

مبادئ الديناميكا الحرارية Les Principes de la Thermodynamique

① المبدأ الأول للديناميكا الحرارية: مبدأ إرhaltung الطاقة.

② مبدأ التكافؤ Principe de l'équivalence

في الطول الحر الميكانيكية العفوية (عدم وجود الاحتكاك) الطاقة الميكانيكية تبقى محفوظة، كذلك في الطول الحر التي يكون فيها التبادل الحراري بين عدة أجسام والتي تؤدي إلى التوازن الحراري فيما بينها أيضا كذلك أن كمية الحرارة تبقى محفوظة.

لكن توجد في الطبيعة طول حر يكون خد لها تبادل في الطاقة الميكانيكية والحرارية فالدرجات المعقدة للطول الحر الميكانيكية والحرارية أدت إلى النتيجة كون الطاقة الميكانيكية والطاقة الحرارية ما لهما الآسدة لأن من الطاقة مرتبطتين ببعضهما البعض بحيث يمكن لها التحول من شكل إلى آخر.

Dans les machines thermiques, dans la machine à vapeur notamment, il y a création continue de travail mécanique. Les machines consomment du combustible qui fournit de la chaleur à la machine.

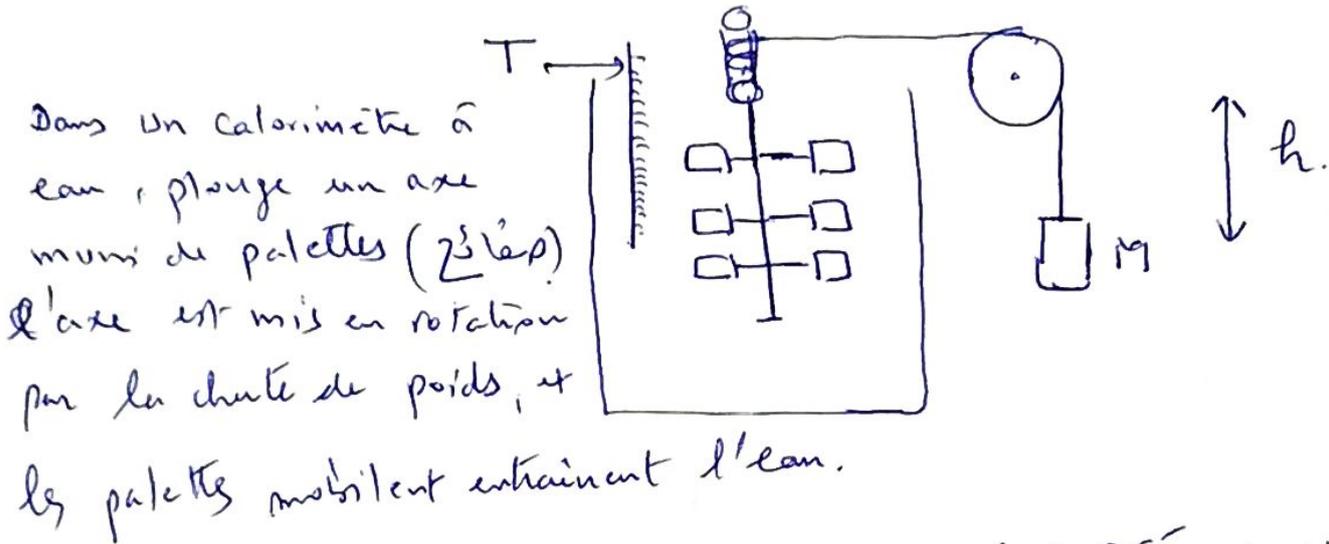
مبدأ التكافؤ Principe d'équivalence

لها جملة مادية تخضع لدورة كاملة من التحويلات والتي خد لها يتم تبادل للعمل الميكانيكي والحرارة مع الوسط الخارجي، فإنه توجد نسبة ثابتة بين إشارات ومقادير العمل الميكانيكي المتبادل وكمية الحرارة المتبادلة وهذه النسبة لها قيمته مطلقة (ثابتة) مهما كانت التركيبة الكيميائية والفيزيائية للجملة وهكذا كان اتجاه التبادل.

