

1- مقدمة: علم الديناميك الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة و الطاقة الحرارية ، حيث يدرس التبادلات الطاقوية خاصة تحويلات الطاقة الحرارية إلى عدة أشكال من الطاقة . يستخدم علم الديناميك الحرارية في التطبيقات الهندسية في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف ، ويدخل هذا العلم في التطبيقات الصناعية المختلفة .

2- حالات المادة :

- أ- **الحالة الصلبة :** وهي حالة ذات شكل وحجم ثابتين بمعنى غير قابلة للانضغاط.
- ب- **الحالة السائلة :** هي حالة ذات حجم معين يمكن تغيير شكله ، فهو إذن غير ثابت ويأخذ شكل الوعاء الموضوع فيه.
- ج- **الحالة الغازية :** هي حالة ذات شكل وحجم متغيرين (غير ثابتين).

3- تعريف تمهيدية :

1)النظام: هو الجزء المحدد من المادة والتي توجه إليه الدراسة

- أنماط الأنظمة :

- أ- **النظام المغلق :** هو نظام لا يستطيع تبادل المادة مع الوسط الخارجي.
- ب- **النظام المفتوح:** هو نظام يتطور بتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي في نفس الوقت.
مثال: الكائنات الحية (تتنفس بامتصاصها الـ O_2 وطرحها CO_2) .
- ج- **النظام المعزول:** هو نظام لا يستطيع تبادل لا المادة ولا الطاقة مع الوسط الخارجي.

2) المحيط: هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة و الحد الفاصل الذي يحد هذين الجزئين (النظام و المحيط) يمكن أن يكون حقيقي أو وهمي.

3 الكون: هو كلا من النظام والمحيط.

4) حالة توازن الجملة : يقال عن جملة أنها متوازنية إذا حافظت كل متحولاتها أو متغيراتها على قيم ثابتة بدلالة الزمن في كل نقطة من الجملة والوسط الخارجي.

ملاحظة: يمكن للجملة ان تكون في حالة توازن داخلي دون ان تكون في توازن مع الوسط الخارجي .

1-4)التوازن المستقر : عند اخضاع الجملة (النظام) لاضطراب لفترة زمنية قصيرة جدا، يمكن لهذه الجملة العودة لحالة التوازن الابتدائية

2-4) التوازن غير المستقر: عند إخضاع النظام لاضطراب لمدة زمنية قصيرة جدا فإن الجملة تأخذ حالة توازن جديدة، عادة ما تكون حالة توازن مستقرة.

5) المتغيرات وتوابع (دوال) الحالة (Les variables et Fonction D'état)

1-5) المتغيرات: هي عبارة عن مقادير فيزيائية تدخل في وصف حالة النظام المتوازن (الضغط (P)، الحجم (V) درجة الحرارة (T)، كمية المادة (n)..... إلخ). وللمرور من حالة إلى أخرى يجب تغيير أحد هذه المتغيرات ويسمى هذا بالتحول



أ- المتغيرات الممتدة (Variables Extensives): هو كل مقدار ينتج تمدد، وهي كل المتغيرات المتناسبة مع كمية المادة لنظام معين: الكتلة، عدد المولات، الحجم،..... إلخ.

ب- المتغيرات المكثفة (Intensive): هي كل المقادير الغير متناسبة مع كمية المادة لنظام ما وتقيس خاصية لهذا النظام مستقلة عن الشكل والتمدد (درجة الحرارة، الضغط،..... إلخ)
مثال: إذا وضعنا في إناء 1ل من ماء درجة حرارته 20°C مع لتر آخر من الماء درجة حرارته 20°C ، نتحصل على 2ل من الماء (الحجم متغير متمدد) ولكن درجة الحرارة هنا لا تكون 40°C (درجة الحرارة هي متغير مكثف).

2-5) توابع الحالة (دوال الحالة): هي عبارة عن دوال رياضية وجدت لتعريف حالة نظام بحيث تكون معادلة تفاضلية تامة و صحيحة.

$$\text{مثال: } f(x, y) = x^2 y^2$$

$$\text{أ) اشتقاق الدالة } f(x, y)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{معادلة تفاضلية}$$

$$df = (2xy^2)dx + (2x^2y)dy$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy^2 \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2x^2y$$

ب) حساب المشتقات المتبادلة:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right]_x = 4xy = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad \text{و} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right]_y = 4xy = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

إذن المشتقات المتبادلة متساوية فيما بينها، وبالتالي المعادلة التفاضلية df تامة وصحيحة \leftarrow
 $f(x,y)$ دالة للحالة.

