



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة ميسان / كلية العلوم
قسم الكيمياء



الترموديناميك المتقدم Advanced Thermodynamics

البحث مقدم الى :

مجلس كلية العلوم _ جامعة ميسان

كجزء من نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

تقدم به كل من :

زينب طارق كاظم

علي جعفر اسماعيل

بأشراف :

د . مصطفى هاشم موكر

2025 ميلادي

1446 هجري

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ ۗ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ)

صدق الله العلي العظيم

الإهداء

إلى من غرس في قلبي حبَّ العلم، وكان سندي في كل مراحل حياتي...

إلى والدي ووالدتي، مصدر قوتي وفخري، وسبب ما أنا عليه اليوم،

إلى من شاركوني الدرب، إخوتي وأصدقائي، بدعائهم، ودعمهم، ووقوفهم بجانبني،

إلى أساتذتي الكرام، الذين لم يبخلوا بعلمهم وتوجيهاتهم...

أهدي هذا العمل المتواضع، راجياً أن يكون بداية لما هو أعظم، ووفاءً لكل من كان لي عوناً بعد الله .

شكر و تقدير

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا البحث، وفتح لي أبواب العلم والمعرفة.

أتقدم بخالص الشكر والتقدير والعرفان إلى الدكتور الفاضل (د. مصطفى هاشم موكر)، على ما قدمه لي من دعم علمي وتوجيهات قيمة ساعدتني في إنجاز هذا البحث، فكان نعم المرشد والموجه.

كما لا يفوتني أن أقدم شكري لكل من مدّ لي يد العون من الزملاء والأصدقاء، ولكل من ساندني بكلمة أو دعاء خلال هذه الرحلة العلمية.

جزاكم الله عني كل خير.

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٦	المقدمة	
	الفصل الأول	
٧	نظرة عامة عن الترموديناميك	1.1
٨	أصناف النظام	2.1
٩	العمليات الترموديناميك	3.1
١٥	العمليات التلقائية	4.1
١٨	الأنتروبيا أو القصور الحراري	5.1
١٩	القانون الأول للترموديناميك	6.1
٢٢	الطاقة و الحرارة و الشغل	7.1
٢٤	القانون الثاني للترموديناميك	8.1
٢٧	الثلاجة المنزلية	9.1
٢٧	شروط الأتزان	10.1
٢٨	القانون الثالث للترموديناميك	11.1
	الفصل الثاني	
٢٩	مقدمة حول الترموديناميك المتقدم	1.2
٣٠	تطبيقات لترموديناميك المتقدم	2.2
٣٣	مقارنة بين الترموديناميك الكلاسيكي و الترموديناميك المتقدم	3.2
٣٤	تحليل العمليات غير الانعكاسية	4.2
٣٦	الطاقة المتاحة و الأنتروبيا	5.2
٣٨	المعادلات الحركية و ميكانيك الاتزان	6.2
٤٠	التحليل باستخدام دوال الحالة المتقدمة	7.2
٤٢	انتقال الطاقة في الانظمة المفتوحة و المعقدة	8.2
٤٤	نمذجة السلوك الحراري للمواد غير المثالية	9.2
٤٦	التحول الطوري و التوازن الطوري الكيميائي	10.2
٤٩	الترموديناميك الأحصائي	11.2
٥١	المصادر	

المقدمة Introduction

تُعدّ الترموديناميك (Thermodynamics) أحد الفروع الأساسية في الفيزياء والكيمياء والهندسة، والتي تدرس العلاقات بين الحرارة والعمل والطاقة حيث توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية، الطاقة الكهربائية، الطاقة الميكانيكية، الطاقة الكيميائية، الطاقة المغناطيسية، الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول الى بعضها البعض

تأتي كلمة "ترموديناميك" من الكلمتين اليونانيتين (Thermo (Θερμός وتعني الحرارة، و Dynamics ((Δύναμις وتعني القوة أو الطاقة.

تهتم الترموديناميك بفهم كيفية تحويل الطاقة من شكل إلى آخر، وكيفية تأثير هذه التحولات على المواد والأنظمة ويعد من التقنيات الأكثر قدرة على تفسير الظواهر الطبيعية مثل تطور النجوم وانتقال الطاقة في الأنظمة البيئية كما تلعب دورًا محوريًا في تطوير التقنيات الحديثة مثل خلايا الوقود والطاقة المتجددة ولا ينظر في سرعة تغير النظام من حالة إلى أخرى اي انه لا يهتم بتأثيرات عامل الزمن ، فهو ينيء فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين (أو بصورة عامة تغير ما) قابل للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير ، كما انه لا يعتمد على خصوصية التركيب الجزيئي للمادة او على ميكانيكية التوصيل على حالة الموازنة التامة او النهائية .

تم اكتشاف قوانين الترموديناميك خلال القرن التاسع عشر خلال جهود تجريبية كبيرة قام بها العلماء حيث يتمحور التاريخ الترموديناميكي حول استيعاب وفهم درجة الحرارة وكمية الحرارة والطاقة ولم ير هذا العلم النور الا بعد التمكن من هذه المفاهيم .

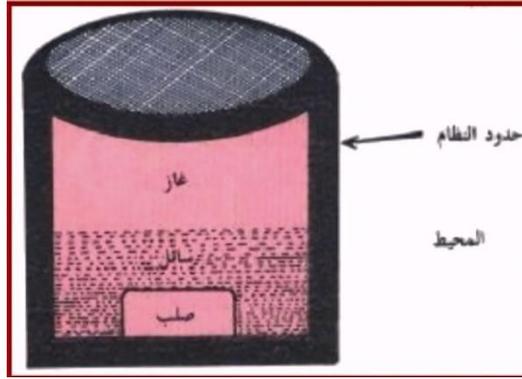
هنالك خمسة قوانين للترموديناميك وهي قانون الصفر والأول والثاني والثالث والرابع وقد استخدمت تلك القوانين في اشتقاق الكثير من المعادلات الرياضية والتي تم استعمالها في ما بعد لأيجاد النتائج النهائية لمختلف العمليات التي يختص بها الديناميك الحراري ويتم التركيز عادة في جميع المصادر على ثلاث قوانين وهي الأول والثاني والثالث ، وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أي نموذج أو أي نظرية خاصة بالتركيب الذري أو الجزيئي أو بطبيعة المادة .

بأختصار : الترموديناميك هي اداة علمية قوية لفهم وتحليل العمليات الطبيعية والصناعية التي تشكل عالمنا .

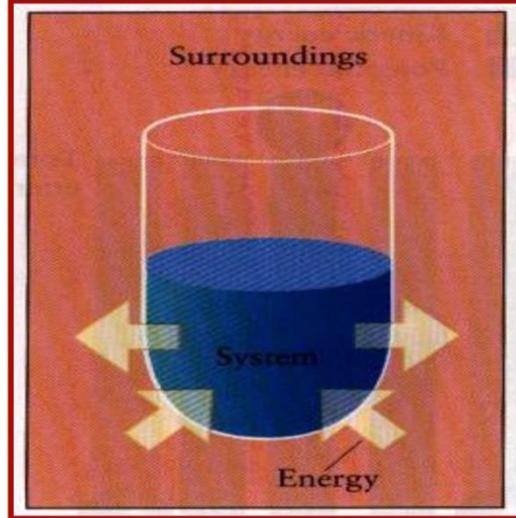
الفصل الاول

1.1 نظرة عامة عن الترموديناميك

النظام الترموديناميكي عبارة عن جزء معين من الكون يتكون من المادة أو المواد المشتركة في التغيرات الكيميائية و الفيزيائية معزولة بحدود معينة قد تكون حقيقية أو تخيلية وذلك من اجل دراسة تأثير المتغيرات المختلفة على محتوي النظام. ويسمى كل ما تبقى خارج حدود النظام بالمحيط، كما يتضح من الشكل (1-1) و (2-1)



شكل (1-1) : النظام كل شيء داخل الحدود المادة الغازية السائلة الصلبة أما المحيط فهو كل شيء خارجها. وتمثل جدران الحاوي للنظام الحدود الفاصلة بين النظام والمحيط .



الشكل (2-1) في الترموديناميك، ينقسم العالم إلى نظام وهو موضوع الاهتمام والوسط المحيط كل ما تبقى في التطبيق العملي، قد يكون الوسط المحيط حمام ماء بدرجة حرارة ثابتة تمثل الأسهم الطاقة التي يتم نقلها بين النظام ووسطه المحيط

2.1 أصناف النظام

System's types

النظام المفتوح : open system :

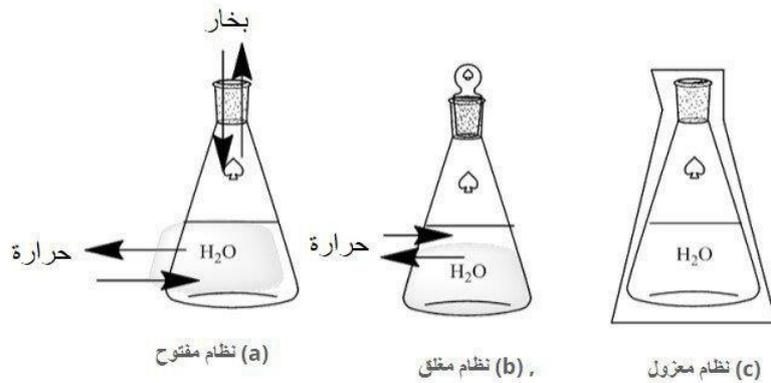
يكون النظام مفتوحا اذا كان يتبادل الطاقة والمادة مع الوسط المحيط . ويمثل ذلك لنظام بأناء معدني يحتوي على ماء يغني، فإنه يلاحظ أن مادة النظام وهي الماء تتصاعد على هيئة بخار وينتقل إلى الوسط المحيط من حوله كما أن حرارة الماء (الطاقة) تتسرب إلى الوسط المحيط ويقال أن هذا النظام قد بادل كلأمن مادته وطاقته مع الوسط المحيط . ومن امثلة هذا النظام أيضا هي جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المختبر والتي تجري في أوعية مفتوحة .

النظام المغلق Closed System :

يكون النظام مغلقا إذا سمحت حدوده بتبادل الطاقة فقط على شكل حرارة أو شغل مع الوسط المحيط مع ثبات كمية المادة داخل النظام مثال على ذلك هو الماء المغلي داخل إناء معدني مغلق بإحكام، حيث تنتقل حرارة الماء إلى الوسط المحيط، لكن المادة (الماء) لا تغادر النظام في هذه الحالة، يقال إن النظام قد تبادل الطاقة فقط دون فقدان المادة. ومن الأمثلة الأخرى على الأنظمة المغلقة، التفاعلات الكيميائية التي تتم داخل المعامل، عندما تجرى في أوعية مغلقة ذات جدران موصلة للحرارة.

النظام المعزول Isolated system :

يكون النظام معزولا إذا كانت حدوده لا تسمح بتبادل الطاقة أو المادة مع الوسط المحيط مما يجعله غير متأثر تماما بالبيئة الخارجية مثال على ذلك هو الترمس حيث يمنع انتقال الحرارة والمادة من النظام إلى الوسط المحيط مما يساعد في الحفاظ على حرارة محتوياته دون فقدانها.



الشكل (3-1) النظام الفتوح و المغلق و المعزول

3.1 العمليات الترموديناميكية Thermodynamic process

تعريف :

هي أي تحول للنظام من حالة توازن الى حالة توازن اخرى عبر فترة زمنية. او هي أي تغير في الخواص الترموديناميكية للنظام، فعندما تتغير خواص (متغيرات) النظام فان حالة النظام تتغير أيضا وعندها يقال ان النظام يعاني عملية ترموديناميكية فمثلا لو ازداد الضغط المسلط على النظام غازي محصور فان ذلك يرافقه تغير في خواص أخرى مثل الحجم، الكثافة، درجة الحرارة،..... من الممكن اجراء أي عملية ترموديناميكية بتثبيت خاصية او أكثر من خواص النظام وترك بقية الخواص تتغير لتأخذ قيم جديدة فمثلا هناك عمليات تتم تحت حجم ثابت او تحت ضغط ثابت او تحت درجة حرارة ثابتة.

