الفصل السادس

القانون الاول في الثرمودداينمك

هو نص لقانون حفظ الطاقة وينص على انه:

الطاقة الحرارية الممتصة ∂Q يتحول قسما منها الى زيادة في الطاقة الداخلية للنظام

du والقسم الاخر الى شغل ∂W ينجزه النظام على المحيط اي ان:

$$\partial Q = du + \partial W$$

du هي دالة حالة تعتمد على طاقة النظام الابتدائية والنهائية وحدات كل من

Q, u, W هي وحدات طاقة.

ليس بالضرورة ان تكون ∂Q طاقة حرارية ممتصة احيانا تكون مفقودة ومرة

اخرى يكون النظام معزول اي ان لا يوجد اي امتصاص او فقدان للطاقة الحرارية.

$\partial Q \rightarrow$ موجب (النظام يمتص حرارة)

$\partial Q \rightarrow$ 0 (النظام معزول)

$\partial Q \rightarrow$ سالب (النظام يفقد حرارة)

$du \rightarrow$ موجب (الطاقة تزداد)

$du \rightarrow$ 0 (الطاقة ثابتة)

$du \rightarrow$ سالب (الطاقة تقل)

$\partial W \rightarrow$ موجب (عملية تمدد)

$\partial W \rightarrow$ 0 (لا يوجد شغل مبذول)

$\partial W \rightarrow$ سالب (عملية كبس)

1- عندما النظام يمتص حرارة (∂Q ذات قيمة موجبة)

بما ان النظام يمتص حرارة اي انه ∂W تكون موجبة اي ان النظام يتمدد اما du

اما سالبة $\partial W > \partial q$ او موجبة $\partial W < \partial q$

حيث ∂q هي معامل الانتقال الحراري.

2- عندما يكون النظام معزول حراريا ($\partial Q = 0$)

$$\partial Q = du + \partial W$$

اما $du = -\partial W$ وهذا يعني ان هناك شغل مبذول على النظام ودرجة حرارة النظام تزيد.

او $-du = \partial W$ هنا الشغل يبذل من قبل النظام ويكون على حساب الطاقة الداخلية للجزيئات وهنا درجة حرارة النظام تقل.

كل العمليات التي تجري على النظام المعزول تسمى بالعمليات الكظيمة والشغل هو التغير في الطاقة الداخلية.

3- عندما النظام يفقد حرارة (∂Q ذات قيمة سالبة)

اذا كان ∂W موجب فان du سالبة

اذا كان ∂W سالب فهناك ثلاث احتمالات ل du

$du \rightarrow$ موجب $\quad \partial Q < \partial W$

$du \rightarrow 0 \quad \partial Q = \partial W$

$du \rightarrow$ سالب $\quad \partial Q > \partial W$

وتسمى العملية التي بها $du = 0$ بالعملية الايزودواينمك.

صيغة القانون الاول في الثرموداينمك للغاز المثالي هي

$$\partial Q = du + PdV$$

- القانون الاول لعملية ايزوبارية (تغيرات كمية الحرارة تحت ضغط ثابت)

$$\partial Q = du + PdV$$

$$\partial Q = (u_2 - u_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$\partial Q = u_2 + PV_2 - (u_1 + PV_1)$$

$$\partial Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

H يطلق عليه الانثالبي وهذا يعني ان كمية الحرارة التي يمتصها النظام او يفقدها خلال اي عملية عكوسة وبضغط ثابت تساوي التغير بالانثالبي وهو دالة حالة.

$$H = nh$$

$$\partial Q = dH$$

اثبت لعملية عكوسة ذات ضغط ثابت ان $\partial Q = dh - Vdp$

$$\partial Q = du + PdV$$

$$d(PV) = PdV + VdP$$

$$PdV = d(PV) - VdP$$

$$\partial Q = du + d(PV) - VdP$$

$$\partial Q = d(u + PV) - VdP$$

$$\partial Q = dh - VdP$$

- القانون الاول لعملية ايزومترية (تغيرات كمية الحرارة تحت حجم ثابت)

$$\partial Q = du + PdV$$

بما ان الحجم ثابت اذن $dV = 0$

$$\partial Q = du = u_2 - u_1$$

واذا كانت u دالة الى كل من T و V فان

$$u = u(V,T)$$

$$du = \left.\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV + \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT$$

اذن

$$du = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\partial Q = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT = C_v dT$$

- القانون الاول لعملية ايزوثرمية (تغيرات كمية الحرارة تحت درجة حرارة ثابتة)

$$\partial Q = du + PdV$$

$$= \left.\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV + \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + PdV$$

$$\partial Q = \left[P + \left.\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

السعة الحرارية النوعية (C)

تعرف السعة الحرارية: هي كمية الحرارة الممتصة من قبل النظام على مقدار التغير في درجة حرارة النظام.

