

المبدأ الأول في الترموديناميك (First law of thermodynamics)

يعبر المبدأ الأول عن انحفاظ الطاقة للجملة وللوسط الخارجي؛ فهو يعبر عن العلاقة الكمية بين كمية الحرارة المعطاة للجملة وبين تغير الطاقة الداخلية، والعمل المنجز، كما يسمى بـ مبدأ التكافؤ.

الطاقة الداخلية:

الطاقة الداخلية لجملة ما هي عبارة عن كمية الطاقة الموجودة في الجملة في لحظة معينة وتساوي إلى مجموع الطاقة الحركية الناتجة عن حركة الجزيئات الانتقالية والدورانية والاهتزازية، والطاقة الكامنة للذرات المهتزة المشكلة للجزيئات، والطاقة الكامنة الناتجة عن قوى التماسك بين الجزيئات، وطاقة الإلكترونات، والطاقة الداخلية للنواة.

تتعلق الطاقة الداخلية فقط بدرجتي الحرارة النهائية والبدائية للجملة، ولاتتعلق بنوع العملية التي انتقلت بها الجملة من حالتها البدائية 1 إلى الحالة النهائية 2، لذلك الطاقة الداخلية عبارة عن تابع حالة.

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = u(T_2) - u(T_1)$$

بالنسبة للجملة المكونة من عدة أجسام تكون الطاقة الداخلية للجملة تساوي إلى مجموع الطاقات الداخلية للأجسام المكونة للجملة:

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_m$$

تقاس الطاقة الداخلية بنفس واحدة قياس الطاقة أي بـ J أو kJ أما الطاقة النوعية فتقاس بـ J/kg أو kJ/kg.

الصيغة الرياضية العامة للمبدأ الأول في الترموديناميك (Mathematical formulation of first law of thermodynamics)

ليكن لدينا جملة مكونة من m kg من غاز موجود ضمن أسطوانة ذات مكبس حالته الأولية المتوازنة ترموديناميكياً موصوفة بالبارامترات (P_1, V_1, T_1) . عند إعطاء الغاز كمية من الحرارة Q فإن جزءاً منها يُصرف على رفع درجة حرارته، ويُصرف جزء آخر على تغير طاقته الكلية، كما يُصرف جزء على ازدياد حجمه، ويستقر عند حالة توازن ترموديناميكي جديدة (P_2, V_2, T_2) ويكون:

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

حيث: E_m هي الطاقة الميكانيكية.

أي أنه عندما تخضع الجملة إلى عملية ترموديناميكية فإن طاقتها الكلية E تساوي إلى مجموع الأعمال وكميات الحرارة التي تتبادلها الجملة. وبما أن تغير الطاقة الميكانيكية يكون مهماً بالنسبة لتغير الطاقة الداخلية كما بينت الدراسات الترموديناميكية فإنه يكون:

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$$

يتعلق كل من العمل والحرارة اللذين تتبادلهما الجملة (W_{12} و Q_{12}) بالطريق الذي تسلكه العملية. بينما لا يتعلق تغير الطاقة الداخلية ΔU إلا بالحالة النهائية والبدائية للجملة.

عندما تكون العملية المنجزة متناهية في الصغر فإن:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

ومن أجل 1kg من الغاز وبما أن $w_{12} = - \int_1^2 P \cdot dv$ ، فإنه يمكن أن نكتب المبدأ الأول في الترموديناميك كما يلي:

$$u_{12} = q_{12} - \int_1^2 P \cdot dv$$

حالات خاصة (Particles cases)

_ حالة الدارة المغلقة (closed cycle) تنطبق الحالة النهائية للجملة على حالتها البدائية ويكون:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$$

وبالتالي:

$$(W + Q)_{cycle} = 0$$

تعبّر هذه العلاقة عن مبدأ التكافؤ بين العمل، والحرارة في أثناء الدورة $|W| = |Q|$.

_ حالة الجملة المعزولة (isolated system) يكون:

$$Q = 0 \text{ و } W = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$$

- حالة الجملة التي تقدم عمل من دون أن تتلقى حرارة يكون:

$$Q = 0 \text{ و } W < 0 \Rightarrow U_2 - U_1 < 0$$

أي أنّ الطاقة الداخلية للجسملة تتناقص حتى تنعدم، وبالتالي تصبح الجسملة غير قادرة على تقديم عمل.