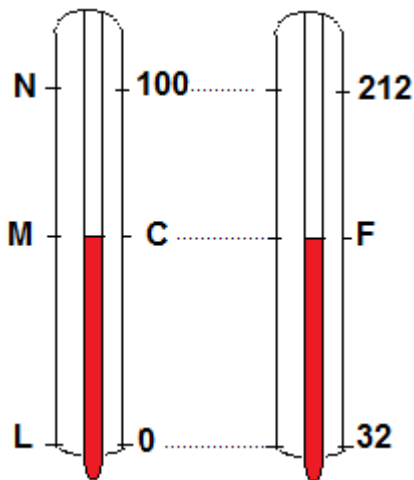
6- الترمومتر أو مقياس درجة الحرارة: الترمومتر هو أداة تستخدم لقياس درجات الحرارة ، والترمومتر يعمل من خلال تغير أحد الخصائص الفيزيائية بتغير درجة الحرارة مثل خاصية تمدد الأجسام مع زيادة درجة الحرارة وتغير الضغط أو مقاومة السلك الكهربائي بتغير درجات الحرارة.

نوع الترمومتر	المادة المستخدمة	الخواص الفيزيائية
الترمومتر السائلي	الزئبق أو الكحول	التغير في الطول(التمدد)
الترمومتر الغازي	الهيدروجين	التغير في الضغط
ترمومتر المقاومة	البلاتين	التغير في المقاومة

1-6 المقياس المنوي (Celsius): يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية وهي درجة الغليان الماء وهي درجة 100°.

2-6 المقياس الفهرنهايتي (Fahrenheit): يعتمد هذا التدرج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء أيضا ولكن تم اعتبار درجة الانصهار هي درجة 32° بدلا من الصفر، ودرجة الغليان للماء هي درجة 212 بدلا من 100°.

3-6 العلاقة بين التدرج المنوي والتدرج الفهرنهايتي: لتوضيح هذه العلاقة نستعين بالشكل التالي :



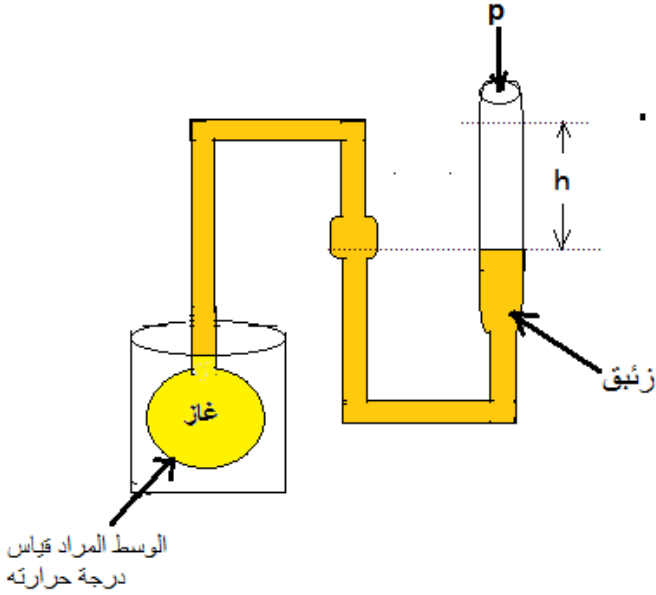
$$\frac{ML}{NL} = \frac{C - 0}{100 - 0} = \frac{F - 32}{212 - 32}$$

$$\frac{C}{100} = \frac{F - 32}{180}$$

$$F = \frac{9}{5}C + 32$$

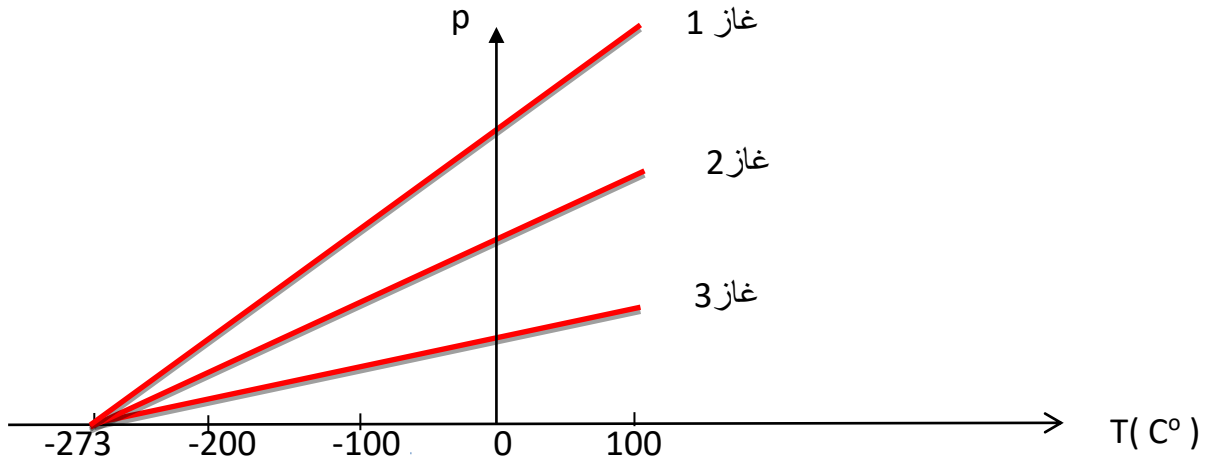
4-6)المقياس المطلق (Kelvin):

