

الباب الأول :

الديناميكا الحرارية

مقدمة

الأنظمة في الديناميكا الحرارية

العمليات الديناميكية الحرارية

أولا : العمليات ثابتة درجة الحرارة

ثانيا : العمليات الأديباتيكية

ثالثا : العمليات متساوية الضغط

رابعا : العمليات الحلقية

خامسا : العمليات الإنعكاسية

سادسا : العمليات غير إنعكاسية

الشغل المبذول أثناء تمدد غاز مثالي تحت درجة حرارة ثابتة (تفاعل عكسي)

الشغل المبذول في تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة (تفاعل غير عكسي)

القانون الأول للديناميكا الحرارية

المحتوى الحرارى أو الإنثالبي للنظام (H أو C_p)

التغير في الإنثالبي (ΔH)

وحدات وإشارات الإنثالبي

العلاقة بين التغير في الإنثالبي والتغير في الطاقة الداخلية

السعة الحرارية السعة الحرارية الجزيئية

أولاً - السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت (C_V)

ثانياً - السعة الحرارية الجزيئية تحت ضغط ثابت (C_P)

العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت والسعة الحرارية عند ضغط ثابت

- تأثير جول ، طومسون - تفسير تأثير جول وطومسون

- التمدد الديناميكي لغاز مثالي - العملية الأديباتيكية

مقارنة بين التمدد الأيزوثيرمال والتمدد الأديباتيكي

الشغل المبذول في التمدد الأديباتيكي

القانون الثاني للديناميكا الحرارية

- العمليات التلقائية

- العلاقة بين الأنتروبي والتلقائية

- الأنتروبي

القانون الثاني للديناميكا الحرارية

الآلات الحرارية

تحويل الحرارة إلى شغل - دورة كارنوت

شرح دورة كارنوت

حساب الشغل الكلي لدورة واحدة (الشغل الأقصى)

حساب كمية الحرارة الممتصة (الكلية) في دورة واحدة

حساب الكفاءة الديناميكية الحرارية

القانون الثالث للديناميكا الحرارية

أولاً - حساب الأنتروبي عند حجم ثابت

ثانياً - حساب الأنتروبي عند ضغط ثابت

حساب التغير في الأنتروبي لغاز مثالي في عملية عكسية

الطاقة الحرة ودالة الشغل

دالة الشغل

العلاقة بين سالب دالة الشغل والشغل الأقصى

ثانياً - دالة الطاقة الحرة (G)

تأثير الضغط ودرجة الحرارة في الطاقة الحرة

حساب التغير في الطاقة الحرة عند ثبوت درجة الحرارة لغاز مثالي

معادلة جبز - هلمهولتز

الديناميكا الحرارية واللاتزان الكيميائي

الديناميكية الحرارية واللاتزان الكيميائي

الأسئلة

الباب الأول :

الكيمياء الفيزيائية

مقدمة :

نحن نعلم ان الحرارة تسري في الجسم الساخن إلى الأقل سخونة عندما يوصلا معاً ويسيل الماء ذاتياً من المكان المرتفع إلى المكان الأقل ارتفاعاً، وتدحرج كرة أو صخرة من أعلى جبل إلى أسفله إذا لم يوجد ما تركز عليه ، ويصدأ الحديد بصورة ذاتية أيضاً إذا ترك معرضاً للجو فترة من الزمن .

ويتسرب الغاز المضغوط تلقائياً إذا وجد ثمة خرق أو ثقب يتسرب من خلاله وينصهر الثلج وتتبخر مياه البحار والمحيطات بصورة تلقائية أيضاً وهذه الأمثلة وغيرها كثير تشير وبشكل واضح إلى أن حدوث العديد من العمليات الفيزيائية والكيميائية يرتبط بمعيار الطاقة والترتيب أو التشتت للمادة .

أي يمكننا القول بأن غالبية المتغيرات الطبيعية والكيميائية يرافقها على الدوام تغير في الطاقة تظهر على شكل حرارة مكتسبة أو مفقودة وشغلاً ميكانيكاً. فإحترق الكيروسين أو الكحول مثلاً يعطى طاقة تحرك سيارة أو طائرة ، كما أن أكسدة الزنك بإستخدام ثاني أكسيد المنجنيز في البطاريات الجافة يولد طاقة كهربائية تدير راديو أو تليفزيون .

والغذاء الذى نتناوله يتأكسد في أجسامنا عبر سلسلة من العمليات الحيوية منتجاً طاقة تستغل في المحافظة على ثبوت درجة حرارة الجسم ونموه. ومن زاوية أخرى فإن معظم

التغيرات ، فيزيائية كانت أم كيميائية يرافقها تغيراً في ترتيب مكوناتها وزيادة في بعثتها وتشتتها الأمر الذي يعطيها مزيداً من الحرية في الحركة والتجوال .

والموضوع الذي يدرس العلاقة الكمية بين الحرارة والشغل ويربطها بكافية أنواع الطاقة الأخرى وتحولاتها يطلق عليه اسم الديناميكا الحرارية بينما الموضوع الذي يدرس علاقة التغيرات الكمية للحرارة المرافقة لسير التفاعلات الكيميائية ويربطها بالمقادير الكمية للمواد المتفاعلة يطلق عليه إسم الكيمياء الحرارية .

وعند دراسة الديناميكا الحرارية يمكننا حساب وتحديد كميات الطاقة المرافقة لحدوث مختلف التفاعلات الكيميائية ، وكذلك التنبؤ بذاتية حدوث العديد من التفاعلات الكيميائية ، كما يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعلات معروفة أو نظرية لم يسبق أن عملت بالتجربة وبالتالي تحديد الإتجاه والمدى الذي يمكن لتفاعل ما أن يسير إليه .

وتعرف الطاقة بالقدرة على أداء عمل او بذل شغل وللطاقة أشكالاً وصور متعددة نذكر منها : الطاقة الحرارية ، الطاقة الميكانيكية ، والطاقة الكهربائية ، والطاقة الضوئية وحتى المادة ما هي إلا صورة من صور الطاقة المجمدة ومن الممكن تحويل أي شكل من أشكال الطاقة إلى شكل آخر ولكن ضمن إطار عام ينص على أن الطاقة في الكون ثابتة ولا يمكن إخفاؤها أو إستحداثها وهذا هو (قانون بقاء الطاقة).

وعند درجة حرارة معينة فإن أي تشكيل كيميائي عنصر كان أم مركب يمتلك مقدار محدد من الطاقة الذاتية أو الداخلية الكامنة . وهي في الواقع محصلة لعدد من طاقات الوضع والحركة وبشكل عام:

$$E_T = E_c + E_t + E_r + E_v + E_m + \dots\dots\dots$$

حيث أن الرمز (E_T) يمثل الطاقة الكلية الكامنة لتشكيل كيميائي . ويمثل الرمز (E_c) طاقة وضع وطاقة حركة معاً خاصين بوضع الإلكترونات في الذرة أو الجزيء ، (E_t) تعبر عن الطاقة الإنتقالية التي تكسبها الذرات أو الجزيئات في حركتها من مكان إلى آخر .

و(E_r) تعبر عن طاقة الحركة الدورانية ، (E_v) تعبر عن كطاقة وضع وطاقة حركة

للذرات المرتبط برباط تساهمي ، (E_m) طاقات أخرى متعددة كالطاقة النووية وغيرها.
ولا يمكن حساب القيمة المطلقة لهذه الأنوع من الطاقة والمهم بهذا الخصوص هو معرفة
التغير في الطاقة، وبشكل عام :

$$\Delta E = E_f - E_i \quad (\text{معدل التغير في الطاقة الداخلية})$$

ونحن نعلم من قبل أن الشغل رياضياً يعرف على أنه حاصل ضرب قوة في المسافة التي
تحركها تلك القوة بنفس اتجاهها أي أن:

$$\text{الشغل} = \text{القوة} \times \text{المسافة}$$

$$W = F \times d$$

وتمثل (d) المسافة التي تحركها القوة (F)، القوة (W) الشغل. ويضرب الطرف الأيمن

للمعادلة في ثابت وليكن (A) وقسمتها على هذا الثابت :

$$W = F/A \times dA$$

ويمثل (A) المساحة، ومن المعلوم أن القوة الواقعة على وحدة المساحات إنما تمثل

ضغط، كما أن مضروب المساحة في المسافة يمثل الحجم ومن المعادلة السابقة تصبح العلاقة :

$$W = P \times V$$

وعندما يكون الضغط ثابت تكون المعادلة على الصورة :

$$W = P \Delta V$$

أي أن الشغل = حاصل ضرب الضغط في التغير في الحجم .

ومن المعلوم أن الأجسام الصلبة أو السائلة لا تتغير حجمها تغيراً ملحوظاً كالغازات

وهذا يعنى أن ($V\Delta$) لها تؤول إلى الصفر وعليه فإن قيمة الشغل المرافق لأنظمة صلبة أو
سائلة يؤول أيضاً إلى الصفر.

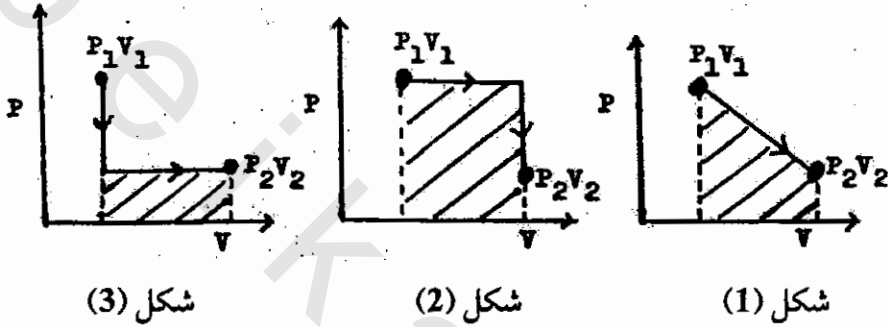
أما في الحالة الغازية فإن الحجم حساسة جداً لكل من الضغط ودرجة الحرارة وعدد

المولات المتوفر منها وتصبح العلاقة ($PV = nRT$) يمكن إستخدامها :

$$W_{\text{gas}} = P \Delta V = \Delta nRT$$

حيث : تمثل (Δ) أي تغير لدرجة الحرارة أو عدد المولات حيث أن: $R =$ ثابت عام الغازات، $(R = 8.31 \text{ J. mole}^{-1} \text{ K}^{-1})$.

