المحاضرة السادسة
القانون الأول في الثرموداينمك

نصوص القانون الأول للثرموداينمك:

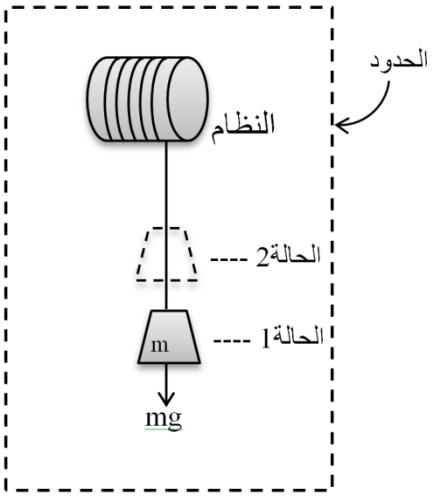
١. الكتلة لا تفنى ولا يمكن استحداثها (قانون حفظ الكتلة).
٢. الطاقة قد تتحول إلى صور مختلفة لكنها لا يمكن ان تفنى (قانون حفظ الطاقة).
٣. إذا اختفى جزء من إحدى صور الطاقة سوف تظهر كمية مكافئة من الطاقة في صور أخرى.

القانون الأول للثرموداينمك لنظام تحكم بكتلة تتعرض لعملية دورية:

لاستيعاب القانون الأول (قانون حفظ النظام الكتلة والطاقة)، نتأمل نظام مثالي عديم الاحتكاك كالموضح في الشكل أدناه. يتكون من كتلة (m) مربوطة بخيط حول محور اسطواني. عندما ترتفع الكتلة مسافة (h) ينتقل النظام من حالة ١ إلى حالة ٢، ويلزم انجاز شغل يكون مكافئ لطاقة الوضع (الطاقة الكامنة) عبر الحدود (W=mgh). ولو أعيدت الكتلة إلى حالتها الأصلية من ٢ إلى ١ فإن تغيراً في طاقة الوضع مقداره (mgh) سيتحول الى طاقة شغل ستعاد الى النظام.مما يعني إن الطاقة ستعاد من النظام إلى المحيط، وبالتالي سيكون مجموع الشغل المنجز خلال العملية المغلقة ناتجة صفر.

$$\sum w = 0 \qquad 1 \leftarrow 2 \leftarrow 1$$

وكما هو واضح فإن العمليتين أعلاه لم يتم خلالهما خزن طاقة شغل وإنما تم انجازه فقط في الحالة ١.



وألان لنفرض ان الكتلة أعيدت من الحالة ٢ إلى ١ بواسطة كابح في النظام، فإن طاقة الوضع (الطاقة الكامنة) ستظهر على هيئة طاقة حرارية في ماكينة الكابح بفعل الاحتكاك. ولو قيست تلك الطاقة الحرارية Q لعدد من الكتل خلال ارتفاعات مختلفة لوجدنا انه :

$$\sum \delta Q \propto \sum \delta W$$

لذلك فإن القانون الأول يربط كمية الحرارة مع الشغل المنجز من خلال التكامل المغلق الآتي.

$$\oint \delta Q \propto \oint \delta W$$

وبالتالي فإن

$$J \oint \delta Q = \oint \delta W$$

حيث J ثابت التناسب ويعتمد على الوحدات المستخدمة في حساب W و Q.

فلو كان $\sum \delta W = 1\ N.m$ فإن $\sum \delta Q = 1\ J$ وبالتالي فإن 1J. const =1 N.m

