الديناميكا الحرارية Thermodynamics

مقدمة للموضوع :
يتناول موضوع الديناميكا الحرارية العلاقة بين الحرارة heat والشغل work ويبنى على قانونين اساسيين من قوانين الفيزياء هما القانون الاول والقانون الثاني في الديناميكا الحرارية . وعبر هذين القانونين العامين يمكن الربط بين كثير من خواص المادة أمثال معاملات التمدد والانضغاط والحرارة النوعية والضغط والحرارة اللازمة لتحول المادة من طور لاخر .

ولا تقدم الديناميكا الحرارية أي فرضية بخصوص الطبيعة الجزيئية أو الذرية للمادة وإنما هي علم تجريبي أوشبه تجريبي تتحدد صلاحية الصيغ المطبقة أو المستعملة فيه بمدى صلاحية وشمول القانونين الاول والثاني .

ورغم أن الديناميكا الحرارية تستطيع الربط بين كثير من الكميات المقيسية أو التي تقع تحت الحس المباشر ،إلا أنها لا تستطيع اعطاء قيم مطلقة لتلك الكميات . وإذا ما أريد دراسة المواد بعمق أكثر لزم الربط بين الديناميكا الحرارية والنظرية الجزيئية أو الذرية للمواد . وينتج من التزاوج بين هذين الموضوعين ما يعرف بالميكانيك الاحصائي أو الفيزياء الاحصائي

هناك نقطة اخرى هي أن مبادئ الديناميكا الحرارية قد تدلنا على اتجاه التفاعل الذي يجري في الجملة أو الكيان (سيأتي تعريف لذلك المصطلح) مثلاً هل ستزداد درجة حرارة الجملة أم ستنقص أو هل سيتحول الكيان من طور غازي إلى سائل أو إلى جامد أو العكس ، لكنها لا تستطيع أن تدلنا على سرعة هذا التفاعل أو معدل حدوثه مع الزمن . وإذا ما اريد معرفة ذلك لزم أن تؤخذ الطبيعة الجزيئية أو الذرية وحركية تلك الجسيمات بعين الاعتبار .

مفاهيم وتعريفات :

في موضوع الديناميكا الحرارية يتكرر ورود ذكر بعض المفاهيم والمصطلحات وفيما يلي تعط تعريفاً لبعض منها :

جملة أو كيان system :

يقصد به جزء محدد من المادة له حدود معينة سواء كانت حقيقة أم وهمية ينصب الاهتمام عليه .

الوسط المحيط surrounding :

يقصد به الوسط المحيط بالجملة أو الكيان من فراغ أو مادة سواء تفاعل مع الجملة أم لم يتفاعل .

الجملة المفتوحة open system :

وهي الجملة التي يمكن أن تتبادل المادة مع الأوساط المحيطة بها .

الجملة المغلقة closed system :

وهي الجملة لا تتبادل المادة مع الأوساط المحيطة بها فلا ينتقل منها ولا إليها مادة مما يحيط بها .

الجملة المعزولة isolated system :

وهي الجملة التي لا تتبادل أي نوع من انواع الطاقة بما فيها الكتلة والحرارة والشغل مع الاوساط المحيطة بها .

الكون universe :

وتعني الجملة مضافاً إليها ماله تعلق بها مما يحيط بها .

عملية أو إجراء a process :

ويقصد بها أي تحول ينقل الجملة أو الكيان من وضع اتزان إلى وضع اتزان آخر خلال فترة زمنية معينة . وخلال العملية أو الإجراء قد يطرأ تغير على حرارة الكيان وقد يؤدي شغلاً أو يعطى له شغل .

مسار العملية أو الأجراء The path of a process :

ويقصد به سلسلة حالات الاتزان التي يمر من خلالها الكيان أثناء تعرضه للعملية أو الإجراء .

وصف الكيان أو الجملة Description of the system

للتعرف على الجملة يلزم اعطاء وصف دقيق لها ، وهناك طريقتان لوصف الجملة بالكامل هما :

الطريقة المجهرية (الميكروسكوبية ) microscopic

الطريقة الجهرية أو الكلية ( الماكروسكوبية ) macroscopic

ولتبيين المراد بهاتين الطريقتين دعنا نحاول وصف مادة متجانسة substance homogeneous ونقصد بالمادة المتجانسة كل مادة تتماثل أجزاؤها المحتلة من وجهة نظر كيميائية وفيزيائية مثل كمية من الماء أو مثل غاز الهيدروجين .