ومن الأشكال التالية يمكن أن تتم العملية من الوضع P_1V_1 إلى الوضع P_2V_2 بوحدة من ثلاث طرق وفي كل حالة فإن المساحة تحت المسار تمثل مضروب التغير لكلاً من الضغط والحجم (PV) أي تمثل الشغل المرافق لتغيير واحد ولكن بطرق مختلفة .



وهناك متغيرات أو دوال أخرى عندما تتغير من وضع لآخر فإن مقدار التغير لها دلالة (Δ) تتحدد قيمته فقط بقيم الوضع الابتدائي والوضع النهائي بصرف النظر عن الطريق . وهذه الدوال توصف بأنها دوال حالة ومنها على سبيل المثال: الحجم ، الضغط ، ودرجة الحرارة ، وطاقة الوضع ، والطاقة الكامنة والمحتوى الحراري .

الأنظمة في الديناميكا الحرارية :

النظام الديناميكي الحراري هو جزء من الكون الذي نوجه له الإهتمام بغرض الدراسة العملية أو الدراسات النظرية . وبناء على نوع الجدار أو الحائط يمكن تقسيم النظام إلى :
 أولاً : نظام مغلق : هو النظام المحاط بجدار غير نفاذ للمادة، وفي هذه الحالة تظل المادة ثابتة داخل الوعاء ولكن الطاقة يمكن أن تتغير : (حيث $dm = 0 =$ التغير في الكتلة أو المادة و $dE = 0 =$ التغير في الطاقة).

ثانياً : نظام مفتوح : وهو النظام المحاط بجدار نفاذ للمادة والطاقة، وفي هذه الحالة

$$dE \neq 0, dm \neq 0$$

ثالثاً : النظام المعزول : وهو النظام المحاط بجدار أديباتيكي جامد ولا يتأثر بأى قوة خارجية .
وفي هذه الحالة لا تتغير المادة أو الطاقة من خلال الحائط مع المحيط .

ونجد أن المتغيرات المختلفة والتي يمكن قياسها للنظام والتي تعرف للنظام تماماً هي درجة الحرارة المطلقة (T) والضغط (P) والحجم (V) وعدد الجزيئات (n) والشغل (W) والحرارة (q) وهذه المتغيرات الستة هي الأساس في المعالجة الحديثة لموضوع الديناميكا الحرارية.

العمليات الديناميكية الحرارية :

أولاً : العمليات ثابتة درجة الحرارة :

وهذه تكون فيها درجة حرارة النظام ثابتة عن طريق إمتصاص حرارة من النظام أو إمداد النظام بالحرارة، وفي هذه الحالة تكون درجة الحرارة الثابتة والتغير في درجة الحرارة صفراً .

ثانياً : العمليات الأديباتيكية :

وهي العمليات التي لا يحدث فيها تبادل للحرارة بين النظام والمحيط. وفي هذه الحالة $q = \text{zero}$.

ولهذا في العمليات الأديباتيكية يكون هناك دائماً تغير في درجة الحرارة.

ثالثاً : العمليات متساوية الضغط :

وهي العمليات التي تتم تحت ضغط ثابت ومثال ذلك تحويل جزيء من الماء عند درجة 25°C وضغط 1 جو إلى بخار عند درجة 100°C وضغط 1 جو أيضاً.

رابعاً : العمليات الحلقية :

وهي العمليات التي يعود فيها النظام إلى الوضع الابتدائي

خامساً : العمليات الإنعكاسية :

وهي العملية التي تحدث بطريقة ما بحيث تكون خواص النظام عند كل لحظة منتظمة وفي كل خطوة يحدث اتزان وتحدث العملية بمعدل سرعة بطيء جداً وهي عموماً عمليات مثالية.

سادساً : العمليات غير انعكاسية :

وهي العمليات التي تحدث بسرعة ولا يكون هناك فرصة للاتزان. ومثال ذلك جميع العمليات الطبيعية تكون غير انعكاسية وتلقائية.

الشغل المبذول اثناء تمدد غاز مثالي تحت درجة حرارة ثابتة (تفاعل عكسي)

نفرض أن هناك غاز مثالي في إسطوانة مركب عليها مكبس عديم الاحتكاك نظرياً وأن هذا الغاز يتمدد من حجم ابتدائي (V_1) إلى حجم نهائي (V_2) عند درجة حرارة ثابتة أي أن الإسطوانة أو النظام كله موضوع في حمام مائي درجة حرارته ثابتة أي أن العملية ثابتة درجة الحرارة .

ونفرض أن الضغط كان في بداية التجربة (P_1) وعندما يزيد الحجم يقل الضغط داخل الإسطوانة ليصبح (P_2) وأن هناك تحريك بسيط في المكبس إلى أعلى أي أنه في كل خطوة تحدث حالة اتزان حتى تكون العملية عكسية .

وفي هذه الحالة وعند كل خطوة يكون (P_{ext}) أي الضغط الخارجي يكون مساوياً لضغط الغاز داخل الإسطوانة حتى يحدث حالة الاتزان وفي هذه الحالة :

$$P_{ext} = P_{gas} = P$$

وإذا فرضنا نظرياً أن الضغط الخارجي قل بمقدار (dP) حتى يسمح للغاز أن يتمدد نظرياً ويزيد الحجم فيكون الشغل المحسوب عند كل خطوة هو (dW) وتكون العلاقة :

$$dW = P \times A \times dl$$

حيث A = مساحة مقطع الإسطوانة.

dl = المسافة الصغيرة التي تحركها المكبس.

P = الضغط داخل وخارج الإسطوانة.

$$dW = P dV$$

$$dV = A \times dl$$

: حيث أن المقدار

وتكون (dV) هي المتغير الصغير في الحجم عند كل خطوة بها اتزان ويمكن حساب

الشغل الكلي لهذا التغير من حجم (V_1) إلى حجم (V_2).

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

ولكن من المعادلة العامة للغازات المثالية :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV$$

أو في صورة :

$$W = nRT \int_{V_2}^{V_1} dV/V$$

وبتكامل هذه المعادلة :

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

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

ومن المعلوم أن :

$$V_2/V_1 = P_1/P_2$$

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

وهذه المعادلة صالحة عندما يكون الضغط الابتدائي والضغط النهائي معلوم . ويمكن

تطبيق المعادلات السابقة في حالة حساب الشغل المبذول في ضغط غاز مثالي ثابت درجة

الحرارة (عملية عكسية) ولكن الإشارة الخاصة بالشغل في هذه الحالة سالبة. أي أن :

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

الشغل المبذول في تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة (تفاعل غير عكسي) :

وفي هذه الحالة يتمدد الغاز بصورة فجائية ولا تكون هناك خطوات للتوازن ضد

الضغط الخارجي (P_{ext}) حيث ينخفض الضغط داخل الأسطوانة إلى P_2 وفي هذه الحالة

يكون الشغل المبذول :

$$W = P_{\text{ext}} \int_{V_2}^{V_1} dV$$

وبتكامل المعادلة السابقة : $(W = P_2 (V_2 - V_1$

وهذه المعادلة صالحة للتفاعلات الغير عكسية أو التفاعلات الطبيعية وعموماً تطبق عندما يكون الضغط ثابت أثناء العملية أو في حالة تبخر السوائل أو في حالة إذابة المعادن في الأحماض.

مثال : يتمدد جزيء من غاز مثالي عكسياً عند درجة حرارة ثابتة 25°م من كجم 10 لتر إلى حجم 20 لتر. إحسب الشغل المبذول من الغاز

الحل : بتطبيق المعادلة :

$$W = 2.303 nRT \log V_2/V_1$$

$$W = 2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log 20/10 = 1718 \text{ J.}$$

مثال : إحسب الشغل المبذول عندما يتمدد 1 جزيء من غاز مثالي عكسياً عند درجة حرارة ثابتة من 5 جو إلى 1 جو عند درجة حرارة 25°م.

الحل :

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

$$= 1 \times 8.314 \times 298 \times 2.303 \log 5 = 3984 \text{ جول}$$

مثال : إحسب الشغل المبذول عندما يتمدد 1 جزيء من غاز مثالي عند درجة حرارة 25°م وضغط 5 جو وذلك تمدد غير عكسي تحت ضغط خارجي ثابت 1 جو يصل الضغط إلى 1 جو.

الحل : بتطبيق معادلة الشغل المبذول لغاز في تفاعل غير عكسي :

$$W = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$V_1 = nRT / P_1$$

$$V_1 = (1 \times 1.987 \times 298) / 5 = 485.51 \text{ لترات}$$

حيث :

ويكون الحجم النهائي (V_2) أكبر من الحجم الابتدائي (V_1) بخمس أضعاف .

$$V_2 = 2477.5 \text{ لتراً}$$

$$W = 1 \times (2477.5 - 495.51) = 1981 \text{ جول}$$

ومن الملاحظ أن قيمة (W_{rev}) أكبر من (W_{irev}) لنفس الغاز حيث أن الحالة الابتدائية والحالة النهائية واحدة في المثالين السابقين وهذا أيضاً واضح من الشكلين السابقين .

القانون الأول للديناميكا الحرارية :

القانون الأول للديناميكا الحرارية وينص على "الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ولكن يمكن أن تتغير من صورة إلى أخرى".

$$\Delta E = q - W \text{ ونجد أن الصيغة الرياضية للقانون الأول :}$$

حيث : q = كمية الحرارة التي اكتسبها النظام

$$W = \text{الشغل المبذول بالنظام.}$$

$$\Delta E = \text{التغير في الطاقة الداخلية للنظام.}$$

والطاقة الداخلية هي دالة حالة للنظام تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام ولا تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام أثناء إنتقاله من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية.

مثال : إذا تمدد عدد 2 جزىء من غاز الهيدروجين عند ضغط 3 جو تمدد عكسى في درجة

حرارة ثابتة عند (0°) وضغط 1 جو إلى ضغط 3 جو . إحسب كلاً من : $\Delta E, q, W$

$$\Delta E = 0 \quad \text{الحل : بما أن العملية ثابتة درجة الحرارة إذا :}$$

$$\Delta E = q - W \quad \text{ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية :}$$

$$\therefore q = W$$

ومن معادلة الشغل المبذول في حالة الغاز المثالي للعمليات الإنعكاسية ثابتة درجة الحرارة :

$$\therefore W = nRt \ln(P_1/P_2)$$

$$\therefore W = 2 \times 8.314 \times 323 \times 2.303 \times \log 3$$

$$W = 5640 \text{ جول}$$

$$q = 5640 \text{ جول}$$

مثال: تحول 1 جم من الماء عند درجة 100°م إلى بخار عند نفس الدرجة. وأصبح حجم الماء بالغيان 1671 مل. إحسب التغير في الطاقة الداخلية إذا كانت حرارة تبخير الماء 540 سعر/مول.