مما سبق نجد كلا التدرجين اعتمدا على نوع مادة السائل وهو الماء حيث تم اعتبار نقطة الانصهار ونقطة الغليان كأساس للتدرج، وحيث أن هاتين النقطتين تعتمدان على الضغط وعدد من العوامل الأخرى لذا فإننا بحاجة إلى تدرج مطلق لدرجة الحرارة .



-قام العالم **كلفن** باستخدام الترمومتر المعتمد على التغيير في الضغط ودرس العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة، وذلك لأكثر من غاز ووجد أن جميع الغازات يقل ضغطها بنقصان درجة الحرارة (والعكس صحيح)، وأن الضغط يصبح صفر نظريا (أي عند مد المنحنيات كما في الشكل على استقامتها) عند درجة حرارة وقدرها (-273).

وقد تم اعتبار هذه الدرجة هي الصفر المطلق وأنها لا تتغير بتغير نوع الغاز وعليه تم معايرة باقي التدرجات الأخرى بالنسبة للصفر المطلق.



وعليه فإن العلاقة بين التدرج المئوي والتدرج المطلق هي:

$$T (^{\circ}\text{K}) - 273 = T_c$$

تمرين: ماهي درجة الحرارة التي عندها يتساوى التدرج المئوي والتدرج الفهرنهايتي؟

الحل:

$$F = C \implies \frac{9}{5}C + 32 = C$$

$$C = -40^{\circ}\text{C}$$

(7) معادلة الغازات المثالية :

(1-7) الغاز المثالي (Gaz Parfait): الغاز المثالي هو الغاز الذي تنطبق عليه الشروط التالية :

- (1)- حجم جزيئات الغاز مهمل بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض (المسافة بين الجزيئات كبيرة جدا مقارنة بحجمها) (Ar , Ne.....).
- (2)- التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة (تنعدم التفاعلات المتبادلة بين جزيئاته)
- (3)- حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية ، لهذا فإن الغازات الموجودة عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط يساوي الضغط الجوي (1atm) تعتبر غازات تتصرف كغاز مثالي.

متغيرات الغازات: - الضغط P

- درجة الحرارة T

- الحجم V

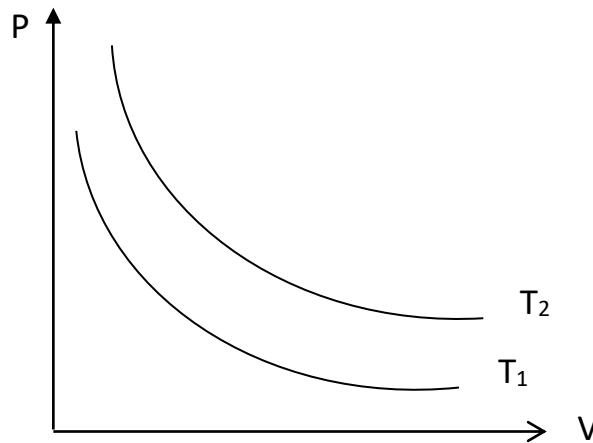
- كمية المادة (كتلة m) أو عدد المولات n

(2-9) العلاقة بين الضغط والحجم :

قانون بويل - ماريوت (Boyle- MARIOTT):

لقد وجد العالم روبرت بويل (1660م) عند دراسته لكمية من الغاز عند درجة حرارة ثابتة أن هناك علاقة بين حجم الغاز وضغطه.

