

الفصل الثالث

الдинاميكا الحرارية

أولاً: أسئلة وأجوبتها

س- عرف علم الديناميكا الحرارية؟

ج- علم الديناميكا الحرارية هو ذلك العلم الذي يهتم بدراسة التغيير في الطاقة الذي يصاحب حدوث التفاعلات أو التغيرات الكيميائية.

س- وضح أهمية علم الديناميكا الحرارية؟

ج- من خلال علم الديناميكا الحرارية يمكن التنبؤ بتلقائية تفاعل ما أو إمكانية حدوثه بطريقة نظرية صحيحة. غالباً ما يكون معرفة تلقائية تفاعل ما من الأمور المهمة لدارسي الكيمياء، حيث يمكن بواسطة بعض الدوال الديناميكية الحرارية، مثل: ΔH و ΔS و ΔE ، الاستدلال على إمكانية وتلقائية حدوث تفاعل معين. فهو يخبرنا بما إذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلان تلقائياً أم لا.

س- عرف تلقائية التفاعل، موضحاً إجابتك بأمثلة؟

ج- تلقائية التفاعل هي إمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين عند الظروف العادية. والتفاعل الذي يحدث من ذات نفسه في الظروف العادية يعرف بـ "التفاعل التلقائي" - "Spontaneous reaction".

وتوجد في الواقع حياتنا اليومية، أمثلة كثيرة ومتعددة لتلك التحولات والتغيرات التي تتم بطريقة تلقائية، ومنها: سريان الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم الأقل سخونة عندما يوصلها معاً (عند ملامستهما)، كما أن الماء يسيل ويندفع من المكان المرتفع (الأعلى) إلى المكان الأقل ارتفاعاً (المنخفض). كذلك، تترجح كرة أو صخرة من أعلى جبل إلى أسفله (إذا لم يوجد ما ترتكز عليه).

أيضاً هناك أمثلة للعديد من التفاعلات الكيميائية التي تتم بطريقة تلقائية، ومنها: صدأ الحديد بصورة ذاتية أيضاً إذا ترك معرضاً للجو فترة من الزمن (حدث

الصدأ، ما يكون إلا نتيجة تفاعل أكسدة الحديد). كما يتسرّب الغاز المضغوط تلقائياً إذا وجد ثمة ثقب أو فتحة يتسرّب من خلالها. كذلك تتبخّر مياه البحار والمحيطات (أي تحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية بفعل الحرارة والتغيرات الهوائية) بصورة تلقائية.

س - عرف الطاقة، وما صورها، ومدى امكانية تحولها إلى صور أخرى؟

ج - الطاقة هي القدرة على أداء شغل، ولطاقة أشكال متعددة، منها: الطاقة الميكانيكية والطاقة الكيميائية والطاقة الحرارية والطاقة الحركية والطاقة الكهربائية، وغيرها.

وقد تخزن الطاقة في جسم ما بحكم الوضع، كما هو في حالة حجر مرتفع عن سطح الأرض (حيث تخزن بداخله الطاقة المستخدمة لوضعه عند هذا الارتفاع على هيئة طاقة وضع).

ويمكن تحويل أي صورة من الطاقة إلى الصور الأخرى، متى توافرت التقنية المناسبة لإجراء هذا التحويل. فعندما توصل الإنسان إلى اختراع "الدينامو"، أمكن تحويل الطاقة الحركية إلى طاقة ضوئية. كما تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة ميكانيكية (عند تشغيل المروحة) أو إلى طاقة حرارية (عند تشغيل المكواه أو السخان الكهربائي)، وهكذا.

س - ماهي وحدات الطاقة المستخدمة؟

ح - في نظام سم.جم.ث ($\text{cm} \cdot \text{gm} \cdot \text{sec}$)، يعبر عن وحدة الطاقة بـ "الإرج" ويعرف "الإرج" (erg) بأنه: "الشغل الناتج عندما تؤثر قوة مقدارها "دائن" (dyne) واحد، خلال مسافة قدرها 1 سم.

وحدة القوة هي الدائن (dyne). ويعرف الدائن (dyne) بأنه: "القوة التي تكسب كتلة مقدارها 1 جم عجلة قدرها 1 سم²/ث².

وحيث إن "الإرج" يمثل كمية صغيرة جداً من الطاقة، فمن الملائم استعمال وحدة أكبر؛ وهي الجول (Joule). حيث إن: $1 \text{ جول} = 10^7 \text{ إرج}$

س- ما وحدة الحرارة شائعة الاستعمال، وما تعرّيفها؟

ح- وحدة الحرارة شائعة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية هي السعر (Calorie). ويعرف السعر بأنه: "عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من 14.5°C إلى 15.5°C ؛ ولذلك يسمى سعر الـ (15.5)". والسعر كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأميركيون يساوي 4.184 جول مطلق.

$$1 \text{ Cal} = 4.184 \text{ J}$$

س- عرف الطاقة الداخلية للمادة؟

ج- والطاقة الداخلية هي الطاقة التي يحتويها أي جسم بحكم حاليه الداخلية. والطاقة الداخلية تعتبر ذات أهمية بالغة في علم الديناميكا الحرارية، وبالنسبة للتفاعلات الكيميائية. فهي طاقة خاصة بالمادة ومميزة لها، وهي تنشأ عن التركيب الداخلي للمادة، وعن طريقة رص الذرات وارتباط الجزيئات وحركة الإلكترونات. وعند حدوث التفاعل الكيميائي تتكسر هذه الروابط، ويعاد ترتيب الذرات من جديد لتكون المواد الناتجة والتي يكون لها طاقة جديدة مختلفة عنها للمواد المتفاعلة. وهكذا نجد أن كل مادة لها طاقة داخلية خاصة بها، وبالتالي فإن للمواد المتفاعلة طاقة داخلية (E_1)، وللمواد الناتجة طاقة داخلية (E_2)، والفرق بينهما (التغير في الطاقة الداخلية) ΔE ، تعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

ولكن:

$$\Delta E = q - W$$

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

$$\Delta E = q - P(V_2 - V_1)$$

حيث: E = الطاقة الداخلية

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث E_1 = الطاقة الداخلية للنظام في حالة الابتدائية

E_2 = الطاقة الداخلية للنظام في حالة النهاية

q = كمية الحرارة الممتصة بواسطة النظام ($q = +ve$)

أو كمية الحرارة المنبعثة بواسطة النظام ($q = -ve$)

W = الشغل المبذول بواسطة النظام ($W = +ve$)

أو الشغل المبذول على النظام ($W = -ve$)

[q و W كميات متوجهة لها قيمة وإشارة]

س- وضع صور الطاقات المختلفة التي تتكون منها الطاقة الداخلية لنظام ما؟

ج- الطاقة الداخلية لنظام ما، هي عبارة عن مجموع الطاقات الداخلية لجزيئاته المكونة له. وهي تتضمن إسهامات متعددة، بعضها حركية (Kinetic)، والبعض الآخر وضعية (Potential). وهي تشمل:

A- طاقة انتقالية **Translational Energy**

ويصاحبها حركة انتقالية لجزيئات، وخاصة لجزيئات الغازات.

B- طاقة دورانية **Rotational Energy**

ويصاحبها دوران الجزيء حول مركز ثقله. ويجب ملاحظة أنه لا توجد مساهمة دورانية بالنسبة لغاز أحادى الذرية.

C- طاقة اهتزازية **Vibrational Energy**

ويصاحبها حركات اهتزازية للذرات داخل الجزيء. وتتميز بها جميع الجزيئات في الأجسام الصلبة، وفي السوائل والغازات.

د- طاقة إلكترونية Electronic Energy

يصاحبها تجاذبات متبادلة كهروستاتيكية بين الجسيمات العديدة المشحونة التي تكون الجزء.

وتعتبر الطاقة الانتقالية والطاقة الدورانية مثلاً للإسهام الحركي، في حين تعد الطاقة الإلكترونية مثلاً للإسهام الوضعي. في حين تعد الطاقة الاهتزازية مثلاً للإسهامين معاً، إذا أنها إسهام حركي جزئي وإسهام وضعي جزئي.

