ص ١ - ب
97 - 85

تمهيد :

تشمل الديناميكا الحرارية انتقال الحرارة من وإلى المادة في إحدى حالاتها المدروسة : الصلبة والسائلة والغازية ؛ كل على حدة أو عند حدود التحول من حالة إلى أخرى :

i) صلب إلى سائل (الإسالة)
ii) سائل إلى غاز (التبخر)
iii) صلب إلى غاز (التسامي)
iv) غاز إلى سائل (التكثف)
v) سائل إلى صلب (التجمد)

وتشمل الدراسة كذلك الشغل وخواص المادة الناتج عن علاقة بين كمية الحرارة والشغل وتحديد انتقال الحرارة من أو إلى الجسم ، ويرمز للحرارة المنتقلة بالرمز Q (الحرارة المنتقلة إلى النظام موجبة) ؛ وبالرمز W إلى الشغل المبذول (الشغل الذي يبذله النظام موجبا) ، كما نرمز للطاقة الداخلية للنظام بالرمز U والطاقة الكلية بالرمز E ، وللحجم بالرمز V وللضغط بالرمز P ، ولدرجة الحرارة المطلقة بالرمز T ؛ وقد سبق أن تعرضنا كثيرا لبعض هذه الرموز ، وتشمل الدراسة كذلك حالات المادة المدروسة كما ذكرنا وهي :

1 - الحالة الغازية : وتكون فيها قوى التجاذب بين جزيئات المادة المشكلة للغاز ضعيفة جدا وتأخذ الغاز شكل الإناء الحاوي له وتكيف تغير حجمه وخضوعه لسهولة .

2 - الحالة السائلة : وتكون قوى التجاذب بين جزيئات المادة المشكلة للسائل معتبرة ولكنها وسطية بين الحالة الغازية والحالة الصلبة وتأخذ السائل شكل الإناء الحاوي ، ويتم بصعوبة تغير حجم السائل قليلا ولا تعتبر السوائل تامة السيولة فتسمى موائع نظرا لخاصية اللزوجة التي تجعل انسيال طبقاتها لا يتم بنفس المعدل ، بالإضافة إلى ظاهرة الشد السطحي (Surface Tension) التي تجعل سطح الماء يكون ذو مستوى مختلف عند ملامسته لجدران الإناء الحاوي وتنتج عنه قوى لبقية أجزاء سطح المائع .

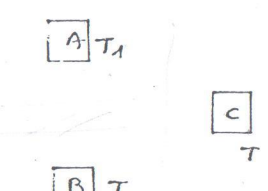
3- الحالة المعلقة : من صفة الحالة يحتفظ الجسم بشكله والاعلاقة له بشكل الإناء الحاوي له وذلك لصغر القوى الجزيئية، وفي صفة الحالة تكون قوى التجاذب الجزيئية كبيرة جداً، لذلك فتغيير شكل الجسم في صفة الحالة يتم بصعوبة أكبر منه في الحالتين السابقتين للمادة.

وعند دراسة الديناميكا الحرارية يتم انتقال الحرارة من والى النظام تحت الدراسة ويتم صفة الانتقال خاضعاً للقوانين التالية:

0- القانون الصفري للديناميكا الحرارية: ويوضح تفسيره في شكل (41) وينص على مايلي:

"اذا ساوت درجة حرارة كل من جسمين مع جسم ثالث، فإنه كلا الجسمين يكون في حالة اتزان من درجة الحرارة مع الآخر"

ويوضح شكل (41) ذلك:



يوضح القانون الصفري للديناميكا الحرارية شكل (41)

فإذا كان:

$T_1 = T$,

$T_2 = T$

فإن: $T_1 = T_2$

1- القانون الأول للديناميكا الحرارية:

وينص على مايلي: "تكامل الحرارة يتناسب مع تكامل الشغل خلال دورة"، ويكتب كما يلي:

$$J \oint \delta Q = \oint \delta W$$

حيث: J ثوابت تحويل وتساوي 4.18 جول/سعر.

