المبدأ الصفري للديناميكا الحرارية

1 – نص مبدأ الصفر:

إذا وجد جسمين في حالة إتزان حراري مع جسم ثالث فإن ذلك يؤدي إلى أن الجسمين، أيضا في حالة إتزان حراري مع بعضهما البعض ،وسمي القانون الصفري للديناميكا الحرارية لأنه من المسلمات البديهية ويعتبر هذا القانون الأساسي لفكرة التيرمومتر المستخدم لقياس درجات الحرارة .

2- مفهوم كمية الحرارة:

ليكن لدينا جسم يتبادل حرارة مع الوسط الخارجي (جسم آخر) دون تغيير في حالته، فإن كمية الحرارة المتبادلة تتناسب مع:

- كتلة الجسم m
- الحرارة النوعية (الحرارة الكتلية) C
- التغير في درجة الحرارة

$$dQ = mc\,dT \;=>\; Q = \int mc\,dT$$

-الحرارة النوعية الكتلية (Chaleur Spécifique massique): (الحرارة الكتلية)

كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة , و وحدتها :

cal/g. K او (J/g .°c) J/g. K

- الحرارة النوعية المولية (Chaleur Spécifique molaire):

هي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية واحدة، ووحدتها :

(J/mole . °c) J/mole . K

- السعة الحرارية : Capacité Calorifique:

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m) درجة مئوية واحدة .

وحدة السعة الحرارية : J/K أو (J/°C)

$$\boxed{C = m \,.\, c}$$

حيث:

C : السعة الحرارية

c : الحرارة الكتلية ; m : الكتلة

مثال: عند وضع جنبا الى جنب جملتان أو عدة جمل فإن كمية الحرارة المتبادلة بين جسم ما وباقي الاجسام تكون معدومة $\left(\sum Q_i = 0\right)$ لان كمية الحرارة الممتصة من طرف أحد الاجسام تكتسب حتما من طرف الجسم الثاني .

ولحساب درجة حرارة التوازن لدينا ثلاث حالات :

الحالة الاولى: الجملتان من نفس الطبيعة وبكميات مختلفة

$$\sum Q_i = 0 \;\; => m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_1 \left(T_f - T_2\right) = 0$$
$$m_1 T_1 + m_2 T_2 = (m_1 + m_2) T_f$$

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

الحالة الثانية: الجملتان من نفس الطبيعة وبنفس الكمية

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

الحالة الثالثة: الجملتان مختلفتان في الطبيعة والكمية

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

$$\boxed{\boldsymbol{T_f = \frac{\sum m_i c_i T_i}{\sum m_i c_i}}}$$

ملاحــظات:

1) إشارة كمية الحرارة

الاشارة (+) <= النظام أو الجملة إكتسب حرارة Q > 0 (ماص للحرارة)

الإشارة (-) <= النظام أو الجملة فقد حرارة Q < 0 (ناشر للحرارة)

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

$C = a + bT + cT^2$ ....

أي **C= f(T)**

إذا كانت C= a+bT يمكن حساب كمية الحرارة بالطريقة التالية :

$$dQ = mc.\ dT \;\; => Q = \int_{T_i}^{T_f} mcdT$$

$$Q = m\int_{T_1}^{T_f} (a + bT)dT = m\left(aT + \frac{b}{2}T^2\right)\Big]_{T_i}^{T_F}$$

3) بالنسبة للغازات الحرارة النوعية تتعلق بطبيعة التحويل:

- تحول بثبوت الحجم C_V (السعة الحرارية عند حجم ثابت).
- تحول بثبوت الضغط C_P(السعة الحرارية عند ضغط ثابت).

بالنسبة لـ 1 مول من غاز مثالي يمكن أن نثبت:

الغاز	C_P	C_V
أحادي الذرة	$\frac{5}{2}R$	$\frac{3}{2}R$
ثنائي الذرة	$\frac{7}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
متعدد الذرات	$\frac{9}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

- مهما كان عدد ذرات الغاز فإن: $Cp - Cv = R$ (علاقة ماير Relation de Mayer)

الحرارة اللاطية L(Chaleur latente) :

هي الحرارة اللازمة لتغير الطور (الحالة) لوحدة واحدة أي بكمية 1 مول أو 1g وذلك بثبوت درجة الحرارة والضغط ووحدتها Cal / mol أو L(Cal/g

وكمية الحرارة خلال هذا التحول هي: $Q= m\,L$

L_f : تمثل الحرارة اللاطية للذوبان خلال تحول الحالة من صلب – سائل.

