

مفردات منهج الكيمياء الفيزيائية(الديناميكا الحرارية)للسنة الثانية-قسم الكيمياء-كلية التربية للعلوم الصرفة

الفصل الأول : الخواص العامة للغازات

- صفات الغاز المثالي

- قانون بويل

- قانون شارل

- قانون غاي لوساك

- قانون أفوكادرو

- القانون الموحد للغازات

- قانون دالتون

- قانون كراهام

- معادلة الغاز المثالي

- حيود الغازات عن الغاز المثالي

- معادلة فاندر فالز

الفصل الثاني : النظرية الحركية للغازات

- أساسيات النظرية الحركية للغازات

- إستنتاج القوانين الخاصة بهذه النظرية

- حساب معدل الطاقة الحركية

الفصل الثالث: الديناميكا الحرارية: Thermodynamics

-تعريف علم الديناميكا الحرارية:

-تطبيقات علم الديناميكا الحرارية:-

-المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية:

أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية:

-الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

-العمليات التيرموديناميكية:

-الطاقة (Energy) (U):

-السعة الحرارية(Heat Capacity) (C) :

-الشغل (W) Work :

-دوال الحالة، والتفاضلات التامة:

-الصيغ الرياضية للديناميكا الحرارية: Mathematical Techniques for Thermodynamics

الفصل الرابع-القانون الأول في الثيرموديناميك الكيميائي:

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

-الطاقة الداخلية (ΔU) والانتالبي (ΔH) (Internal Energy and Enthalpy)

-الحالات الخاصة للمعادلة $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

-تطبيقات القانون الأول في الديناميكا الحرارية:

الكيمياء الحرارية: Thermochemistry

قوانين الكيمياء الحرارية: Laws of thermochemistry

الفصل الخامس: الانتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

دورة كارنوت Carnot Cycle

الفصل السادس: القانون الثالث للديناميكا الحرارية: الانتروبي القياسي Standard Entropy

طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

الفصل السابع- الأتزان الكيميائي

التفاعلات غير العكسية والتفاعلات العكسية Irreversible and Reversible Reactions

- قانون فعل الكتلة

المحاضرة الاولى:الفصل الأول : خواص الغازات

مقدمة عن الغازات

يعد الغاز أحد حالات المادة، وهي كالسوائل فإن الغازات موائع أي أن لها القابلية على السريان ولا تقاوم تغيير شكلها، بالرغم من أن لها لزوجة .وبخلاف ما يحدث في السوائل، فإن الغازات حرة لا تشغل حجماً ثابتاً ولكنها تملأ أي فراغ يتاح لها .وطاقة حركة الغازات هي ثاني أهم شيء في حالات المادة (بعد البلازما) .ونظراً لزيادة طاقة حركة الغازات فإن جزيئات وذرات الغاز تميل لأن تشغل كل حجم متاح لها ، بل النفاذ أيضاً خلال حائل من مادة مسامية ، ويزداد ذلك بزيادة طاقة حركتها . ويوجد مفهوم خاطئ يتعلق بأن اصطدام الجزيئات ببعضها ضروري لمعرفة ضغط الغاز، ولكن الحقيقة أن سرعاتها العشوائية كافية لتحديد ضغطها. الاصطدامات بين الجزيئات مهمة فقط للتفاعلات الكيميائية حيث تفسر نظرية التصادم حدوث تفاعل بين جزيئات مادتين. كما يصف توزيع ماكسويل-بولتزمان توزيع سرعات الجزيئات في الغاز واعتمادها على درجة الحرارة ويأخذ الحركة الحرارية للغاز في الحسبان.

تختلف حركة جسيمات الغاز عن حركة جسيمات السوائل التي تتلامس. فعند تواجد جسيمات ، مثل حبيبات غبار في غاز نجد أنها تتحرك في حركة براونية، ونشاهد ذلك أحيانا في شعاع الشمس وحركة الغبار في الهواء. وحيث أنه لا توجد تقنية حالية تمكننا من ملاحظة حركة جسيم غازي (ذرة أو جزيئ)، فإن الحسابات النظرية فقط تعطي تصورا عن كيفية تحركهم ، ولكن حركة ذرات غاز أو غاز مكون من جزيئات) الأكسجين(أو النيتروجين حيث يتكون كل منهما من ذرتين مرتبطتين) فهي تختلف عن الحركة البراونية. والسبب في هذا أن الحركة البراونية تتضمن حركة جسيم غبار تحت تأثير محصلة اصطدامات ذرات الغاز بها. ويتكون جسيم الغبار غالباً من مليارات الذرات. ويتحرك في أشكال حادة عشوائياً. ويمكن تلخيص الفرق بين حالات المادة كما في الجدول

الحالة الصلبة	الحالة السائلة	الحالة الغازية
شكلها ثابت	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه	ليس لها شكل
حجمها ثابت	لها حجم ثابت	حجمها غير ثابت
غير قابلة للضغط	تضغط ولكن بصعوبة	تضغط بسهولة
جزيئاتها مترابطة ومتقاربة من بعضها بشكل كبير	جزيئاتها مترابطة بشكل أقل من المواد الصلبة وأكبر من الغازات	قوى التجاذب بين جزيئاتها ضعيفة

ومن خواص الغازات انها :

- بالتسخين تزداد طاقة حركة الجزيئات وتتغلب طاقة الحركة على قوى التجاذب بين الجزيئات ولذلك تتحول المواد بالتسخين من الصلابة إلى السيولة ثم إلى الحالة الغازية.
- الغازات تمتزج تماماً مع بعضها البعض بأي نسبة ونوع.
- الغازات أيضاً تتأثر كثيراً بالضغط ودرجة الحرارة والحجم.