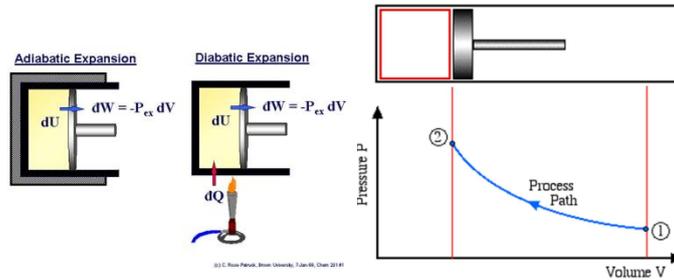
تصنيف العمليات الترموديناميكية Thermodynamic process classification

العملية الأديباتيكية او الكاظمة Adiabatic process :

هي العملية التي تحدث دون خروج او دخول الحرارة الى النظام اي تبقى خلالها كمية الحرارة في النظام ثابتة ، فالعملية التي تحدث لنظام مغلف بعازل جيد يمنع تسرب الحرارة من او الى النظام هي عملية اديباتيكية . ومثال على ذلك ضربة المكبس داخل أسطوانة الاحتراق الداخلي، التضغوط والتخلخل الذي يرافق مرور الموجات الصوتية خلال الهواء. ويعبر عن العملية الأديباتيكية رياضياً بالاتي:

$$Q_1 = Q_2 \rightarrow dQ = 0$$

حيث Q كمية الحرارة.



الشكل (4-1) العملية الأديباتيكية

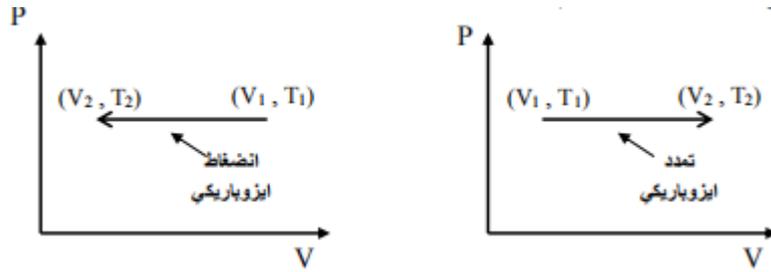
العملية الأيزوبارية : Isobaric process

تحصل هذه العملية بثبوت الضغط ، أي ان التغير بالضغط بين العملية النهائية و العملية الأبتدائية يساوي صفرا .
أي ان :

$$P_1 = P_2$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 0$$

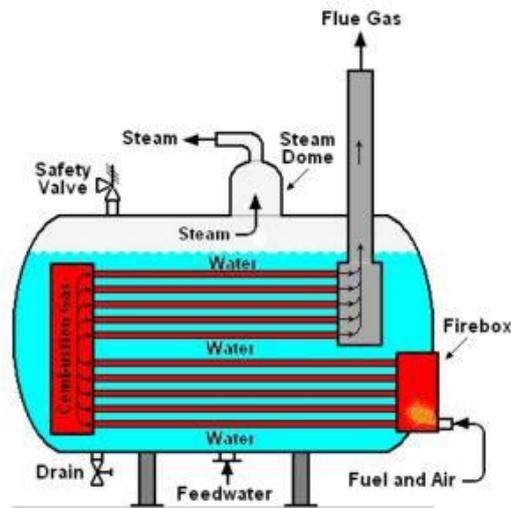
عندما يكون اتجاه السهم الى اليمين يعني تمدد كون ان الحجم يزداد اما اذا كان الى اليسار يعني انضغاط كون ان الحجم يقل .



الشكل (5-1) العلاقة بين الضغط و الحجم في العملية الأيزوبارية

من أمثلتها :

- 1_ تسخين الغاز في اسطوانة ذات مكبس متحرك بدون تغير الضغط الخارجي
- 2- محرك الأحتراق الداخلي خلال شوط التمدد او الضغط الثابت .
- 3- المراجل البخارية . الشكل (6-1)



الشكل (6-1) المرجل البخاري

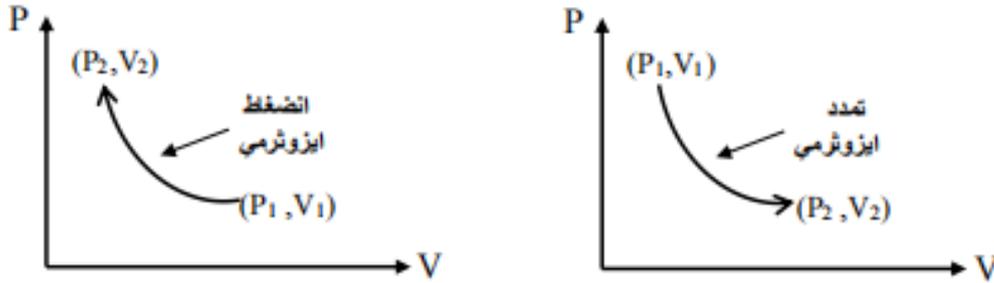
العملية الأيزوثرمية Isothermal process :

هي العملية التي تحدث تحت درجة حرارة (T) ثابتة .

اي ان:

$$T_1 = T_2 \text{ and } \Delta T = T_2 - T_1 = 0$$

في مثل هذه العمليات يجب أن يكون غلاف النظام موصل جيد للحرارة بحيث يسمح بخروج أو دخول الحرارة من وإلى النظام عندما يحصل نقصان أو زيادة في درجة حرارة النظام خلال حدوث العملية. و من مميزات هذه العمليات انها تحدث ببطء .
اتجاه السهم تدل على كون العملية هي تمدد او انضغاط ففي العملية الأيزوثرمية فأن اتجاه السهم الى السفلى يعني تمدد كون ان الحجم يزداد اما اتجاه السهم الى الأعلى يعني انضغاط كون ان الحجم يقل.



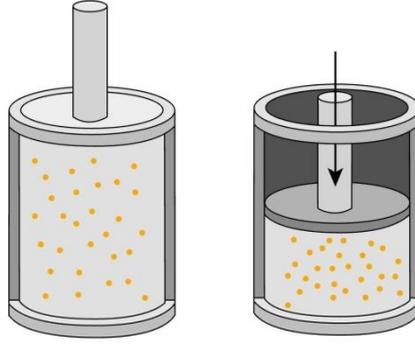
الشكل (7-1) التمدد و الانضغاط في العمليات الأيزوثرمية

من أمثلتها :

1- ضغط الغاز في اسطوانة مزودة بمكبس ، الشكل (8-1)

2- تبخير الماء في وعاء مفتوح .

3- تمدد الغاز في خزان متصل بمكبس حراري ، الشكل (8-1)



الشكل (8-1) ضغط الغاز في اسطوانة مزودة بمكبس

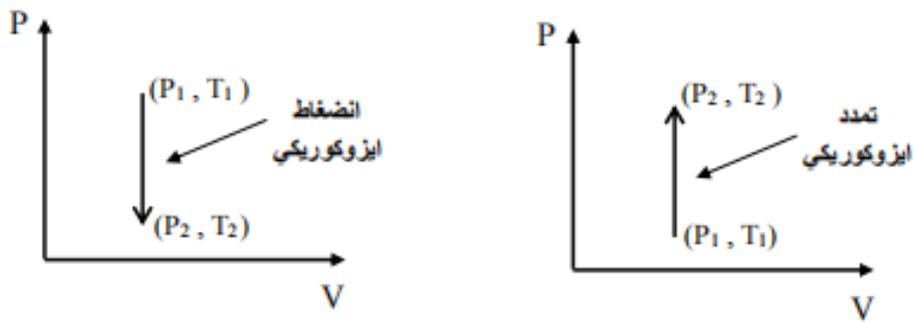
العملية الأيزوكورية Isochoric process :

هي العملية التي تحدث تحت حجم (V) ثابت و الي يتم فيها تغير الضغط ودرجة الحرارة دون تغير الحجم اي ان:

$$V_1 = V_2$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0$$

عندما يكون اتجاه السهم الى الأعلى يعني تمدد كون ان الضغط يزداد اما اذا كان الى الأسفل يعني انضغاط كون ان الضغط يقل.



الشكل (9-1) العلاقة بين الضغط و الحرارة في العملية الأيزوكورية

ومن الأمثلة عليها

1- تسخين او تبريد الغاز داخل وعاء مغلق و صلب .

2- انفجار علبة بخاخ تحت تأثير الحرارة .

العمليات الكوازيستاتيكية Quasi Static Process :

هي عملية شبه مستقرة (متزنة) ، فاذا كان هناك نظام متزن وتغير واحد او اكثر من الأحداثيات الترموديناميكية فان النظام يصبح غير متزن ولكن اذا كان هذا التغير قليل جدا فيمكن اعتبار النظام لا يزال متزنا .

من الأمثلة عليها :

- 1- تبريد او تسخين جسم ببطء شديد
- 2-تفريغ شحن مكثف كهربائي ببطء شديد
- 3-تمدد او انكماش نابض ببطء شديد

العمليات الدورية Cyclic Process :

هي مرور النظام بعدة عمليات ثم يعود إلى حالته الابتدائية و تتكرر هذه العملية دوريا. وفي هكذا عمليات يمتص النظام حرارة في كل دورة و ينجز شغال على المحيط ويزداد الشغل بزيادة عدد الدورات. مثال على هذه العمليات دورة كارنو ومن تطبيقاتها الآلات البخارية.

من الأمثلة عليها :

- 1-دورة محرك الاحتراق الداخلي (دورة اوتو otto cycle)
- 2-دورة كارنو (carnot cycle)
- 3- دورة التبريد في الثلاجة او مكيف الهواء
- 4- دورة ستيرلينغ (stiriling cycle)

العمليات الانعكاسية أو العكوسية Reversible Process :

هي العملية التي تكون فيها الأحداثيات الترموديناميكية متجانسة عند إجراء العملية فهي العملية التي يمكن بعد إتمام انجازها إعادة النظام إلى نفس الشروط التي كان عليها قبل إجراء العملية دون ترك أي اثر على المحيط ، أو هي العمليات التي تحدث باتجاهين متعاكسين سالكة الطريق نفسه دون تغيير في المؤثرات الخارجية .
من الامثلة عليها :

- 1- الجليد ينصهر إذا امتص كمية معينة من الحرارة ويتحول إلى ماء و الماء الناتج يمكن تحويله إلى جليد اذا سحبت منه نفس الكمية من الحرارة.
- 2- كل التغيرات الأديباتيكية والأيزوثرمية التي تنجز بصورة متناهية في البطء.
- 3- شحن بعض أنواع المتسعات وتفريغها
- 4- شحن بعض أنواع الخلايا الكهربائية وتفريغها.
- 5- حركة البندول الحر في غرفة مفرغة من الهواء و معلق بنقطة ارتكاز خالية من الاحتكاك.

العمليات غير العكوسية Irreversible Process :

هي العملية التي تكون فيها الاحداثيات الترموديناميكية غير متجانسة عند إجراء العملية. هي العمليات التي تحدث باتجاه واحد وال يمكن عكسها من دون ترك متغيرات دائمة على المحيط .
إن كافة العمليات الطبيعية و التي تجري ذاتيا هي عمليات ال عكسية مثل انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد و هبوب الريح من المناطق ذات الضغط العالي إلى المناطق ذات الضغط الأقل.

من الأمثلة عليها :

- 1- الخلط غير القابل للفصل
- 2- التفاعلات الكيميائية غير العكوسة
- 3- فقدان الطاقة في الدوائر الكهربائية بسبب المقاومة
- 4- عملية التوصيل الحراري بين جسمين بدرجات حرارة مختلفة

4.1 العمليات التلقائية

Spontaneous Processes

تعرف العملية التلقائية بأنها :

" العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير من أي عامل خارجي)".

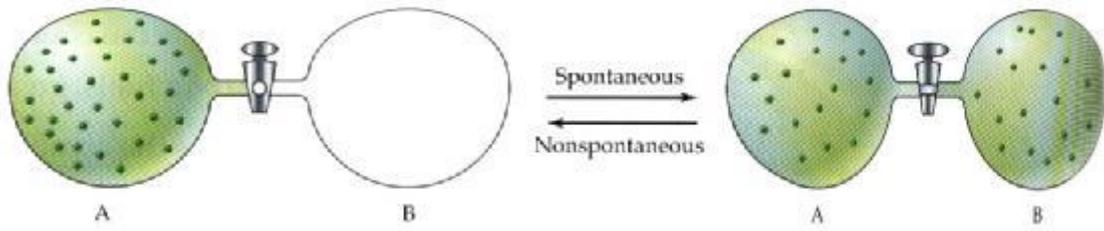
وليس من الضروري أن تكون هذه العمليات سريعة لأن السرعة ليست شرطاً مهماً في تحديد التلقائية".

