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 الكهربية 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 وبناؤها على أساس نظري فمثلا :

- يمكن اشتقاق واثبات قوانين التوازن الكيميائي
- يمكن اشتقاق قانون هس للمحتوى الحراري والذي يعتبر حالة خاصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية
- يمكن اشتقاق معادلة كلابيرون - 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 ويتبادلمعه 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 فأن * 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 آخرفإنه 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 أوسائلا أوصلبا 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 الكهربية والجهد الكهربي . 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): ويحدثهذا 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 فأن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

العمليات الثيرموديناميكية:

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

العملية الاديباتيكية (Adiabatic Process):

هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالهاطاقة حرارية من الوسط اي أن $q=0$.

العملية الأيزوثيرمالية (Isothermal Process):

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

العملية الآيزوبارية (Isobaric Process):

هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .

العملية الآيزوكورية (Isochoric Process) :

هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

العملية الدائرية (Cyclic Process) :

هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكلدائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية) أي أن الحالة النهائية مطابقة ومماثلة للحالة الإبتدائية 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 آينشتاين 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) وعلى سرعته v وتساوي: $K.E = 1/2\ m\ v^2$

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

الحل : $K.E = 1/2\ m\ v2 = 1/2 \times 60 \times [(20 \times 1000) / 60 \times 60]^2$

$= 925.925\ J$

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 ($20\ m/s^2$) وكتلته تساوي ($300\ kg$) أحسبي طاقة وضعه إذا قطع مسافة قدرها (10 m) ؟

الحل : $P.E = m \times a \times d$

$= 300\ kg \times 20\ m/s^2 \times 10\ m$

$= 6000\ kg\ m^2 / s^2$

$= 6000\ J = 6\ kJ$

كل صور الطاقة لها الوحدات $Mass \times (length)2 / (Time)2$ أي كتلة x^2(المسافة) / ^{2}(الزمن) وعليه يمكن أن تكون الطاقة بوحدة الإرج (Erg) أوبوحدة 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 داين لمسافة قدرها سم واحد .الداين: هو القوة التي تعطي عجلة مقدارها $1cm / sec^2$ لجسم كتلته واحد جرام .

العلاقات بين الوحدات

$Calorie = 4.18\ J$

$Joule = 10^7\ erg$

$Atom.\ L = 24.23\ cal = 101.3\ J$

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^o)

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 ($J / g\ C^o$)

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 75.3 J / mol = 18 x 4.18

استخدامات السعة الحرارية

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (q)اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T_1) إلى درجة حرارة نهائية (T_2) :

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

$$q = C \Delta T$$

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

حيث m = كتلة المادة ، ρ = 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 كالآتي :

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

بالنسبة لغاز مثالي آحادي الذرية فإن الطاقة الحركية الانتقالية

هي : (3/2 R T)

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

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

$$C_p = d H/ d T = d(E + PV) / d T = d E/d T + d (PV) / dT$$

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

بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي فإن : $PV = RT$

عند ثبوت الضغط: $P \, d V = R \, dT$

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

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

$$\mathbf{C_p = C_v + R}$$

مثال محلول :

عيني C_p ، C_v لغاز مثالي أحادي الذرية؟

الحـــــــــل $C_v = (\frac{\partial E}{\partial T})_v = d(3/2RT)/d\,T$

$=3/2R = 3/2x2 = 3cal.mol^{-1}deg^{-1}$

$C_p = C_v + R$ ∴

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

- 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

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

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 Work (W)

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

(1) ---------- $W = F \Delta L$

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 :

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

وبذلك فإن الشغل المنجز نتيجة التمدد هو :

(3) --------- $W = P.A . \Delta L$

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

(4) ---------- $\Delta V = - A \Delta L$

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 ، فأن الشغل يساوي صفر .

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

* إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز ، فأن 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 فأن 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 (3atom).

الحـــــــــل :

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

$$W = - P (V_2 - V_1) = 0 (5 - 2) = Zero$$

ب - عندما يكون الضغط المضاد = 3atom 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 :

1 - $Sn_{(s)} + 2 F_{2(g)} \rightarrow Sn F_{4(s)}$

2 - $Ag NO_{3(aq)} + NaCl_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$

3 - $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

4 - $SiI_{4(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2 I_{2(g)}$

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 فأن 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 فأن النظام يعمل شغلا على المحيط .