الحل: حيث أن تحويل الماء إلى بخار هو عملية غير عكسية فبتطبيق المعادلة

$$W = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\therefore W = (1/18) \times 1.987 \times 373 = 41 \text{ سعر/جم}$$

$$\therefore \Delta E = 540 - 41 = 499 \text{ سعر/جم} \quad \therefore q = 540 \text{ سعر/جم}$$

المحتوى الحرارى أو الإنثالبي للنظام (H) أو Cp :

الإنثالبي : هى كمية الحرارة الكلية للنظام عند ضغط ثابت وفي حالة النظام عندما يكون الضغط ثابت فإن كمية المحتوى الحرارى للنظام تساوى الطاقة الداخلية بالإضافة إلى الشغل (PV) أي أن :

$$H = E + PV$$

ويعتبر الإنثالبي من دوال الحالة مثل الحجم والضغط والطاقة الداخلية وذلك لا تعتمد قيمتها على الطريق الذى يتغير به النظام.

التغير فى الإنثالبي (ΔH) :

وهو الفرق بين المحتوى الحرارى النهائى والإبتدائى ويمكن تمثيل التغير بالمعادلة التالية :

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

ويمكن كتابة العلاقة التالية :

$$\begin{aligned} \Delta H &= (E_2 + P_2V_2) - (E_1 + P_1V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E + \Delta PV$$

وإذا كان الغاز يتمدد تحت ضغط ثابت أي أن (P) ثابت فنجد أن:

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

ويمكن كتابة المعادلة على الصورة: $\Delta H = \Delta E + W$

وتبعاً لمعادلة القانون الأول : $\Delta E = q - W$

يمكن كتابة المعادلة عند ضغط ثابت : $\Delta H = qp$

ومن المعادلة السابقة نستنتج أنه يمكن قياس الإنثالبي وذلك عن طريق قياس حرارة النظام أو العملية عند ضغط ثابت.

وحدات وإشارات الإنثالبي :

نحن نعلم مما سبق أن $\Delta H = H_2 - H_1$ وحيث تكون قيمة ΔH موجبة إذا كان $H_2 > H_1$ ويصبح التفاعل طارد للحرارة والتفاعلات التي تجرى في المعمل في وعاء مفتوح تكون تحت ضغط ثابت. ووجد أن الإنثالبي يحسب الكيلوجول أو كيلو سعر

العلاقة بين التغير في الإنثالبي والتغير في الطاقة الداخلية :

تحسب القيم الحرارية لكثير من غازات الوقود تحت حجم ثابت ولهذا :

$$q_v = \Delta E$$

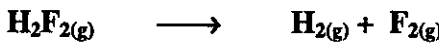
حيث أن (q_v) هي المحتوى الحرارى تحت حجم ثابت حيث لا يكون هناك شغل ومن

$$\text{المعلوم أن : } P\Delta V = \Delta nRT$$

بالتعويض في المعادلة $H = \Delta E + P\Delta V$ نحصل على العلاقة :

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

مثال : إحسب ΔH للتفاعل التالى عند درجة حرارة 25°م



$\Delta E = -14.2 \text{ k سعر/مول}$ حيث :

الحل :

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

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1$$

$$\Delta H = -14.2 + (1 \times 1.987 \times 298)/1000$$

$$= -13.6 \text{ كيلو سعر / مول}$$

السعة الحرارية :

إذا كانت كمية الحرارة الممتصة (q) لمادة كتلتها (m) وارتفعت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 يمكن تعيين السعة الحرارية (c) بالمعادلة :

$$C = q / m \times (T_2 - T_1)$$

ومن المعادلة السابقة يمكن تعريف السعة الحرارية :

"السعة الحرارية لأي نظام هي الحرارة الممتصة لوحدة الكتلة والتي تسبب إرتفاع في حرارة النظام بمقدار الوحدة".

وإذا كانت الكتلة تساوى واحد جزئي سميت بالسعة الحرارية الجزيئية .

السعة الحرارية الجزيئية :

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول من المادة درجة واحدة مئوية. ويمكن أن تعرف بطريقة أخرى:

"هي النسبة بين كمية الحرارة الممتصة على الإرتفاع في درجة الحرارة".

$$C = dq / dT$$

والوحدات الخاصة بالسعة الحرارية هي (سعر/ درجة/ مول أو جول/ درجة/ مول)

وعموماً يوجد نوعين من السعة الحرارية الجزيئية :

أولاً - السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت (CV) :

و" هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول درجة واحدة عند حجم ثابت".

$$C_V = dq_V / dT$$

وإذا كان التغير من T_1 إلى T_2 تكون في صورة :

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

ويتكامل هذه المعادلة السابقة تكون في الصورة التالية :

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

ثانياً - السعة الحرارية الجزيئية تحت ضغط ثابت (CP) :

ونعرف هذه المعادلة التالية :

$$C_p = dq_p / dT$$

وإذا كان التغير في درجة حرارة جزيء واحد من المادة T_1 إلى T_2

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

ويتكامل المعادلة السابقة

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

العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت والسعة الحرارية عند ضغط ثابت

عندما يكون الحجم ثابت لا يكون هناك شغل يستنفذ بواسطة النظام ، وفي هذه الحالة

تكون كمية الحرارة الممتصة (q_v) تساوي التصغير في الطاقة الداخلية تكون العلاقة :

$$C_v = dE / dT$$

وفي حالة تمدد غاز تحت ضغط ثابت تكون كمية الحرارة الممتصة للنظام مستخدمة في

زيادة الطاقة الداخلية بالإضافة إلى أن الشغل المبذول $\Delta(PV)$.

$$dH = q_p$$

ومن المعادلة $C_p = dq_p/dT$ نجد أن :

$$C_p = dH / dT$$

ولكن من معادلة نظام الغاز المثالي وهي : $H = E + PV$ نجد أن :

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

وبالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على :

$$C_p = C_v + d(RT)/dT$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

وهذه المعادلة توضح ان الفرق بين السعة الحرارية الجزيئية لغاز عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت يساوي ثابت الغازات .

مثال : احسب كمية الحرارة لرفع درجة حرارة 213.5g من الماء من درجة 25°C إلى درجة 100°C علماً بأن السعة الحرارية الجزيئية للماء هي 18 كالوري / مول / درجة

$$C = q / (T_2 - T_1) \quad \text{الحل : من تعريف السعة الحرارية الجزيئية :}$$

$$\therefore q = nC (T_2 - T_1) \quad \text{وللجزئ الواحد}$$

$$n = nC (T_2 - T_1) \quad \text{ولعدد من الجزيئات (n)}$$

$$n = 213.5/18, \quad C = 18 \text{ كالوري / مول / درجة}$$

$$q = (213.5/18) \times 18 \times 75 = 16000 \text{ كالوري}$$

مثال : ثلاث جزيئات من غاز مثالي ($C_v = 5 \text{ cal deg}^{-1}$) عند 10 atm , 0°C ضغطوا إلى 20 atm عند درجة حرارة (50° C). احسب : ΔE , ΔH لهذا التغير

$$\text{الحل : كالوري / درجة / مول } R = 1.987$$

$$\Delta E = nC_v \Delta T = 3 \times 5 \times (50 - 0) = 750 \quad \text{كالوري}$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = n (C_v + R) \Delta T$$

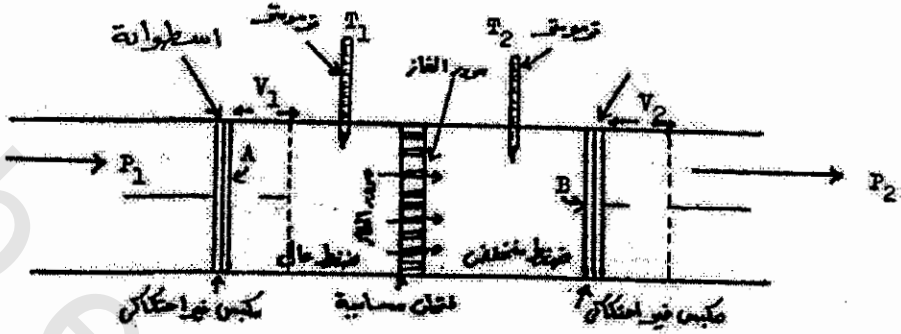
$$= 3 \times (5 + 1.987) \times 50 = 1050. \quad \text{كالوري}$$

تأثير جول ، طومسون :

لاحظ جول وطومسون ، إنه عندما يندفع غاز مضغوط من خلال فتحات مسامية إلى منطقة ضغط منخفض فإن هذا الغاز يبرد نسبياً.

وأن ظاهرة إنخفاض الحرارة عندما يسمح لغاز بالتمدد أيساتيكي من منطقة ضغط مرتفع إلى منطقة ضغط منخفض معروفة بظاهرة جول وطومسون أو ظاهرة جول وكلفن .

تجربة جول وطومسون كما بالشكل التالي :



تجربة جول وطومسون

نفرض أن حجم الغاز V_1 عند ضغط P_1 قبل دفع الغاز وسمح للغاز بالتمدد خلال الفتحات إلى حجم V_2 وضغط P_2 عن طريق سحب المكبس B إلى الخارج ، بقراءة درجة الحرارة نلاحظ أنها إنخفضت عن T_1 أي أن $T_2 < T_1$.
وقد لاحظ جول وطومسون إنخفاض في درجة الحرارة لمعظم الغازات ماعدا الهليوم والهيدروجين حيث أن درجة الحرارة ترتفع بالتمدد.

