القانون الاول في الثرموداينمك

- **التوازن الثرموداينميكي والعملية الثرموداينميكية :** لنأخذ للسهولة نظاما متكونا من مادة متجانسة واحدة , فاذا كانت درجة حرارة هذا النظام منتظمة خلال جميع أجزاء المادة على شرط عدم حصول اي تغير في المحيط او الظروف الخارجية يقال في هذه الحالة ان النظام في حالة توازن ثرموداينامكي **(Thermodynamic equilibrium)** , وعندما يكون النظام في حالة توازن ثرموداينامكي يجب توفر شروط التوازن الميكانيكي والحراري والكيميائي . فالتوازن الميكانيكي يتوفر اذا كانت محصلة القوى التي يسلطها الوسط المحيط على النظام يساوي صفرا واذا لم توجد قوى اخرى ضمن نفس النظام تسبب حركة ذات بعد ماكروسكوبي . والتوازن الحراري يحدث اذا كانت درجة حرارة النظام منتظمة خلاله ومساوية لدرجة حرارة الوسط المحيط بالنظام الذي يكون في حالة تماس جراري مع النظام . اما التوازن الكيميائي فيتم اذا كان تركيب كل مركب من مركبات النظام ثابت بالإضافة لعدم حدوث انتشار او انحلال . فاذا توفرت جميع الشروط اعلاه يمكن القول بأن النظام في حالة توازن ثرموداينامكي . ***اذا ماهي العملية الثرموديناميكية*** ,كما وضحنا ان حالة التوازن تقترن بثبات خواص الكيان( ) مع مرور الزمن , فاذا حدث ان تغير بعض من صفات النظام مع الزمن بعد ان كانت ثابتة بتأثير سبب ما , نستدل من ذلك ان هذا النظام بدأ يخرج عن حالة توازنه . وبعد زوال المؤثر وبمرور فترة زمنية كافية قد يصبح النظام في حالة توازن اخرى جديدة عندها يقال ان النظام قد مر بعملية ثرموداينامكية, وقد يتخلل العملية احتمال انتقال كمية من الشغل او الحرارة من و الى النظام . او قد يمر النظام خلال العملية الواحدة بأكثر من حالة توازن وتسمى سلسلة حالات التوازن التي يمر بها النظام خلال العملية الواحدة بمسار تلك العملية. وهنالك عمليات ثرموداينميكية تتم بحجم ثابت او ضغط ثابت او درجة حرارة ثابتة.

- ***القانون الاول للثرموداينمك*** هو صيغة خاصة من قانون حفظ الطاقة العام لأنه يتعامل بشكل خاص مع الطاقة العابرة اي الطاقة التي تعبر حدود الكيان مثل الحرارة والشغل حيث انهما يتواجدان عند دخول الى النظام والخروج منه اي يتوجدان فقط اثناء اجتيازهما حدود النظام او الكيان معنى ذلك ان كلمة الحرارة او الشغل تعني تبادل الطاقة بين النظام ومحيطه اي يمكن اعتبار الاثنين كطرق يمكن بواسطتها تغير طاقة النظام(الطاقة الداخلية للنظام) اي حالته. واهم التجارب التي تناولت وادت الى اقرار القانون هي تجارب جول كما ذكرنا سابقا.

قام جول بسلسلة من التجارب لا يجاد العلاقة الكمية بين الشغل والحرارة . اي ان الشغل والحرارة كميتان متكافئتان ويعبر عنهم بوحدات الجول او السعرة اي ان قانون جول يعطي العلاقة الكمية بين الشغل والحرارة اي عندما يستخدم كل الشغل لتوليد الحرارة او العكس وان العلاقة البسيطة بينهم هي

$$(W=J\ .Q) \text{ --- (1)}$$

لكن عمليا اذا دخلت كمية من الحرارة الى اي نظام , فان الحرارة الداخلة لا تتحول بشكل كلي الى شغل حيث جزء منها يستخدم في انجاز شغل خارجي على المحيط والجزء الاخر يسبب زيادة في الطاقة الداخلية للنظام او الكيان اي تغير في الطاقة الداخلية للنظام .فاذا فرضنا ان كمية الحرارة الداخلة للنظام خلال اي عملية هي **Q** والشغل الخارج المنجز على المحيط الخارجي **W ,** وان الطاقة الداخلية الابتدائية U_1 اي عند بدأ العملية والطاقة الداخلية عند انتهاء العملية U_2 فأن العلاقة الرياضية التي تربط هذه الكميات هي