إذا أخذت وحدات كمية الحرارة بالسعر ووحدات الشغل بالجول، وتختلف الأمر إذا أخذنا وحدات كمية الحرارة هي الوحدة البريطانية BTU؛ أما إذا أخذنا وحدة كمية الحرارة باعتبارها إحدى صور الطاقة بالجول مثلاً مثل وحدة الشغل، فإنه لا يعتبر لاعتبار معامل التناسب J.

ويصبح صيغة القانون الأول للديناميكا الحرارية هي:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

2- القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

عندما تتلامس جسمان أحدهما بارد والآخر ساخن، وبدون بذل أي شغل خارجي؛ فإنه الجسم الساخن يبرد؛ إنه تنتقل طاقة حرارية منه الى الجسم البارد حتى تعادل الى نفس درجة الحرارة؛ وتسمى صفة الحالة حالة الاتزان الحراري؛ شريطة أنه تكون النظام المكون منهما معزولاً؛ وللقانون الثاني منظوران أساسيان:

أ- منظور كلفن - بلانك: "يستحيل الحصول على شغل ميكانيكي من جسم عند تبريده الى درجة حرارة أقل من أكثر الأجسام المحيطة به برودة".

ب- منظور كلاوزيوس: "يستحيل لأي آلة حرارية نقل حرارة من جسم بارد الى آخر ساخن دون الاستعانة بشغل خارجي".

3- القانون الثالث للديناميكا الحرارية: وقد جاء من نادي الأمير بنظرية "نرنست" الحرارية، وينص على: "انعدام كمية الحرارة المنتقلة الى نظام تعمل عند الصفر المطلق".

وسنناقش كل قانون على حدة؛ ولا يخلو ذكرهما أهمية فائقة ويعرف علم الحرارة والشغل (الديناميكا الحرارية) على انه علم الطاقة والمقصود الحراري (Entropy) كما سيتضح لنا من دراستنا فيما بعد.

المقومات الأساسية للديناميكا الحرارية:

لقد درسنا الديناميكا الحرارية الى أهم القوانين الأساسية سالفة الذكر؛ وكذلك إمكانية تطبيقها تطبيقاً سلمياً على النظام؛ ولذا يجب علينا ذكر بعض المقومات الأساسية التي تحدد الطريقة كوصف إمكانية

يقال ان النظام قد حالة اتزان ديناميكي-حراري اذا كان في حالة اتزان "حراري وميكانيكي وكيميائي" في آن واحد، وتثبت قيم خواصه مع الزمن بالمفهوم السابق للخواص الاستاتيكية والتركيبية؛ فاذا تركنا نظاما معزولا فترة من الزمن؛ فانه خواصه تتغير مع الزمن؛ فاذا افترضنا انه درجة حرارة احدى نقط النظام تختلف عن بقية النظام؛ فانه سيحدث انتقال حراري بمعدل متناقص الى ان تتساوى درجة حرارة جميع نقط النظام ويقال ان النظام اصبح في حالة توازن حراري؛ واذا كان هناك اختلاف في الضغط (مفهوم ميكانيكي) فانه النظام يتمدد او ينكمش الى ان يصل الى حالة من تساوي الضغط ويقال ان النظام اصبح في حالة اتزان ميكانيكي، واذا احتوى النظام على مواد تتفاعل كيميائيا؛ ننتظر حتى تنتهي التفاعلات الكيميائية لتستقر حالة النظام بتكوين واستقرار المكونات الجديدة (نواتج التفاعل) ويقال للنظام عندئذ انه في حالة اتزان كيميائي؛ والنظام اخيراً وهو في حالة اتزان (حراري وميكانيكي وكيميائي) معاً يقال انه في حالة اتزان ديناميكي حراري.

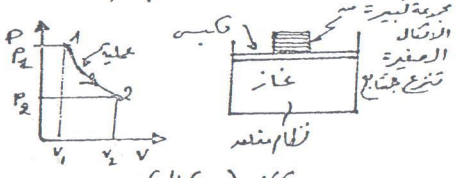
أ - العمليات والدورات :

سنعرف للنظام مفاهيم كالاتي :

i) العملية (process) ii) الدورة (Cycle)

i) العملية (الاجراء)

عندما تتغير خاصية من خواص النظام أو أكثر فانه حالة النظام تتغير، ويقال عندئذ مجموعة متتالية من الحالات التي يمر بها النظام بالعملية؛ ويوضح شكل (46) العملية (تغير خاصيتي الضغط والحجم لنظام ما) وتغير حالة النظام اثناء العملية (الغاز بالضغط تأثره



شكل (46)

أو تأثيره من الوسط المحيط به، وخير مثال على ذلك النظام المعزول.

