

الباب الثامن

الديناميكا الحرارية

مقدمة :

يعود ظهور الديناميكا الحرارية كعلم مستقل إلى منتصف القرن الماضي علماً بأن بعض القوانين التي تلعب فيه دوراً كبيراً مثل قانون هيس ومبدأ كارنوت قد تم إكتشافها قبل ذلك بكثير.

كانت الديناميكا الحرارية في الفترة الأولى من تطورها تدرس العلاقة بين الحرارة والشغل الميكانيكي فقط، ولقد ظهرت هذه المسألة عند إختراع الآلات البخارية وإنتشارها على نطاق واسع. ولم تتعرض الديناميكا الحرارية في أول الأمر إلى أنواع الطاقات الأخرى.

وبعد أن أكتشفت ودرست كلا من الطاقة الكهربائية والإشعاعية الكيميائية وغيرها بدأت دراسة أنواع الطاقات التي تدخل تدريجياً لتلك المواضيع التي تتعرض لها الديناميكا الحرارية. كما إتسع أيضاً مجال التطبيق العملي لطرق البحث في الديناميكا الحرارية ولم تعد قوانينها مقتصرة على دراسة الآلة البخارية وعمليات تحول الطاقة الميكانيكية إلى حرارة بل تعدتها إلى دراسة الآلات الكهربائية وآلات التبريد والضواغط (compressors) والمحركات ذات الإحتراق الداخلى والمحركات النفاثة. كما أن الخلايا الجلفاتية وعمليات التحليل بالكهرباء والتفاعلات الكيميائية المختلفة والظواهر الجوية وكذلك بعض العمليات التي تجرى في الأجسام الحيوانية والنباتية والعديد من العمليات الأخرى، ولا تدرس من ناحية توازنها بالنسبة للطاقة فحسب، بل ومن حيث إمكانية وإتجاه وحدود السريان التلقائى للعملية في الظروف المعطاه، وتدرس هذه العمليات أيضاً بهدف وضع شروط التوازن وتعيين الكمية العظمى من الشغل المفيد الذى يمكن الحصول عليه لدى إجراء العملية المدروسة في هذه الظروف أو تلك.

إن هذا التطور الذى طرأ على الإتجاهات التطبيقية المختلفة فى الديناميكا الحرارية أدى إلى فصلها تدريجياً إلى فصول مستقلة تدخل ضمنها الديناميكا الحرارية الكيميائية.

فموضوع الديناميكا الحرارية الكيميائية ترجع دراسته إلى الظواهر التي تعود إلى فرع الكيمياء ولا سيما الكيمياء الفيزيائية وهذا الفرع يدرس:

- [1] تحول الطاقة من شكل إلى آخر ومن قسم من أقسام النظام (system) إلى آخر.
- [2] التغيير في الطاقة التي تصاحب مختلف العمليات الفيزيائية أو الكيميائية وعلاقة هذه التغيرات بشروط سير العمليات.
- [3] إمكانية وإتجاه وحدود السريان التلقائي (أى بدون القيام بشغل من الخارج) للعمليات نفسها في الشروط المدروسة.
- النظام في الديناميا الحرارية : هو جزء مستقل عن الوسط المحيط به وهو إما أن يكون بسيطاً أو مركباً (جسم ، كتلة من المادة أو جزء من الفراغ) والمنطقة المحيطة بالنظام من الخارج تسمى المحيط.
- والأنظمة تنقسم إلى ثلاثة أقسام :

1- النظام المفتوح : وهو الذى يحدث فيه تبادل كل من الطاقة والمادة مع الوسط المحيط.

2- النظام المغلق : وهو النظام الذى يحدث فيه تبادل الطاقة مع الوسط المحيط بدون تبادل المادة للمادة.

3- النظام المعزول : وهو النظام الذى لا يحدث فيه تبادل فى الطاقة ولا المادة مع الوسط المحيط.

والنظام ممكن أن يحدد تماماً بأربع متغيرات هى الضغط والحجم ودرجة الحرارة والمكونات.