والتفاعل الذي يحدث عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط أو التركيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (spontaneous reaction)، أما إذا كان لا يحدث عند تلك الظروف فيسمى تفاعلاً غير تلقائي (non spontaneous).

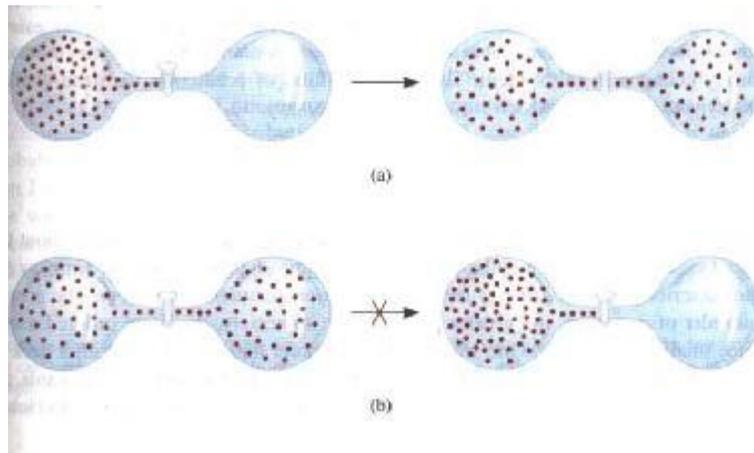
أمثلة للعمليات التلقائية

أمثلة للتغيرات الفيزيائية التلقائية :

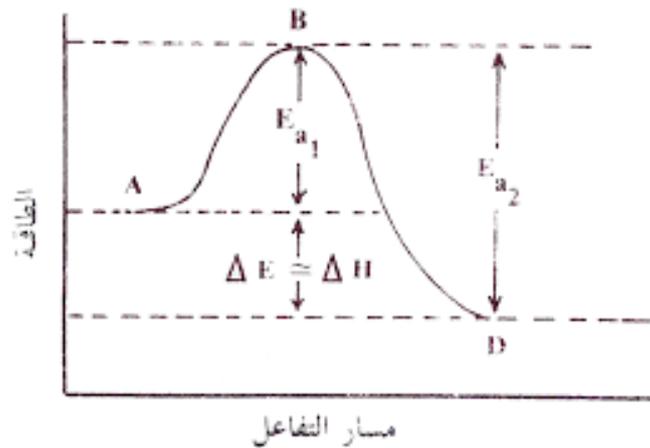
- انتقال الحرارة من جسم حار الى جسم بارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً أبداً.
- تتدحرج الأجسام من المواقع المرتفعة الى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد الى المواقع المرتفعة تلقائياً.
- ذوبان السكر في القهوة تلقائياً ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً في شكله الابتدائي.
- يتجمد الماء تلقائياً تحت درجة الحرارة (0 C°)، كما ينصهر الثلج تلقائياً فوق درجة الحرارة (عند ضغط 1atm) (0 C°)
- مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي الى الجهد المنخفض.
- تتمدد الغازات من الضغط العالي الى الضغط المنخفض. كذلك يتمدد الغاز تلقائياً في الإناء المفرغ من الهواء ، والعملية العكسية لهذه العملية لا تحدث تلقائياً.



الشكل (10-1) عند فتح الصمام، يتمدد الغاز في اللبنة A تلقائيًا إلى اللبنة B المفرغة ليملأ كل الحجم المتاح. أما العملية العكسية، وهي انضغاط الغاز، فهي غير تلقائية.



الشكل (11-1) ، (a) عملية تلقائية ، (b) عملية غير تلقائية



الشكل (12-1) يحدث التفاعل التلقائي ببطء إذا كانت طاقته التنشيطية عالية.

أمثلة للتغيرات الكيميائية التلقائية :

- يحترق الألماس في جو من الأكسجين (O2) ويعطي (CO2) ، ولكن CO2 لا يمكن أن يعطي ألماساً و أكسجين حتى لو سخن عند درجات حرارة عالية جداً.
- يتفاعل الأكسجين (O2) مع الهيدروجين (H2) بعنف شديد ويتكون الماء عند تعريض مزيح منهما لشرارة كهربية، ولكن الماء لا يمكن له أن يتفكك تلقائياً الى هيدروجين و أكسجين.
- تتفاعل قطعة (Na) مع الماء بقوة ويتكون (NaOH) وهيدروجين (H2)
$$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$$
ولكن (H2) لا يتفاعل مع (NaOH) ليكون الماء والصوديوم.
- يصدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للماء والأكسجين ولكن صدأ الحديد لا يمكن أن يتحول تلقائياً الى حديد.
- تكون راسب من كلوريد الفضة عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم (NaCl) الى محلول نترات الفضة (AgNO3)

5.1 الإنتروبيا أو القصور الحراري (Entropy)

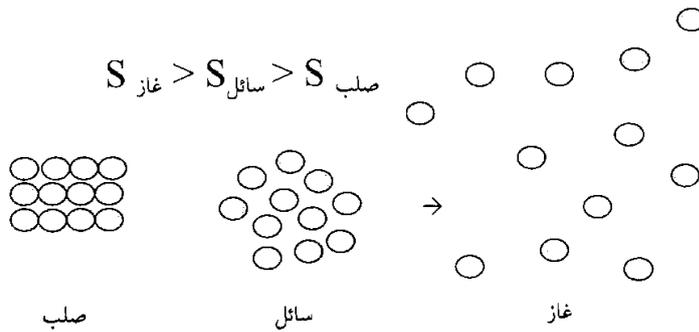
جميع النظم الحرارية تولد هدرًا حراريًا، ويؤدي هذا الهدر إلى زيادة في الإنتروبيا، والتي تُعرف على أنها مقياس لمقدار الطاقة الحرارية غير المتاحة لأداء شغل في نظام مغلق. تزداد الإنتروبيا في أي نظام مغلق دائمًا ولا تقل أبدًا. بالإضافة إلى ذلك، فإن الأجزاء المتحركة تسبب فقدانًا حراريًا حتميًا بسبب الاحتكاك والحرارة الإشعاعية، مما يؤدي إلى تسرب الطاقة من النظام.

وهذا ما يجعل ما يُعرف بآلات الحركة الدائمة مستحيلًا. يوضح الفيزيائي "سيبال ميزرا" من جامعة ولاية ميسوري: "لا يمكن بناء محرك بكفاءة ١٠٠%"، مما يعني أنه لا يمكن بناء آلة حركة دائمة. ومع ذلك، لا يزال بعض الأشخاص يحاولون تحقيق هذه الفكرة.

تُعرف الإنتروبيا بأنها مقياس للاضطراب أو العشوائية في نظام مغلق، وهو ما يزيد أيضًا بشكل مستمر. فعلى سبيل المثال، عند خلط الماء الساخن بالماء البارد، لا يمكن فصلهما تلقائيًا، لأن الماء الدافئ أكثر عشوائية من كون الجزيئات مرتبة في قسم ساخن وآخر بارد. فلا يمكن فصل الماء إلى حالته الأصلية إلا بإضافة طاقة إلى النظام.

وبطريقة أخرى، لا يمكن استرجاع بعض العمليات مثل إزالة الكريمة من القهوة بعد تحريكها، حيث إن الكثير من العمليات التي تبدو قابلة للانعكاس ليست كذلك في الواقع. من هنا، يتبين أن الإنتروبيا تلعب دورًا أساسيًا في تحديد اتجاه الزمن نحو الأمام، حيث تزداد بشكل دائم.

وعند مقارنة قيمة الإنتروبيا لمادة معينة في حالتها الغازية أو السائلة أو الصلبة تكون قيمة الإنتروبيا في الحالة الغازية كبيرة جدًا عند مقارنتها بالحالة الصلبة، ويعود ذلك إلى طبيعة ترتيب دقائق المادة في كل حالة من حالاتها. الشكل (13-1) يوضح ترتيب دقائق المادة في الحالة الغازية والسائلة والصلبة.



الشكل (13-1) ترتيب دقائق المادة في الحالة الغازية والسائلة والصلبة

6.1 القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

هو صيغة خاصة من قانون حفظ الطاقة العام، لأنه يتعامل بشكل خاص مع الطاقة العابرة، أي الطاقة التي تعبر حدود الكيان مثل الحرارة والشغل، حيث إنهما يتواجدان عند الدخول إلى النظام والخروج منه. أي أنهما يتواجدان فقط أثناء اجتيازهما حدود النظام أو الكيان.

معنى ذلك أن كلمتي "الحرارة" و"الشغل" تعنيان تبادل الطاقة بين النظام ومحيطه، أي يمكن اعتبار الاثنين كطرق لنقل الطاقة. القانون هو تجارب جول، والتي يمكن بواسطتها تغيير طاقة النظام (الطاقة الداخلية للنظام)، أي حالته.

وأهم التجارب التي تناولت هذا الموضوع هي تلك التي قام بها جول، حيث أجرى سلسلة من التجارب لإيجاد العلاقة الكمية بين الشغل والحرارة. أي أن الشغل والحرارة كميتان متكافئتان ويُعبّر عنهما بوحدات الجول أو السعر.

قانون جول يعطي العلاقة الكمية بين الشغل والحرارة، أي عندما يُستخدم كل الشغل لتوليد الحرارة أو العكس، ونُعطي العلاقة البسيطة بينهما بالمعادلة التالية:

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

لكن عملياً، إذا دخلت كمية من الحرارة إلى أي نظام، فإن هذه الحرارة لا تتحول بالكامل إلى شغل، حيث يُستخدم جزء منها في إنجاز شغل خارجي على المحيط، والجزء الآخر يؤدي إلى زيادة في الطاقة الداخلية للنظام، أي تغير في حالته الداخلية.

فإذا افترضنا أن كمية الحرارة الداخلة إلى النظام خلال أي عملية هي Q ، والشغل الخارج المُنجز على المحيط الخارجي هو W ، وأن الطاقة الداخلية الابتدائية U_1 (عند بدء العملية) والطاقة الداخلية عند نهاية العملية U_2 ، فإن العلاقة الرياضية التي تربط هذه الكميات هي:

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

أو

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

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

إن المعادلة (3) تمثل القانون الأول للثرموديناميك، والذي ينص على أن الطاقة الحرارية الممتصة Q يتحول جزء منها إلى زيادة في طاقة النظام ΔU ، والجزء الآخر إلى شغل يُنجزه النظام على محيطه. وكل الكميات في هذه المعادلة تُقاس بوحدات الطاقة (الجول أو السعرة).

إن المقدار $(U_2 - U_1)$ يمثل أيضاً زيادة في الطاقة الداخلية للنظام، والتي يمكن تحديدها من خلال التغير في المتغيرات الماكروسكوبية مثل الضغط، ودرجة الحرارة، والحجم، وما إلى ذلك.

ولغرض فهم هذه الأفكار، نفترض أن نظاماً ما انتقل من حالة ابتدائية (P_1, V_1, T_1) إلى حالة نهائية (P_2, V_2, T_2) . خلال هذا الانتقال، حدث تغيير في الطاقة بواسطة إعطاء كمية من الحرارة مقدارها Q .

وقام النظام ببذل شغل W على المحيط . نفترض ان هذا النظام عبارة عن غاز مثالي تغير فيه الضغط و الحجم من $P_i V_i$ الى $P_f V_f$ اذا كانت الكمية $(Q - W)$ وهي الفرق بين الطاقة التي انتقلت الى النظام بواسطة الحرارة و الشغل الذي بذله النظام قد قيست لمسارات مختلفة التي تربط بين حالات الأتزان الابتدائية و النهائية .

سنجد انها متساوية لجميع المسارات التي تربط بين الحالتين ومن ثم نستنتج أن تلك الكمية تحدد قيمتها بواسطة الحالة الابتدائية والنهائية فقط دون أخذ المسار في الاعتبار وتسمى هذه الكمية التغير في الطاقة الداخلية للنظام (ΔU)

بينما Q, W يتوقفان على المسار بالإضافة إلى نقطة البداية والنهاية ويجب أن نتذكر أن إشارة Q موجبة عندما يكتسب النظام طاقة وسالبة عندما يفقد النظام طاقة وإن 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 لجلبه من الحالة الابتدائية (P_1, V_1, T_1) إلى الحالة النهائية (P_2, V_2, T_2) فإن صاف التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) هو دائما نفسه . أي أن كلا من ΔW و ΔQ يتغير ، لأن مجموع تغير ΔW و ΔQ يكون ثابتا .