س- أذكر العلاقة التي يمكن من خلالها حساب الشغل المبذول؟

ج- تستخدم العلاقة التالية:

$$W = P\Delta V$$

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

حيث: W = الشغل المبذول

V_1 = الحجم الابتدائي (قبل التمدد)

V_2 = الحجم النهائي (بعد التمدد)

س-وضح العلاقة التي تحدد الشغل الأقصى للتمدد ثابت الحرارة؟

ج- تستخدم العلاقة التالية لحساب الشغل في هذه الحالة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{أو} \quad W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حيث: R = الثابت العام للغازات

P_1 = الضغط في حالته الأولى (قبل التمدد)

P_2 = الضغط في حالته النهائية (بعد حدوث التمدد)

س - اذكر العلاقة التي تربط بين الطاقة والكتلة؟

ج - العلاقة التي تربط بين الطاقة والكتلة صاغها أينشتاين في قانون يعرف باسمه، وتمثله العلاقة التالية:

$$E_m = \Delta m C^2$$

حيث : E_m كمية الطاقة المنطلقة نتيجة تحول جزء من المادة
 Δm كتلة المادة المتحولة إلى طاقة

C سرعة الضوء، وتساوي تقريبا $(3 \times 10^{10} \text{ cm/sec.})$

س - وضع بالشرح تجارب (جيمس جول) لإيجاد العلاقة بين الشغل والحرارة؟

درس العالم الإنجليزي "جيمس جول" - Joule كل من الشغل الميكانيكي إلى حرارة. ولقد استخدم الشغل المبذول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغمومة في وعاء به ماء، وقام بقياس الحرارة الناتجة وذلك بقياس الزيادة الحادثة في درجة حرارة الماء.

وفي مجموعة التجارب التي أجرتها العالم "جول"، استخدام أنواع مختلفة من العجلات ذات الأوزان المختلفة، كما استخدام كميات مختلفة أيضا من الماء.

ووجد أنه في جميع الحالات، أن الشغل يعطي الكمية نفسها من الحرارة. ويكون جهاز "جول" من مجموعة أثقال هابطة، متصلة بنظام من البدالات التي تدور في وعاء معزول مملوء بالماء. وقد استخدم "جول" في تجربته أثقالا مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة، وسجل الارتفاع في درجة حرارة الماء في كل تجربة. ولقد أوضحت هذه التجارب التاسب بين الشغل المبذول أو النقص في الطاقة الميكانيكية لثقل هابط، وكمية الحرارة المكتسبة أو الزيادة في الطاقة الحرارية للماء (ارتفاع درجة حرارة الماء).

وقد أتضح أن كمية الطاقة الميكانيكية المفقودة يمكن مساواتها بكمية الطاقة الحرارية المكتسبة (بواسطة الماء)، إذا ما عرفنا الوحدات التي قيست بها هاتين الصورتين المختلفتين من الطاقة.

فقد أثبت "جول" صحة العلاقة:

$$1 \text{ Cal} = 4.184 \text{ J}$$

حيث إن (Cal) السعر الحراري، هو وحدة الحرارة، بينما أن (Joule) الجول، هو وحدة الشغل.

وهكذا، وجدنا أن الحرارة والشغل، ما هما إلا صورتين مختلفتين للطاقة. فقد ثبت في حالة هذين النوعين من الطاقة، مبدأ بقاء الطاقة؛ أي إن الطاقة يمكن أن تتحول صورتها من شغل إلى حرارة أو العكس، ولكن تظل كمية الطاقة ثابتة. وقد اتسعت حدود هذا المبدأ الآن بحيث يشمل جميع أنواع الطاقات التي يمكن وصفها، كالطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية. ويعرف هذا المبدأ حالياً بـ "مبدأ بقاء الطاقة" (Principle of Conservation of Energy).

س- عرف النظام؟

ج- النظام: هو جزء محدد من العموم الطبيعي، وله أسطح وحدود تميزه وتفصله عما حوله، ويكون تحت الدراسة.

س- عرف الوسيط المحيط؟

ج- هو جميع الأجزاء الأخرى من العموم الطبيعي والتي تحيط بالنظام. وبمعنى آخر، هو العموم الطبيعي باستثناء النظام.

س- وضع أنواع النظام في ضوء العلاقة بين النظام والوسط المحيط؟

ج- بناء على طبيعة العلاقة بين النظام والوسط المحيط، من حيث تبادل الطاقة

أو المادة، فإنه يمكن تقسيم النظام إلى ثلاثة أنواع، وهي:

(1) نظام مفتوح: **Open System**

هو ذلك النظام الذي يتبادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط المحيط. مثال ذلك: تفاعل كيميائي يتم في إناء مفتوح ذو جدار موصلة ويصاحبه إنباث غازات وحرارة.

(2) نظام مغلق: **Closed System**

هو ذلك النظام الذي يتبادل طاقته فقط دون مادته مع الوسط المحيط. مثال ذلك: تفاعل كيميائي يتم في إناء مغلق ذو جدار موصلة، ويصاحبه إنباث حرارة فقط.

(3) نظام معزول: **Isolated System**

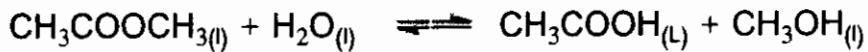
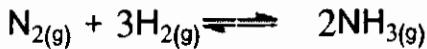
هو ذلك النظام الذي لا يتبادل أياً من مادته أو طاقته مع الوسط المحيط. مثال ذلك: تفاعل كيميائي يتم في إناء مغلق ذو جدار عازلة.

س - وضع أنواع النظام طبقاً لحالة مكوناته؟

ج - يقسم النظام طبقاً للحالة أو الطور الذي توجد عليها مكوناته إلى قسمين، وهما:

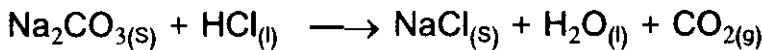
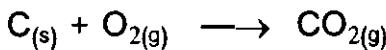
أ - النظام المتتجانس: **Homogeneous System**

هو ذلك النظام الذي توجد جميع مكوناته في حالة واحدة، أو طور واحد. مثال ذلك:



ب- النظام غير المتجانس: Heterogeneous System
هو ذلك النظام الذي توجد مكوناته في أكثر من حالة أو أكثر من طور.

مثال ذلك:



س- أذكر أنواع الخواص للنظام؟

ج- للنظام نوعين من الخواص، وهي الخواص الميكروسكوبية والخواص الماكروسكوبية.

Microscopic Properties - تكلم عن الخواص الميكروسكوبية للنظام؟

ج- هي تلك الخواص التي تعتمد على التركيب الداخلي لمكونات النظام. وهي تعتمد على تركيب الجزيئات وكيفية ارتباط الذرات والاكترونات الموجودة بها. وهي خواص تحتاج إلى أجهزة دقيقة وتقنيات حديثة جدا لدراستها.

Properties س- تكلم عن الخواص الماكروسโคبية للنظام وأنواعها؟

ج- هي تلك الخواص التي تعتمد على التركيب الخارجي لمحتويات النظام. وهي خواص يمكن ملاحظتها ودراستها بأجهزة وتقنيات بسيطة جدا.

أ- الخواص الداخلية :Intensive Properties

هي تلك الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام. ومن أمثلتها: الضغط والكتافة ودرجة الحرارة.

بـ- الخواص الخارجية : Extensive Properties

وهي تلك الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام. ومن أمثلتها: الحجم والإنثالبي والانترóبى.

س - عرف العملية؟

ج- عندما يتحول نظام ديناميكى حرارى من حالة إلى حالة أخرى، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية.

س - تكلم عن أنواع العمليات الديناميكية الحرارية اعتماداً على الظروف التي تتم عندها العملية؟

ج- وفي الحقيقة، فإن العمليات التي تتم يصاحبها تغير في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة.
وبناء على هذه التغيرات، يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية إلى :

1- عملية ايزوثيرمالية:

هي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير. ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة. أى إن:

$$dT = 0$$

2- عملية أديباتنكية:

هي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام. ويمكن تحقيق ذلك، بوضع النظام في إناء معزول. أى إن: $dq = 0$

3- عملية ايزوباركية:

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط. ومن أمثلتها: جميع العمليات التي

تم في آنية مفتوحة، والتي تكون معرضة للضغط الجوي (الثابت). أي إن: $dp = 0$

4- عملية ايزوکوربية:

هي تلك العملية التي تم عند ثبوت الحجم. ومن أمثلتها العمليات التي تم في آنية مغلقة ذات حجم ثابت، والتي تم دون حدوث شغل أو تمدد. أي إن: $dV = 0$

5- عملية مقلقة:

هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات)، ثم يعود أخيراً إلى حالته الإبتدائية مرة أخرى. وبالنسبة للعملية المغلقة، فإن: $dE = dH = 0$

س- تكلم عن أنواع العمليات الديناميكية الحرارية اعتماداً على اتجاه العملية؟

ج- تقسم العملية طبقاً لاتجاهها إلى نوعين، وهما:

أ- العملية العكسية:

هي العملية التي تم ببطء متناه في الصغر، والتي يمكن عكس اتجاهها عند أي لحظة (نقطة)، بتغيير متناه في الصغر في حالة النظام.
أو هي العملية التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

ب- العملية غير العكسية:

هي العملية التي تمر من الحالة الإبتدائية إلى الحالة النهائية في خطوة وحيدة، ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي تحت نفس الظروف. أو هي العملية التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في أي من متغيرات الحالة للنظام.