- حالة الجسملة التي لا تتبادل عمل مع الوسط الخارجي يكون:

$$\Delta U = Q$$

الإنتالي (Enthalpy)

بفرض أنّه لدينا عملية تتم تحت ضغط ثابت تنتقل فيها الجسملة من الحالة المتوازنة A إلى الحالة المتوازنة B متبادلة خلالها كمية الحرارة Q_P والعمل المتبادل هو W_P . يكون المبدأ الأول في الترموديناميك:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_P + W$$

بما أنّ الضغط ثابت، يكون:

$$W = -P\Delta V = -P(V_B - V_A)$$

وبالتالي:

$$\begin{aligned} U_B - U_A &= Q_P - P(V_B - V_A) \\ \Rightarrow Q_P &= (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \end{aligned}$$

الإنتالي هو تابع حالة. واحدته: جول [J]. وهو عبارة عن مصطلح يعني باللاتينية (التسخين)، وهو مقدار شامل ومتجانس. أُدخل في العمليات الترموديناميكية من قبل العالم الأميركي جيبس في القرن التاسع عشر (Josiah Willard Gibbs, 1839 – 1903). والإنتالي

$$H = U + P.V$$

وبالتالي تكون كمية الحرارة المتبادلة:

$$Q_P = H_B - H_A = \Delta H$$

الصيغة الرياضية الثانية للمبدأ الأول في الترموديناميك (Second mathematical formulation of first law of thermodynamics)

نستطيع أن نكتب:

$$dH = dU + dPV \Leftrightarrow dH = dU + P.dV + V.dP$$

$$\Leftrightarrow dH = dU - \delta W + V \cdot dP = (\delta W + \delta Q) - \delta W + V \cdot dP$$

$$\Leftrightarrow dH = V \cdot dP + \delta Q$$

وبالتالي :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = W_{tec} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

$$\delta q = dh - v \cdot dP$$

ومن أجل واحدة الكتلة يكون:

حيث: $w_{tec} = \int_1^2 v \cdot dP$ هو العمل التقني.

السعة الحرارية (Heat capacity)

حتى نسخن جسمين مصنوعين من مادتين مختلفتين ومتساويين في الكتلة إلى درجة حرارة محددة، فإنه يجب إعطاء كلٍّ منهما كمية من الحرارة تختلف حسب الخواص الفيزيائية لكل جسم وتناسب مع كتلة الجسم ونعبر عنها بالعلاقة:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T$$

حيث: ΔT هو الفرق بين درجة الحرارة البدائية والنهائية.

السعة الحرارية $C = Q/\Delta T$ وهي كمية الحرارة اللازم تقديمها للجسم حتى ترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

تتعلق قيمة السعة الحرارية بكمية المادة التي يحويها الجسم، أي أنه كلما كانت كمية المادة أكبر، كلما كانت كمية الحرارة الواجب إعطاؤها للجسم حتى ترتفع درجة حرارته أكبر.

السعة الحرارية النوعية (Specific Heat Capacity)

هي كمية الحرارة المعطاة لوحد كمية المادة من أجل رفع درجة حرارتها درجة مئوية واحدة.

علاقة ماير (Robert Mayer)

نميز السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p والسعة الحرارية تحت حجم ثابت C_v حيث تكون C_p أكبر من C_v بمقدار الثابت النوعي للغاز المثالي وذلك وفق علاقة ماير:

$$C_p = C_v + r$$

(ماير هو طبيب وفيزيائي ألماني 1814–1878 Julius Robert von Mayer)

ومن أجل السعات الحرارية المولية تصبح علاقة ماير:

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R$$

كما أنّ نسبة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p إلى السعة الحرارية تحت حجم ثابت C_v تساوي إلى الأس الأديباتي γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