وهذا هو القانون الاول للثرموديناميك . و الذي يعني ان الطاقة تكون دائما محفوظة ، اي لا يمكن استحداثها أو افنائها ، لكن يمكن تحويلها من شكل الى آخر .

أن القانون الاول للثرموديناميك يصف العمليات التي فيها فقط تتغير الطاقة الداخلية (ΔU) و الطاقة تنتقل فقط عن طريق الحرارة او الشغل .

بعض الحالات الخاصة التي ممكن ان يطبق بها القانون الاول للثرموديناميك :

* حالات النظام المعزول ، أي النظام الذي لا يتأثر بالوسط المحيط أي الكيان الذي له حدود عازلة لا تسمح بتبادل الطاقة بأي شكل من الأشكال أي لا يسمح بتبادل الحرارة أو الشغل أو الكتلة ، في هذه الحالة لا يحدث أنتقال للطاقة بواسطة الحرارة ومقدار الشغل الذي يبذله النظام يساوي صفر ومن ثم يظل مقدار الطاقة الداخلية ثابتا ، أيان $Q = W = 0$ إذا $\Delta U = 0$ ومن ثم $U_1 = U_2$ أي ان الطاقة الداخلية لنظام معزول مقدار ثابت .

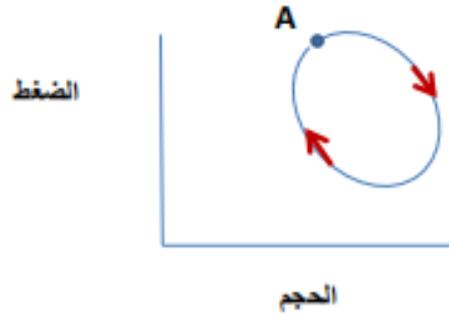
حالة نظام مغلق يمر بدورة كاملة: المقصود بالنظام المغلق هو النظام الذي يحدث فيه تبادل للطاقة مع المحيط الخارجي على شكل حرارة أو شغل، وتبقى كتلته ثابتة. عندما يمر الكيان بدورة كاملة، أي عندما تكون حالته النهائية مشابهة تمامًا لحالته الابتدائية، فإن الشغل يتناسب طرديًا مع الحرارة.

عادةً ما تتكون الدورة التي يمر بها الكيان من عمليتين: الأولى يُنجز فيها شغل على الكيان، ونتيجة لهذا الشغل تنتج حرارة، أما العملية الثانية فيتم فيها سحب حرارة من الكيان، وبهذا يعود إلى حالته الابتدائية، وبذلك تكتمل الدورة.

ويمكن تمثيل العملية كما في الشكل (1-14)، حيث تمثل النقطة A تطابق الحالتين الابتدائية والنهائية للكيان.

في هذه الحالة أيضا التغير في الطاقة يساوي صفرا و أن الطاقة الحرارية المضافة الى النظام لا بد ان تساوي الشغل الذي بذله النظام خلال الدورة الكاملة اي في العملية الدورية .

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



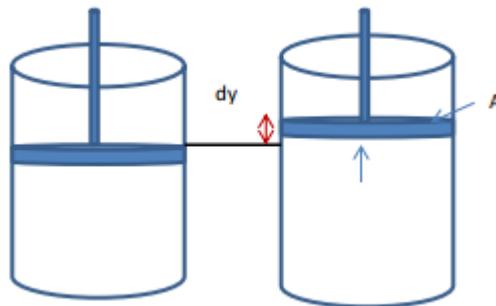
الشكل (14-1)

تطبيقات القانون الأول للثرموديناميك :

* ينطبق القانون الأول للثرموديناميك 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. وبناء على ما تقدم يمكن صياغة القانون الأول ليناسب الجسم كما يأتي

$$\text{الشغل المبذول} + \text{الحرارة المفقودة} = \text{النقص في الطاقة الداخلية}$$

* يمكن حساب الشغل الذي ينجزه نظام يتمدد ضد محيطه ويبقى فيها الضغط ثابتاً بينما يتغير الحجم وتسمى هذه العملية بالعملية الثابتة الضغط (ايزوبارية Isobaric Process). من الأمور 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 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 (15-1).



الشكل (15-1)

يشغل الغاز حجماً (V) ويحدث ضغطاً منتظماً قدره (P) على جدران الاسطوانة وعلى المكبس فإذا كانت مساحة مقطع المكبس (A) فإن 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 فأن الشغل الذي يبذله الغاز على المكبس هو

$$dW = f dy = PAdy = Pdv$$

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

عندما يتمدد الغاز تكون موجبة أي الشغل موجب و هو الشغل الذي يبذله الغاز اما اذا ضغط الغاز وقل حجمة تكون سالبة أي يبذل شغل على الغاز

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

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

7.1 الطاقة والحرارة والشغل: Energy, Heat and Work :

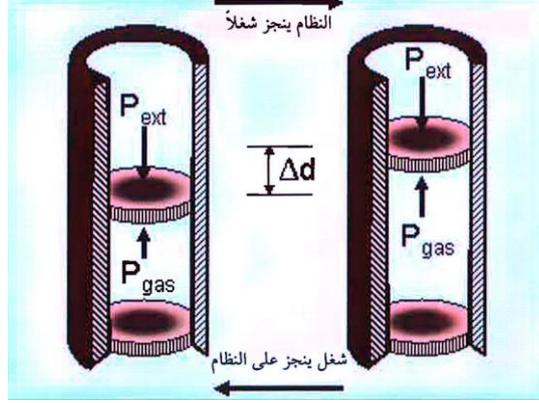
تعرف طاقة النظام (U) بأنها الإمكانية أو الاستطاعة على المجاز شغل في حين أن الشغل (W) يعرف بأنه انتقال الطاقة من نظام ميكانيكي إلى نظام ميكانيكي آخر وببدلالة القوة والإزاحة تعرف الحرارة (q) بأنها انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

نستنتج من التعاريف السابقة بأن هنالك علاقة ما بين المفاهيم الثلاثة وهي الطاقة والحرارة والشغل، كما نفهم بأن الحرارة والشغل هما شكلان من أشكال انتقال الطاقة، أو بعبارة أخرى أن الحرارة والشغل ميكانيكيتان يتم بواسطتهما تبادل الطاقة فيما بينهما وإن انتقال الطاقة من وإلى النظام المكون على شكل حرارة أو شغل.

بالرغم من أوجه التشابه الموجودة ما بين الحرارة والشغل، هنالك بعض الاختلافات، طريقة انتقالهما ما بين الأنظمة وبين النظام والمحيط وطريقة تحولهما من شكل لآخر والتغير الحاصل في انتظام جزيئات النظام أو المحيط عند الانتقال بصورة ميكانيكية .

لا يمكن تحويل الحرارة بصورة كلية إلى شغل في حين ان الشغل يتحول إلى حرارة بصورة تامة ان الحرارة تسبب في زيادة الحركة العشوائية الجزيئات النظام او المحيط عند انتقالها إلى النظام او المحيط في حين ان انتقال الشغل يؤدي إلى حصول حركة منتظمة (غير عشوائية) الجزيئات النظام او المحيط الذي ينتقل اليه

هنالك مفهومين يجب أن نميز بينهما وهما أن يتم إنجاز شغل (على) النظام أو أن النظام ينجز شغلاً. الحالة الأولى وتشمل القيام بضغط غاز في نظام معزول فإن إمكانية النظام على إنجاز شغل ستزداد وبذلك فإن طاقة النظام ستزداد في حين أنه عندما ينجز النظام شغلاً مثل تمدد الغاز داخل اسطوانة) فإن طاقة النظام ستختزل كما أن استطاعة النظام على إنجاز شغل ستختزل أيضاً. الشكل (16-1) يوضح الفرق بين المفهومين.



الشكل (16-1) الفرق بين أنجاز شغل على النظام و أنجاز شغل من قبل النظام .

إن التفسير الجزيئي للطاقة والحرارة والشغل، هو أن الحرارة تعني انتقال الطاقة من خلال حركة غير منتظمة للجزيئات وإن هذه الحركة غير المنتظمة للجزيئات تسمى الحركة الحرارية Thermal motion.

إن الحركة الحرارية للجزيئات في المحيط الحار تعمل على تحفيز جزيئات النظام الأبرد على الحركة ونتيجة لذلك فإن طاقة النظام ستزداد وعندما تنتقل الحرارة من النظام إلى المحيط الأبرد فإن جزيئات النظام تحفز الحركة الحرارية للجزيئات بالمحيط. وبذلك فإن طاقة النظام ستختزل.

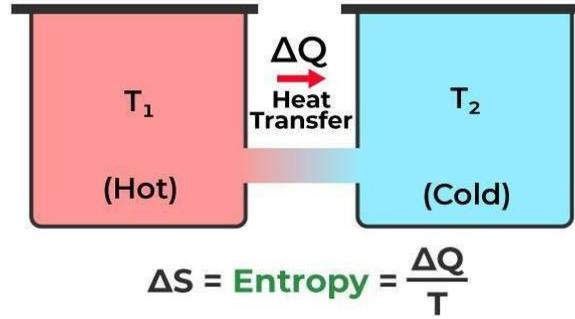
وعلى العكس من ذلك فإن الشغل هو انتقال الطاقة عبر الجزيئات ولكن بحركة منتظمة، عندما يتم رفع ثقل أو خفضه فإن ذراته تتحرك بصورة منتظمة وعندما ينجز النظام شغلاً فإن ذرات أو الكترولونات المحيط سوف تتحرك بحركة منتظمة وعندما يتم إنجاز شغل على النظام فإن جزيئات المحيط سوف تعمل على انتقال الطاقة إلى النظام وبصورة منتظمة.

8.1 القانون الثاني للترموديناميك

The second law of thermodynamics

وهذا القانون اثار جدلا The Law of Entropy يسمى القانون الثاني للترموديناميك بقانون الانتروبي واسعا بين العلماء ويعد القانون الثاني للترموديناميك مفندا قويا لنظرية التطور.

لا يوجد مجال في هذا الكتاب للتوسع اكثر من ذلك سوى اشارة بسيطة وهي ان نظرية التطور تدعي تطور خلق الانسان مع مرور الزمن، في حين ان القانون الثاني للترموديناميك وبحسابات رياضية دقيقة يثبت ان انتروبي الكون تميل الى الزيادة اي ان الكون يسير في اتجاه الانتظام ان انتروبي الكون وحسب القانون الثاني للترموديناميك لا يمكن ان تقل، فهي اما ان تزداد، وهذا ما يحصل في العمليات غير الانعكاسية، او ان تبقى كما هي، كما في العمليات الانعكاسية، لاحظ الشكل (17_1) والذي يمثل الشكل التخطيطي للقانون الثاني للترموديناميك



الشكل (17-1) الشكل التخطيطي للقانون الثاني للترموديناميك

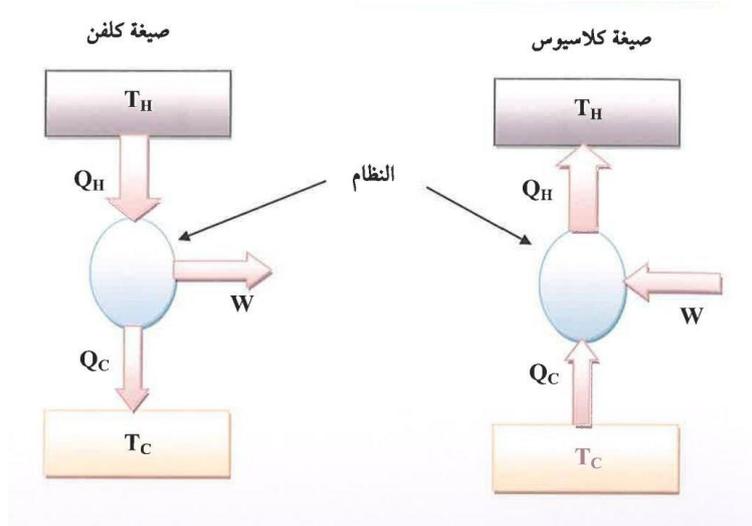
يعبر عن القانون الثاني للترموديناميك بعدة صيغ ، ومن هذه الصيغ :

أولا : صيغة كلاسيوس Clausius Statement

وتنص على أنه :

(لا يمكن في الدورة الترموديناميكية نقل الحرارة من مستودع بارد إلى مستودع حار ما لم يتم بنفس الوقت تحويل كمية من الشغل إلى حرارة)

الشكل (18-1) يعبر عن صيغة كلاسيوس، حيث نلاحظ عدم امكانية نقل الحرارة من مستودع بارد إلى مستودع حار دون إدخال شغل محدد لغرض اتمام العملية التطبيق العملي لذلك هو الثلاجة المنزلية أو أجهزة التبريد.