ويمكن تمثيل العلاقة الموجودة بين الحجم والضغط في المخطط P،V بقطع زائد

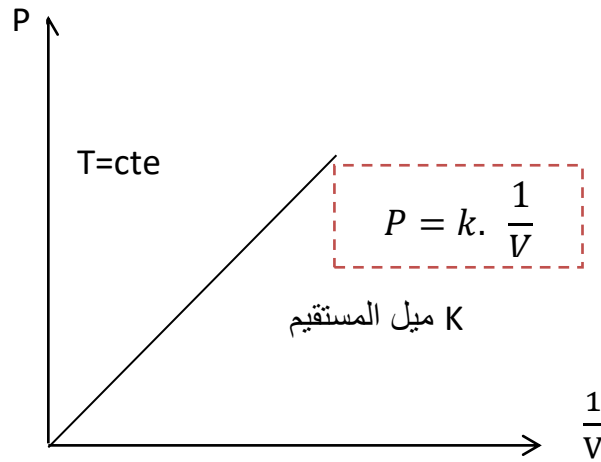


وبناء على هذه النتائج يمكن تلخيص ملاحظات بويل التجريبية بما يعرف بقانون بويل- ماريوت : « عند درجة حرارة معينة فإن ضغط كمية من غاز ما يتناسب عكسيا مع حجم تلك الكمية » .

ونعبر عن ذلك رياضيا على النحو التالي:

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \dots = P_iV_i = PV = K = \text{ثابت} \quad \text{أو} \quad P = \frac{K}{V}$$

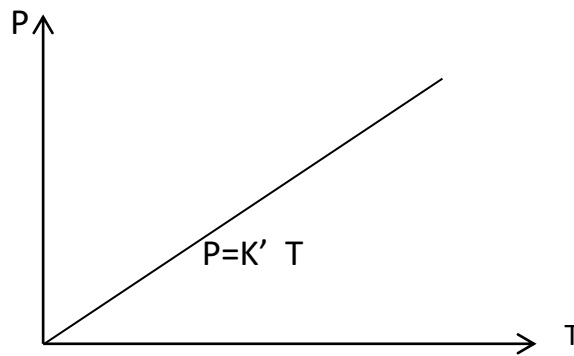
K: يسمى ثابت التناسب



(3-7) العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة :

قانون غاي لوساك (Gay-Lussac):

درس العالم غاي لوساك العلاقة بين الضغط لكمية معينة من الغاز مع درجة حرارته عند حجم ثابت ، ووجد أنه كلما زادت درجة حرارة الغاز فإن ضغطه يزداد.



وبناء على ذلك فقد توصل إلى القانون التالي: «إذا وضعت كمية من الغاز في وعاء مغلق ذي حجم ثابت فإن ضغط الغاز يتناسب طرديا مع درجة الحرارة » .

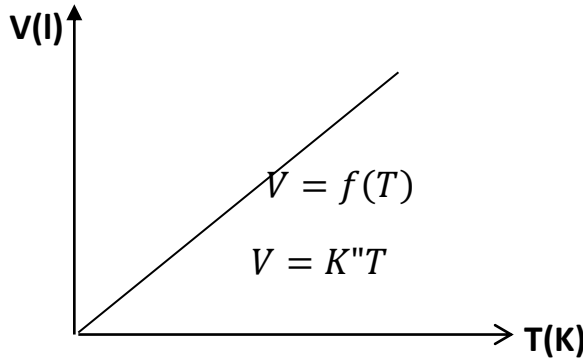
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_i}{T_i} = \frac{P}{T} = K \quad \text{أو} \quad P = K'T$$

4-7 العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة :

قانون شارل و غاي لوساك (Charles, Gay Lussac):

لقد درس العالم جاك شارل عام 1787م العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة لكمية معينة من الغاز عند ضغط ثابت ووجد أن هناك علاقة بين الحجم ودرجة الحرارة، ولقد تم إثبات ذلك من قبل العالم غاي لوساك عام 1802م ووصل إلى مايلي:

« ان حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتغير طرديا مع درجة الحرارة.»



$$V = K'' T \Rightarrow \frac{V}{T} = K''$$

$$\text{à } P_1 : \frac{V_1}{T_1} = K''$$

$$P_2 : \frac{V_2}{T_2} = K''$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = K'' = \text{ثابت}$$

5-7 العلاقة بين الحجم وكمية المادة للغاز:

قانون أفوقادرو:

في عام 1811م وضع العالم أميدو أفوقادرو (Amedeo Avogadro) قانونا جديدا للغازات المثالية : « تحتوي أحجام متساوية من غازات مختلفة عند نفس درجة الحرارة والضغط عدد متساو من الجزيئات».

و بمعنى آخر «يتناسب حجم الغاز تناسباً طردياً مع كميته عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة».

