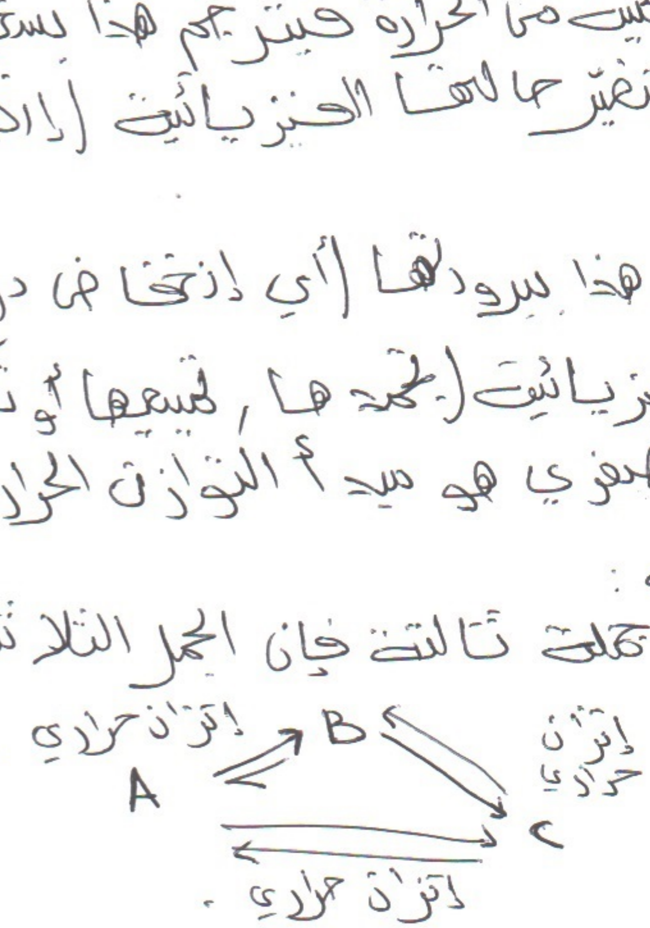
الفصل الثاني : المبدأ الصفري للترموديناميك

١) مقدمة : إن النظام خلال تحولاته المختلفة يعبر بمجموعة من الظواهر الحرارية حيث يمكن تبادل حرارة مع الوسط الخارجي (امتصاص حرارة من الوسط الخارجي أو طرحها إليه). هذا التبادل الحراري له تأثيرات هامة على طبيعة النظام والحالة التي يؤول إليها. والتي نلخصها في التأثيرات الفيزيائية التالية :

- إما امتصاص المادة (النظام) لكمية من الحرارة فيترجم هذا بسخونتها (أي ارتفاع درجة حرارتها) أو بتغير حالتها الفيزيائية (انصهارها، ذوبانها، تبخرها ...)
- إما طرح لكمية من الحرارة فيترجم هذا ببرودتها (أي انخفاض درجة حرارتها) أو بتغير حالتها الفيزيائية (تجمدها، تمييعها أو تكثيفها)

٢) نص المبدأ الصفري : المبدأ الصفري هو مبدأ التوازن الحراري لجملة معزولة وينص كالتالي :

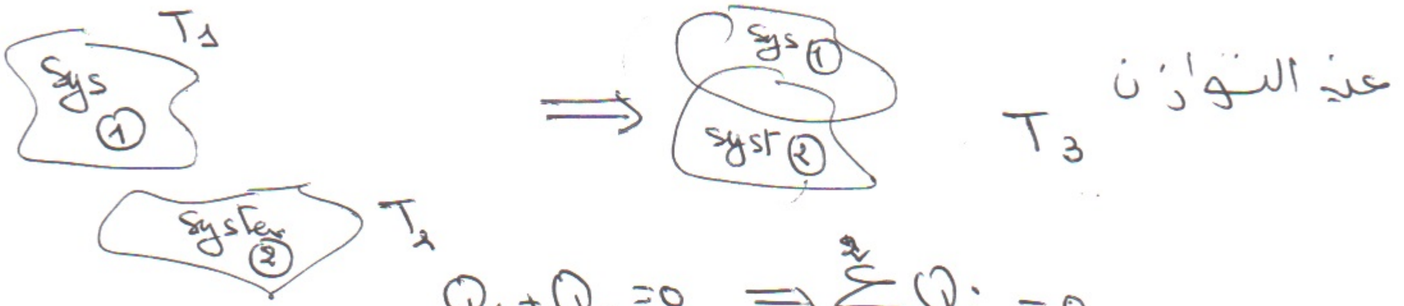
إذا توازنت جملتان حراريا مع جملة ثالثة فإن الجمل الثلاثة متوازنة حراريا فيما بينها.



والمقصود بالاتزان الحراري هو أن درجة حرارة النظامين تكون متساوية.

فإذا مزجنا نظامين بدرجات حرارة مختلفة وكانت الجملة المكونة من هاذين النظامين معزولة يحدث انتقال كمية من الحرارة من النظام ذو درجة حرارة عالية إلى النظام ذو درجة حرارة منخفضة.
وحيث عند الاتزان الحراري يكون للنظامين نفس درجة الحرارة.

إذن :
كل الجمل المتوازنة حراريا فيما بينها يكون لها نفس المقدار
① أ) كمية الحرارة ؟



$$Q_1+Q_2=0 \Rightarrow \sum_{i=0}^{2} Q_i = 0$$

و هنا: $T_2 > T_1$

$$\boxed{T_1 < T_3 < T_2}$$

إذن المبدأ الصفري لجملة معزولة ⇐ $\sum_{i=1}^{n} Q_i = 0$

ملاحظات:

1) تعتبر درجة الحرارة مفهوم نسبي مرتبط بالإحساس بالسخونة أو البرودة.

