

محاضرات في الديناميكا الحرارية

تعريف علم الديناميكا الحرارية :

* هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية التي تختص بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. أو هو الفرع من الكيمياء الذي يختص بدراسة العلاقات الكمية بين الحرارة والأشكال المختلفة للطاقة (طاقة وضع - حركة - نووية - كيميائية...) وتهتم بوصف المادة بدلالة الخواص الفيزيائية V, T, P .

* أو هو علم الديناميكا الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية أو التدفق الحراري المصاحب لتغيرات الأنظمة الكيميائية أو الفيزيائية .

تطبيقات علم الديناميكا الحرارية :

أ - التطبيقات الهندسية : يستخدم هذا العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف .

ب - التطبيقات الكيميائية : هنالك عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها :
* التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي . وبصورة عامة
* التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به .

* دراسة إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي تلقائيا

* اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبنائها على أساس نظري فمثلا :

- يمكن اشتقاق وثبات قوانين التوازن الكيميائي

- يمكن اشتقاق قانون هس للمحتوى الحراري والذي يعتبر حالة خاصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية

- يمكن اشتقاق معادلة كلايرون - كلاوزيوس المتعلقة بالتوازن بين الأطوار

- يمكن اشتقاق معادلة قاعدة الطور أو الصنف

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية

* تعريف النظام (System) : هو جزء من الكون الذي يحدث فيه التغير الكيميائي أو الفيزيائي أو هو الجزء المحدد من المادة التي توجه إليه الدراسة .

* المحيط (Surroundings) أو الوسط المحيط : هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي .

* حدود النظام : هو الغلاف الذي يطوق النظام ويفصله عن الوسط المحيط ويمثل جدران الحاوي للنظام.

فمثلاً: عند إضافة محلول حمض الهيدوكلوريك إلى محلول هيدوركسيد الصوديوم في كأس زجاجي فإن

* النظام هو محلول الحمض والقاعدة * حدود النظام هي جدران الكأس * المحيط هو باقي

الكون حول النظام بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط

أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع :

أ - النظام المفتوح (Open System) : هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط .

ب - النظام المغلق (Closed System) : هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو شغل .

ج - النظام المعزول (Isolated System) : هو الذي لا يسمح بانتقال أي من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط

د. النظام المكظوم: هو الذي لا يمكنه تبادل المادة والحرارة مع الوسط المحيط بأي شكل من الأشكال أو بتعبير آخر فإنه يمكن تبادل أنواع أخرى من الطاقة عدا الحرارة.

ويقال عن النظام أنه متجانس : إذا كان يحتوي على طور واحد ويقال أنه غير متجانس إذا احتوى على أكثر من طور، يكون الطور غازيا أو سائلا أو صلبا أما في حالة الغازات يكون النظام دائما متجانسا لأن الغازات قابلة للإمتزاج مع بعضها، وفي حالة السوائل يكون النظام إما متجانس أو غير متجانس حسب قابلية السوائل للإمتزاج.

خواص النظام (Properties of a System)

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :

أ - خواص شاملة (Extensive Properties) (الممتدة أو الخارجية):

هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة ، الحجم ، السعة الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها . وتوصف أنها انتشارية

خواص مركزة (المكثفة) Intensive (Properties) (داخلية):

هي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ، درجة الحرارة ، الكثافة ، التوترالسطحي ، القوة الدافعة الكهربائية والجهد الكهربائي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها .

الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

يمكن تقسيمه إلى ثلاث أنواع :

أ - الاتزان الميكانيكي (Mechanical Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن .

ب - الاتزان الكيميائي (Chemical Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن .

ج - الاتزان الحراري (Thermal Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية الذي ينص على أنه : إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

العمليات التيرموديناميكية:

هي العمليات المصحوبة بتغيير في قيمة مقدار أو أكثر ثرموديناميكي مثل الضغط، التركيز، درجة الحرارة ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي يحدث التغيير في حالة النظام عند ظروف مختلفة ، نلخصها في الآتي :

العملية الأديباتيكية (Adiabatic Process) :

هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط أي أن $q=0$.

العملية الأيزوثيرمالية (Isothermal Process) :

هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية) i.e $\Delta E=0$

العملية الأيزوبارية (Isobaric Process) :

هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .

العملية الأيزوكورية (Isochoric Process) :

هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

العملية الدائرية (Cyclic Process) :

هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكلا دائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية) أي أن الحالة النهائية مطابقة ومماثلة للحالة الابتدائية للنظام.

الطاقة (E) (Energy) :

هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل المادة .

ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة (E) والمادة ممثلة بكتلتها (m) كما يلي :

$$E = w$$

$$= F \times d$$

$$= m \times a \times d$$

$$= m \times d \times (v / t)$$

$$= m \times v \times (d / t)$$

$$= m \times v \times v = m \times v^2$$

أي أن الطاقة تساوي حاصل ضرب كتلة المادة في مربع سرعة هذه المادة ، وهي تشابه معادلة أينشتاين Einstein التي حدد فيها أن طاقة الجسم الذي يتكون منه الضوء والمسمى بالفوتون (E) تساوي حاصل ضرب كتلته في مربع سرعته التي تساوي سرعة الضوء c

$$E = m \times c^2$$

من الناحية الميكانيكية تقسم الطاقة لنوعان :

أ - الطاقة الحركية : Kinetic Energy (K. E) ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m)

$$K. E = 1/2 m v^2 \text{ وعلى سرعته } v \text{ وتساوي}$$

مثال محلول : أحسب طاقة حركة جسم كتلته 60 kg وسرعته 20 km / h ؟

$$\begin{aligned} \text{K.E} &= 1/2 m v^2 = 1/2 \times 60 \times [(20 \times 1000) / 60 \times 60]^2 \\ &= 925.925 \text{ J} \end{aligned}$$

ب - الطاقة الوضعية (P . E) Potential Energy

ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى تسارعه (a) والمسافة التي يقطعها (d) .

$$P . E = m \times a \times d$$

مثال محلول : جسم يتحرك بتسارع يساوي (20 m / s²) وكتلته تساوي (300 kg) أحسب طاقة وضعه إذا قطع مسافة قدرها (10 m) ؟

$$\text{P.E} = m \times a \times d \quad \text{الحل :}$$

$$\begin{aligned} &= 300 \text{ kg} \times 20 \text{ m/s}^2 \times 10 \text{ m} \\ &= 6000 \text{ kg m}^2 / \text{s}^2 \\ &= 6000 \text{ J} = 6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

كل صور الطاقة لها الوحدات $\text{Mass} \times (\text{length})^2 / (\text{Time})^2$ أي كتلة \times (المسافة)² / (الزمن)² وعليه يمكن أن تكون الطاقة بوحدة الإرج (Erg) أو بوحدة الجول (Joule) أو السعر الحراري (Calory) . وحدة الطاقة في النظام (cgs) وهو فرنسي الأصل ويعني (cm . gram . sec) هي الإرج ويعرف بأنه مقدار الشغل المبذول عندما تعمل قوة مقدارها واحد دابن لمسافة قدرها سم واحد . الدابن: هو القوة التي تعطي عجلة مقدارها $1 \text{ cm} / \text{sec}^2$ لجسم كتلته واحد جرام .

العلاقات بين الوحدات

$$\text{Calorie} = 4.18 \text{ J}$$

$$\text{Joule} = 10^7 \text{ erg}$$

$$\text{Atom. L} = 24.23 \text{ cal} = 101.3 \text{ J}$$

السعة الحرارية (Heat Capacity)

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m) درجة مئوية واحدة . وحدة السعة الحرارية جول / م (J / C°)

الحرارة النوعية (Specific Heat)

تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة ، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة . وحدة الحرارة النوعية جول / جم م (J / g C°)

السعة الحرارية المولارية (Molar Heat Capacity)

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدتها جول / مول م°، (J / mol C°) بالنسبة للماء : السعة الحرارية المولارية هي السعة الحرارية لعدد 18 جرام من الماء وتساوي $18 \times 4.18 = 75.3 \text{ J/mol}$

استخدامات السعة الحرارية

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (q) اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T₁) إلى درجة حرارة نهائية (T₂) :

$$q = C (T_2 - T_1)$$

$$q = C \Delta T$$

بما أن السعة الحرارية = الكتلة x الحرارة النوعية $C = m \times \rho$

حيث $m =$ كتلة المادة ، $\rho =$ الحرارة النوعية للمادة .

كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحسب من العلاقة :

$$q = C \Delta T = \rho \times m \times \Delta T$$

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) وعند ضغط ثابت (C_p)

السعة الحرارية C_v أي الحرارة المكتسبة عند حجم ثابت تستغل فقط لرفع الطاقة الحركية للجزيئات، بينما الحرارة المكتسبة عند ضغط ثابت C_p تستغل لعمل شغل معين نتيجة لتمدد وانكماش الغاز، إضافة لرفع طاقة حركة الجزيئات .

ورياضيا يمكن التعبير عنها كالاتي :

$$C_v = dE / dT , C_p = dH / dT$$

بالنسبة لغاز مثالي أحادي الذرية فإن الطاقة الحركية الانتقالية

هي : ($3/2 R T$)

$$C_v = d (3/2 R T) / dT = 3/2 R d T / d T = 3/2 R$$

$$C_v = 3/2 R \text{ -----(1)}$$

$$C_p = d H / d T = d (E + P V) / d T = d E / d T + d (P V) / d T$$

عند ثبوت الضغط : $C_p = d E / d T + P d V / d T$

$P V = R T$ بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي فإن :

عند ثبوت الضغط : $P d V = R d T$

$$C_p = d E / d T + R d T / d T$$

$$= C_v + R \text{ -----(2)}$$

$$C_p = C_v + R$$

مثال محلول :

عيني C_p ، C_v لغاز مثالي أحادي الذرية؟

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = d(3/2RT)/dT \quad \text{الحل}$$

$$= 3/2R = 3/2 \times 2 = 3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$C_p = C_v + R \therefore$$

$$5/2R = 5 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

- وحيث أن معظم المواد تتمدد عند تسخينها ، فإن C_p تكون أكبر بصفة منتظمة من C_v .
- وبالنسبة لغاز مثالي تكون C_p أكبر من C_v بمقدار R .

تعريف بعض المتغيرات الثيرموديناميكية

الرمز	الوحدة الدولية	معادلة التعريف	الاسم	المتغير
Pa , N/ m ²	باسكال ، نيوتن / المساحة	القوة / المساحة = P	الضغط	P
m ³	المتر المكعب	فراغ ذو ثلاث أبعاد	الحجم	V
K	الكلفن	-----	درجة الحرارة	T
Mol	المول	وزن / وزن جزيء	المول	N
J	الجول	القوة x المسافة = الحجم x الضغط = w	الشغل	w
J	الجول	-----	الطاقة الحرارية	Q

صور الطاقة :

للطاقة صور مختلفة ويمكن أن تتحول أي صورة إلى الصورة الأخرى

وأهم صور الطاقة هي :

- الطاقة الحرارية
- الطاقة الضوئية
- الطاقة الصوتية
- الطاقة الذرية
- طاقة الحركة
- طاقة الوضع

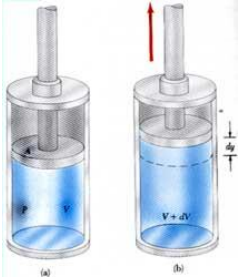
- الطاقة الميكانيكية
- الطاقة الكهربائية
- الطاقة الكيميائية
- الطاقة الداخلية

الشغل (W)

- يعرف الشغل الميكانيكي (Mechanical Work) بأنه حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز (w) .

$$W = F \Delta L \quad \text{----- (1)}$$

حيث (W) هو الشغل الناتج من تأثير قوة قدرها (F) على النظام مسافة قدرها (ΔL) . نفترض أن هناك غاز موجود داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحة سطحه (A) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة :



الشكل يوضح تمدد الغاز ضد ضغط خارجي (P)

عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى أعلى ضد ضغط مضاد قدره (P) معاكس لاتجاه التغير منجزا شغلا ضد المحيط . وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة :

$$P = F / A , \quad F = P.A \quad \text{----- (2)}$$

وبذلك فإن الشغل المنجز نتيجة التمدد هو :

$$W = P.A . \Delta L \quad \text{----- (3)}$$

وبما أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لاتجاه القوة ، فإن التغير في الحجم (ΔV) يساوي حاصل ضرب مساحة المقطع (A) في الإزاحة (ΔL) مسبقا بإشارة سالبة :

$$\Delta V = - A \Delta L \quad \text{----- (4)}$$

وعليه يكون الشغل المنجز : $W = - P \Delta V = - P (V_2 - V_1)$

حيث أن : V_1 : هو الحجم الابتدائي للغاز ، V_2 : هو الحجم النهائي للغاز .

وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل

شغلا على المحيط . تعتمد قيمة الشغل على الضغط الخارجي (P) :

* إذا كانت قيمة (P) تساوي الصفر ، أي أن الغاز يتمدد ضد الفراغ ، فإن الشغل يساوي صفر .

* إذا كانت قيمة (P) موجبة فإن الشغل يعطى حسب المعادلة $W = - P \Delta V$.

* إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز ، فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$)

وعليه تكون قيمة (W) سالبة أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط .

* إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فإن الغاز ينكمش وتصبح ($V_2 < V_1$) وتكون قيمة

(W) موجبة ، أي أن المحيط عمل شغلا على النظام .

مثال (1): إذا تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة (25° C) من الحجم 2 لتر إلى الحجم 5 لترات عند ضغط ثابت ، أحسب الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز :

أ - ضد الفراغ ب - ضد ضغط ثابت مقداره (3atm).