س- اذكر نص القانون الصفرى للديناميكا الحرارية، ووضحه بمثال؟
 ج- ينص القانون الصفرى للديناميكا الحرارية على أنه: "إذا كان هناك نظامان حراريان فى حالة اتزان حرارى مع نظام ثالث، فإن هذين النظامين يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض".

فإذا كان لدينا نظام حرارى "A" فى حالة إتزان حرارى مع نظام "C"، وكذلك إذا كان لدينا نظام حرارى "B" ، فى حالة إتزان حرارى أيضاً مع النظام "C" ، فإن النظامين "A" و "B" يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض". ويتبين ذلك من الشكل التالى:



والمقصود بالاتزان الحرارى، هو أن درجة حرارة النظامين تكون متساوية. ويتم ذلك عن طريق انتقال الحرارة من النظام الأكثر حرارة إلى النظام الأقل حرارة، حتى تتساوى درجة حرارة النظامين.

س- اذكر نص القانون الأول للديناميكا الحرارية لفظياً ورياضياً؟
 ج- ينص على: "الطاقة لاتفنى ولا تخلق من عدم، ولكن يمكن أن تحول من صورة إلى صورة أخرى، أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية".

$$\Delta E = q - W$$

حيث ΔE هي التغير في الطاقة الداخلية
 q كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عند حدوث التفاعل
 W الشغل المبذول بواسطة النظام أو على النظام.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث إن E_1 هي طاقة النظام في حالته الابتدائية.
و E_2 هي طاقة النظام في حالته النهائية.

س- عرف دالة الحالة؟

ج- هي تلك الخاصية أو الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير، والحالة النهائية بعد التغير، ولا تعتمد على الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير.

س- وضح، بمثال، هل ΔE و w و q ، هل هي دالة حالة أم لا، ولماذا؟

ج- لتوضيح أي من الكميات التالية: ΔE و w و q ، هي دالة حالة أم لا، سوف نشرح ذلك المثال لنوضح أيها منهم يعتمد على الطريقة والمسار، الذي يتم من خلاله التغير:

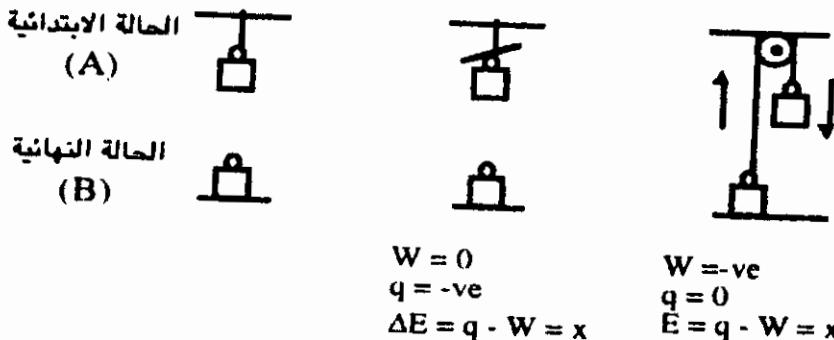
لدينا ثقل معلق بخيط في سقف حجرة، ويمثل هذا الوضع الحالة الابتدائية (A). والتغير الحادث هو أن يصل هذا الثقل إلى أرضية الغرفة، ويمثل هذا الوضع الحالة النهائية (B). ويمكن إجراء العملية المطلوبة، والانتقال من الحالة (A) إلى الحالة (B) من خلال طريقتين مختلفتين (كما هو موضح بالشكل)، وهما:

الطريقة الأولى: وفي هذه الطريقة، يتم قطع الخيط المعلق به الثقل في سقف الغرفة، حيث يهبط الثقل (النظام) ويسقط سقوطاً حرّاً ويصل إلى الحالة (B). وفي هذه الحالة، لم يحدث أي شغل من أي نوع على الثقل (النظام)، ولكن تتغير طاقة الوضع الكامنة في الثقل عند هذا الارتفاع، وتتحول إلى طاقة حركية، يندفع بها الجسم نحو الأرض. وعند اصطدامه بسطح الأرض تتوقف حركته، وتتحول هذه الطاقة الحركية إلى طاقة حرارية، تظهر على هيئة ارتفاع في درجة حرارة الأرضية

عند موضع الاصطدام.

ويمكن التعبير عن التغيرات التي صاحبت هذه الطريقة، على النحو التالي:

$$W = 0, \quad q = -ve, \quad \Delta E = q - W = -ve + 0 = -ve$$



الطريقة الثانية: وفي هذه الطريقة يربط الثقل (النظام) بخيط معلق به ثقل آخر (أصغر قليلاً جداً جداً)، بحيث ينزلق الثقل (النظام) ببطء شديد جداً حتى يصل إلى أرضية الغرفة، دون اصطدام.

وفي هذه الطريقة، نلاحظ أن النظام لم يفقد أو يكتسب حرارة، أما طاقة الوضع التي فقدها النظام نتيجة تغير موضعه، فقد ظهرت على هيئة شغل بذله الثقل (النظام) في شد ورفع الثقل الآخر؛ وفي هذه الحالة يكون الشغل مبذولاً بواسطة النظام.

ويمكن التعبير عن التغيرات التي صاحبت هذه الطريقة، على النحو التالي:

$$W = +ve, \quad q = 0, \quad \Delta E = q - W = 0 + (-ve) = -ve$$

وكما هو واضح، فإن قيمة كل من q و W قد اختلفت في الطريقتين، أي أنهما تأثراً واحتللت قيمتهما باختلاف المسار الذي تم منه خلاله التغيير، ولذلك فهما ليسا

دالة حالة. أما ΔE فإن قيمتها لم تتغير بتغيير المسار، ولذلك فهي دالة حالة ويمكن الإجابة على السؤال السابق، كما يلي:

ΔE تعتبر دالة حالة لأنها لا تعتمد على المسار الذي تم من خلاله التغيير، فهي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية.
 q و w ليستا دالة حالة لأنهما اعتمدا على المسار.

س- عرف المحتوى الحراري (الإنثالي) ΔH ؟

ج- في حالة العمليات التي تتم عند ضغط ثابت، والتي تشتمل على غازات ناتجة، فإن النظام يبذل طاقة على هيئة شغل (PV). وعلى ذلك، يكون المحتوى الحراري للنظام - عند ثبوت الضغط - يكافئ الطاقة الداخلية للنظام "E"، بالإضافة إلى الطاقة المبذولة على هيئة شغل (PV). وهكذا تتحدد الطاقة الكلية للنظام بحاصل الجمع ($E + PV$). وتعرف هذه الكمية بالمحتوى الحراري أو الإنثالي (H) للنظام. ويعبر عنه رياضيا بالعلاقة التالية:

$$H = E + PV$$

س- استنتج قيمة لحارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)؟

ج- من القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإنه يمكن التعبير عن حرارة التفاعل طبقاً للمعادلة التالية:

$$q = \Delta E + w$$

ولكن،

$$w = p \Delta V = p (V_2 - V_1)$$

$$q = \Delta E + p (V_2 - V_1)$$

ولكن، وبالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت، فإن:

$$V_1 = V_2 = V$$

$$(v_2 - v_1) = 0$$

أي إن

وبالتالي، فإن:

$$p(v_2 - v_1) = 0$$

$$w = 0$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيمة w ، نحصل على:

$$\Delta E = q$$

وحيث أن هذه العملية تتم عند ثبوت الحجم، فإنه يمكن أن يعبر عن q بـ q_v ، تردد المعادلة إلى:

$$\Delta E = q_v$$

وبناءً على المعادلة السابقة، فإنه بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت فإنه لا يصاحبها حدوث شغل؛ أي إن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يظهر على هيئة تغير حراري فقط.