"Lorsqu'un système matériel parcourt un cycle de transformations au cours duquel il y a échange de travail et échange de chaleur avec le milieu extérieur (sans échange d'autre forme d'énergie) il existe un rapport constant entre les signes et les grandeurs des quantités (17) de travail et chaleur échangées.

le rapport a une valeur universelle quel que soit la structure physique et la composition chimique du système qui assure cet échange et quel que soit le sens de l'échange

كانت هناك عدة تجارب للتأكد من هذا المبدأ أشهرها كانت لجول، التي دبرها
 خذ لها (1843 - 1878) كيف يتحول العمل الميكانيكي إلى حرارة.



العمل الميكانيكي $w = Mgh$ والارتفاع h = العمل المبذول
 زيادة في درجة حرارة الماء داخل الطبق
 $w = Mgh$

la quantité de la chaleur produite par le brassage du liquide est:

$Q' = \mu(t - t_0)$

t : température après brassage.
 t_0 : température initiale

* Dans les expériences primitives l'élévation de température de l'eau du calorimètre était très faible après une seule chute. Joul répétait l'opération de chute une vingtaine de fois et mesurait, avec un thermomètre précis, l'élévation de la température de l'eau du Calorimètre à la fin des opérations répétées.

العمل المبذول $w = Mgh$ والارتفاع h = العمل المبذول
 زيادة في درجة حرارة الماء داخل الطبق
 أثناء تبريد الماء، فإنه يفقد الحرارة إلى الوسط الخارجي
 ⇒ Pendant ce refroidissement, il cède au milieu extérieur
 ⇒ la quantité de chaleur (18)

$$Q' = \mu (t - t_0)$$

la relation entre w et Q' :

Joule et ses collaborateurs ont varié les expériences de brassage en opérant sur plusieurs liquides différents (eau, mercure, lipides organiques) et en variant la nature et la forme des palettes (bois, fer, ...).

ils ont trouvé dans toutes les expériences la même valeur pour le rapport:

$$\frac{W}{Q_1} = J.$$

"équivalent mécanique de la calorie".

$$1 \text{ joule} = 10^7 \text{ ergs}$$

$$J = 4,186 \text{ joules/calorie}$$

(CGS)
petite

- la petite Calorie (1 cal) représentant la quantité de chaleur nécessaire pour élever de $14,5^\circ\text{C}$ à $15,5^\circ\text{C}$ la température d'un gramme d'eau.

Convention de signe:

Dans les phénomènes de dissipation d'énergie mécanique, le travail w est fourni par le milieu extérieur au système. la chaleur Q' est cédée par le système au milieu extérieur.

la relation d'équivalence s'écrit:

$$\frac{W}{Q_1} = J \Rightarrow W - JQ' = 0.$$

Nous convenons de compter positivement par la suite les énergies reçues par le système:

W énergie mécanique reçue par le système.

$Q = -Q'$ " calorifique reçue "

Q' " " cédée "

Avec ces conventions la relation d'équivalence:

$$W + JQ = 0$$

cette relation exprime que la chaleur est une forme d'énergie au même titre que les énergies mécaniques.

Il est rationnel d'exprimer toutes les formes d'énergies dans la même unité, par exemple en joules, c'est la convention adoptée par la plupart des auteurs modernes. Elle revient à poser égale à 4,186 joules la chaleur spécifique d'eau. Dans ce cas J devient égal à l'unité. $J=1 \Rightarrow$ $W + Q = 0$

"Lorsqu'un système subit un cycle de transformation, la somme algébrique des énergies mécaniques et calorifiques fournies par le milieu extérieur au système est nulle."