الحـــــــــــــــــل :

أ - بما أن الضغط المضاد يساوي صفر وحسب معادلة الشغل :

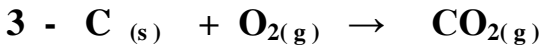
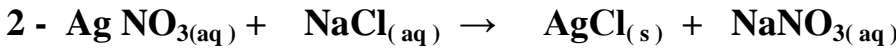
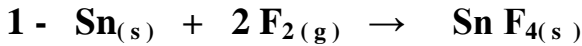
$$W = - P (V_2 - V_1) = 0 (5 - 2) = \text{Zero}$$

ب - عندما يكون الضغط المضاد = 3atm فإن :

$$W = - P (V_2 - V_1) = - 3 (5 - 2) = - 9 \text{ atm. L}$$

$$= -9 \text{ atm. L} \times 101.3 = 911.7 \text{ J}$$

مثال (2): إذا علمت أن التغيرات الكيميائية التالية تحدث عند ضغط ثابت :



حددي في كل حالة هل الشغل يعمل من : قبل النظام على المحيط ،

أو المحيط على النظام أو أن كمية الشغل قليلة ويمكن إهمالها .

الحل : 1 - في الحالة الأولى يقل حجم النظام لذلك فإن الشغل يعمل على النظام من قبل المحيط .

2 - يمكن إهمال الشغل لأنه لا توجد مواد غازية متفاعلة أو ناتجة .

3 - التغير في الحجم يساوي تقريبا صفر ، لتساوي عدد المولات الغازية في النواتج

والمتفاعلات وعليه يمكن إهمال الشغل أو كميته تساوي الصفر .

4 - هنالك تمدد ، لذلك فإن النظام يعمل شغلا على المحيط .

مثال (3): أحسب الشغل المبذول عندما تدوب 50 جرام من الحديد في حمض الهيدروكلوريك عند

درجة حرارة 25° C عندما يجرى التفاعل : أ - في إناء مغلق ب - في إناء مفتوح

الحـــــــــــــــــل :



واحد مول من الغاز ينتج من تفاعل واحد مول من الحديد وعند إهمال الحجم الأصلي للنظام:

$$P \Delta V = PV = n RT$$

أ - عندما يكون الإناء مغلق لا يتمدد الغاز $W = - P \Delta V = 0$

ب - عندما يكون الإناء مفتوح $W = - P \Delta V = - n_{\text{H}_2} RT$

عدد مولات الهيدروجين = عدد مولات الحديد = $50/56 = 0.89$ مول

$$R = 8.314 \text{ J / K mol} , \quad T = 298 \text{ K}$$

$$W = 0.89 \times 8.314 \times 298 = 2.2 \text{ K J}$$

الشغل المبذول عند ثبوت الحجم : ($\Delta V = 0$)

$$W = P \Delta V = 0$$

الشغل المبذول عند ثبوت الضغط :

$$W = - P (V_2 - V_1)$$

مثال (4) : يتمدد غاز مثالي من حجم 15 L إلى 25 L ، وأن الضغط النهائي هو 2 atm

احسبي (أ) الشغل بوحدة (L.atm) ، (ب) الشغل بوحدة الجول (J) (ج) ما دلالة إشارة قيمة الشغل

الحل

لحل هذا المسألة نتبع العلاقة $w = - P \Delta V$

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

(أ) حساب الشغل بوحدة L.atm

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

$$w = - 2 \text{ atm} (25 \text{ L} - 15 \text{ L})$$

$$w = - 20 \text{ atm.L}$$

(ب) حساب الشغل بوحدة الجول (J)

$$\text{بما أن } 1 \text{ L .atm} = 101.325 \text{ J}$$

$$w = - 20 \text{ atm.L}$$

$$= - 20 \times 101.325$$

$$w = - 2026.5 \text{ J}$$

(ج) إشارة الشغل بالسالب مما يعني أن النظام بذل شغلا على الوسط المحيط

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$\therefore w = - 2.0265 \text{ kJ}$$

دوال الحالة، والتفاضلات التامة

إن دوال الديناميكا الحرارية هي الطاقة الداخلية، المحتوى الحراري، الإنتروبي، الطاقة الحرة تعتبر جميعها دوال حالة (state functions)،

* دالة الحالة State Function

هي الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعد التغير، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير.

- أو هي الدالة الترموديناميكية التي لا تتعلق قيمتها بالطريق الذي يسلكه النظام عند الانتقال من حالة ابتدائية (أولية) إلى حالة نهائية ونذكر منها: ΔH , ΔE , ΔS , ΔG ,
- ولا تعد q , W دوال حالة لأن قيمتها تتعلق بالطرق الذي يسلكه النظام في تحول ما، وقيمتها تتغير كثير بتغير ظروف التجربة.
- وبما أن الدوال السابقة تمثل تغيرات فإنه ليس من المهم قياس قيمتها المطلقة ولا يمكن قياسها ولكن يمكن قياس التغير.

خواص دوال الحالة:

- دالة الحالة هي تلك التي يكون لها قيمة وحيدة، محددة بالنسبة لحالة معينة للنظام.
- لا تعتمد على طرق التغير في تلك الحالة ولكنها تعتمد على الحالة الابتدائية، والحالة النهائية للنظام.
- التغير في متغير حالة أو دالة حالة هو عبارة عن القيمة في الحالة النهائية مطروحا منها القيمة في الحالة الابتدائية، بصرف النظر عن الطريقة، أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.
- دوال الحالة تفاضلات تامة.

س علي الشغل ليس تابع للحالة؟

ج. لأن الشغل يعتمد على الضغط، والضغط هو الذي يحدد مسار العملية.

قاعدة الاشارات في الديناميكا الحرارية

أولا: بالنسبة للشغل :

- * إذا كانت قيمة الشغل موجبة أي أن $W > 0$ معناه أن النظام يبذل شغل على الوسط المحيط.
- * أما إذا كانت قيمة الشغل سالبة أي أن $W < 0$ معناه أن الوسط المحيط يبذل شغل على النظام.

ثانيا: بالنسبة لكمية الحرارة (q)

- إذا كانت q قيمتها موجبة هذا معناه أن النظام يمتص حرارة من الوسط المحيط أي أن $q > 0$ (أضيفت حرارة إلى النظام).

- إذا كانت q قيمتها سالبة هذا معناه أن النظام تنطلق حرارة من النظام أي أن $q < 0$ (انطلقت) (انتزعت) حرارة من النظام).

قد اتفق على أن تكون قاعدة الإشارة لكمية الحرارة عكس المستخدمة في حالة الشغل .

الصيغ الرياضية للديناميكا الحرارية: Mathematical Techniques for Thermodynamics

يختص هذا الجزء باستنتاج بعض العلاقات المفيدة والهامة المبنية على أساس المشتقات الأولى لدوال الحالة، وسوف ينحصر الاهتمام على حالة علاقات النظام الذي يتحدد تماما بمعلومية متغيرين من متغيرات الحالة نظرا لأن مثل هذا النظام على درجة كبيرة من الأهمية من الناحية الديناميكية الحرارية، مع الأخذ في الاعتبار أن الخواص الديناميكية الحرارية لنظام متجانس ثابت التركيب يمكن تعيينها بواسطة ثلاث متغيرات هي الضغط، ودرجة الحرارة والحجم لذلك يمكن أن نحصل على معادلة على صورة دالة

$$f(P,T,V) = 0$$

*المتغيرات المستقلة:

هي أقل عدد ممكن من المتغيرات اللازم معرفتها لوصف حالة النظام وصفا ثيرموديناميكيا كاملا فمثلا إذا كان لدينا كمية معلومة من مادة نقية فإنه يكفي تعيين متغيرين مستقلين مثل P, T .

*المتغيرات التابعة:

هي المتغيرات التي يمكن تحديد قيمتها من خلال المتغيرات المستقلة فمثلا لو تم قياس متغيرين مستقلين لنظام غازي معين كالضغط ودرجة الحرارة فإن المتغيرات التابعة كالحجم يمكن تحديدها.

{علما بأن الزمن ليس أحد المتغيرات الثيرموديناميكية}

* وحيث أن أي زوج من هذه المتغيرات الثلاث يمكن اختياره كزوج مستقل فإن علاقة الدالة يمكن التعبير عنها بثلاث صور بديلة أخرى $T=f(P,V)$, $P=f(V,T)$, $V=f(P,T)$ وباختيار أول زوج من هذه الدوال عشوائيا فإنه يمكننا كتابة الدالة الأولى على هذه الصورة

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \text{ -----(1)}$$

حيث توضح الدالة التفاضلية الجزئية $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ معدل تغير الحجم مع الضغط عند ثبات درجة الحرارة وتكمن أهمية تلك المعادلة في إستنتاج قيم نظرية يصعب تحقيقها بطرق عملية

$$\text{على سبيل المثال عند تعيين } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

بالقسمة على dT

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ -----(2)}$$

بفرض أن الحجم ثابت $dV = 0$, $V = \text{constant}$

$$\frac{dV}{dT} = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ معرفة كل من } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ وبناء على ذلك يمكن تعيين } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ -----(3)}$$

القانون الأول في التيرموديناميك الكيميائي

القانون الذي يتعامل مع الطاقة هو نفسه قانون حفظ الطاقة

هناك عدد من النصوص المختلفة تعبر جميعها عن نتيجة مهمة جدا وهي حصيلة تجارب لا يمكن حصرها تتعلق بتغيرات الطاقة المرافقة لتغيرات الحالة:

* نص هلمهولتز (Helmholtz)

" عندما تختفي كمية من شكل معين من الطاقة فإنه لا بد وأن تنتج كمية مكافئة لها بشكل آخر "

*** نص كلاوسيوس (Clausius)** " يبقى المقدار الكلي لطاقة النظام ومحيطه ثابتا "

على الرغم من أنه يمكن أن يتحول من شكل إلى آخر."

* نص قانون بقاء الطاقة

" الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى مكافئة لها "

ويمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي:

"الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلى أخرى"

*الطاقة الكلية لنظام معزول تبقى دائما ثابتة، أي أن التغير في الطاقة الداخلية للنظام = كمية الحرارة الممتصة بالنظام مطروحا منها الشغل الذي يبذله النظام.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w$$

وهذا هو التعبير الرياضي للقانون الأول في الديناميكا الحرارية كما أنها صيغة قانون حفظ الطاقة. هذه العلاقة

صحيحة بالنسبة لجميع التغيرات في الحالة التي تتضمن حرارة وشغل كما يجب الحرص على الإشارات أثناء

التعامل بهذه العلاقة .

إذا حدث تغير متناهي في الصغر للنظام فإن الصيغة

$$dE = \partial q - \partial w \text{ هي القانون الأول في الصيغة}$$

$\partial w, \partial q$ لا يعتبران معاملين تفاضليين لدوال حالة نظام.

الشغل المبذول عند التمدد والانكماش لغاز:

عندما يكون تمدد الغاز متزنا أو انعكاسيا ويتضمن ذلك أن يكون الضغط الخارجي أقل من الضغط الداخلي ،

بمقدار متناه في الصغر طوال عملية التمدد وفي هذه الحالة $P = P_{ext}$.

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} P_{ext} dv$$

بتكامل المعادلة السابقة مع اعتبار الغاز مثاليا ويتكون من عدد من المولات، إذن يمكن استخدام قانون

$$PV = nRT \text{ الغاز المثالي}$$

وإذا كانت العملية أيزوثيرمالية

$$W = - \int_{v_1}^{v_2} nRT/V \cdot dv$$

$$=-nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

$$=-nRT \ln V_2/V_1$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

من قانون بويل فإن

$$W = -nRT \ln P_1/P_2$$

س واجب : استنبطي (استنتجي) تعبيرات لشغل ضغط حجم متضمن في العمليات التالية

أ. أي عملية تحدث دون تغير في الحجم ، ب. تمدد غاز مثالي في فراغ (تمدد حر)،

ج. أي عملية تحدث عند ضغط خارجي ثابت

د. تمدد غاز مثالي عند إبقاء درجة الحرارة ثابتة وضبط الضغط الخارجي بصفة ثابتة، بحيث يضاوي الضغط الذي يؤثر به الغاز.

مثال(5): ما أقصى شغل يمكن الحصول عليه من التمدد الأيزوثيرمالي من ضغط 4 جو إلى ضغط 1 جو

لواحد مول من غاز مثالي عند 18°C

بالوحدات (أ) السعر (ب) الجول

مثال (6):

احسبي أقصى كمية شغل ، يمكن الحصول عليه من تمدد ايزوثيرمالي انعكاسي 2mole من غاز النيتروجين من يقوم حجم 10 لتر إلى 20 لتر عند 25°C .

الحل:

$$w = -nRT \ln V_2/V_1$$

$$= -(2)(2)(298) \ln 20/10 = -822 \text{ cal.}$$

مثال (7):

أضيف أحد الأحماض إلى معدن ما فحدث تفاعل نتج عنه كمية من غاز الهيدروجين قدرها (30 لتر) . احسبي الشغل المنجز من قبل الغاز للتغلب على الضغط الجوي المسلط الذي قدره (1 جو) افترضى ثبات درجة الحرارة.

الحل: حيث أن الضغط الجوي يعتبر ثابتا لذلك فإن تمدد الغاز سيكون ضد هذا الضغط الثابت ، لذا فإن الشغل المنجز يحسب من

$$W = -P(V_2 - V_1) \text{ حيث أن}$$

$V_1 = 0$ إلا بعد حدوث التفاعل لأن الغاز لم يتكون ،

V_2 هو الحجم النهائي = 30L

$$W = -1(30-0) = -30 \text{ L.atm}$$

$$= -30 \times 101.39 \text{ J} = -3041.7 \text{ J}$$

مثال (8) واجب

احسبي الشغل الناتج عن تمدد مول واحد من غاز مثالي خلال عملية عكسية عند درجة حرارة (480) كلفن من الحجم 23 لتر إلى الحجم 35 لتر.

$$\text{علما بأن } (R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

مثال (9):

لضغط كمية 1gm من غاز الهيدروجين عند درجة حرارة (300k) احسبي مقدار الشغل اللازم وذلك ابتداء من ضغط قدره (1جو) إلى ضغط (100جو).