خواص النظام :

الخواص الطبيعية للنظام تنقسم إلى قسمين رئيسيين :

a - خواص شاملة (خارجية) (Extensive properties)

وهى الخواص التى تعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام والأمثلة على ذلك هى الكتلة ، الحجم ، السعة الحرارية، الطاقة الداخلية، الأنتروپى، طاقة جيبس الحرة ومساحة السطح وهذه الخواص سوف تتغير مع كمية المادة الموجودة.

b - خواص محددة (داخلية) (Intensive properties)

هذه الخواص لا تعتمد على كمية المادة في النظام وأمثلة ذلك الضغط ودرجة الحرارة والكثافة واللزوجة والتوتر السطحي والقوة الدافعة الكهربائية والحرارة النوعية وكل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها.

الاتزان في الديناميكا الحرارية : Thermodynamic equilibrium

هو عدم التغير في خواص المادة مع الزمن، وهي التي تكون فيها المتغيرات قيمتها ثابتة ومتماثلة خلال النظام، وهناك ثلاثة أنواع للاتزان في الديناميكا الحرارية :

1- إتران ميكانيكى : وهو الاتزان الناشئ عن عدم التأثير على النظام من الداخل أو الخارج بقوة غير متزنة.

2- الاتزان الكيميائى: وهو الذى لا تتغير فيه مكونات النظام مع الزمن، أى أن التفاعل النهائى للمواد يجب ألا يصل إلى نهايته.

3- الاتزان الحرارى : وهو الذى تكون فيه درجة الحرارة للنظام متماثلة مع الوسط المحيط به.

التكافئ فى الحرارة والشغل The equivalence of heat and work

الشغل : هو كمية الطاقة التى تسرى عبر حدود النظام أثناء تغير حالته ويرمز له بالرمز (w).

الحرارة : (q) وهى تعرف بكمية الطاقة التى تسرى عبر الحدود للنظام أثناء تغير حالته عندما يكون هناك فرق بين درجتى حرارة النظام والوسط المحيط به وهى تسرى من النقطة الأعلى فى درجة الحرارة إلى الأقل.

وهذان التعريفان يوضحان أن الشغل والحرارة أشكال مختلفة للطاقة فى إنتقالها عبر الحدود الفاصلة بين النظام والوسط المحيط به، والفرق بينهما أن الشغل هو طاقة محولة عن طريق إتصال ميكانيكى بين الوسط والنظام، بينما الحرارة هى إنتقال للطاقة بواسطة توصيل حرارى عندما يكون هناك فرق فى درجات الحرارة بين النظام والوسط المحيط به.

ولتوضيح اتجاه الإنتقال ممكن القول أن :

الشغل إذا تم عملياً بواسطة النظام فقيمة الشغل موجبة (+w) أما إذا كان الشغل تم على النظام فإن قيمته سالبة (-w) وإذا إنتقلت الحرارة إلى النظام تكون إشارتها موجبة (+q)، أما إذا خرجت الحرارة من النظام إلى الوسط فقيمتها سالبة (-q).

المكافئ الميكانيكى للحرارة : The mechanical equivalent of heat

إن أكثر أنواع الطاقة سهولة والتي تتعامل معها مباشرة هى الطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية. والطاقة الحرارية أو الحرارة عادة تقاس بالتغير فى درجة الحرارة الحادثة فى كمية معلومة من المادة. و"السعر" calorie هو الوحدة الأكثر إنتشاراً لقياس كمية الحرارة، والتي عرفت فى الأصل على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من الماء درجة مئوية واحدة (سيلسيوس).

ونفكر فى الطاقة الميكانيكية عادة على أساس طاقة الوضع المخزونة نتيجة الشغل المبذول عند رفع ثقل للتغلب على الجاذبية الأرضية ويمكن لمثل هذا النظام أن يعطى شغلاً إذا سخرت حركة الشغل الهابط إلى أسفل بطريقة مناسبة. وحينئذ يظهر النقص فى طاقة الوضع على صورة شغل.

ويعتبر "الجول" وحدة الطاقة طبقاً للنظام العالمى (IS) وهو أيضاً الوحدة التقليدية التى تقاس بها الطاقة الميكانيكية ($4.1840 \text{ J} = \text{cal}$) وتسمى الوحدة الأصغر والمرتبطة بها بالإرج وتساوى (10^{-7} J) وهى الوحدة الأكثر إنتشاراً فى الدراسات الكيميائية القديمة. ويعرف الجول بدلالة قوة مقدارها واحد نيوتن تؤثر من خلال مسافة مقدارها واحد متر. وبالإضافة إلى ذلك ونظراً لأن النيوتن يعرف من خلال العلاقة ($F=ma$) فتكون وحداته (1 kg.m. s^{-2}) ويصبح للجول وحدات $\text{Kg m}^2 \text{ s}^{-2}$. وهذا التعريف يوضح الأساس الميكانيكى لهذه الوحدة.

