

عمليات الديناميكا الحرارية

Thermodynamic Processes

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة الى أخرى، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية (process). وفي الحقيقة فإن العمليات التي تتم بصاحبها تغير في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة. وبناءً على هذه التغيرات يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية الى

(1) عملية أيزوثيرمية **isothermal process**: وهي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير. ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة. وهكذا، فإن $(dT = 0)$ في حالة العملية الأيزوثيرمية.

تكون هذه العملية عند ثبوت درجة الحرارة $(dT = 0)$ وتكون $\Delta E = 0$ و $\Delta H = 0$. وتستخدم القوانين التالية في خطوات الحل:

$$\Delta E = q + w \rightarrow 0 = q + w \rightarrow q = -w$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{او} \quad W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال: احسب قيم ΔE و ΔH و q و w للتقلص الأيزوثيرمي لـ ٢ مول من الغاز المثالي عندما تغير الضغط من ١ atm الى ١٠٠ atm عند ٢٥ م.

الجواب:

$$\Delta H = 0 . \Delta E = 0$$

لان العملية ايزوثيرمية. اذا $q = -w$

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \rightarrow w = 2 * 8.314 * 298 \ln \frac{1}{100} \rightarrow w = +22.8$$

$$q = -w \rightarrow q = -22.8$$

ملاحظة: اذا طلب في السؤال الشغل بوحدة الجول نستخدم قيمة $R=8.314$ واذا طلبها بوحدة الكالاري نستخدم قيمة $R=1.987$

(2) عملية ادياباتيكية **adiabatic process**: وهي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من المحيط الى النظام أو من النظام الى المحيط، ويمكن الوصول

إلى ذلك بوضع النظام في إناء معزول (insulated container) وهكذا، فإن $(dq = 0)$ في حالة العملية الأدياباتية.

وتستخدم القوانين التالية في الإجابة

$$\text{باستخدام الضغوط} \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\gamma = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{باستخدام الحجم} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

حيث أن $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ ، وأن C_P و C_V هي السعة الحرارية بثبوت الضغط وثبوت الحجم على التوالي.

ويحسب الشغل الأقصى (W_{max}) من القانون

$$W_{max} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \gamma}$$

مثال: احسب الشغل لعملية تمدد عكسية اديباتية لـ (2 mol) من غاز مثالي عند درجة حرارة 273 K و ضغط تغير من 20 atm إلى 2 atm . علماً أن قيمة C_P و C_V هي $(5 \text{ و } 3) \text{ mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ على التوالي.

الجواب:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}, \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\gamma = \frac{P_2}{P_1}, \quad \left(\frac{T_2}{273}\right)^{\frac{5}{3}} = \frac{2}{20}, \quad T_2 = 108 \text{ K}$$

$$W_{max} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \gamma}, \quad W_{max} = \frac{2 \times 8.314(108 - 273)}{1 - \frac{5}{3}}$$

$$W_{max} = 4100 \text{ Jole}, 4.1 \text{ KJ}$$

(3) عملية أيزوبارية **isobaric process** وهي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط. ومن أمثلتها جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة، والتي تكون معرضة للضغط الجوي الثابت وهكذا، فإن $(dp = 0)$ في حالة العملية الأيزوبارية.

(4) عملية ايزوكورية **isochoric process** وهي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم. ومن أمثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل أو تمدد. وهكذا، فإن $(dv = 0)$ ، في حالة العملية الأيزوكورية.

(5) عملية مغلقة (دائرية) **cyclic process** هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات)، ثم يعود أخيراً إلى حالته الابتدائية مرة أخرى. وبالنسبة للعملية المغلقة (cyclic process) فإن $(dU = 0, dH = 0)$: حيث dH : التغير في الإنثالبي، في حين dU : هي التغير في الطاقة الداخلية.

العمليات العكسية (العكوسة) الرجوعية وغير الرجوعية

Reversible and Irreversible Processes

تعد العملية الرجوعية هي تلك العملية التي يمكن عكسها بأية لحظة وفي أية مرحلة بأحداث تغيرات متناهية في الصغر في إحدى القوى الخارجية المؤثرة.

مثل ذلك عملية تبخر سائل :

الحالة الأولى : وجود بخار ماء في اسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) وهذه الاسطوانة موضوعة في حمام حراري وهذا النظام في توازن حراري مع محيطه.

الحالة الثانية : إذا رفعت درجة حرارة الحمام الحراري بمقدار متناه في الصغر فإن كمية من السائل سوف تتبخر وتؤدي إلى زيادة ضغط بخار السائل بمقدار متناه في الصغر يؤدي بدوره إلى دفع مكبس الاسطوانة إلى أعلى لموازنة الضغط الجوي ويبقى بخار السائل ثابتاً في داخل الاسطوانة وذلك بانسياب جزء من الحرارة من المستودع لتجهيز الطاقة اللازمة للتبخر وللمحافظة على درجة الحرارة.

ان عملية تبخر السائل داخل الاسطوانة والقيام بشغل خارجي عملية رجوعية وذلك لأننا نتمكن من عكسها في أية لحظة بأحداث تغيرات متلاشية في درجة الحرارة (خفض درجة الحرارة) أو الضغط (زيادة الضغط) وفي كل مرة سترجع المجموعة (النظام والمحيط) إلى حالة التوازن . ان الشغل المنجز في هذه العملية يساوي حاصل ضرب الضغط الخارجي المساوي لضغط بخار السائل في داخل الاسطوانة في الزيادة في الحجم أي :

$$W = P\Delta V$$

وعلى افتراض ان بخار السائل سيتصرف مثاليا فان الزيادة في حجمه يمكن حسابها من المعادلة العامة للغازات (يمكن اهمال حجم السائل) الذي سيكون لمول واحد مساويا (RT)

$$W = P\Delta V = RT$$

من هذه المعادلة يمكن حساب مقدار الشغل المنجز في عملية تبخر اي سائل عكسيا (رجوعيا) عند درجة غليانه (تبخر السائل +W) و (تكثيف البخار -W).