الحل

$$n = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الوزن}} = 1/2 \text{ mole}$$

$$W = -nRT \ln P_1/P_2$$

$$= -(0.5)(8.31)300 \ln 1/100$$

$$= -5743.2 \text{ J}$$

$$= -5.74 \text{ KJ}$$

حالات خاصة من المعادلة $\Delta E = q - P\Delta V$

أ- عند حجم ثابت Isochoric Process

عند الحجم الثابت فإن ($\Delta V = 0$) وبما أن العملية تحدث دون تغير في الحجم فإن الشغل $w=0$

$$\text{ومن ثم فإن المعادلة } \Delta E = q - P\Delta V$$

$$\text{تؤول إلى } \Delta E = q_v$$

حيث أن q_v : حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم ،

وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) يكون مساوياً لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة (q).

ب) عند درجة حرارة ثابتة Isothermal Process

وفيه تكون درجة حرارة النظام ثابتة أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى، أي أن ($\Delta T = 0$)

التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفراً ($\Delta E = 0$) وتؤول المعادلة

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

$$\text{عند ثبوت درجة الحرارة إلى } q = -w = P\Delta V$$

وهذا يعني أن الشغل المنجز يكون مساوياً لكمية الحرارة.

ج) عملية مكظومة (أدياباتيكية) (نظام معزول) Adiabatic Process

وفي هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين النظام والمحيط بحيث لا يضاف الى النظام ولا يؤخذ منه أي طاقة حرارية ($q = 0$) إلى $\Delta E = q - P\Delta V$ وبذلك تؤول المعادلة

$$\Delta E = w = - P\Delta V$$

في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

الطاقة الداخلية (ΔE) والإنثالبي (ΔH) Internal Energy and Enthalpy

١) إذا جري تفاعل عند حجم ثابت:

أي أن ($\Delta V = 0$) فإنه لن ينجز شغلاً نتيجة للتغير الكيميائي، وبالتالي فالمعادلة: $\Delta E = q - P\Delta V$

$$\Delta E = q_v \text{ تصبح:}$$

٢) أما عند إجراء التفاعلات الكيميائية عند ضغط ثابت،

و حدوث تغير ملحوظ في الحجم نتيجة اشتراك بعض المواد الغازية سواء كانت متفاعلة أو ناتجة أو كلاهما، بالتالي لا يمكن إهمال الحد ($P\Delta V$) في المعادلة

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

فإذا افترضنا أن

E_R : المواد المتفاعلة طاقة E_P : طاقة المواد الناتجة

V_P : الغازية، حجم المواد الناتجة

V_R : الغازية، حجم المواد المتفاعلة

وبالتالي فإن: $\Delta E = E_P - E_R$

$$\Delta V = V_P - V_R$$

وبإعادة تنظيم المعادلة: $\Delta E = q - P\Delta V$

$$q_P = \Delta E + P\Delta V$$

$$q_P = (E_P - E_R) + P(V_P - V_R)$$

$$q_P = E_P - E_R + PV_P - PV_R$$

$$q_P = (E_P + P V_P) - (E_R + P V_R)$$

حيث أن $H = E + PV$

ووحدة الإنثالبي هي وحدة الطاقة لأن PV ، E ، P ، V توابع للحالة فإن H تابع للحالة.

$$q_P = H_P - H_R$$

$$\Rightarrow q_P = \Delta H$$

حيث:

H_P : إنثالبي المواد الناتجة

H_R : إنثالبي المواد المتفاعلة

وهذا يعني أن:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

دالة المحتوى الحراري (دالة الأنتالبي) :

يعرف الفرق بين مستوى طاقة وضع المواد الناتجة وطاقة وضع المواد المتفاعلة بحرارة التفاعل الكيميائي ويرمز له بالرمز (H)

وعليه فعندما تكون قيمة حرارة التفاعل موجبة يكون التفاعل ماص للحرارة ، أما القيمة السالبة فتعني أن طارد للحرارة التفاعل.

$$\Delta H = H (\text{products}) - H (\text{reactants})$$

التغير في الأنتالبي بالنسبة لنظام يعتبر مقياساً عند ضغط ثابت للتغير في طاقة وضع النظام. ومن الضروري في دراستنا هذه أن نختبر التغيرات في الأنتالبي التي تصاحب ما يعرف بالعمليات التلقائية

(spontaneous processes) وغير التلقائية (non spontaneous processes)

ومن المسلم به أن التلقائية في حياتنا اليومية، ترتبط بنقص في طاقة الوضع ، فالماء يهبط دائما من مكان أعلى ، إلى مكان منخفض . ولم يلاحظ أبدا حجارة مثلا قد ارتفعت تلقائيا إلى أعلى تل ، أو جبل. وعندما تمط شرائط مطاطية ، فإنها تنكمش ثانية مرتدة إلى طولها الأصلي بعد زوال قوة الشد. وتشتمل جميع هذه العمليات على نقص في طاقة وضع النظام ، حيث يتحول هذا النقص إلى طاقة حركية، والنقطة الهامة هنا هي الإشارة إلى أنه يمكن استنباط شغل من جميع تلك العمليات التلقائية ، ومثال ذلك التربين المائي والساقية... الخ. وفي الحقيقة ، فإنه يمكن أن تعكس العملية التلقائية هذه ، بحيث يمكن عن طريقها مثلا دفع الأحجار إلى أعلى جبل، وذلك إذا عمل شغل على النظام .

سؤال للكيميائيين أنتم؟؟؟

لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية؟

لماذا يحدث التفاعل تلقائيا دون مساعدة من الخارج؟؟

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

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

الحالات الخاصة للمعادلة

(1) **تفاعلات تشترك فيها مواد غازية حيث: $(n_R \neq n_P)$:**

وفيها تكون تغيرات الحجم كبيرة ولا يمكن إهمالها ، وبفرض سلوك الغازات سلوكاً مثالياً فإن:

$$PV_R = n_R RT$$

$$PV_P = n_P RT$$

حيث :

n_P : عدد المولات الغازية الناتجة

n_R : عدد المولات الغازية المتفاعلة (عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين)

R : ثابت الغازات العام (8.314 J/K. mol) ، T : درجة الحرارة بالكالفن (K).

ومن المعادلة : $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

فإننا سنجري تحويراً على القيمة $P\Delta V$ كما يلي :

$$P\Delta V = P (V_P - V_R)$$

$$P\Delta V = PV_P - PV_R$$

$$P\Delta V = n_P RT - n_R RT$$

$$P\Delta V = RT (n_P - n_R)$$

$$P\Delta V = \Delta n_{(g)} RT$$

$$P\Delta V = \Delta n_{(g)} RT \text{ وبالتعويض}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{في المعادلة}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(g)} RT \quad \text{نحصل على}$$

حيث أن: $\Delta n_{(g)}$: التغير في عدد مولات الغازية، ويمثل الفرق بين عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة.

(٢) تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة وناتجة حيث

$$(n_R = n_P) \text{ وبالتالي فان قيمة } \Delta n = 0$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$0 = \Delta n$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

(٣) تفاعلات تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط لا تشترك فيها مواد غازية:

تكون فيها تغيرات الحجم صغيرة ($\Delta V \approx 0$) وبالتالي يمكن إهمالها، حيث تؤول المعادلة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

$$0 = \Delta n$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

مثال (10):

إذا كان التغير في الطاقة الداخلية يساوي (-333kJ) للتفاعل التالي:



عندما ينتج مول واحد من N_2 فإذا كان إنتاج مول واحد من النيتروجين يجعل النظام يزداد بمقدار (22.4 L) ، عند ضغط جوي واحد. فاحسبي التغير في إنثالبي هذا التفاعل.

الحل

$$\Delta E = -333 \times 10^3 \text{ J}, P = 1 \text{ atm}, \Delta V = 22.4 \text{ L}$$

$$P\Delta V = 1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L} = 22.4 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$22.4 \text{ L} \cdot \text{atm} \times 101.325 \text{ J/L} \cdot \text{atm} = 2269.68 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V: \text{ وبتطبيق العلاقة}$$

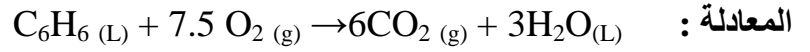
$$\Delta H = [(- 333 \times 10^3) + (1 \times 22.4) 101.325]$$

$$\Delta H = - 330730.88 \text{ J}$$

$$\Delta H = - 330.73 \text{ kJ}$$

مثال(11):

إذا كانت الحرارة المصاحبة لاحتراق مول واحد من البنزين تساوي (-3264.3 kJ) عند حجم ثابت ودرجة حرارة (298K) فاحسبي التغير في الإنثالبي للتفاعل (ΔH) ، إذا علمت أن البنزين يحترق بوجود الأكسجين حسب



علماً بأن قيمة: ($R = 8.314 \text{ J/molK}$).

الحل

كمية الحرارة عند حجم ثابت تعبر عن الطاقة الداخلية:

$$q_v = \Delta E$$

$$\Rightarrow \Delta E = - 3264.3 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta n = n_p - n_R = 6 - 7.5 = - 1.5$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

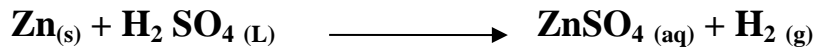
$$\Delta H = (- 3264.3 \times 10^3 \text{ J}) + (- 1.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta H = - 3268016.358 \text{ J}$$

$$\Delta H = - 3268.02 \text{ kJ}$$

مثال(12)

إحسبي التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل:



إذا كانت الحرارة المنطلقة هي 34200 Cal من الخارصين عند درجة حرارة (17°C)

علماً بأن ($R = 2 \text{ Cal/mol.K}$).

الحل :

$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \quad \text{بتطبيق العلاقة:}$$

$$\Delta E = \Delta H - nRT$$

$$\Delta E = [(- 34200 \text{ Cal}) - (1 \times 2 \times (17 + 273))]$$

$$\Delta E = - 34780 \text{ Cal}$$

مثال (13):

تمددت (3mol) من غاز مثالي عند الضغط الجوي، وكانت عملية التمدد عكسية من حجم أولي 40L الى حجم نهائي (60L) فإذا كانت الحرارة الممتصة تساوي (21.6 kJ) فاحسب كلاً من:

أ) w ب) ΔE ج) ΔH

مثال (14):

أي من التفاعلات التالية يكون فيها ($\Delta H = \Delta E$) عند (25°C):

- 1..... $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 2..... $1/2\text{Cl}_2 (\text{g}) + 1/2\text{F}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{ClF}(\text{g})$
- 3..... $4\text{NH}_3 (\text{g}) + 3\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2 (\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 4..... $3\text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \longleftarrow \text{right} 2\text{NH}_3 (\text{g})$
- 5.... $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \longleftarrow \text{right} 2\text{HCl}(\text{g})$
- 6.. $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 (\text{s}) + 6\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 6\text{H}_2 \text{O}(\text{g}) + 6\text{CO}_2 (\text{g})$

الحل

المعادلة التي تكون فيها ($\Delta n = 0$) هي التي تحقق المعادلة ($\Delta H = \Delta E$) وفقاً للقانون $\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$ لذلك نحسب قيمة التغير في عدد المولات كما يلي:

المعادلة الأولى : $\Delta n = 2 - 3 = -1$

وبالتالي لا تحقق هذه المعادلة المساواة ($\Delta H = \Delta E$) لأن التغير في عدد المولات لا يساوي الصفر

: $\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$

$\Delta H = \Delta E + (- RT)$

$\Delta H = \Delta E - RT$

$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$

المعادلة الثانية: $\Delta n = 1 - 1 = 0$

وبالتالي تتحقق في هذه المعادلة المساواة ($\Delta H = \Delta E$) لأن التغير في عدد المولات يساوي صفرًا .

$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$

$\Delta H = \Delta E + (0 \times RT)$

$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$

المعادلة الثالثة : $\Delta n = 8 - 7 = 1$

$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$

$\Delta H = \Delta E + (RT)$

$\Delta H = \Delta E + RT$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

المعادلة الرابعة: $\Delta n = 2 - 4 = -2$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (-2 RT)$$

$$\Delta H = \Delta E - 2 RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

المعادلة الخامسة: $\Delta n = 2 - 2 = 0$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (0 \times RT)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$$

المعادلة السادسة:

$$\Delta n = 12 - 6 = 6$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + (6 \times RT)$$

$$\Delta H = \Delta E + 6 RT$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq \Delta E$$

تطبيقات القانون الأول في الديناميكا الحرارية:

1. العمليات الأديباتية
2. تجربة جول طومسون
3. الكيمياء الحرارية.

أولاً: العمليات الأديباتية:

هي تلك العملية لا يحدث تبادل حراري بين النظام ووسطه المحيط. أي أن لا تدخل حرارة إلى النظام ، ولا تخرج منه بحيث أن $q=0$.