وتنقسم العمليات الى : أ) عمليات قابلة للعكس (reversible process)
ب) عمليات غير قابلة للعكس (irreversible process)

أ) العمليات القابلة للعكس

تتم هذه العمليات بحيث تكون خواص النظام متجانسة خلال كل نقطة من نقط العملية، وتتغير بانتظام بمعنى انه اذا ترك النظام ليعود تلقائيا الى سيرته الاولى فانه يعود بعملية مطابقة للسابقة (على نفس المسار).

ب) العمليات غير القابلة للعكس

تتم هذه العمليات بحيث تتغير خواص النظام عند النقط المتجاورة بطريقة مفاجئة بحيث اذا ترك النظام ليعود تلقائيا الى سيرته الاولى فانه لا يعود على نفس المسار، ومثال ذلك حالة الكابس الذي يتم ضغط الغاز بشدة الى الاسفل بحيث ان الضغط ودرجة الحرارة والكثافة تحت الكابس مباشرة تكون لحظة الدفع اكبر بكثير من بقية مناطق النظام، واذا ترك النظام ليعود تلقائياً الى سيرته الاولى لم يعود على نفس المسار، وفي حالة الدفع هذه لاحظ التغير عند خاصية اجمالية للنظام فهو غير متوازن؛ فمن الصعب مناطقة الملامسة للكابس لأخواص تختلف كثيراً عن بقية مناطقه (حيث سرعة النظر الجزيئية).

ومثال على تغير الحالة بعملية شبه عكسية هو الموضح في شكل (46) السابق، وذلك بنزع الاثقال الصغيرة واحدة تلو الاخرى، والانتظار في كل مرة حتى تتجانس الخواص في جميع اجزاء النظام لنصل نقطة جديدة من نقط المسار، وهكذا حتى نصل الى نقطة الحالة النهائية (2) بدءاً من نقطة الحالة الابتدائية (1)، ونؤكد هنا على الشروط اللازمة لاجراء عملية قابلة للعكس؛ وهي :

1) ان تختلف الضغط ودرجة الحرارة عندان خطوة من خطوات العملية عن الخطوة السابقة لها اختلافا كبيراً
2) ان تتم العملية ببطء شديد
3) ان تكون جميع اجزاء المركبة خالية من الاحتكاك.

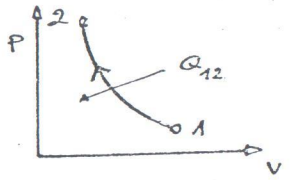
ii) الدورة : الدورة عبارة عن مجموعة من العمليات المتتالية تجرى على النظام بحيث تعيده في نهاية العملية الأخيرة الى حالته الأولى قبل اجراء العملية الأولى من العمليات (عمليات الدورة)

بحيث ان التغير الكلي في قيمة كل خاصية من خواص النظام خلال دورة كاملة يساوي صفراً ؛ واذا رمزنا للخاصية بالرمز ϕ فان :

$$\int_{\text{خلال دورة}} d\phi = \oint d\phi = 0$$

6- الحرارة (heat) :

تعرف الحرارة على انها صورة الطاقة التي تنتقل عبر حدود النظام نتيجة لوجود فرق في درجة الحرارة بين النظام والمحيط به وسوف نعتبر كمية الحرارة التي تنتقل الى النظام بالاشارة موجبة وعكس ذلك التي تغادر النظام بالاشارة سالبة ؛ والحرارة دالة في المسار ولذلك تفاضلها غير تام (او كما يقال تفاضل على المسار) ؛ كما موضح شكل (47)



شكل (47)

7- المادة النقية (pure matter) :