فإذا حدث التفاعل الكيميائي عند ثبوت الحجم، ونقصت الطاقة للنظام؛ أي أصبحت E_2 أقل من E_1 ، فإن الطاقة المفقودة تظهر على هيئة حرارة متصاعدة (منطلقة) فقط (تفاعل طارد للحرارة).

أما إذا حدث التفاعل الكيميائي عند ثبوت الحجم، وزادت الطاقة للنظام؛ أي أصبحت E_2 أكبر من E_1 ، فإن الطاقة الزائدة تظهر على هيئة حرارة ممتصة فقط (تفاعل ماص للحرارة).

س- استنتاج قيمة لحرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p)؟

ج- بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنثالبي، والتي يعبر عنها رياضيا بالعلاقة:

$$H = E + PV$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة:

$$dH = dE + d(PV)$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

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

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

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

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

وبالتعويض عن قيمة ΔE في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P$$

أي إن:

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

وفي حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، فإن: $V\Delta P = 0$

وتؤول المعادلة السابقة إلى:

$$\Delta H = q$$

وحيث أن هذه العملية تتم عند ثبوت الضغط، فإنه يمكن أن يعبر q بـ q_p ،

وتؤول المعادلة إلى الصورة التالية:

$$\Delta H = q_p$$

أي إن الحرارة الممتصة أو المنبعثة في عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوي التغير في المحتوى الحراري.

وفي ضوء ذلك، يمكن تعميم الكلام السابق على النحو التالي:

1- بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت، تكون الحرارة المنطلقة مقاييسا

للنقص في الطاقة الداخلية (E).

ـ 2- بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، تكون الحرارة المنطلقة مقاييساً للنقص في المحتوى الحراري (H).

ـ س- استنتج العلاقة بين كمياتي الحرارة عند حجم ثابت q_V وعند ضغط ثابت q_P ؟

ـ ج- نفرض أنه لدينا نظاماً يتغير من حالته الأبتدائية، حيث المحتوى الحراري لها هو H_1 ، إلى حالته النهائية، حيث المحتوى الحراري لها هو H_2 ، وبالتالي يكون التغير في الإنثالي لهذه العملية، والذي يمكن حسابه باستخدام العلاقة التالية:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

وحيث أن:

$$H_1 = E_1 + P_1 V_1 , \quad H_2 = E_2 + P_2 V_2$$

فإن:

$$\Delta H = E_2 + P_2 V_2 - E_1 + P_1 V_1$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة:

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

وحيث إن الإنثالي دالة تستخدم في حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت،

فإن: $P_1 = P_2 = P$

وبالتالي، نجد أن:

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1)$$

$\Delta E = (E_2 - E_1) \quad \& \quad \Delta V = (V_2 - V_1)$ وحيث أن:

فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

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

وبقي العلاقة السابقة مبهمة، حيث تتوقف العلاقة بينهما على قيمة المقدار $P\Delta V$ ، ولتعيين قيمة ذلك المقدار فإن ذلك يستلزم فياس الضغط، وفياس الحجم في البداية V_1 والحجم في النهاية V_2 ، وجميعها صعبة وتحتاج أجهزة معينة وتزداد فيها نسبة الخطأ. ولذلك، كان البحث عن قيمة أخرى تكون عملية قياسها أسهل. ففي حالة العمليات التي يصاحبها خروج غازات، فإنه يمكن تطبيق المعادلة للغازات (بفرض أن الغاز يسلك سلوكاً مثاليًا):

$$PV = n RT$$

وحيث أن التغير في حجم الغاز يصاحبه تغير في أعداد الجزيئات، بينما تظل العوامل الأخرى ثابتة، فإن العلاقة السابقة يمكن كتابتها في الصورة التالية:

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

وهكذا، يمكن استبدال الحد في المعادلة السابقة ($P\Delta V$) بالحد التالي ($\Delta n RT$). وبالتالي، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى الصورة التالية:

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

حيث Δn = أعداد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) - أعداد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية).

س- عرف السعة الحرارية (C)؟ Heat Capacity

ج- تعنى السعة الحرارية لنظام سعته لامتصاص حرارة وتخزين الطاقة. فعندما يمتص النظام حرارة، فإن جميع جزيئاته وذراته تصبح في حركة كيناتيكية. وهذه تزيد من طاقته الحركية، مما يتسبب في ارتفاع درجة حرارة النظام. فإذا كانت كمية الحرارة الممتصة "q" بواسطة مادة كتلتها "m"، فإن درجة الحرارة ترتفع من " T_1 " إلى " T_2 ". وفي هذه الحالة، فإن السعة الحرارية (C) تعطى بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{m(T_2 - T_1)}$$

وتعرف السعة الحرارية (C) للنظام، بأنها: "الحرارة الممتصة لوحدة الكتلة والتي تسبب ارتفاع درجة حرارة النظام بمقدار درجة واحدة".

وفي حالة ما إذا اعتبرنا أن الكتلة " m " تساوى مول واحد، فإن السعة الحرارية تسمى في هذه الحالة بـ"السعه الحراريه الجزيئيه"، والتي تعطى بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{dT}$$

وتعرف السعة الحراريه الجزيئيه (Molar heat capacity) بأنها: "كمية الحرارة اللازمه لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة واحدة مئوية".

ووحدات السعة الحراريه الجزيئيه هي J/mol . $^{\circ}K$ أو Cal/mol .

س - عرف السعة الحراريه الجزيئيه عند حجم ثابت C_V ؟

ج - تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمه لرفع درجة حرارة مول واحد درجة واحدة عند حجم ثابت".

من تعريف السعة الحراريه الجزيئيه، فإن:

$$C = \frac{q}{dT}$$

وعند ثبوت الحجم، فإن $q_V = q$ ، و وبالتالي، فإن:

$$\frac{q_V}{dT} C_V =$$

$$q_V = C_V dT$$

وإذا كان التغير يتم من : T_1 إلى T_2 ، فإن:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT q_v = C_V$$

$$q_v = C_V (T_2 - T_1)$$

وحيث إن: $\Delta E = q_v$

$$\Delta E = C_V(T_2 - T_1) \quad \text{فإن:}$$

س- عرف السعة الحرارية الجزئية عند ضغط ثابت C_p ؟

ج- تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد درجة واحدة عند ضغط ثابت".

من تعريف السعة الحرارية الجزئية، فإن:

$$\frac{q}{dT} \quad C =$$

وعند ثبوت الضغط

$$C = C_p, q = q_p \quad \text{فإن}$$

$$C_p = q_p/dT \quad \text{وبالتالي، فإن:}$$

$$q_p = C_p \cdot dT \quad \therefore$$

وإذا كان التغير يتم من T_1 إلى T_2 ، فإن:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT q_p = C_p$$

$$q_p = C_p (T_2 - T_1)$$

وحيث إن: $\Delta H = q_p$

$$\therefore \Delta H = C_p(T_2 - T_1) \quad \text{فإن:}$$

س- استنتج العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_V)، وضغط ثابت (C_P) لغاز مثالي؟

ج- من تعريف الإنثالبي:

$$H = E + PV$$

وبإجراء التقاضل للعلاقة السابقة، نحصل على:

$$dH = dE + d(PV)$$

وبقسمة طرفي المعادلة السابقة على dT ، فإن المعادلة السابقة تتحول إلى:

$$\frac{d(PV)}{dT} + \frac{dE}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

وحيث إن:

$$\frac{dH}{dT} \quad \& \quad C_P = \frac{dE}{dT} \quad C_V =$$

فإن:

$$\frac{d(PV)}{dT} \quad C_P = C_V +$$

ولكن، وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي، فإن:

$$PV = RT$$

$$\therefore d(PV) = RdT$$

وبالتعويض عن قيمة $d(PV)$ في المعادلة السابقة:

$$\frac{RdT}{dT} \quad C_P = C_V +$$

$$C_P = C_V + R \quad \therefore$$

أو

$$C_P - C_V = R$$

وهكذا، فإن الفرق بين السعة الحرارية الجزيئية لغاز مثالي عند ضغط ثابت (C_p) وعند حجم ثابت (C_V) يساوى مقدار ثابت وهو (R)؛ الثابت العام للغازات.