اشتقاق العلاقات بين T, V, P في العمليات الأديباتية المنعكسة:

ولنعتبر لدينا واحد مول من غاز مثالي ، وبالنسبة لعملية أديباتية ($q=0$) ومن القانون الأول نجد أن :

$$(1) \text{ ----- } dE = -W = -PdV$$

$$(2) \text{ ----- } dE = CvdT \text{ بما أن}$$

من معادلة (1) و(2) نحصل على

$$(3) \text{ ----- } -PdV = CvdT$$

$$(4) \text{ ----- } \text{ وبالنسبة لغاز مثالي فإن } P = RT/V$$

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) نحصل على

$$(5) \text{ -----} \quad -R \frac{dV}{V} = C_v \frac{dT}{T}$$

وهنا نعتبر أن C_v لا تعتمد على مدى درجات الحرارة الضيق وبالنسبة لعملية يتحول فيها حجم الغاز من V_1 عند درجة حرارة T_1 ، إلى حجم جديد V_2 ، ودرجة حرارة T_2 ، نجد أن

$$(6) \text{ -----} \quad -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$(7) \text{ -----} \quad -\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (7) نجد أن

$$(8) \text{ -----} \quad \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

وبالإضافة إلى ذلك، فإنه بالنسبة لغاز مثالي، وجدنا أن العلاقة بين C_p ، C_v هي $C_p - C_v = R$ وبالتعويض في العلاقة (8) نجد أن

$$(9) \text{ -----} \quad \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

حيث النسبة بين السعتين الحراريتين عند ضغط ثابت، وعند حجم ثابت هي $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

وبأخذ مقابل اللوغاريتم على كلا جانبي العلاقة (9) نجد أن

$$(10) \text{ -----} \quad \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

أو $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ (11) وهذا هو المطلوب.

وبالتعويض عن قيمة T في العلاقة (10) نجد أن

$$\frac{P_2 V_2}{R} (V_2)^{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1}{R} (V_1)^{\gamma-1}$$

$$(12) \text{ -----} \quad P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

$$\implies PV^\gamma = \text{Constant}$$

وبالمثل، فإنه بالتعويض عن V بالمقدار RT/P في العلاقة (13) نجد أن

$$P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$(13) \text{ -----} \quad T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

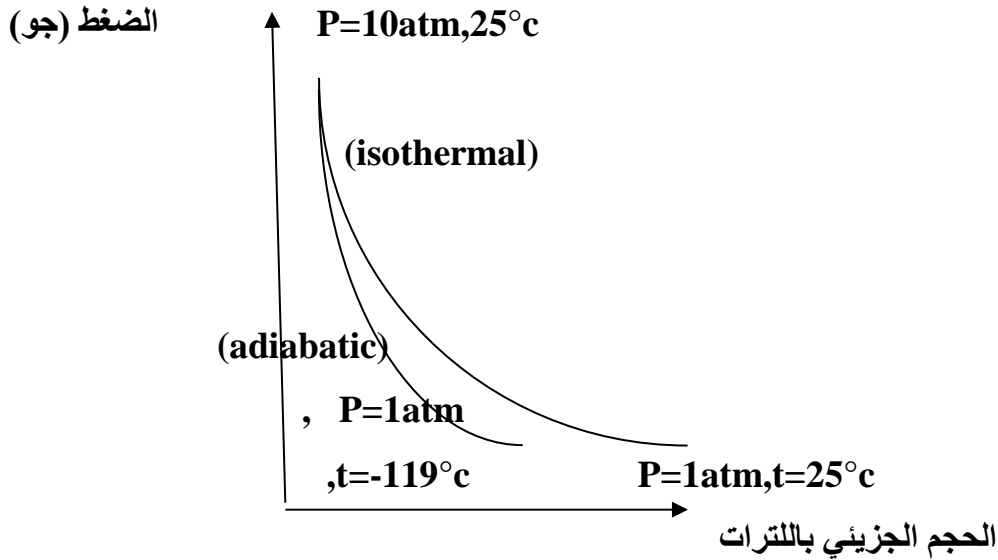
ويمكن تلخيص النتائج في المعادلات (11)، (12)، (13) بالشكل الملائم التالي:

$$TV^{\gamma-1} = \text{Constant}, \quad PV^\gamma = \text{Constant}, \text{ and} \\ TP^{1-\gamma/\gamma} = \text{Constant}$$

وتنطبق هذه العلاقات بالنسبة لتغير أدياباتي ميكانيكي لغاز مثالي. وفي التغير الأيزوثيرمالي حيث أن $PV = \text{constant}$ ، فإن الغاز عندما يتمدد أيزوثيرمالياً، فإنه يمتص كمية من الحرارة تعادل الشغل الذي يبذله الغاز.

أما بالنسبة للتمدد الأدياباتي حيث $PV^\gamma = \text{constant}$ وأن $\gamma > 1$.

فإن الغاز يستهلك جزءاً من طاقته الداخلية عند أدائه للشغل المبذول في التمدد ، ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة الغاز . وإذا أجريت مقارنة للعلاقة بين P ، مقابل V لهاتين العمليتين الانعكاسيتين، يمكننا أن نرى أنه عند نفس قيمتي الضغط ، والحجم الابتدائيتين . فإن التمدد الأيزوثيرمالي ينتهي إلى قيمة ضغط نهائي أعلى منه بالنسبة للضغط النهائي في حالة التمدد الأدياباتي، حيث يكون مقدار التغير في الضغط بالنسبة لعملية تمدد معطاه أكبر منه بالنسبة للتمدد الأيزوثيرمالي الذي يعطي علاقة ذات انحدار أكبر ويتضح ذلك بالشكل التالي. ويعزي السبب في ذلك إلى حقيقة أن التمدد الأدياباتي يكون مصحوباً بنقص في درجة الحرارة الذي تميل إلى تقليل الحجم.



الشكل "التمدد الأيزوثيرمالي، و الأدياباتي الانعكاسيين لواحد مول من $(\gamma=1.4)N_2$ "

شغل التمدد في عملية أدياباتي انعكاسية:

تعطي العلاقة $W=PdV$ شغل التمدد في خطوة متناهية في الصغر بالنسبة لعملية أدياباتي انعكاسية أي أن $PdV=-CvdT$ وبالنسبة لعملية يمكن إدراكها فإن شغل التمدد الكلي يساوي

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \text{----- (1)}$$

وباعتبار أن $C_v = \text{constant}$ فإنه يمكن تكامل العلاقة (1) لنجد أن

$$W = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2) \text{-----(2)}$$

$$\text{Or } W = C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

ولكن حيث أن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore W = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \text{-----(3)}$$

ويمكن الحصول على تعبير آخر بالنسبة لأقصى كمية شغل تمدد أدياباتي انعكاسي لغاز مثالي ، كما يلي:

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

وبالتفاضل نجد أن

$$8PV^{8-1}dV + V^8dV$$

$$8PdV + VdP = 0$$

$$VdP = -8PdV \quad \text{--- (4)}$$

وبالإضافة إلى ذلك، فإنه بالتفاضل التام للعلاقة $PV=RT$ ، نجد أن

$$PdV + Vdp=RdT$$

$$VdP =RdT-PdV \quad \text{----- (5) Or}$$

وبالتعويض بقيمة VdP في العلاقة (5) نجد أن

$$RdT-PdV = -8PdV$$

$$PdV = \frac{RdT}{(1-8)} \quad \text{----- (6) Or}$$

$$PdV = \frac{nRdT}{(1-8)} \quad \text{----- (7) وبالنسبة n moles ، تصبح هذه العلاقة كما يلي}$$

وبالإضافة إلى ذلك فإنه

$$W_{\max.} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

وبالتعويض عن قيمة PdV في هذه العلاقة ، وتغيير الحدود إلى درجات الحرارة المرادفة للحجوم ، نجد أن

$$\text{Or} \quad W_{\max.} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nRdT}{(1-8)}$$

$$W_{\max.} = \frac{nR(T_2-T_1)}{(1-8)} \quad \text{(8)}$$

وعندما تكون $T_2 > T_1$ ، وقيمة $W_{\max.}$ بالسالب، فإن ذلك يعني أن شغلا قد عمل على الغاز. ولكن $T_2 < T_1$ وقيمة

W_{\max} بالموجب، كان ذلك دلالة على أن الغاز قد عمل شغلاً.

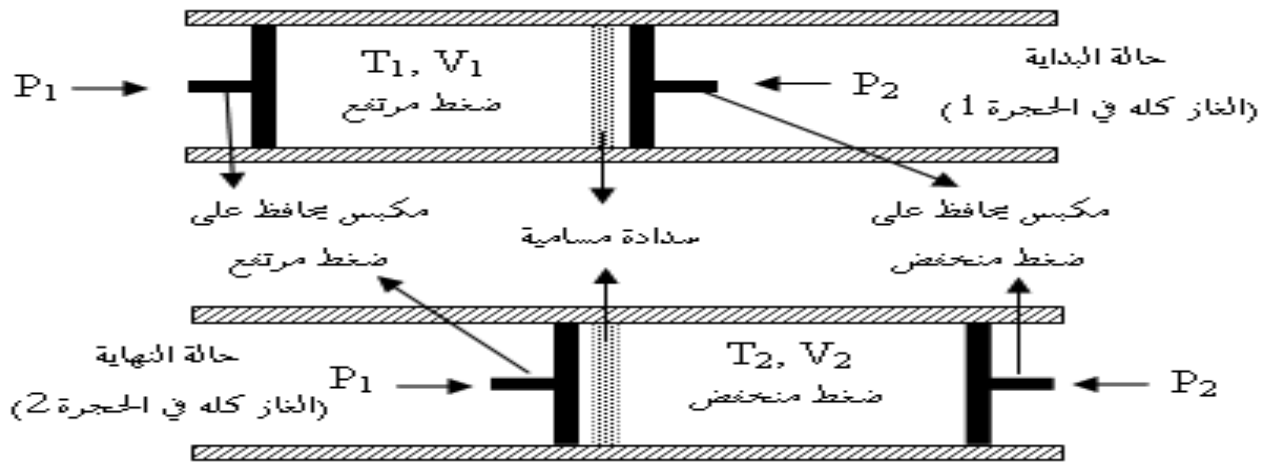
ولقد ناقشنا حتى الآن بصفة أساسية العمليات التي يشترك فيها غاز، ولكن يجب أن نؤكد ، بأن الديناميكا الحرارية شاملة، وتنطبق على جميع الأنظمة الفيزيائية والكيميائية : غازات، تفاعلات كيميائية وبطاريات ، خلايا جافة ، مساقط المياه، كذلك جسم الانسان ، والأشرطة المطاطية...الخ.

ولكن يجب الحرص بصفة خاصة على التفرقة بين المعادلات العامة (مثل $\Delta E=q-w$) وتلك التي تنطبق عند ظروف معينة (مثل $C_p-C_v=R$) والتي تنطبق فقط على غاز مثالي.

The Joule-Thomson Experiments ثانياً: تجربة جول طومسون

أجرى جول وطومسون سلسلة من التجارب يسمح فيها لغاز عند ضغط مرتفع (p_1) كي يتمدد خلال صمام أזורاري (Throttle valve) أو سدادة مسامية (Porous plug) إلى منطقة ذات ضغط منخفض (p_2). وتوضح التجربة بالمخطط في الشكل التالي ، وفيه (n) مول من غاز بداية على اليسار الصمام الأזורاري عند (T_1, V_1) قد ضغط من خلال الصمام بواسطة مكبس عند ضغط ثابت ($P_1=P_{\text{ext.}}$) وحيث إن الحجم النهائي على اليسار يساوي صفرًا، فإن الشغل المبذول على الغاز هو $[-P_1(0-V_1)=P_1V_1]$ ، وعندما يمر الغاز خلال الصمام ، فإن الغاز يقوم بعمل

شغل بأن يدفع المكبس على اليمين ، والذي يقاوم دفع الغاز بضغط ثابت ($P_2=P_{ext}$)، ويكون الشغل الذي يبذله الغاز هو $[-P_2(V_2-0)=P_2V_2]$. وحيث إن الجهاز معزول ، فإن العملية بأكملها تكون أديباتية ($q=0$)، لكنها ليست انعكاسية والمتغيرات (P), (V), (T) وكذلك الدالة (E) ليست ثابتة.



الشكل : شغل تخطيطي لعملية جول طومسون

حيث أن تجربة جول-طومسون أديباتية، فإن محصلة الشغل يساوي التغير في الطاقة الداخلية أي أن:

$$E_2 - E_1 = -P_2V_2 + P_1V_1 \quad \text{-----(1)}$$

$$(E_2 + P_2V_2) = (E_1 + P_1V_1) \quad \text{-----(2)}$$

$$H_2 = H_1$$

وبذلك فإن إنتالبي الغاز لا يتغير في هذه التجربة ($\Delta H=0$)، والكمية التي تقاس في هذه التجربة هي **التغير في درجة**

الحرارة مع التغير في الضغط عند ثبات الإنتالبي وذلك يعرف بمعامل جول-طومسون

(Joule-Thomson Coefficient, μ)

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad \text{-----(3)}$$

وقيمة المعامل (μ) دالة لكل من (T) و (P)، أي أن قيمة (μ) تتغير كلما تغير الضغط ودرجة الحرارة، فإذا كانت (μ)

عند نقطة معينة (P), (T) لها قيمة موجبة، فإن ذلك يعني أن الغاز سوف يبرد بالتمدد عند انخفاض الضغط ، أما إذا

كانت (μ) لها قيمة سالبة، فإن ذلك يعني أن حرارة الغاز ترتفع عندما يتمدد. والملاحظ هو أن معظم الغازات

عند درجة حرارة الغرفة تبرد في عملية تمدد جول -طومسون (Joule-Thomson expansion) ولها معامل جول

طومسون موجباً. وتعرف درجة الحرارة التي يتغير عندها معامل جول -طومسون بدرجة حرارة الانعكاس

(Inversion temperature) ولذلك فإن من الأهمية معرفة معامل جول-طومسون في دراسة إسالة الغازات. مثال

ذلك: إن درجة حرارة الانعكاس للهيدروجين (-80°C)، وأعلى هذه الدرجة فإن (μ) لها قيمة سالبة ، مما يعني أن

الهيدروجين يجب تبريده أولاً إلى درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانعكاس- وذلك مثلاً باستخدام النيتروجين السائل

– حتى يمكن تبريده وتكثيفه إلى سائل بواسطة تمدد جول – طومسون.