2) تعرف درجة الحرارة فيزيائيا بأنها درجة التحرك الحراري للجزيئات في المادة حيث أنها تزداد بزيادة حركة الجزيئات.

3) سلالم درجات الحرارة: كل ظاهرة فيزيائية قابلة للقياس و مرتبطة مباشرة بحرارة الجسم يمكن استعمالها كمعلم للحرارة. من المقاييس الشائعة الاستعمال نذكر مايلي:

3-1) المقياس المئوي (سلم سيلسيس Celsius): ابتكره العالم السويدي (Celsius) و هو يعتمد على نقطتين مرجعيتين هما:

- درجة تجمد الماء النقي هي $0°C$ عند الضغط الجوي 1atm.
- " غليان " " " $100°C$ " " "

ومن بين الأجهزة التي يستعمل فيها السلم المئوي الترمومتر الكحولي و الزئبقي.

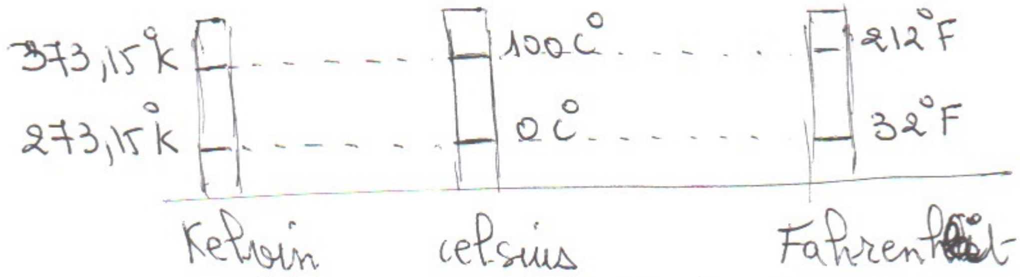
3-2) سلم فهرنهايت (°F Fahrenheit): و هو يعتمد على المرجعين:

- درجة ذوبان الجليد هي 32°F.
- " غليان الماء هي 212°F.

3-3) السلم المطلق (°K كلفن Kelvin): و هو السلم الذي يستخدم في مجال الديناميكا الحرارية و قد اكتشفه العالم وليام تومسون و المعروف باللورد كلفن و هو يعتمد على المرجعين:

- درجة ذوبان الجليد هي 273,15K.
- " غليان الماء هي 373,15K.

إذن :



والعلاقات بين مختلف السلالم كالتالي :

$$\begin{cases} T(K) = T(°C) + 273,15 \\ T(°F) = \frac{9}{5}T(°C) + 32 \end{cases}$$

تطبيق : أوجد القيم المتساوية لدرجة الحرارة في السلمين فهرنهايت وسيلسيس :

$$T(°C) = T(°F)$$

$$\Rightarrow T(°C) = \frac{9}{5}T(°C) + 32$$

$$\Rightarrow T(°C)\underbrace{\left[1 - \frac{9}{5}\right]}_{-\frac{4}{5}} = 32 \Rightarrow T(°C) = \frac{32}{-\frac{4}{5}} = -40°C$$

إذن : $\boxed{T(°C) = -40°C = -40°F}$

4) حساب درجة حرارة توازن جملة : لتكن لدينا جملتين موضوعتين مع بعضهما البعض ولهما درجات حرارة مختلفة. فإنه يحدث انتقال حراري بينهما (حسب المبدأ الصفري) حتى تتحصل على حالة توازن والتي نعبر عنها بدرجة حرارة التوازن T_f : $T_f = T_{éq}$

لحساب درجة حرارة التوازن لدينا ثلاث حالات :

4-1) الحالة الأولى : الجملتان من نفس الطبيعة وبنفس الكمية فإن :

$$T_f = T_{éq} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

مثال : لدينا مزيج مكون من 1كغ من الماء درجة حرارته $T_1 = 60°C$ و 1كغ من الماء درجة حرارته $T_2 = 20°C$. ما هي درجة حرارة التوازن.

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{60 + 20}{2} = 40°C = T_{éq}$$

4-2) الحالة الثانية : الجملتان من نفس الطبيعة وبكميات مختلفة فإن :

$$T_f = T_{éq} = \frac{T_1 m_1 + T_2 m_2}{m_1 + m_2}$$

حيث :

m_1 و m_2 كتلتي الجملتان الأولى والثانية على التوالي.

T_1 و T_2 درجة حرارة كل من الجملتين الأولى والثانية على التوالي.

ويمكن كتابة العلاقة على الشكل :

$$m_1(T_f - T_1) + m_2(T_f - T_2) = 0$$

وبالنسبة لعدة جمل فإن:

$$\boxed{\sum_{i=1}^{n} m_i (T_f - T_i) = 0}$$

أي:

$$\boxed{T_f = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i T_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i}}$$

مثال:

جملة ① تتكون من 10 غ من الماء عند درجة الحرارة $T_1 = 50C°$.

② = = 20 غ = = = = $T_2 = 35C°$.

فإن:
$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{(10\times 50) + (20\times 35)}{10+20}$$

$$T_f = 40C° \qquad 35C° < T_f < 50C°$$

4) الحالة الثالثة: الجملتان مختلفتان في الطبيعة و الكمية فإن:

$$T_f = T_{éq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

أي:

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

إذن في حالة عدة جمل:

$$\boxed{\sum_{i=1}^{n} m_i c_i (T_f - T_i) = 0}$$

أو:

$$\boxed{T_f = T_{éq} = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i c_i T_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i c_i}}$$

حيث:

c_i معامل مرتبط بطبيعة المادة (نوعية المادة و الحالة الفيزيائية للمادة) و يسمى بالحرارة النوعية.

و الجداء $m_i c_i$ يسمى بالسعة الحرارية.

السعة الحرارية: و هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة درجة مئوية واحدة، ووحدتها:

J/K ، Cal/K ، $J/C°$ ، $Cal/C°$.