$$Q = W + \Delta U \quad \text{--------(2)}$$

او

$$\Delta U = Q - W \text{ --------(3)}$$

$$U_2 - U_1 = Q - W \text{ -------(4)}$$

ان المعادلة (3) تمثل القانون الاول للثرموداينمك وينص ان الطاقة الحرارية الممتصة **Q** يتحول قسما منها الى زيادة في طاقة النظام **ΔU** والقسم الاخر الى الشغل ينجزه النظام على محيطه . وكل الكميات في هذه المعادلة تقاس بوحدات الطاقة (الجول او السعرة) ان المقدار($U_2 - U_1$) يمثل الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام ومن ثم يحدث تغير في البارميترات الماكروسكوبية مثل الضغط ودرجة الحرارة والحجم لغاز ما ولغرض فهم تلك الافكار. نفترض ان نظاما ما انتقل من حالة ابتدائية (P_1 , V_1 ,T_1) الى حالة نهائية (P_2 , V_2 ,T_2). خلال هذا الانتقال حدث انتقال للطاقة بواسطة الحرارة مقدارها Q

وقام النظام ببذل شغل W على محيطه . نفرض ان هذا النظام عبارة عن غاز مثالي تغير فيه الضغط والحجم من V_i,P_i الى V_f,P_f اذا كانت الكمية **(Q - W)** وهي الفرق بين الطاقة التي انتقلت الى النظام بواسطة الحرارة والشغل الذي بذله النظام قد قيست لمسارات مختلفة التي تربط بين حالات الاتزان الابتدائية والنهائية .سنجد انها متساوية لجميع المسارات التي تربط بين الحالتين ومن ثم نستنتج ان تلك الكمية تحدد قيمتها بوسطة الحالة الابتدائية والنهائية فقط دون اخذ المسار في الاعتبار وتسمى هذه الكمية التغير في الطاقة الداخلية للنظام **(ΔU),** بينما **W, Q** يتوقفان على المسار بالإضافة الى نقطة البداية والنهاية. ويجب ان نتذكر ان اشارة Q موجبة عندما يكتسب النظام طاقة وسالبة عندما يفقد النظام طاقة وان الشغل W يكون سالب عندما يبذل شغل على النظام وموجب عندما يبذل النظام شغلا على الوسط المحيط . ومهما كانت ترتيب العمليات التي يتعرض لها الغاز لجلبة من الحالة الابتدائية (P_1, V_1, T_1) الى الحالة النهائية(P_2, V_2, T_2) فإن صافي التغير في الطاقة الداخلية ΔU هو دائماً نفسه . أي ان كلاً من ΔQ و ΔW يتغير, ولكن مجموع تغير ΔQ و ΔW يكون ثابتاً. وهذا هو جوهر القانون الأول للثرموداينمك. والذي يعني ان الطاقة تكون دائماً محفوظة، أي لا يمكن استحداثها او أفنائها، ولكنه يمكن تحويلها من شكل الى آخر.

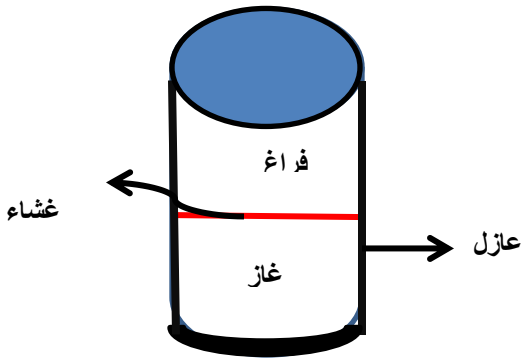
ان القانون الاول للثرموداينمك يصف العمليات التي فيها فقط تتغير الطاقة الداخلية (ΔU) والطاقة تنتقل فقط عن طريق الحرارة او الشغل.

الان سندرس حالة النظام المعزول حراريا عزلا تاما كما موضح بالشكل (2)عند قطع الغشاء يتمدد الغاز بسرعة الى الفراغ الذي فوقه حتى يشغل الحجم V_f ويصبح ضغطه P_f ويشار له بالتمدد الحر للغاز في هذه العملية لا تتدفق حرارة الى الغاز او منه خلال الجدار المعزول ولم يقم الغاز ببذل شغل حيث انه لايوجد مكبس متحرك يؤثر عليه الغاز بقوة فلا يوجد تغير في الطاقة الداخلية للغاز اي ان

$$\Delta Q = \Delta W = \Delta U = 0$$

$$U_2 = U_1$$

ان مقدار التغير في ΔU يمكن ان يكون صفراً في **حالة التمدد الحر للغاز** الذي يكون فيه ΔQ و ΔW تساويان صفر. وهذا يعني ان تغير الحجم ال يغير الطاقة, أي ان طاقة الغاز الداخلية ليست دالة لحجمه. بل ان الطاقة دالة لدرجة الحرارة فقط.