وحيث إن $[H=f(T,P)]$ فإنه يتضح لنا عند تطبيق القاعدة الدورية أن

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P = -1 \quad \text{----- (4)}$$

وبذلك نجد أن :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / C_p$$

$$\text{وبالتعويض عن } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \text{ نجد أن}$$

$$\mu = - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V / C_p$$

وذلك يوضح أن قيمة (μ) مثل السعة الحرارية خاصة للمادة تعتمد على درجة الحرارة والضغط .

وفي حالة السلوك المثالي للغاز حيث فإن معامل جول- طومسون (μ) يكون صفراً .

أهمية تجربة جول-طومسون:

تطبيقها على تبريد وإسالة الغازات، كما في حالة ثلاجة لند التي تعتمد على أن تمدد الغاز عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانقلاب يؤدي إلى انخفاض درجة حرارته لذلك فإن إسالة الغازات يجب أن تتم عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانقلاب (هي درجة الحرارة التي عندها معامل جول طومسون = صفر).

ثالثاً: الكيمياء الحرارية Thermochemistry

تختص الكيمياء الحرارية بقياس أو حساب الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، ولذلك فهذا الموضوع ذو أهمية كبيرة ومباشرة ، كما تعطينا الكيمياء الحرارية أيضاً البيانات اللازمة لاستنباط الطاقة النسبية أو المحتويات الانثالبية للمركبات الكيميائية ، وتتضمن هذه الخاصية أهمية الكيمياء الحرارية في دراسة الروابط الكيميائية.

يمكن حساب قيمة ΔH° لتفاعل كيميائي بعدة طرق:

(أ) الطريقة المباشرة (طريقة المسعر):

أمثلة:- (1) حرارة تعادل هيدروكسيد الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك .

(2) حرارة احتراق الهيدروكربونات.

والطريقة هي: توضع أوزان معروفة من المواد المتفاعلة في المسعر calorimeter المعروف سعته الحرارية وتحسب

الحرارة المنطلقة من السعة الحرارية ، ΔT كما يلي:

$$Q = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

حيث C السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته، ΔT التغير في درجة الحرارة ، Q كمية الحرارة الناتجة من n مول من

المتفاعلات . إذن الحرارة الناتجة /مول = $\frac{Q}{n}$ كيلو سعر.

(ب) الطريقة غير المباشرة:

تستخدم هذه الطريقة إذا تعذر استخدام الطريقة السابقة في إيجاد ΔH° للتفاعل ، مثلاً في تفاعل خلية دانيال

$Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$ تقاس القوة الدافعة الكهربائية ، وكذلك المقدار $(\frac{dE}{dT})_p$ ثم يمكن حساب

ΔH° بعد ذلك بسهولة من المعادلة التالية:

$$\Delta H^\circ = -nE^\circ F + nFT \left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

وأيضاً قيمة ΔS° من العلاقة التالية:

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

وسوف نتحدث في القانون الثاني على طريقة اشتقاق هذه المعادلات بالتفصيل.

(ج) الحسابات:

تستخدم هذه الطريقة عندما تفشل الطريقتان السابقتان في قياس حرارة تكوين المركبات العضوية.

(د) طاقة الرابطة : Bond energy

وهي واحدة من أهم الطرق لقياس حرارة التفاعل ، تعتمد على طاقات الروابط وتستعمل هذه الطريقة أساساً للتفاعلات الغازية حيث تتميز هذه المواد بالروابط التساهمية، وتعتمد هذه الطريقة على فرضين أساسيين:

(1) طاقات كل الروابط المعينة متماثلة في نفس المركب أي أن الأربع روابط (C-H) في الميثان متماثلة تماماً.

(2) طاقات الروابط لا تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة (C-H) مثلاً متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي اشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي اشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة ،

والجدول التالي يبين قيمة ΔH للروابط المختلفة:

الرابطة	طاقة الرابطة (KJ/mol)	الرابطة	طاقة الرابطة (KJ/mol)
H-C	415	C=O	724
H-O	463	C-N	292
H-N	391	C=N	619
H-F	563	C≡N	879
H-Cl	432	C-C	348
H-Br	366	C=C	607
H-I	299	C≡C	833
C-O	356	C-Br	276
H-H	436	o-o	143

وتعرف طاقة الرابطة بأنها كمية الطاقة الحرارية بالكيلوسعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة. وحرارة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة كالتالي:

حرارة التفاعل $(\Delta H^\circ) =$ مجموع الطاقات الممتصة - مجموع الطاقات المنطلقة
في كسر الروابط نتيجة تكوين روابط جديدة

ولكن يوجد قيود على هذه الطريقة في حساب حرارة التفاعل وهي:

1- لا بد وأن تكون جميع الروابط المكسورة تساهمية.

2- لا بد وأن تكون المركبات المستخدمة في حالتها الغازية.

بعض أنواع الانتالبي:

(أ) انتالبي التكوين القياسي: (ΔH_f°)

يعرف بأنه التغير في الانتالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية، و لحرارات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل، وللأغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفرًا لجميع العناصر في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الانتالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه.

وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري لأي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذا التفاعل والنتيجة منه، ولو اكتملت حرارات تكوين جميع المركبات الكيميائية لأمكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالتالي:

$$\Delta H^\circ (\text{التفاعل}) = \sum nH^\circ (\text{للنواتج}) - \sum nH^\circ (\text{للمفاعلات})$$

مثال (15):

حرارة التفاعل التالي هي -94 كيلو سعر ، احسبي حرارة تكوين CO_2 .



$$-94 = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - (\Delta H_f^\circ (\text{C}) + \Delta H_f^\circ (\text{O}_2))$$

$$= \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - (0+0)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -94 \text{Kcal.}$$

في هذا المثال نجد أن حرارة التفاعل هي نفسها حرارة التكوين.

(ب) انتالبي الاحتراق:

يمكن حرق المواد العضوية المحتوية على الكربون والهيدروجين والاكسجين في جو من الاكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء.

ويعرف انتالبي الاحتراق بأنه التغير في الانتالبي المصاحب للاحتراق الكامل لواحد مول من هذا المركب منسوباً إلى الحالة القياسية. وكما سنرى فيما بعد فإن لحرارة الاحتراق أهمية كبيرة بالنسبة لحساب حرارة تكوين المواد العضوية يصعب قياسها عملياً بطريقة مباشرة.

مثال (16):

حرارة احتراق واحد مول من البنزين لينتج $\text{CO}_2(\text{g})$ ، $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ هي 3271 KJ وعند عودة النواتج إلى 25°C ،
1atm . ما هي حرارة التكوين القياسية للبنزين السائل بالكيلوجول لكل مول؟

الحل

معادلة احتراق واحد مول من البنزين هي :



ولكن

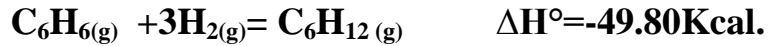
$$\Delta\text{H}^\circ = [6\Delta\text{H}^\circ_{f\text{CO}_2(\text{g})} + 3\Delta\text{H}^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})}] - [\Delta\text{H}^\circ_{f\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})}]$$

باستخدام حرارات التكوين $\text{CO}_2(\text{g})$ ، $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ من الجداول القياسية وبالتعويض نحصل على

$$\Delta\text{H}^\circ_{f\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} = 49\text{KJ/mol}$$

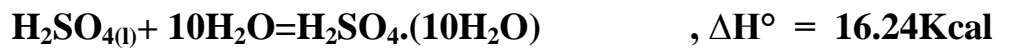
(ج) انثالبي الهدرجة:

ويعرف بأنه الزيادة في الانثالبي منسوباً إلى الحالة القياسية عند تحويل واحد مول من مادة هيدروكربونية غير مشبعة إلى المادة المشبعة المقابلة لها بواسطة الهيدروجين، وتعطى المعادلات الكيميائية الحرارية التالية قيمة حرارات الهدرجة للأثيلين والبنزين



(د) انثالبي الذوبان:

يصاحب ذوبان مادة ما في أخرى إما امتصاص أو انطلاق حرارة ويسمى هذا التأثير الحراري بحرارة الذوبان للمادة لكل مول ، وتعتمد حرارة الذوبان عند أي درجة حرارة وضغط على كمية المذيب المستخدمة، لهذا السبب فإنه يعتبر ضرورياً عند ذكر حرارة الذوبان تحديد عدد مولات المذيب المستخدمة لكل مول من المادة المذابة مثلاً



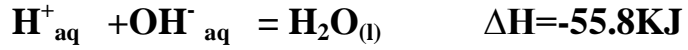
ومع ذلك فعندما تكون كمية المذيب لكل مول من المذاب كبيرة نجد أن اضافة مزيد من المذيب في هذه الحالة لا تؤدي إلى أي تغير حراري ، وعندما نصل إلى هذه الحالة من التخفيف يستخدم الرمز (aq) وتوضح القيمة المعينة لحرارة الذوبان كما يلي :



ويعطى الفرق بين أي اثنين من حرارات الذوبان التغير في الحرارة أثناء تخفيف المادة من حالتها الأولى إلى حالتها النهائية وسمى هذا التغير بحرارة التخفيف للمادة.

(هـ) انثالبي التعادل:

هو التغير في الانثالبي الناتج عند تعادل واحد مكافئ جرامي من محلول مائي لحامض مع مثله من قلوي. وعندما يكون المحلول مخففاً لدرجة أن يكون كل من الحمض والقلوي والملح متأيناً تآيناً تاماً، فإن التفاعل الذي يحدث أثناء التعادل هو اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد لتكوين جزئ الماء غير المتأين، وتكون المعادلة الكيميائية الحرارية عندئذ كما يلي:



وبناء عليه فإن انثاليي التعادل لجميع الأحماض القوية مع القلويات القوية في المحاليل المخففة تكون عملياً ذات قيمة (55.8KJ).

أما في حالة اذا كان أي من الحمض أو القلوي ضعيفاً، أو كليهما ضعيفاً، أي يتأين تأيناً جزئياً، فإن حرارة التعادل تكون مختلفة لأن حرارة تأين الحمض أو القلوي يجب أن تضاف أيضاً إلى حرارة اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد.

الجدول التالي : يوضح درجات التكوين القياسية لبعض المواد عند 25°C، وواحد جو.

(ΔH°_f KJ/mol ⁻¹)	المادة	(ΔH°_f KJ/mol ⁻¹)	المادة
288-	NaI _(s)	36-	HBr _(g)
426.8-	NaOH _(s)	26	HI _(g)
947.7-	NaHCO _{3(s)}	813.8-	H ₂ SO _{4(l)}
1131-	Na ₂ CO _{3(s)}	436-	KCl _(s)
143	O _{3(g)}	408.8-	LiCl _(s)
920.1-	PbSO _{4(s)}	641.8-	MgCl _{2(s)}
910-	SiO _{2(s)}	46-	NH _{3(g)}
348-	ZnO _(s)	413-	NaCl _(s)
642.2-	Zn(OH) _{2(s)}	360-	NaBr _(s)

قوانين الكيمياء الحرارية: Laws of thermochemistry

تعتمد حسابات درجات التفاعل المبينة سابقاً على مبدأ الحفاظ على الطاقة (القانون الأول في الديناميكا الحرارية) ويعتمد قانونان من القوانين الهامة للكيمياء الحرارية على هذا المبدأ:

1- قانون لافوازيه ولابلاس:

سنة 1780 بناء على ملاحظات لافوازيه ولابلاس تبين أن " كمية الحرارة اللازمة لتحلل مركب إلى عناصره الأولية تساوي نفس الحرارة المنبعثة عند تكوين هذا المركب من عناصره" وهذا معناه أن حرارة تحلل مركب تساوي عددياً حرارة تكوينه ولكن بإشارة مخالفة. وأيضاً يمكن كتابة المعادلة الكيميائية بالعكس مع مخالفة إشارة الحرارة والابقاء على قيمتها العددية.

2- قانون هيس للجمع الحراري الثابت: Hess's law of constant heat summation:

ينص على أن التغير في الأنثاليي للتفاعل الكيميائي يكون كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات. وكنتيجة هامة لقانون هيس فإن المعادلات الكيميائية الحرارية يمكن استخدامها كمعادلات جبرية تُجمع وتُطرح وأيضاً تُضرب وتُقسم. وبذلك فإنه يمكن حساب انثاليي التفاعل الذي يصعب تعيينه عملياً.

تغير ΔH ، ΔE مع درجة الحرارة:

معادلات كيرشوف: Kirchoff's equations:

هذه المعادلات تعطي تغير حرارات التفاعل مع درجة الحرارة.

أولاً: عند ثبوت الحجم ، ΔE هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

بتفاضل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على:

$$\frac{d\Delta E}{dT} = \frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT}$$

$$C_v = \frac{dE}{dT} \quad \text{ولكن عند ثبوت الحجم}$$

$$\therefore \frac{d\Delta E}{dT} = (C_v)_2 - (C_v)_1 = \Delta C_v \quad \text{--- (1)}$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الأولى.

ثانياً: عند ثبوت الضغط: ΔH هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad \text{ولكن عند ثبوت الضغط}$$

$$\therefore \frac{d\Delta H}{dT} = (C_p)_2 - (C_p)_1 = \Delta C_p \quad \text{----- (2)}$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الثانية.

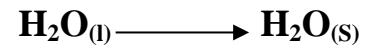
وباستخدام هذه المعادلات ، يمكن تعيين الطريقة التي بها تتغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة.

مثال (17):

التغير في الانثاليبي عندما يتجمد واحد مول من الماء عند $273 K$ هو $-6 KJ$ ، وإذا كانت $C_{p, H_2O} = 75.3 JK^{-1} mol^{-1}$

وللتلج $C_{p, ice} = 37.6 JK^{-1} mol^{-1}$. احسبي التغير في الانثاليبي عندما يتجمد الماء عند $253 K$.