أي: وحدة طاقة / وحدة درجة حرارة

د) عبارة كمية الحرارة : لغويا من أجل تحول صغير فإن كمية الحرارة δQ تمثل كمية الحرارة التي يتلقاها النظام، سواء أكان بالتسخين أو بالتبريد حيث :

$$dQ = C\,dT$$

C : السعة الحرارية.

dT يمثل التغير في درجة الحرارة

C تسمى بالسعة الحرارية حيث أن : $\begin{cases} C = n\,c_n \\ \text{أو } C = m\,c_m \end{cases}$ وبالتالي

$$\begin{cases} dQ = n\,c_n\,dT \\ \text{أو} \\ dQ = m\,c_m\,dT \end{cases}$$

حيث :

c_m : الحرارة النوعية الكتلية

c_n : " " المولية.

ملاحظات :

① الحرارة النوعية c_n أو c_m يمكن أن تكون :

c_v : هي حرارة نوعية عند حجم ثابت (التحول بثبوت الحجم)

c_p : " " " ضغط ثابت (" " الضغط).

② وحدة كمية الحرارة تساهم وحدة طاقة : J, cal ...

5-1) الحرارة النوعية الكتلية c_m : وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم كتلته 1g بدرجة واحدة، ووحدتها :

$J\,g^{-1}\,K^{-1}$, $cal.g^{-1}.K^{-1}$.

5-2) الحرارة النوعية المولية c_n : وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم كميته 1مول بدرجة واحدة، ووحدتها : $J.mol^{-1}.K^{-1}$; $cal.mol^{-1}.K^{-1}$

ملاحظة :

الحرارة النوعية الكتلية للماء هي : $c_m = 1\,cal.g^{-1}.K^{-1}$

$= 1\,cal.g^{-1}.°C^{-1}$

الأنظمة فإن المبدأ الصفري لجملة معزولة $\sum Q_i = 0$ نستنتج أنه عند وضع جسمان إلى جنب جملتان فإن كمية الحرارة الكلية ذلك بينهما معدومة، لأن كمية الحرارة الممنوحة من طرف أحد الأجسام تكتسب حتما من طرف الجسم الثاني (لأن النظام معزول).

ملاحظات:

1) إشارة كمية الحرارة:

الإشارة (+) $\Leftarrow$ النظام أو الجملة إكتسبت كمية من الحرارة $Q>0$.

" (−) $\Leftarrow$ " " فقدت " " $Q<0$.

2) الحرارة النوعية يمكن أن تكون ثابتة أو متغيرة بتغير درجة الحرارة وبالتالي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$c = a + bT + dT^2 = f(T)$$

إذا كانت: $c = a + bT$ يمكن حساب كمية الحرارة بالشكل التالي:

$$dQ = m c_m dT \Rightarrow \int dQ = \int m c_m dT \Rightarrow Q = m\int_{T_i}^{T_f} c_m dT$$

أو

$$dQ = n c_n dT \Rightarrow \int dQ = \int n c_n dT \Rightarrow Q = n\int_{T_i}^{T_f} c_n dT$$

3) الحرارة الكامنة Chaleur latente: L

في حالة تحولات في الحالة الفيزيائية فإن كمية الحرارة تعطى بالعلاقة التالية: $Q = mL$ أو $Q = nL$ حيث أن L تعرف بالحرارة الكامنة (الكامنة).

والحرارة الكامنة هي كمية الحرارة اللازمة لتغير الطور لوحدة واحدة أي لكتلة 1مول أو 1غ وذلك بثبوت درجة الحرارة والضغط.

ووحدتها: J/kg , J/mole , cal/mole , cal/g.

بينما Q (Joul أو cal).

مثال: بالنسبة للماء:

عند درجة الحرارة (0°C) أي 273K تسمى الحرارة الكامنة لذوبان الجليد بـ L_{fus}.

$$H_2O_{(s)} \xrightarrow{Q} H_2O_{(l)}$$

solide — liquide

$T = 0°C,\ p = 1\,atm$ — $T = 0°C,\ P = 1\,atm$.

$Q = n L_{fus}$ أو $Q = m L_{fus}$

(J/mole, cal/mole) — (J/g, cal/g)

مثلا عند درجة 100°C أي 373K تسمى الحرارة الكامنة لتبخر الماء L_{vap}

$$H_2O_{(l)}\ 373K \xrightarrow{Q} H_2O_{(v)}\ 373K \qquad Q = nL,\ Q = mL$$

مثال تطبيقي: احسب كمية الحرارة اللازمة خلال تحول 1 مول من اليود الصلب (I_2) إلى اليود السائل عند الدرجة $400\,K$ و ذلك تحت الضغط $1\,atm$ عند $300\,K$

المعطيات:

$$C_p(I_2)_{solide} = 5,4\ cal.K^{-1}.mole^{-1}$$

$$C_p(I_2)_{liquide} = 19,5\ cal.K^{-1}.mole^{-1}$$

$$h_{f,387K} = 3,74\ kcal/mole.$$

$$T_{vaporisation\,(I_2)\,liquide} = 475\,K$$

الحل:

$$\underset{300\,K}{I_{2(s)}} \xrightarrow{Q_1} \underset{387\,K}{I_{2(s)}} \xrightarrow{Q_2} \underset{387\,K}{I_{2(l)}} \xrightarrow{Q_3} \underset{400\,K}{I_{2(l)}}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

$$Q_1 = \int_{300K}^{387K} n\,c_p(I_2)_s\,dT = n\,c_p(I_{2},s)\int dT = 1 \times 5,4\,(387-300)$$

$$\boxed{Q_1 = 469,8\ cal}$$

$$Q_2 = n\,L_{fus}(I_2) = 1 \times 3,74 = \boxed{3,74\ kcal}$$

$$Q_3 = \int_{387}^{400} n\,c_p(I_2,l)\,dT = n\,c_p(I_2)\int_{387}^{400} dT = 1 \times 19,5\,(400-387)$$