تعرف المادة النقية بانها المادة المتجانسة التركيب الكيميائي بغض النظر عن الطور (صلب كامل سائل او غازي) وامثلته ذلك :

i) ان خليط الماء والثلج او الماء والبخار كل منهما مادة نقية .

ii) خليط الهواء الغازي والهواء السائل هو مادة غير نقية ، وذلك لاختلاف التركيب الكيميائي لكل من الهواء الغازي والهواء السائل ؛ وانه كما نطلق على خليط الهواء مجازاً مادة نقية نظراً لانه يحقق خواص المواد النقية نظراً لعدم اختلاف الطور (يتكون خليط الهواء من غازات مختلفة)

8- الغازات المثالية :

يعرف الغاز المثالي : بانه الغاز الذي يمثل عند دراسة حالته عالي : i) حجم جزيئات الغاز بالنسبة لحجم الوعاء الحاوي

ii) قوى التجاذب بين جزيئات الغاز .

وتخضع الغازات جميعها بطريقة مقبولة عند الضغوط ودرجات الحرارة المنخفضة لمعادلة الحالة (القانون العام) للغازات المثالية ، وهي :

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT = m\bar{R}T$$

حيث : $\bar{R}$ ثابت الغاز ؛ R ثابت عام للغازات

$$\bar{R} = \frac{R}{M}$$

ويوضح شكل (48) عمليات تساوي درجة الحرارة للغازات المثالية وللعملية 1,2 ؛ فان معادلة الحالة هي:

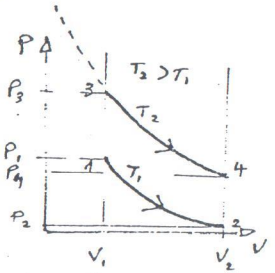
$$PV = nRT_1$$

وللعملية 3,4 ؛ فان معادلة الحالة هي :

$$PV = nRT_2$$

ومن ذلك يتضح ان : $T_2 > T_1$

فنلاحظ ان : $PV|_{3-4} > PV|_{1-2}$



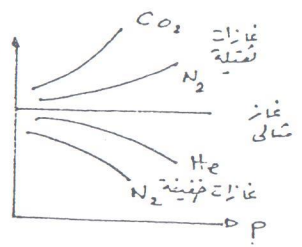
شكل (48)

والعلاقة (ثابت = PV) تمثل في المستوى P-V قطعاً زائداً قائماً محوريه هما P و V وهما خطاه المقاربان ؛ كما هو موضح في شكل (48) : للغازات المثالية .

وقد وجد بصورة ان الغازات الحقيقية تختلف عن الغازات المثالية وتوضح هذا الجدول عند دراسة تغير حالة حجم كمية معينة من الغاز V وضغطه P في مدى من 0 الى 100 ؛ وذلك عند 30 ضغط جوي فكما هو الجدول الموضح في شكل (49) حيث لاحظ ان الغازات الثقيلة مثل الهواء والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون فان حجومها يزداد بازدياد الضغط بالموجب عن حالة الغاز المثالي (عند المقدار الثابت RT) ، اما بالنسبة للغازات الخفيفة مثل الهيدروجين

والهيليوم ، نجد الحجم ينقص عن المقدار RT بزيادة الضغط .

ولوحظ كذلك ان جميع الغازات تتصرف بطريقة مشابهة عند دراسة تغير حجمها وضغطها عند ثبوت درجة الحرارة وذلك عندما تتم الدراسة في مدى واسع من الضغوط ودرجات الحرارة اذ يتبع الغاز - الكامل - قانون بويل عند T_B ، بينما يحيد عنه ، وفقا لما أوضحناه في الباب الاول عند دراسة النظرية الحركية للغازات .



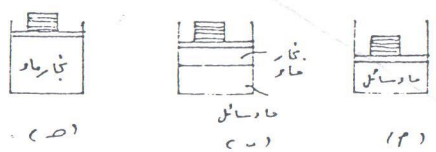
شكل (49)

اتزان الطوار

لنأخذ اسهل مثال على ذلك وهو الاتزان بين طورين المادة (السائل وبخاره) فنعتبر نظاما مكونا من المادة موضوع في اسطوانة ذات مكبس كما في شكل (P - 51) وهو نظام مغلق .