ويمكن صياغة القانون رياضيا كمايلي:

$$V = K''' n \quad \Leftrightarrow \quad V \propto n$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \dots \dots \dots \frac{V}{n} = K'''$$

قانون الغازات المثالية:

يمكن استنتاج القانون العام للغازات المثالية من القوانين السابقة كمايلي:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (V \text{ يتناسب مع } \frac{1}{P}) \quad : \text{ من قانون بويل}$$

$$V \propto T \quad : \text{ شارل}$$

$$P \propto T \quad : \text{ غاي لوساك}$$

$$V \propto n \quad : \text{ أفوقادرو}$$

$$V = Cte \frac{T.n}{P} \quad : \text{ ومنه}$$

$$\Rightarrow PV = Cte \quad T \quad n$$

$$\Rightarrow PV = nR T$$

$$R = \frac{PV}{nT} \quad \Leftrightarrow \quad \text{حيث } R: \text{ ثابت الغازات المثالية}$$

قيم الثابت R في الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط:

$$R = 8,31 \text{ J /K.mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P(\text{Pa}): 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ m mHg} \\ V: \text{ en } m^3 \end{array} \right.$$

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ ergs / k.mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P: \text{ dynes /cm}^3 \\ V: \text{ cm}^3 \\ 1\text{Pa} = 10^6 \text{ dynes/cm}^3 \end{array} \right.$$

$$R = 0,082 \text{ .l .atm / k .mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P: \text{ atm} \\ V: \text{ l} \end{array} \right.$$

$$R = 6,23 \text{ cm Hg.l / K mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} P: \text{ cm Hg} \\ V: \text{ l} \end{array} \right.$$

$$R = 1,987 \text{ Cal / K . mole} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1\text{Cal} = 4.18 \text{ Joule} \end{array} \right.$$

قانون الضغوط الجزئية (Dalton) لدالتون :

إذا كان لدينا وعاء ذو حجم V يحوي خليط من الغازات والتي نعتبرها مثالية عند درجة حرارة T ، فإن عدد المولات الكلي للخليط هو:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_{i=1} n_i$$

$$P_t \cdot V = nRT$$

حيث

$$P_t \cdot V = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) R \cdot T$$

$$\textcircled{1} \longleftarrow P_t \cdot V = \sum_i n_i RT$$

ومنه :

و بالنسبة لكل غاز من هذه الغازات يمكن أن نكتب :

$$\textcircled{2} \longleftarrow P_i V = n_i RT$$

حيث P_i : يمثل الضغط الجزئي للغاز i .

من $\textcircled{1}$ و $\textcircled{2}$ نجد:

$$\frac{P_i \cdot V}{P_t \cdot V} = \frac{n_i \cdot RT}{\sum n_i \cdot RT} \Rightarrow \frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

حيث تمثل النسبة $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ الكسر المولي للغاز i .

$$\boxed{P_i = X_i P_{totale}}$$

إذن الضغط الجزئي لغاز i موجود في خليط مرتبط بالضغط الكلي :

حيث $0 < X_i < 1$ حيث $\sum X_i = 1$

قانون دالتون:

الضغط الجزئي لمركب i (غاز i) هو عبارة عن جداء الضغط الاجمالي في الكسر المولي لنفس المركب i

مثال : ليكن لدينا خليط غازي مكون من :

0,15g من الهيدروجين (H_2)

0,7g من الأزوت (N_2)

0,34g من النشادر NH_3

تحت ضغط كلي يساوي 1atm ودرجة حرارة $T = 27^\circ C$.

- أحسب الكسر المولي لكل غاز؟.
- أحسب الضغط الجزئي لكل غاز؟.

الحل:

- حساب الكسر المولي لكل غاز

لدينا : $X_i = \frac{n_i}{n_T}$

$$n_{H_2} = \frac{0,15}{2} = 0,075 \text{ mole}$$

$$n_{N_2} = \frac{0,7}{28} = 0,025 \text{ mole}$$

$$n_{NH_3} = \frac{0,34}{17} = 0,02 \text{ mole}$$

$$n_T = 0,075 + 0,025 + 0,02 = 0,12 \text{ mole}$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{0,075}{0,12} = 0,625$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0,025}{0,12} = 0,208$$

$$X_{NH_3} = \frac{0,02}{0,12} = 0,167$$

2- حساب الضغوط الجزئية :

$$P_i = X_i P_T$$

$$P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_T = 0,625 \cdot 1 = 0,625 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_T = 0,208 \cdot 1 = 0,208 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot P_T = 0,167 \cdot 1 = 0,167 \text{ atm}$$