الضغط

هو مقدار القوة الواقعة على وحدة المساحة.

$$P = F/A$$

حيث الضغط = القوة / المساحة

او مقدار ارتفاع سائل محصور في انبوب ضد الضغط الجوي وهو يمثل ضغط عمود السائل

$$P = 9.8 * d * h$$

الضغط = 9.8 * كثافة السائل * ارتفاع السائل

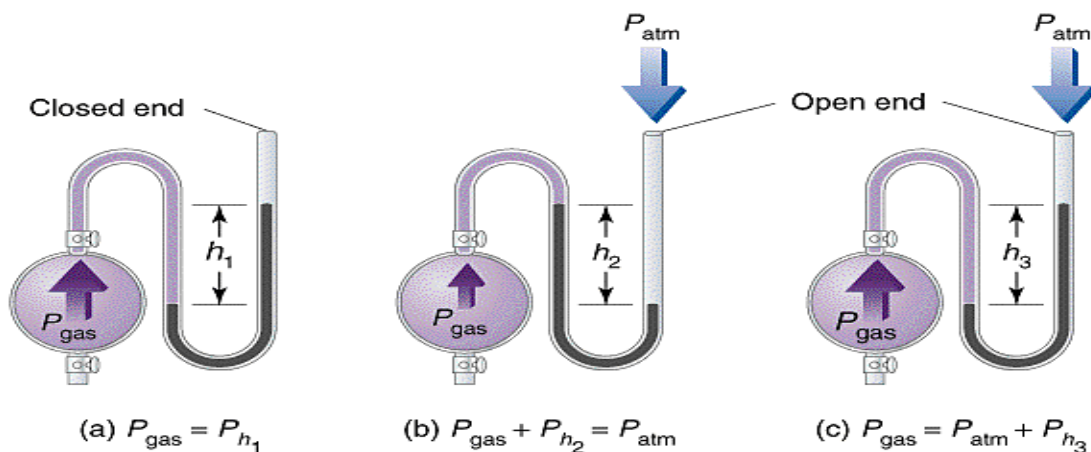
وصفاته:

- الضغط الواقع على أي نقطة في وسط ما يكون متساوياً في جميع الاتجاهات.
- يزداد الضغط كلما ازداد عمق الغمر فمثلاً كلما ازداد عمق مياه البحر ازداد الضغط وعلى الغواصين اتخاذ الاجراءات المناسبة حسب الأعماق.
- أيضاً نلاحظ ارتفاع الضغط الجوي في المناطق المنخفضة عن المناطق المرتفعة.

وحدات الضغط:

الوحدة العالمية لقياس الضغط هي الباسكال (pa) وتساوي 1 نيوتن / متر²
أما وحدة قياس الضغط الجوي فهي ضغط جوي (atm) وكذلك التور (torr) وهي تساوي :
 $1 \text{ atm} = 101 \times 10^3 \text{ pa} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg}$

يقاس ضغط غاز معين محبوس باستخدام جهاز المانومتر وهو عبارة عن أنبوبة على شكل حرف U تملأ بالزئبق يترك أحد طرفيها مفتوحاً بينما يوصل الطرف الآخر بالوعاء الذي يحوي الغاز المراد قياسه.



صفات الغاز المثالي:

هو نموذج فيزيائي ثرموديناميكي لتصرف المادة في الحالة الغازية. يفرض النموذج عدم وجود تفاعل بين جزيئات الغاز وأن جزيئات الغاز نقطية، لذا فإنه مناسب لوصف غازات ذات كثافة منخفضة، كما ينطبق على الغازات النبيلة مثل الهيليوم والنيون والأرغون التي لا تكوّن جزيئات وتكون ذراتها منفردة. هذا النموذج اكتشف في القرن 19. مواصفات الغاز المثالي:

هذا النموذج يخضع خضوعاً مطلقاً لقانون بويل. ويخضع أيضاً لقانون أفوكادرو للغاز المثالي شروط وهي على النحو التالي:

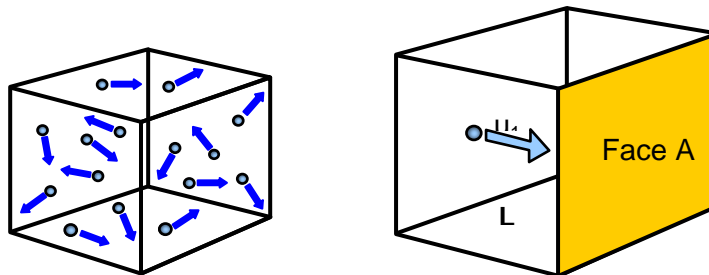
- حجم جزيئات الغاز مهملة بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض. لا يمكن أن يوجد غاز ندرسه إلا وجد في وعاء وإذا قمنا بحساب حجم جزيئات الغاز وقارناها بحجم الوعاء نجده مهملاً وهذا يتحقق عندما يكون ضغط الغاز عند الضغط الجوي أو أقل وعند درجة حرارة الغرفة. أما إذا وجد في ظروف من الضغط العالي مثل غاز في جرة (كغاز الفرن المستخدم للطهي) فهو لن يتصرف كغاز مثالي ولا يمكن أن نهمل حجم الغاز بالنسبة للجرة.

- التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة. هذا يفترض أن الجزيئات لا تفقد أي من طاقتها عندما تتصادم مع بعضها البعض.
- حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية. الحركة العشوائية هي تلك الحركة التي لا تخضع لأي قانون فيزيائي يمكن أن يتنبأ بها وهذه الجزيئات تتحرك بهذه الطريقة ولا يمكن أن نعرف مسار أي جزيء وكيف سيكون لذلك نفترض أن حركة الجزيئات حركة عشوائية.

فالغاز المثالي هو غاز افتراضي لتسهيل التعامل مع الكثير من المتغيرات في المواضيع التي تتناولها الديناميكا الحرارية. والفرضيات أو الشروط الثلاثة هي التي تجعل الغاز الحقيقي إذا وجد في هذه الظروف يتصرف كغاز مثالي.

طبعاً هذه الفرضيات تتحقق في ظروف محددة وذلك للاقتراب قدر الإمكان لوضع قانون يحكم متغيرات الغاز (الضغط والحجم ودرجة الحرارة).