مثال (3) : أحسب الشغل المبذول عندما تذوب 50 جرام من الحديد في حمض الهيدروكلوريك عند درجة حارة 25° C عندما يجرى التفاعل : أ - في إناء مغلق ب - في إناء مفتوح

الحـــــــــل :

معادلة التفاعل : $Fe_{(s)} + 2 HCl_{(aq)} \rightarrow FeCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$

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 $W = - P \Delta V = - n_{H2} RT$

عدد مولات الهيدروجين = عدد مولات الحديد = 50 / 56 = 0. 89 مول

R = 8.314 J / K mol , T = 298 K

W = 0.89 x 8.314 x 298 = 2.2 K J

الشغل المبذول عند ثبوت الحجم : (Δ V = 0)

W = P Δ V = 0

الشغل المبذول عند ثبوت الضغط :

W = - P (V_2 - V_1)

مثال (4) : يتمددغازمثالي من حجم 15 L إلى 25 L ، وأن الضغط النهائي هو 2atom

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

الحـــــــــــل

لحل هذا المسألة نتبع العلاقة w = - PΔV

w = - P (V_2 – V_1)

أ) حساب الشغل بوحدةL.atom

w = - P (V_2 - V_1)

w = - 2 atm (25 L - 15 L)

w = - 20 atm.L

ب) حساب الشغل بوحدة الجول(J)

بما أن 1 L .atm = 101.325 J

w = - 20 atm.L

=- 20x101.325

w = - 2026.5 J

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

1 kJ = 1000 J

1 J = 1 x10^{-3} kJ

∴ w = - 2.0265 kJ

دوال الحالة، والتفاضلات التامة

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

* دالة الحالةState Function

هي الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعدالتغير،بغض النظرعن الطريق أوالمسارالذي تم من خلاله التغير.

- أو هي الدالة الثرموديناميكية 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 الإبتدائية، والحالة النهائية للنظام.
- التغير في متغير حالة أو دالة حالة هو عبارة عن القيمة في الحالة النهائية مطروحا منها القيمة في الحالة الإبتدائية، بصرف النظر عن الطريقة ، أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.
- دوال الحالة تفاضلات تامة.

س عللي الشغل ليس تابع للحالة؟

ج.لأن الشغل يعتمدعلى 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 أذا 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).

- اذا 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 تمامابمعلومية 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

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

*<u>المتغيرات المستقلة:</u>

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

*<u>المتغيرات التابعة:</u>

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

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

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

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

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

بفرض أن الحجم ثابت $dV= 0$, $V = constant$

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

$(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ ، $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ بمعرفة كل من $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ وبناء على ذلك يمكن تعيين $(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -(\frac{\partial V}{\partial P})_T (\frac{\partial P}{\partial T})_V$ ---------(3)

القانون الأول في الثيرموديناميك 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 لابد وأن تنتج كمية مكافئة لها بشكل أخر"

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

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

التفاضلية للقانون الأول هي $dE= \partial q - \partial w$

$\partial w, \partial q$ 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 $P= P_{ext}$ ،

$$w=-\int_{v1}^{v2} Pext\, dV$$

بتكامل المعادلة السابقة مع اعتبار الغاز مثاليا ويتكون من عدد من المولات، إذن يمكن استخدام قانون الغاز المثالي $PV=nRT$

وإذا كانت العملية أيزوثيرمالية

$$W=-\int_{v1}^{v2} nRT/V\,.\,dV$$

$=-nRT\int_{v1}^{v2} dlnV$

$=-nRTlnV_2/V_1$

من قانون بويل فإن

$W=-nRTlnP_1/P_2$

$P_1V_1=P_2V_2$

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 يضاهي الضغط الذي يؤثربه الغاز.

مثال(5): ما أقصى شغل يمكن الحصول عليه من التمدد الأيزوثيرمالي من ضغط 4 جو إلى ضغط 1جو 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 2moleمن غاز النيتروجين من يقوم حجم 10لتر إلى 20لتر عند25 م°.

الحـــــل:

$w=-nRTlnV_2/V_1$

$=-(2)(2)(298)ln20/10=-822cal.$

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 (1جو) افترضي ثبات درجة الحرارة.

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

$W= -P(V_2-V_1)$ حيث أن

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

V_2 هو الحجم النهائي = 30L

$W=-1(30-0) =-30L.atm$

=- 30x101.39J=-3041.7J

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.

علما بأن $(R = 8.31\ Jmol^{-1}k^{-1})$

مثال(9):

لضغط كمية 1gm من غاز الهيدروجين عند درجة حرارة (3ook) احسبي مقدار الشغل اللازم وذلك ابتداء من ضغط قدره (1جو) إلى ضغط (100جو).