"إذا خصت جولة لدورة من التحويلات فالمجموع الجبري للطاقة الميكانيكية و الحرارية المكتسبة (المقدسة) من الوسط الخارجي معروف"

$W > 0 \rightarrow$ reçoit du travail et il cède de la chaleur.

$Q < 0$

وقدمنا الدالة من هذا المبدأ في حالة الآلة في الحرارة

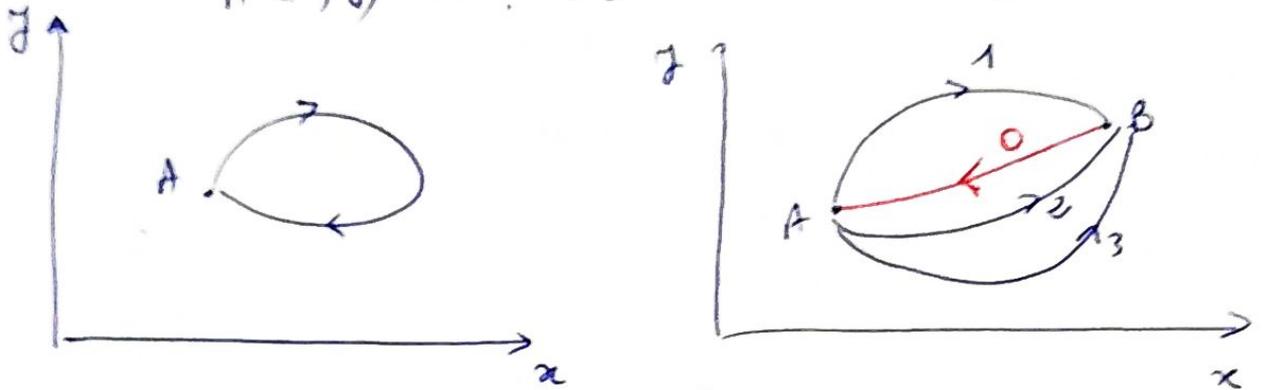
$(W < 0, Q > 0) \leftarrow$ الدالة مستقلة عن اتجاه التبادل.

Ces on le système reçoit de la part du milieu extérieur de la chaleur et il cède au milieu extérieur du travail, machine à vapeur qui est productrice de travail et qui consomme de la chaleur.

مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية -
Principe de l'état initial et l'état final

حسب مبدأ التكمالو له الشكل: $W + Q = 0$ يطبقه في جملة
تخضع إلى دورة من التحويلات

إذا كانت حالات التوازن الحراري تتعلق بمتغيرين مستقلين (x, y) مثلاً (P, V) يمكن تمثيل حالة توازن بنقطة $A(x, y)$



نفرض أن الجسم تنتقل من حالة التوازن $A(x_1, y_1)$ إلى حالة التوازن $B(x_2, y_2)$

وفق عدة تحويلات $3 > 2 > 1$

le bilan des échanges d'énergie entre A et B en général donne $w + Q \neq 0$.

$$(w+Q)_1 + (w+Q)_0 = 0.$$

$$(w+Q)_2 + (w+Q)_0 = 0.$$

$$(w+Q)_3 + (w+Q)_0 = 0.$$

لدينا حسب مبدأ التكاثر:

إذا كانت النقاط A و B تمثل حالات توازن ديناميكي حراري للجسم

$$\Rightarrow \boxed{(w+Q)_1 = (w+Q)_2 = (w+Q)_3} \leftarrow (w+Q) \text{ مستقل}$$

من طبيعة التحويلة التي تنقل الجسم من الحالة A إلى الحالة B، ويتعلق فقط بالحالة الابتدائية A والجزئية B.