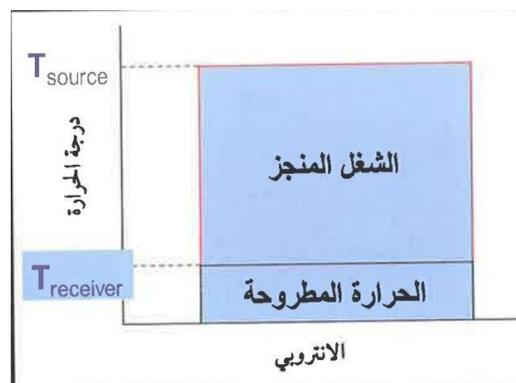


الشكل (18-1) صبيغة كلاسيوس وصبيغة كلفن للقانون الثاني للثرموديناميك

ثانيا : صبيغة اللورد كلفن Lord kelvin statement

(في الدورة الثرموديناميكية لا يمكن ان تنتقل الحرارة من المستودع الحار وتتحول إلى شغل بدون ان يتم تحويل جزء من الحرارة إلى مستودع بارد).

جاءت هذه الصبيغة، كذلك استنادا إلى التجربة. لكي تحول ماكينة ما الحرارة بصورة مستمرة إلى شغل بدون احداث تغيرات في أجزاء النظام الأخرى، يجب في هذه الحالة أخذ الحرارة من مصدر له درجة حرارة عالية بحيث تحول قسما من تلك الحرارة إلى شغل مكافئ والقسم الثاني ينقل إلى حوض درجة حرارته أوطاء، لاحظ الشكل (18-1) و الشكل (19-1) يوضح كمية الحرارة المطروحة إلى المستودع البارد وهي الحرارة التي لم تتحول إلى شغل.



الشكل (19-1) كمية الحرارة المطروحة في الدورة الثرموديناميكية

ثالثا : صبيغة بولتزمان Boltzman Statement

وتنص هذه الصيغة على :

(في العملية الادياباتيكية لنظام معين، لا يمكن ان تقل الانتروبي. لذلك فان مستوى عال من الترتيب غير محتمل).

الصيغة التي جاء بها بولتزمان لا تختلف عن الصيغ المذكورة سابقا، حيث انها تؤكد كذلك على ان هنالك زيادة في انتروبي النظام وهو مقياس لعدم انتظام النظام .

رابعا: صيغة سيرز وزمانسكي Sears and Zemansky

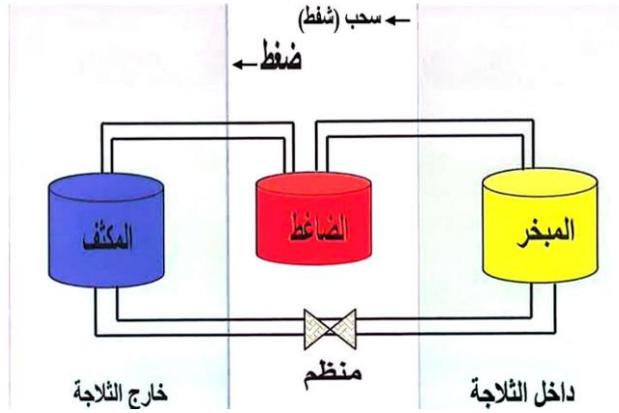
وتنص على أنه :

(من المستحيل ان يتم تحويل ١٠٠% من الحرارة الى شغل ميكانيكي)

ان صيغة سيرز وزمانسكي تم التطرق اليها ضمنا في الصيغ السابقة والتي توضح عدم امكانية تحويل الحرارة بصورة تامة الى شغل ميكانيكي.

9.1 الثلاجة المنزلية Domestic Refrigerator :

تعمل الثلاجة المنزلية على المحافظة على حفظ المواد الغذائية بدرجات حرارية واطئة حيث يكون داخل الثلاجة بارداً في حين يتم طرد الحرارة إلى خارج الثلاجة وهذا ما يفسر ارتفاع درجة حرارة الغرفة التي توضع بها الثلاجة. يوضح الشكل (1-20) فكرة الثلاجة المنزلية من خلال دورة ثرموديناميكية لغاز الفريون حيث يكون الغاز في حالته السائلة موجوداً في خزان السائل Liquid Storage وعند تشغيل الثلاجة فإن الضاغط Compressor يقوم بانجاز شغل على الغاز لدفعة من خلال الصمام الخانق Throttling Valve والذي يحول السائل إلى رذاذ ليساعد على تبخيره عندما يصل إلى المبخر Evaporator وبذلك يكتسب رذاذ غاز الفريون حرارة قدرها من المستودع البارد (داخل الثلاجة). يقوم بعدها الضاغط بضغط الغاز ونقله إلى المكثف Condenser حيث يتكثف غاز الفريون على سطح المكثف ويطرد حرارة قدرها إلى المستودع الحار (خارج الثلاجة) ويتحول الغاز إلى سائل حيث يعود السائل إلى مستودع السائل ليتم تكرار العملية وبنفس الدورة.



الشكل (1-20) شكل تخطيطي لعمل الثلاجة المنزلية .

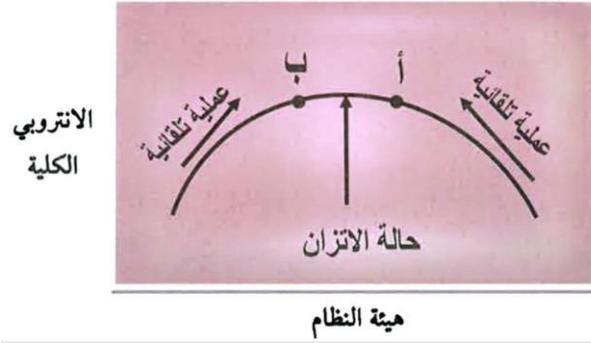
10.1 شروط الاتزان : The Condition of Equilibrium

يشير القانون الثاني للترموديناميك على أنه يصاحب العمليات التلقائية زيادة في الانتروبي الكلية انتروبي النظام مضافاً إليها انتروبي المحيط) ويمكن لذلك أن يعطينا فكرة من شرط الاتزان Condition of equilibrium حيث أن النظام في حالة الاتزان لا يمكن أن يقوم بأي تغير تلقائي.

نفترض أن هنالك نظاماً في حالة اتزان عند النقطة أكما في الشكل (1-21) وحصل تغير متناهي الصغر infinitesimal change وتحرك النظام بموجب ذلك التغير إلى النقطة ب وهذه النقطة أيضاً تقع في منطقة الاتزان، فإن التغير ١ -ب لا يمكن أن يتضمن زيادة في الانتروبي وذلك لأن العملية لا تحصل تلقائياً والنظام لا يزال في حالة اتزان وبنفس المنطق فإن التغير ب -ا لا يمكن أن يتضمن زيادة في الانتروبي، وبمعنى آخر فإن الحالتين (أ، ب) لهما نفس الانتروبي الكلية. لذلك فإن شرط الاتزان هو كما في المعادلة الآتية:

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{surr} = 0$$

حيث أن dS_{tot} تمثل الانتروبي الكلية و dS_{sys} تمثل أنتروبي النظام و dS_{surr} تمثل أنتروبي المحيط .



الشكل (1-21) تحرك النظام باتجاه زيادة الإنتروبيا الكلية .

11.1 القانون الثالث للترموديناميك

Third law of thermodynamics

يهتم القانون الثالث للترموديناميك بالسلوكيات المقيدة للأنظمة عندما تقترب درجة الحرارة فيها من الصفر المطلق. ولأن معظم حسابات الديناميكا الحرارية تستخدم الاختلاف في الإنتروبيا فقط، غالبًا ما تكون نقطة الصفر المطلق غير مهمة. لكننا نناقش رغم ذلك القانون الثالث للترموديناميك بغرض الاكتمال إذ أنه يصف حالة الصفر في الإنتروبيا. ينص القانون الثالث على أن إنتروبيا البلورة المثالية تساوي الصفر عندما تصل درجة حرارة البلورة إلى الصفر المطلق على مقياس كلفن (0 K).

ووفقًا لجامعة بيردو، يجب أن تكون البلورة مثاليةً وإلا ستنتج بعض الاضطرابات الملازمة. كما يجب أن تكون درجة الحرارة مساويةً للصفر المطلق وإلا سيكون ثمة نشاط حراري داخل البلورة، ما يتسبب في حدوث اضطراب.

يقدم البروفيسور سايبال ميترا من جامعة ولاية ميسوري تضمينًا آخر لهذا القانون: «ينص القانون الثالث للترموديناميك على أنه للوصول إلى الصفر المطلق فعليك القيام بعدد لا نهائي من الخطوات، ما يعني أنك لن تصل إليه أبدًا. لأن الوصول إلى الصفر المطلق يتعارض مع القانون الثاني للديناميكا الحرارية. فلو وصلنا للصفر المطلق مع وجود مخزون حراري فهذا يعني أننا قادرون على بناء ماكينة فعالة بنسبة 100%».

ويقتبس مارتن بايلين أفادة فالتر نرنست (الذي صاغ القانون الثالث للترموديناميك) في كتابه (أستبيان الديناميك الحراري) على انه :

(من المستحيل لأي إجراء أن يؤدي إلى خط التحاور (أيزوثيرم) $T=0$ في عدد محدود من الخطوات)

معنى ذلك أن الصفر المطلق غير قابل للتحقيق كما هو الحال بالنسبة لسرعة الضوء. وتظهر التجارب والإفادات النظرية أنه بغض النظر عن السرعة التي يتحرك بها جسم ما، فيمكننا دائمًا جعله يتحرك بشكل أسرع لكنه لن يصل إلى سرعة الضوء. وكذلك مهما كانت درجة برودة نظام ما، فإننا يمكننا جعله أكثر برودةً لكننا لن نصل به إلى درجة الصفر المطلق.

بما أن درجة حرارة الصفر المطلق غير قابلة للتحقيق، يمكن إعادة صياغة القانون الثالث ليتوافق مع الواقع على النحو التالي: «إنتروبيا البلورة المثالية تقترب من الصفر كلما اقتربت درجة حرارته من الصفر المطلق».

ويمكننا الاستقراء من بيانات التجارب أن إنتروبيا البلورة المثالية تصل للصفر عند درجة حرارة الصفر المطلق لكننا لن نستطيع إظهار ذلك بشكل تجريبي.

الفصل الثاني

الترموديناميك المتقدم

1.2 مقدمة حول الترموديناميك المتقدم

تُعدّ الترموديناميك من العلوم الأساسية في مجالات الهندسة والفيزياء، إذ تُمكن الباحثين والمهندسين من فهم كيفية انتقال الطاقة وتحولها بين مختلف الأشكال. وقد تأسس هذا العلم على قواعد راسخة تعرف بـ"الترموديناميك الكلاسيكي"، التي تتعامل مع الأنظمة المثالية وتفترض سلوكًا خطيًا أو شبه خطي للمواد. ومع ذلك، فإن كثيرًا من الظواهر الحرارية في الواقع لا يمكن تفسيرها بدقة من خلال هذا الإطار البسيط، خاصة عندما يتعلق الأمر بالأنظمة المفتوحة، العمليات غير الانعكاسية، أو تلك التي تتضمن سلوكًا عشوائيًا على المستوى الجزيئي.