L_V : تمثل الحرارة اللاطية للتبخر خلال تحول الحالة من سائل – بخار .

مثـال 1 :

$$\underset{-20\,°C}{H_2O_{(s)}} \longrightarrow \underset{115\,°C}{H_2O_{(g)}}$$

$$\underset{-20\,°c}{H_2O_{(s)}} \xrightarrow{Q_1} \underset{0°c}{H_2O_{(s)}} \xrightarrow{Q_2} \underset{0°c}{H_2O_{(l)}} \xrightarrow{Q_3} \underset{100\,°c}{H_2O_{(l)}} \xrightarrow{Q_4} \underset{100°c}{H_2O_{(g)}} \xrightarrow{Q_5} \underset{115\,°c}{H_2O_{(g)}}$$

$$Q_{tot} = \sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

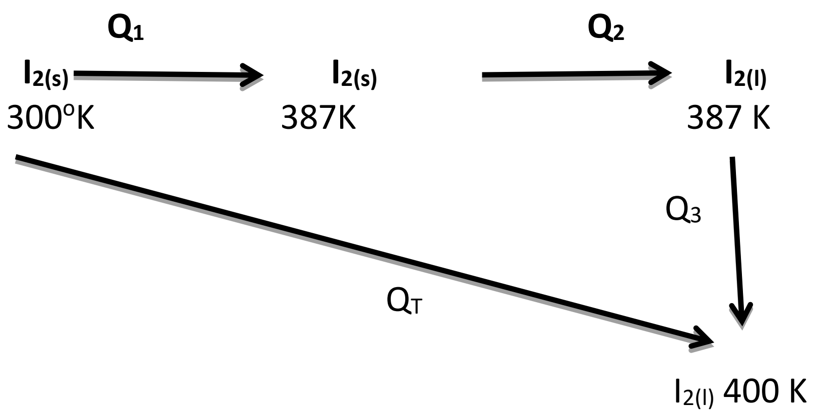
مثال 2: احسب كمية الحرارة اللازمة لتحول 1mole من اليود الصلب عند 300K° الى اليود السائل عند الدرجة "400°K وذلك تحت ضغط ثابت 1 atm.

المعطيات:

$C_p\,(I_{2,s} = 5{,}4\ \mathrm{cal/K\ .mole},\qquad C_{P_{I_{2(l)}}} = 19{,}5\ cal\ /\ \mathrm{K.mole}$

$L_f(387\ °K) = 3{,}74\ K\dfrac{cal}{mole}\ ,\qquad T_{Vap(I_{2(l)}}475°_K$

الحل:



$$Q_1 = \int_{300}^{387} nc_{P_{(I\,2,5)}}\, dT = C_{P_{(I\,2,5\,)}}(387 - 300)$$
$$= 5{,}4\,(387 - 300) = 469{,}8\ cal$$

$$Q_2 = nL_f = 1 \times 3{,}74 = 3{,}74\ Kcal$$
$$Q_3 = \int_{387}^{400} nc_{p_{(I\ 2,5)}}\, dT = 1 \times 19{,}5\,(400 - 387) = 253{,}5\ cal$$
$$Q_T = 469{,}8 + 3{,}74 \times 10^3 + 257{,}5 = 4463{,}3\ cal$$

10- قياس كمية الحرارة :

عمليا لحساب كمية الحرارة نستعمل المسعر الحراري والذي يعتمد على تطبيق مبدأ الصفر للجملة المعزولة

$$\boldsymbol{Q}_{\text{المسعر}} + \boldsymbol{Q}_{\text{الجملة}} = \mathbf{0} \quad <= \quad \sum \boldsymbol{Q_i} = \mathbf{0}$$

- حساب السعة الحرارية للمسعر :

لحساب السعة الحرارية للمسعر، نضع كتلة m_1 من الماء داخل المسعر ثم نقرأ درجة الحرارة و لتكن T_1 بعد ذلك نضيف كتلة ثانية m_2 من الماء ذات درجة حرارة T_2 داخل نفس المسعر بعد التوازن الحراري نسجل درجة حرارة التوازن النهائي.