ملاحظة: w_{AB} يتعلق بالتحويلة } لكن $(w+Q)$ مستقل عن التحويلة
 Q_{AB}

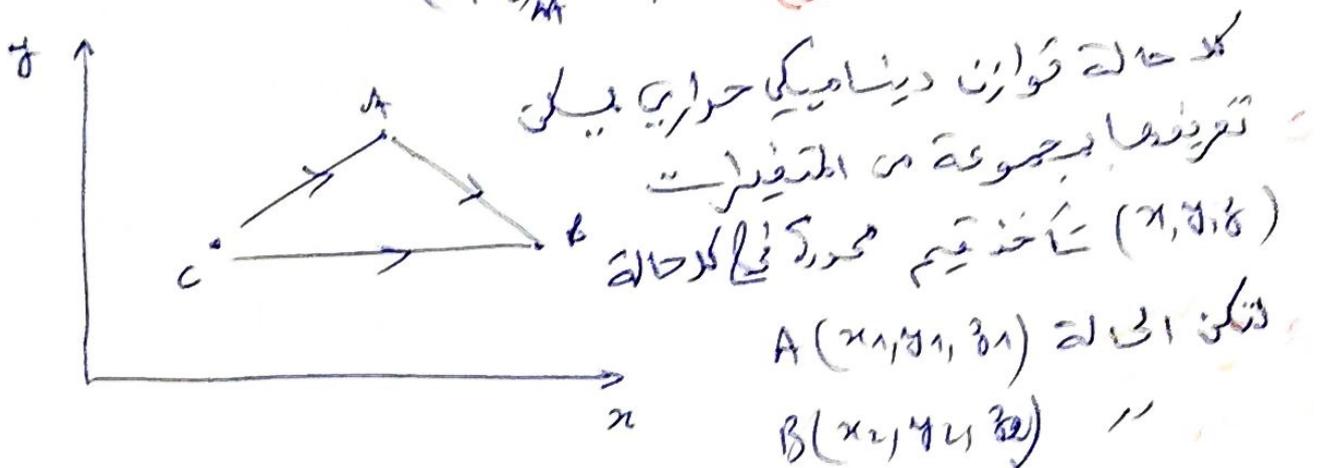
"Lorsqu'il existe plusieurs modes de transformations pour faire passer un système d'un état d'équilibre A à un état d'équilibre distinct B, la somme $(w+Q)$ est indépendante du mode de transformation et ne dépend que de l'état initial et de l'état final."

الطاقة الداخلية و الإنتالبي (المحتوى الحراري) المحصلة
L'énergie interne et enthalpie d'un système.

لقد رأينا سابقاً أن المقدار $(w+q)$ مستقل عن طريقة التحول الإنتقالي
 الجسملة من حالة التوازن A إلى حالة التوازن B، وهذا يتعلق فقط بالحالة
 الابتدائية والحالة النهائية A و B، بحيث يمكن أن نعرف دالة حالة
 $function\ d'état$ تسميها الطاقة الداخلية Energie Interne بحيث

$$(w+q)_{AB} = U(B) - U(A) = \Delta U$$

هذا الاختيار مقبول من المبدأ الأول للديناميك الحرارية
 (مبدأ التكافؤ) $(w+q)_{AB} = 0$



العبارة $(w+q)$ يمكن اعتبارها دالة للمتغيرات $(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$
 $(w+q)_{AB} = \phi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$
 نعتبر حالة توازن شائعة C (x_0, y_0, z_0)

$$(w+q)_{CA} + (w+q)_{AB} = (w+q)_{CB}$$

$$\Rightarrow (w+q)_{AB} = (w+q)_{CB} - (w+q)_{CA}$$

$$\Rightarrow \phi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) = \phi(x_2, y_2, z_2; x_0, y_0, z_0) - \phi(x_1, y_1, z_1; x_0, y_0, z_0)$$

L'état C est un état arbitraire.

