الفصل الأول

عموميات حول الترموديناميك

1- تعريف علم الديناميكا الحرارية:

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

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

2- تطبيقات علم الديناميكا الحرارية:

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

ب- التطبيقات الكيميائية : هنالك عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها:

- التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي . وبصورة عامة:
- التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به.
- دراسة إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي تلقائيا
- اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبناؤها على أساس نظري فمثلا:

يمكن اشتقاق واثبات قوانين التوازن الكيميائي

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

3- مفاهيم أساسية في الديناميكا الحرارية:

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

***المحيط أو الوسط الخارجي** :هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة فيشكل حرارة أو عمل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي.

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

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

*النظام هو محلول الحمض والقاعدة * حدود النظام هي جدران الكأس * المحيط أو الوسط الخارجي هو باقي الكون حول النظام بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط.

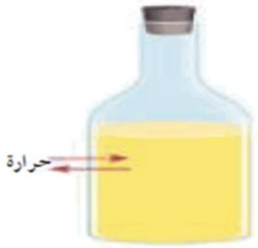
4- أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية:

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع:

أ- **النظام المفتوح** : هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط.

يوجد تبادل للطاقة والمادة

ب - **النظام المغلق:** هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو عمل.



يوجد تبادل للطاقة فقط

ج- **النظام المعزول:** هو الذي لا يسمح بانتقال أي من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط.

لا يوجد تبادل للمادة والطاقة

5- خواص النظام :

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين:

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

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

ب- **خواص مركزة (المكثفة)(Intensive)** :

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

6- العلاقات بين الوحدات:

1 Calorie = 4.18 J

1Joule = 10^7 erg

1 atom. L = 24.23 cal = 101.3 J

7- تعريف بعض المتغيرات الثيرموديناميكية:

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

8- معادلة الغاز المثالي:

الغاز المثالي هو غاز مفترض ولا وجود له في الطبيعة يخضع لمعادلة الحالة:

$$PV = n\,RT$$

حيث n: عدد مولات الغاز، P: ضغطه ، V: حجمه، T: درجة حرارته، R: ثابت الغازات المثالية.

$$R = 8.314\ J.mol^{-1}.K^{-1} = 2\ cal.mol^{-1}.K^{-1} = 0.082\ L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$$

- **ملاحظة:**

الغاز المثالي لا يمكن اسالته من خلال زيادة الضغط و خفض درجة الحرارة كما هو الحال في الغازات الحقيقية الأخرى مثل: O_2 , H_2 CH_4, NH_3

و السبب في ذلك هو عدم وجود قوى كامنة تربط بين جزيئاته أي انعدام قوى التجاذب تماما بين جزيئات الغاز المثالي لأن طاقته الكامنة صفر.

9- قانون دالتون:

ينص قانون دالتون على أن أي غاز يعتبر فراغا بالنسبة لغاز آخر ممزوج معه. فإذا وضعت عدة غازات مثالية لا يوجد تفاعل كيميائي بينها في وعاء واحد فإن كلا منها يتمدد في ذلك الوعاء بأكمله دون أن يتأثر بوجود الغازات الأخرى و يكون الضغط الكلي للمزيج مساويا لمجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له أي أن:

- حسب قانون الغازات المثالية: $PV = nRT$
- حسب قانون دالتون: $P_iV = n_iRT$

معناه:

$$P_1V = n_1RT$$

$$P_2V = n_2RT$$

$$P_3V = n_3RT$$

بجمع المعادلات:

$$(P_1+ P_2+ P_3)V = (n_1+ n_2+ n_3)RT$$

$$P_T = P_1+ P_2+ P_3\,, \quad n_T = n_1+ n_2+ n_3$$

ومنه تصبح المعادلة:

$$P_TV = n_T\,RT$$

P_1 ،P_2 ،P_3 هي الضغوط الجزئية لمكونات المزيج الغازي

$P_T = P_1 + P_2 + P_3$ ومنه نستنتج أن الضغط الكلي المطبق من طرف خليط غازات مثالية يساوي إلى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات هذا الخليط و هو قانون دالتون.

- علاقة الضغط الجزئي بدلالة الكسر المولي:

$$X_i = \frac{n_i}{n_T}, \qquad \sum X_i = 1$$

$$P_T V = n_T RT \text{------} \mathbf{1}$$

$$P_i V = n_i RT \text{------} \mathbf{2}$$

بقسمة **2** على **1** نجد:

$$P_i = X_i . P_T$$

حيث X_i هو الكسر المولي للغاز و هو مقدار ليس له وحدة يعبر عن نسبة عدد مولات الغاز إلى عدد المولات الكلية لمكونات الخليط الموجود.

10- قانون أفوغادرو:

الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من درجة الحرارة و الضغط تحتوي على نفس العدد من الجزيئات.