تفسير تأثير جول وطومسون :

$$P_1V_1 = A \quad \text{الشغل المبذول على الغاز عند المكبس}$$

$$P_2V_2 = B \quad \text{الشغل المبذول على الغاز عند المكبس}$$

$$P_2V_2 - P_1V_1 = W \quad \text{الشغل الفعلي المبذول بالغاز}$$

$$q = 0 \quad \text{ولكن العملية أديباتيكية أي ثابتة كمية الحرارة}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -W = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$(E_2 + P_2V_2) = (E_1 + P_1V_1)$$

$$H_2 = H_1$$

$$\therefore \Delta H = 0$$

وهذا يعني أن الإنثالبي في تجربة جول وطومسون تكون ثابتة أي أن :

$$H = E + PV$$

وهذا أيضاً يعني أن أي زيادة في (PV) أثناء العملية يجب أن تقابل بالنقص في E أي النقص في الطاقة الداخلية . وهذا يؤدي بالطبع إلى أن درجة الحرارة تقل إلى $T_2 < T_1$. ولكن في حالة الهيليوم والهيدروجين نلاحظ أن PV تقل عندما يقل الضغط وهذا يؤدي إلى زيادة E وهذا يعني أيضاً أن درجة الحرارة تزيد $T_2 > T_1$.

التمدد الديناميكي لغاز مثالي :

العملية الأديباتيكية :

هي التي تحدث في وعاء جميع جدرانه تكون معزولة تماماً ولا يسمح بمرور الحرارة من خلالها أي لا يكون هناك تبادل حراري بين النظام والمحيط : $dq = 0$ وتبعاً للقانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$dE = dq - W = Q - W$$

$$dE = -W, dE = -PdV$$

ومن تعريف السعة الحرارية الجزيئية :

$$dE = C_v dt$$

وتصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$C_v dT = -PdV$$

$$P = RT / V$$

ومن معادلة الغاز المثالي :

$$\therefore C_v dT = -RT \frac{dV}{V}$$

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

وبتكامل المعادلة $dE = C_V dT$ بين T_1, T_2 وبين V_1, V_2

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

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

ولكن $R = C_P - C_V$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{(C_P - C_V)}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ولكن بالنسبة $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ و γ ثابت

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ويمكن الخلاص من الإشارة السالبة عن طريق عكس القيمة $\frac{V_2}{V_1}$

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

وأيضاً يمكن وضع المعادلة في الصورة التالية :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

ومن معادلة الغاز المثالي :

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

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

$$PV^\gamma = K \quad , \quad K = \text{ثابت}$$

مقارنة بين التمدد الأيزوثيرمال والتمدد الأديباتيكي :

يوضح قانون بويل العلاقة بين ضغط حجم الغاز المثالي تحت ظروف ثابتة من درجة الحرارة وهذه العلاقة تشبه علاقة التمدد الأديباتيكي للغاز :

$$PV = \text{ثابت} \quad (\text{قانون بويل})$$

$$PV^\gamma = \text{ثابت} \quad (\text{تمدد أديباتيكي})$$

ويكون الفرق بين التمدد الأديباتيكي والتمدد الأيزوثيرمال هو أنه في حالة التمدد الأيزوثيرمال تكون درجة حرارة النظام ثابتة أما في التمدد الأديباتيكي تتغير درجة الحرارة وذلك بسبب أنه في حالة التمدد الأيزوثيرمال تكون الحرارة الممتصة المستخدمة في عمليات تمدد الغاز (شغل) تستهلك .

ولهذا تظل درجة الحرارة ثابتة. أما في حالة التمدد الأديباتيكي يكون النظام معزول وتستهلك الحرارة في الطاقة الداخلية التي تقل دائماً وتهبط تبعاً لذلك درجة الحرارة.

الشغل المبذول في التمدد الأديباتيكي :

$$\Delta q = 0 \quad \text{بما أن العملية أديباتيكية}$$

$$\Delta E = \Delta q - W \quad \text{ومن القانون الأول :}$$

$$\therefore \Delta E = -W$$

$$W = -\Delta E = -nC_V (T_2 - T_1) \quad \text{أو :}$$

حيث أن (C_V) هي السعة الحرارية الجزيئية تحت حجم ثابت .

مثال : إذا ضغط غاز بسرعة كبيرة بحيث لا تكون هناك فرصة لانتقال الحرارة إلى الوعاء الذي يحويه، تكون العملية أديباتيكية. إحسب الإرتفاع في درجة حرارة جزيء جرامى من الهيليوم عند ضغطه أديباتيكي من 44.8 لتر في درجة الصفر إلى 22.4 لتر مع العلم بأن السعة الحرارية الجزيئية C_V للهيليوم ثابتة وتساوى = 3 سعر / درجة؟

الحل : يمكن تطبيق العلاقة : $C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

$$3 \times 2.303 \times \log (T_2/273) = (-1.987) \times 2.303 \log 22.4/44.8$$

$$\therefore \log (T_2/273) = - (1.987) \log 1/2$$

$$T_2 = 432.4 \text{ K أو } 154.3^\circ\text{C} = \text{الإرتفاع في درجة الحرارة}$$

مثال: إحسب الشغل المبذول في تمدد 2 مول من غاز مثالي تمدد أديباتيكي وعكس عند درجة حرارة صفر، وعند ضغط ابتدائي 20 جول ضغط نهائي 2 جو علماً بأن :

$$(R = 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}, C_P = 5R/2, C_V = 3R/2 \text{ mole}^{-1} \text{ deg}^{-1})$$

الحل : بتطبيق

$$\text{حيث } \gamma = C_P/C_V = 5/3 \text{ وذلك للحصول على } T_2$$

$$(T_2/273)^{5/3} = (2/20)^{2/3}, \therefore T_2 = 108.6 \text{ K}$$

$$\therefore W = -nC_V (T_2 - T_1) \quad , \quad W = -2 \times 3/2 \times 8.314 (108.6 - 273) = 4098.47 \text{ J}$$

القانون الثاني للديناميكا الحرارية

العمليات التلقائية :

وهي العمليات التي تحدث بدون أي مساعدة خارجية أي تحدث طبيعياً دون بذل شغل. ونحن نعلم أن كثيراً من العمليات الطبيعية تحدث تلقائياً إذا ما تركت وشأنها فالماء يزاح إلى أسفل ، والغازات تتمدد من مناطق الضغط العالي إلى مناطق الضغط المنخفض ، والتفاعلات الكيميائية تسير نحو الاتزان والحرارة تسرى من الأجسام الساخنة إلى الأجسام الأكثر برودة ويمكن من ناحية المبدأ على الأقل إبتكار طريقة للحصول بها على شغل مفيد من كل عملية تلقائية .

فالماء الساقط يمكن أن يدير عجلة مائية. والغاز المتمدد يمكنه أن يدفع مكبساً كما

يمكن عمل تفاعل كيميائي بحيث يعطى تياراً كهربياً. وكذلك يمكن إستعمال المستودعات الساخنة والباردة في تسيير آلة حرارية.

وهكذا يتضح أنه كلما حدثت عملية تلقائية فإن المجموعة تفقد من قدرتها على بذل شغل مفيد. وتدل التجربة على أن العملية التلقائية لا تعكس نفسها، فالماء لا يصعد من نفسه إلى أعلى التل، والغازات لا تندفع من مناطق الضغط المنخفض إلى مناطق الضغط المرتفع، والتفاعلات الكيميائية التلقائية لا تعكس نفسها، والحرارة لا تسرى من جسم بارد إلى جسم أسخن.

غير أننا نجد حالة تشذ عن هذه القاعدة عند دراسة مجموعات لا تحتوى إلا على عدد قليل من الجزيئات أو الجسيمات فنجد أحياناً أن الجسيمات الصغيرة تتحرك من منطقة التركيز المنخفض إلى منطقة التركيز الأعلى.

ولكن في المجموعات التي تحتوى على أعداد ضخمة جداً من الجزيئات أو الجسيمات يكون إحتمال إنتقال عدد كبير من الجزيئات من منطقة التركيز المنخفض إلى منطقة التركيز الأعلى صغيراً لدرجة مهملة، ولم يتمكن أحد من ملاحظته حتى الآن.

العمليات غير التلقائية :

ويطلق ذلك على معكوس العمليات التلقائية مثل صعود الماء إلى أعلى التل ولا يمكن حدوث العمليات غير التلقائية إلا بإمداد المجموعة بطاقة من الخارج فمثلاً يحتاج رفع الماء إلى أعلى إلى إستعمال مضخة (طاقة) وكذلك يحتاج إنضغاط غاز إلى بذل شغل أو طاقة وحيث أن الطاقة اللازمة لا يمكن إعدادها إلا عن طريق عملية تلقائية، فإنه يتضح أن العمليات التلقائية لا يمكن عسكها إلا بتدبير طاقة بشكل ما من عملية تلقائية أخرى.

الأنتروبى :

لفترة طويلة سابقة إعتقد العلماء أن التفاعلات الطاردة للحرارة هى التى تسبب إنخفاض في الطاقة الداخلية أو إنخفاض في المحتوى الحرارى تلقائياً. ولكن إنصهار الثلج ما هو إلا تفاعل ماص للحرارة وبالرغم من ذلك فهو يحدث بطريقة طبيعية أو بطريقة تلقائية .

وعملية التبخير أيضاً في السوائل ما هي إلا عملية ماصة للحرارة وتلقائية. ومما سبق يتضح أنه يلزم لتفسير الظواهر السابقة أن هناك قوة أخرى تؤثر في العملية التلقائية. وهذا ما عرف فيما بعد بالأنتروبي أو العشوائية (S).

العلاقة بين الأنتروبي والتلقائية :

من الدراسة الدقيقة لعملية إنصهار ثلج أو تبخير المياه نلاحظ أنه باستمرار يتبع هذه العملية زيادة في عشوائية النظام. فمثلاً يكون ترتيب جزيئات الماء في حالة الثلج منتظمة وفي صورة بلورية .

وعند إنصهار الثلج إلى ماء تصبح هذه الجزيئات أكثر حرية في الحركة لأنها تتباعد عن بعضها وتريد حرية الجزيئات باستمرار وتزيد حركتها حتى تنتشر وتتبخر في الهواء. ويختصر أن زيادة حرية جزيئات الماء ما هي إلى زيادة للعشوائية وذلك عندما ينصهر الثلج إلى ماء أو يتبخر الماء إلى الجو.

والأنتروبي هي دالة ديناميكية حرارية، وهي مقياس للعشوائية أو عدم إنتظام الجزيئات في النظام. وحيث أن التغير في الأنتروبي (ΔS) : يعتمد على الحالة الابتدائية وعلى الحالة النهائية والفرق بينهم هو التغير في الأنتروبي :

$$\Delta S = S - S_{\text{مبدئي}} - S_{\text{نهائي}}$$

وعندما يكون مبدئي $S > S_{\text{نهائي}}$ تكون قيمة ΔS موجبة.