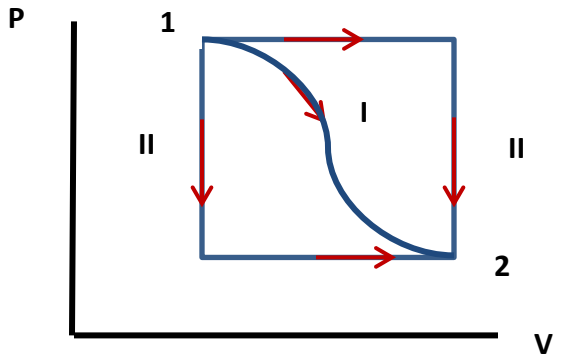


شكل (2)

مثال توضيحي (1)

: الشكل (1) يمثل ثلاث عمليات مختلفة لنقل الغاز من حالة توازن (1) الى حالة توازن (2). المسار (I) يمثل عملية ثرموداينامكية لا يحدث خلالها انتقال للطاقة من والى النظام على شكل حرارة اي ان Q=0 (اديباتيكية) , المسار(II) يمثل عملية تحت حجم ثابت تتبعها عملية اخرى تحت ضغط ثابت , والمسار (III) عملية تحت ضغط ثابت تعقبها اخرى تحت حجم ثابت . فاذا كان

$U_1 = 50\,J$, W(I) =10J , W(II) =8J , W (III) =13J



الشكل (1) يوضح انتقال نظام بين حالتين 1 و 2 بثلاث مسارات مختلفة في مستو P,V

احسب

$U_2 - 1$

2 – كميات الحرارة Q(II) و Q(III)

الحل

1 – بما ان العملية (I) عملية ثرمو داينامكية لايحدث خلالها انتقال للطاقة الحرارة (اديباتيكية) اذا

$\Delta U = -W(I)$

U2-U1 =-10J

U2 -50J = -10 J

U2 =40J

2 – العملية (II)

$$Q(II) = \Delta U + W(II)$$

$$= -10J + 8J = -2J$$

ويتضح ان طاقة النظام الداخلية قلت بمقدار 10J . 2J تسربت على شكل طاقة حرارية للوسط المحيط , 8J كمية الشغل التي انجزها النظام .

3 – العملية (III)

$$Q\ (III) = \Delta\ U + W(III)$$

$$=-10J + 13J$$

$$=3J$$

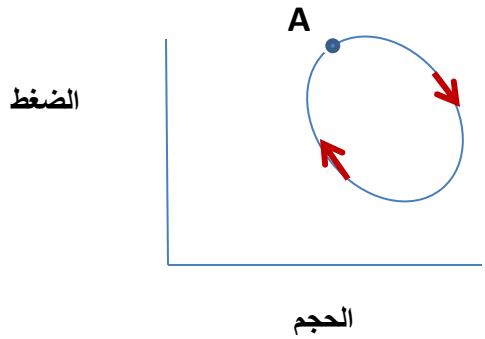
اي ان 3J من الطاقة تسربت الى النظام كحرارة من الوسط المحيط.

نتناول بعض الحالات الخاصة التي ممكن ان يطبق بها القانون الاول للثرموداينمك :

- حالة النظام المعزول , اي نظام لا يتأثر بالوسط المحيط اي الكيان الذي له حدود عازلة لا تسمح بتبادل الطاقة باي شكل من الاشكال اي لا يسمح بتبادل الحرارة أو الشغل او الكتلة. في هذه الحالة لايحدث انتقال للطاقة بواسطة الحرارة ومقدار الشغل الذي يبذله النظام يساوي صفر ومن ثم يظل مقدار الطاقة الداخلية ثابتا اي ان $\mathbf{Q = W = 0}$ اذا $\mathbf{\Delta U=0}$ ومن ثم $\mathbf{U_1 = U_2}$ **اي ان الطاقة الداخلية لنظام معزول مقدار ثابت.**
- حالة نظام مغلق يمر بدورة كاملة: المقصود بنظام مغلق هو النظام الي يحدث فيه تبادل للطاقة مع المحيط الخارجي على شكل حرارة او شغل وتبقى كتلته ثابته , عندما يمر الكيان بدورة كاملة اي عنما تكون حالته النهائية مشابه تماما لحالته الابتدائية اي ان الشغل يتناسب طرديا مع الحرارة . وعادة الدورة التي تحدث للكيان مكونة من عمليتين , الاولى ينجز شغل على الكيان ونتيجة الشغل تنتج حرارة والعملية الثانية يتم سحب حرارة من الكيان وبذلك يعود الى حالته الابتدائية , وبذلك تكمل الدورة . ويمكن تمثيل العملية كما في الشكل حيث تمثل نقطة A تطابق الحالتين الابتدائية والنهائية للكيان .