الوصف بالطريقة المجهرية : يمكن تصور المادة المتجانسة على أنها مكونة من عدد هائل من الدقائق أو الجسيمات (ذرات أو جزيئات) لها نفس الكتلة . لكي نعطي وصفاً كاملاً يلزم تحديد موقع وسرعة كل جسيمة . ففي الحداثيات الكارتزية مثلاً يلزم تحديد x , y , z لكل جسيمة وكذلك معرفة Vx ، Vy ، Vz لكل جسيمة . فإذا كانت المادة مكونة من N من الجسيمات ازم معرفة 6N من القيم لتحديد حالة الجملة . يعرف هذا الوصف بالوصف المجهري . وحيث أن الجسيمات قد تكون في حالة حركة دائبة فواضح أن هذا الوصف إنما يصف حالة المادة في لحظة من اللحظات فقط ، وفي لحظة تالية يلزم اعطاء وصف جديد وهكذا .

الوصف بالطريقة الجهرية أو الكلية : لوصف الجملة بهذه الطريقة يكفي معرفة بعض خواصها التي تقع تحت الحس المباشر مثل الكتلة M والضغط P والحجم V ودرجة الحرارة T ..... إلخ . يلاحظ أن هذه الخواص بجانب وقوعها تحت الحس المباشر فإنه يمكن من ناحية نظرية تعيينها من معرفة لحالة المادة المجهرية . فمثلاً الضغط ماهو إلا محصلة أو متوسط القوة التي تؤثر بها الجزيئات على وحدة المساحة عند اصطدامها بجدار الوعاء الحاوي للمادة وبتعبير آخر هي متوسط معدل التغير في

زخم الجسيمات المصطدمة بوحدة المساحة . إن كل حالة لجملة أو كيان يمكن وصفها بكميات قابلة للقياس تسمى حالة عيانية أو جهرية macrostate .

مقارنة بين الطريقتين :

لطريقة الوسط المجهرية سلبيات منها :

1 – يفترض فيها المعرفة التامة بطبيعة المادة المدروسة مثل أن نفترض أن الجملة تتكون من جزيئات .

2 – يتطلب وصف الجملة معرفة عدد هائل (في الغالب) من القيم هي (6N)

3 – الكميات المطلوب معرفتها عند وصف الجملة مثل مكان الجزيئات وسرعتها لا يمكن قياسها بسهولة هذا إذا لم يكن مستحيلاً .

4 – أن الوصف فيما إذا أمكن الحصول عليه فهو حقيقي عند لحظة من اللحظات فقط .

أما ميزة هذه الطريقة فهي أنه لا يمكن الغوص والتعمق في وصف الكيان وتكوين تصور دقيق (جزيئي أو ذري) بدون هذه الطريقة .

أما ميزات الطريقة الجهرية فهي :

1 – لا يلزم افتراض أي شيء عن التركيب الدقيق لمادة الكيان .

2 – يكفي لوصف الكيان معرفة عدد قليل جداً من الكميات مقارنة بالطريقة المجهرية .

3 – أن الكميات المطلوبة للوصف مما يمكن قياسه بسهولة مثل الحجم والكتلة ودرجة الحرارة والضغط...الخ (M,V,P,T,….).

وإذا ما أمكن وصف الكيان بالطريقتين معاً فمن البديهي أن يتوجب الحصول على نفس النتيجة في كلا الحالتين.