وهذا يعنى أن التفاعلات المصاحبة لزيادة في قيمة الأنتروبي تميل أن تكون تفاعلات تلقائية وعندما تحدث تغيرات عكسية عند درجة حرارة ثابتة (T) يكون التغير في الأنتروبي (ΔS) مساوياً لكمية الحرارة الناتجة من التفاعل أو الممتصة مقسومة على درجة الحرارة أي أن:

$$\Delta S = q/T$$

وتكون إشارة ΔS موجبة عندما يمتص حرارة وتبعاً لذلك تزيد الأنتروبي وعندما

تكون إشارة ΔS سالبة ، تتصاعد حرارة من النظام وتقل الأنتروبي .

القانون الثانى لديناميكا الحرارية :

نجد أن هناك عدة صيغ لنص القانون الثانى للديناميكا الحرارية منها : " لا يمكن لحرارة أن تنتقل من جسم بارد إلى جسم ساخن بطريقة طبيعية أو بطريقة تلقائية" وهناك صيغة أخرى تتعلق بالأنثروبى :

"عند حدوث العمليات التلقائية يصاحب ذلك زيادة فى الطاقة الكلية للنظام والمحيط معاً" وهذا يعنى زيادة فى الأنثروبى . وعموماً زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة فى الأنثروبى .

الآلات الحرارية :

الآلة الحرارية هى التى يمكن الحصول منها على شغل وذلك بإستخدام تدفق حرارة تلقائياً من مصدر مرتفع درجة الحرارة إلى مستودع منخفض درجة الحرارة، وتعتبر الآلة البخارية من أمثلة على الآلات الحرارية حيث أنها تستقبل الحرارة من غلايات مرتفعة درجة الحرارة وتحول جزء من هذه الحرارة إلى شغل والجزء الباقى الغير مستخدم يذهب إلى المحيط (الذى يعتبر مستودع منخفض درجة الحرارة). وتتم هذه العملية بصورة دورية دائرية للحصول على شغل باستمرار.

تحويل الحرارة إلى شغل - دورة كارنوت

أن النظام فى حالة ما، له مقدار معين من الأنثروبى وأن الأنثروبى مثل الطاقة الداخلية والإنتالبي - دالة حالة ويمكن إستخدام فكرة الأنثروبى لإستنتاج العلاقة بين الحرارة التى تمد بها آلة حرارية كآلة البخار والشغل الأقصى الذى تبذله هذه الآلة .

ولقد تخيل كارنوت أن هناك واحد جزئى من غاز مثالى موجود فى إسطوانة مثبت عليها مكبس لا إحتكاكى وتتكون دورة كارنوت من أربعة خطوات وهى : 1- تمدد ثابت درجة الحرارة للغاز وعكسى (إيزوثيرمالي) ، 2- تمدد ثابت كمية الحرارة للغاز وعكسى (أديباتيكي) ، 3- ضغط ثابت درجة الحرارة للغاز وعكسى (إيزوثيرمالي) ، 4- ضغط ثابت كمية الحرارة للغاز وعكسى (أديباتيكي)

شرح دورة كارنوت :

العملية الأولى : يحدث بها تمدد عكسي عند ثبوت درجة الحرارة (أيزوثيرمالي) وفي هذه الخطوة يسمح للغاز بالتمدد من حجم V_1 إلى حجم V_2 وتمثل العلاقة AB الطريق الذي يسلكه هذا التمدد.

$$\therefore \Delta E = 0 \text{ العملية أيزوثيرمالي}$$

وإذا فرضنا أن كمية الحرارة الممتصة بهذا النظام (q_2) والشغل المبذول بالنظام بواسطة الغاز (W_1)

$$\Delta E = q - W \quad \text{وتبعاً للقانون الأول :}$$

$$\therefore q_2 = W_1$$

$$q_2 = W_1 = RT_2 \ln V_2/V_1$$

العملية الثانية :

ويحدث بها تمدد عكسي عند ثبوت كمية الحرارة (أديباتيكي) ، حيث يكون الغاز في هذه العملية عند النقطة (B) ويكون الضغط الجديد في هذه الحالة هو (P_2) والحجم (V_2) ودرجة الحرارة هي (T_2) ويسمح للغاز في هذه الخطوة بالتمدد من V_2 إلى V_3 وفي هذه الخطوة تنخفض درجة الحرارة نتيجة للتمدد وتقل من T_2 إلى T_1 خلال الطريق (BC) وحيث أن العملية في هذه الخطوة أديباتيكية :

$$\therefore q = 0$$

$$W_2 = \quad \text{وإذا فرضنا أن الشغل في هذه العملية}$$

$$W_2 = C_V (T_2 - T_1)$$

العملية الثالثة :

ويكون ضغط الغاز عكسياً عند ثبوت درجة الحرارة (أيزوثيرمالي) وفي هذه الخطوة يتغير الحجم من V_3 إلى V_4 ويمثله الطريق CD وعند ضغط الغاز تنتج حرارة وتتحول إلى مستودع منخفض الحرارة.

$$\Delta E = 0$$

وحيث أن العملية أيزوثيرمالي

$$q_1 =$$

وإذا فرضنا أن كمية الحرارة المنتقلة إلى المستودع

$$W_3 =$$

والشغل المبذول على الغاز

$$\therefore q_1 = -W_3 = RT_1 \ln V_4/V_3$$

(والإشارة السالبة هنا بسبب ضغط الغاز)

العملية الرابعة :

ويكون ضغط الغاز عكسياً عند ثبوت كمية الحرارة (أديباتيكي) وفي هذه الخطوة ضغط الغاز أديباتيكي عند النقطة D من خلال الطريق (DA) ويعود إلى الحالة الابتدائية ويصبح الجسم عند V_1 ودرجة الحرارة (T_2).

$$\therefore q = 0 \quad \text{: العملية أديباتيكية :}$$

$$\therefore \Delta E = -W_4 = -C_V (T_2 - T_1)$$

(والإشارة السالبة هنا بسبب ضغط الغاز)

حساب الشغل الكلي لدورة واحدة (الشغل الأقصى) :

$$W = W_1 + W_2 + (-W_3) + (-W_4)$$

$$W = RT_2 \ln V_2/V_1 + C_V (T_2 - T_1) + RT_1 \ln V_4/V_3$$

$$- C_V (T_2 - T_1)$$

$$W = RT_2 \ln V_2/V_1 + RT_1 \ln V_4/V_3$$

ومن تعريف العملية الأديباتيكية :

$$(V_4/V_1)^{\gamma-1} = T_2/T_1 (V_3/V_2)^{\gamma-1} = T_2/T_1$$

$$V_4/V_1 = V_3/V_2 \text{ or } V_2/V_1 = V_4/V_3$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة :

$$W = RT_2 \ln V_2/V_1 - RT_1 \ln V_2/V_1$$

$$W = R (T_2 - T_1) \ln V_2/V_1$$

وهذه المعادلة تعطى الشغل الكلى أو الشغل الأقصى لدورة واحدة .

حساب كمية الحرارة الممتصة (الكلية) فى دورة واحدة:

$$q = q_2 + (-q_1)$$

$$= RT_2 \ln V_2/V_1 + RT_1 \ln V_4/V_3$$

$$= RT_2 \ln V_2/V_1 - RT_1 \ln V_2/V_1$$

$$q = R (T_2 - T_1) \ln V_2/V_1$$

ونلاحظ هنا أن الشغل الكلى يساوى كمية الحرارة فى دورة واحدة.

حساب الكفاءة الديناميكية الحرارية

من معادلة كمية الحرارة الممتصة فى العملية الأولى :

$$q_2 = RT_2 / n \ln V_2/V_1$$

وحيث أن الشغل الكلى

$$W = R (T_2 - T_1) \ln V_2/V_1$$

وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى

$$\frac{W}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln V_2 / V_1}{RT_2 \ln V_2 / V_1}$$

$$W/q_2 = (T_2 - T_1)/T_2$$

ويسمى المقدار (W/q_2) الكفاءة الديناميكية الحرارية .

مثال: تعمل آلة بين درجة حرارة 150 م ، 25م وتستهلك حرارة 500 جول من خزان درجة

حرارته عالية. مع فرض أن ليس هناك أي فقد فى الحرارة ، إحسب الشغل المبذول

بهذه الآلة

الحل :

$$W/q_2 = (T_2 - T_1)/T_2 \quad \text{من المعادلة :}$$

$$W = 500 (423 - 298) / 423 = 148 \text{ J} \quad \text{وبالتعويض :}$$

مثال: ما قيمة الشغل الأقصى الذى يمكن الحصول عليه من 1000 سعر من الحرارة تمدبها غلاية ماء عند 5100 م، إذا كان المكثف عند 520 م وإذا رفعت درجة حرارة الغلاية إلى 150 باستخدام بخار فوق مسخن تحت ضغط، فكم تبلغ قيمة الزيادة فى الشغل الذى يمكن الحصول عليه؟

$$W_1 = q_2(T_2 - T_1)/T_2 \quad \text{الحل :}$$

$$= \frac{1000 (373 - 293)}{373} = 214 \text{ Cal.}$$

$$W_2 = \frac{1000 (423 - 293)}{423} = 307 \text{ Cal.}$$

$$W = 307 - 214 = 93 \text{ Cal.} \quad \text{الزيادة فى الشغل :}$$

القانون الثالث للديناميكا الحرارية

تمثل البلورة بشبكيتها المتماثلة ، عند درجة الصفر المطلق، أحسن ترتيب منظم يمكن تصوره. فهنا يجب أن تكون الأنتروبى صغيرة جداً. وفي الحقيقة حسب القانون الثالث للديناميكا الحرارية "تعتبر الأنتروبى صفر لمعظم البلورات عند درجة الصفر المطلق". وهذا هو نص القانون الثالث .

ولا يوجد للآن برهان مباشر قاطع على صحة القانون الثالث، لكنه إختبر وحقق بطرق عديدة مختلفة. وهذا القانون مهم لأنه يمكننا من تعيين القيم المطلقة للأنتروبى للمركبات الكيميائية ، وحساب الاتزانات الكيميائية .