تتفق هذه النتيجة مع حالة توازن مرجعية، الحالة C المتغيرات x_0, y_0, z_0 التي تعرف الحالة C يمكن اعتبارها ثابتة بحدوثها نسبة لكل الحالات

⇒ l'expression $\phi(x, y, z; x_0, y_0, z_0)$ où x, y, z sont des variables et x_0, y_0, z_0 des constantes pourra être simplifiée et écrite sous la forme $U(x, y, z)$.

$$\Rightarrow \phi(x, y, z; x_0, y_0, z_0) \equiv U(x, y, z)$$

$$\Rightarrow (W + Q)_{AB} = U(x_2, y_2, z_2) - U(x_1, y_1, z_1)$$

$$\boxed{(W + Q)_{AB} = U(B) - U(A) = \Delta U}$$

الدالة U تسمى دالة الطاقة الداخلية.

$$U(x_0, y_0, z_0) = 0 \quad C \text{ بالنسبة للحالة المرجعية}$$

- Mais tant que le choix de l'état de référence est laissé arbitraire
 ⇒ la fonction U reste indéfinie.

⇒ Seule la différence ΔU entre 2 états est parfaitement définie:

$$\boxed{U(B) - U(A) = (W + Q)_{AB}}$$

Relation indépendante de l'état de référence.

Définition d'une fonction d'état. Fonction Enthalpie:

* تعريف دالة حالة: دالة الانتالبي (المحتوى الحراري).

كل مقدار من الطاقة الداخلية U الذي يعبر عنه (وصفه) بدلالة المتغيرات الماكروكوبية التي تميز حالة توازن جملة ديناميكية حرارية \llcorner

نسميه دالة حالة **Function d'état** أو كل مقدار يكون دالة للمتغيرات المستقلة يمكن اعتباره دالة حالة مثل الجداء PV يلعب دور دالة حالة **Function d'état**

توجد هناك دالة حالة مهمة جداً تسمى الانتالبي **Enthalpie** (المحتوى الحراري) لرمزها H وسادها:

$$\boxed{H = U + PV}$$

Deux cas particulièrement importants:

حالتين خاصتين:

$U(B) - U(A) = (W + Q)_{AB}$ نعتبر الدقة العامة

$= W_{AB} + Q_{AB}$

Supposons que les seules forces qui donnent lieu à du travail mécanique soient les forces de pression :

$W_{AB} = - \int_A^B P dV$

$\Rightarrow U(B) - U(A) = - \int_A^B P dV + Q_{AB}$

1/ Transformation isochore قوية ذات حجم ثابت

les états A et B correspondent au même volume $\Rightarrow W_{AB} = 0$ ($V = \text{cte}$)

$\Rightarrow \Delta U = U(B) - U(A) = Q_{AB}$

" خلال قوية ذات حجم ثابت كمية الحرارة المكتسبة من الوسط الخارجي تساوي التغيير في الطاقة الداخلية للجسم "

" Dans une transformation à volume constant, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne "

2/ Transformation isobare (à pression constante):

الحالة الأولية والوسطية والنهاية لنفس الضغط أو $P = \text{cte}$

$W = - P \Delta V$

$\Rightarrow U(B) - U(A) = Q_{AB} - P(V_B - V_A)$

$\Rightarrow (U(B) + PV_B) - (U(A) + PV_A) = Q_{AB}$

$\Rightarrow Q_{AB} = (U + PV)_B - (U + PV)_A = H(B) - H(A)$

$\Rightarrow Q_{AB} = \Delta H$

" Dans une transformation à pression constante la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie "

ليكن dW كمية العمل المتناهية في الصغر (infinitesimale) للعمل المنجز من طرف الوسط و dQ كمية الحرارة المتناهية للصغر كذلك المصولة.

في هذه الحالة يمكن تعريف $\Delta U = (w + Q)_{AB}$ و هي العبارة الخاصة

(adaptée) لتحويل مقاسات: $dU = dQ + dW$

وتمثل التغير في الطاقة الداخلية للجملة الموافقة لتغيرات متناهية للصغر Q و w .

($\Delta U = (w + Q)_{AB}$: c'est l'expression adaptée à des transferts d'énergie mesurables).

ملحوظات: Par convention, nous appelons dQ la quantité de chaleur fournie au système, et dW le travail exercé sur le système.