- بتطبيق مبدأ الصفر للجملة المعزولة :

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q_{\text{المسعر}} + Q_1 + Q_2 = 0$$

حيث

$$Q_{\text{المسعر}} = m_{\text{المسعر}} \cdot c_{\text{المسعر}} \, (T_f - T_1)$$

والسعة الحرارية للمسعر:

$$C_{\text{مسعر}} = m_{\text{مسعر}} \cdot c_{\text{مسعر}}$$

$$\underbrace{Q_{cal}}_{\text{مسعر}} = C_{cal} \, (T_f - T_1)$$

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_f - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 c \, (T_f - T_2)$$

إذن :

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

$$\boxed{=> C_{cal} = -\frac{m_1 c \, (T_f - T_1) + m_2 c \, (T_f + T_2)}{(T_f - T_1)}}$$

$$\boldsymbol{C_{cal} = m_{cal} \cdot c_{cal} = \mu_{eq} \cdot c_{\text{الماء}}}$$

وبما أن $C_{\text{ماء}} = 1 \text{ cal/g.K}$

$$\boxed{=> \boldsymbol{\mu_{eq} = C_{cal} \quad (cal/K)}}$$

حيث

μ_{eq} : كتلة الماء التي تمتص نفس كمية الحرارة الممتصة من طرف المسعر ، اي هي الكتلة المكافئة للمسعر بالماء.

مثال 1: يحتوي مسعر على كمية من الماء كتلتها 50g، حيث درجة حرارة المجموعة (مسعر + ماء)هي 20°c نضيف لهذه المجموعة كمية ماء كتلتها 50g ودرجة حرارتها 30°c ، بعد الاتزان الحراري تكون درجة الحرارة هي .24°c .

- أحسب السعة الحرارية للمسعر وكذلك الكتلة المكافئة للمسعر بالماء؟.

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

$$Q_{cal} + Q_1 + Q_2 = 0$$

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

$$\mathrm{C_{cal}} = -\frac{\mathrm{m_1 c\,(T_f - T_1) + m_2 c\,(T_f - T_2)}}{\mathrm{(T_f - T_1\,)}}$$

$$\mathrm{C_{cal}} = -\frac{50 \times 1\,(24 - 20\,) + 50 \times 1\,(\,24 - 30\,)}{24 - 20}$$

$$\mathrm{C_{cal}} = 25\ \mathrm{cal\,/K}$$

$$\boxed{=> \mu_{eq} = 25\ \mathrm{g}}$$

مثال 2 : في جملة معزولة قمنا بوضع *100 g* من الزنك حرارته هي *95°c* في *50g* من الماء عند درجة حرارة *15°c*، إذا علمت أن الحرارة النوعية لكل من الزنك والماء هي على التوالي

$$:C_{zn} = 6{,}06\ cal\,/mole$$

$$C_{\text{ماء}} = 1\ cal/g\,.K$$

فماهي درجة حرارة الجملة النهائية ؟.

$$M_{zn} = 63{,}37 g/\ mole$$

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

$$Q_{zn} + Q_{\text{ماء}} = 0$$

$$Q_{zn} = nC_{zn}\ \Delta T = \frac{100}{63{,}37}\,.6{,}06\,(\,T_f - 95$$

$$Q_{\text{ماء}} = m\,C_{\text{ماء}}\ \Delta T = 50 \times 1(\,T_f - 15\,)$$

$$=> \frac{100}{63,37} .6,06 \left(T_f - 95\right) + 50 \left(T_f - 15\right) = 0$$

$$=> T_f = \quad 300,77$$

مثال 3 : 1- ماهي كمية الحرارة بــ cal اللازمة لرفع درجة حرارة 100g من النحاس من 10°c الى 100°c ، مع العلم أن الحرارة النوعية للنحاس هي $C_{cu} = 0,093\ cal\ /g\ .\ K$

2- نفس الكمية من الحرارة تستعمل في تسخين 100g من الالمنيوم انطلاقا من 10°c .