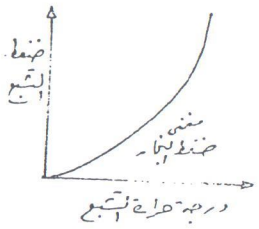
1. نعتبر ان درجة الحرارة الابتدائية للنظام هي 20° ، وان الضغط الناتج ليس كافيا لتكاثف عليه هو : جيجا باسكال (10^9 نيوتن/م^2)

2. بتسخين النظام لرفع درجة حرارته مع بقاء ضغطه ثابتا وبذلك يزداد حجمه النوعي زيادة بسيطة غير ملحوظة الى ان تصل درجة حرارة الماء الى 99.6° مئوية فاذا اضافة الحرارة للماء بعد ذلك ستؤدي الى التبخير وتغير الطور من الماء السائل الى بخار وفي خلال هذا التغير تظل كل من الضغط ودرجة الحرارة ثابتا بينما الحجم النوعي يزداد كثيرا وبطريقة ملحوظة ، وبعد ما يتم تبخير الماء كله ؛ فاية استمرار اضافة حرارة يؤدي



شكل (51)

الى زيادة درجة الحرارة والحجم النوعي للبخار ، ونلاحظ مما سبق أنه الماء بدأ يتغير عند ضغط 0.1 جيجا باسكال عند درجة حرارة 99.6° م ، ونسمي هذه الدرجة التي يتحول فيها السائل الى بخار بدرجة التشبع عند هذا الضغط ؛ لذلك فإن درجة تشبع الماء هي 99.6° م عند 0.1 جيجا باسكال ، ويوضح شكل (52) العلاقة بين ضغط التشبع ودرجة حرارة التشبع لمادة نقية افتراضية ، وتعرف حالة السائل عندما يتوازن معه جزء بخاره وجزء سالكه كسر الجفاف الخاص به .

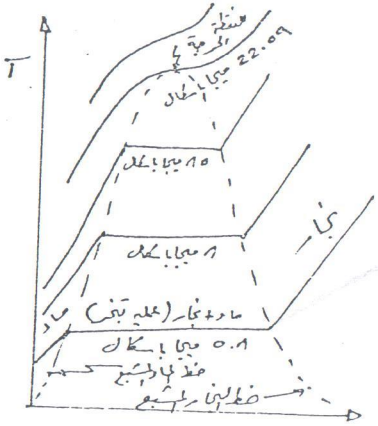


شكل (52)

$$\text{كسر الجفاف} = \frac{\text{كتلة البخار}}{\text{الكتلة الكلية}} \times 100\% = x$$

كأن يقال بأن 20% بخار (أو كسر جفاف يساوي 0.20) ، وكسر الجفاف خاصية تركيزية .

والسائل عند درجة حرارة التشبع وضغط التشبع يسمى سائلا مشبعا والبخار عند درجة حرارة التشبع وضغط التشبع يسمى بخارا مشبعا ويوضح شكل (53) طوري الماء والبخار وعملية التبخير (تابتة درجة الحرارة) عند ضغوط مختلفة للتشبع ومنه يتضح هذا الماء المشبع ، وخط البخار المشبع ودرجة الحرارة الحرجة ، والضغط الحرج للماء هو 22.09 جيجا باسكال ودرجة الحرارة الحرجة هي 374.14° كلفن والحجم النوعي الحرج هو 3155×10^{-6} كيلوجرام / متر^3



شكل (53)

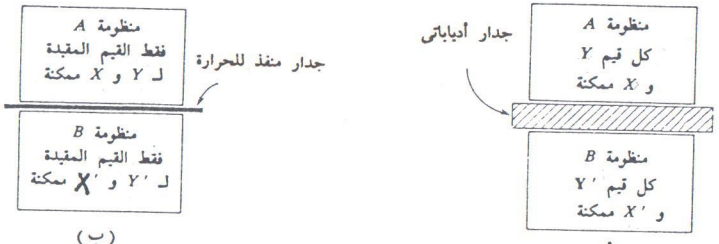
وبطريقة مماثلة يمكننا تفهم شكل (54) الذي يوضح التوازن بين حالات المادة الثلاث (الصلبة والسائلة والغازية)