وعند حساب الأنثروبي ، تؤخذ على أنها تساوى صفراً عند درجة حرارة الصفر المطلق للمادة المتبلرة المثالية ، ويزداد ارتفاع درجة الحرارة فتمتص الجزيئات وأجزاء من الجزيئات حرارة في الحركات التذبذبية والدورانية والانتقالية المختلفة وبذا تزداد طاقتها.

وكلما زادت درجة الحرارة زادت الحركات غير النظامية وزادت الحرارة التي تمتص وتبعاً لذلك تزيد قيمة الأنثروبي للمادة . فإذا اعتبرنا الأنثروبي صفراً عند درجة الصفر المطلق بحسب القانون الثالث ولقد ، أمكن حساب الأنثروبي عند أي درجة حرارة أعلى من قياسات السعة الحرارية وحرارات التحول من صورة بلورية إلى أخرى باستخدام المعادلة :

$$(dE = C_v dT, p/T = R/V) \quad \text{حيث أن:}$$

ويتكامل المعادلة السابقة بين V_2, V_1, T_2, T_1

$$dS = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT/T + \int_{V_1}^{V_2} R dV/V$$

$$\therefore \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ويمكن أيضاً إستنتاج العلاقة :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ومن المعادلتين السابقتين يمكن حساب الأنثروبي عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت .

أولاً - حساب الأنثروبي عند حجم ثابت :

:: الحجم ثابت يصبح الطرف الأيمن الأخير من المعادلة السابقة يساوى صفراً أي أن :

$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = \text{صفر}$$

$$\therefore \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ثانياً - حساب الأنتروبي عند ضغط ثابت :

∴ الضغط ثابت يصبح الطرف الأيمن الأخير من المعادلة السابقة يساوى صفراً أي أن :

$$R \ln P_1/P_2 = \text{صفر}$$

$$\therefore \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S^\circ = \int_0^T C_d T / T = \int_0^T C_d \ln T$$

وبذلك يمكن الحصول على قيمة الأنتروبي برسم السعة الحرارية مقابل $\ln T$ وتعيين المساحة تحت المنحني من الصفر المطلق إلى درجة الحرارة (T) .

حساب التغير في الأنتروبي لغاز مثالي في عملية عكسية :

من القانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$q_{rev.} = dE + W$$

$$q_{rev.} = dE + PdV$$

أو في صورة :

$$\therefore q_{rev.}/T = dE/T + PdV/T \quad \text{بقسمة الطرفين على } T :$$

$$dS = q_{rev.} / T = C_V dT/T + R/V \quad \text{ومن تعريف الأنتروبي :}$$

أما في حالة التفاعل إذا كان عند درجة حرارة ثابتة (أيزوثيرمالي) :

$$\Delta S = nR \ln V_2/V_1$$

حيث (n) عدد الجزيئات المتفاعلة.

وفي حالة التمدد الديياليكي لغاز تكون : $\Delta S = 0$

$$\therefore C_V \ln T_2/T_1 = -R \ln V_2/V_1$$

مثال : إذا ضغط غاز بسرعة كبيرة بحيث لا تكون هناك فرصة لانتقال الحرارة إلى الوعاء الذي يحويه، تكون العملية أديباتيكية . إ حسب الإرتفاع في درجة حرارة جزيء جرامى من الهيليوم عند ضغطه أديباتيكيأ من 44.8 لتر في درجة الصفر إلى 22.4 لتر مع العلم بأن السعة الحرارية الجزيئية (C_V) للهيليوم = 3 سعر / درجة .

الحل :

$$\Delta S = 0$$

بما أن العملية أديباتيكية

$$\therefore C_V \ln (T_2/T_1) = -R \ln V_2/V_1$$

$$3 \ln (T_2/273) = -1.987 \times \ln 22.4/44.8$$

$$\therefore \ln T_2/273 = (-1.987) \times \ln 22.4/44.8/3$$

$$\ln T_2 = 432 \text{ K}$$

\therefore الإرتفاع في درجة الحرارة = 159°C

مثال : إذا كانت السعة الحرارية الجزيئية للهيليوم بين -200م ، صفر درجة مئوية تساوي

($C_P = 0$) . إ حسب التغير في الأنتروبي بين هاتين الدرجتين :

الحل :

$$\Delta S = C_P \ln T_2/T_1$$

$$\Delta S = 5 \times \ln 273/73 = 6.595 \text{ كالوري/درجة}$$

مثال : إذا كانت الحرارة الكامنة لإنصهار الماء عند درجة إنصهاره وعند ضغط 1 جو هى

1438 سعر لكل جزيء جرامى . إ حسب التغير في الأنتروبي لهذه العملية .

الحل :

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T = 1438 / 273 = 5.27 \text{ كالوري/درجة}$$

الطاقة الحرة ودالة الشغل :

بالإضافة إلى المحتوى الحرارى (H) والطاقة الداخلية (E) والأنتروبى (S) يوجد دالتين فى الديناميكا الحرارية يعتمدوا على حالة النظام الديناميكي الحرارى وهم أكثر شيوعاً فى إستخدامهم : وهم دالة الشغل (A) ودالة الطاقة الحرة (G) .

دالة الشغل :

وتعرف دالة الشغل من العلاقة : $W = E - TS$

حيث أن (E) هى الطاقة الداخلية، (S) هى الأنتروبى، (T) درجة الحرارة المطلقة حيث أن هذه القيم تعتمد على النظام الديناميكي الحرارى وليس على تاريخه السابق (والمقصود بالتاريخ السابق الحالة الابتدائية).

العلاقة بين سالب دالة الشغل والشغل الأقصى :

نفرض أن هناك تغير ثابت درجة الحرارة (أيزوثيرمالى) عند درجة حرارة (T) من حالة ابتدائية (1) إلى حالة نهائية (2) :

$$W_1 = E_1 - TS_1$$

$$W_2 = E_2 - TS_2$$

ب طرح المعادلة الثانية من المعادلة الأولى :

$$\Delta W = W_2 - W_1 = (E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\therefore \Delta W = \Delta E - T\Delta S$$

وحيث أن (ΔW) هى قيمة التغير فى دالة الشغل (W) أو من علاقة وتعريف قيمة

$$\Delta S = q/T \quad \text{الأنتروبى السابقة :}$$

وبالتعويض عن قيمة ΔS فى المعادلة السابقة تصبح العلاقة :

$$\Delta W = \Delta E - q$$

وتبعاً للقانون الأول للديناميكا الحرارية $\Delta E = q - W$

وبالتعويض في المعادلة السابقة تكون العلاقة $-\Delta W = W_{\max}$

وهذا يعنى أن سالب دالة الشغل يساوى الشغل الأقصى فى أى عملية ديناميكية حرارية وذلك عند درجة حرارة ثابتة .

ثانياً - دالة الطاقة الحرة (G):

وتعرف دالة الطاقة من العلاقة التالية : $G = H - TS$

حيث أن (H) هى المحتوى الحرارى ، (S) هى الأنتروبى ، (T) درجة الحرارة المطلقة .
ومثل دالة الشغل (W) تكون (G) أيضاً دالة ديناميكية حرارية .

إذا فرضنا أن هناك نظام يعمل عند درجة حرارة ثابتة (T) من حالة إبتدائية (1) إلى حالة نهائية (2) يمكن كتابة المعادلة السابقة فى صورة :

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad , \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

وبطرح الحالة الإبتدائية من الحالة النهائية :

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

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

وهذه المعادلة هامة جداً فى الديناميكا الحرارية لأنها تجمع المتغيرات الثلاثة الهامة هى :

$$\Delta S , \Delta H , \Delta G$$

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

من المعلوم أن :

$$\therefore \Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

من علاقة دالة الشغل السابقة

$$\therefore \Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

$$\Delta G = -W_{\max} + P\Delta V \quad \text{أو}$$

$$-\Delta G = W_{\max} - P\Delta V = \text{الشغل النهائي} \quad \text{أو}$$

$$-\Delta G = \text{الشغل النهائي}$$

وهذه المعادلة هامة جداً في الديناميكا الحرارية حيث أن قيمة الطاقة الحرة السالبة تساوى الشغل الفعلي لأي عملية عند ضغط ثابت أو درجة حرارة ثابتة.

تأثير الضغط ودرجة الحرارة في الطاقة الحرة :

$$G = H - TS \quad \text{من تعريف الطاقة الحرة :}$$

$$H = E + PV \quad \text{ولكن :}$$

$$G = E + PV - TS \quad \text{وبالتعويض :}$$

وبتفاضل المعادلة السابقة :

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dS = dq / T \quad \text{من علاقة الأنتروبي :}$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$dq = dE + dW \quad (\text{أو } PdV)$$

$$dS = (dE + PdV) / T$$

$$\therefore TdS = dE + PdV$$

وبالتعويض نحصل على المعادلة التالية

$$dG = dE + PdV + VdP - dE - PdV - SdT$$

$$\therefore dG = PdV - SdT$$

الحالة الأولى :

إذا فرضنا في العملية أن الضغط ثابت أي أن : $dP = 0$ تكون المعادلة السابقة في

$$dG = -SdT$$

$$(dG/dT)_P = -S$$

أو في الصورة العامة التالية :

وهذا يعني أن معدل تغير الطاقة الحرة مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط يساوي

سالب الأنتروبي .

الحالة الثانية :

وفي هذه الحالة تكون درجة الحرارة ثابتة أي أن : $dT = 0$ وبالتعويض في المعادلة

$$dG = VdP$$

السابقة نحصل على المعادلة :

$$(dG/dP)_T = V$$

أو في الصورة العامة :

وهذا يعني أن معدل تغير الطاقة الحرة مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة يساوي الحجم .

حساب التغير في الطاقة الحرة عند ثبوت درجة الحرارة لغاز مثالي:

$$dG = VdP$$

من المعادلة السابقة :

وبتكامل هذه المعادلة بين ضغط ابتدائي P_1 ، ضغط نهائي P_2 .