ويمكن تبسيط دراسته من خلال فرض أن الغاز المثالي عبارة عن نقاط لا تتجذب لبعضها واصطدامها مرّن مع بعضها وجدران الوعاء الذي يحويها كما في مكعب معلوم الأبعاد وتكون حركتها عشوائية وبجميع الاتجاهات وجميعها تسلب قوة على وجه المكعب بنفس الكيفية والاحتمالية وبالتالي بنفس القوة أي جميعها تسلب ضغطاً على جميع أوجه المكعب بنفس القيمة



تمثيل افتراضي لغاز مثالي في مكعب

المحاضرة الثانية: قانون بويل:

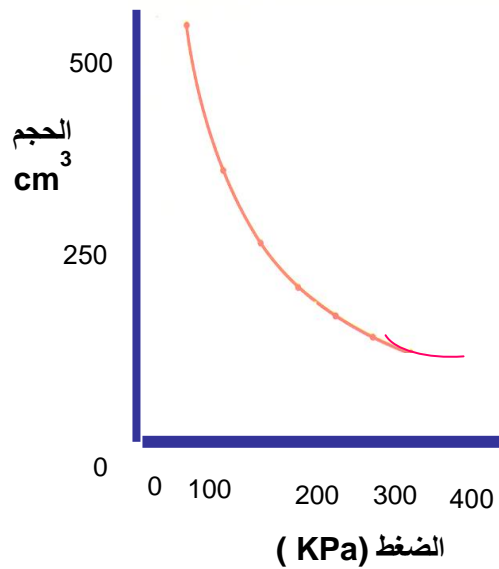
قانون تم من خلاله دراسة العلاقة بين حجم الغاز وضغطه عند درجة حرارة ثابتة وكتلة محدودة من الغاز وينص القانون على: يتناسب حجم الغاز عكسياً مع ضغطه عند درجة حرارة وكمية من الغاز ثابتتين.

$$V \propto 1/P$$

$$PV = \text{ثابت}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

حيث P هو ضغط الغاز و V هو حجم الغاز والثابت تعتمد قيمته على كمية الغاز ودرجة الحرارة



التمثيل البياني لقانون بويل

قانون شارل:

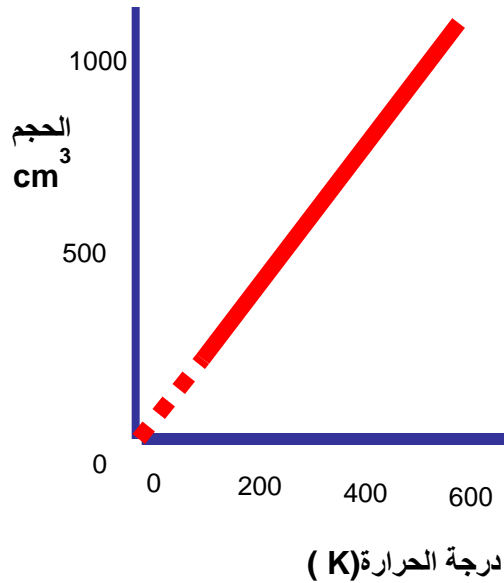
البالونات المحتوية على هواء ساخن ترتفع لأعلى لأن الهواء يتمدد بمجرد التسخين، فيكون الهواء الدافئ في البالون أقل كثافة من الهواء البارد المحيط بالبالون عند نفس الضغط، وهذا الاختلاف في الكثافة هو الذي يجعل البالون يصعد لأعلى. وعلى النقيض من ذلك فإن البالون يحدث له انكماش عندما يحدث تبريد للغاز. وهذا ناتج عن ازدياد حجم البالون كلما زادت درجة الحرارة وكان العالم الفرنسي شارل هو الذي أوجد العلاقة بين حجم ودرجة حرارة الغاز حيث أنه اكتشف أن حجم كمية معينة من غاز عند ضغط ثابت يزداد زيادة خطية مع درجة الحرارة وعليه يصاغ قانون شارل: يتناسب حجم كمية محدودة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ضغط ثابت.

$$V \propto T$$

$$V = T \times \text{ثابت}$$

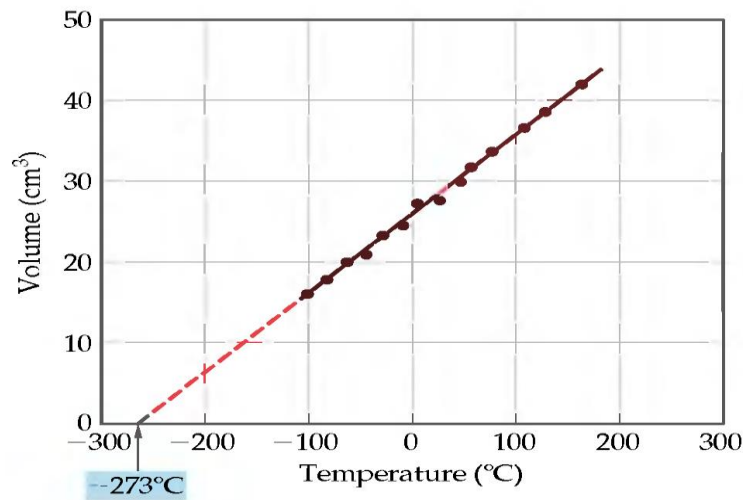
$$V/T = \text{ثابت}$$

$$V_1/V_2 = T_1/T_2$$



التمثيل البياني لقانون شارل

وتوصل العالم كلفن إلى أنه لو استطعنا تخفيض درجة حرارة الغازات إلى درجة الصفر المطلق (273.15) وهي درجة نظرية لكان حجم الغاز يساوي صفر.



الشكل يبين علاقة كلفن

ومن هنا جاء التدرج المطلق حيث تقاس درجة الحرارة المطلقة باضافة 273.15 الى درجة الحرارة السيليزية ووحدتها كلفن نسبة للعالم الذي اكتشفها:

$$T (K) = t (C^{\circ}) + 273.15$$

فعندما تكون درجة حرارة الغرفة تساوي 25 فان قيمتها بالتدرج المطلق هو كالاتي:

$$T (K) = t (C^{\circ}) + 273.15 = 25 + 273 = 298$$

المحاضرة الثالثة: قانون غاي لوساك:

ينص على أن : ضغط الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ثبات الحجم

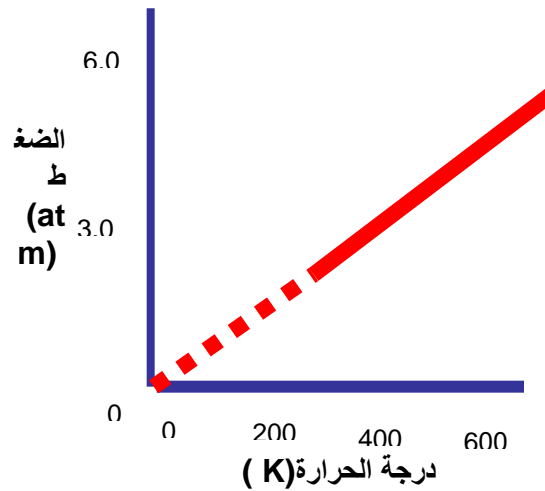
$$P \propto T$$

$$P = T \times \text{ثابت}$$

$$P/T = \text{ثابت}$$

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

وتوصل غاي لوساك إلى قانون الحجم الذي ينص على : عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين فإن حجوم الغازات التي تتفاعل مع بعضها البعض تكون بنسبة عددية بسيطة.