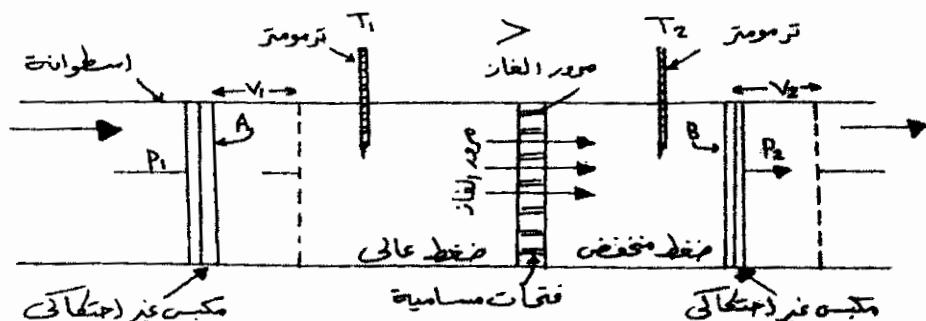
س- عرف تأثير "جول - طومسون"؟ Joule - Thomson Effect

ج- لاحظ العالمان "جول" و "طومسون" أنه عندما يندفع غاز مضغوط من خلال سداد مسامي (فتحات مسامية) إلى منطقة ذات ضغط منخفض، فإن الغاز يبرد نسبياً.

وتعرف ظاهرة انخفاض درجة الحرارة عندما يسمح لغاز بالتمدد أدياباتيكيا من منطقة ذات ضغط مرتفع إلى منطقة ذات ضغط منخفض باسم "تأثير جول - طومسون".

س- اشرح تجربة جول - طومسون Joule - Thomson Experiment؟

ج- الجهاز المستخدم بواسطة العالمان "جول" و "طومسون" لقياس التغير في درجة الحرارة المصاحب لتمدد حجم معين من غاز موضح بالشكل التالي. وهو عبارة عن أنبوبة معزولة مزودة بسداد مسامي في وسطها، وكذلك مزودة بمكبسين: (A) و (B)، على الجانبين.



شكل: الجهاز المستخدم في تجربة "جول - طومسون"

والآن، نفرض أن حجم الغاز (V_1) عند الضغط (P_1) قد دفع خلال السداد المسامي من خلال حركة المكبس "A". وفي هذه الحالة، فإن الغاز في الجزء الأيمن من هذه الحجرة (الأنبوبة) سوف يتمدد إلى الحجم (V_2) ويصبح الضغط (P_2)، وذلك من خلال حركة المكبس (B) إلى الخارج. والفرق في درجة الحرارة يتم حسابه من خلالأخذ قرأتى الترمومترتين، كما هو موضح بالشكل السابق. وقد وجد "جول" و "طومسون" أن معظم الغازات يتم تبريدها (تتخفض درجة حرارتها) عندما تمدد، باستثناء غازى الهيدروجين والهيليوم، حيث أنهما يسخنان (ترفع درجة حرارتهما) بدلاً من أن تبرد (تتخفض).

ويمكن شرح وتوضيح ما حدث على النحو التالي:

$$\text{A} = P_1 V_1 \quad \text{الشغل المبذول على الغاز عند المكبس}$$

$$\text{B} = P_2 V_2 \quad \text{الشغل المبذول بواسطة الغاز عند المكبس}$$

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad \text{الشغل النهائي المبذول بواسطة الغاز}$$

وحيث أن العملية الحادثة هي عملية أدياباتيكية (أى إنها تتم دون انتقال للحرارة؛ $(dq = 0)$

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E = dq - W$$

$$\Delta E = -W = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad \therefore$$

$$E_2 - E_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، نحصل على:

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1 \quad \therefore$$

$$H_2 - H_1 = 0 \quad \therefore$$

$$\Delta H = 0$$

وهذا يعني أن العملية التي تتم في تجربة "جول - طومسون" تحدث عند ثبوت الإنثالبي؛ أي إن الإنثالبي في الحالة الابتدائية (H_1) والإمثالبي في الحالة النهائية (H_2) هي نفسها ثابتة لم تتغير أثناء إجراء تجربة "جول - طومسون".
هذا أيضا يعني أن أي زيادة في (PV) أثناء العملية، يجب أن تقابل بالنقص في القيمة (ΔE)؛ أي نقص في الطاقة الداخلية، (يعني أن $E_2 > E_1$)، وهذا يؤدي بالطبع إلى أن درجة الحرارة النهائية (T_2) تقل عنها في حالتها الابتدائية (T_1)؛ أي إن: $T_1 > T_2$. ولكن في حالة غازى الهيليوم والميدروجين، نلاحظ أن قيمة (PV) تقل عندما يقل الضغط، وهذا يؤدي إلى زيادة في القيمة ΔE ؛ بمعنى أن E_2 تكون أكبر من E_1 ، مما يعني أن $T_2 < T_1$.

س- عرف: معامل "جول - طومسون"

ج- يعرف معامل "جول - طومسون"، بأنه: "التغير في درجة الحرارة الناشئ عن نقص الضغط عند ثبات الإنثالبي، عندما يتمدد الغاز من خلال السداد المسامي". أو "هو معدل التغير في درجة الحرارة بتغير الضغط الذي يشاهد عند مرور الغاز من ضغط عالى إلى ضغط منخفض".

ويرمز لمعامل "جول - طومسون" بالرمز " μ ", ويعبر عنه رياضيا، على النحو التالي:

$$\mu = \frac{dT}{dP}$$

فإذا كانت قيمة " μ " موجبة، فإن الغاز يبرد أثناء التمدد أما إذا كانت قيمة " μ " سالبة، فهذا يعني أن الغاز يسخن أثناء التمدد.

س- وضع مدلولات معامل "جول - طومسون"؟
 ج- يمكن الاستفادة من معامل جول - طومسون، عن طريق اشتقاق بعض القيم
 الجزئية، على النحو التالي:

بما أن الإنثالي دالة في الضغط ودرجة الحرارة، فإن:

$$H = f(T, P)$$

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

وبالنسبة لتجربة "جول - طومسون"، فإن $dH = 0$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad \therefore$$

وبقسمة طرفي المعادلة السابقة على (dp) ، وثبتت الإنثالي، تحصل
 على:

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

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة:

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

ولكن، ومن تعريف معامل "جول - طومسون"، نجد أن

$$\mu = \frac{dT}{dP} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

$$\frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} - \mu = \quad \therefore$$

ولكن

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - \mu = \quad \therefore$$

وبالتالي، فإنه يمكن حساب قيمة " μ " بمعلومية $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ ، والعكس صحيح.

ولكن، وباستخدام العلاقة:

$$H = E + PV$$

فإنه يمكن كتابتها على الصورة التالية:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T \right] - \mu =$$

وحيث إن:

$$E = f(T, V)$$

فإنه، يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$\frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T \right] - \mu =$$

وهذه العلاقة هي علاقة عامة، ويمكن تطبيقها على أي غاز.

أ- بالنسبة للغازات المثالية:

نجد أن:

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

وبالتعويض عن هذه القيم في المعادلة السابقة، فإن

$$\mu = 0$$

وبناء على ذلك، يكون معامل "جول - طومسون" للغاز المثالي يساوى الصفر. بمعنى أن تمدد الغاز المثالي خلال حاجز مسامي لا يتبعه أى تغير في درجة الحرارة.

ب- بالنسبة للغازات الحقيقة:

أوضحت تجارب "جول" و "طومسون" على الغازات الحقيقة، أنه باقتراب الغاز من السلوك المثالي، فإن تأثير "جول - طومسون" يكون قليل الأهمية، حيث لا يوجد تجاذب بين جزيئات الغاز المثالي. فالغاز لا يبدل شغلا على الوسط المحيط، وكذا لا يعطي النظام حرارة أو يأخذ حرارة من الوسط المحيط.