$$\boxed{Q_3 = 253,5\ cal}$$

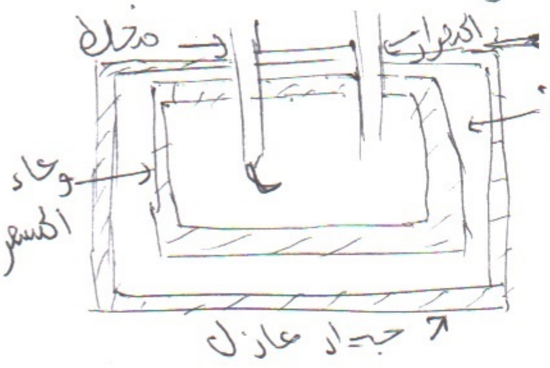
$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 469,8 + (3,74 \cdot 10^3) + 253,5 = \boxed{4463,3\ cal}$$

7) قياس كمية الحرارة: عمليا لحساب كمية الحرارة نستعمل المسعر الحراري calorimètre والذي يعتمد على تطبيق المبدأ الصفري لجملة معزولة:

$$\sum Q_i = 0$$

$$\Rightarrow Q_{\text{مسعر}} + Q_{\text{الجملة}} = 0.$$

وصف الجهاز: يتكون الجهاز من وعاء زجاجي معزول عن الوسط الخارجي. وذلك بوضعه داخل غلاف عازل. لقياس درجة الحرارة داخل الوعاء المسعري نستعمل ترمومتر و مخلاط (رجاج) لكي نتحصل على درجة حرارة متجانسة داخل الوعاء (الإناء).



المسعر الحراري = الإناء + لواحقه.
لواحقه = الرجاج (المخلط) + الترمومتر

8) حساب السعة الحرارية للمسعر القائمة بالماء أو الكتلة المائية.

لحساب السعة الحرارية للمسعر، نضع كتلة m_1 من الماء داخل مسعر حراري ثم نقرأ درجة الحرارة و لتكن T_1، بعد ذلك نضيف كتلة ثانية m_2 من الماء ذات درجة الحرارة T_2 داخل نفس المسعر.
بعد التوازن الحراري نسجل درجة حرارة التوازن النهائية T_f.
من خلال المبدأ الصفري كملة معزولة :

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q_{مسعر} + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_{مسعر} c_{مسعر}(T_f - T_1) + m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

بما أن المادة هي الماء : $c_1 = c_2 = c$.
و نضع :

$$C_{cal} = m_{مسعر} \cdot c_{مسعر}$$

C_{cal} السعة الحرارية للمسعر ، $c_{مسعر}$ الحرارة النوعية الكتلية للمسعر

و بالتالي :

$$C_{cal}(T_f - T_1) + m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0$$

إذن :

$$\boxed{C_{cal} = \frac{-\left[m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2)\right]}{T_f - T_1}}$$

$$C_{cal} = m_{cal} \cdot c_{cal} = M_{eq} \cdot c_{ماء} = M_{eq} \, c_{ماء}$$

C_{cal} السعة الحرارية للمسعر ، c_{cal} الحرارة النوعية الكتلية للمسعر

و بما أن : $c_{ماء} = 1 cal.g^{-1}.K^{-1}$ إذن :

$$C_{cal} = M_{eq}(g)$$

$M_{eq}(g)$ هي كتلة الماء التي تمتص نفس كمية الحرارة الممتصة من طرف المسعر أي هي الكتلة المكافئة للمسعر بالماء.

مثال ①: يحتوي مسعر على كمية من الماء كتلتها 50غ حيث درجة حرارة المجموعة [مسعر + ماء] هي $20\,C^{\circ}$، نضيف إلى هذه المجموعة كمية من الماء كتلتها 50غ ودرجة حرارتها $30C^{\circ}$، بعد الاتزان الحراري تكون درجة الحرارة النهائية $T_f = T_{eq} = 24\,C^{\circ}$. أحسب السعة الحرارية للمسعر وكذلك الكتلة المكافئة بالماء للمسعر. $c_{ماء} = 1\,cal\,g^{-1}\,k^{-1}$

الحل: بتطبيق المبدأ الصفري لجملة معزولة نجد: $\sum Q_i = 0$

$$Q_{مسعر} + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$Q_{مسعر} = C_{مسعر}[T_f - T_1] \quad , \quad Q_1 = m_1 c\,[T_f - T_1] \ , \ Q_2 = m_2 c\,[T_f - T_2]$$

$$\Rightarrow C_{مسعر}[T_f - T_1] + m_1 c\,[T_f - T_1] + m_2[T_f - T_2] = 0$$

$$\Rightarrow C_{مسعر} = \frac{-[m_1 c\,(T_f - T_1) + m_2 c\,(T_f - T_2)]}{T_f - T_1}$$

$$C_{مسعر} = \frac{-[50 \times 1\,(24-20) + 50 \times 1\,(24-30)]}{24-20} = \boxed{25\,cal/k^{\circ}}$$

حساب الكتلة المكافئة للمسعر بالماء:

$$C_{cal} = M_{eq} \cdot c_{ماء} \Rightarrow M_{eq} = C_{cal}(g) = 25g$$

مثال ٢: في جملة معزولة قمنا بوضع 100غ من الزنك Zn درجة حرارته $95C^{\circ}$ في 50غ من الماء عند درجة الحرارة $15C^{\circ}$. إذا علمت أن الحرارة النوعية لكل من الزنك و الماء هي على التوالي $6{,}06\,cal/mole.C^{\circ}$ و $1\,cal/mole\,C^{\circ}$ فما هي درجة الحرارة النهائية للجملة
$M_{Zn} = 63{,}37\,g/mole$.