موضوع ومجال الديناميكا الحرارية : Scope of thermodynamic

لقد سبقت الاشارة إلى أن وصف جملة أو كيان عن طريق تحديد بعض خواصه الواقعة تحت الحس المباشر والقابلة للقياس بيسر وسهولة تشكل الطريقة الجهرية للوصف . وتعتبر تلك الطريقة هي نقطة البداية في مختلف الدراسات الفيزيائية . فمثلاً عند دراسة ميكاميكية جسم جامد متماسك rigid body نلجأ للطريقة الجهرية ذلك أننا لا نهتم إلا بمظاهره الخارجية . حيث حيث يجري تحديد موقع مركز كتلته بالنسبة لمحاور مختارة عند لحظة معينة . فتحديد الموقع والزمن أو ما يتركب منهما مثل السرعة تؤلف مع بعض الكميات الجهرية المستخدمة في الميكانيك وتسمى بالاحداثيات الميكانيكية mechanical coordinates . وعن طريق هذه الاحداثيات الميكانيكية نتمكن من معرفة طاقة حركة وطاقة وضع الجسم الجامد بالنسبة لمحاور معينة . ويمثل هذان النوعان من الطاقة الطاقة الخارجية external أو الطاقة الميكانيكية للجسم الجامد أو الجاسئ . إن من أهداف الميكانيكا أن توجد العلاقات المناسبة بين احداثيات الموقع والزمن بما يتفق من الميكانيكا النيوتونية أي قوانين الحركة لنيوتن . أما في الديناميكا الحرارية فإن الانتباه ينصب على داخل الكيان . وتتبع الطريقة الجهرية للوصف ويتم التأكيد على الكميات الجهرية التي ترتبط بحالة الكيان أو الملة الداخلية . ويتحتم عن طريق التجربة والمشاهدة أن نعين الكميات الضرورية والكافية لوصف الحالة الداخلية للكيان بالاحداثيات الثيرموديناميكا Thermodynamic coordinates . تمكن معرفة هذه الاحداثيات من تحديد الطاقة الداخلية للكيان internal energy . إن من أهداف الثيرموديناميكا أو الديناميكا الحرارية أن توجد العلاقات المناسبة بين مختلف الاحداثيات الثيرموديناميكا وبما يتفق مع قوانين الديناميكا الحرارية .

يسمى الكيان الذي يوصف بالاحداثيات الثرموديناميكية بكيان ثيرموديناميكي . وفي الهندسة ربما أن أهم الكيانات الثيرمودينامية هي الغازات مثل الهواء وبخار المادة ومخاليط تلك مثل بخار الوقود السائل مع الهواء وبخار المادة الملامس لسائلها مثل الامونيا وبخارها . وتهتم الديناميكا الحرارية الكيميائية بالكيانات السابقة مضافاً إليها الجوامد solids والاغشية السطحية والاعمدة أو الخلايا الكهربائية eelectic cells. وتهتم الديناميكا الحرارية الفيزيائية بكل ما سبق بالاضافة لكيانات اخرى مثل الاسلاك المشدودة والمكثفات الكهربائية electric capacitors والازدواجات الحرارية والمواد المغناطيسية thermocouples and magnetic substaces .

دوال أو توابع الحالة Functions of State

توصف المادة المتجانسة بالطريقة الجهرية كما سبق الاشارة إلى ذلك بلالة خواصها المقيسة مثل كتلتها M وحجمها V وضغطها P ودرجة حرارتها T وكثافتها ولزوجتها أو معامل انكسارها.... الخ . تسمى هذه الكميات بتوابع الحالة ويقال عن الجملة بأنها في حالة اتزان equilibrium stat إذا بقيت توابع الحالة فيها (خواصها) ثابة مع الزمن .

ويمكن بشكل عام تقسيم خواص الجملة إلى نوعين :

خواص تركيزية intensive

خواص امتدادية Extensive

لنتصور أن جملة ما جزئت إلى جزئين متماثلين . تسمى الخواص التي لم تتغير من جراء التجزيئ بالخواص التركيزية مثل : الضغط ، الحرارة ، الكثافة ، اللزوجة . أما تلك التي تجزأت فتسمى بالامتدادية مثل : الكتلة ، الحجم ، الطاقة U ، والشحنة Q .

ولذلك فيمكن القول بأن الخواص التركيزية intensive هي تلك التي لا تعتمد على كمية المادة في الجملة بخلاف الخواص الامتدادية Extensive فهي ترتبط بكمية المادة الموجودة في الجملة . ومن الخواص الثيرموديناميكية الامتدادية التي ستمر معنا في هذا المقرر : الطاقة الداخلية U والانثالبي H والانتروبية S ودالة هيلموتز A ودالة جبس G

ومع ذلك فإن لكل خاصية امتدادية مماثلاً تركيزياً ، تلك هي الخواص النوعية أو المولية specific or molar properties مثل حجم وحدة الكتل v أو حجم مول من المادة ، والطاقة الداخلية لمول من المادة u ، وانثالبية مول من المادة h ، وانتروبية مول من المادة s .