التمثيل البياني لقانون غاي لوساك

قانون أفوجادرو:

ينص على أن : حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد المولات للغاز.

$$V = n \times \text{ثابت}$$

حيث n عدد مولات الغاز

هذا يعني أن مضاعفة عدد المولات يضاعف حجم الغاز عند نفس الظروف من الحرارة والضغط. ومنها استنتج ان "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات" على سبيل المثال أثبت التجارب أن 22.37 لتر من أي غاز عند صفر °م و 1 ضغط جو يحتوي على 6.023×10^{23} جزيء من الغاز.

وبالتالي فإن قانون أفوجادرو ينص على أن:

"حجم اي غاز محفوظ عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين يتناسب طردياً مع عدد مولات هذا الغاز"

$$V = \text{constant} \times n$$

القانون الموحد للغازات:

قانون يربط بين القوانين الثلاثة السابقة في قانون واحد يجمع المتغيرات الثلاثة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة لكمية ثابتة من غاز معين كما يلي:

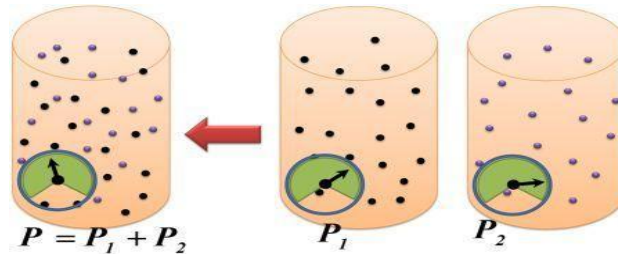
$$PV / T = \text{ثابت}$$

ومن خلاله يمكن دراسة مدى تغير أحد المتغيرات إذا تغير المتغيرين الآخرين من خلال العلاقة

$$P_1V_1 / T_1 = P_2V_2 / T_2$$

المحاضرة الرابعة: قانون دالتون:

إن اهتمامات دالتون كانت في الضغوط الجوية والغازات حيث أدت التجارب دالتون على الغازات إلى اكتشافه أن الضغط الكلي لمزيج من الغازات يبلغ مجموع الضغوط الجزئية من كل الغازات الفردية المبذولة في حين تحتل نفس المساحة. وفي عام 1803 أصبح المبدأ العلمي رسمياً ليكون المعروف باسم قانون دالتون للضغوط الجزئية. حيث ينطبق قانون دالتون في المقام الأول على الغازات المثالية بدلاً من الغازات الحقيقية، نظراً لمرونة وانخفاض حجم الجسيمات من الجزيئات في الغازات المثالية.



ويعرف الضغط الجزئي للغاز بأنه ضغط الغاز لو شغل الحجم الكلي للخليط بمفرده وبالتالي لكل غاز ضغط على الوعاء وكأنه لوحده. وهذا ناتج من كون الغازات لها ذرات او جزيئات تستطيع الاصطدام بجدار الوعاء بحرية تامة تقريبا تجعل جميع الغازات المكونة للمزيج تضغط بنفس الكيفية والحرية ومنها حسب المعادلة الحالة للغازات المثالية فيكون:

ضغط الغاز الاول

$$P_1 = n_1 (R T / V)$$

ضغط الغاز الثاني

$$P_2 = n_2 (R T / V)$$

الضغط الكلي

$$P_t = P_1 + P_2$$

$$P_t = n_1 (R T / V) + n_2 (R T / V)$$

$$P_t = (n_1 + n_2) / (R T / V) = n_t (R T / V)$$

وعند ايجاد نسبة الضغط الاول او الثاني الى الضغط الكلي يكون الاتي:

$$\therefore \frac{P_1}{P_t} = \frac{\frac{n_1 R T}{V}}{\frac{n_t R T}{V}} = \frac{n_1}{n_t}$$

Or

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t} \right) P_t = x_1 P_t$$

حيث P_1 : الضغط الجزئي للغاز

X_1 : الكسر المولي للغاز، وهو عدد مولات الغاز مقسوما على العدد الكلي لمولات الخليط. ومجموع الكسور المولية مهما كان عددها يساوي واحد، حيث يمكننا ان نحصل من المعادلة :

$$X_a = \frac{P_a}{P_T}$$

$$X_b = \frac{P_b}{P_T}$$

$$X_a + X_b = \frac{P_a}{P_T} + \frac{P_b}{P_T} = \frac{P_a + P_b}{P_T} = \frac{P_T}{P_T} = 1$$

مثال: خليط غازي مكون من 6 جرام أكسجين و 9 جرام ميثان موضوع في اناء حجمه 15 لتر وعند درجة حرارية تساوى صفر م°. احسب الضغط الكلي داخل الأناء؟

الحل:

أولا حساب عدد مولات كل غاز

$$n_{O_2} = 6 \text{ g} / 32 \text{ g/mol} = 0.188 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = 9 \text{ g} / 16 \text{ g/mol} = 0.563 \text{ mol}$$

ويمكن حساب الضغط الجزئي لكل غاز من القانون العام للغازات

$$P_{O_2} = n_{O_2} R T / V$$

$$= 0.188 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L atm/mol.K} \times 273 \text{ K} / 15 \text{ L}$$

$$= 0.281 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = n_{CH_4} R T / V$$

$$= 0.563 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L atm/mol.K} \times 273 \text{ K} / 15 \text{ L}$$

$$= 0.841 \text{ atm}$$

وباستخدام قانون دالتون يمكن حساب الضغط الكلي داخل الاناء

$$P_t = P_{O_2} + P_{CH_4}$$

$$= 0.281 \text{ atm} + 0.841 \text{ atm} = 1.122 \text{ atm}$$

قانون كراهام:

* الانتشار :- الامتزاج التدريجي لغازين بسبب حركة جزيئاتهما المستمرة والعشوائية

* التدفق :- عملية المرور العشوائي لجزيئات غاز محصور في وعاء من خلال ثقب صغيرة

** قانون جراهام للتدفق :-

يتناسب معدل تدفق الغازات عكسيا مع الجذر التربيعي لكتلتها المولية تحت الشروط نفسها من P , T