الهواء والبخار مثل بخار الماء والخليط مثل بخار الجاسولين والهواء والبخار الملامس لسائله مثل بخار وسائل النشادر . وتعنى الديناميكا الحرارية الكيماوية بهذه المنظومات كما تعنى أيضا بالجوامد والأغشية السطحية والخلايا الكهربية . وتتضمن الديناميكا الحرارية الفيزيقية إضافة على ما سبق ذكره منظومات مثل السلك الممتط والمكثف الكهربى والازدواجات الحرارية والمواد المغنطيسية .

١ ـ ٥ الاتزان الحرارى

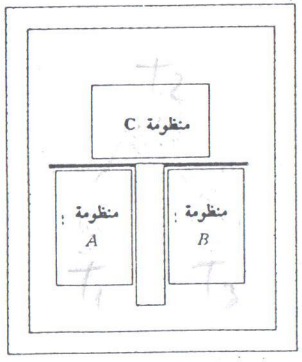
لقد رأينا أنه يمكن إعطاء وصف ماكروسكوبى لخليط غازات بتوصيف كميات مثل التركيب والكتلة والضغط والحجم . ولقد بينت التجربة أنه لتركيب معين ذى كتلة ثابتة يمكن الحصول على قيم مختلفة عديدة للضغط والحجم . فاذا ثبت الضغط يمكن للحجم أن تتغير قيمته فى مدى واسع والعكس بالعكس . فبكلمات أخرى يمكن القول أن للضغط والحجم إحداثيات مستقلة ، وبالمثل فقد بينت التجربة أنه لسلك ثابت الكتلة يكون للشد والطول إحداثيات مستقلة بينما فى حالة الغشاء السطحى يمكن تغيير كل من التوتر السطحى والمساحة مستقلا عن الآخر . ويمكن وصف بعض المنظومات التى تبدو لأول وهلة معقدة جدا مثل الخلية الكهربية ذات القطبين والالكتروليت بمساعدة إحداثيين مستقلين فقط . بينما يتعين لتوصيف بعض المنظومات المكونة من عدد من الأجزاء المتجانسة تحديد احداثيين مستقلين لكل جزء متجانس . وسنعطى فى الباب الثانى تفاصيل المنظومات الدينامية الحرارية وإحداثياتها الدينامية الحرارية . أما حاليا ولهدف تبسيط مناقشاتنا فسنعالج فقط تلك المنظومات ثابتة الكتلة والتركيب التى تتطلب لوصفها زوجا واحدا من الاحداثيات المستقلة . ولن يتضمن ذلك فقدا جوهريا فى العمومية وسيؤدى الى اختصار محسوس . وسنستعمل الرموز Y و X لزوج الاحداثيات المستقلة حين نتكلم عن أى منظومة غير موصفة .

وتسمى حالة منظومة والتى فيها قيم محددة لكل من Y و X وتظل ثابتة طالما لم تتغير الظروف الخارجية بحالة **الاتزان** . ولقد بينت التجربة أن وجود حالة اتزان فى منظومة معينة يعتمد على تقارب منظومات أخرى وعلى طبيعة الجدار الفاصل بينهما .



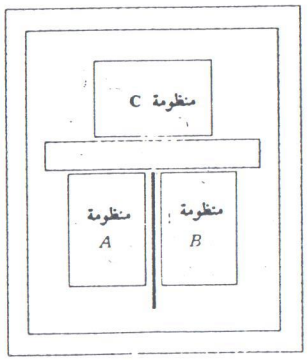
شكل (١ ـ ١) خواص جدران ادياباتية ومنفذة للحرارة