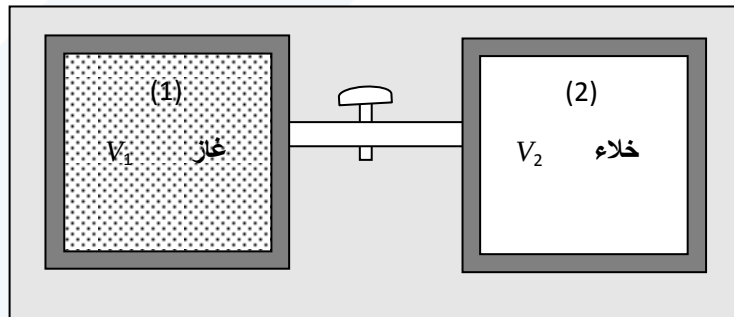
وبالتالي نحصل على:

$$C_p = \frac{\gamma \cdot r}{\gamma - 1} \quad \text{و} \quad C_v = \frac{r}{\gamma - 1}$$

$$\tilde{C}_p = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{أو} \quad \tilde{C}_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

تطبيق على المبدأ الأول في الترموديناميك . تجربة التمدد الحر (تمدد جول غي . لوساك)

قام العالم جول بأخذ خزانين أحدهما مملوء بالهواء مواصفاته (P_1, T_1, V_1) ، بينما الخزان الآخر حجمه V_2 وفارغ تماماً. الخزانات معزولان جيداً، ويتصل الخزان الأول مع الثاني عن طريق صمام كما هو موضح على الشكل التالي:



تجربة التمدد الحر

بفتح الصمام، ينتقل الغاز من الوعاء الأول إلى الوعاء الآخر فينخفض ضغطه من P_1 إلى P_2 وحجمه من V_1 إلى V_2 ، أمّا درجة حرارته فتنخفض في البداية قليلاً في حين ترتفع في الوعاء الثاني، ولكن بعد قليل تعود لتصبح مساوية لـ T_1 . بتطبيق المبدأ الأول في الترموديناميك، نجد أنّ:

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

بما أنّ:

$$\Delta U=0 \Rightarrow \text{فإن } Q=0 \text{ و } W=0$$

أي أنّ العملية تتم من دون حدوث أي تغيير في الطاقة الداخلية للغاز على الرغم من تغيير ضغطه وحجمه، وبما أنّ البارامتر الوحيد الذي لم يتغير هو درجة الحرارة، فإنّ هذا يعبر عن قانون جول الأول الذي يدل على أنّ الطاقة الداخلية للغاز لا تتعلق سوى بدرجة حرارته، $U=u(T)$.

ومن أجل الغاز المثالي تُعطى الطاقة الداخلية بدلالة السعة الحرارية الحجمية بالعلاقة: $U = C_v \cdot T$ ، وبالتالي

$$\Delta U = 0 \Rightarrow U_2 = U_1 \Rightarrow C_v \cdot T_2 = C_v \cdot T_1$$

أي أنّه من أجل الغاز المثالي تكون درجة الحرارة قبل عملية التمدد تساوي إلى درجة الحرارة بعد عملية التمدد.

المبدأ الأول في الترموديناميك من أجل الجمل المفتوحة (First Law of Thermodynamics for Open System)

يمكن أن نكتب الصيغة الرياضية للمبدأ الأول في الترموديناميك من أجل الجمل المفتوحة في حالة الجريان المستقر بين حالتين 1 و 2 كما يلي:

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} + \dot{W}_{1 \rightarrow 2} + \dot{m} \left(h_1 + \frac{C_1^2}{2} + g z_1 \right) = \dot{m} \left(h_2 + \frac{C_2^2}{2} + g z_2 \right)$$

ملاحظة:

- يكون الجريان مستقرّاً عندما يكون التدفق الكتلي ثابتاً عند أي مقطع من الجملة.

- التدفق الكتلي يساوي إلى التدفق الحجمي مقسوماً على الحجم النوعي:

$$\dot{m} = \frac{c \cdot A}{v} = \rho \cdot C \cdot A$$

حيث: $\dot{m}$ التدفق الكتلي kg.s^{-1} .

v الحجم النوعي $\text{kg}^3.\text{m}^{-3}$ ، ρ الكتلة الحجمية kg.m^{-3} ، C سرعة المائع عند المقطع المدروس m.s^{-1} .