- عند نفس درجة الحرارة فإن الطاقة الحركية ($KE = \frac{1}{2} m v^2$) للغازات المختلفة تكون متساوية

- تتناسب سرعة الجزيئات عكسيا مع الكتلة (كلما كان خفيفا كلما كانت حركته أسرع)

- بفرض غازين A , B فإن :-

$$\frac{1}{2} m_A v_A^2 = \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

وباستخدام الكتلة المولية M فإن :-

وبأخذ الجذر التربيعي يكون :- $v_A^2/v_B^2 = M_B / M_A$

$$v_A / v_B = \sqrt{M_B} / \sqrt{M_A}$$

$$\frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} = \frac{\text{معدل تدفق A}}{\text{معدل تدفق B}}$$

تطبيقات قانون جراهام :-

1- كثافة الغاز تتناسب طرديا مع كتلته المولية ومنها يمكن أن يكون :-

$$\frac{\sqrt{\text{كثافة B}}}{\sqrt{\text{كثافة A}}} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} = \frac{\text{معدل تدفق A}}{\text{معدل تدفق B}}$$

حيث يمكن حساب الوزن الجزيئي والذري للغازات والعناصر الغازية بوجود تدفق غاز ذو وزن جزيئي معلوم.

2- معدل الانتشار **يعتمد على** الكتلة المولية للجزيئات وعلى تركيزها

3- فصل نظير اليورانيوم الثقيل ^{238}U عن ^{235}U الخفيف بتحويل اليورانيوم إلى مركبات غازية وإدخالها في أغشية مسامية فيتم الفصل طبقا للكثافة المختلفة

مثال: غاز غير معلوم مكون من ذرتين متشابهتين يتدفق بمعدل يساوي 0,355 من معدل تدفق الأكسجين عند نفس درجة الحرارة. أحسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز ومنه تعرف على نوع الغاز؟؟

من قانون جراهام:

$$v_x/v_{O_2} = 0.355 \quad (\text{نسبة سرعة تدفق})$$

حيث v_x/v_{O_2} : هو معدل تدفق الغاز المجهول الى غاز الاوكسجين وبالتالي يكون:

$$32/ M_x = 0.355^2 = 0.126$$

$$M_x = 32/0.126$$

$$= 254 \text{ g/mol}$$

وحيث أن الغاز المجهول يتكون من جزيء ثنائي الذرة فإن الوزن الذري لهذا العنصر يمثل نصف الوزن الجزيئي (254/2=127) ، وبالتالي فيمكن من ذلك أن نستنتج أن هذا الغاز هو اليود I_2 .

تمرين: ما النسبة بين معدل تدفق غاز الفلور F_2 (38.00 g/mol) ، و معدل تدفق غاز البروم ، Br_2 (159.80 g/mol) عند ثبات درجة الحرارة و الضغط ؟

الظروف القياسية:

الظروف القياسية للغاز هو أن يكون الغاز عند درجة الصفر المئوي وضغط جوي واحد 1 atm وقد أثبتت التجارب أن واحد مول من أي غاز عند الظروف القياسية يساوي 22.4 L وأيضاً يحتوي على 6.02×10^{23} من جزيئات أو ذرات الغاز (عدد أفوكادرو)

معادلة الغاز المثالي:

معادلة الحالة الحرارية لغاز مثالي وهي تصف غازا مثاليا وسلوكه عند تغير درجة الحرارة مثلاً. وقد شكلت تلك المعادلة كنتيجة لنتائج تجارب عديدة. ثم استطاع لودفيغ بولتزمان عن طريق حساب الاحتمالات (ثرموديناميكا إحصائية) تفسير سلوك الغاز على أساس بنية جسيمات الغاز. تصف معادلة الغاز العامة دوال حالة غاز مثالي وعلاقات تلك الدوال بعضها ببعض من : درجة الحرارة ، والضغط وحجم الغاز ، وهي:

$$PV=nRT$$

حيث:

R ثابت الغازات العام ، كما أن:

pالضغط

Vالحجم المولي

Tدرجة الحرارة بالكلفن

R ثابت الغازات العام

n عدد المولات أو أجزاء المول.

بواسطة المعادلة العامة للغازات بالإضافة إلى قوانين الديناميكا الحرارية يمكننا وصف عمليات الحركة الحرارية للغازات المثالية بطريقة الرياضيات.

*ويمكن اشتقاقها من خلال القوانين بويل وشارل وجاي لوساك واوفوكادرو

$$Boyle's Law \quad V \propto \frac{1}{P}$$

$$Charle's Law \quad V \propto T$$

$$Avogadro's Law \quad V \propto n$$

$$I. E \quad V \propto \frac{n * T}{P}$$

$$V = R * \frac{n * T}{P}$$

$$V * P = R * n * T$$

حساب ثابت الغاز المثالي (R) بوحدات مختلفة لاسيما أنه يمثل حاصل ضرب وحدات الضغط والحجم مقسوما على حاصل ضرب وحدات عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة

$$R = \frac{PV}{nT}$$

أن حاصل ضرب وحدة الضغط والحجم تكافي وحدة الطاقة كما هو مبين أدناه:
 الضغط = وحدة القوة × (وحدة المساحة)¹
 وحدة المساحة = (وحدة الطول)²
 وحدة الحجم = (وحدة الطول)³

وحدة القوة × (وحدة الطول) ² × (وحدة الطول) ³	= R
وحدة عدد المولات × وحدة درجة الحرارة المطلقة	
وحدة القوة × وحدة الطول	=
وحدة عدد المولات × وحدة درجة الحرارة المطلقة	

وبما أن:

وحدة الطاقة = وحدة القوة × وحدة الطول،
 لذلك فإن:

وحدة الطاقة	= R
وحدة عدد المولات × وحدة درجة الحرارة المطلقة	

أي ان وحدات R تكون : R = وحدة الطاقة كلفن⁻¹ مول⁻¹

كيفية حساب وحدات الثابت العام للغازات

1- وحدة لتر - جو كلفن⁻¹ مول⁻¹ :- إذا شغل مول واحد من الغاز المثالي حجماً مقداره
 (22.414) لتر بضغط جو واحد ودرجة حرارة (273.15) كلفن تكون قيمة R كما يأتي:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.082054 \quad \text{لتر - جو كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

2- وحدة الارك - يجب أن يعبر هنا عن وحدة الضغط بالسنتيمتر - غرام - ثانية وحدة (Cgs)

