

محاضرة ٧ متغيرات الطاقة الداخلية

الانتالبي

معنى الانتالبي: ان قيمة الانتالبي $H = u + pv$ ليس لها مدلول فيزيائي، لكن استخدمت كوسيلة تسهيل رياضية فقط، ولكثرة ورود المقدار $u + pv$ اصبح الانسب استخدام رمز واحد هو H بدلاً من حدين $u + pv$ وعندما نلاحظ أن كلاً من u و p و v هي خواص للحالة اصبح مفهوماً أن H هي خاصية للحالة ايضاً. ولناخذ بعض الامثلة للحصول على معنى فيزيائي للانتالبي:-

أ- عند حصول تغير في الحالة لنظام نقي كتلته (m) من صلب الى سائل أو من سائل الى بخار أو من صلب الى بخار فإنه يمتص مقدراً من الحرارة (φ) وهي الحرارة التحويلية ولو وحدة الكتل مقدارها (L) وتكون $L = \frac{\phi}{m}$. ان عملية التحول تحصل عند درجة حرارة ثابتة (عملية ايزوثيرميد) ويرافقها دائماً عبور حرارة وشغل.

$$w = p(v_2 - v_1) \text{ حصول الشغل تحت ضغط ثابت وبتطبيق القانون الأول}$$

$$\phi = mL = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1)$$

$$mL = (u_2 + pv_2) - (u_1 + pv_1)$$

$$mL = H_2 - H_1$$

$$L = h_2 - h_1$$

حيث كل من h_1 و h_2 تمثل الانتالبي النوعية، نستنتج من ذلك ان الحرارة التحويلية لوحدة الكتل L (الحرارة الكامنة للتصعيد) هي الفرق بين الانتالبي النوعية للنظام بعد وقبل التحويل.

ب- عندما يمتص نظام مغلق مقدار من الحرارة مع ثبوت الضغط فإن التغير في الانتالبي يساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية مضافاً اليه الشغل المنجز اثناء العملية

$$\Delta H = \Delta u + P\Delta v$$

ج- عندما يراد حساب مقدار الانتالبي للهواء المحصور في وعاء مغلق فإن ذلك يتم عن طريق حساب حاصل الضرب (Pv) وإضافته للطاقة الداخلية (u) إلا أن Pv لا تمثل في هذه الحالة كمية طاقة، وعليه فإن الانتالبي لا تمثل للهواء المحصور في الوعاء ليس طاقة.

د- إذا أخذنا نظام مفتوح ينساب المائع منه أو اليه فإن المقدار Pv يمثل طاقة الانسياب وعليه فإن الانتالبي للمائع الذي يعبر الحدود للنظام المفتوح يساوي مجموع الطاقة الداخلية وطاقة الانسياب لذلك فإن انتالبي اي نظام مفتوح يمثل كمية طاقة فقط حينما يعبر المائع حدود ذلك النظام.

هـ- العلاقة بين الطاقة الداخلية والانتالبي لغاز مثالي

$$H = u + Pv \dots (1) \text{ من تعريف الانتالبي}$$

$$Pv = RT \dots (2) \text{ معادلة الحالة لغاز مثالي (لمول واحد)}$$

وبتعويض (2) في (1) ينتج أن $H = u + RT$ ونظراً لأن R ثابت وهو ثابت الغاز العام وأن $u = F(T)$ لذلك H هي دالة في درجة الحرارة ايضاً أي أن $H = F(T)$.

السعة الحرارية C: تعرف السعة الحرارية للنظام بأنها مقدار الحرارة التي يمتصها النظام لكي ترتفع درجة حرارته درجة حرارية واحدة.

$$C = \frac{\text{كمية الحرارة التي يمتصها النظام}}{\text{مقدار الارتفاع في درجة حرارة النظام}}$$

$$\Delta\phi = C\Delta T$$

ولما كانت السعة الحرارية تتغير مع درجة الحرارة وخاصة عند درجات الحرارة العالية لذلك من الأفضل أن يتم تعريف السعة الحرارية عند درجة حرارة معينة

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\phi}{\Delta T} = \frac{\delta\phi}{dT}$$

$\Delta\phi$ كمية الحرارة الممتصة، ΔT الارتفاع في درجة الحرارة لكن لا بد من ملاحظة أن $\frac{\delta\phi}{dT}$ هي نسبة وليست مشتقة ϕ بالنسبة لـ T لأن ϕ ليست خاصية للكيان ولا تغير دالة لدرجة الحرارة T .

يمكن التعبير عن السعة الحرارية بدلالة الكتلة أو عدد المولات. فيمكن أن تكون لدينا السعة الحرارية النوعية المولية (C) فتصبح السعة الحرارية للنظام (C) يساوي عدد المولات مضروباً في السعة الحرارية النوعية المولية $C = nc$ أما إذا كانت لدينا كتلة مقدارها (m) فإن السعة الحرارية للنظام $C = cm$ حيث c السعة الحرارية النوعية الكيلوغرامية، أو السعة الحرارية لوحدة الكتل.