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

$$PV = RT$$

ومن المعادلة العامة للغازات المثالية :

وبالتعويض عن قيمة (V) في المعادلة السابقة :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} (RTdP/P)$$

$$\Delta G = RT \int_{P_1}^{P_2} dP/P = RT \ln P_2/P_1$$

أو في صورة تغير الحجم يمكن وضع المعادلة :

$$\Delta G = RT \ln V_1/V_2$$

معادلة جيز- هلمهولتز :

إن الحقيقة الدالة على أن معدل تغير الطاقة الحرة مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت يساوى سالب الأنتروبي أي أن $(dG/dT)_P = -S$ تمكننا من إستنتاج علاقة مفيدة جداً بين التغير في الطاقة الحرة والتغير في المحتوى الحرارى (الإنتالبي) لعملية ما :

$$-\Delta S = -(S_2 - S_1) \quad \text{ومن تعريف الأنتروبي :}$$

وبالتعويض يمكننا إيجاد المعادلة :

$$-\Delta S = (dG_2 / dT)_P - (dG_1 / T)_P = \left(\frac{d(\Delta G)}{dT} \right)_P$$

بالتعويض بالقيمة السابقة في المعادلة التالية :

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

$$\Delta G = \Delta H + T (d(\Delta G) / dT)_P$$

وهذه هي معادلة جيز - هلمهولتز التي تربط بين التغير في الطاقة الحرة مع التغير في المحتوى الحرارى عند ثبوت الضغط. وهذه المعادلة تطبيقات هامة جداً في الكيمياء الديناميكية الحرارية.

الديناميكا الحرارية والاتزان الكيميائي

إن المحاولات الأولى لاكتشاف علاقة بين الديناميكا الحرارية واتجاه التفاعلات الكيميائية التلقائية قد أدت إلى النتيجة الخاطئة وهي أن انطلاق الحرارة في تفاعل كيميائي مقياس للميل الكيميائي . غير أن مجرد وجود تفاعلات تلقائية ماصة للحرارية ، وأن كل

التفاعلات يمكن أن تكون انعكاسية بصفة عامة تحت ظروف ملائمة ، يدل على ان هذا الرأي لا يمكن أن يكون صحيحا .

وسبق أن بينا أن الأنثروبي مفيد للاتزان في مجموعة معزولة . فاذا كان (dS) تغير في انلاتروبي متناه في الصغر أكبر من الصفر أن العلمية تكون تلقائية واذنا نظرنا إلى عملية محدودة مكونة من عدد من الخطوات الصصغيرة بحيث يكون التغير في الانثروبي في كل خطوة هو (dS) فانها تكون تلقائية اذا كانت ($\Delta S > 0$) .

أي أن الانثروبي لمجموعة معزولة تميل للزيادة إلى النهاية القصوى، ويكون في هذه الحالة ($\Delta S > 0$) للتغير الذي يجري عند الاتزان في مجموعة معزولة . وليس تغير الانثروبي فيصلا ملائما لعملية تلقائية في حالة التفاعلات الكيميائية ، إذ بصفة عامة تجري التفاعلات بالأحري عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت لا في مجموعة معزولة .

وفي المجموعة التي لا تكون معزولة بل تبقي ملائمة للوسط المحيط بها عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت ، يعطي التغير في الطاقة الحرارة فيصلا من جهة نظر الديناميكا الحرارية أكثر ملائمة للاتزان وللتغيرات التلقائية .

$$-\Delta G = W_{\max} - P\Delta V = \text{net work} \quad \text{فيحسب المعادلات :}$$

عندما تكون المجموعة في حالات اتزان ولا يمكن الحصول على شغل نهائي مع تغير ما ،

$$\Delta G = 0 \quad \text{تكون :}$$

وتبعاً لهذه المعادلة ، اذا لم يوجد تغير في الطاقة الحرة عند الانتقال من حالة إلى أخرى تكون المجموعة في حالة اتزان . وذلك عند ثبات درجة الحرارة والضغط إما في العمليات التلقائية التي تميل إلى الاتزان بطريقة غير انعكاسية عند ثبات درجة الحرارة والضغط فأن :

$$\Delta G < 0$$

وهكذا اذا كانت قيمة (ΔG) لتفاعل أو عملية ما سالبة عند ثبات درجة الحرارة والضغط فيمكن للمجموعة ان تتغير تلقائيا . وبعبارة أخرى تميل قيمة الطاقة الحرارة إلى الانخفاض إلى حد أدنى .

وإذا كانت ($\Delta G < 0$) فإن العملية لن تحدث تلقائياً ، ولكن من الواضح ان العملية العكسية يمكن ان تحدث تلقائياً حيث ان (ΔG) للعملية العكسية تكون أقل من الصفر . ويمكن توضيح هذه الاعتبارات بان الطاقة الحرة تؤخذ كفيصل للاتزان أو التفاعل التلقائي ومثال على ذلك مخلوط الثلج والماء .

فكل من الثلج والماء له نفس الطاقة الحرة للجزئ الجرامي عند درجة الصفر تحت الضغط الجوي ، وليس للثلج ميل ان ينصهر أو للماء ان يتجمد في مخلوط منهما عند درجة الصفر المثوي تحت الضغط الجوي .

ومن جهة أخرى تكون الطاقة الحرة للماء فوق المبرد إلى -10°C اعلي لكل جزئ جرامي من الطاقة الحرة للثلج عند -10°C عندما يكون كلاهما تحت ضغط جوي واحد . ويصحب تغير الماء إلى ثلج عند هذه الدرجة وهذا الضغط نقصا في الطاقة الحرة ، ولذا يكون التغير تلقائياً .

إما التغير في الاتجاه العكسي أي تحول الثلج إلى ماء عند -10°C فلا يمكن ان يحدث تلقائياً ، اذا يعني ذلك حدوث زيادة في الطاقة الحرة أي ان تكون ($\Delta G < 0$) واذا اجريت العمليات عند حجم ثابت بدلا من ضغط ثابت ، فان محتوى الشغل يمثل كمية ديناميكية حرارية أكثر فائدة ، وتحليل مماثل لما سبق نصل إلى ان فيصل عملية في حالة اتزان هو :

$$\Delta A = 0$$

وان فيصل عملية تلقائية هو :

$$\Delta A < 0$$

وإذا كان لدينا مخلوط من جزئ جرامي من الكربون وجزئ جرامي من الاكسجين عند ضغط جوي واحد ودرجة 25°C له طاقة حرة اكبر من الطاقة الحرة لجزئ جرامي من ثاني اوكسيد الكربون عند 1°C جو و 25°C .

ومن ثم فمن الممكن ان يتحد الكربون والاكسجين ليكونا ثاني اوكسيد الكربون عند درجة الحرارة الثابتة هذه وتحت هذا الضغط الثابت ، غير ان الديناميكا الحرارية ليس لها شأن بخصوص الزمن الذي يلزم للتفاعل . وقد يظل الكربون بجانب الاكسجين لمدة طويلة جدا دون تفاعل ، ولكن التفاعل ممكن من الناحية النظرية .

وتتضمن العملية العكسية - أي تحلل ثاني اوكسيد الكربون - زيادة في الطاقة الحرة ولا يمكن ان تحدث الا بمساعدة وسيط خارجي أو بالتسخين إلى درجة حرارة عالية جدا حيث يكون للتغير في الطاقة الحرة اشارة مضادة .

مثال: ضغط جزئ جرامي واحد من البخار بطريقة انعكاسية إلى ماء سائل عند درجة الغليان 100°م ، فإذا كانت حرارة تبخير الماء عند درجة 100°م ، 76مم زئبق - هي

439.7 سعر محجم -1 . احسب كلا من : $q, W, \Delta H, \Delta E, \Delta G, \Delta A, \Delta S$

الحل :

العملية عكسية وحدث انضغاط للغاز ويمكن اجمال حجم السائل .

$$\therefore W = PV = P(V_{\text{liquid}} - V_{\text{vapour}}) = -PV = -RT$$

$$W = -RT = -1.987 \times 373 = -471 \text{ Cal mole}^{-1}$$

$$q_p = \Delta H = -539.7 \times 18 = -9720 \text{ Cal mole}^{-1}$$

$$\Delta E = \Delta H = -PV = -9720 + 741 = -8979 \text{ Cal mole}^{-1}$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP = 0$$

$$\Delta A = -W_{\text{max}} = 741 \text{ Cal, mole}^{-1}$$

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T = -9720/373 = -26.0 \text{ Cal deg}^{-1}, \text{ mole}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -9720/373 \times -26 = 0$$

مثال: تغير ضغط جزئ جرامي واحد من غاز مثالي عند 27°م من ضغط 10 جو إلى ضغط

1 جو بالتمدد تمدا انعكاسيا ثابت درجة الحرارة ضد ضغط ينخفض تدريجيا .

احسب كلا من الكميات الديناميكية الحرارية مع العلم بأن الحسابات بواسطة معادلة

الغاز البسيطة تدل على انالحجم يتمدد من 2.462 إلى 24.62 لترا .

الحل :

تجرى العملية عند درجة حرارة ثابتة وبطريقة انعكاسية ولكن الضغط غير ثابت .

$$W_{\max} = RT \ln V_2/V_1 = 1.987 \times 300 \times 2.303 \log \frac{24.62}{2.562}$$

$$= 1373 \text{ Cal/mole}$$

$$\Delta A = -W_{\max} = -1373 \text{ Cal mole}^{-1}$$

$$\Delta E = 0$$

$$q = \Delta E + W = 0 + 1373 = 1373 \text{ Cal.}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = 0 + 0 = 0$$

حيث ان قيمة PV ثابتة لغاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة حيث ان $PV = RT$ وبما ان

قيمة T ثابتة يكون المقدار ثابتة $PV =$

$$\Delta G = \int_{10}^1 VdP = R \ln P_1/P_2 = 1.987 \times 3 \times 2.303 \times -1$$

$$= -1373 \text{ Cal/mole}$$

$$\Delta S = q_{\text{rev.}}/T = 1373/300 = 4.58 \text{ Cal deg}^{-1}\text{mole}^{-1}$$

مثال : تمدد واحد جزئ من غاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة 27 م وعكس من حجم ابتدائي 2 لتر إلى حجم نهائي 20 لتر ضد ضغط يقل تدريجيا احسب كلا من

$$q, W, \Delta E, \Delta H, A, \Delta G, \Delta S$$

الحل :

$$\therefore R = 8.314$$

العملية تتم عكسيا وتحت درجة حرارة ثابتة

$$\therefore n = 1 \text{ mole, } V_1 = 21, V_2 = 20, T = 300 \text{ K}$$

$$W_{\max} = nRT \ln V_2/V_1 = 8.314 \times 300 \times 2.303 \times \log 20$$

$$\therefore \Delta E = 0$$

وحيث ان الغاز يتمدد في درجة حرارة ثابتة

$$Q = \Delta E + W$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

الديناميكية الحرارية والاتزان الكيميائي :

إن المحاولات الأولى لإكتشاف علاقة بين الديناميكا الحرارية وإتجاه التفاعلات الكيميائية التلقائية قد أدت إلى النتيجة الخاطئة وهي أن إنطلاق الحرارة في تفاعل كيميائي مقياس للميل الكيميائي ، غير أن مجرد وجود تفاعلات تلقائية ماصة للحرارة ، وأن كل التفاعلات يمكن أن تكون إنعكاسية بصفة عامة تحت ظروف ملائمة ، يدل على أن هذا الرأي لا يمكن أن يكون صحيحاً .