يقال عن الجدران إما أنها ادياباتية أو منفذة للحرارة . إذا كان الجدار أدياباتيا (انظر شكل (١ ـ ١) يمكن للحالة Y و X للمنظومة A والحالة Y' و X' للمنظومة B أن يتواجدا معا كحالات اتزان لأى قيم ممكن الحصول عليها لتلك الكميات الأربع بشرط أن يكون الجدار قادراً على تجمل الاجهاد المصاحب للفرق بين مجموعتى الاحداثيات . ويمكن اعتبار الطبقات السميكة من الخشب والأسمنت واللباد . . . الخ كتقريبات تجريبية جيدة للجدار الادياباتى . واذا فصلت المنظومات بجدار **منفذ للحرارة** (انظر شكل ١ ـ ١ ب) ستتغير قيم Y و X و Y' و X' تلقائيا حتى نصل الى حالة اتزان للمنظومة المركبة . ويقال حينئذ ان المنظومتين فى **اتزان حرارى** مع بعضهما . والجدار المنفذ للحرارة الشائع هو اللوح المعدنى الرقيق . **والاتزان الحرارى هو الحالة التى تصل اليها منظومتان أو أكثر (تتميز بقيم مقيدة لاحداثيات المنظومة) بعد أن يتصلا ببعض عن طريق جدار منفذ للحرارة .**



A و B فى اتزان حرارى مع بعضهما

(أ)



إذا كانت A و B فى اتزان حرارى مع ب١ ٧ ١ ٥ إذن

(ب)

تصور منظومتين A و B يفصلهما جدار أدياباتى ولكن تتلامس كل منهما مع منظومة ثالثة C عن طريق جدران منفذة للحرارة ويحيط بالمجموعة الكلية جدار أدياباتى كما هو مبين بشكل (١ ـ ٢ أ) . تبين التجربة أن المنظومتين ستصلان للاتزان الحرارى مع المنظومة الثالثة ولن يحدث أى تغير آخر إذا ما استبدل الجدار الأياباتى الفاصل بين A و B بجدار منفذ للحرارة (شكل ١ ـ ٢ ب) . إذا ما حاولنا بدلا من أن نسمح للمنظومتين A و B بالوصول للاتزان مع C فى نفس الوقت ، أن نحصل أولا على اتزان بين A و C ثم على اتزان بين B و C (حالة المنظومة C واحدة فى الحالتين) فسنجد أن المنظومتين A و

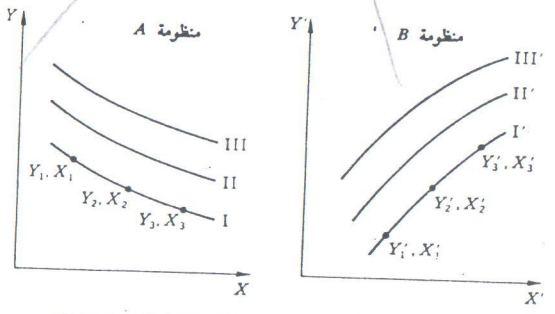
B فى اتزان حرارى إذا ما اتصلا ببعضهما عن طريق جدار منفذ للحرارة . سنستعمل التعبير « منظومتان فى اتزان حرارى » ليعنى أن المنظومتين فى حالات معينة بحيث انه لو اتصلا بواسطة جدار منفذ للحرارة تكون المنظومة المركبة فى اتزان حرارى .

يمكن إذن ذكر هذه الحقائق التجريبية باختصار فى الصورة التالية : إذا كانت المنظومتان فى اتزان حرارى مع منظومة ثالثة تكون المنظومتان فى اتزان حرارى كل مع الأخرى . وسنسمى هذا التصور كما أسماه ر . هـ . فولر بالقانون الصفرى للديناميكا الحرارية .