وتستخدم حالياً وحدة واحدة هى الجول لقياس كل من الطاقة الحرارية أو الحرارة و الطاقة الميكانيكية أو الشغل. ويرجع الفضل فى ذلك إلى الدراسات السابقة وأهمها دراسة جيمس - جول فى عام 1849 على المكافئ الميكانيكى للحرارة. ويتكون جهاز جول من مجموعة أثقال هابطة متصلة بنظام من البدالات التى تدور فى وعاء معزول مملوء بالماء واستخدم جول فى تجربته أثقالاً مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة كما سجل الإرتفاع فى درجة حرارة الماء فى كل تجربة. ولقد أوضحت هذه التجارب التناسب بين الشغل المبذول أو النقص فى الطاقة الميكانيكية لنقل هابط وبين كمية الحرارة المكتسبة أو الزيادة فى الطاقة الحرارية للماء. وأن

الطاقة الميكانيكية المفقودة يمكن مساواتها بكمية الطاقة الحرارية المكتسبة إذا ما أعطينا الوحدات التي قيست بها هاتين الصورتين المختلفتين من الطاقة بالعلاقة الآتية: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$.

إن معرفتنا بالمكافئ الميكانيكي للحرارة لها نتائج وآثار أهم من أنها سهلت الوحدات. فلقد جعلتنا نفكر في أن الحرارة والشغل ما هما إلا صورتان مختلفتان للطاقة. فقد ثبت في حالة هذين النوعين من الطاقة مبدأ بقاء الطاقة، أي أن الطاقة يمكن أن تحول صورتها من شغل إلى حرارة أو العكس، ولكن تظل كمية الطاقة ثابتة.

القانون الأول للديناميكا الحرارية : First law of thermodynamics

الدراسة التي تمت بواسطة العالم جول أوضحت أن الشغل والحرارة لها أشكال مختلفة لنوع واحد وهو الطاقة، الطاقة تأخذ عدة صور ولكن قيمتها ثابتة، أي أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث ولكن يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى وهذا ما يعرف بقانون بقاء الطاقة. ويمكن صياغة القانون الأول في عدة صور:

قانون عدم فناء الطاقة :

في أي عملية إذا إختفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة أخرى متكافئة لها في الكمية بالضبط. "جميع التغيرات في الطاقة تحدث بمعدل محدد وبذلك فإن الطاقة الكلية لأي نظام معزول تبقى ثابتة"

كما أنه لا يمكن إنشاء ماكينة متحركة من النوع الأول (أي التي يمكن فيها الحصول على شغل) دون بذل كمية مكافئة من الطاقة.

ولإشتقاق معادلة رياضية للتعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية لابد من تعريف الطاقة الداخلية E للنظام.

الطاقة الداخلية : E

هي دالة حالة وهي مجموع الطاقات التي يمتلكها النظام مثل الطاقة الكهربائية، الميكانيكية، الكيميائية والحرارية وبما فيها الطاقة الإنتقالية، الدورانية، الإهتزازية للجزيئات والذرات وفي النظام الترموديناميكي يكون التغير في الطاقة الداخلية راجع إلى التغير في واحد أو أكثر من هذه العوامل المعطاه ولهذا فالتغير في