الحل:

حسب المبدأ الصفري لجملة معزولة: $\sum Q_i = 0$

$$Q_{Zn} + Q_{ماء} = 0 \ / \ Q_{Zn} = n_{Zn}\, c_{Zn}\,(T_f - T_{0\,Zn}) = \underbrace{\frac{100}{63{,}37}}_{9{,}56} \cdot 6{,}06\,(T_f - 95)$$

$$Q_{ماء} = m_{ماء}\, c_{ماء}\,[T_f - T_{0\,ماء}] = 50 \times 1\,(T_f - 15)$$

$$\Rightarrow 9{,}56\,(T_f - 95) + 50\,(T_f - 15) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{(9{,}56 \times 95) + (50 \times 15)}{9{,}56 + 50}$$

$$T_f = 27{,}84\,C^{\circ} \simeq 28\,C^{\circ} \Rightarrow 15 < 28\,C^{\circ} < 95\,C^{\circ}$$

2020 / 02 / 12

مثال 3:

- ما هي كمية الحرارة بـ cal اللازمة لرفع درجة حرارة 100g من النحاس من $10C°$ إلى $100C°$. مع العلم أن الحرارة النوعية للنحاس هي:

$c_{cu} = 0,093\ cal.g^{-1}.k^{-1}$

- نفس الكمية من الحرارة تستعمل لتسخين 100g من الألمنيوم إنطلاقا من $10C°$ أيهما أسخن الألمنيوم أم النحاس؟ $c_{Al} = 0,217 cal.g^{-1}.k^{-1}$.

الحل:

$$Q_{cu} = m_{cu} \cdot c_{cu} \Delta T = m_{cu} \cdot c_{cu} [T_f - T_i]$$

$$Q_{cu} = 100 \times 0,093 (100 - 10) = 837\ cal.$$

$$Q_{cu} = Q_{Al} = m_{Al} \cdot c_{Al} (T_f - 10) = 837$$

$$\Rightarrow T_f - 10 = \frac{837}{100 \times 0,217} = 38,57$$

$$\Rightarrow T_f = 38,57 + 10 = 48,57\ C°$$

واذن: النحاس أسخن من الألمنيوم.

مثال 4: داخل مسعر حراري سعته الحرارية $C = 150 J/k$ اضع كتلة m_1 (200g) من الماء و اقيس درجة الحرارة للجملة (مسعر + m_1) فنجدها $T_1 = 70C°$، ثم اضيف كتلة m_2 من الجليد ($m_2 = 80g$) ذات درجة حرارة $T_2 = -23C°$.

ما هي درجة الحرارة النهائية علما أن كل الجليد تحول إلى ماء على شكل سائل.

المعطيات:

$$c_p(H_2O, l) = 4200\ J/kg.k$$

$$c_p(H_2O, s) = 2100\ J/kg.k$$

$$L_{fus}(H_2O, s)_{273°k} = 3,34 . 10^5\ J/kg.$$

الحل: حسب المبدأ الصفري. جملة معزولة

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q_{\text{ماء ساخن}} + Q_{\text{ماء جليد}} + Q_{\text{مسعر}} = 0$$

$$Q_{\text{ماء ساخن}} = m_1 c_p(H_2O, l)(T_f - \cancel{T_1}) = 200 \times 10^{-3} . 4200 (T_f - 70)$$

$$Q_{\text{ماء ساخن}} = 840 (T_f - 70)$$

تحولات الماء (جليد):

$$\underset{-23C°}{H_2O_{(s)}} \xrightarrow{Q_1} \underset{0C°}{H_2O_{(s)}} \xrightarrow{Q_2} \underset{0C°}{H_2O_{(l)}} \xrightarrow{Q_3} \underset{T_f}{H_2O_{(l)}}$$

$$Q_T = Q_{\text{ماء جليد}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_1 = m_2 c_p(H_2O, s)(0+23) = 80\times10^{-3} \times 2100 (0+23) = 3864 \text{ J}$$

$$Q_2 = m_2 h_{fus}(H_2O, s) = 80\times10^{-3} \times 3{,}34\times10^{5} = 26720 \text{ J}$$

$$Q_3 = m_2 c_p(H_2O, l)[T_f - 0] = 80\times10^{-3} \cdot 4200\, T_f = 336 T_f \text{ J}$$

$$Q_{\text{ماء جليد}} = 3864 + 26720 + 336 T_f = 30584 + 336 T_f$$

$$Q_{\text{مسعر}} = C[T_f - 70] = 150(T_f - 70)$$

$$\Rightarrow 840(T_f - 70) + 30584 + 336 T_f + 150(T_f - 70) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = 29{,}19\,C° \qquad -23C° < T_f < 70C°$$

9) العمل الميكانيكي (قوى الضغط): العمل هو أحد أشكال الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي ويقدر بالجول أو الحريرة.

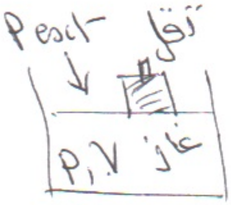
إصطلاحا:

$\delta W > 0 \Leftarrow$ إذا كان العمل تلقاه النظام.

$\delta W < 0 \Leftarrow$ = فقد من طرف النظام.

مثال: نعتبر غاز داخل أسطوانة لها مكبس متحرك، وليكن حجم الغاز V وضغط الأسطوانة هو P.

لنحسب العمل المنجز عندما يتحرك المكبس.



