتمدد.

(3) عند درجة الحرارة المتوسطة تكون:

$$\frac{2a}{RT_i} = b$$

وتكون $U_{JT} = 0$

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad \text{أو}$$

ويمكن حساب قيمة T_i إذا كانت الثوابت a ، b معروفة.

أسئلة ومسائل على الباب الأول

أسئلة على القانون الأول للديناميكا الحرارية

- (١) عرف مايلي: النظام - الوسط المحيط - دالة الحالة
- (٢) ما هو المقصود بالخاصية "extensive" والخاصية "intensive". وضح أى من هذه الخواص "ex" وأيها "in" الحرارة - الشد السطحي - نقطة التجمد - الكتلة - الطاقة الذاتية - الأنثروبي.
- (٣) أذكر أسماء أربع عمليات ثرموديناميكية - قارن بين العمليات الأيزوثيرمالية والعمليات الأديباتيكية.
- (٤) ماهى العمليات الانعكاسية وغير الانعكاسية وضح الفرق بينهما.
- (٥) عرف شغل الضغط - حجم وضح أنه يساوى حاصل ضرب الضغط الخارجى والتغير فى الحجم.
- (٦) استنتج العلاقة $w = -nRT \ln P_1/P_2$ حيث w هو شغل التمدد الانعكاسى الأيزوثيرمالي لغاز مثالي.
- (٧) عرف الطاقة الداخلية للنظام بين أن الطاقة الداخلية دالة حالة وأنها خاصية extensive.
- (٨) ماهو المقصود بانتالبي النظام. ماهى العلاقة بين ΔH ، ΔE .
- (٩) ماهو المقصود بالسعة الحرارية المولارية لنظام ثرموديناميكي. عرف السعة الحرارية المولارية لغاز عند ضغط ثابت C_p وعند حجم ثابت C_v وأنكر العلاقة بينهما.
- (١٠) ماهو تأثير جول طومسون. أكتب وصفا للتجربة ووضح بالمعادلات هذا التأثير.
- (١١) وضح أى من المتغيرات التالية يكون دالة حالة: الأنثروبي - الشغل - درجة الحرارة - الطاقة الداخلية.
- (١٢) أكتب ما تعرفه عن القانون الأول للديناميكا الحرارية.
- (١٣) عرف النظام المغلق والنظام المفتوح وحقق العلاقة الرياضية التالية:
$$\Delta E = q - w$$
- (١٤) استنتج الشغل الأقصى لتمدد غاز مثالي انعكاسيا وأيزوثيرماليا.

(١٥) احسب الشغل المبذول عند تمدد 20 جرام غاز من الهيدروجين انعكاسيا وايزوثيرماليا عند 27°C من حجم 10 لتر إلى حجم 100 لتر. ماهى كمية الحرارة الممتصة - احسب التغير فى الطاقة الداخلية المصاحب لهذه العملية
($R = 2 \text{ Cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)

(١٦) (أ) عرف مايلى: السعة الحرارية - المحتوى الحرارى

(ب) اثبت أن $C_p - C_v = R$

(١٧) استنتج ان هناك تعبيراً للشغل المبذول فى التمدد الأديباتيكي وذلك فى العمليات الانعكاسية وغير الانعكاسية.

(١٨) فسر ما يلى: الشغل المبذول فى التمدد الانعكاسى الأيزوثيرمالى للغاز المثالى اكبر من الشغل المبذول فى التمدد الانعكاسى الأديباتيكي.

(١٩) وضع أى العمليات التالية يكون انعكاسيا ولماذا؟

(i) خلط غازين بالانتشار. (ii) ذوبان مذاب فى مذيب نقي.

(iii) تمدد غاز ضد ضغط خارجى يكون صغيراً بدرجة طفيفة عن الضغط الداخلى.

(iv) انصهار الجليد بدون رفع درجة الحرارة.

(٢٠) أذكر القانون الأول للديناميكا الحرارية - أكتب التعبير الرياضى للقانون موضحاً معنى كل متغير.

(٢١) ماهو المقصود بالسعات الحرارية C_p ، C_v . أستنتج أن $C_p - C_v = R$.

(٢٢) فى عملية اديباتيكية هل ΔH للنظام تساوى صفراً. اشرح اجابتك.

(٢٣) إنضغط 2 مول من غاز الهيدروجين H_2 وذلك عند الظروف القياسية (م.ض.د.) لتشغل حجماً قدره 4.48 لتراً. احسب درجة الحرارة النهائية للنظام

(γ for $\text{H}_2 = 1.41$)

(٢٤) استنتج تعبيراً للشغل الأقصى المبذول عند تمدد ٥ مول من غاز مثالى ايزوثيرماليا من ضغط P_1 إلى ضغط P_2 .

(٢٥) فسر العبارات التالية: (أ) بينما الطاقة الذاتية E دالة حالة إلا أن كلا من w ، q ليسوا كذلك دوال حالة. (ب) قيمة ΔH لعملية ما تحت ضغط ثابت هى نفسها بغض النظر عن كون العملية تمت انعكاسيا أو لا انعكاسيا.