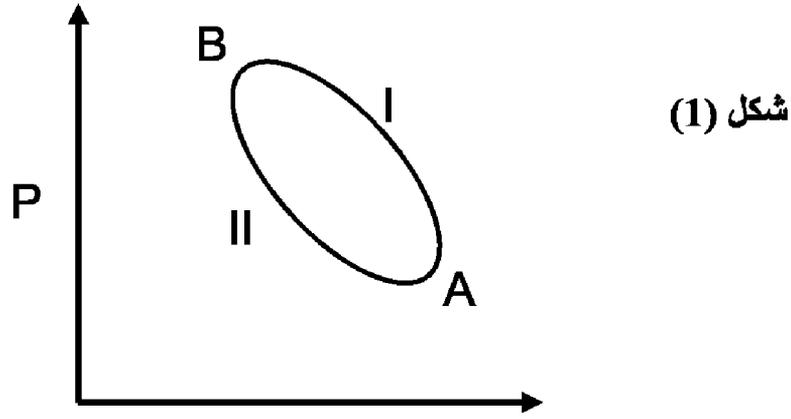
الطاقة الداخلية للنظام والمصاحبة لإنتقاله من حالة إلى أخرى تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ولا يعتمد على المسار الذى يسلكه النظام.

الشغل ، الحرارة والتغير فى الطاقة : Work, heat and energy changes

إن قانون بقاء الطاقة بالنسبة للنظام الكيمائى ممكن تناوله فى ثلاث كميات وهى الشغل (w) الذى يتم بواسطة النظام، والحرارة المنتقلة إلى النظام (q) وكذلك التغير فى الطاقة (ΔE) ويرتبط الثلاثة فى علاقة واحدة وهى توضح القانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$\Delta E = q. - w$$

وهذه العلاقة توضح أن الفرق بين كمية الحرارة الممتصة بواسطة النظام والشغل المبذول تساوى الزيادة فى الطاقة الداخلية.



فلو فرضنا أن العملية سارت على الطريق I من A إلى B الأعلى فى الطاقة فلو أن كمية الحرارة المعطاه للنظام فى هذه الحالة q_1 والشغل الذى يتم بواسطة النظام w_1 . بتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية:

$$\Delta E_1 = q_1 - w_1 \quad (1)$$

فلو رجع النظام إلى حالته الأولى عن طريق المسار رقم II أى من B إلى A مرة أخرى وبتطبيق القانون الأول كذلك:

$$\Delta E_2 = q_2 - w_2 \quad (2)$$

وبجمع المعادلتين 1 ، 2 ينتج أن :

$$\Delta E_{A \rightarrow A} = \Delta E_1 - \Delta E_2 \quad (3)$$

فلو فرضنا أن $\Delta E_2 > \Delta E_1$ فإن ذلك يعنى أننا قمنا بتخليق طاقة من هذه العملية الدائرية من A إلى A مرة أخرى من الطريقين I ، II وهذا سيكون عكس القانون الأول، ولهذا لا بد أن $\Delta E_2 = \Delta E_1$ ولهذا نرى أن الطاقة الداخلية دالة حالة أى أنها لا تعتمد على المسار الذى يسلكه النظام ولكن تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية. ولهذا ففى العمليات الدائرية: $\oint dE = 0$

شغل (ضغط - حجم) : Volume work - Pressure

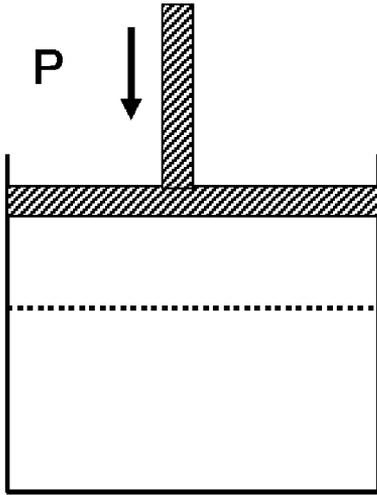
لكى نوجد الشغل المبذول فى عملية التمدد للغاز ضد القوة المؤثرة الخارجية، نفترض أنه لدينا إناء مساحة مقطعة (A) وزود بمكبس عديم الوزن والإحتكاك، وبفرض أن الضغط الواقع على المكبس مقداره (P) وكما نعرف أن الضغط هو القوة المؤثرة على وحدة المساحات.

$$F = P A \quad \therefore \text{القوة الكلية المؤثرة على المكبس (F)}$$

وبفرض أن المكبس تحرك مسافة قدرها (dL). والشغل الذى حدث نتيجة

لذلك بواسطة الغاز على الوسط هو dw

$$\therefore dw = F dL = PA dL$$



شكل (2) شغل (P.V)

$$\therefore AdL = dV \quad \text{ولكن:}$$

وهى الزيادة فى الحجم نتيجة لتحرك المكبس

$$dw = p dv \quad \text{ولهذا: (4)}$$

إذا الشغل الكلى المبذول بواسطة الغاز نتيجة تمدد من الحجم V_1 إلى الحجم النهائى

V_2 نحصل عليه بتكامل المعادلة (4) بين

$$V_2, V_1$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} p dv \quad (5)$$