أيهما أسخن الالمنيوم أو النحاس مع العلم $C_{Al} = 0,217\ cal/\ g.K$

الحل : 1) $Q_{Cu} = m_{cu}\ .\ c_{cu}\ \ \Delta\, T$

$$= 100 \times 0,093\ (100 - 10\ )$$

$$Q_{cu} = 837\ cal$$

(2 $Q_{cu} = Q_{Al} = m_{Al}\ .C_{Al}\ (T_f - T_i)$

$$T_f - 10 = \frac{Q_{cu}}{m_{Al}\ .C_{Al}}$$

$$=> T_f = \frac{Q_{cu}}{m_{Al}\ .\ C_{Al}} + 10 = \frac{837}{100 \times 0,217} + 10$$

$$T_f = 48.57\ °c = 321,57°K$$

إذن النحاس أسخن

مثال 4: داخل مسعر حراري ذو سعة حرارية $C_{cal} = 150 J/K$ نضع كتلة ($m_1 = 200g$) من الماء ونقيس درجة الحرارة فنجدها 70°c ثم نضيف كتلة m_2 من الجليد كتلتها 80g ذو درجة حرارة $T_2 = -23°c$

- ماهي درجة الحرارة عند الاتزان فرضا أن كل الجليد تحول إلى ماء على شكل سائل ؟.

المعطيات : $L_{f(H_2O_{(s)})} = 3,34 \times 10^5\ J/Kg$

$$C_{p(H_2O,l)} = 4200\ \ J/Kg\ .K$$

$$C_{P\,H_2O_{(s)}} = 2100\ \ \mathrm{J/Kg\ .K}$$

$$T = 0°c \qquad , \quad P = 1\ atm$$

الحل: بتطبيق المبدأ الصفري لجملة معزولة

$$\sum Q_i = 0 \quad => Q_{\text{eau chaude}} + Q_{H_2O_{(s)}} + Q_{cal} = o$$

$$Q_{H_2O \ (chaude)} = m_1 C_{P_{H_2O_{(l)}}} (T_f - 70)$$

$$= 200 \times 10^{-3} \times 4200(T_f - 70) = 840(T_f - 70)$$

$$Q_{H_2O(glace)} = ?$$

تحولات الجليد ⟵ ماء

$$\underset{-23^{o}c}{H_2O\ (s)} \xrightarrow{Q_1} \underset{0^{o}c}{H_2O(s)} \xrightarrow{Q_2} \underset{0^{o}c}{H_2O\ (l)} \xrightarrow{Q_3} \underset{T_f}{H_2O\ (l)}$$

$$Q_T = Q_{H_2O\ (g)}$$

$$Q_1 = m_2 c_{P_{H_2O\ (s)}} \Delta T = m_2 c_{P_{H_2O\ (s)}} (0 - (-23))$$

$$Q_1 = 80 \times 10^{-3} . 2100 \times 23$$

$$Q_1 = 3864 J$$

$$Q_2 = m_2 L_{f_{H_2O\ (s)}} = 80 \times 10^{-3} \times 3{,}34 \times 10^5$$

$$Q_2 = 26720 \ J$$

$$Q_3 = m_2 c_{P_{H_2O\ (l)}} \Delta T = m_2 c_{P_{H_2O\ (l)}} (T_f - 0)$$

$$Q_3 = 80 \times 10^{-3} \times 4200 \ T_f = 336 \ T_f$$

$$Q_{H_2O(glace)} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 3864 + 26720 + 336 \ T_f$$

$$\boxed{Q_{H_2O(glace)} = 30584 + 336 T_f}$$

$$Q_{\text{مسعر}} = C_{cal} . \Delta T = C_{cal}(T_f - 70) = 150(T_f - 70)$$

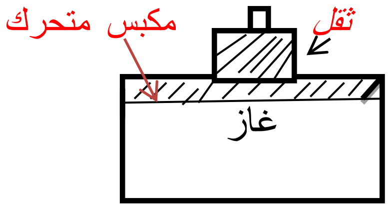
$$Q_{\text{مسعر}} + Q_{\text{ساخن ماء}} + Q_{\text{ماء(جليد)}} = 0$$