أ) عندما نضع على المكبس ثقل $\Leftarrow$ الغاز ينضغط

أي $V\downarrow$ (الحجم يتناقص) $\Leftarrow$ الوسط الخارجي أعطى عملا للنظام $\Leftarrow dW > 0$

عبارة العمل:

$$dW = F\,dx$$

$$P_{ext} = \frac{F_{\text{قوة}}}{S_{\text{السطح المضغوط}}}$$

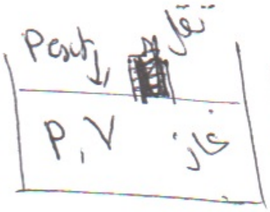
$$\Rightarrow P_{ext} = \frac{F}{S} \Rightarrow dW = P_{ext} \cdot \underbrace{S\,dx}_{dV} = P_{ext} \cdot dV$$

$$S\,dx = d(Sx) \;/\; Sx = V$$

S cst, x متغير

حيث أن في حالة الانضغاط $\Leftarrow dV < 0$ واصطلاحا $dW > 0$

إذن: $\boxed{dW = -P_{ext}\,dV}$



ب) عند رفع كمية من الثقل $\Leftarrow$ الغاز يتمدد $\Leftarrow V\uparrow$ (الحجم يزداد)

إذن: $dV > 0$ واصطلاحا بما أن العمل مقدم من طرف النظام للوسط الخارجي $\Leftarrow dW < 0$ وبالتالي أصبح عبارة العمل

$$\boxed{dW = -P_{ext}\,dV}$$

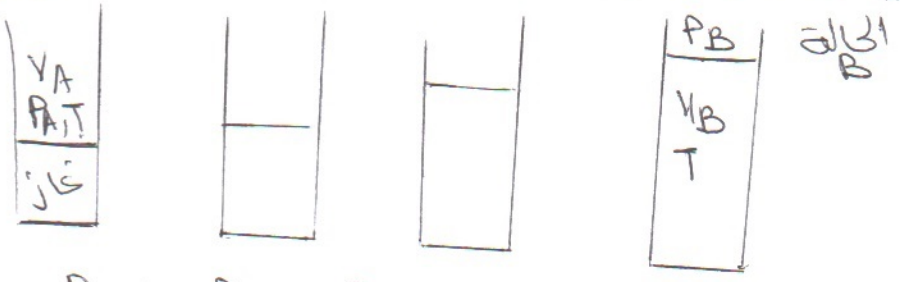
وبصفة عامة من أجل تحول صغير:

$$\boxed{dW = -P_{ext}\,dV \qquad W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\,dV}$$

ملاحظة : التغير في الحجم يكون معتبرا بالنسبة للغازات لكن مهملا بالنسبة للمواد الصلبة و السائلة .

9-1) العمل العكوس : هو سلسلة من التحولات المتناهية في الصغر و يمكن تحديد حالة التوازن في كل لحظة زمنية .

تحديد :



$\delta W = -P_{ext}\, dV$ في هذه الحالة : $P_{ext} = P_{int} = P_{sys} = P_{gaz}$

$$W = \int_A^B -P_{ext}\, dV$$

إذا كان الغاز مثالي و الضغط متغير : $pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$ و بالتالي :

$$W_{A\to B} = -\int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V}$$

إذا كانت درجة الحرارة ثابتة $\Leftarrow$

$$W_{A\to B} = -nR \int T \frac{dV}{V}$$

$$W_{AB} = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

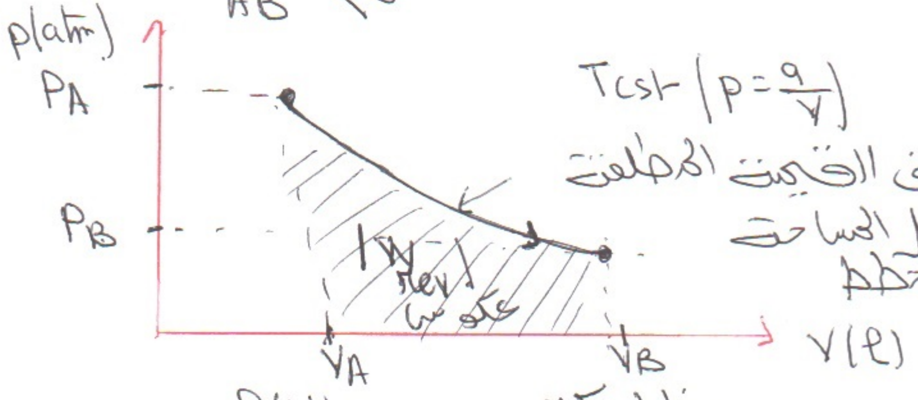
$$= -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

إذن :
في حالة التحول العكوس و درجة حرارة ثابتة ،

$$W_{AB} = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$W_{AB} = nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

$W_{AB} < 0$ لأن $V_A < V_B$ تمدد



توافق القيمة المطلقة للعمل المساحة المخطط

مخطط كلابيرون $p = f(V)$

2020/08/13

إذن في هذه الحالة :
$$W_{AB} = nRT\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

وحسب قانون بويل ماريوط $\Leftarrow P_A V_A = P_B V_B \Leftarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B}{V_A}$

$$\Rightarrow \boxed{W_{AB} = nRT\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = nRT\ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)}$$

من مميزات التحول العكوس
- تحول بطيء
- عند إزالة القوة فإن النظام يعود إلى حالته الابتدائية .
- هذا التحول تخيلي للتبسيط الرياضي .

ج- 2) العمل اللاعكوس (غير عكوس) : تأخذ كمثال تمدد لاعكوس لغاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة .
في هذه الحالة يكون التغير مفاجئ للضغط $P_B < P_A$ بسرعة يصبح الضغط الخارجي مساوي لـ P_B وخلال هذا التحول يعمل الغاز ضد هذا الضغط .