من هنا نشأ ما يُعرف بـ"الترموديناميك المتقدم"، الذي يتجاوز المبادئ التقليدية ليقدم أدوات تحليلية ونظرية أعمق، تشمل دراسة السلوك غير المثالي للمواد، والعمليات التي تحدث بعيدًا عن حالة التوازن، بالإضافة إلى توظيف مفاهيم الترموديناميك الإحصائي لفهم الظواهر على المستوى الذري والجزيئي. كما يعتمد هذا التخصص على توسيع استخدام دوال الحالة مثل طاقة جيبس وطاقة هلمهولتز، ويُعنى بتحليل الطاقة المتاحة فعليًا للاستخدام (Energy) وتقدير الفاقد الناتج عن اللاتوازن.

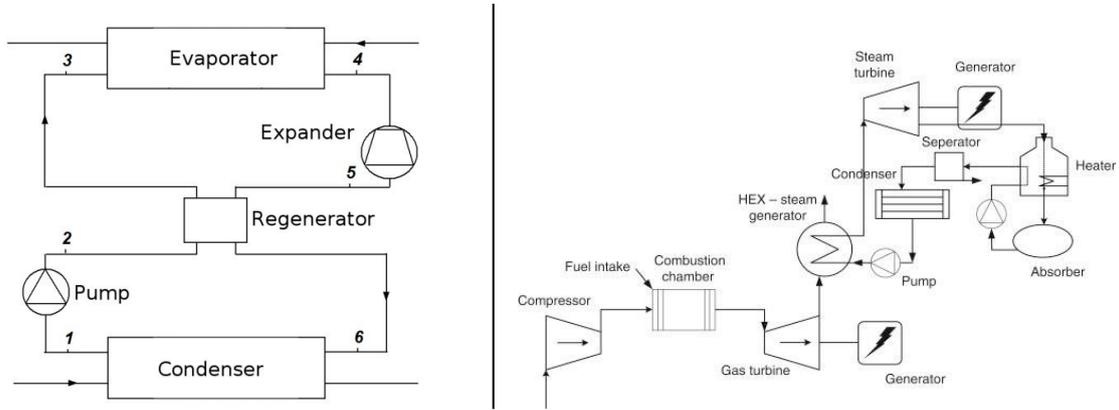
يتناول هذا الفصل المفاهيم المتقدمة التي تُستخدم في نمذجة وتحليل الأنظمة الحرارية المعقدة، كما يُلقي الضوء على تطبيقات عملية تشمل محطات توليد الطاقة، المحركات الحرارية، المفاعلات الكيميائية، تقنيات تحلية المياه، وأنظمة إدارة الطاقة في الطيران والفضاء. إن فهم هذه المبادئ يُعد ضروريًا لتصميم أنظمة أكثر كفاءة واستدامة، وتفسير سلوكها في ظروف عمل واقعية.

كما يتناول الفصل الروابط بين الترموديناميك الكلاسيكي والميكانيكا الإحصائية، ويسلط الضوء على الأسس النظرية التي تساعد على التنبؤ بسلوك الأنظمة الدقيقة من خلال التحليل الإحصائي للجزيئات، مما يوفر فهمًا أعمق لظواهر مثل انتقال الحرارة، الإنتروبيا، والتحويلات الطورية في المواد المعقدة.

2.2 تطبيقات الترموديناميك المتقدم

أولاً : توليد الطاقة المتقدم

- دورات الطاقة غير التقليدية : مثل دورات كالينا (Kalina) ، وأرجانيك رانكين (Organic Rankin cycle- ORC) لتحويل الحرارة منخفضة الدرجة (مخلفات صناعية ، طاقة حرارية أرضية) الى طاقة كهربائية . الشكل (1-2)



الشكل (1-2) دورات كالينا (kalian cycles) و أوجانيك رانكين (Organic Rankine)

خلايا الوقود : تحليل الديناميكا الحرارية للتفاعلات الكهروكيميائية لتحسين كفاءة تحويل الطاقة الهيدروجينية.

أنظمة الطاقة النووية : نمذجة انتقال الحرارة في المفاعلات النووية المتقدمة (مثل مفاعلات الجيل الرابع).

ثانياً : التبريد والتكييف المتقدم

أنظمة التبريد المغناطيسي (Magnetic Refrigeration) : استخدام المواد المغناطيسية في دورات تبريد خالية من الغازات الضارة، معتمدة على تأثير Magnetocaloric.

التبريد بالامتصاص (Absorption Cooling) : استخدام مصادر حرارية (مثل الطاقة الشمسية) بدلاً من الكهرباء لتشغيل أنظمة التبريد.

ثالثا : الطاقة المتجددة

الطاقة الشمسية الحرارية : تحسين أداء المجمعات الشمسية (مثل أبراج الطاقة الشمسية) باستخدام تحليل
**إكسيري (Exergy Analysis) لتقليل الفاقد الحراري .

تحويل الطاقة الحرارية للمحيطات (OTEC): استغلال الفروق الحرارية بين مياه السطح والمياه العميقة
لتوليد الكهرباء.

رابعا: الهندسة الكيميائية والتفاعلات

التوازن الكيميائي في الظروف القاسية: مثل تفاعلات التصنيع تحت ضغط عالٍ (مثال: عملية هابر-بوش
لإنتاج الأمونيا).

الديناميكا الحرارية للبوليمرات: دراسة سلوك المواد البوليمرية تحت تأثير الحرارة والضغط.

خامسا: علوم المواد والنانوتكنولوجي

تطوير مواد ذات خصائص حرارية فائقة: مثل المواد فائقة التوصيل الحراري (Thermal
Superconductors) أو المواد متغيرة الطور (PCMs) لتخزين الطاقة.

التبريد الإلكتروني الدقيق: استخدام تأثير ثيرموكهربائي (Thermoelectric) لتبريد الشرائح الإلكترونية
الدقيقة.

سادسا: الأنظمة البيئية والاستدامة

تحليل إكسيري (Exergy Analysis): تقييم الفاقد في الأنظمة الصناعية لتحقيق كفاءة الطاقة الدائرية
(Circular Economy).

احتجاز الكربون (CCUS): دراسة التوازنات الحرارية في عمليات فصل وتخزين ثاني أكسيد الكربون.

سابعا: الفضاء والدفع المتقدم

أنظمة الدفع الصاروخي: تحليل الديناميكا الحرارية للغازات عالية الحرارة في محركات الصواريخ (مثل دورات
برايتون المغلقة).

التحكم الحراري في الأقمار الصناعية: تصميم أنظمة تشتيت الحرارة في الفراغ الفضائي.

ثامنا: الطب والهندسة الحيوية

الحرارة في الأنسجة الحية: نمذجة انتقال الحرارة في علاجات مثل العلاج بالتبريد (Cryotherapy) أو الجراحة الحرارية.

أجهزة التحلل الحراري للمواد الطبية: مثل تعقيم المعدات باستخدام الحرارة الجافة.

تاسعا: السيارات والتنقل المستدام

استعادة الطاقة الحرارية المهدورة (**Waste Heat Recovery**): استخدام توربينات التمدد (Expansion Turbines) في سيارات الاحتراق الداخلي.

تحسين بطاريات المركبات الكهربائية: دراسة التوازن الحراري في خلايا الليثيوم-أيون.

عاشرا: الذكاء الاصطناعي والتنبؤ الحراري

النمذجة الحرارية باستخدام التعلم الآلي: تحسين أنظمة الطاقة عبر خوارزميات تتنبأ بالفاقد الحراري.

3.2 مقارنة بين الترموديناميك الكلاسيكي (Classical Thermodynamics) و الترموديناميك المتقدم (Advanced Thermodynamics)

1- التعريف و الأساس النظري :

المعيار	الترموديناميك الكلاسيكي	الترموديناميك المتقدم
المجال	يدرس الأنظمة الكبيرة المتوازنة (ماكروسكوبية) ويعتمد على الملاحظات التجريبية	يتعمق في الأنظمة غير المتوازنة ، الترموديناميك الأحصائي ، وتطبيقات الهندسة المتقدمة
المنهج الرياضي	يعتمد على قوانين ظاهرية (Phenomenological) مثل القانون الأول و الثاني	يستخدم نمذجة رياضية معقدة ، ميكانيكا ، أحصائية وحسابات ديناميكية
الافتراضات	يفترض توازنا حراريا (Equilibrium) وأنظمة شبه ساكنة (Quasi-static)	يتعامل مع انظمة بعيدة عن التوازن (Non-equilibrium) وتفاعلات ديناميكية

2- التطبيقات :

المعيار	الترموديناميك الكلاسيكي	الترموديناميك المتقدم
الهندسة	المحركات الحرارية و دورة كورنو و برايتون و رانكين	أنظمة مايكرو / نانو (مثل انتقال الحرارة في المواد النانوية) . أنظمة مفتوحة بعيدة عن التوازن
الفيزياء	تحليل تغيرات الطور (Phase Transition)	ديناميك الأنظمة المعقدة (مثل البلازما ، الثقوب السوداء ، الديناميك الحراري للأنظمة الكمية)
الكيمياء	حسابات الأتزان الكيميائي	تفاعلات كيميائية غير توازنية (مثل أنظمة التفاعل - انتشار)

3- التعقيد الرياضي و الحدود

المعيار	الترموديناميك الكلاسيكي	الترموديناميك المتقدم
الحدود	يفشل في وصف الانظمة السريعة أو الصغيرة (مثل النانو) . لا يتنبأ بالظواهر غير الخطية	قادر على نمذجة الأنظمة المعقدة (مثل الميكروبات ، الأنظمة الكمية)
الأدوات الرياضية	معادلات تفاضلية بسيطة . متغيرات مجمعة	معادلات تفاضلية جزئية غير خطية . متغيرات موزعة (مثل توزيع السرعات ، التدرجات المكانية)

4.2 تحليل العمليات غير الأنعكاسية

في الترموديناميك الكلاسيكي، تُفترض العمليات في الغالب بأنها انعكاسية (Reversible) من أجل تبسيط التحليل. إلا أن معظم العمليات الطبيعية والهندسية التي تحدث في الواقع هي غير انعكاسية بطبيعتها، أي أنها تتضمن فقدًا في الطاقة المفيدة بسبب عوامل مثل الاحتكاك، التوصيل الحراري المحدود، التدفق اللزج، أو التفاعل الكيميائي السريع. ويمثل فهم العمليات غير الانعكاسية ركيزة أساسية في تحليل الأنظمة الحرارية الحقيقية.

خصائص العمليات غير الانعكاسية :

- 1_ فقدان القدرة على استعادة الحالة الأصلية دون تدخل خارجي.
- 2_ زيادة في الإنتروبيا الكلية للنظام والوسط المحيط.
- 3_ وجود مقاومات داخلية أو خارجية تمنع حدوث التوازن التام.
- 4_ وجود تشتت للطاقة في شكل حرارة غير مفيدة.

أنواع العمليات غير الأنعكاسية :

- . انتقال الحرارة بين جسمين بدرجتي حرارة مختلفتين.
- احتكاك ميكانيكي أو مائع.
- (Free Expansion) تمدد الغاز بشكل حر في وعاء مفرغ.
- التفاعلات الكيميائية غير المتوازنة.
- خلط مواد بدرجات حرارة أو تركيبات مختلفة.

المعادلة العامة للأنتروبيا :

في الأنظمة غير الانعكاسية تنطبق معادلة الانتروبيا التالية

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} > 0$$

حيث أن الزيادة في الانتروبيا تعكس الطبيعة غير الانعكاسية للعملية .

مفهوم الإنتروبيا المتولدة (Entropy Generation):

تُستخدم كمية الإنتروبيا المتولدة (S_{gen}) كمؤشر لقياس مدى "اللاتوازن" في النظام، وتعكس مقدار الطاقة التي فقدت القدرة على أداء شغل مفيد.

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}}$$

كلما زادت S_{gen} ، دل ذلك على وجود لا انعكاسية أكبر و فقدان أكبر للطاقة المتاحة .

التطبيقات الكيميائية :

1- التفاعلات الكيميائية غير المتوازنة:

تُعدّ التفاعلات الطاردة للحرارة (exothermic) والممتصة للحرارة (endothermic) أمثلة على عمليات غير انعكاسية.

تحليل الإنتروبيا المتولدة خلال التفاعل يساعد على تحديد مدى اقتراب النظام من التوازن.