في هذه الحالة ايضا التغير في الطاقة الداخلية صفرا وان الطاقة الحرارية المضافة الى النظام لا بد تساوي الشغل الذي بذله النظام خلال الدورة الكاملة اي ان في العملية الدورية

$$\Delta U = 0 , \quad Q = W$$

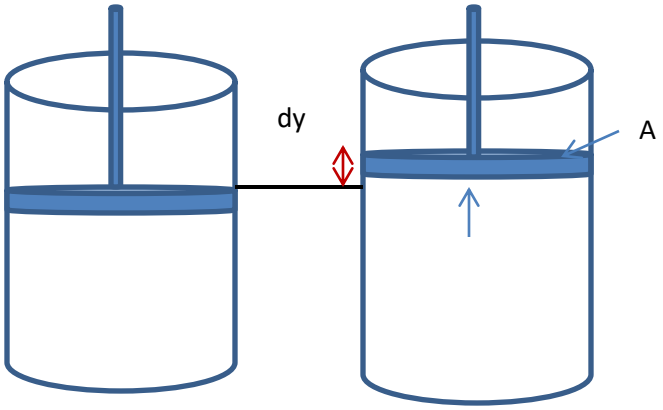


تطبيقات على القانون الأول:

- ينطبق القانون الأول للثرموداينمك على جميع الأنظمة مهما كانت معقدة. ومن الأنظمة المألوفة لنا هو جسم الأنسان الذي يفقد طاقة داخلية باستمرار، اذ تفقد معظم هذه الطاقة على شكل حرارة يفقدها الجسم الى المحيط ويمثل الشغل الذي يبذله الجسم جزءاً من هذه الطاقة. وبناًء على ما تقدم يمكن صياغة القانون الأول ليناسب الجسم كما يأتي

الشغل المبذول + الحرارة المفقودة = النقص في الطاقة الداخلية

- يمكن حساب الشغل الذي ينجزه نظام يتمدد ضد محيطه ويبقى فيها الضغط ثابتا بينما يتغير الحجم وتسمى هذه العملية بالعملية الثابتة الضغط (ايزوبارية) Isobaric Process . من الامور الهامة ملاحظة ان الحالة الماكروسكوبية لنظام معزول يمكن تحديدها فقط عندما يكون النظام في حالة اتزان حراري داخلي .ففي حالة غاز داخل وعاء يقتضي الاتزان الحراري الداخلي ان يكون كل جزء من اجزاء الغاز عند نفس الضغط ودرجة الحرارة . نفرض غازا داخل اسطوانة مثبت عليها مكبس (piston) متحرك في حالة اتزان كما في الشكل (3) .



شكل(3)

يشغل الغاز حجما (V) ويحدث ضغطا منتظم قدره (P) على جدران الاسطوانة وعلى الكبس . فأذا كانت مساحة مقطع المكبس (A) فأن القوة التي يؤثر بها الغاز على المكبس هي(F) وتساوي PA اي ان (F=PA).

نفترض ان الغاز قد تمدد بطريقة شبه استاتيكية وهذا يعني ان عملية التمدد تمت ببطيء شديد بحيث يسمح للنظام ان يظل في حالة اتزان حراري في جميع الاوقات. فاذا تحرك المكبس الى الاعلى مسافة قدرها dy فأن الشغل الذي يبذله الغاز على المكبس هو

$$dW = f\,dy = PAdy = Pdv$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

عندما يتمدد الغاز تكون dv موجبة اي الشغل موجب وهو الشغل الذي يبذله الغاز اما اذا ضغط الغاز وقل حجمه تكون dv سالبة والشغل سالب اي يبذل شغل على الغاز.

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$w = P\int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$w = P(V_2 - V_1)$$

مثال/ جد مقدار التغير في الطاقة الداخلية لنظام يتكون من 1 g من الماء المقطر يتحول الى بخار تحت الضغط الجوي الاعتيادي في درجة حرارة 100°C . وكان $1cm^3$ من الماء المقطر يشغل $167\ cm^3$ في حالة البخار تحت نفس الضغط. وان الحرارة الكامنة للتبخر تساوي 540 cal/g.

Q =m L

Q = 1 g X 540 cal/g

=540 cal

$W = P\ (V_f - V_i)$

$= 1.01\ N/m^2\ (167 - 1)\ x10^{-6}\ m^3$

= 167 J

$\therefore\ \Delta U = Q - W$

=540 cal –(167/4.186) = 540 cal – 40.293 cal =499.707 cal

اي 40 cal تصرف من الطاقة الحرارية المكتسبة لا نجاز شغل على المحيط الخارجي اي ضد الضغط الجوي , و 500 cal مقدار التغير في الطاقة الداخلية اي مقدار الزيادة في الطاقة والذي استخدمه للتغلب على قوى الترابط بين الجزيئات في الحالة السائلة لاجل فصلها وتحويل الماء الى بخار.