وسبق أن بينا أن الأنتروبي مفيد للاتزان في مجموعة معزولة . فإذا كان (ds) تغير في الأنتروبي متناه في الصغر أكبر من الصفر فإن العملية تكون تلقائية وإذا نظرنا إلى عملية محدودة مكونة من عدد من الخطوات الصغيرة بحيث يكون التغير في الأنتروبي في كل خطوة هو (ds) فإنها تكون تلقائية إذا كانت ($\Delta s > 0$) أي أن الأنتروبي لمجموعة معزولة تميل للزيادة إلى النهاية إلى النهاية القصوى ، ويمكن في هذه الحالة ($\Delta s = 0$) للتغير الذي يجري عند الاتزان في مجموعة معزولة . وليس تغير الأنتروبي فيصلاً ملائماً لعملية تلقائية في حالة التفاعلات الكيميائية ، إذ بصفة عامة تجري التفاعلات بالأخرى عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت لا في مجموعة معزولة .

وفي المجموعة التي لا تكون معزولة بل تبقى ملائمة للوسط المحيط بها عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت، يعطى التغير في الطاقة الحرة فيصلاً من جهة نظر الديناميكا الحرارية أكثر ملائمة للاتزان وللتغيرات التلقائية .

فيحسب المعادلة :

$$-\Delta G = w_{\max} - P \Delta V = \text{net work}$$

عندما تكون المجموعة في حالة اتزان ولا يمكن الحصول على شغل نهائي مع تغير ما ،

$$\Delta G = 0$$

تكون :

وتبعاً لهذه المعادلة ، إذا لم يوجد تغير في الطاقة الحرة عند الانتقال من حالة إلى أخرى تكون المجموعة في حالة اتزان . وذلك عند ثبات درجة الحرارة والضغط أما في العمليات التلقائية التي تميل إلى الاتزان بطريقة غير انعكاسية عند ثبات درجة الحرارة والضغط فإن :

$$\Delta G < 0$$

وهكذا إذا كانت قيمة ΔG لتفاعل أو عملية ما سالبة عند ثبات درجة الحرارة والضغط فيمكن للمجموعة أن تتغير تلقائياً ، وبعبارة أخرى تميل الطاقة الحرة إلى الإنخفاض إلى حد أدنى .

وإذا كانت $\Delta G > 0$ فإن العملية لن تحدث تلقائياً ، ولكن من الواضح أن العملية العكسية يمكن أن تحدث تلقائياً حيث أن ΔG للعملية العكسية تكون أقل من الصفر . ويمكن توضيح هذه الإشارات بأن الطاقة الحرة تؤخذ كفيصل للاتزان أو التفاعل التلقائي ومثال على ذلك مخلوط الثلج والماء .

فكل من الثلج والماء له نفس الطاقة الحرة للجزيء الجرامي عند درجة الصفر تحت الضغط الجوي .

ومن جهة أخرى تكون الطاقة الحرة للماء فوق المبرد إلى -10 م أعلي لكل جزئ جرامي من الطاقة الحرة للثلج عند -10 م عندما يكون كلاهما تحت ضغط جوي واحد . ويصحب تغير الماء إلى ثلج عند هذه الدرجة وهذا الضغط نقصاً في الطاقة الحرة ، ولذا يكون التغير تلقائياً .

أما التغير في الاتجاه العكسي أي تحويل الثلج إلى ماء عند -10 م فلا يمكن أن يحدث تلقائياً ، إذا يعني ذلك حدوث زيادة في الطاقة الحرة أي أن تكون $\Delta G > 0$ وإذا أجريت العمليات عند حجم ثابت بدلاً من ضغط ثابت ، فإن محتوى الشغل يمثل كمية ديناميكية حرارية أكثر فائدة ، وبتحليل مماثل لما سبق نصل إلى أن فيصل عملية في حالة اتزان هو :

$$\Delta A = 0$$

وأن فيصّل عملية تلقائية هو : $\Delta A < 0$ وإذا كان لدينا مخلوط من جزيء جرامي من الكربون وجزيء جرامي من الأكسجين عند ضغط جوي واحد ودرجة 25 م له طاقة حرة أكبر من الطاقة الحرة لجزيء جرامي من ثاني أكسيد الكربون عند 1 جو و 25 م .

ومن ثم فمن الممكن أن يتحد الكربون والأكسجين ليكونا ثاني أكسيد الكربون عند درجة الحرارة الثابتة هذه وتحت هذا الضغط الثابت ، غير أن الديناميكا الحرارية ليس لها شأن بخصوص الزمن الذي يلزم للتفاعل .

وقد يظل الكربون بجانب الأكسجين لمدة طويلة جداً دون تفاعل ، ولكن التفاعل ممكن من الناحية النظرية .

وتضمن العملية العكسية - أي تحلل ثاني أكسيد الكربون - زيادة في الطاقة ، ولا يمكن أن تحدث الا بمساعدة وسيط خارجي أو بالتسخين إلى درجة حرارة عالية جداً حيث يكون للتغير في الطاقة الحرة إشارة مضادة .

مثال :

ضغط جزيء جرامي واحد من البخار بطريقة إنعكاسية إلى ماء سائل عند درجة الغليان 100 م ، فإذا كانت حرارة تبخير الماء عند درجة 100 م ، 76 مم زئبق - هي 39.7 سعر مجم⁻¹ . احسب كلا من :

$$Q, W, \Delta H, \Delta E, \Delta G, \Delta A, \Delta S$$

الحل :

العملية عكسية وحدث إنضغاط للغاز ويمكن إجمال حجم السائل .

$$\therefore W = P \Delta V = P(V_{\text{liquid}} - V_{\text{vapour}}) = -p\Delta V = -RT$$

$$W = -RT = 01.987 \times 373 = -471 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$q_p = \Delta H = -539.7 \times 18 = -9720 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$\Delta E = \Delta H - P \Delta V = -9720 + 471 = -8979 \text{ cal. Mole}^{-1}$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = 0$$

$$\Delta A = -W_{\max} = 741 \text{ cal , mole}^{-1}$$

$$\Delta S = q_{\text{rev.}} / T = -9720/373 = -26.0 \text{ cal deg}^{-1} \text{ , mole}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -9720 - 373 \times -26 = 0$$

مثال :

تغير ضغط جزئي جرامي من غاز مثالي عند 27 م من ضغط 10 جو إلى ضغط 1 جو بالتمدد تمدداً إنعكاسياً ثابت درجة الحرارة ضد ضغط ينخفض تدريجياً . احسب كلا من الكميات الديناميكية الحرارية مع العلم بأن الحسابات بواسطة معادلة الغاز البسيطة تدل على أن الحجم يتمدد من 2.462 إلى 24.62 لتراً .

الحل :

تجري العملية عند درجة حرارة ثابتة وبطريقة إنعكاسية ولكن الضغط غير ثابت .

$$W_{\max} = RT \ln V_2 / V_1 = 1.987 \times 300 \times 2.303 \log \frac{24.62}{2.562}$$

$$= 1373 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta A = -W_{\max} = -1373 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$\Delta E = 0$$

$$q = \Delta E + W = 0 = 1373 = 1373 \text{ cal.}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV) = 0 + 0 = 0$$

حيث أن قيمة PV ثابتة لغاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة حيث أن PV=RT وبما أن

قيمة T ثابتة يكون المقدار ثابت PV =

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = RT \ln P_1 / P_2 = 1.987 \times 3 \times 2.303 \times -1$$

$$= -1373 \text{ cal /mole .}$$

$$\Delta S = q_{\text{rev.}} / T = 1373/300 = 4.58 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

الأسئلة

- 1- أذكر قانون بقاء الطاقة ؟
 - 2- تكلم بالتفصيل مستعيناً بالمعادلات عن التغير في الطاقة ؟
 - 3- أذكر أنواع الأنظمة المختلفة في الديناميكا الحرارية .
 - 4- بين بالتفصيل العمليات الديناميكية الحرارية .
 - 5- بين كيف يمكن الحصول على المعادلة التالية :
- $$W = n RT \ln P_1 / P_2$$
- 6- أشرح شرحاً وافياً القانون الأول للديناميكا الحرارية ؟
 - 7- تكلم عن التغير في المحتوى الحراري .
 - 8- وضح العلاقة بين التغير في الانثاليبي والتغير في الطاقة الداخلية ؟
 - 9- وضح بالشرح كلا من السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ؟
 - 10- أشرح شرحاً وافياً مع الرسم تأثير جول - طومسون .
 - 11- أذكر ما تعرفه عن العملية الأديباتيكية ثم قارن بين التمدد الأيزوثيرمالي والتمدد الأديباتيكي . وكذلك الشغل المبذول في التمدد الأديباتيكي .
 - 12- ما هي العمليات التلقائية وغي التلقائية ؟
 - 13- أشرح العلاقة بين الأنتروبي والتلقائية ؟
 - 14- أذكر مع الشرح القانون الثاني للديناميكي الحرارية ؟

- 15- أشرح عملية تحويل الحرارة إلى شغل أي دورة كارنوت . مع ذكر العمليات الأربعة بالتفصيل ؟
- 16- أذكر مع الشرح القانون الثالث للديناميكا الحرارية ؟
- 17- بين كيف يمكن حساب التغير في الأنثروبي لغاز مثالي في عملية عكسية ؟
- 18- أشرح شرحاً وافياً وافياً الطاقة الحرة ودالة الشغل . مبيناً العلاقة بين سالب دالة الشغل والشغل الأقصى ؟
- 19- أذكر تأثير الضغط ودرجة الحرارة في الطاقة الحرة .