الحل:



$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = -6000 + (37.6 - 75.3)(253 - 273)$$

$$\Delta H_2 = -6000 + (754J) = -5.2 KJ.$$

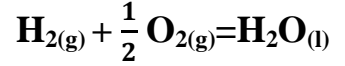
مثال (18):

حرارة تكوين الماء السائل ΔH_f° عند 25°C وواحد ضغط جو هو 68.3 كيلو سعر. احسبي ΔH_f° عند 100°C

علماً بأن $C_{p(\text{H}_2,\text{g})}=6.89$, $C_{p(\text{O}_2,\text{g})}=6.97$ and

$$C_{p(\text{H}_2\text{O},\text{l})}=18\text{cal/deg/mol}$$

الحل:



$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_{p(\text{reaction})} = [C_{p(\text{H}_2\text{O},\text{l})} - (C_{p(\text{H}_2,\text{g})} + \frac{1}{2} C_{p(\text{O}_2,\text{g})})]$$

$$\Delta C_{p(\text{reaction})} = [18 - (6.89 + \frac{1}{2} \times 6.97)]$$

$$= 7.63 \times 10^{-3} \text{Kcal/deg/mol}$$

$$\therefore \Delta H_2 = -68.3 + 7.63 \times 10^{-3} (373 - 298) = -67.7 \text{Kcal.}$$

الأنتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

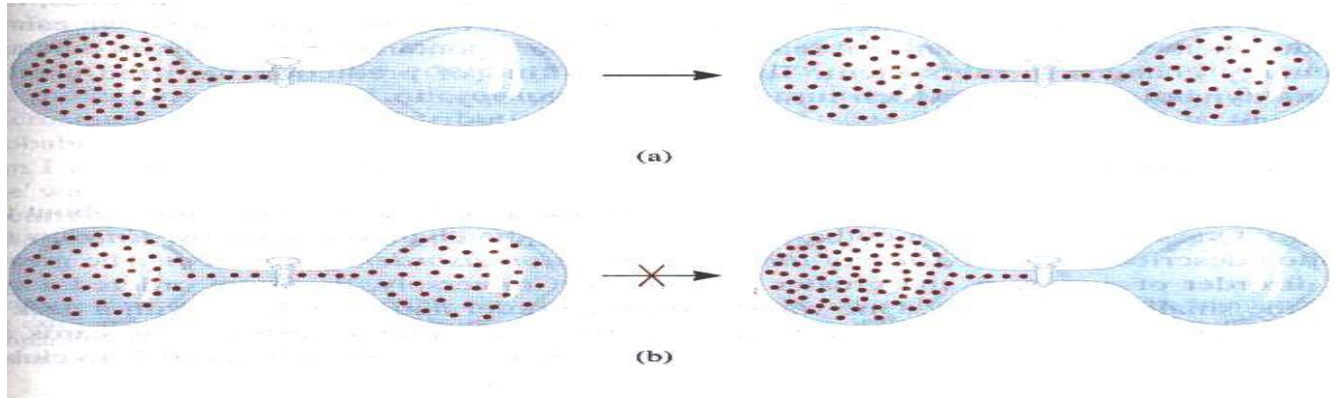
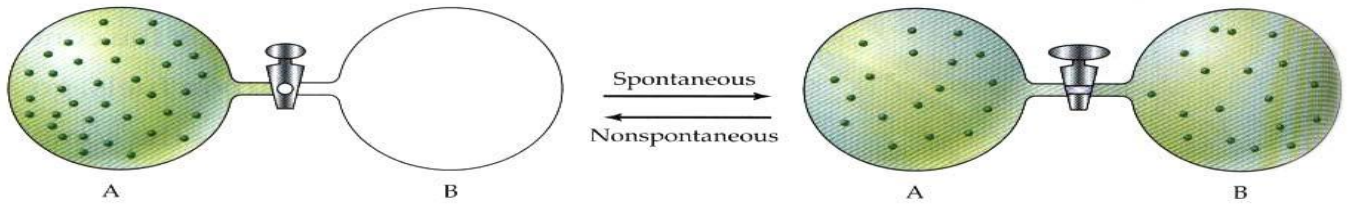
العمليات التلقائية Spontaneous Processes

تعرف بأنها :

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

أمثلة للعمليات التلقائية.

- انتقال الحرارة من جسم حار إلى جسم بارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً أبداً.
- تتدرج الأجسام من المواقع المرتفعة إلى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد إلى المواقع المرتفعة تلقائياً.
- ذوبان السكر في القهوة تلقائياً ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً في شكله الابتدائي.
- مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي إلى الجهد المنخفض.
- تتمدد الغازات من الضغط العالي إلى الضغط المنخفض. كذلك يتمدد الغاز تلقائياً في الإناء المفرغ من الهواء، والعملية العكسية لهذه العملية لا تحدث تلقائياً.



- a) A spontaneous process
b) A nonspontaneous process

أمثلة للتغيرات الكيميائية التلقائية:

يحترق الألماس في جو من الأكسجين (O_2) ويعطي CO_2 ولكن لا يمكن أن يعطي (CO_2) ألماساً وأكسجين حتى لو سخن عند درجات حرارة عالية جداً. عندما يتعرض الحديد تلقائياً للماء والأكسجين يصدأ ولكن صدأ الحديد لا يمكن أن يتحول تلقائياً إلى حديد.

س: ما السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً؟

من الإجابات على هذا السؤال هو افتراض أن العمليات التلقائية هي تلك العمليات التي يرافقها انخفاض في طاقة النظام للوصول إلى وضع أقل في الطاقة (أكثر استقراراً) أي أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات.

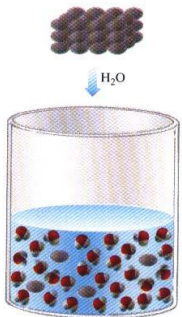
الأنتروبي Entropy

تعريفه: الأنتروبي يرمز له (بالرمز (S))

هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى- العشوائية)

بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام أو باختصار الأنتروبي هو: مقياس

للعشوائية (مقياس لعدم الإنتظام)



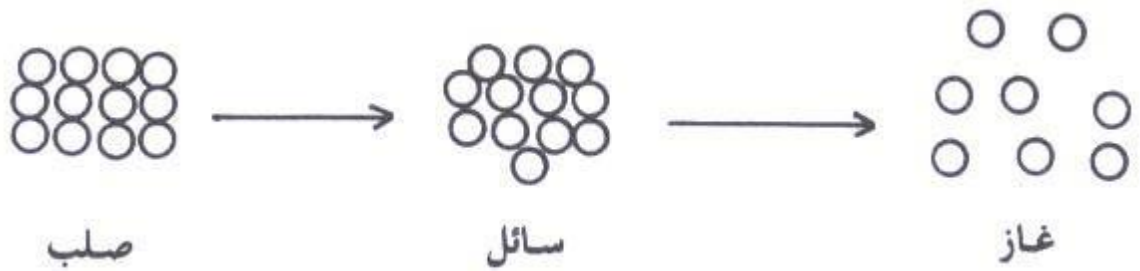
تعريف أدق للأنتروبي

الأنتروبي تصف إلى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات (S) : خاصية ثيرموديناميكية انتظام النظام

وتشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات. وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الانتروبي كبيرة، وكلما كان النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الانتروبي صغيرة.

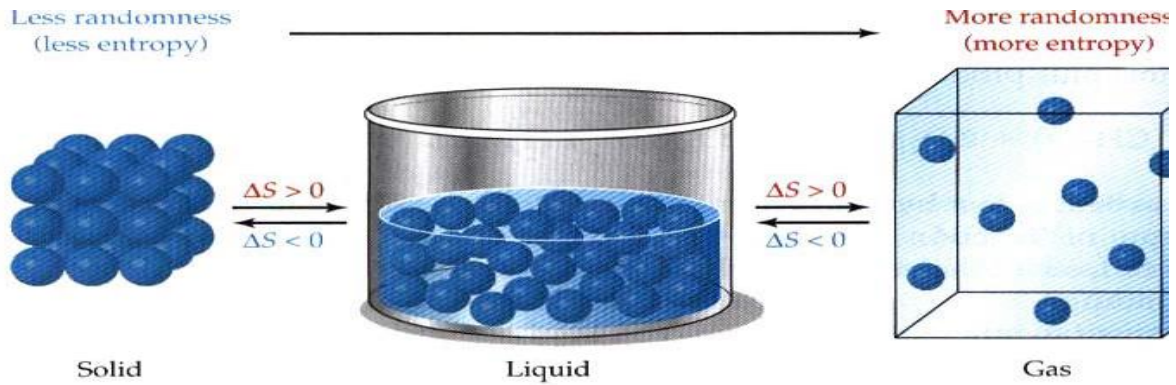
س: ما فائدة قيمة الأنتروبي؟

يستفيد منه الكيميائيون في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا، عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة.



$$S_{(s)} < S_{(L)} < S_{(g)}$$

$S_{(g)}$: أنتروبي المادة الغازية، $S(L)$: أنتروبي المادة السائلة، $S(s)$: أنتروبي المادة الصلبة



س: هل الأنتروبي دالة للحالة؟

نعم، الأنتروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام)، لذا فإنه يقاس التغير فيه (ΔS) لأي عملية يتم فيها تغير النظام من حالته الابتدائية إلى حالته النهائية: $\Delta S = S_f - S_i$

وحدات الأنتروبي :

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \text{من المعادلة}$$

فإن الأنتروبي يقاس بوحدة (J/K) ولمول واحد من المادة

بوحدة (J/K mol).

س: هل جميع العمليات التلقائية مصحوبة بزيادة في الأنتروبي؟

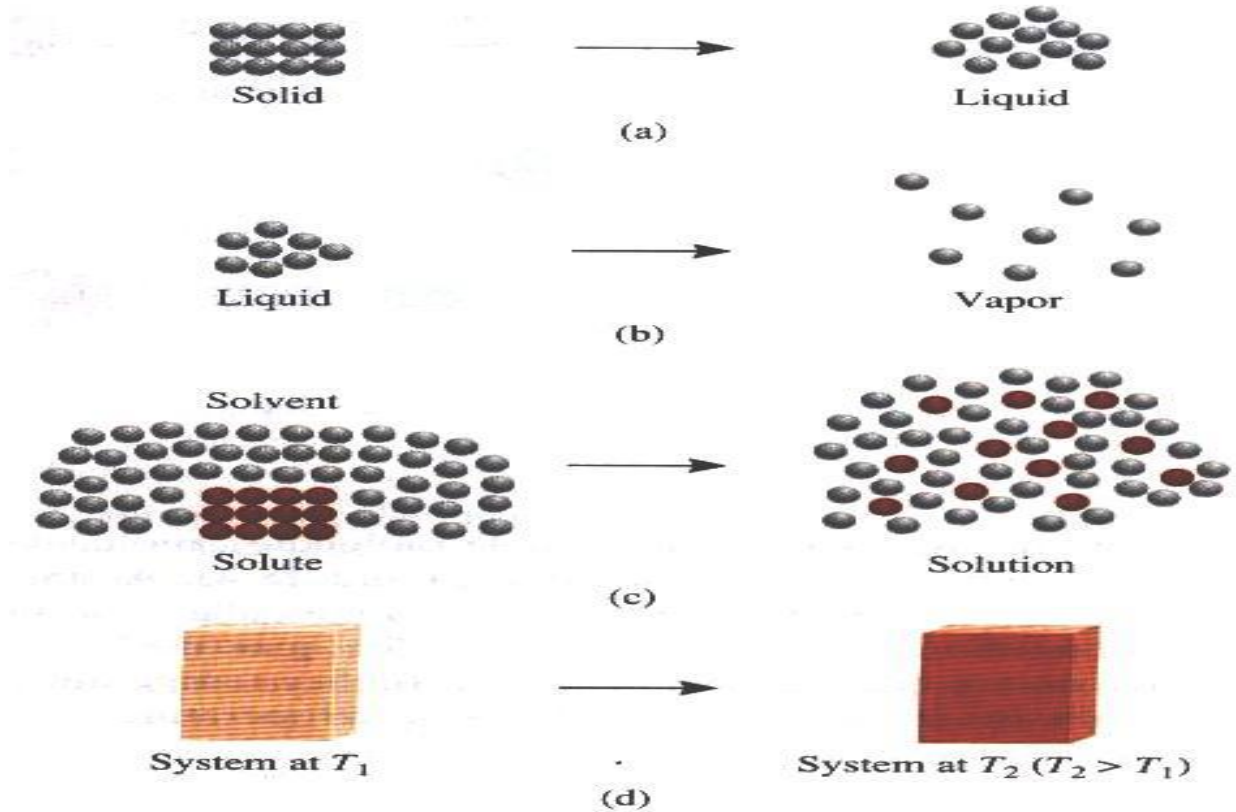
لا، ليست جميع العمليات مصحوبة بزيادة في الأنتروبي .

ومثال ذلك : عملية التمثيل الضوئي في Photosynthesis

تحويل والتي فيها يتم H_2O و CO_2 والمواد الأخرى

في وجود الطاقة الشمسية الى نظام في غاية الإنتظام.

• يتم تحويل الأوكسجين والماء والأطعمة المختلفة الى نظام في غاية الإنتظام والتعقيد.



a) melting : $S_{liquid} > S_{solid}$

b) vaporization : $S_{vapor} > S_{liquid}$

c) dissolving d) heating : $S_{T_2} > S_{T_1}$

القانون الثاني في التيرموديناميك

The Second Law of Thermodynamics

ويمكن لهذا القانون أن يصاغ بصياغات أخرى أو تعبيرات أخرى من أهمها:

صيغة بلانك: " لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل الحرارة إلى شغل بدون أن تفقد جزءاً من هذه الحرارة

أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية".