الحـــــــــل

n=الوزن الجزيئي/الوزن = 1/2 mole

$W=-nRTlnP_1/P_2$

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

=5743.2 J

=5.74Kj.

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$w=0$

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

تؤول إلى $\Delta E = q_v$

حيثأن q_v: حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم ،

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

ب)عنددرجةحرارةثابتة 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

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

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.

الطاقةالداخلية(ΔE) والإنثالبي (ΔH) Internal Energy and Enthalpy

١)إذاأجري تفاعل عند حجم ثابت:

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

تصبح: $\Delta E = q_v$

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 :الغازيةحجم 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 $\mathbf{H = E + PV}$

ووحدة الإنثالبي هي وحدة الطاقة لأنE, PV لهما وحدات الطاقة وبما أن E, P, V توابع للحالة فإن H تابع للحالة .

$$\mathbf{q_P = H_P - H_R}$$

$$\mathbf{\Rightarrow q_P = \Delta H}$$

حيث:

H_R انثالبي المواد المتفاعلة ،

H_P :انثالبي المواد الناتجة

وهذا يعني أن:

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ وهذا القانون يستخدم فقط عندما يكون الضغط ثابتاً.

دالة المحتوى الحراري (دالة الأنثالبي) :

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

(spontaneous processes) وغيرالتلقائية (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 .

ســـــــــــؤال 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)

الحالات الخاصة للمعادلة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

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 :

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

$$\mathbf{P\Delta V = PV_P - PV_R}$$

$$\mathbf{P\Delta\, V = n_P\, RT - n_R\, RT}$$

$$\mathbf{P\,\Delta V = RT\,(n_P - n_R)}$$

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

وبالتعويض $P\Delta V = \Delta n(g)RT$

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

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

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**

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

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

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

بما أن $\Delta n = 0$

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

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

بما أن $\Delta n = 0$

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

مثـــــال (10):

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

$$\mathbf{NH_4Cl_{(aq)} + NaNO_{2\,(aq)} \rightarrow N_{2\,(g)} + 2H_2O_{(L)} + NaCl_{(aq)}}$$

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

الحـــــــل

$$\Delta E = -\,333\ X10^{\,3}\ J,\ P = 1\ atm,\ \Delta V = 22.4\ L$$

$$P\Delta\, V = 1\ atm\ X\ 22.4\ L = 22.4\ L.\ atm$$

$$22.4\ L\ .\ atm\ X\ \ 101.325\ J/L.atm = \ = 2269.68\ J$$

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

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

$$\Delta H = - 330730.88\ J$$

$$\Delta H = - 330.73\ kJ$$

مثـــــال(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 المعادلة :

$$C_6H_{6\ (L)} + 7.5\ O_{2\ (g)} \rightarrow 6CO_{2\ (g)} + 3H_2O_{(L)}$$

علماً بأن قيمة: (R = 8.314 J/molK).

الحـــــــل

كمية الحرارة عند حجم ثابت تعبر عن الطاقة الداخلية:

$$q_v = \Delta E$$

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

$$\mathbf{\Delta n = n_p - n_R = 6 - 7.5 = - 1.5}$$

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

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

$$\Delta H = - 3268016.358\ J$$

$$\Delta H = - 3268.02\ kJ$$

مثـــــال(12)

إحسبي التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل:

$$\mathbf{Zn_{(s)} + H_2\ SO_{4\ (L)} \longrightarrow ZnSO_{4\ (aq)} + H_{2\ (g)}}$$

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

علماً بأن(R = 2 Cal/mol.K).

الحـــــــل :

$$\mathbf{\Delta n = 1 - 0 = 1}$$

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

$$\mathbf{\Delta E = \Delta H - nRT}$$

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

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

مثـــــال(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($25\ ^{\circ}C$) :

1.....$2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$

2.....$1/2Cl_{2\,(g)} + 1/2F_{2\,(g)} \longrightarrow ClF_{(g)}$

3.....$4NH_{3\,(g)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 2N_{2\,(g)} + 6H_2O_{(g)}$

4.....$3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \longleftrightarrow 2NH_{3\,(g)}$

5.... ....$H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \longleftrightarrow 2HCl_{(g)}$

6.. ....$C_6H_{12}O_{6\,(s)} + 6O_{2\,(g)} \longrightarrow 6H_2O_{(g)} + 6CO_{2\,(g)}$

الحـــــــــل

المعادلة التي تكون فيها ($\Delta n = 0$) هي التي تحقق المعادلة ($\Delta H = \Delta E$) وفقا 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 صفراً .