ولو أن هذا هو الشغل الوحيد المبذول بواسطة هذا النظام

∴ بالتعويض بالمعادلة (5) فى القانون الأول: $(\Delta E = q - w)$ نحصل على:

$$\therefore \Delta E = q - \int_{V_1}^{V_2} p dv \quad (6)$$

وبذلك يمكن من المعادلتين 5 ، 6 حساب الشغل، كمية الحرارة والتغير في الطاقة الداخلية لأي تمدد أو تضاعف لهذا النظام ولكن ممكن أن نناقش بعض الحالات الخاصة كذلك كالآتي :

$$(1) \text{ عندما لا يكون فيه تغير في الحجم أي: } w = 0 , dV = 0$$

$$\therefore \text{المعادلة (6) تصبح كالآتي : } \Delta E = q_v \quad (7)$$

ولهذا ففي حالة ثبوت الحجم فإن كمية الحرارة الممتصة في هذه العملية يساوى التغير في الطاقة الداخلية وهي ترجع إلى التفاعلات الكيميائية أو إلى التغيرات الفيزيائية المصاحبة لذلك.

$$(2) \text{ عندما يتمدد الغاز ضد ضغط خارجي يساوى صفر}$$

$$\therefore \text{لا يوجد شغل مبذول } \Delta E = q \quad (8)$$

وهذا النوع من التمددات يسمى بالتمدد الحر

$$(3) \text{ عندما يكون الضغط ثابتاً فالمعادلة (5) تصبح :}$$

$$W = P (V_2 - V_1) \quad (9)$$

والمعادلة (6) تأخذ الصيغة التالية:

$$\therefore \Delta E = q - P (V_2 - V_1) \quad (10)$$

العمليات ثابتة درجة الحرارة (الأيزوثرمالي) (Isothermal process)

في العمليات الأيزوثرمالية تكون درجة الحرارة ثابتة أثناء الشغل الداخلى ولهذا تكون الطاقة الداخلية ثابتة (E) للعملية الأيزوثرمالية أيضاً. $\therefore \Delta E = 0$

ولذا تصبح معادلة القانون الأول كالآتي :

$$\Delta E = q - w \quad 0 = q - w \quad \therefore q = w$$

ويكون الشغل الكلى الذى نحصل عليه من تمدد الغاز من الحجم V_1 إلى V_2

كالآتى :

$$q = W = \int_{V_1}^{V_2} p \, d v$$

وفى العمليات الأيزوثرمالية فإن الشغل الذى نحصل عليه يساوى كمية الحرارة الممتصة والعكس، ولهذا يمكن التعبير عن أقصى شغل نحصل عليه فى تمدد انعكاسى ثابت درجة الحرارة للغاز المثالى كالآتى :

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p \, d v \quad (11)$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \therefore PV = nRT \quad \text{وللغاز المثالى:}$$

(من معادلة الحالة المثالية)

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (12)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{وعندما تكون درجة الحرارة ثابتة:}$$

وبالتعويض فى المعادلة (12) ينتج أن :

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (13)$$

$$= 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

وفي الغازات الحقيقية $\Delta E \neq 0$ تحت الحالات الأيزوثرمالية وذلك راجع إلى أنه عندما تكون درجة الحرارة ثابتة فإن الطاقة الداخلية سوف تتغير وهذا يرجع إلى التغير في الحجم أو الضغط.

العملية الإنعكاسية وأقصى شغل : Reversibility and maximum work

إن التغير الذي يحدث في الاتزان تكون قيمته صغيرة جداً ولهذا يكون التغير في الخاصية للنظام المدروس يكون متناهي في الصغر. والعمليات العكسية تكون بطيئة جداً وتحتاج إلى وقت لا نهائي لكي تتم. وهي عمليات غير حقيقية ولكنها مثالية ولهذا فهي مهمة بسبب أنها تعطي أقصى قيمة للشغل ممكن الحصول عليه، أما العمليات الغير إنعكاسية فهي التي يكون فيها التغير سريع والنظام لا يكون في حالة إتزان، وجميع العمليات الحقيقية تعتبر عمليات غير إنعكاسية.