صيغة كلفن: من المستحيل استعمال العملية الدائرية لنقل الحرارة من مستودع حراري وتحويل هذه الحرارة الى شغل وبدون نقل كمية معينة من الحرارة من جسم ذي درجة حرارية عالية الى جسم ذي درجة حرارية منخفضة وبنفس الوقت.

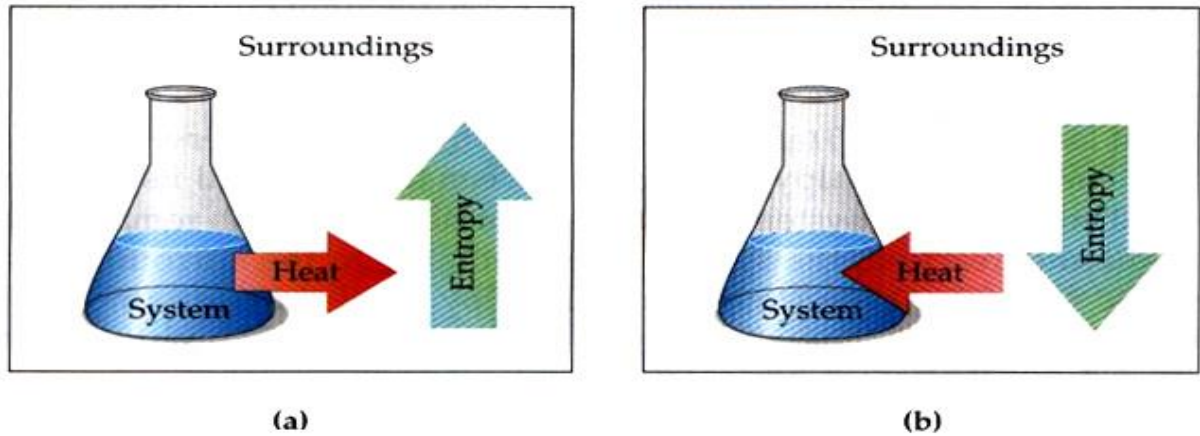
صيغة كلاسيوس: من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة. ومثل هذه الصياغات للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الإجابة على السؤال فيما إذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين أو عملية فيزيائية معينة تلقائياً أم لا. لذلك يلزم تقديم دالة ثيرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الانتروبي (S).

نص القانون الثاني في الثيرموديناميك وفقاً لدالة الانتروبي

وينص القانون الثاني وفقاً للانتروبي على " كل تغير تلقائي لا بد وأن ترافقه زيادة في الانتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن: "

أو بعبارة أخرى: " عندما يتم أي تغير تلقائي في نظام معين تكون هناك زيادة في أنتروبي الكون. "

بمعنى أن التغير الكلي في الانتروبي (ΔS_{r}) هو الذي يحدد كون العملية تلقائية أم لا .



a) When an exothermic reaction occurs in the system ($\Delta H < 0$), the surroundings gain heat and their entropy increases ($\Delta S_{\text{surr}} > 0$).

b) When an endothermic reaction occurs in the system ($\Delta H > 0$), the surroundings lose heat and their entropy decreases ($\Delta S_{\text{surr}} < 0$).

الطاقة والانتروبي

الطاقة لا تفنى ولا تستحدث أي تبقى ثابتة حسب قانون حفظ الطاقة خلال التغيرات الكيميائية أو الفيزيائية ، بينما تصاحب هذه التغيرات زيادة في قيمة الانتروبي.

القانون الثاني رياضياً:

التغير في الانتروبي (ΔS_{r}) عبارة عن مجموع التغير في أنتروبي النظام (ΔS_{s}) والتغير في أنتروبي المحيط (ΔS_{r})

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r$$

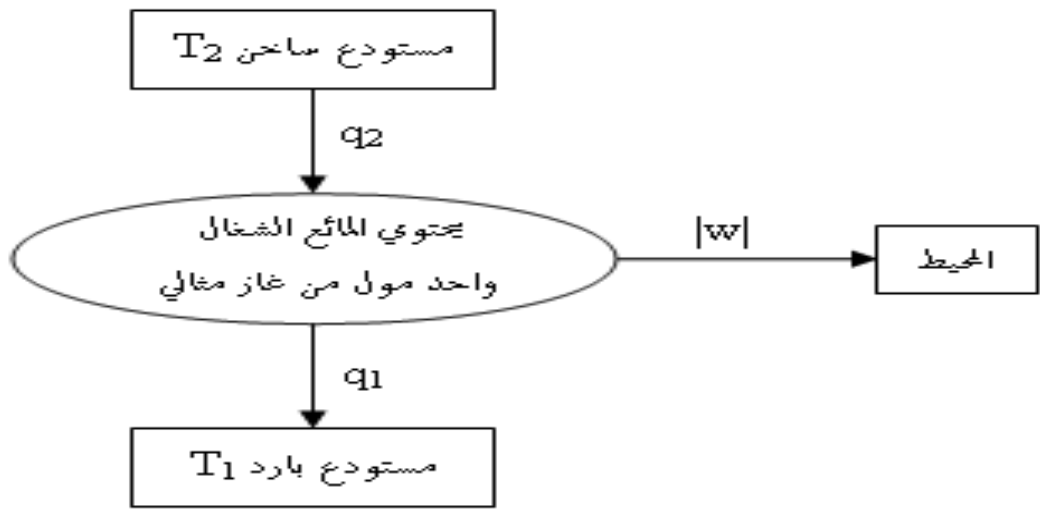
وحسب القانون الثاني فإن التغير الكلي في الأنثروبي (ΔS_t) كمية موجبة لأي عملية تلقائية $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r > 0$

أما عند التوازن : $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r = 0$

وبالتالي عندما ($\Delta S_t = +$) يكون التفاعل تلقائياً.

دورة كارنوت Carnot Cycle

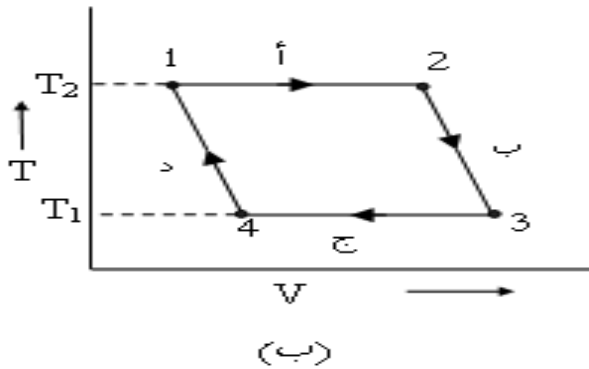
دورات كارنوت هي دورات مثالية فرضت لتشغيل آلة حرارية (تقوم بتحويل الحرارة إلى شغل) أو ثلاجة أو مضخة حرارية (دفاية أو سخان). وفي الآلة الحرارية لكارنوت تنتقل الحرارة من مستودع ساخن عند (T_2) وتحول جزئياً إلى شغل، وينقل ما تبقى من الحرارة في مستودع بارد عند درجة حرارة (T_1) كما بالشكل التالي :



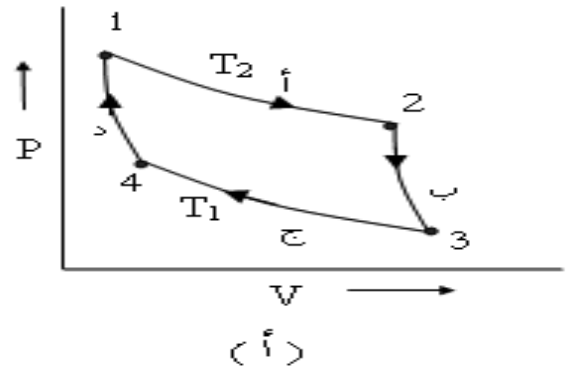
آلة كارنوت الحرارية

في هذه الآلة تعود المادة الشغالة (والتي يمكن اعتبارها واحد مول من غاز مثالي) في نهاية قيامها بمهامها إلى حالتها الأولية بحيث تمثل العملية دورة كاملة، وتتم خطوات الدورة بصورة انعكاسية ويمكن تمثيلها في الرسم التالي

(أ) مخطط (P-V) لدورة آلة كارنوت أو (ب) مخطط (T-V) لدورة آلة كارنوت .



(ب) مخطط (T-V) لدورة آلة كارنوت .



(أ) مخطط (P-V) لدورة آلة كارنوت

وتتم دورة ماكينة الحرارة في أربع خطوات :

(أ) تمدد أيزوثيرمالي انعكاسي، (Reversible Isothermal Expansion)،

يتم خلاله تمدد الغاز من حالة (1) إلى حالة (2) وامتصاصه حرارة (+q₂) من المستودع الساخن عند (T₂) والقيام بعمل شغل (W₁₂) على محيطه وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$\Delta E = 0 , \quad q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$\therefore W_{12} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(ب) تمدد أدياباتي انعكاسي، (Reversible Adiabatic Expansion)،

يتم خلاله تمدد الغاز من الحالة (2) إلى الحالة (3) دون أن يفقد النظام أو يكتسب حرارة (q=0) بينما يقوم الغاز بعمل شغل (W₂₃) على الوسط المحيط وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$q_2 = 0 , \quad W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} P dV$$

$$\Delta E = W_{23} = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

$$\therefore W_{23} = - C_v (T_1 - T_2)$$

(ج) انضغاط أيزوثيرمالي انعكاسي، (Irreversible Isothermal Compression)،

وفيه يتحول الغاز من حالة (3) إلى حالة (4). والحرارة الممتصة (q₁) لها قيمة سالبة حيث تسري الحرارة من الغاز إلى المستودع البارد عند (T₁) والشغل على الغاز (W₃₄) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$\Delta E = 0 , \quad q_1 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} , \quad W_{34} = - \int_{V_3}^{V_4} P dV$$

$$\therefore W_{34} = -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(د) انضغاط أدياباتي انعكاسي، (Irreversible Adiabatic Compression)،

وفيه يتحول الغاز من حالة (4) إلى الحالة (1) الإبتدائية عند (T₂). وحيث أن النظام معزول حرارياً فإن (q=0) والشغل على الغاز (W₄₁) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$q_1 = 0 , \quad W_{41} = - \int_{V_4}^{V_1} P dV$$

$$E \Delta = W_{41} = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$\therefore W_{41} = - C_v(T_2 - T_1)$$

وحيث أن الغاز قد عاد في نهاية الدورة لحالته الابتدائية ، فإنه تبعاً للقانون الأول في الترموديناميك

$$\Delta E = 0 = q_1 + q_2 + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$= q_1 + q_2 + w$$

حيث w ترمز إلى محصلة الشغل المبذول على الغاز. أي أن

$$W_{\text{cycle}} = w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$W_{\text{cycle}} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

كفاءة الآلة الحرارية (ϵ): (Efficiency of a heat engine)

تُعرف على أنها تساوي النسبة بين الشغل المبذول على الوسط المحيط إلى الحرارة الممتصة من مستودع الحرارة

$$\epsilon = \frac{-W}{q_2} = \frac{q_1 + q_2}{q_2} \quad \text{: الساخن عند } (T_2) \text{ أي أن}$$

وبالتعويض عن قيمة q_1, q_2 نحصل على

$$\epsilon = \frac{-RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}}{-RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\therefore \epsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{حيث أن}$$

وهذه المعادلة تعطينا الكفاءة القصوى لماكينة يمكن تشغيلها بين مستودعي حرارة، كما أنها توضح أن جميع

الماكينات الانعكاسية التي تعمل بين درجتي حرارة تتساوى في الكفاءة.

أي أن الحرارة الممتصة من المستودع الساخن مقسومة على درجة حرارته تساوي الحرارة الممتصة من المستودع

منخفض الحرارة مقسومة على درجة حرارته.

$$\bullet \quad \text{معنى ذلك أن الكفاءة دائماً أقل من الواحد الصحيح من العلاقة التالية: } \epsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

- الكفاءة = صفر عندما $T_1=T_2$ أي أن الماكينة لن تنجز شغل خلال الدورة،
- والكفاءة 100% كلما اقتربت T_1 من الصفر المطلق.
- عندما $0=T_1$ فإن $\infty=T_2$ وهذا مستحيل الحدوث لأنه لا يمكن تحقيق أي من الحالتين حتى تصبح $1=\epsilon$ وهذه النتيجة تؤكد مرة أخرى أن كفاءة الآلة يجب أن تظل دائماً أقل من الواحد كما أنه لا يمكن تحويل كل الحرارة الممتصة عند درجة حرارة عالية إلى شغل ولكن يمكن تحويل جزء منها.
- كفاءة الآلة في دورة كارنوت لا تعتمد على المادة الشغالة أو العامل المستخدمة بل تعتمد على الفرق بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما وكما كان الفرق كبير بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما كلما كانت الكفاءة أعلى.

أهمية آلة كارنوت :

- 1 – تعميق فهم الآلات الحرارية عمليا ونظريا .
- 2 – تساعد في تحديد كيفية زيادة فعالية الآلات الحرارية .

مثال (19):

إذا كان الماء يغلي عند درجة حرارة 255°C ، 100°C عند الضغط (50 atm) ، على التوالي . فاحسبي كفاءة الآلة البخارية إذا كانت درجة حرارة المكثف تساوي 40°C عندما:

(أ) تعمل الآلة عند درجة حرارة 255°C وضغط (50atm)،

(ب) تعمل الآلة عند درجة حرارة 100°C وضغط (1atm) ،

(ج) احسبي كمية الحرارة التي يمكن أخذها من المصدر الحراري لينتج شغل قدره (1000J) في كل حالة.