١ ـ ٦ مبدأ درجة الحرارة

اعتبر منظومة A فى الحالة Y_1 و X_1 فى اتزان حرارى مع منظومة B فى الحالة Y'_1 و X'_1 . إذا أزلنا المنظومة A وتغيرت حالتها ستوجد حالة أخرى Y_2 و X_2 تكون فيها فى اتزان حرارى مع الحالة الأصلية Y'_1 و X'_1 للمنظومة B . ولقد بينت التجربة وجود عدة حالات $X_3, Y_3; X_2, Y_2; X_1, Y_1$ . . . الخ تكون كل واحدة فيها فى اتزان حرارى مع هذه الحالة ذاتها Y'_1 و X'_1 للمنظومة B وتكون تبعا للقانون الصفرى فى اتزان حرارى كل مع الأخرى . سنفترض أنه إذا ما رصدت كل هذه الحالات على بيانى XY ستقع على منحنى مثل المنحنى I فى شكل (١ ـ ٣) والذى سنسميه بخط ثابت درجة الحرارة (ايسوثر مالى) . وخط ثابت درجة الحرارة هو المحل الهندسى لكل النقط الممثلة لحالات تكون فيها المنظومة فى اتزان حرارى مع حالة منظومة أخرى . ولن نجرى أى افتراضات فيما يختص باستمرارية خط ثابت درجة الحرارة بالرغم من أن التجارب على المنظومات البسيطة قد بينت أنه عادة ما يكون على الأقل جزء من خط ثابت درجة الحرارة منحنيا متصلا .

وبالمثل ففيما يختص بالمنظومة B نجد عدداً من الحالات Y'_1 و X'_1 ؛ Y'_2 و X'_2 ؛ . . . الخ تكون كلها فى اتزان حرارى مع حالة واحدة (Y_1 و X_1) للمنظومة A



شكل (١ ـ ٣) خطوط ثبوت درجة الحرارة لمنظومتين مختلفتين .

وبالتالى تكون فى اتزان حرارى كل مع الأخرى . وقد رصدت هذه الحالات على بيانى $X'Y'$ بشكل (١ ـ ٣) وتقع على خط ثابت درجة الحرارة I' . ينتج من القانون الصفرى ان كل الحالات على خط ثابت درجة الحرارة I' للمنظومة A فى اتزان حرارى مع كل الحالات على خط ثابت درجة الحرارة I' للمنظومة B . وسنسمى المنحنيين I و I' بخطى ثبوت درجة الحرارة المتناظرين للمنظومتين .

وإذا ما كررنا التجارب السابق ذكرها أعلاه بنقط بداية مختلفة :

سنجد عدداً من الحالات للمنظومة A تقع على المنحنى II تكون كل حالة منها فى اتزان حرارى مع كل حالة من المنظومة B الواقعة على المنحنى II' . بهذه الطريقة نجد مجموعة من خطوط ثبوت درجة الحرارة I و II و III . . الخ للمنظومة A ومجموعة مناظرة I', II', III' . . الخ للمنظومة B . وزيادة على ذلك فبالتطبيق التكرارى للقانون الصفرى يمكننا الحصول على خطوط ثبوت درجات حرارة متناظرة لمنظومات أخرى C و D . . الخ .

ويوجد شىء مشترك بين كل الحالات على خطوط ثبوت درجة الحرارة المتناظرة لكل المنظومات وهى انهم فى اتزان حرارى كل مع الأخرى . ويقال إن للمنظومات فى هذه الحالات خاصية تجعلهم فى اتزان حرارى كل مع الأخرى . ونسمى هذه الخاصية درجة الحرارة . ودرجة حرارة منظومة هى خاصية تحدد ما إذا كانت هذه المنظومة فى اتزان حرارى مع منظومات أخرى .

ويمكننا الوصول لمبدأ درجات الحرارة بطريقة أكثر دقة . حين تفصل منظومة A بإحداثيات Y و X عن منظومة C بإحداثيات Y'' و X'' يتبين مدخل الاتزان الحرارى بتغيرات فى الإحداثيات الأربعة . ويدل على الحالة النهائية للاتزان الحرارى علاقة بين هذه الإحداثيات يمكن كتابتها فى صورة دالة كالتالية :

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0 \qquad (١ - ١)$$

فعلى سبيل المثال ، إذا كانت A عبارة عن غاز بإحداثيات P (ضغط) ، V (حجم) يتبع قانون بويل وإذا كانت C عبارة عن غاز مماثل باحداثيات P'' و V'' ، تصير المعادلة (١ ـ ١)

$$PV - P''V'' = 0$$

وبالمثل تدل العلاقة التالية على الاتزان الحرارى بين المنظومة B بالاحداثيات Y' و X' والمنظومة C

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0 \qquad (١ - ٢)$$