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

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

$$T_f = 29{,}19$$

3/ العمل الميكانيكي (قوى الضغط): هو أحد صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي، وهو حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغيير في الحجم ويرمز له بالرمز w



$$dw = FdL \quad => \; w = \; F\Delta L$$

$$dw = FdL \quad => \; w = \; F\Delta L$$

لدينا:

$$P_{ext} \; = \; \frac{F}{S} \; => \quad F \; = \; P_{ext} \; .$$

$$dw = FdL = \; P_{ext} \; \underbrace{.S.dL}_{-dv} = \; -P_{ext} \; .\, dv$$

$$W = \int -P_{ext}\, dv$$

ملاحـــظة: إذا كانت قيمة P_{ext} أصغر من ضغط الغاز فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$) ، وعليه تكون قيمة العمل سالبة ($W < 0$) أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط.

- إذا كان ضغط المحيط P_{ext} أكبر من ضغط الغاز فإن $V_2 < V_1$ وتكون قيمة العمل موجبة ($W > 0$) أي أن المحيط أعطى عملا للنظام .
- العمل العكوس: هو سلسلة من التحولات المتناهية في الصغر ويمكننا تحديد حالة التوازن في كل لحظة زمنية

ومن مميزاته أنه :

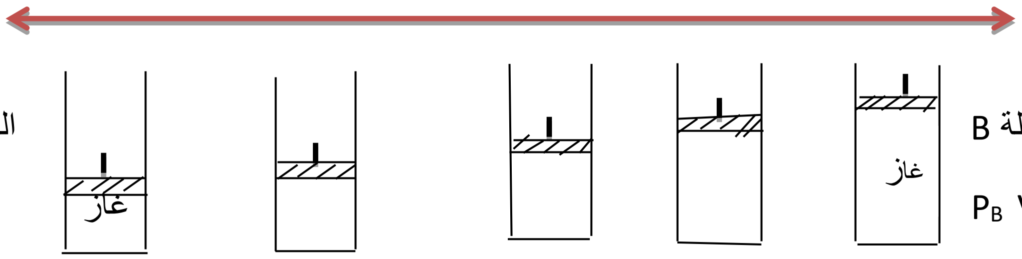
- بطيء جدا .

- عند إزالة القوة التي أدت إلى هذا التحول فإن النظام يعود الى حالته الابتدائية .
-

تحول عكوس

الحالةA

$P_A\ V_A\ T$



حالة B

$P_B\ V_B\ T$

في التحول العكوس يكون الضغط الخارجي يساوي الضغط الداخلي للجملة أي :

$$P_{ext} = P_{Sys} = P = \frac{nRT}{V}$$

في هذه الحالة يكون العمل :

$$dw = -\frac{nRT}{V}\,dv$$

$$\Rightarrow \quad w = -\int \frac{nRT}{V}\,dV$$

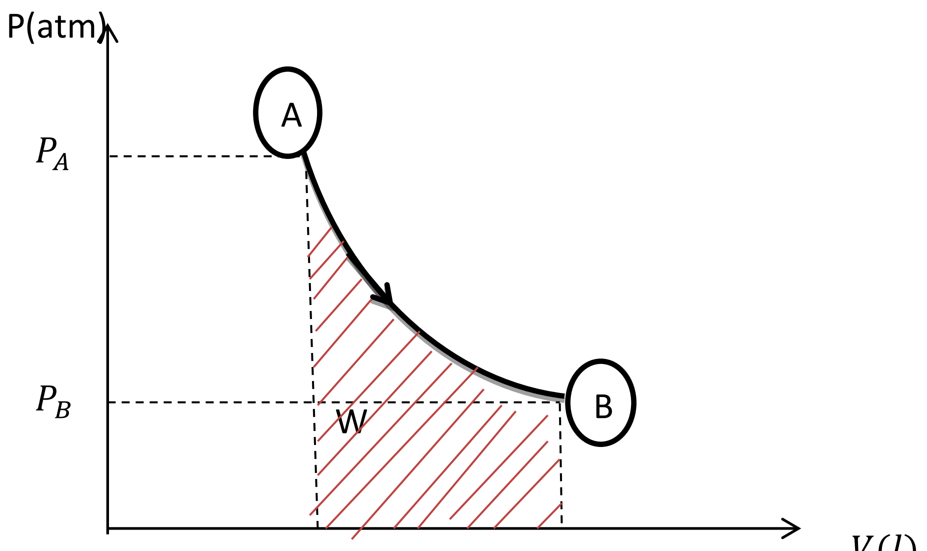
$$W = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dv}{v} = -nRT \ \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