2- التحولات الطورية غير المتوازنة:

مثل تكاثف البخار أو تبخر السوائل تحت ظروف غير مثالية، والتي تؤدي إلى تولد إنتروبيا بسبب عدم التوازن في الضغط أو الحرارة

3- التحليل الحراري للتفاعلات الكيميائية (Thermochemical Analysis):

يتم استخدام مفهوم الإنتروبيا المتولدة في حساب الكفاءة الترموديناميكية للتفاعل الكيميائي، وخاصة في الصناعات الكيميائية الكبيرة مثل إنتاج الأمونيا أو الميثانول.

4- أنظمة الفصل الكيميائي

مثل التقطير أو الامتصاص، حيث يُنتج عن فرق التركيز ودرجة الحرارة عمليات غير انعكاسية ينتج عنها فاقد حراري .

5- التحليل باستخدام الطاقة الحرة (Free Energy):

تُستخدم الإنتروبيا المتولدة في تقييم جدوى التفاعل الكيميائي من خلال طاقة جيبس الحرة ، حيث ترتبط اللانعكاسية بمقدار التغير في الطاقة الحرة.

5.2 الطاقة المتاحة والإنتروبيا (Exergy & Entropy Generation)

الطاقة المتاحة (Exergy) هي مفهوم مهم في الترموديناميك المتقدم، حيث تمثل كمية الطاقة المتاحة لأداء العمل عندما يكون النظام في حالة توازن مع محيطه. هذه الكمية لا تتأثر فقط بالاختلافات في الحرارة أو الضغط بين النظام والمحيط، ولكن أيضًا بالكفاءة التي يمكن أن تُحوّل بها هذه الطاقة إلى عمل مفيد. تُعرّف الطاقة المتاحة بأنها أقصى قدر من العمل يمكن الحصول عليه من النظام أثناء انتقاله إلى حالة توازن مع محيطه. يعتبر هذا المعيار أساسيًا عند تصميم الأنظمة الحرارية عالية الكفاءة.

والمعادلة الأساسية للطاقة المتاحة هي :

$$Ex = (h - h_0) - T_0(S - S_0)$$

حيث :

h و s هما المحتوى الحراري و الأنتروبي للنظام على التوالي

h_0 و s_0 هما المحتوى الحراري و الأنتروبي في حالة التوازن مع المحيط (أي الحرارة و الأنتروبي للمحيط المحيط بالنظام)

T_0 هو درجة الحرارة المحيطة

بالإضافة إلى ذلك، يُعد الأنتروبي مقياسًا آخر في الترموديناميك المتقدم، حيث يشير إلى الدرجة التي تزداد بها العشوائية أو التفكك داخل النظام. يتم استخدام الأنتروبي لتحديد مدى قرب النظام من التوازن الحراري. في هذا السياق، إنتاج الأنتروبي هو مقياس لحجم التفاعل غير العكسي في النظام، ويمكن أن يعبر عن فقدان القدرة على أداء العمل بشكل مثالي.

المعادلة الأساسية لإنتاج الأنتروبي هي :

$$\dot{S}_{gen} = \frac{\dot{Q}}{T_0} - \sum \frac{\dot{W}}{T}$$

حيث :

S_{gen} هو معدل إنتاج الأنتروبي

\dot{Q} هو معدل الحرارة المتبادلة

T_0 هو درجة حرارة البيئة المحيطة

\dot{W} هو معدل العمل الذي يتم إنتاجه أو امتصاصه من النظام

إنتاج الأنتروبي يُعتبر مؤشرًا على عدم الكفاءة في النظام، حيث تشير الزيادة في الأنتروبي إلى خسائر في الطاقة التي لا يمكن تحويلها إلى عمل مفيد.

التطبيقات و الأمثلة :

1. محطات توليد الطاقة: في محطات توليد الطاقة الكهربائية، يُستخدم تحليل الطاقة المتاحة والإنتروبيا لتحديد الكفاءة القصوى للنظام. على سبيل المثال، محطات الغاز التوربيني (Combined Cycle Power Plants) تعتبر من التطبيقات العملية التي تستخدم تقنيات تقليل إنتاج الإنتروبيا وتعظيم الطاقة المتاحة.

2. المكثفات في أنظمة التبريد: تستخدم تقنيات تقليل إنتاج الإنتروبيا في تصميم المكثفات والمبادلات الحرارية لتحسين أداء الأنظمة، حيث أن تقليل الإنتروبيا يعني تقليل الفاقد الحراري.

3. التطبيقات الصناعية: في العديد من الصناعات، يُعتبر تحسين الإنتروبيا والطاقة المتاحة أساسياً لتحقيق التوفير في استهلاك الطاقة وتقليل التأثيرات البيئية الناتجة عن العمليات الصناعية.

6.2 المعادلات الحركية وميكانيك اللاتوازن (Non-Equilibrium) (Thermodynamics & Kinetic Equations)

في الأنظمة الديناميكية الواقعية، نادرًا ما تكون العمليات حرارية في حالة توازن مثالي. ولذلك، يُعد فرع ميكانيكا اللاتوازن امتدادًا أساسيًا للترموديناميك التقليدي، حيث يهتم بوصف الأنظمة المفتوحة التي تكون بعيدة عن حالة التوازن الديناميكي وتخضع لتغيرات في الخواص مثل درجة الحرارة، الكثافة، أو التركيب الكيميائي.

ميكانيك اللاتوازن تدرس سلوك الأنظمة عندما تكون فيها التدفقات (مثل الحرارة، الكتلة، أو الزخم) والمجالات (مثل درجة الحرارة أو التركيز) غير منتظمة، وبالتالي تُنتج إنتروبيا أثناء العملية. بينما في الترموديناميك التقليدي، يُفترض أن العمليات بطيئة بما يكفي لتُعتبر متوازنة داخليًا (quasi-static)، فإن اللاتوازن يعترف بأن الكثير من العمليات العملية تكون سريعة أو معقدة للغاية بحيث لا يمكن تجاهل تأثيرات الفروقات الموضعية.

الميزة الرئيسية لهذا الفرع هو الربط بين التدفقات (fluxes) والقوى المحركة (driving forces). من أهم العلاقات في هذا السياق:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

J_i هو التدفق الحراري أو الكتلة الكتلّي أو الزخمي

X_i هو القوة المحركة الموافقة (مثل تدرج الحرارة أو تدرج التركيز)

L_{ij} هو معامل أونساغر (Onsager Coefficient) الذي يربط التدفق بالقوة، ويعتمد على خصائص المادة.

في النقل الحراري الخالص يتم التعبير عن التدفق الحراري وفق قانون فورييه:

$$\vec{q} = -k \nabla T$$

حيث

\vec{q} التدفق الحراري

k معامل التوصيل الحراري

∇T تدرج درجة الحرارة

أونساجر (Onsager's Reciprocity Relations):

هذا المبدأ ينص على أن المعاملات الحركية المتبادلة تكون متماثلة :

$$L_{ij} = L_{ji}$$

وهذا يعكس التماثل بين التأثيرات المتبادلة في أنظمة اللاتوازن، وهي نتيجة مباشرة من قوانين الفيزياء الميكروسكوبية (مثل الانعكاس الزمني).

التطبيقات :

1. نقل الحرارة والكتلة المترام (Heat and Mass Coupling): يظهر هذا عند تجفيف المواد أو في التبخير، حيث يؤثر انتقال الحرارة على تدفق المادة والعكس بالعكس.
2. الأغشية الحيوية والمفاعلات الكيميائية: تحليل اللاتوازن أساسي لتصميم نظم نقل فعالة وتحسين التحولات الكيميائية.
3. التبريد الحراري الدقيق (Micro / Nanoscale Heat Transfer): عند التعامل مع أنظمة نانوية، يصبح فهم ميكانيكا اللاتوازن ضرورياً لوصف السلوك الحقيقي للطاقة والجزيئات.

7.2 التحليل باستخدام دوال الحالة المتقدمة (Exergy, Helmholtz, Gibbs)

في الترموديناميك المتقدم، يعتبر استخدام دوال الحالة (Thermodynamic Potentials) أداة قوية لتحليل سلوك الأنظمة في مختلف الظروف. هذه الدوال تساعد في التنبؤ باتجاه التغيرات الطبيعية في النظام، وتستخدم بشكل واسع في دراسات الاتزان، العمليات الكيميائية، وتصميم الأنظمة الحرارية.

أولاً : الطاقة المتاحة (Exergy)

سبق التطرق إلى تعريف الطاقة المتاحة (Exergy)، ولكن نعيد التأكيد على أهميتها هنا بصفتها دالة حالة تربط بين الطاقة والبيئة المحيطة، وتُستخدم لتحديد الحد الأعلى للعمل الممكن استخراجه من نظام خلال انتقاله إلى حالة الاتزان مع محيطه.

ثانياً : دالة هلمهولتز (Helmholtz Free Energy)

تُستخدم دالة هلمهولتز الحرة عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة، وتُعبّر عن الطاقة المتوفرة في النظام لأداء العمل تحت هذه الشروط. تُعرف بالعلاقة:

$$F = U - TS$$

حيث :

F دالة هلمهولتز

U الطاقة الداخلية

T درجة الحرارة

S الأنتروبييا

الأشتاق التفاضل :

$$dF = -SdT - PdV$$

وبذلك، يمكننا تحديد شروط الاتزان والتغيرات التي تحدث في النظام عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة. تُستخدم دالة هلمهولتز بكثرة في الديناميكا الإحصائية وتحليل الأنظمة المغلقة.

ثالثاً : دالة جيبس الحرة (Gibbs Free Energy)

دالة جيبس الحرة هي من أهم الدوال في التحليل الديناميكي الحراري، خصوصًا في العمليات الكيميائية والأنظمة المفتوحة. تُستخدم عندما يكون الضغط ودرجة الحرارة ثابتين.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

أاشتقاق التفاضلي :

$$dG = -SdT + VdP$$

تستخدم دالة جيبس لتحديد اتجاه التفاعلات الكيميائية أو الانتقالات الفيزيائية ، فعندما يكون :

$\Delta G < 0$: العملية تلقائية

$\Delta G > 0$: العملية غير تلقائية

$\Delta G = 0$: النظام في حالة توازن

الدالة	ثابت	مفيد في تحليل
Helmholtz (F)	الحجم V ، درجة الحرارة T	الأنظمة المغلقة، الديناميكا الإحصائية
Gibbs (G)	الضغط P ، درجة الحرارة T	العمليات الكيميائية، الأنظمة المفتوحة
Exergy (Ex)	بيئة المحيط (المرجع)	الكفاءة وتحليل فقدان الطاقة

8.2 انتقال الطاقة في الأنظمة المفتوحة والمعقدة (Open Systems & Control Volumes)

في الواقع العملي، غالبية التطبيقات الهندسية لا تعمل كنظام مغلق بل كنظام مفتوح (Open System) أو ما يُعرف أيضاً باسم حجم التحكم (Control Volume)، حيث تحدث عمليات دخول وخروج للمادة والطاقة عبر حدود النظام.

تعريف النظام المفتوح:

النظام المفتوح هو ذلك النظام الذي يمكن أن يتبادل المادة والطاقة مع محيطه. ويُستخدم مفهوم حجم التحكم (Control Volume) لوصف مساحة محددة يتم من خلالها دراسة تدفقات الكتلة والطاقة.

أشهر الأمثلة تشمل: (المحركات الحرارية ، التوربينات ، الضواغط ، المبادلات الحرارية ، المضخات)

معادلة الطاقة العامة لحجم تحكم :

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} + \dot{W}_{in} - \dot{W}_{out} + \sum_{in} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) - \sum_{out} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right)$$

حيث :

E_{cv} : الطاقة داخل حجم التحكم.

\dot{Q} : معدل انتقال الحرارة.

\dot{W} : معدل الشغل.

\dot{m} : معدل تدفق الكتلة.

h : المحتوى الحراري.

v : السرعة.

z : الارتفاع، و g : تسارع الجاذبية.

الاعتبارات الأساسية للأنظمة المعقدة :

الأنظمة المعقدة لا تتطلب فقط تحليل الطاقة و الكتلة بل تشمل عوامل إضافية مثل :

- * التفاعلات الكيميائية
- * تداخلات متعددة في عمليات الدخول و الخروج
- * التغيرات الديناميكية في الضغط ودرجة الحرارة
- * التغير الزمني في الخواص الحرارية

التطبيقات النموذجية :

1- التوربينات البخارية والغازية:

- تُعد من أهم التطبيقات التي يُستخدم فيها تحليل النظام المفتوح لتحديد الأداء والكفاءة.
- يعتمد الأداء على تدفق البخار/الغاز، تغير الإنتروپيا، وضياع الطاقة.