* $dQ > 0 \Rightarrow$ quantité de chaleur transférée au système \Rightarrow contribue à une augmentation de l'énergie interne.

* $dQ < 0 \Rightarrow$ cela signifie que la quantité de chaleur s'est échappée du système \Rightarrow à une diminution de l'énergie interne.

* $dW > 0 \Rightarrow$ on a exercé un travail sur le système \Rightarrow augmentation de l'énergie interne.

* $dW < 0 \Rightarrow$ le travail a été exercé par le système sur le milieu extérieur \Rightarrow diminution de l'énergie interne.

معادلة الحالة والنفاذ التام -
Fonction d'état et différentielle totale (exacte)

تكون دالة الطاقة الداخلية $U(V, T)$ دالة لدرجة الحرارة T والحجم V عند تغير في V يوربا إلى تغير في دالة الحالة لا يجب:

$$U(V+dV, T) = U(V, T) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

تغير في $T \Leftarrow$ يوربا إلى تغير في دالة الحالة لا يجب:

$$U(V, T+dT) = U(V, T) + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$U(V+dV, T+dT) = U(T, V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

التغير في الطاقة الداخلية بين الحالتين المعرفتين بـ (V, T) و $(V+dV, T+dT)$ هنا هي للمفر نكتبه هكذا:

$$dU = U(V+dV, T+dT) - U(V, T) =$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

← L'interprétation de cette équation est tout à fait claire, elle dit simplement que (dans un système fermé, composition constante) toute variation infinitésimale de U est proportionnelle aux variations infinitésimales du volume V et de la température T . Les coefficients de proportionnalité sont les dérivées partielles qui ont souvent une signification physique.

Par ex: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ou va voir sa signification physique plus loin.

للتغير كقول dU هنا هي التغير في الطاقة فنقول ان dU هو
تفاضل U مع T و V (différentielle exacte)

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

المتكافئ بين المتغيرات الخفية:

les dérivations partielles peuvent être faites dans n'importe quel ordre:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

ou bien $\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x \Rightarrow df$ est une différentielle exacte.

\Rightarrow possible d'intégrer sans préciser le chemin suivi.

مثال:

واحد غرام من غاز مثالي معادلة حالته هي: $PV = rT$ موجود تحت

شروط أولية P_1, V_1, T_1 يفصل بطريقة مكثومة حتى يصبح حجمه

$V_2 = aV_1$ ($a < 1$) إذ ذل يصبح ضغطه مساويا لـ P_2 ودرجة حرارته مساوية لـ T_2 .

1- نذكر أنه خلال تحويل عنصري لغاز مثالي فإن:

$$\begin{cases} dQ = C_v dT + l dV \\ dQ = C_p dT + h dp \end{cases}$$

حيث $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$, $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

$$dU = C_v dT + (l - P) dV$$

$r = C_p - C_v$, $l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$

2- باستعمال قانون جول للغاز المثالي، برهن أنه خلال هذه التحويلة يكون

لدينا: $TV^{\gamma-1} = \text{cte.}$

3- أجب w_1 المستعمل خلال هذه التحويلة بدلالة r, T_1, γ و a .

4- نبقى الضغط P_2 ثابت ونبرد الغاز حتى درجة الحرارة T_1 فيصبح حجمه V_3 . (5) : اجب V_3 بدلالة V_1 و a . (6) اجب كمية الحرارة Q_2 (بدلالة C_p, r, T_1, γ, a).

3- يتعرض الغاز لإمتداد تحت درجة حرارة ثابتة وعكوس ليصده إلى الحجم V_1 . (4) ما هو الضغط النهائي؟ (5) اجب العمل w_3 (بدلالة r, T_1, γ و a) وكمية الحرارة Q_3 (بدلالة r, T_1, γ و a) خلال التحويلة الأخيرة.

4- ادرس تغير الطاقة خلال هذه التحويلة.

5- ارسم هذه الدورة في مخطط Clapeyron