11- التحولات الترموديناميكية:

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

- **التحولات الاديباتيكية (Adiabatique)** : هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط أي أن Q=0.
- **التحولات الأيزوثيرمية (Isotherme)** : هي التحولات التي تحدث عند ثبات الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية $\Delta U=0$.)
- **التحولات الآيزوبارية (Isobare)** :هي التحولات التي تحدث عند ضغط ثابت.
- **التحولات الآيزوكورية (Isochore)** :هي التحولات التي تحدث عند حجم ثابت.

12- تغير الحالة:

يقال أن حالة النظام تغيرت أو أن النظام خضع إلى تحول عندما تتغير قيمة أحد متغيرات الحالة على الأقل.

13-التحولات المفتوحة و التحولات المغلقة:

عندما يرجع النظام إلى حالته الابتدائية بعد عدة تحولات نقول أنه خضع إلى تحول مغلق (أنجز حلقة) و بالعكس إذا اختلفت حالة النظام الابتدائية عن حالته النهائية فيكون التحول مفتوح.

14- دوال الحالة والتفاضلات التامة:

إن دوال الديناميكا الحرارية هي الطاقة الداخلية، المحتوى الحراري، الإنتروبي، الطاقة الحرة تعتبر جميعها دوال حالة.

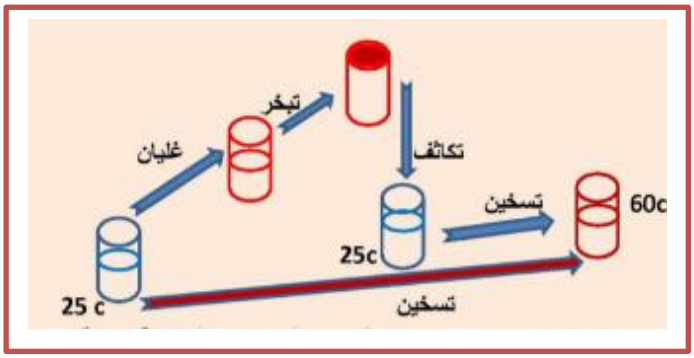
*دالة الحالة:

تعرف دالة الحالة بأنها الخاصية أو الكمية التي تعتمد على حالة النظام الابتدائية قبل التغير و حالة النظام النهائية بعد التغير بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير.

و تكمن أهميتها في الترموديناميك على كونها تعتمد فقط على الوضع الحالي للنظام إذ أن أي تغير في قيمتها يكون مستقلا عن كيفية حدوث التغير في حالة النظام.

مثال:

إذا أخذنا 100 غ من الماء عند 25°م و رفعنا درجة حرارته إلى 60°م، فإن طاقتة الداخلية ستتغير بمقدار معين و بالمقابل لو أخذنا نفس كتلة الماء عند 25°م و قمنا بتسخينها حتى الغليان و بخرناها ثم قمنا بتكثيف البخار، بعدها تركنا الماء حتى يبرد إلى 60°م، فإن مقدار التغير الصافي في الطاقة الداخلية للماء سيكون نفسه كما لوكنا قد سخناه إلى 60°م في خطوة واحدة.



*خواص دوال الحالة:

- دالة الحالة هي تلك التي يكون لها قيمة وحيدة, محددة بالنسبة لحالة معينة للنظام.
- لا تعتمد على طرق التغير في تلك الحالة ولكنها تعتمد على الحالة الإبتدائية والحالة النهائية للنظام.

- التغير في متغير حالة أو دالة حالة هو عبارة عن القيمة في الحالة النهائية مطروحا منها القيمة في الحالة الابتدائية، بصرف النظر عن الطريقة , أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.
- دوال الحالة تفاضلات تامة.

***دالة المسار:**

هي خاصية أو كمية تعتمد على الخطوات التي تم من خلالها التغير، إضافة إلى اعتمادها على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام مثل الحرارة و العمل.

يعتبر العمل دالة مسار، فمثلا عند رفع صخرة من نقطة ما على سطح الأرض إلى نقطة تقع أعلى العمارة مباشرة سينجز عملا بالتأكيد، و عند رفع الصخرة بطرق مختلفة أو مسارات مختلفة فإن العمل المنجز في الحالة الثانية لا يساوي العمل المنجز في الحالة الأولى، هذا يعني أن العمل يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام.

15-العمليات العكوسة و غير العكوسة:

- **العمليات العكوسة:**

تعرف بأنها تلك العمليات التي تتم ببطء متناه في الصغر، والتي يمكن عكس اتجاهها في أي لحظة، بتغيير متناه في الصغر في حالة النظام، أو هي العمليات التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

- **العمليات غير العكوسة:**

تعرف بأنها تلك العمليات التي تمر من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية في خطوة واحدة، ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي، أو هي العمليات التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في أي من متغيرات الحالة للنظام.