أي داين سم⁻² وعن وحدة الحجم سم³ وبما أن ضغط جو واحد = 76.0 سم زئبق وكثافة

الزئبق = 13.595 غم /سم³ بدرجة الصفر المئوي: لذا فإن:

الضغط = 980 * كثافة الزئبق * ارتفاع عمود الزئبق

ضغط جو = 980.66 × 13.595 × 76 = 980.66 داين سم⁻² = 1.0132 × 10⁶ داين سم⁻²

يمثل 980.66 سم ثانية⁻¹ وهو التعجيل الأرضي

حجم مول واحد من الغاز المثالي يساوي 22414 مللتر بالظروف القياسية وإن (1.0) مللتر

يساوي بالحقيقة 1.00027 سم³ أي الحجم = 22414.6 سم³ عندئذ تصبح قيمة (R) بوحدته ارك

كلفن⁻¹ مول⁻¹ كما يأتي:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.0132 \times 10^6 \times 22414.6}{1 \times 273.15}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ أرك كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

3- وحدة السرعة الحرارية: يمكن استخراج قيمة (R) بوحدة سرعة حرارية درجة⁻¹ مول⁻¹ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سرعة حرارية} = 4.184 \times 10^7 \text{ أرك}$$

$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ سرعة حرارية كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

4- وحدة الجول والكيلوجول:- لقد استخدم نظام جديد في التعبير عن الوحدات الفيزيائية بعد عام 1910م وسمي هذا النظام بالنظام العالمي (International system SI) واعتمد هذا النظام باستخدام وحدة الجول ومضاعفتها للتعبير عن وحدة الطاقة بدلا من الوحدات القديمة التي ذكرت توا. ويمكن استخراج قيمة (R) بوحدة الجول كلفن⁻¹ مول⁻¹ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

$$1 \text{ سرعة حرارية} = 4.184 \text{ جول}$$

$$R = 4.184 \times 1.987 = 8.314 \text{ جول كلفن}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

علماً بأن 1 جول = 10⁻³ كيلو جول إذ تصبح وحدة (R) بالكيلو جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ مساوية إلى (0.008314).

تطبيقات دالة الحالة للغاز المثالي من المعروف أن الكثافة هي حاصل قسمة الكتلة على الحجم

$$\rho = m/V$$

$$\text{For gas: } P V = n R T$$

$$n = m/M$$

$$P V = R T m/M$$

$$P M = \rho R T$$

$$\rho = P M / (R T)$$

مثال: احسب كثافة رابع كلوريد الكربون الغازي عند 0,952 بار و 125 م°؟

$$1 \text{ بار} = 100000 \text{ باسكال} = 100 \text{ كيلوباسكال} = 0.98692 \text{ جو}$$

$$\rho = PM / RT$$

$$= 95.2 \text{ kPa} \times 154 \text{ g/mol} / (8.314 \text{ kPa.L/mol.K} \times 398\text{K})$$

$$= 4.43 \text{ g/L}$$

Pressure Conversions

Conversions:

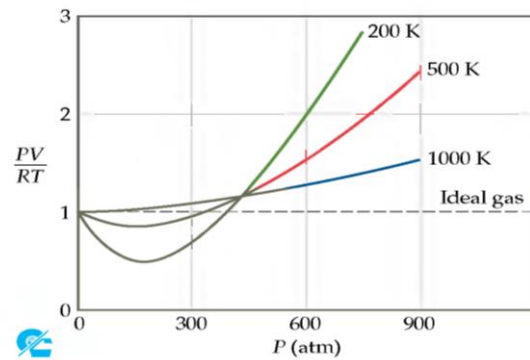
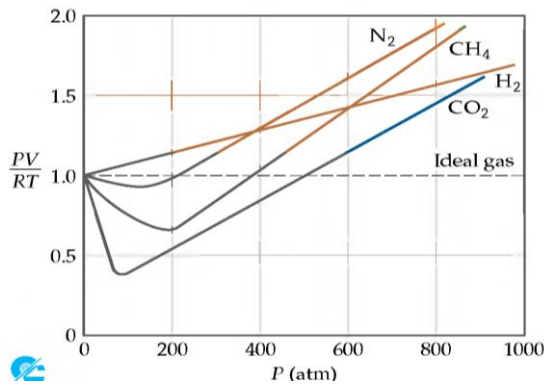
$$1.00 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg} = 14.7 \text{ psi}$$

المحاضرة الخامسة: حيود الغازات عن الغاز المثالي:

حسب فرضيات النظرية الحركية تم اهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، و عدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض وإذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تسييل الغازات يصبح مستحيلاً ، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغط العالية. لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدريك فان درفالز (1837-1923 م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع أن نفسر حالة تسييل الغازات (لكي يصبح الغاز حقيقياً).

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحداً للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل ادناه وأفضل

طريقة لتتبع هذا الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.



من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة

معادلة فاندر فالز Vander Walls

ان المعادلة العامة للغازات تطبق على حالة الغاز المثالي والتي تاخذ الشكل

$$PV=nRT$$

في حين الغاز الحقيقي لا تنطبق عليه شروط الغاز المثالي فهو يحيد عنها بعاملين جعلت من المعادلة اعلاه غير صحيحة وتحتاج الى التعديل وهناك اثنان كالاتي :

1- الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات

الحجم المقاس V_{meas} في $PV = nRT$ يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات (nb) وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (V_{ideal}) :

$$V_{meas} = V_{ideal} + nb$$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{meas}} - nb$$

2- الحيوذ بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي P_{ideal} هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، P_{meas} الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار ΔP

$$P_{\text{ideal}} - P_{\text{meas}} = \Delta P$$

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{meas}} + \Delta P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط ΔP مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$ ويحتاج الاصطدام الواحد جزيئين اي $(\frac{n}{V})^2$

حيث a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا. وبجمع هذه المصطلحات نحصل على معادلة فاندرفال

$$\Delta P = a \frac{n^2}{V^2}$$

$$(P_{\text{meas}} + a \frac{n^2}{V^2})(V_{\text{meas.}} - bn) = nRT$$

a , b ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. و العامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لا يمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

مثال: احسب الضغط الذي يؤديه 1.0 mol من بخار الماء في حجم قدره 20.0 L عند 27.0 C^o باستخدام:

(أ) قانون الغاز المثالي

(ب) معادلة فان درفالز:

علماً بأن قيم ثوابت فان درفالز: ($a = 5.464 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.03049 \text{ L mol}^{-1}$)

(أ) باستخدام قانون الغاز المثالي:

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.08205 \text{ L atm / K mol}) (300 \text{ K})}{20.00 \text{ L mol}^{-1}} = 1.23 \text{ atm}$$

(ب) معادلة فان درفالز:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{(0.08205 \text{ L atm/K mol}) (300 \text{ K})}{(20 - 0.0304)} - \frac{5.464}{400 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = 1.218 \text{ atm}$$

الجدول يوضح قيم معاملات فاندرفال a و b

Gas	a ($L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$)	b ($10^{-2} L \cdot mol^{-1}$)
ammonia	4.225	3.707
argon	1.363	3.219
benzene	18.24	11.54
carbon dioxide	3.640	4.267
chlorine	6.579	5.622
ethane	5.562	6.380
hydrogen	0.2476	2.661
hydrogen sulfide	4.490	4.287
oxygen	1.378	3.183
water	5.536	3.049

امثلة الفصل الاول

مثال 1-1 : 750 مل من غاز النتروجين عند درجة حرارة 75 °م وتحت ضغط 810 تور . احسب حجم الغاز عند الظروف القياسية (STP).

$$V_1 = 750 \text{ mL} \quad V_2 = ?$$

$$T_1 = 348.15 \text{ K} \quad T_2 = 273.15 \text{ K}$$

$$P_1 = 810 \text{ torr} \quad P_2 = 760 \text{ torr}$$

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

$$= \frac{(810 \text{ torr})(750 \text{ mL})(273.15 \text{ K})}{(760 \text{ torr})(348.15 \text{ K})}$$

$$= 627 \text{ mL}$$

مثال 1-2 : كمية من غاز الميثان تشغل حجما قدره 260 مل ، عند 305 كلفن تحت ضغط 0.5 جو. احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الغاز عندما يكون حجمه 500 مل وتحت ضغط 1200 تور.

$$V_1 = 260 \text{ mL}$$

$$V_2 = 500 \text{ mL}$$

$$P_1 = 0.500 \text{ atm}$$

$$P_2 = 1200 \text{ torr}$$

$$= 380 \text{ torr}$$

$$T_1 = 305 \text{ K}$$

$$T_2 = ?$$

$$T_2 = \frac{T_1 P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{(305 \text{ K})(1200 \text{ torr})(500 \text{ mL})}{(380 \text{ torr})(260 \text{ mL})}$$

$$= 1852 \text{ K} \approx 1580 \text{ }^\circ\text{C}$$

مثال 1-3 : احسب الضغط الذي يسلطه 50 غرام من 25 لتر من غاز الايثان عند 25 °م.

$$n = 1.67 \text{ mol}, \quad T = 298.15 \text{ K}$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{(1.67 \text{ mol}) \left(0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \right) (298.15 \text{ K})}{25.0 \text{ L}}$$

مثال 1-4 : منطاد يحتوي على 1.2×10^7 لتر من الهيليوم عند ضغط 737 ملم زئبق عند 25

$$P = 1.63 \text{ atm}$$

م. احسب كتلة الغاز.

$$1 \text{ atm}$$

$$737 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.970 \text{ atm}$$

$$P V = n R T$$

$$P V = \frac{m}{M} R T$$

$$m = \frac{PVM}{R T} = \frac{0.970 \text{ atm} \times 1.2 \times 10^7 \text{ L} \times 4.00 \text{ g/mol}}{0.0821 \text{ atm L/K mol} \times 298 \text{ K}}$$

$$m = 1.9 \times 10^6 \text{ g}$$

مثال 1-5 : كتلة معينة من غاز تشغل حجما قدره 180 مل عند ضغط 0.8 جو . احسب الحجم عندما يتغير الضغط الى 0.6 جو بثبوت درجة الحرارة. كم يصبح حجم ضعف الكتلة عند ضغط 0.6 جو عند نفس الدرجة الحرارية ؟.

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= P_2 V_2 \\ 0.8 \times 180 &= 0.6 \times V_2 \\ V_2 &= 240 \text{ mL} \end{aligned}$$

حجم الغاز يتناسب طرديا مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط ، وعليه فان حجم ضعف الكمية من الغاز ستساوي :

$$240 \times 2 = 480 \text{ mL}$$

مثال 1-6 : حجم غاز عند درجة حرارة 15 م° و ضغط 1 جو يساوي 2 مل. ماهو الحجم الذي يحتله هذا الغاز عند درجة حرارة 38 م° وتحت ضغط 1 جو.

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

$$P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$P_1 = 2 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

$$V_1 = 2 \text{ mL}$$

$$T_2 = 38.15^\circ \text{C} = 311.15 \text{ K}$$

$$T_1 = 15.15^\circ \text{C} = 288.15 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{(2 \text{ atm})(2 \text{ mL})(311 \text{ K})}{(288 \text{ K})(1 \text{ atm})} = 4.32 \text{ mL}$$

مثال 1-7 : اذا علمت ان كثافة غاز معين عند درجة حرارة 22.3 م° وتحت ضغط 70.5 تور تساوي 0.301 غم لتر⁻¹ . احسب الوزن الجزيئي للغاز.

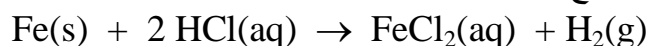
$$T = 22.3 + 273.15 = 295.4 \text{ K}$$

$$P = 70.5 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.0928 \text{ atm}$$

$$d = \frac{P M}{R T}, \quad M = \frac{d R T}{P}$$

$$M = \frac{0.301 \text{ g/L} \times 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} \times 295.4 \text{ K}}{0.0928 \text{ atm}} = 102 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

مثال 8-1 : يتفاعل الحديد مع حامض الهيدروكلوريك وفق المعادلة الآتية:



إذا تفاعل 2.2 غم من الحديد مع زيادة من حامض الهيدروكلوريك لينتج غاز الهيدروجين حيث تم جمعه في وعاء حجمه 10 لتر عند 298 كلفن . احسب ضغط الغاز المتحرر.

$$2.2 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55.85 \text{ g Fe}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Fe}} = 0.039 \text{ mol H}_2$$

$$P V = n R T \quad P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{0.039 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ atm L/K mol} \times 298 \text{ K}}{10.0 \text{ L}} = 0.095 \text{ atm}$$