بما أن : $T = Cte$ $\Leftarrow$

$$P_A V_A = P_B \,.\, V_B \qquad \Rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Rightarrow W_{A \rightarrow B} = nRT \ \ln\frac{V_A}{V_B} = nRT \ \ln\frac{P_B}{P_A}$$ (T= Cte)



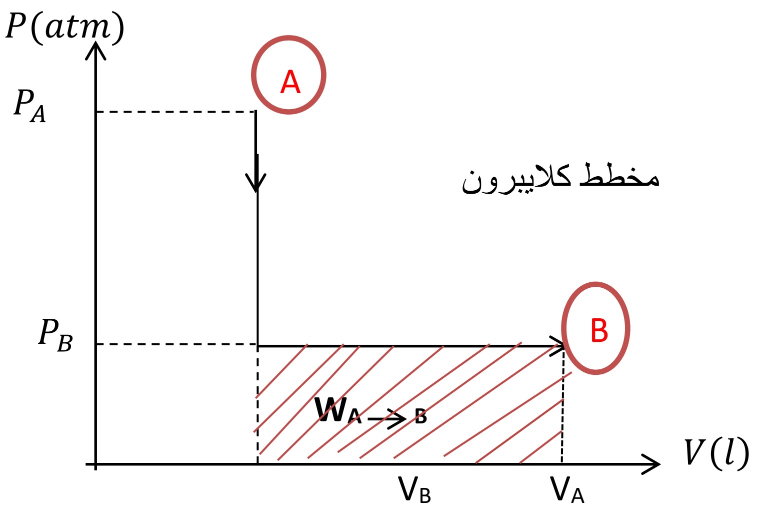
مخطط كلا بيرون (P= f(v))

- العمل اللاعكوس: هو تحول طبيعي ومن مميزاته أنه:

- سريع جدا .
- عند إزالة القوة التي أدت إلى هذا التحول فإن النظام لا يعود إلى حالته الابتدائية .

عبارة العمل (تحول لاعكوس):

$$W_{A\rightarrow B} = -P_{ext}\, dv$$
$$P_{ext} = P_f = P_B = Cte$$
$$W_{A\rightarrow B} = -\int_A^B P_{ext}\ dV = -\int_A^B P_B\ dV$$
$$W_{A\rightarrow B} = -P_B \int_{V_A}^{V_B} dV = P_B\,(V_B - V_A)$$



مثال1:

أحسب العمل المنجز من طرف غاز حجمه 2l عند درجة حرارة 25°c وضغط 5atm يتمدد بثبوت درجة حرارة ليحجز حجم قدرة 10 l بطريقة :

1- عكوسة .
2- بطريقة لاعكوسة .
3- أرسم مخطط كلايبرون في كلتا الحالتين .

الحل:

الحالة الابتدائية (A) $\xleftarrow{T = Cte}$ الحالة النهائية (B)

الحالة الابتدائية (A)	الحالة النهائية (B)
T = 25°c	T = 25°c
V_A = 2 l	V_B = 10 l
P_A = 5 atm	P_B = ?

تحول بثبوت درجة حرارة <= P

$$P_A\,V_A = P_B\,V_B$$

$$=> P_B = \frac{P_A\,.\,V_A}{V_B} = \frac{5\times 2}{10} = 1\,atm$$

حساب العمل :

تحول عكوس $W_{A\,\rightarrow\,B} = -\int P_{ext}\,dv$

تحول عكوس <= $P_{ext} = P_{int} = P_{Sys} = P_{gaz}$

غاز مثالي : $P_V = nRT$

$$W_{A\,\rightarrow\,B} = -\int_{V_A}^{V_B}\frac{nRT}{V}dv = -nRT\;l\,n\,\frac{V_B}{V_A}$$