Gas Expantion

تمدد غاز

ان مقدار الشغل المنجز من خلال النظام يعتمد على القوى المقاومة فكلما كانت هذه القوى عالية كان الشغل المنجز بواسطة النظام اكبر مما هو عليه . مثال تمدد غاز في داخل اسطوانة تحت تأثير الضغط الخارجي (P_{ex}) من خلال تمدد الحجم بمقدار (dv) والشغل المنجز خلال هذه العملية يساوي $P_{ex} dv$ وعندما يكون الضغط الخارجي $P_{ex} = 0$ (يعني تمدد الغاز الى الفراغ) سيكون $P dv=0$ وعندما نزيد الضغط سيبدل النظام شغلا يكافئ الزيادة في الضغط الى ان يساوي الضغط المسلط الضغط نفسه في هذه الحالة سنصل الى حالة التوازن ولا يكون هنالك احتمال في تغير الحجم.

اذا استمرت الزيادة في الضغط سيكون الضغط الخارجي اكبر من ضغط الغاز ويبدأ الحجم بالنقصان وفي هذه الحالة سيبدأ المحيط شغلا على النظام . من هذا نحصل على انه:

نحصل على شغل اعظم بزيادة الضغط الخارجي بمقدار متناه في الصغر على ضغط الغاز داخل الاسطوانة وهنا نستبدل P_{ex} ب P_{gas} .

ان الشغل المنجز بواسطة النظام على المحيط لتغيير حجم الغاز من الحجم الأولي (V_1) الى الحجم النهائي (V_2) = مجموع الخطوات اللازمة لهذا التغير وبالمعنى الرياضي يساوي تكامل حاصل ضرب ضغط الغاز في مقدار التغير في الحجم .

$$W_{max} = W_{rev.} = \int_{V_1}^{V_2} P_{gas} dV$$

W_{max} الشغل الاعظم خلال عملية عكسية (Reversible Process)

P_{gas} = ضغط الغاز (عبارة عن دالة للحجم) ليس ثابتا لان P_{gas} سينخفض بارتفاع مكبس الاسطوانة الى الاعلى ويزداد بانخفاضه الى اسفل.

التمدد الايزوثيرمي للغاز Reversible Isothermal Expansion of Gas

يتمدد الغاز بثبوت درجة الحرارة اذا وضع النظام متوازنا والمستودع الحراري بوجود منظم حراري . الشغل الاعظم المنجز عند ثبوت درجة الحرارة يعبر عنه بالمعادلة الاتية :

$$W_{max} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$PV = nRT \quad , \quad P = nRT/V$$

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

بثبوت درجة الحرارة :

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

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

كتابة المعادلة باللوغارتم الاعتيادي بدلا عن اللوغارتم الطبيعي .

$$W_{max} = 2.3 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

في حالة تمدد الغاز يكون $V_1 < V_2$ وهذا يؤدي الى ان تكون قيمة W_{max} (+ve) اي ان النظام يبذل شغلا (تمدد الغاز) واذا كانت $V_2 < V_1$ فستكون W_{max} (-ve) اي ان المحيط هو الذي ينجز شغلا على حساب النظام (انضغاط الغاز)

من الممكن ان يستبدل V ب P حسب علاقة بويل بثبوت درجة الحرارة $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$W_{max} = 2.3 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

بعض الامور المهمة التي تخص القانون الاول 1st law of thermodynamic

1 - ان اي عملية تجري دون تغير بالحجم تعني ان $dv=0$ ومنها ان الشغل (ضغط-حجم) = صفر منها يصبح التغير بالطاقة الداخلية مساويا الى كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة من النظام . أي ان :

$$U=q_v\Delta$$

2- تمدد غاز ضد فراغ $P=0$ ومنها $W=0$ وبهذا سيكون $U=q\Delta$

3- عندما تكون العملية تحت ضغط خارجي ثابت

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

$$W=P_{ex}(V_2-V_1)$$

والقانون الاول سيكتب بالشكل التالي:

$$U\Delta = q + p\Delta v$$

4- عندما يتغير ضغط الغاز وحجمه فان الشغل يساوي المساحة تحت المنحني البياني عندما يرسم p مقابل v

مثال 1 : يخضع الغاز المثالي للتمدد العكسي عند ثبوت درجة الحرارة من الحجم البدائي V_1 الى الحجم النهائي ($10 V_1$) عندئذ تنجز 10000 سعرة من الشغل. كان الضغط الابتدائي 10 جو (ا) احسب V_1 (ب) اذا كان هنالك 2 مول من الغاز فكم ستكون درجة حرارته .

Enthalpy

الانثاليبي (المحتوى الحراري)

يمكن كتابة القانون الاول للثرموداينميك لعملية فيها شغل ضغط - حجم Pdv ينجز:

$$dU = q + w$$

$$dU = q + PdV$$

عند ثبوت الحجم $dV = 0$

$$dU = q$$

$$\Delta U = q - \Delta(PV) \quad \text{لتغير ملحوظ}$$