المحتوى الحرارى (الإنتالبي) : Heat content

عندما نتعامل مع التجارب التي تجرى تحت ضغط ثابت وهي في الغالب تلك التجارب الكيميائية، يظهر لنا عامل ثرموديناميكي جديد يرمز له بالرمز H وهو ما يسمى بالمحتوى الحرارى أو الإنتالبي وهو يرتبط بالطاقة الداخلية وكلا من الحجم والضغط بالعلاقة التالية:

$$H = E + PV \quad (14)$$

وحيث إن كلا من E ، P ، V دوال حالة، لهذا ستكون H أيضاً دالة حالة. والتغير في المحتوى الحرارى ΔH يكون:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV) \quad (15)$$

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V + V \Delta P \quad (16)$$

$$\Delta P = 0 \quad \text{وعند ثبوت الضغط}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (17)$$

$$\therefore \Delta H = q_p$$

∴ التغير في المحتوى الحرارى يساوى كمية الحرارة الممتصة عند ضغط ثابت، وسوف تظهر أهمية هذه الدالة الجديدة في دراستنا للكيمياء الحرارية.

أمثلة ومساائل على الجزء الأول

مثال : ماهو أقصى شغل يمكن الحصول عليه من التمدد الأيزوثيرمالي لواحد مول من غاز مثالي عند 18°C من ضغط (4) جو إلى ضغط (1) جو ؟

الحل:

$$\begin{aligned}w_{\max} &= 2.303 n RT \log \frac{P_1}{P_2} \\ &= 2.303 \times 1 \text{ mol} \times 8.313 \times 291 \log \frac{4}{1} \\ &= 3.36 \times 10^3 \text{ Joules}\end{aligned}$$

ويكافئ هذا الشغل كمية من الحرارة تساوي 803 cal. وهذا يعني أنه في العملية العكسية إذا امتصت الكمية السابقة من الحرارة فإنه يبذل شغل مكافئ للقيمة السابقة.

مثال : ما قيمة أقصى شغل يمكن الحصول عليه من تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة صفر مئوية من 2.24 لتر إلى 22.4 لتر ؟

الحل:

$$\begin{aligned}W &= \int_{V_1}^{V_2} p \, d v = n RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 \times RT \log \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 \times 1.987 \times 273.1 \times \log \frac{22.4}{2.24} = 1250 \text{ cal.}\end{aligned}$$

وهي تمثل أيضاً أقل كمية من الشغل اللازم لضغط غاز من حجم 2.24 لتر إلى 22.4 لتر عند صفر مئوي.

مثال : غاز مثالي تمدد أيزوثيرمي عكسياً من الحجم الابتدائي V_1 إلى الحجم النهائي $10V_1$ وعمل شغل لذلك مقداره 10.000 سعر عندما كان الضغط الابتدائي 100 atm .

a – إحصب مقدار V_1 ؟

b – لو أن هناك 2 مول من الغاز ما هي درجة الحرارة المطلوبة لذلك ؟

الحل:

$$PV = nRT = \frac{W}{2.303}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = 2.303 n RT \log \frac{10V_2}{V_1}$$

$$W = 2.303 n RT$$

$$\therefore PV = n RT = \frac{W}{2.303}$$

$$100 \times V_1 = \frac{10.000}{2.303}$$

$$\therefore V_1 = \frac{10.000}{2.303} \times \frac{1}{100} = (0.04) \text{ liter}$$

$$n R T = \frac{W}{2.303} \quad 2 \times 1.987 T = \frac{10.000}{2.303}$$

$$T = 1.0502 \text{ K}^\circ$$

السعة الحرارية عند ثبوت الحجم والضغط :

Heat capacity at constant volume and constant pressure

تعرف السعة الحرارية للنظام على أنها كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة حرارة النظام درجة واحدة مئوية. فلو مد النظام بكمية قليلة من الحرارة مقدارها ∂q