لدينا : $n = \frac{PV}{RT}$

$$=> \quad n\,\frac{P_A\,.V_A}{RT} = \frac{P_2\,.\,V_2}{RT}$$

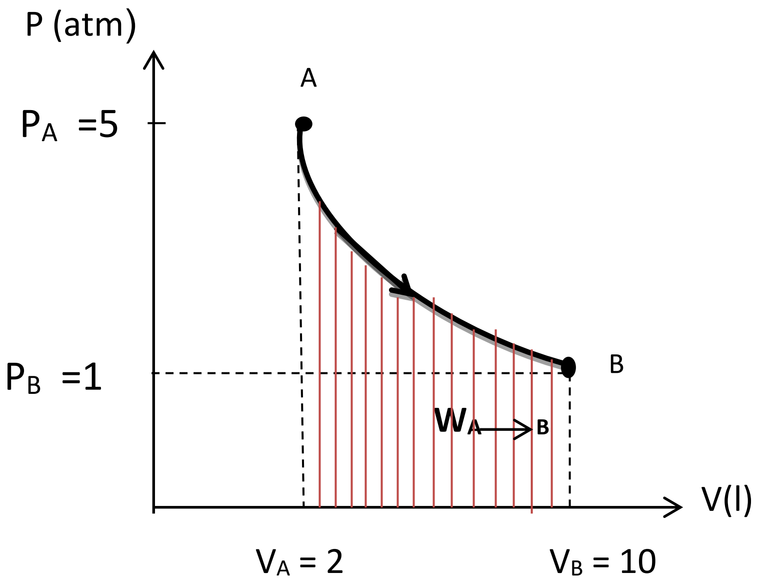
$$=> W_{A\,\rightarrow B} = -\,\frac{P_A\,.\,V_A}{RT}\,.RT\quad ln\,\frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{A\ \to\ B} = -P_A V_A\ ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{A\ \to\ B} = -5 \times 2\ ln\frac{10}{2} = -16{,}09\ l.atm$$

$$1\ l.atm = 101{,}325\ J = 24{,}240\ Cal$$

$$=> W_{\underset{\text{عكوس}}{A\ \to B}} = -1630{,}32\ J = -390{,}02\ Cal$$



- تحول لاعكوس :

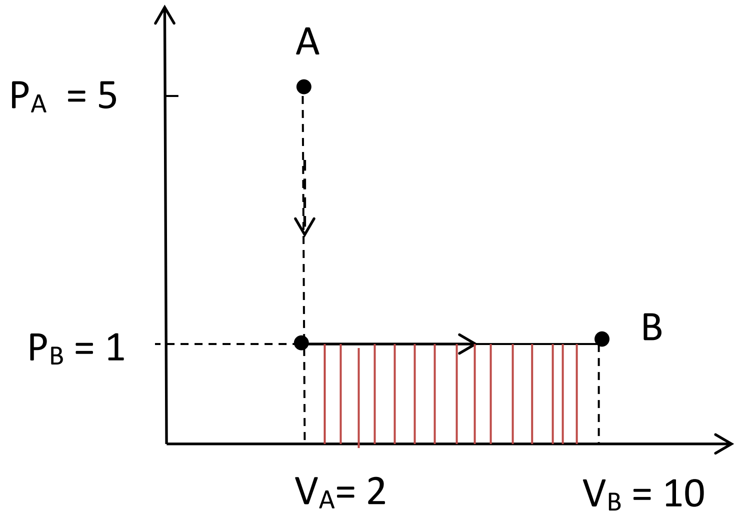
$$W_{A\ \to\ B} = -\int P_{ext}\, dv$$

$$P_{ext} = P_f = P_B = Ste$$

$$W_{A\ \to\ B} = -\int P_B\, dv = -P_B\, dv = P_B(V_B - V_A)$$

$$= -1[10-2] = 8.\,l\,.atm$$

$$= -810{,}6\,J = -193{,}92\ cal$$



مثال :أحسب العمل 1mole من غاز مثالي خلال تمدده من الضغط 10 atm إلى الضغط 1atm وذلك بثبوت درجة حرارة ($T = 25° c$) المنجز من في الحالات التالية :

1- تحول عكوس .

2- تحول لاعكوس .

ومثل في كلتا الحالتين مخطط كلابيرون.