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

السعة الحرارية النوعية لمول واحد

$$C = nc$$

السعة الحرارية النوعية لنظام تحت حجم ثابت

$$C_v = \left.\frac{\partial Q}{dT}\right)_V$$

$$\partial Q = du$$

$$C_v = \left.\frac{\partial u}{dT}\right)_V$$

$$du = C_v dT$$

السعة الحرارية النوعية لنظام تحت ضغط ثابت

$$C_P = \left.\frac{\partial Q}{dT}\right)_P$$

$$\partial Q = dH$$

$$C_P = \left.\frac{\partial H}{dT}\right)_P$$

$$dH = C_P dT$$

يرمز للنسبة بين السعة الحرارية النوعية بثبوت الضغط وثبوت الحجم بالرمز γ

وان الفرق بينهما R لاثبات ذلك نستخدم عملية عكوسة بضغط ثابت

$$\partial Q = du + PdV$$

$$\partial Q = C_v dT + PdV$$

بتقسيم المعادلة على dT نحصل على:

$$\left.\frac{\partial Q}{dT}\right)_P = C_v + P\frac{dV}{dT}$$

$$C_P = C_v + P\frac{dV}{dT} \dots\dots\dots (1)$$

معادلة الحالة للغاز المثالي

$$PV = RT$$

$$PdV + VdP = RdT$$

$$PdV = RdT$$

$$P\frac{dV}{dT} = R \dots\dots.. (2)$$

بتعويض معادلة (2) بمعادلة (1) فان:

$$C_P - C_v = R$$

- طريقة اخرى باستخدام التفاضل الجزئي du

$$\partial Q = du + PdV$$

$$du = \left.\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV + \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\partial Q = C_P dT$$

$$C_P dT = \left.\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV + \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + PdV$$

بتقسيم المعادلة اعلاه على dT

$$C_P = \frac{\partial u}{\partial T}\Big)_V dT + \left[P + \frac{\partial u}{\partial V}\Big)_T\right]\frac{dV}{dT}$$

بما ان $\frac{\partial u}{\partial T}\Big)_V = C_v$ و $\frac{\partial u}{\partial V}\Big)_T = 0$ اذن

$$C_P - C_v = P\frac{dV}{dT} = R$$

<u>تطبيقات على القانون الاول للثرموداينمك</u>

1- عملية عكوسة ذات حجم ثابت

الطاقة الداخلية للغاز المثالي لا تعتمد على الحجم فهي دالة لدرجة الحرارة.

$$\frac{\partial u}{\partial V}\Big)_T dV = 0$$

بما ان الحجم ثابت اذن

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\partial Q = du + PdV$$

$$\partial Q = C_v dT + 0$$

اذن

$$\partial Q = C_v(T_2 - T_1)$$

2- عملية عكوسة ذات ضغط ثابت

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\partial W = PdV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

$$\partial Q = dH = C_P dT$$

$$\partial Q = C_P(T_2 - T_1)$$

3- عملية عكوسة ذات درجة حرارة ثابتة

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$du = C_v dT = 0$$

$$dH = 0$$

$$dT = 0$$

$$\partial Q = PdV = \int \frac{RT}{V} dV$$

$$\partial Q = RT ln \frac{V_2}{V_1} = RT ln \frac{P_1}{P_2}$$

3- عملية عكوسة كظيمة (نظام معزول والشغل هو التغير في الطاقة الداخلية)

$$\partial Q = 0$$

$$\partial Q = du + PdV$$

$$C_v dT + PdV = 0$$

بما ان

$$C_P - C_v = R$$

و

$$C_v\left(\frac{C_P}{C_v} - 1\right) = R$$

$$C_v(\gamma - 1) = R$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\frac{R}{\gamma - 1} dT + PdV = 0$$

نضرب المعادلة $\gamma - 1$

$$RdT + (\gamma - 1)PdV = 0$$

$$RdT + \gamma PdV - PdV = 0$$

$$PV = RT$$

$$PdV + VdP = RT$$

$$PdV + VdP + \gamma PdV - PdV = 0$$

بتقسيم المعادلة على PV نحصل على:

$$\frac{dP}{P} + \gamma\frac{dV}{V} = 0$$

$$lnP + \gamma lnV = 0$$

$$PV^{\gamma} = constant$$

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

وبنفس الطريقة نستطيع ان نثبت كل مما ياتي:

$$TV^{\gamma} = constant$$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = constant$$

$$T^{\gamma} P^{(1-\gamma)} = constant$$

<u>الشغل المنجز خلال عملية عكوسة كظيمة</u>

$$\partial W = -du = -C_v dT$$

$$\partial W = C_v (T_1 - T_2)$$

الشغل بدلالة γ

$$\partial W = \int PdV$$

$$PV^{\gamma} = constant = k$$

$$P = \frac{k}{V^{\gamma}} = kV^{-\gamma}$$

$$\partial W = \frac{k}{1-\gamma}\left[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right]$$

او

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1-\gamma} = \frac{RT_2 - RT_1}{1-\gamma}$$