من المعروف أن $\delta\phi$ ليست دالة للحالة وتعتمد على المسار، لذلك فالسعة الحرارية أيضاً تعتمد على المسار، ويمكن إضافة الحرارة بشروط محددة لذا يقتضي الأمر تثبيت إحدى خواص النظام عند إضافة الحرارة له. فمثلاً إذا تم تزويد النظام بالحرارة تحت ضغط ثابت، يكون لدينا السعة الحرارية تحت ضغط ثابت

$$C_p = \left(\frac{\delta\phi}{dT} \right)_p$$

أما إذا تم تزويد النظام بالحرارة تحت حجم ثابت، فالسعة الحرارية تدعى بالسعة الحرارية تحت حجم ثابت. ويرمز لها C_v وتعرف كما يأتي:-

$$C_v = \left(\frac{\delta\phi}{dT} \right)_v$$

وقيمة c_p تختلف عن قيمة c_v اي ان قيمة السعة الحرارية تعتمد على شروط النظام اثناء تزويده بالحرارة.

ويمكن تسمية عدد كبير من السعات الحرارية حسب شروط تزويد النظام بالحرارة ولكن يبقى اشهرها هي الحرارة النوعية تحت حجم ثابت والحرارة النوعية تحت ضغط ثابت.

الفرق بين c_p و c_v لغاز مثالي:

$$pv = nRT \text{ معادلة الحالة للغاز المثالي}$$

$$\text{تفاضل معادلة الغاز المثالي } pdv + vdp = nRdT$$

$$\text{ومن القانون الأول للثرموداينمك } d'q = du + pdv$$

$$\text{وحيث ان } du = c_v dt$$

$$\text{لذلك تكتب صيغة القانون الاول } \delta q = c_v dT + pdv$$

$$\text{ومن تفاضل معادلة الغاز المثالي } pdv = nRdT - vdp$$

$$\text{نعوض ذلك في القانون الاول } \delta q = c_v dT + nRdT - vdp$$

$$\delta q = (c_v + nR) dT - vdp$$

وإذا تم امتصاص الحرارة من قبل الغاز تحت ضغط ثابت اي أن $dp = 0$

فيكون $\delta q = (c_v + nR) dT$ وبقسمة طرفي المعادلة على dT يكون

$$\frac{\delta q}{dT} = c_v + nR$$

$$\text{ولكن } c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p \text{ .} \therefore c_p - c_v = nR \text{ يكون}$$

العمليات العكسية الاديباتيكية (غازات مثالية) (Adiabatic processes (ideal gases)

من المعروف انه خلال العملية الاديباتيكية $d'q = 0$ اي لا تدخل ولا تخرج حرارة من

$$\text{النظام ومن القانون الأول لدينا } d'q = du + pdv = 0$$

$$c_v dT + p dv = 0 \dots \textcircled{1} \quad \text{و } du = c_v dT \text{ فيكون}$$

$$pv = nRT \quad \text{من معادلة الغاز المثالي}$$

$$Pdv + vdp = nRdT$$

$$\textcircled{2} \therefore dT = \frac{pdv + vdp}{nR} \dots$$

نعوض $\textcircled{2}$ في $\textcircled{1}$ نحصل على:-

$$c_c \left(\frac{pdv + vdp}{nR} \right) + p dv = 0$$

$$c_p - c_v = nR \quad \text{ولكن لدينا سابقاً أن}$$

$$c_v pdv + c_v vdp + pdv c_p - pdv c_v = 0$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v}$$

$$\text{ونفرض أن } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\therefore \int \frac{dp}{p} = -\gamma \int \frac{dv}{v}$$

ولتسهيل تكامل المعادلة الأخيرة نفترض ان γ كمية ثابتة فيكون

$$\ln P + \gamma \ln v = \ln k$$

حيث $\ln k$ ثابت التكامل. وبرفع اللوغاريتم الطبيعي نحصل على:-

$$pv^\gamma = k$$

هذه المعادلة صحيحة، وتطبق على اي حالة من حالات الغاز المثالي خلال اجراء العملية الادياباتيكية العكسية. وبتعويض قيمة p من معادلة الغاز المثالي $pv = nRT$ في المعادلة الاخيرة ثابت $TV^{\gamma-1} =$ وعند التعويض عن قيمة v نحصل على ثابت $TP^{(1-\gamma)/\gamma} =$

والعلاقات الأخيرة تطبق فقط على العمليات الادياباتيكية العكسية

$$\text{ثابت, } TP^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = \text{ ثابت } , TV^{\gamma-1} = k \quad , PV^\gamma = k$$