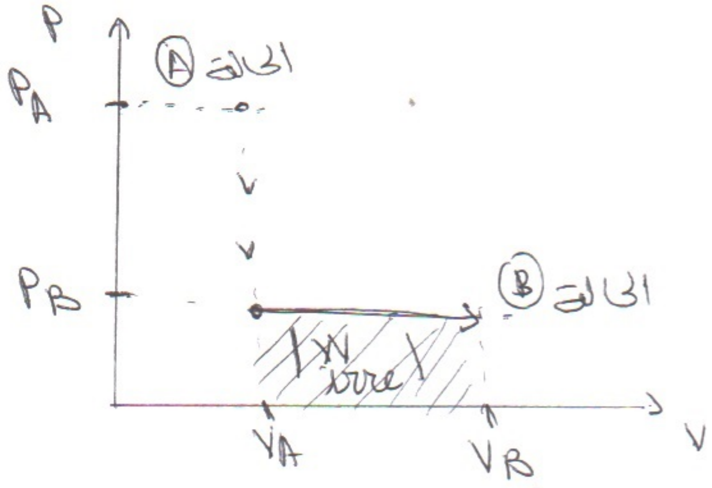
الحالة الابتدائية : P_A, V_A, T
النهائية : P_B, V_B, T

$$W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P_{ext}\, dV$$

التحول اللاعكوس $\Leftarrow$ $P_{ext} = P_f = P_B$ إذن :

$$\boxed{W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P_B\, dV = -P_B(V_B - V_A)}$$

توافق القيمة المطلقة للعمل المساحة المخططة .



مخطط كلابيرون $P = f(V)$

ملاحظة: القيمة المطلقة للعمل المبذول من طرف الجملة ضد الوسط الخارجي أكبر في حالة التحول العكوس منه في حالة التحول اللاعكوس.
- من مميزات العمل اللاعكوس أنه تحول طبيعي، سريع جدا، وعند إزالة القوة التي أدت إلى هذا التحول فإن النظام لا يعود إلى حالته الابتدائية.

مثال تطبيقي ①: أحسب العمل المنجز من طرف غاز حجمه 2ℓ عند $25°C$ وضغطه $5\,atm$ متمددا بثبوت درجة الحرارة ليحجز حجما قدره 10ℓ
- إجرائيا عكوسة.
- إجرائيا لا عكوسة.

الحل:

الحالة الابتدائية:
$V_1 = 2\ell$
$T_1 = 25°C = 298\,K$
$P_1 = 5\,atm$

الحالة النهائية:
$V_2 = 10\,\ell$
$T_2 = T_1 = 298\,K$
$P_2 = ?$

بما أن التحول بثبوت درجة الحرارة $\Longleftarrow$ $P_2V_2 = P_1V_1$ حسب ق بويل ماريوط

إذن:
$$P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{5\times2}{10} = 1\,atm.$$

- تحول عكوس $\Longleftarrow$
$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\,dV$$

$$P_{ext} = P_{int} = P_{sys} = P_{gaz} = P \Longrightarrow W_{12} = -\int P\,dV$$

الغاز مثالي $\Longleftarrow$ $PV = nRT$ $\Longleftarrow$ $P = \frac{nRT}{V}$

$$W_{12} = -\int nRT\,\frac{dV}{V}$$

$$T\,cst \Longrightarrow W_{12} = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$W_{12} = nRT\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = nRT\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

نستطيع تعويض عدد المولات n بـ:
$$n = \frac{P_1V_1}{RT} = \frac{P_2V_2}{RT}$$

$$W_{12} = \frac{P_1V_1}{RT} RT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = P_1V_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 5\times 2 \ln\left(\frac{2}{10}\right)$$

$$W_{12} = 10 \ln(0,2) = -16,09 \ \ell.\text{atm}.$$

ولدينا:

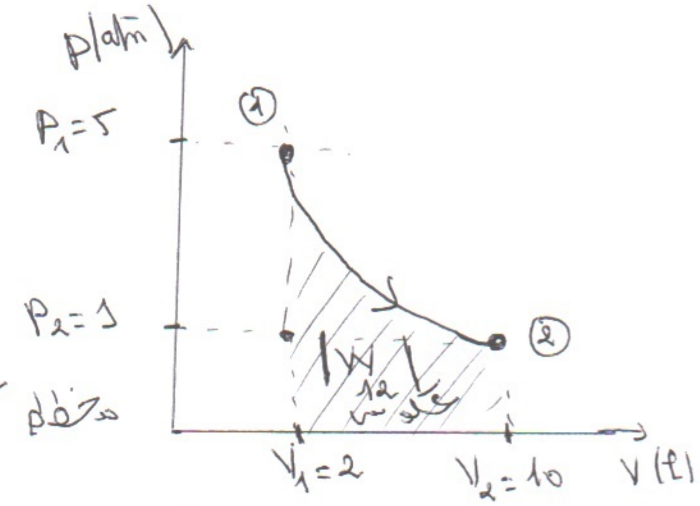
$$1\ell.\text{atm} = 1,01325.10^2 J = 24,24 \text{ cal}$$

$$W_{12} = -16,09 \times 1,01325.10^2 = -1630,32 J$$

$$W_{12} = -16,09 \times 24,24 = 390,02 \text{ cal}.$$

$W_{12} < 0$

عمل مقدم من النظام إلى الوسط الخارجي تمدد.



مخطط كلابيرون $p=f(V)$ (تحول عكوس)

- في حالة تحول لا عكوس:

$$W_{12} = \int P_{ext} \, dV$$

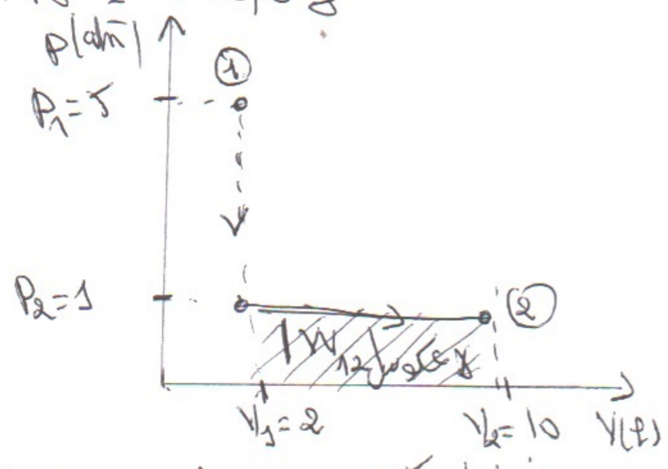
$$P_{ext} = P_f = P_2.$$

$$\Rightarrow W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} P_2 \, dV = -P_2(V_2-V_1)$$