فإن درجة حرارته سوف ترتفع بمقدار dT . ولهذا سوف تكون السعة الحرارية للنظام كالاتى :

$$C = \frac{\partial q}{dT} \quad (1)$$

وبالنسبة للغازات هناك نوعين من السعات الحرارية الجزيئية إحداها عند حجم ثابت والأخرى عند ضغط ثابت، وتعرف السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزيئى من الغاز درجة حرارة واحدة عند حجم ثابت. ويرمز لها بالرمز C_V وهي تعرف كالاتى :

$$C_V = \frac{\partial q}{dT} \quad (2)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية :

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

وعند حجم ثابت يكون معدل التغير فى الحجم = صفر أى $\Delta V = 0$.

$$\therefore q_v = \Delta E$$

∴ السعة الحرارية عند حجم ثابت تكون كالاتى :

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (3)$$

ومن المعادلة يتضح أن C_V هو معدل التغير فى الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ثبوت الحجم. أما السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت تعرف بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام جزيئى من الغاز درجة حرارة

$$C_V = \frac{\partial q_P}{dT} \quad \text{واحدة عند ثبوت الضغط.}$$

$$= \frac{\partial E}{\partial T} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

فلو فاضلنا المعادلة : $H = E + PV$ بالنسبة لثبوت الضغط نحصل على :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

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

ولهذا فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت تعرف على أنها معدل التغير فى المحتوى الحرارى مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط.

مسائل

[1] ضغط 2 مول من غاز الهيدروجين أديباتيكية عند الظروف القياسية إلى حجم يساوى 10 لتر، وإذا كانت γ للهيدروجين 1.41. أوجد الضغط النهائى للغاز؟

الحل: فى الحالة القياسية يكون حجم الغاز = 22.4 لتر ، ويكون ضغط الغاز = 1 ضغط جوى، ودرجة الحرارة = 273.2 درجة مطلقة

$$\therefore V_1 = 2 \times 22.4 = 44.8 \text{ liters} \quad P = 1 \text{ atm}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V_2^\gamma} = 1 \times \left(\frac{44.8}{10}\right)^{1.41} = 8.30 \text{ atm.}$$

[2] إذا ضغط غاز بسرعة كبيرة بحيث لا تكون هناك فرصة لإنتقال الحرارة إلى الوعاء الذى يحويه تكون العملية أديباتيكية. إحسب الإرتفاع فى درجة حرارة جزئى جرامى من الهيليوم عند ضغط أديباتيكية من 44.8 لتر إلى 22.4 لتر فى درجة الصفر مع العلم أن السعة الحرارية الجزيئية C_V للهيليوم 3.00 cal/mole؟

الحل:

$$dq = 0$$

$$dE = dq - dw = -dw = -pdv$$

$$C_V = dE / dT$$

$$\therefore dE = C_V dT = -p dV$$

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

$$C_V \frac{dT}{V} = -R \left(\frac{dV}{V} \right)$$

عند T_1 ، الحجم V_1 ، وعند T_2 يكون V_2 وعند درجة حرارة ثابت $C_V =$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$3 \times 2.303 \log \frac{T_2}{273.1} = -1.987 \times 2.303 \log \frac{22.4}{44.8}$$

$$\log T_2 = -\frac{1.987}{3} \log \frac{1}{2} + \log 273.1$$

$$T_2 = 432.4 \text{ K}^\circ$$

$$432.4 - 273 = 159.4 \text{ C}^\circ = \text{الارتفاع في درجة الحرارة}.$$

[3] إذا كانت كمية الحرارة الناتجة من تبخر ماء عند درجة حرارة 150°C هي 504.6 كيلو كالورى / كجم من الماء عند درجة 150°C مفترضين أن بخار الماء يسلك مسلك غاز مثالي وأن الحجم الجزيئي للسائل يمكن إهماله بالنسبة للحجم الجزيئي لبخار الماء؟

الحل:

$$dE = \partial q - p dV$$

$$= q - P \Delta V = q - p (V_g - V_L)$$

$$\therefore pV = nRT \quad \therefore V_L \text{ يمكن إهماله}$$

$$\therefore \Delta E = q - PV_g$$

$$= q - nRT$$

$$\Delta E = 504600 - \frac{1000}{18.2} \times 1.987 \times 423.2$$

$$= 457.9 \text{ kcal/Kg.}$$