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

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

$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$

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

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

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

$\Rightarrow \Delta H = \Delta E$

المعادلة السادسة:

$\Delta n = 12 - 6 = 6$

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

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

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

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

تطبيقات القانون الأول في الديناميكا الحرارية:

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

أولا: العمليات الأدياباتية:

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 الأدياباتية المنعكسة:

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

$dE=-W=-PdV$ ------- (1)

بما أن $dE=CvdT$ ------- (2)

من معادلة (1)و(2) نحصل على

$-PdV= CvdT$ -------- (3)

وبالنسبة لغاز مثالي فإن $P=RT/V$ -------- (4)

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

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

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

$$-R\int_{V1}^{V2} dV/V = Cv\int_{T1}^{T2} dT/T \quad \text{-------- (6)}$$

$$-\ln\frac{V2}{V1} = \frac{Cv}{R}\ln\frac{T2}{T1} \quad \text{-------- (7)}$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (7) نجد أن

$$\ln(\frac{V1}{V2})^{R/Cv} = \ln\frac{T2}{T1} \quad \text{--------- (8)}$$

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

$$\ln(\frac{V1}{V2})^{8-1} = \ln\frac{T2}{T1} \quad \text{-------- (9) ,}$$

حيث النسبة بين السعتين الحراريتين عند ضغط ثابت ، وعند حجم ثابت هي $8 = \frac{Cp}{Cv}$

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

$$(\frac{V1}{V2})^{8-1} = \frac{T2}{T1} \quad \text{------- (10)}$$

أو $T_2V_2^{8-1} = T_1V_1^{8-1}$ -------- (11) وهذا هو المطلوب.