$$\boxed{W_{12} = -P_2(V_2-V_1)} \Rightarrow W_{12} = -1(10-2) = -8 \ \ell.\text{atm}.$$

$$W_{12} = -8 \text{ atm}.\ell = -8 \times 1,01325.10^2 = -810,6 J$$

$$W_{12} = -8 \times 24,24 = -193,92 \text{ cal}$$



$|W_{12}|_{\text{عكوس}} = 16,09 \ \ell.\text{atm}$

$|W_{12}|_{\text{لاعكوس}} = 8 \ \ell.\text{atm}$

إذن: $|W_{12}|_{\text{عكوس}} > |W_{12}|_{\text{لاعكوس}}$

مخطط كلابيرون (تحول لا عكوس)

مثال (الضغط) 82 احسب العمل المنجز من طرف 1مول من غاز مثالي خلال تمدده من الضغط 100 atm إلى 1atm وذلك بثبوت درجة الحرارة ($25C°$) في الحالات التالية:

- تحول عكوس
- تحول لا عكوس

شرطي في كلتا الحالتين مخطط كل بروز.

الحل: الحالة الابتدائية ⟶ الحالة النهائية

$P_1 = 100\ atm$; $P_2 = 1\ atm$

$T_1 = 25\ C° = 298\ K$; $T_2 = T_1 = 298\ K$

تحول عكوس ⟸ $W_{12} = -\int P_{ext}\, dV$, $P_{ext} = P_{int} = P_{gg} = P$.

$W_{12} = -\int P\, dV$

غاز مثالي ⟸ , $P = \frac{nRT}{V}$

$\Rightarrow W_{12} = -\int nRT \frac{dV}{V}$; $T\ cst \Rightarrow W_{12} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$\Rightarrow W_{12} = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$W_{12} = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 1 \times 8{,}314 \cdot 298 \ln\left(\frac{1}{100}\right) = -11409{,}64\ J$

$W_{12} < 0$ عمل مقدم من النظام للوسط الخارجي (تمدد).

- تحول لا عكوس ⟸ $W_{12} = -\int P_{ext}\, dV$, $P_{ext} = P_f = P_2$

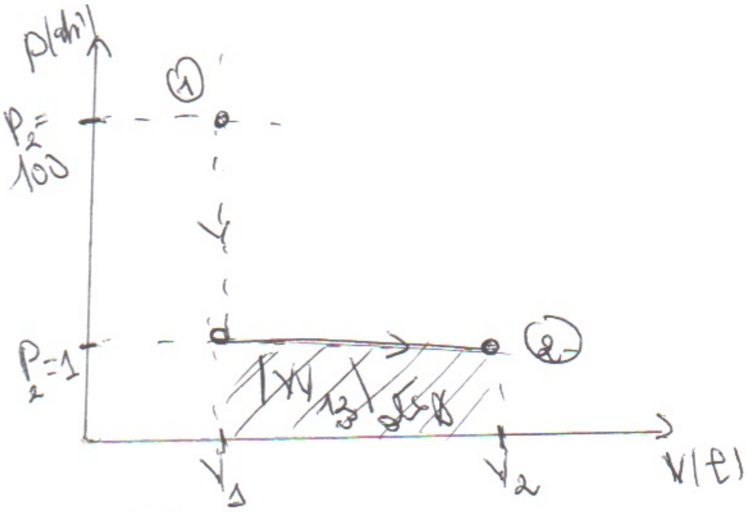
$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} P_2\, dV = -P_2 (V_2 - V_1)$

$\begin{cases} P_2 V_2 = nRT \\ P_1 V_1 = nRT \end{cases}$

$\Rightarrow V_2 = \frac{nRT}{P_2}$, $V_1 = \frac{nRT}{P_1}$

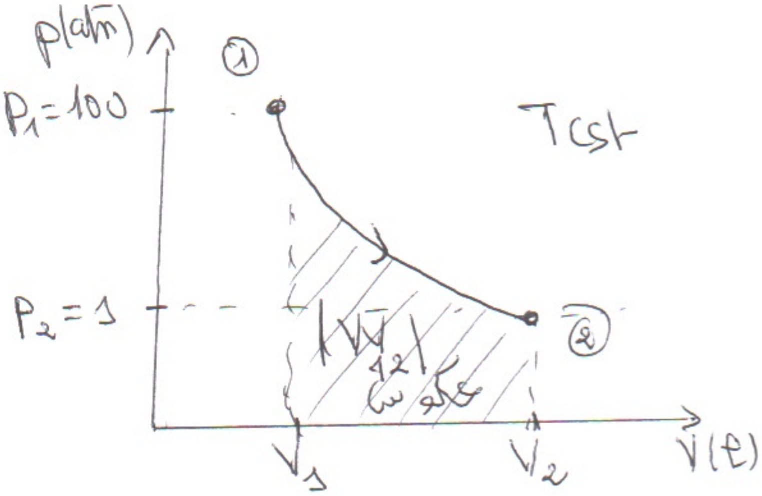
$W_{12} = -P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1}\right) = -nRT\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$

$W_{12} = -1 \times 8{,}314 \cdot 298 \left(1 - \frac{1}{100}\right) = -2452{,}79\ J$



مخطط كلابيرون $p=f(V)$

تحول لا عكوس.



مخطط كلابيرون $p=f(V)$

تحول عكوس

$$|W_{12}|_{\text{عكوس}} = 11409{,}64\ J > |W_{12}|_{\text{لاعكوس}} = 2452{,}79\ J.$$