النسبة بين cp و cv: لقد وجد فيما سبق ان العلاقة بين cp و cv لـ n من الغاز المثالي هي $cp - cv = nR$ وعند القسمة على n يكون $cp - cv = R$

حيث cp تمثل السعة الحرارية النوعية المولية تحت ضغط ثابت و cv تمثل السعة الحرارية النوعية المولية تحت حجم ثابت.

$$\gamma = \frac{cp}{cv} \text{ و } \gamma \text{ هي } cp \text{ و } cv$$

ان النسبة γ لها اهمية كبيرة وقد دلت النتائج التجريبية على ان قيمة (γ) تعتمد على عدد الذرات في الجزيء الواحد، ووجد ان لـ (γ) نفس القيمة تقريباً لجميع الغازات التي تحتوي جزيئاتها على نفس العدد من الذرات.

فمثلاً للغازات الاحادية الذرة، وجد أن القيمة النظرية المحسوبة لـ γ تساوي 1.67 أما بالنسبة للغازات الثنائية الذرة فان القيمة النظرية لـ γ تساوي 1.4 وللغازات الثلاثية الذرة تكون قيمة γ مساوية لـ 1.33.

يمكن اعتبار قيمة γ ثابتة الا اذا تغيرت درجة الحرارة بمقدار كبير، فمثلاً لكي تتغير (γ) لغاز CO من 1.4 الى 1.3 لابد من تغيير درجة الحرارة بمقدار 2000 كلفن. يلاحظ ان قيمة (γ) تقل كلما ازداد عدد الذرات في الجزيء الواحد وتفسير ذلك على اساس درجة الحرارة وكالاتي:-

بالنسبة للغاز الذي جزيئاته احادية الذرة، نفرض ان Q من الحرارة اضيفت لمول واحد من الغاز تحت حجم ثابت، ان هذه الطاقة تتحول كلية الى طاقة داخلية وعلى هيئة زيادة في الطاقة الحركية الانتقالية التي تؤدي الى زيادة درجة حرارة الغاز. اما إذا اضيفت كمية حرارة Q لمول من غاز متعدد الذرات، ان هذه الطاقة ايضاً تتحول كلياً الى زيادة في الطاقة الداخلية للغاز ولكن متعدد الذرات، ان هذه الطاقة ايضاً تتحول كلياً الى زيادة في الطاقة الداخلية للغاز ولكن هذه الطاقة تتوزع كالاتي:-

- ١- طاقة حركية اهتزازية للذرات الداخلة في تركيب الجزيء.
- ٢- طاقة حركية دورانية تؤدي الى دوران الجزيء حول مركز كتلته.
- ٣- طاقة كامنة تعتمد على وضع الذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء.
- ٤- اشكال اخرى من الطاقة.

لذلك فان الغازات المتعددة الذرات تحتاج الى كمية من الحرارة اكبر مما تحتاجها الغازات الأحادية الذرة، لكي تؤدي الى نفس الزيادة في الطاقة الحركية الانتقالية وبالتالي نفس الارتفاع في درجة الحرارة. لأن درجة حرارة الغاز تعتمد على معدل الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئاته. ان قيمة (γ) تعين عملياً وتوجد عدة طرق لتعيينها ومن أهم هذه الطرق

الشغل المبذول خلال العملية الأيزوثرميد: ان العملية تخضع للعلاقة

$$p_1v_1 = P_2v_2 \leftarrow pv = c$$

$$w = \int pdv \quad \text{ولكن}$$

حيث ان w الشغل المنجز، p الضغط و dv تغير الحجم.

ومن علاقة العملية الايزوثرمية $p = \frac{c}{v}$ وتعويضه في علاقة الشغل

$$w = \int \frac{c}{v} \cdot dv = c \int \frac{dv}{v}$$

$$\therefore w = c \ln v \Big|_{v_1}^{v_2} = c \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\therefore w = pv \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

ويمكن كتابة العلاقة الاخيرة للشغل بدلالة لوغاريتم الضغط وذلك لأن $\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1}$

$$\therefore w = pv \ln \frac{P_1}{P_2}$$

الشغل المبذول خلال العملية الاديباتيكية:

خلال العملية الاديباتيكية يخضع القانون للعلاقة ثابت $pv^\gamma =$ حيث ان $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

وان الشغل: $w = \int pdv$ ومن علاقة العملية الاديباتيكية $p = \frac{c}{v^\gamma}$

$$\therefore w = \int \frac{c}{v^\gamma} dv = c \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma}$$

$$\therefore w = c \int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma} dv = \frac{v^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{v_1}^{v_2}$$

$$\therefore w = \left[\frac{v_2^{1-\gamma} - v_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]$$

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = C \text{ ولكن}$$

$$\therefore w = \frac{p_2 v_2^\gamma \cdot v_2^{1-\gamma} - p_1 v_1^\gamma v_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$\therefore w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-\gamma}$$

حيث ان p هو الضغط و v الحجم.