وبالتعويض عن قيمة T في العلاقة (10) نجد أن

$$\frac{P2V2}{R}(V_2)^{8-1} = \frac{P1V1}{R}(V_1)^{8-1}$$

$$P_2V_2^{8} = P_1V_1^{8} \quad \text{-------- (12)}$$

$$\Longrightarrow \quad PV^{8} = \text{Constant}$$

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

$$P_2(\frac{RT2}{P2})^{8} = P_1(\frac{RT1}{P1})^{8}$$

$$T_1^{8}P_1^{1-8} = T_2^{8}P_2^{1-8} \quad \text{------- (13)}$$

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

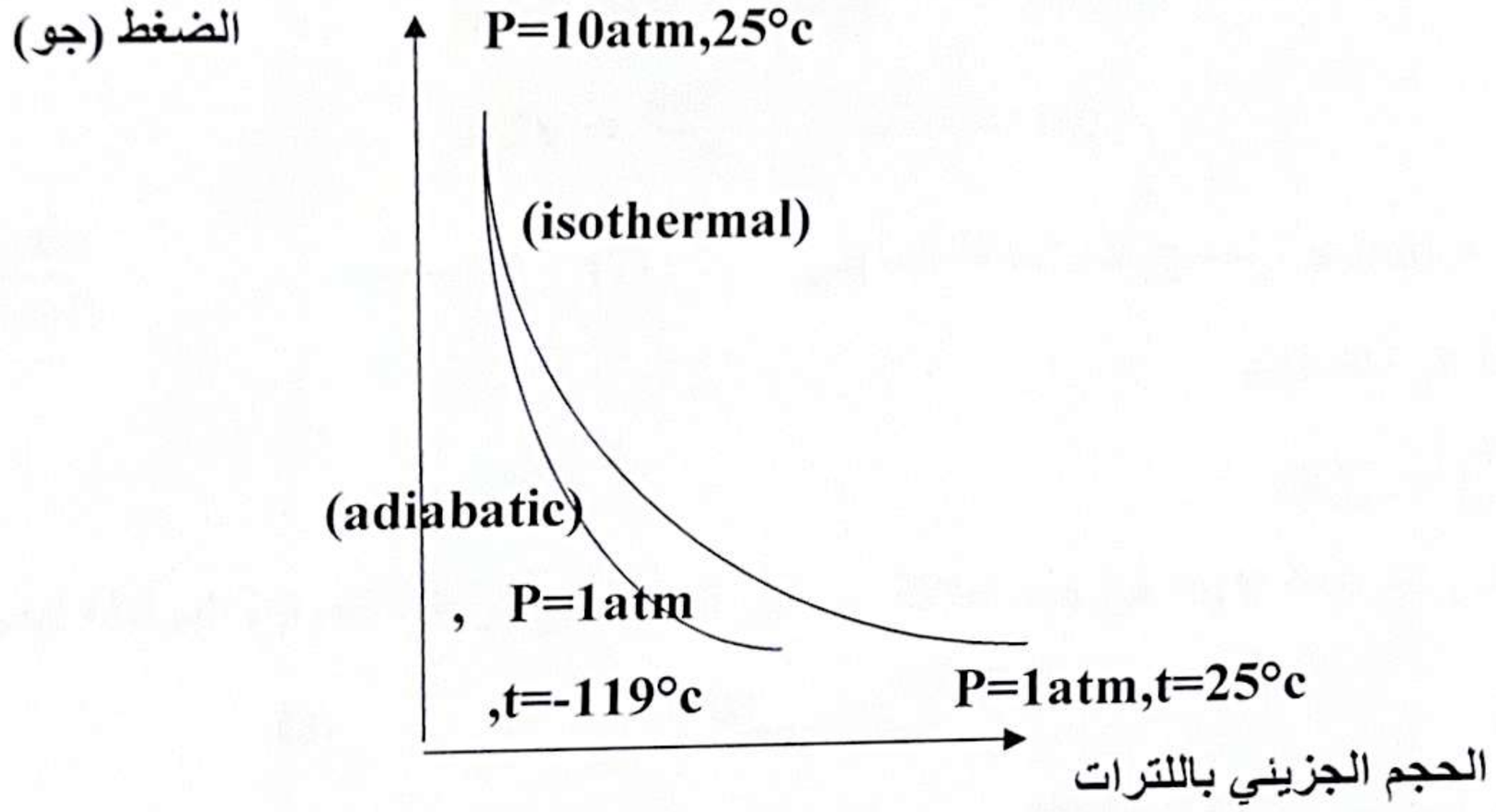
$$TV^{8-1} = \text{Constant}, \quad PV^{8} = \text{Constant}, \text{ and}$$

$$TP^{1-8/8} = \text{Constant}$$

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

أما بالنسبة للتمدد الأدياباتي حيث $PV^{8} = constant$ وأن $8 > 1$.

فإن الغاز يستهلك جزءا من طاقته الداخلية عند أدائه للشغل المبذول في التمدد ، ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة الغاز . وإذا أجريت مقارنة للعلاقة بين P، مقابل V لهاتين العملتين الانعكاسيتين، يمكننا أن نرى أنه عند نفس قيمتي الضغط ، والحجم الابتدائيتين . فإن التمدد الايزوثيرمالي 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 الإيزوثيرمالي 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 الايزوثيرمالي،و الادياباتي الانعكاسيين لواحد مول من N_2 (8=1.4)"

شغل التمدد في عملية أدياباتية انعكاسية:

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

$$W=\int_{V1}^{V2} PdV = -\int_{T1}^{T2} CvdT \quad \text{------ (1)}$$

وباعتبار أن C_v=constant فإنه يمكن تكامل العلاقة (1) لنجد أن

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

$$\text{Or} \qquad W =C_vT_1(1-\frac{T2}{T1}\ )$$

ولكن حيث أن

$$\frac{T2}{T1} =(\frac{P2}{P1})8\text{-}1/\ 8$$

$$\therefore W=C_vT_1\left[1-\left(\frac{P2}{P1}\right)8-1/8\right]\text{——(3)}$$

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

$$PV^{8}=\text{const.}$$

وبالتفاضل نجد أن

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

$$8PdV + VdP = 0$$

$$VdP = -8PdV \qquad \text{—— (4)}$$

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

$$PdV + Vdp=RdT$$

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

وبالتعويض بقيمةVdP في العلاقة (5) نجد أن

$$RdT-PdV = -8PdV$$

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

وبالنسبة n moles ، تصبح هذه العلاقة كما يلي

$$PdV = \frac{nRdT}{(1-8)} \qquad \text{-------- (7)}$$

وبالاضافة إلى ذلك فإنه

$$W_{max.} = \int_{V1}^{V2} PdV$$

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

$$\text{Or} \qquad W_{max.} = \int_{T1}^{T2} \frac{nRdT}{(1-8)}$$

$$W_{max.} = \frac{nR(T2-T1)}{(1-8)} \qquad (8)$$

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.