الحل:

$$\epsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (أ)$$

$$T_1 = 273 + 40 = 313\text{k}$$

$$T_2 = 273 + 255 = 528\text{k}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{313}{528} = 1 - 0.582 = 0.42$$

$$T_1 = 273 + 40 = 313\text{k} \quad (ب)$$

$$T_2 = 273 + 100 = 373\text{k}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{313}{373} = 1 - 0.839 = 0.16$$

$$\varepsilon = \frac{W}{q_1} \quad (\text{ج})$$

$$q_1 = \frac{1000}{0.42} = 2393.3 \text{ J} \quad \text{من (أ)}$$

$$q_1 = \frac{1000}{0.16} = 6211.2 \text{ J} \quad \text{من (ب)}$$

ويتضح أن كفاءة الآلة تعتمد بشكل أساسي على الفرق بين درجتي الحرارة للمصدر والمكتف.

التغير في الأنثروبي للعمليات الانعكاسية (التحول الطوري):

Entropy change in reversible processes:

مثل انصهار صلب ، تبخر سائل ، اتزان بين حالتين متبلرتين يمكن إيجاد ΔS من العلاقة التالية:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

مثال (20): احسبي التغير في الأنثروبي ΔS للتحول التالي:



عند ضغط جوي واحد، ودرجة غليان الماء العادية (100 °C).

الحل

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40617.1}{100+273}$$

$$\Delta S = 108.9 \text{ J/K. mol}$$

مثال (21)

احسب التغير في الأنثروبي المرافق لتبخر مول واحد من غاز (Ar) إذا علمت أن التغير في الإنثالبي (ΔH) للتبخير يساوي (6519 J/mol) عند درجة غليان الأرجون الإعتيادية (85.7 °C) وهل هذا التغير زيادة في الأنثروبي أو

نقص؟

الحل

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{6519}{(273-85.7)}$$

$$\Delta S = 74.67 \text{ J/K.mol}$$

وتدل قيمة التغير في الأنثروبي الموجبة ، على أن أنثروبي الأرجون قد ازداد بمقدار 74.5 J/K. mol.

التغير في الأنثروبي للعمليات الأدياباتيّة الانعكاسية:

العمليات الأدياباتيّة الانعكاسية تتميز بعدم وجود أي فرصة للتبادل الحراري مع الوسط المحيط ($q=0$) لذا كثيراً ما تسمى العمليات الأدياباتيّة بالعمليات ثابتة الأنثروبي ($\Delta S=0$)

التغير في الأنثروبي للغاز المثالي:

في العمليات الأنعكاسية وفي حالة استخدام الغاز المثالي كمادة شغالة .

من القانون الأول $dE=dq-dw$ (1)-----

$$\therefore dq=dE+dw$$

ولكن $dE=C_vdT$ ، $dw=pdV$ (2)-----

بالتعويض من معادلة (2) في معادلة (1)

(3)----- $dq= C_vdT+ pdV$

بالنسبة لغاز مثالي (عندما $n=1 \text{ mole}$)

(4)----- $P =RT/V$ \leftarrow $PV=RT$

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) نحصل على

$$\therefore dq= C_vdT + RTdV/V$$

بقسمة طرفي المعادلة على T

$$\therefore dq/T= C_vdT/T + RdV/V$$

ولكن $dS=dq/T$ من القانون الثاني

$$ds= C_vdT/T + RdV/V$$

$$ds = C_v d \ln T + R d \ln V$$

بتكامل طرفي المعادلة باستخدام الحدود مع افتراض أن C_v في مدى درجات الحرارة الضيق.

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = C_v \int_{T_1}^{T_2} d \ln T + R \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

$$(5) \text{-----} \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

يمكن إيجاد التغير في الأنثروبي بدلالة الضغط ودرجة الحرارة من المعادلة العامة للغازات المثالية

$$(6) \text{-----} \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

وبالتعويض من معادلة (6) في معادلة (5) نحصل على حيث أن $C_p + C_v = R$

$$(7) \text{-----} \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

وتعتبر المعادلتان (5)، (7) هما المعادلتان الأساسيتان اللازمتان لحساب التغير في الأنثروبي للعمليات أو التغيرات التي تشمل الغاز المثالي.

أولاً: عند ثبوت درجة الحرارة :

أي أن $T_2 = T_1$ بالتعويض في المعادلتان (5,7)

$$(8) \text{-----} \Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(9) \text{-----} \Delta S_T = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال (22):

احسبي ΔS لو احد مول من غاز مثالي عندما يتمدد إنعكاسياً من حجم واحد لتر إلى حجم 10 لتر عند 25°C .

الحل

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303(1)(8.314) \log 10/1$$

$$\therefore \Delta S = 19.15 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ثانياً: اعتماد الأنتروبي على درجة الحرارة:

(أ) عند حجم ثابت: بما أن الحجم ثابت فإن $V_1=V_2$

بالتعويض في معادلة (5)

$$(10) \text{-----} \Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

هذه المعادلة تبين تغير الأنتروبي مع درجة الحرارة عند ثبوت الحجم.

(ب) عند ثبات الضغط:

بما أن الضغط ثابت فإن $P_1=P_2$ بالتعويض في معادلة (7) نحصل على

$$(11) \text{-----} \Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

هذه المعادلة تبين تغير الأنتروبي مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط .

القانون الثالث للديناميكا الحرارية: الأنتروبي القياسي Standard Entropy

القانون الثالث للثيرموديناميك: ينص على:

"الأنتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0K) يساوي صفراً".

وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماماً عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية.

ويمكن أن يصاغ القانون الثالث بأنه:

"لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام الى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات". وعندما ترتفع

درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الإثارة الحرارية

للجسيمات الكلية. ويعرف أنتروبي المادة عند هذه الدرجة بالأنتروبي المطلق (S°) ويعني ذلك أن الأنتروبي

المطلق (S°) لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة النظام التي تسود

فقط عند الصفر المطلق. إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الأنتروبي المطلق للمادة.

• أنتروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنتروبي المواد الصلبة أو السائلة) علي؟

بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاماً من جزيئات المواد الصلبة، وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي أن

طاقة جزيئات الغاز منتشرة بشكل أكبر من انتشار الطاقة المصاحبة لحركة الجزيئات في المادة الصلبة.

• أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة.

• أنتروبي المواد ذات الجزيئات الكبيرة عادة ما تكون أكبر من أنتروبي المواد صغيرة الجزيئات.

التغير في الأنتروبي القياسي (ΔS°):

هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة.

$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

$(S^\circ)_P$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة الناتجة.

$(S^\circ)_R$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة المتفاعلة.

طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

يرمز لطاقة جيبس الحرة بالرمز (G)، تعرف من العلاقة :

$$(G = H - TS) \text{ وكلها كميات تخص النظام فقط.}$$

وطاقة جيبس الحرة هي خاصية ثيرموديناميكية تجمع بين أنتروبي وإنثالبي النظام من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائياً. ووحدات الطاقة الحرة G هي وحدات الطاقة أي الجول .

ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة (التغير في الطاقة الحرة):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

وبما أن (S, H) تابعان للحالة، فإن G تابع للحالة أيضاً، أي أنها تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام أي أن :

$$\Delta G = \Delta G_f - \Delta G_i$$

ولكي يكون تفاعل ما تلقائياً يجب أن تكون قيمة (G_f) أصغر من قيمة (G_i) أي أن قيمة (ΔG) سالبة

(س) بالإعتماد على المعادلة: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها؟

الجواب:

1- إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنثالبي ΔH أي ($\Delta H = -$)، وزيادة في الأنتروبي ΔS ، أي أن $(\Delta S = +)$ فإن :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون سالبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع

درجات الحرارة

2- إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنثالبي ΔH أي $(\Delta H = +)$ ، وانخفاض في الأنتروبي ΔS أي $(\Delta S = -)$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \text{ فإن:}$$

وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون موجبة، وهذا يعني أن التفاعل سوف يكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

3- إذا كانت قيمة كل من $(\Delta S = +)$ و $(\Delta H = +)$

فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا؟

أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) عالية بشكل يجعل الحد فإن $(T\Delta S)$ أكبر من الحد (ΔH) :

$\Delta G < 0$ وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً.

ب) إذا كانت درجة الحرارة منخفضة بحيث $(\Delta H > T\Delta S)$

فإن: $\Delta G > 0$ ويكون التفاعل غير تلقائي.

4- إذا كانت قيمة كل من $(\Delta S = -)$ و $(\Delta H = -)$:

أ) عند درجات الحرارة المنخفضة فإن: $(\Delta G < 0)$ سالبة ويكون التفاعل تلقائياً .

ب) عند درجات الحرارة العالية تكون $\Delta G > 0$ موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي

5) إذا كانت قيمة $\Delta G = 0$

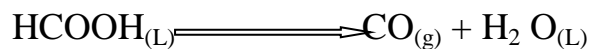
فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.

س: ما العاملان الواجب توافرها حتى تكون عملية ما تلقائية، بغض النظر عن درجة حرارتها؟

أن تكون : $(\Delta H < 0, \Delta S > 0)$

مسائل محلولة :

1) لديك التفاعل التالي:



فإذا كانت قيمة (ΔH) للتفاعل تساوي (15.79 kJ) ، والتغير في الأنتروبي (ΔS) تساوي (232.63 J/K) ، احسبي

قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) عند (25°C) ، وهل التفاعل تلقائي؟

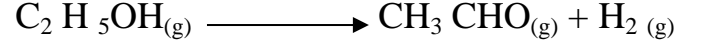
الحل :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = - 53.53 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند (25°C).

(2) لديك التفاعل التالي:



فإذا كانت قيمة التغير في الأنثالبي (ΔH°) تساوي (68.95 kJ) ، وقيمة التغير في الأنثروبي (ΔS°) تساوي (114.2 J/K)، احسب قيمة التغير في الطاقة (ΔG°) عند 25 °C وهل التفاعل تلقائي؟

الحل

بتطبيق العلاقة التالية

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = + 34.918 \text{ kJ/mol}$$

قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب فإن التفاعل غير تلقائي عند درجة حرارة 25 °C.

(3) حرارة تسامي CO_2 هي (16.2 kJ/mol) وقيمة الأنثروبي للتسامي هو (88.5 J/mol. K)، ما درجة الحرارة التي يتسامى عندها CO_2 ؟

الحل:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{16.2 \times 1000}{88.5} = 183.05 \text{ k}$$

$$T = - 89.95 \text{ }^\circ\text{C}$$

أي أن CO_2 يصبح غاز عند درجة حرارة تحت الصفر (- 89.95 °C).

(4) إذا كانت حرارة انصهار البنزين تساوي (11 kJ/mol)، احسب التغير في الأنثروبي عندما يتحول البنزين من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة، علماً بأن درجة انصهار البنزين (5.5 °C).

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{11 \times 1000}{(5.5 + 273)}$$

$$\Delta S = 39.5 \text{ J/mol. K}$$

(5) الحرارة اللازمة لـصهر كلوريد الصوديوم هي 30.3kJ/mol ، والزيادة في الأنتروبي (8.2 J/mol K) ، احسبي درجة الإنصهار .

الحل

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30.3 \times 1000}{8.2}$$

$$T = 1074.47 \text{ K}$$

$$T = 801.47 \text{ }^\circ\text{C}$$

(6) احسبي التغير في الأنتروبي الناتج من تحويل واحد مول من الثلج عند $0 \text{ }^\circ\text{C}$ وضغط واحد جو ، الانثالبي للإنصهار لكل واحد مول هو 6008 جول / مول.

الحل:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

$$\Delta S_f = 6008 / 273 = 22 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

بما أن ΔS_f موجبة نجد أن عملية الانصهار تلقائية ويفسر ذلك

$$S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}}$$

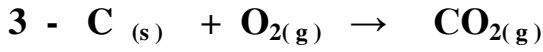
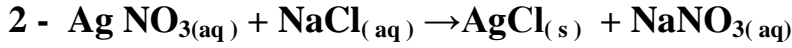
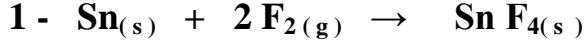
مسائل غير محلولة:

1) احسبي النسبة المئوية بين درجتَي الحرارة T_1 ، T_2 التي تكون عندها كفاءة الآلة تساوي 20%.

2) أضيف أحد الأحماض إلى معدن ما فحدث تفاعل نتج عنه كمية من غاز الهيدروجين قدرها (10 لتر) . احسبي

الشغل المنجز من قبل الغاز للتغلب على الضغط الجوي المسلط الذي قدره (2جو) افترضني ثبات درجة الحرارة

3) إذا علمت أن التغيرات الكيميائية والفيزيائية التالية تحدث عند ضغط ثابت ، فحددي في كل مرة هل الشغل يعمل من قبل النظام على المحيط أو يعمل من قبل المحيط على النظام ، أو أن كمية الشغل مهملة.



4) أحسبي الطاقة بوحدة السعر الحراري المطلوبة لزيادة حجم مادة بمقدار 1.0 cm^3 والتي تكون معاكسة لضغط قدره واحد 1 atom ؟

6) إذا تمدد لتران من غاز H_2 تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة إلى حجم نهائي = 4 لتر ، فما هو الشغل المبذول إذا كانت عملية التمدد هذه متعكسة وتحت ثبوت درجة الحرارة .

7) سمح لكمية محددة من غاز أن تتمدد أدياباتياً وانعكاسياً عند درجة 25°C من ضغط 200 جو إلى 20 جو . احسبي درجة الحرارة النهائية معطياً $C_p = 7 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{deg}^{-1}$

8) كم يكون الشغل اللازم لكي يضغط غاز من حجم 5 لتر إلى حجم 2.5 لتر وذلك بتأثير ضغط ثابت قدرة 1جو؟