2- المبادلات الحرارية:

- تعمل كأنظمة مفتوحة تنقل الطاقة الحرارية من تيار إلى آخر دون اختلاط مادي.
- تتطلب دراسة توزيع الحرارة والإنتروپيا داخليًا.

3- الضواغط والمضخات:

- يتم تحليل الشغل المبذول والحرارة الناتجة والنقص في الطاقة المتاحة (Exergy Destruction) بسبب اللاتوازن.

4- أنظمة الطاقة المتجددة مثل:

- أنظمة الطاقة الشمسية المركزة.
- أنظمة التبخير الحراري والامتصاص.
- أنظمة الهيدروجين والاحتراق النظيف.

9.2 نمذجة السلوك الحراري للمواد غير المثالية (Real Gases and Mixtures)

في التطبيقات الهندسية والعملية، نادراً ما تتصرف المواد كغازات مثالية. وعند التعامل مع درجات حرارة وضغوط مرتفعة أو مخاليط متعددة المكونات، تظهر الحاجة إلى استخدام نماذج الغازات الحقيقية والمواد غير المثالية لوصف السلوك الحراري بدقة.

أولاً: الغازات غير المثالية (Real Gases)

الغازات الحقيقية تنحرف عن سلوك الغاز المثالي بسبب:

- وجود قوى تجاذب أو تنافر بين الجزيئات.
- الحجم الحقيقي للجزيئات غير مهم.

لذلك، يتم استخدام معادلات الحالة المعدلة، مثل:

1-معادلة فاندر فالز (van der waals)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

حيث:

a : تمثل قوى التجاذب بين الجزيئات.

b : تمثل الحجم الحقيقي للجزيئات.

2-معادلة ريدليش-كوونغ (Redlich - Kwong)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$$

3- معادلة بنغ-روبينسون (Peng-Robinson)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$$

وهي من أكثر المعادلات استخداماً في الصناعة، خاصة في التطبيقات النفطية و البتروكيميائية

ثانياً : خواص الخلط (Mixtures)

عند التعامل مع المخاليط الغازية أو السوائل متعددة المكونات، يصبح تحديد الخصائص أكثر تعقيداً. ويتم استخدام قواعد تجريبية أو نماذج تعتمد على العلاقات الترموديناميكية.

قانون دالتون للضغوط الجزئية:

$$P = \sum_i y_i P_i$$

قانون أماعات للحجوم الجزئية:

$$V = \sum_i y_i V_i$$

الخصائص المولية الكلية للمخلوط:

$$\bar{X} = \sum_i y_i X_i$$

حيث :

y_i : الكسر المولي للمكون i

X_i : الخاصية للمكون النقي i

ثالثاً: نماذج السلوك الحراري المتقدمة :

1- معامل الانضغاط (Compressibility Factor)

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

2- الرسوم البيانية ومخططات الحالة: مثل مخطط T-s و P-h التي تُستخدم لتحديد الحالة الحرارية بدقة في نظم الطاقة.

3- برمجيات المحاكاة: يتم الاعتماد على أدوات مثل:

REFPROR

Aspen HYSYS

MATLAB Thermodynamic Libraries لتحليل ومقارنة سلوك المواد غير المثالية.

10.2 التحول الطوري والتوازن الطوري والكيميائي (Phase and Chemical Equilibrium)

في الأنظمة الحرارية المتقدمة، لا يكفي تحليل الطاقة وحدها، بل يجب فهم كيفية حدوث التحولات الطورية (مثل التبخر، الانصهار، التسامي) وكذلك التفاعلات الكيميائية تحت ظروف محددة من الضغط ودرجة الحرارة. فهم التوازن الطوري والكيميائي ضروري لتصميم المفاعلات، أنظمة الفصل، ومحطات الطاقة

أولاً: التحول الطوري (Phase Transformation)

التحول الطوري هو الانتقال من طور إلى آخر (صلب، سائل، غاز) نتيجة تغيير في الضغط أو درجة الحرارة أو التركيب. يحدث هذا التحول عندما يتغير المحتوى الطاقي للنظام بشكل يسمح بوجود أكثر من طور في وقت واحد.

شروط الاتزان الطوري:

- تساوي درجة الحرارة والضغط بين الأطوار.
- تساوي الإنتروبيا الكيميائية (أو الجهد الكيميائي μ) لكل مكون في جميع الأطوار.

معادلة كلايرون (Clapeyron Equation):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{fg}}{T \Delta v_{fg}}$$

حيث :

Δh_{fg} : حرارة التحول الطوري (مثلاً حرارة التبخر).

Δv_{fg} : الفرق في الحجم بين الطورين.

ثانياً: التوازن الطوري للمخاليط :

في أنظمة تحتوي على أكثر من مكون، يتحدد التوازن الطوري من خلال توزيع المكونات بين الأطوار المختلفة، وتستخدم لذلك مخططات الأطوار والعلاقات الترموديناميكية.

قانون راولت :

$$P_i = x_i P_i^{sat}$$

قانون هنري (للمكونات النادرة في المحلول) :

$$P_i = x_i H_i$$

ثالثاً: التوازن الكيميائي (Chemical Equilibrium) :

يحدث التوازن الكيميائي عندما يتساوى معدل التفاعل الأمامي والخلفي، ويصبح التركيب الكيميائي للنظام ثابتاً مع الزمن.

معيار التوازن الكيميائي :

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

حيث :

ν_i : المعامل الستوكيومتري للمادة i .

μ_i : الجهد الكيميائي للمادة i .

ثابت التوازن :

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)$$

أو

$$K = \frac{\prod (a_{products})^\nu}{\prod (a_{reactants})^\nu}$$

حيث a هو النشاط الكيميائي و الذي يمكن تبسيطه الى الضغط او التركيز في ظروف معينة .

العلاقة بين التوازن الطوري و الكيميائي :

في العديد من التطبيقات ، يتداخل التوازن الطوري و الكيميائي معا ، مثل :

- التقطير التفاعلي
- التفاعل في الطور السائل او الغازي
- أنظمة الامتصاص و ازالة الغازات

التطبيقات :

- تصميم المفاعلات الكيميائية الصناعية (Reactor Design)
- تحليل الاحتراق ونواتج العادم
- تقطير النفط وفصل المواد البتروكيميائية
- أنظمة الطاقة المتجددة مثل التحليل الكهربائي وإعادة التشكيل البخاري

11.2 الترموديناميك الإحصائي (Statistical Thermodynamics)

يُعدّ الترموديناميك الإحصائي أحد أفرع الترموديناميك المتقدم، ويهدف إلى تفسير الظواهر الحرارية من منظور جزيئي. بدلاً من التعامل مع المادة كوحدة متجانسة كما في الترموديناميك الكلاسيكي، ينطلق هذا الفرع من

تحليل سلوك الجزيئات الفردية باستخدام مفاهيم الاحتمالات والإحصاء، ثم يتم تعميم النتائج على النظام ككل. ويُمكن هذا النهج من فهم خصائص مثل الحرارة، الضغط، والإنتروبيا بشكل أكثر دقة، خاصة في الأنظمة المعقدة أو صغيرة الحجم.

الفرق بين الترموديناميك الكلاسيكي و الأحصائي :

الخاصية	الترموديناميك الكلاسيكي	الترموديناميك الأحصائي
المنهج	تجريبي - مايكروسكوبي	أحصائي - مايكروسكوبي
الأساس	دوال الحالة و القوانين الأربعة	ميكانيكا الكم و الاحتمالات
تحليل الأنتروبيا	دالة حالة غير محددة التفاصيل	دالة تعتمد على عدد التوزيعات الممكنة للجزيئات
قابلية التطبيق	أنظمة كبيرة في حالة توازن	أنظمة صغيرة أو في حالات أنتقالية

مفهوم الحالات المجهرية (Microstates) والماكروسكوبية (Macrostates):

الحالة الماكروسكوبية: هي الحالة التي توصف بمتغيرات مثل الضغط، الحجم، ودرجة الحرارة.

الحالة المجهرية: هي التوزيع المحدد للجزيئات ضمن تلك الحالة الماكروسكوبية.

وعدد الحالات المجهرية الممكنة Ω التي تقابل حالة ماكروسكوبية واحدة هو مفتاح لفهم الإنتروبيا:

$$S = k_B \ln \Omega$$

حيث :

S الأنتروبيا

Ω عدد الحالات المجهرية الممكنة

k_B ثابت بولتزمان

التوزيعات الاحصائية المهمة :

توزيع بولتزمان (Boltzmann Distribution)

يصف احتمالية وجود جزيء في حالة طاقة معينة في نظام حراري.

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}$$

حيث :

E_i : طاقة الحالة

T : درجة الحرارة المطلقة

Z : دالة التقسيم (Partition Function).

دالة التقسيم (Partition Function):

تستخدم لحساب الخواص الحرارية الكلية للنظام .

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

تطبيقات كيميائية للثرموديناميك الاحصائية :

- حساب ثوابت الاتزان الكيميائي باستخدام دوال التقسيم.
- تحليل التفاعلات الجزيئية وتحديد احتمالية وجود الجزيئات في حالات طاقة معينة.
- تفسير التحولات الطورية مثل الذوبان والتبخير عند المستويات الجزيئية.
- تحديد الحرارة النوعية للمركبات من التذبذبات الجزيئية.

المصادر

1. O. A. Al-Hazazi, Chemical Thermodynamics, Chapter 8, [PDF]. Available: Uploaded private document.

2. F. H. Hussein, Mabadi' Al-Thermodynamics (1), [PDF]. Unpublished manuscript, private copy, Apr. 2025.

3. R. K. S. Al-Fahdawi, Muhadarat Al-Thermodynamics, Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Anbar, 2015–2016. [PDF]. Unpublished lecture notes.

4. P. Atkins and J. de Paula, Physical Chemistry, 9th ed., Oxford University Press, 2010.

5. A. Bejan and G. Tsatsaronis, Thermal Design and Optimization, John Wiley & Sons, 1996.

6. H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd ed., Wiley, 1985.

7. Y. A. Çengel and M. A. Boles, Thermodynamics: An Engineering Approach, 9th ed., McGraw-Hill Education, 2019.

8. J. R. Elliott and C. T. Lira, Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, 2nd ed., Prentice Hall, 2012.

9. D. Kondepudi and I. Prigogine, Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures, 2nd ed., Wiley, 2015.

10. T. J. Kotas, *The Exergy Method of Energy Systems Analysis*, McGraw-Hill, 1985.
11. M. J. Moran, H. N. Shapiro, D. D. Boettner, and M. B. Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 8th ed., Wiley, 2015.
12. M. J. Moran and H. N. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 7th ed., Wiley, 2010.
13. M. J. Moran, H. N. Shapiro, D. D. Boettner, and M. B. Bailey, *Principles of Engineering Thermodynamics*, 7th ed., Wiley, 2011.
14. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice Hall, 1999.
15. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, 2000.
16. S. I. Sandler, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, 4th ed., Wiley, 2006.
17. J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, 2005.
18. R. E. Sonntag and C. Borgnakke, *Introduction to Engineering Thermodynamics*, 2nd ed., Wiley, 2009.
19. R. E. Sonntag, C. Borgnakke, and G. J. Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics*, 8th ed., Wiley, 2012.
20. S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, 1984.

21. S. M. M. S. Khayal, "الفصل الأول: القانون الأول للديناميكا الحرارية"، جامعة " وادي النيل، كلية الهندسة والتقنية، قسم الهندسة الميكانيكية، عطبرة، السودان، سبتمبر ٢٠٢١. متاح عبر البريد الإلكتروني: osamamm64@gmail.com أو osamakhayal66@nilevalley.edu.sd.

22. A. K. Jasim, "Thermodynamics (الترموديناميك)," College of Education, Physics Department, Morning Study, 3rd Stage, 2020-2021.

23. B. H. Al-Sadr, S. R. Salman, K. I. Al-Aani, and H. A. Al-Hussein, Thermodynamics. College of Science, Department of Chemistry, University of Baghdad, Iraq, [unpublished academic material].

24. I Believe in Science, "القانون الثالث للديناميكا الحرارية" [Online]. Available: <https://www.ibelieveinsci.com>. [Accessed: Apr. 13, 2025].