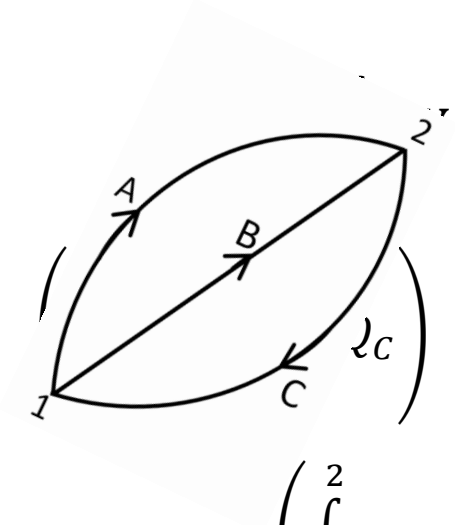
فيكون الثابت (J=1) وبالتالي يمكن إعادة كتابة التكامل أعلاه بدون الثابت:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad \ldots\ldots\ldots (5.1)$$

وهذه المعادلة يمكن اعتبارها الصيغة الأساسية للقانون الأول في الثرموداينمك.

القانون الأول للثرموداينمك والطاقة الداخلية Internal Energy

نفرض ان تغيراً حصل للنظام من ١ الى ٢ على المسار A ثم تم أعادة النظام إلى ١ على المسار C. فحسب القانون الأول للثرموداينمك سيكون لدينا:



$$= 0$$

$$-\left(\oint_1^2 \delta W_A + \oint_2^1 \delta W_C\right)$$

$$= 0$$

$$\left(\oint_1^2 \delta Q_A - \oint_1^2 \delta W_A\right) + \left(\oint_2^1 \delta Q_C - \oint_2^1 \delta W_C\right) = 0$$

$$\left(\oint_1^2 \delta Q_A - \oint_1^2 \delta W_A\right) = \left(\oint_2^1 \delta Q_C - \oint_2^1 \delta W_C\right) \ldots\ldots (5.2)$$

ألان لنأخذ تغير الحالة ١ الى ٢ عبر المسار B وعودته الى C، لنحصل على:

$$\left(\oint_1^2 \delta Q_B + \oint_2^1 \delta Q_C\right) - \left(\oint_1^2 \delta W_B + \oint_2^1 \delta W_C\right) = 0$$

$$\left(\oint_1^2 \delta Q_B - \oint_1^2 \delta W_B\right) + \left(\oint_2^1 \delta Q_C + \oint_2^1 \delta W_C\right) = 0$$

$$\left(\oint_1^2 \delta Q_B - \oint_1^2 \delta W_B\right) = \left(\oint_2^1 \delta Q_C - \oint_2^1 \delta W_C\right) \ldots\ldots..(5.3)$$

وبمقارنة معادلة (٥.٢) و (٥.٣) نلاحظ ان:

$$\left(\oint_1^2 \delta Q_A - \oint_1^2 \delta W_A\right) = \left(\oint_1^2 \delta Q_B - \oint_1^2 \delta W_B\right) \ldots\ldots.(5.4)$$

ومنه نستنتج إن الكمية $\left(\oint_1^2 \delta Q - \oint_1^2 \delta W\right)$ لها نفس القيمة بغض النظر عن المسار الذي يسلكه النظام للانتقال من الحالة ١ الى الحالة ٢.

وعليه فإن هذه الكمية لابد ان تمثل تغيراً في خاصية من خواص النظام. ان هذه الخاصية تسمى الطاقة الداخلية Internal Energy، ويرمز لها بالرمز U.

ويمكن الحصول على مقدار التغير بالطاقة الداخلية من الحالة ١ الى ٢ من خلال المعادلة التالية:

$$U_2 - U_1 = \left(\oint_1^2 \delta Q - \oint_1^2 \delta W\right)$$

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - W_{12}$$

ان الطاقة الداخلية هي عبارة عن مجموع كل الطاقات التي يمتلكها المائع ويخزنها داخلياً وبعدة صور منها:-

أ- الطاقة الحركية للجزيئات Molecular Kinetic Energy بسبب الحركة الدورانية rotational motion والانتقالية translational motion بالإضافة إلى تذبذب الجزيئات vibrational motion.

ب- الطاقة الناتجة بسبب قوى التجاذب بين الجزيئات intermolecular energy (attractive).