س- عرف العملية الأيزوثيرمالية Isothermal process؟

ج- كما ذكرنا من قبل، فإن العملية الأيزوثيرمالية هي العملية التي تتم بينما تظل درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير. وحيث إن الطاقة الذاتية لغاز مثالي تختلف باختلاف الحرارة فقط، فإن ثبات الحرارة يعني ثبات الطاقة. وهكذا، يمكن القول بأنه في حالة العملية الأيزوثيرمالية، فإن: $\Delta E = 0$

س- عرف التمدد الأيزوثيرمال Isothermal expansion؟

ج- عند دراسة التمدد الديناميكي الأيزوثيرمال لغاز مثالي، وطبقا للقانون الأول

للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = q - W$$

وحيث أن $0 = dE$ ، بالنسبة للتمدد الأيزوثيرمالي، فإن:

$$0 = q - W$$

$$q = W \quad \therefore$$

$$q = PdV$$

وحيث أن الحرارة تبقى ثابتة أثناء التمدد الأيزوثيرمالي، فإن المعادلة

السابقة تقول إلى:

$$PV = \text{ثابت}$$

س- عرف العملية الأدياباتيكية **Adiabatic process**

ج- كما ذكرنا من قبل، فإن العملية الأدياباتيكية هي العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام. وفي هذه الحالة، فإن:

$$q = \text{ثابت} \quad \& \quad dq = 0 \quad (1)$$

س- اثبت أن $(PV^{\gamma} = \text{ثابت})$ للتمدد الأدياباتيكي.

ج- عند دراسة التمدد الديناميكي الأدياباتي لغاز مثالي، وطبقاً للقانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = dq - PdV \quad (2)$$

وبالتعويض عن قيمة dq من معادلة (1)، فإن:

$$dE = 0 - PdV$$

$$dE = - PdV \quad (3)$$

ولكن، ومن تعريف السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_V)، فإن:

$$C_V = \frac{dE}{dT} \quad (4)$$

$$dE = C_V \cdot dT \quad (5)$$

وبالنسبة لعدد (n) من جزيئات الغاز، فإن المعادلة السابقة تقول إلى:

$$dE = nC_V \cdot dT \quad (6)$$

ومن المعادلتين (3) و (6)، فإننا نحصل على:

$$nC_V \cdot dT = - PdV \quad (7)$$

ولكن، وبالنسبة للغاز المثالي، فإن:

$$PV = nRT \quad , \quad P = \frac{nRT}{V}$$

أى إن:

$$PdV = nRT \frac{dV}{V} \quad (8)$$

وبال subsituting عن قيمة (PdV) من المعادلة (8) في المعادلة (7)، نحصل على:

$$nC_V \cdot dT = - nRT \frac{dV}{V} \quad (9)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، فإنها تقول إلى:

$$\frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

وبإجراء التكامل للمعادلة السابقة، فعندما تتغير الحرارة من T_1 إلى T_2 ، فإن الحجم

يتغير أيضاً من V_1 إلى V_2 :

$$\frac{C_V}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\therefore \frac{C_V}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = - \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

ويمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$\left(\ln \frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V/R} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

وبأخذ عكس اللوغاريتم، فإن:

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V/R} = \frac{V_1}{V_2}$$

والمعادلة السابقة، يمكن وضعها على الصورة التالية:

$$V_1 T_1^{C_V/R} = V_2 T_2^{C_V/R}$$

وبمعلومية أن:

$$PV = nRT , \quad C_P - C_V = R$$

فإنه يمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة التالية (بعد إجراء إعادة الترتيب):

$$P_1 V_1^{C_P/C_V} = P_2 V_2^{C_P/C_V}$$

وبالتعويض عن $C_P/C_V = \gamma$ ، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

أى إن:

$$PV' = \text{ثابت}$$

س- قارن بين التمدد الأيزوثيرمالى والتمدد الأدياباتيكي؟

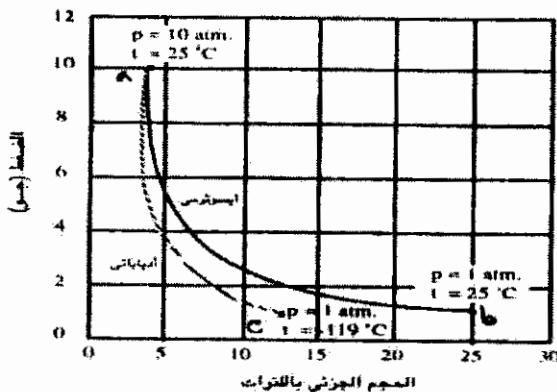
ج- يوضح قانون بويل العلاقة بين (الضغط - الحجم) لغاز مثالى عند ظروف من درجة الحرارة الثابتة. وهذه العلاقة تشبه العلاقة التى حصل عليها فى حالة التمدد الأدياباتيكي:

$$\text{تمدد أيزوثيرمالى} \rightarrow PV = \text{ثابت}$$

$$\text{تمدد أدياباتيكي} \rightarrow PV' = \text{ثابت}$$

ويمكن مناقشة الفرق بين التمدد الأيزوثيرمالى والتمدد الأدياباتيكي، بأنه فى حالة التمدد الأيزوثيرمالى تكون درجة حرارة النظام ثابتة، أما فى حالة التمدد الأدياباتيكي فإن درجة الحرارة تتغير. ويمكن تفسير ذلك بأنه فى حالة التمدد الأيزوثيرمالى، تستهلك الحرارة الممتصة فى عمليات تمدد الغاز (حدوث شغل)، ولهذا تظل درجة الحرارة ثابتة. أما فى حالة التمدد الأدياباتيكي، فإن النظام يكون معزول، وتستهلك الحرارة (فى الطاقة الداخلية) فى حدوث الشغل، وتبعاً لذلك تقل درجة الحرارة. ويوضح الشكل التالي تلك العلاقات، حيث نلاحظ أن منحنى العمليات الأدياباتيكية يقل عن منحنى العمليات الأيزوثيرمالية.

فكمما هو واضح من الشكل التالي، عندما يتمدد جزئ جرامى من غاز ما تمدداً أدياباتيكياً إلى حجم أكبر وضغط أقل، يصبح الحجم أقل مما لو تمدد الغاز تمدداً ثابت درجة الحرارة إلى الضغط نفسه، لأن الشغل الخارجى المبذول فى التمدد الأدياباتيكي يبرد الغاز؛ مما يؤدى إلى انكماش حجمه.



فعندما يتمدد جزئ جرامى من الهيليوم عند النقطة "a"، حيث يشغل حجما قدره (22.4 Litres) تحت ضغط (1 atm.) وعند درجة (0°C)، تمددا ثابت درجة الحرارة إلى النقطة "b"، فإنه يشغل حجما قدره (44.8 Liters) تحت ضغط (0.5 atm.)، وعند درجة الحرارة نفسها، أى (0°C). أما إذا تمدد الجزيء الجرامى من الهيليوم تمدداً أدياباتيكياً من النقطة "a" في طريقه إلى النقطة "c" ، فإنه يشغل حجماً قدره (33.6 Liters) تحت ضغط (0.5 atm.)، وتهبط درجة حرارته إلى (-66°C).

وإذا سمح لغاز بالتمدد إلى أبعد من ذلك حتى يصير حجمه (44.8 Litres) عند النقطة "c" ، فإن درجة حرارته تهبط إلى (-101°C)، ويصبح ضغطه (0.32 atm.). ويكون الشغل المبذول في تمدد الغاز تمدد الغاز ثابت درجة الحرارة، وتمثله المساحة التي تحت المنحنى "ab" ، أكبر من الشغل المبذول في التمدد الأدياباتيكي ، والذي تمثله المساحة التي تحت المنحنى "ac"؛ مما يدل على أن الحرارة الممتضية من الوسط المحيط في التمدد ثابت درجة الحرارة تمدد الغاز بكمية زائدة من الطاقة لأداء شغل. أما الطاقة اللازمة للشغل المبذول في التمدد الأدياباتيكي ، فلا تأتي إلا من تبريد الغاز نفسه.

ثانياً: مسائل وحلولها

- (1) أحسب الشغل الأقصى المبذول بعملية تمدد أيزوثيرمالية انعكاسية لعدد (2) مول من غاز النتiroجين من (10 litres) إلى (20 litres) عن 25°C.