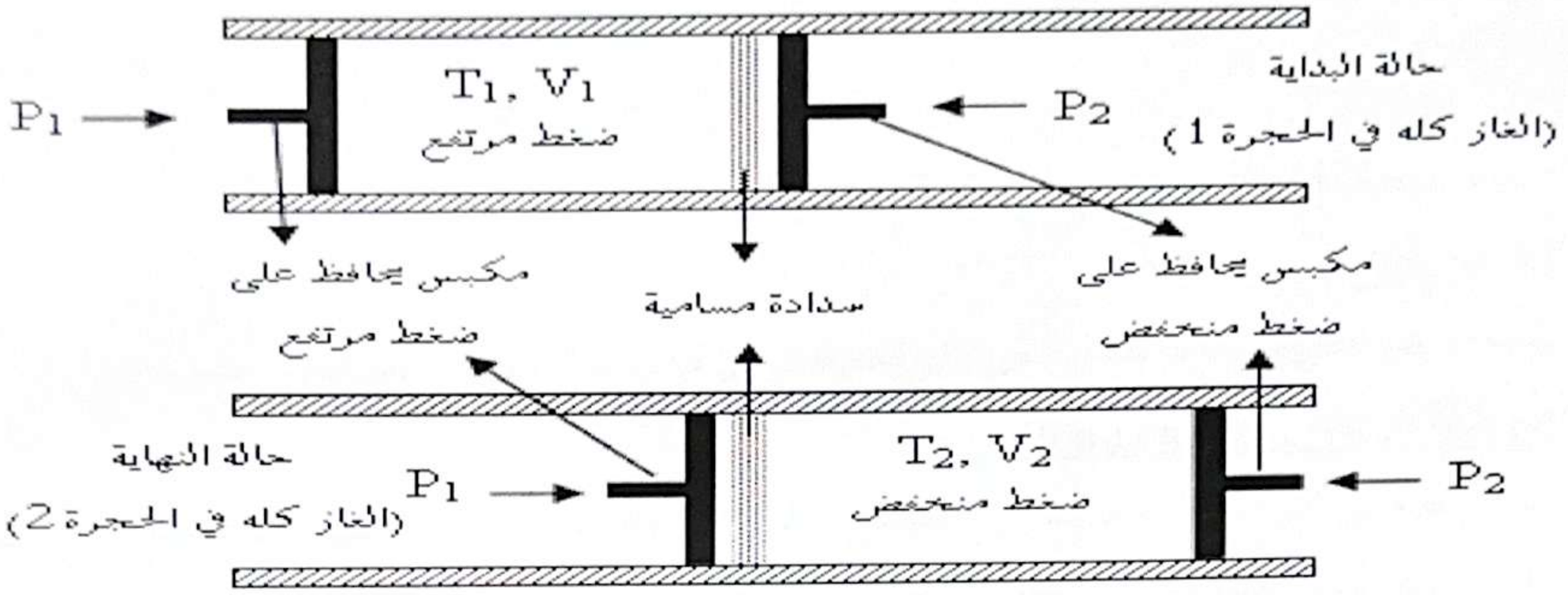
ولقد ناقشنا حتى الآن بصفة أساسية العمليات التي يشترك فيها غاز، ولكن يجب أن نؤكد ، بأن الديناميكا الحرارية شاملة، وتنطبق على جميع الأنظمة الفيزيائية والكيميائية : غازات، تفاعلات كيميائية وبطاريات ، خلايا جافة ، مساقط المياه، كذلك جسم الانسان ، والأشرطة المطاطية....الخ.

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

ثانياً: تجربة جول طومسون The Joule-Thomson Experiments

أجرى جول وطومسون سلسلة من التجارب يسمح فيها لغاز عند ضغط مرتفع (p_1) كي يتمدد خلال صمام أزوراري (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 يسار الصمام ألازوراري عند (T_1,V_1) قد ضغط من خلال الصمام بواسطة مكبس عند ضغط ثابت ($P_1=P_{ext.}$) وحيث إن الحجم النهائي على اليسار يساوي **صفراً**،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 بكاملها تكون أدياباتية ($q=0$)، لكنها ليست انعكاسية والمتغيرات (T),(V),(P) وكذلك الدالة (E)ليست ثوابت.



الشكل : شغل تخطيطي لعملية جول طومسون

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

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

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

$$H_2 = H_1$$

وبذلك فإن إنثالبي 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 الإنثالبي 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 (T),(P) 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 ($-80^{\circ}C$)،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