وبواسطة الطاقة الداخلية يمكن للنظام انجاز شغل، فمثلاً عندما يتمدد غاز بدون أن يجهز بطاقة حرارية أثناء تمدده من ضغط مرتفع الى ضغط واطئ، خلف مكبس، فإن الطاقة الداخلية هي التي تمكن الغاز من انجاز شغل.

الصيغة التفاضلية للقانون الأول:

$$Q = W + (U_2 - U_1)$$

$$dQ = dW + dU$$

المعادلتان أعلاه تبين إن الفرق بين كمية الحرارة المضافة إلى الكيان ومقدر الشغل المنتقل من النظام إلى المحيط يساوي مقدار الزيادة في الطاقة الداخلية ΔU.

وحيث إن الطاقة الداخلية U تعتمد على حالة النظام فقط وليس على طريقة إجراء العملية على النظام لتغيير حالته. لذلك عندما يمر النظام بدورة كاملة ويعود إلى حالته فإن التغير في الطاقة الداخلية =صفر.

$$\oint dU = 0$$

$$\oint dQ = \oint dW$$

نتائج القانون الأول للثرموداينمك

١. ***العمليات العكسية*** : إذا كان لدينا نظام بسيط، يمكن تحديد حالته بدلالة الكتلة والضغط ودرجة الحرارة والحجم، فإذا أعطي النظام كمية صغيرة من الحرارة مقدارهاdQ ومر خلال عملية شبه ساكنة فإن مقدار الشغل W الذي ينجزه النظام على المحيط بسبب تمدد حجمه pdV، وعند تطبيق القانون الاول في مثل هذه العملية العكسية

$$dQ = dU + pdV$$

٢. ***العمليات الكظيمة Adiabatic processes:*** كما مر بنا سابقاً، في هذه العملية لا تدخل النظام حرارة او تخرج منه (dQ=0). لذلك فالقانون الأول يصبح كما يأتي:

dW= - du

اي ان النظام هو الذي ينجز شغل في هذه الحالة.

٣. ***الطاقة الداخلية (او تغيرات الحرارة تحت حجم ثابت):*** اذا تم تزويد النظام بكمية من الحرارة دون تغيير الحجم، فإن الشغل انجز في هذه العملية =٠ في هذه الحالة يكون (dV=0) لذلك يكون (dQ=dU).وهذا معناه إن مقدار الحرارة الداخلة الى النظام او الخارجة منه تساوي التغير في الطاقة الداخلية.

٤. ***العمليات الايزوثيرمية:*** بما ان dT=0 في هذه العمليات، فسيكون التغير في الطاقة الداخلية=صفر، فيكون dQ=dW. اي ان التغير في كمية الحرارة يعتمد على الشغل المنجز بتغير الحجم.

٥. الانثالبي Enthalpy :- تغيرات الحرارة تحت ضغط ثابت

من الصيغة التفاضلية للقانون الأول dQ=dU+pdV، نلاحظ ان مقدار التغير في كمية الحرارة هو تفاضل غير تام، فإذا مر النظام من الحالة الابتدائية A الى الحالة النهائية B ينتج:-

$$\int_A^B dQ = \int_A^B dU + \int_A^B pdV$$

وعند تكامل المعادلة ينتج

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_B - V_A)$$

Q تمثل مقدار الحرارة التي يمتصها او يبعثها النظام تحت ضغط ثابت. وعند اعادة ترتيب المعادلة الأخيرة يكون:

$$\mathrm{Q} = (\mathrm{U}_2 + pV_B) - (U_1 + pV_A)$$

إن المقدار U+pV هو عبارة عن دالة جديدة تسمى الانثالبي ويرمز لها بالرمز H، وعليه يكون مقدار الحرارة التي يبعثها النظام او يمتصها هو:

$Q=H_2-H_1 \rightarrow \quad Q=\Delta H$

وبالعودة الى الصيغة التفاضلية للقانون الأول يمكن الوصول إلى نفس النتيجة وهي:

dQ=dH

واجب: كيف تم الوصول الى النتيجة اعلاه باستخدام الصيغة التفاضلية للقانون الأول؟