الحل:

الشغل الأقصى في عملية ايزوثيرمالية انعكاسية يمكن حسابه باستخدام المعادلة التالية:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$n = 2 \text{ moles}, V_1 = 10 \text{ litres}, V_2 = 20 \text{ litres}$$

$$T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}, R = 1.987 \text{ Cal/deg.mole}$$

وبالتعويض عن تلك القيم في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$W_{\max} = 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298 \log \frac{20}{10}$$

$$W_{\max} = 822 \text{ Cal.}$$

- (2) حرارة التبخير المolarية للماء هي (9717 Cal/mole) عند درجة K 373° (مطلقة). أحسب التغير في الانترóبي

الحل:

يمكن حساب التغير في الانترóبي (ΔS)، باستخدام العلاقة:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{9717}{373.2}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = 26.04 \text{ e.u/mol}$$

(3) أحسب التغير في الطاقة ΔE ، عند تحويل جزئ جرامي واحد من الماء إلى بخار تحت الضغط الجوى ودرجة حرارة (100°C)، علما بأن الحرارة الكامنة لتبخير الماء تساوى (40.670 J mol⁻¹)، وكثافة الماء هي 1 .gm ml⁻¹)

الحل:

يحدث التمدد تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوى (1 atm)، ولذلك تنتقل الطاقة إلى الوسط الميكانيكي للمحيط.
ويمكن حساب الشغل من العلاقة:

$$W = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$V_1 = \text{volume of 1 mole of liquid H}_2\text{O} = 18 \text{ ml} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_2 = \text{volume of 1 mole of water vapor} = 0.0224 \times \frac{373}{273} = 0.0306 \text{ m}^3$$

$$W = -101.325 [0.0306 - 18 \times 10^{-6}] = -3.100 \text{ J}$$

$$W = -3.100 \text{ J}$$

ومن المعطيات، نجد أن

$$q = 40.670 \text{ J}$$

ويمكن حساب التغير في الطاقة (ΔE) باستخدام العلاقة:

$$\Delta E = q + W$$

$$\Delta E = 40.670 - 3.100$$

$$\Delta E = +37.570 \text{ J}$$

(4) أحسب الشغل المبذول عندما يتمدد نظام يحتوى على غاز من (1 litre) إلى

(2 litres) ضد ضغط خارجى ثابت مقداره (10 atm.).

الحل:

يمكن حساب الشغل المبذول في هذه الحالة باستخدام المعادلة:

$$W = p\Delta V$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$V_1 = 1 \text{ litre}, V_2 = 2 \text{ litres}, P = 10 \text{ atm}, W = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$W = 10(2 - 1) = 10 \times 1$$

$$W = 10 \text{ L atm}$$

$$W = 10 \times \frac{1.987}{0.0821} = 242 \text{ Cal}$$

ولكن:

$$1 \text{ Calorie} = 4.184 \text{ J}$$

$$W = 242 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 1012.528 \text{ J}$$

(5) أحسب الشغل المبذول عندما يتمدد مول واحد من غاز عكسياً وإيزوثيرمالياً من (5 atm) إلى (1 atm) عند (25°C).

الحل:

لحساب الشغل في هذه الحالة ، تستخدم العلاقة:

$$W = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ومن المعطيات:

$$n = 1 \text{ mol}, P_1 = 5 \text{ atm}, P_2 = 1 \text{ atm}, W = ?$$

$$T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K} \quad R = 1.987 \text{ Cal}/^\circ\text{K.mol}$$

وبالتقديم عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = 1 \times 1.987 \times 298 \ln \frac{5}{1}$$

$$W = 952.99 \text{ Cal}$$

$$W = 952.99 \times 4.184$$

$$W = 3987.31 \text{ J}$$

(6) أحسب أقصى شغل يمكن الحصول عليه عندما يتمدد (10) من غاز مثالي إيزوثيرمالياً وانعكاسياً، عند ثبوت درجة الحرارة (27°C) من (22.4 L) إلى (2.24 L). علماً بأن: ($R = 8.314 \text{ J}/^\circ\text{K mol}$)

الحل:

يمكن حساب أقصى شغل باستخدام العلاقة:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$V_1 = 2.24 \text{ L}, V_2 = 22.4 \text{ L}, n = 10 \text{ moles}$$

$$R = 8.314 \text{ J/}^{\circ}\text{K.mol}, T = 27 + 273 = 300^{\circ}\text{K}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\max} = 2.303 \times 10 \times 8.314 \times 300 \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$W_{\max} = 57441.42 \text{ J}$$

(7) أحسب الشغل المبذول لواحد مول من غاز مثالي عند 25°C عندما يتمدد

من (1 atm) إلى (5 atm)، تحت الظروف:

أ- عندما يكون التمدد أيزوثيرمالي. ب- عندما يحدث التمدد فجائيا.

الحل:

عندما يتمدد أيزوثيرمالي يمكن حساب الشغل عند هذه الحالة، باستخدام العلاقة:

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\max} = 2.303 \times 8.314 \times 10^7 \times 298 \log \frac{1}{5}$$

$$W_{\max} = 3.99 \times 10^{10} \text{ erg/mol}$$

(8) أوجد قيم كلا من ΔE و q و W ، عندما يتمدد (2) مول من غاز الهيدروجين

عكسياً وأيزوثيرمالياً عند (1 atm) إلى (3 atm) من (50°C) من:

الحل:

حيث أن العملية أيزوثيرمالية وعكسية، فإن:

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta E = q - W \quad \text{ولكن}$$

$$\therefore q = W$$

وفي حالة العملية العكسية، يمكن حساب الشغل المبذول بواسطة العلاقة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ومن المعطيات:

$$n = 2 \text{ mol}, R = 1.987 \text{ Cal/}^{\circ}\text{K mol}, T = 50 + 273 = 323^{\circ}\text{K}$$

$$P_1 = 3 \text{ atm}, P_2 = 1 \text{ atm}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

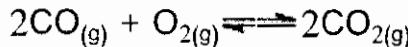
$$W = 2 \times 1.987 \times 323 \ln \frac{3}{1}$$

$$W = 1410.18 \text{ Cal}$$

$$W = q = 1410.18 \text{ Cal} \quad \text{ولكن}$$

$$q = 1410.18 \text{ Cal}$$

(9) أحسب "ΔE" بالنسبة للتفاعل التالي، والذي يتم عند (25°C)



علماً بأن $R = 1.987 \text{ L.atm}/\text{°K.mol}$ و $\Delta H = -135.272 \text{ Cal}$

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$\Delta H = -135.272 \text{ Cal}, R = 1.987 \text{ Cal}/\text{°K.mol}, \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$T = 25 + 273 = 298$$

وبالتعويض بالقيم السابقة في المعادلة التالية:

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

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

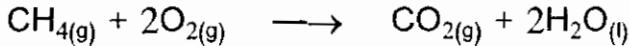
$$\Delta E = -135.272 - [(-1)(1.987)(298)]$$

$$\Delta E = 454.768 \text{ Cal}$$

(10) قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسurer القبلة عند 25°C ، ووُجِدَت أنها -211.613 Cal . احسب قيمة ΔH لهذا التفاعل
علماً بأن $(R = 1.987)$.

الحل:

يحرق غاز الميثان في وجود الأكسجين احتراقاً كاملاً طبقاً للمعادلة التالية:



ومن المعطيات، نجد أن:

$$\Delta E = -211.613 \text{ Cal}, \Delta n = 1 - 3 = -2, T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}, R = 1.987$$

وبالتعويض بالقيم السابقة في المعادلة التالية:

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

$$\Delta H = -211.613 + (-2)(1.987)(298)$$

$$\Delta H = -211.613 - 1184.252$$

$$\Delta H = -1395.865 \text{ Cal.}$$

(11) كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوى لتبخير جزئى جرامى واحد من الماء هى Cal 9720. أحسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم، علماً بأن $(R = 1.987 \text{ L.atm}/\text{K.mol})$

الحل:

تحويل جزئى الماء من حالته السائلة إلى البخارية، يتبع المعادلة التالية:



وتكون

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

ودرجة الحرارة التي يغلى عندها الماء هي (100°C) ، وعليه فإن:

$$T = 100 + 273 = 373^\circ\text{K}$$

وحيث أن الحرارة الممتصة عند ثبوت الضغط = $q_p = \Delta H$

$$\therefore \Delta H = 9720 \text{ Cal}$$

وبالتعميض عن القيم السابقة في العلاقة التالية:

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

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

$$\Delta E = 9720 - (1)(1.987)(373)$$

$$\Delta E = 9720 - 738.54$$

$$\Delta E = 8981.46 \text{ Cal}$$

(12) أحسب ΔH بالنسبة للتفاعل التالي:



والذى يتم عند حجم ثابت، إذا علمت أن الحرارة المتبعة هي 511.24 Cal، مع فرض أن التفاعل يتم عند (25°C)، وعلما بأن:

$$R = 1.987 \text{ L.atm/}^{\circ}\text{K.mol}$$

الحل:

$$q_v = \Delta H = \text{كمية الحرارة المتبعة عند حجم ثابت}$$

$$\Delta E = -511.24 \text{ Cal., } \Delta n = 1 - 2 = -1, T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{K},$$

$$R = 1.987, \Delta H = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

$$\Delta H = -511.24 + [(-1)(1.987)(298)]$$

$$\Delta H = -511.24 - 590.040$$

$$\Delta H = -1101.28 \text{ Cal}$$

(13) ثلاثة جزيئات من غاز مثالي، السعة الحرارية لها عند حجم ثابت هي $C_V = 5 \text{ Cal/deg mol}$ عند (0°C) و (10 atm) فإذا تحول الضغط إلى (50°C) عند (20 atm). أحسب ΔE و ΔH لهذا التغير.

الحل:

السعه الحراريه عند حجم ثابت (C_V) تعطى بالعلاقة التالية:

$$C_V = \frac{\Delta E}{dt}$$

$$\Delta E = C_V dT$$

وبالنسبة لغاز مكون من (n) جزئ، فإن

$$\Delta E = nC_VdT$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$C_V = 5, P_1 = 10 \text{ atm}, P_2 = 20 \text{ atm}, T_1 = 0 + 273 = 273^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 50 + 273 = 323^\circ\text{K}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$\Delta E = n C_V dT$$

$$\Delta E = 3 \times 5 (323 - 273) = 3 \times 5 \times 50$$

$$\Delta E = 750 \text{ Cal}$$

كذلك، نجد أن السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_P)، تعطى بالعلاقة:

$$C_P = \frac{\Delta H}{dT}$$

(وبفرض أن n عدد جزيئات الغاز)

$$\Delta H = nC_PdT$$

ولكن

$$C_P = C_V + R$$

$$\therefore \Delta H = n(C_V + R)dT$$

$$\Delta H = n(C_V + R)(T_2 - T_1)$$

وبالتعويض عن القيم في المعادلة السابقة، نجد أن:

$$\Delta H = 3(5 + 1.987)(323 - 273)$$

$$\Delta H = 3(6.987) 50$$

$$\Delta H = 1048.05 \text{ Cal}$$

(14) أحسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة (213.5 gm) من الماء من ($C = 18$) إلى (100°C)، علماً بأن السعة الحرارية للماء هي ($\text{Cal/mol.}^{\circ}\text{K}$)

الحل:

ترتبط السعة الحرارية مع كمية الحرارة الممتصة بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ }^{\circ}\text{K}, C = 18 \text{ Cal/mol.}^{\circ}\text{K}, q = ?$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{213.5}{18}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

$$q = \frac{213.5}{18} \times 18 \times (373 - 298)$$

$$q = 213.5 \times 75$$

$$q = 16012.5 \text{ Cal}$$

(15) أحسب ΔE و q و W بالنسبة لتحول (1 mol) من ماء إلى بخار عند 100°C وضغط قدره atm، علماً بأن الحرارة الكامنة للتبيخير هي (9720 Cal).

الحل:

من المعطيات، نجد أن: الحرارة الكامنة للتبخير = q

$$\therefore q = 9720 \text{ Cal}$$

ويمكن تعين الشغل المبذول (W)، باستخدام العلاقة:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

ولكن:

$$V_1 = \text{حجم واحد مول من الماء السائل} = 18 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \text{حجم واحد مول من البخار} = \frac{373}{273} \times 22400 = 30600 \text{ cm}^3$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = 1(30600 - 18) = 30582 \text{ cm}^3.\text{atm}$$

$$W = 740 \text{ Cal}$$

ويمكن تعين قيمة ΔE ، باستخدام العلاقة:

$$\Delta E = q - W$$

$$\Delta E = 9720 - 740$$

$$\Delta E = 8980 \text{ Cal}$$

ثالثاً: أسئلة غير محلولة

- 1- أذكر نص القانون الأول للديناميكا الحرارية لفظياً ورياضياً.
- 2- الحرارة "Q" والشغل "W"، كميات متوجهة. ووضح ذلك.
- 3- عرف دالة الحالة.
- 4- وضح - بالأمثلة - إذا ما كانت q و W دالتى حالة أم لا، مع ذكر السبب.
- 5- ما المقصود بالمحتوى الحراري (الإنثالبي) "H".
- 6- ما حرارة التفاعل عند حجم ثابت؟ وكيف يمكن استنتاج قيمتها $q_v = \Delta E$.
- 7- ما حرارة التفاعل عند ضغط ثابت؟ وكيف يمكن استنتاج قيمتها $q_p = \Delta E$.
- 8- استنتج العلاقة بين كميتى الحرارة عند حجم ثابت (q_v) وعند ضغط ثابت (q_p).
9- ما السعة الحرارية لمادة؟
- 10- عرف السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v).
- 11- عرف السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p).
- 12- استنتج العلاقة بين (C_v) و (C_p) لغاز مثالي.
- 13- عرف : تأثير "جول - طومسون".
- 14- عرف : معامل "جول - طومسون"، وما هي مداراته؟
- 15- عرف درجة الانقلاب.
- 16- اثبت أنه في حالة التمدد الأديباتيكي لغاز فإن: ثابت $= PV^\gamma$.
- 17- قارن بين التمدد الأيزوثيرمالي والتمدد الأديباتيكي لغاز مثالي (وضح إجابتك بالرسم).
- 18- وضح ما المقصود بالعملية العكسية الترموديناميكية.

رابعاً: مسائل غير محلولة

(1) ما حرارة التفاعل عند حجم ثابت. وكيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta E = q_v$.

(2) ما حرارة التفاعل عند ضغط ثابت. ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها ΔH

$$= q_p$$

(3) استنتاج العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت (q_v) وعنده ضغط ثابت

$$(q_p)$$

(4) أحسب الشغل المبذول (بالسuer والجول)، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره atm 10 من (1 L) إلى (2 L).

(5) عندما يتمدد غاز موضوع في أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجي ثابت قدره atm 10 من (5 L) إلى (10 L)، فإنه يمتص حرارة قدرها J 400 من الوسط المحيط. أحسب ΔE لهذه العملية.

(6) قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسرع القنبلة عند 25°C ، ووجد أنها (Cal 211.613). أحسب قيمة ΔE لهذا التفاعل ،

$$\text{R} = 1.987 \text{ Cal/mol. K}$$

(7) ما هو المقصود بالسعات الحرارية C_p و C_v ، ثم استنتاج أن $R = C_p - C_v$ في حالة الغاز المثالي.

(8) في عملية اديباتيكية، هل ΔH للنظام تساوى صفرًا. أشرح إجابتك.

(9) فسر العبارات التالية:

أ- بينما الطاقة الذاتية "E" دالة حالة إلا أن كلا من q و W ليسوا دوال حالة.

ب- قيمة ΔH لعملية ما تحت ضغط ثابت هي نفسها بغض النظر عن

كون العملية تمت انعكاسياً أو لا انعكاسياً.

- (10) أحسب ΔE° لأحتراق الأوكتان ($C_8H_{18(l)}$) إلى ($CO_{2(g)}$ وبخار الماء ($H_2O(l)$) عند $25^\circ C$ ، علماً بأن قيمة ΔH° هي (-5470.71 KJ/mol)

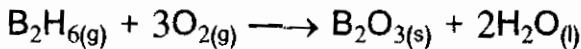


كانت قيمة ΔE° هي -71.53 KJ/mol . أحسب قيمة ΔE°

علماً بأن ($R = 8.314 \text{ J} / \text{K mol}$)

- (12) إذا كانت حرارة احتراق الميثان عند حجم ثابت عند ($25^\circ C$) هي ($R = 8.314 \text{ J} / \text{K}$ ، أحسب ΔH لهذا التفاعل -885.4 KJ/mol .mol)

(13) إذا أعطيت التفاعل:



فإذا كانت (ΔE°) لهذا التفاعل تساوى (-2143.2 KJ/mol)

أحسب (ΔH°) لهذا التفاعل . علماً بأن ($R = 8.314 \text{ J} / \text{K mol}$)