مثال 9-1 : تم جمع 5.25 لتر من الأركون فوق الماء عند 30 م وتحت ضغط 830 تور. احسب الكسر المولي لغاز الأركون وللماء إذا علمت ان الضغط البخاري للماء عند 30 م° يساوي 31.8 تور.

$$P_T = P_{Ar} + P_W \therefore P_{Ar} = P_T - P_W$$

$$P_{Ar} = (830.0 - 31.8) = 798.2 \text{ torr}$$

$$X_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{P_T} = \frac{798.2 \text{ torr}}{830.0 \text{ torr}} = 0.9617$$

$$X_{Ar} + X_W = 1$$

$$\therefore X_W = 1 - X_{Ar} = 1 - 0.9617 = 0.0383$$

مثال 10-1 : 10.73 غم من PCl_5 وضعت بدورق حجمه 4 لتر عند درجة حرارة قدرها 200 م°

أ- احسب الضغط الابتدائي في الدورق قبل حصول التفاعل.

ب- يتفكك PCl_5 وفق المعادلة الآتية:



إذا تفككت نصف كمية PCl_5 عند ضغط 1.25 جو ، احسب الضغط الجزئي لغاز الكلور.

$$a) 10.73 \text{ g } PCl_5 \times \frac{1 \text{ mol}}{208.5 \text{ g}} = 0.05146 \text{ mol } PCl_5$$

$$PV = nRT$$

$$T = 273 + 200 = 473$$

$$P(4.00) = (0.05146)(0.0821)(473)$$

$$P = 0.4996 \text{ atm}$$

b)	PCl_5	\rightarrow	PCl_3	+	Cl_2
Start	.05146 mol		0 mol		0 mol
Change	-.02573 mol		+.02573 mol		+.02573 mol
Final	.02573 mol		.02573 mol		.02573 mol

$$X_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2}}{n_{total}} = \frac{P_{Cl_2}}{P_{total}}$$

$$\frac{P_{Cl_2}}{1.25 \text{ atm}} = \frac{.02573 \text{ mol}}{.07719 \text{ mol}}$$

$$P_{Cl_2} = .4167 \text{ atm}$$

المحاضرة السادسة: الفصل الثاني:**النظرية الحركية للغازات:****اساسيات النظرية الحركية للغازات:**

كان تطور الحركة الحرارية وفهم الغازات وسلوكها الباعث على تقدم الكيمياء والفيزياء منذ اكتشاف روبرت بويل وصياغته لسلوكها في قانون بويل في عام 1662. ثم حدث تقدم سريع حتى القرن التاسع عشر ، واستطاع العلماء وصف الغاز كالاتي:

1- تتألف الغازات من أعداد كبيرة من الجسيمات المتناهية في الصغر والبعيدة عن بعضها مقارنة بحجمها. وينتج عن ذلك ان معظم الحجم الذي يحتله الغاز هو عبارة عن فراغ ، وهذا يعلل الكثافة المنخفضة للغازات.

2- تتصادم جسيمات الغاز بعضها البعض بسبب حركتها السريعة العشوائية ، وبارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعات الجزيئات ، وتشتد الاصطدامات ويزداد معدل الاصطدامات. في نفس الوقت تصطدم جسيمات الغاز بجدار الوعاء الذي يحتويها وتظهر لنا في صورة الضغط. التصادم مرن أي لا يحصل فقدان في الطاقة الكلية للغاز. كل ما في الأمر تنتقل السرعات بين الجسيمات مثلما تنتقل سرعات كرات البلياردو.

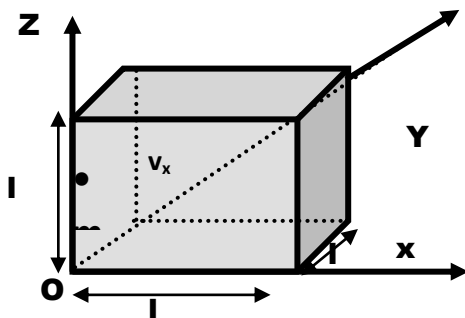
3- تكون جسيمات الغاز في طاقة حركة دائمة سريعة وعشوائية وفي جميع الاتجاهات.

4- لا توجد قوى تجاذب أو تنافر بين جزيئات الغاز (افتراض الغاز المثالي)

إستنتاج القوانين الخاصة بهذه النظرية:**استخدام نظرية الحركة للغازات في:**

1- حساب ضغط الغاز

2- حساب درجة الحرارة

**أولاً: حساب ضغط الغاز (P)**

1- نتصور أن لدينا وعاء مكعب الشكل طول

ضلعه (ℓ) يحتوي على جزيء واحد

من الجزيئات وكتلة الجزيء (m)

ويتحرك الجزيء بسرعة متوسطة قيمتها (v)

، ومركبة سرعته في اتجاه X هي v_x

وبالتالي الضغط المؤثر على جدران الوعاء $P=F/A$ لتصادم جزيء الغاز مع هذه الجدران، وحيث الضغط P هو

القوة العمودية لوحدة المساحة حيث $A=\ell^2$

2- وعندما تسير كتلة الجزيء من جدار الى جدار موازي له فانها تعاني اصطداما مرنا تتمكن من الرجوع الى نفس نقطة الانطلاق بالتالي المتجهة التي تغيرت نتيجة الحركة هو الزخم (حاصل ضرب الكتلة x السرعة) وهو ($\text{moment}=mv$) وبما ان رجوعه لنفس النقطة يكون بنفس الكمية لكن بعكس الاشارة ($\text{moment}=-mv$) فيكون التغير بالزخم هو

$$\Delta \text{moment} = -mV_x - (mV_x) = -2mV_x$$

3- عندما تتحرك كتلة الجزيء فانها تعاني عدة اصطدامات قبل وصولها الى الجدار الاخر فتتأخر زمنيا أي الجزيء يسير مسافة لكنه يببط بسبب الاصطدامات المتكررة وعددها تعتمد على سرعته وبما ان المسافة التي يقطعها الجزيء ذهابا وايابا هي ضعف طول المكعب 2ℓ فتكون الفترة الزمنية للاصطدامات هي:

$$\Delta t = 2\ell / V_x$$

وحيث V_x متوسط السرعة في اتجاه x والمسافة بين تصادمين مع نفس الجدار هي (2ℓ) وبالتالي فإن القوة التي يؤثر بها الجزيء على الجدار لتصادم واحد هي :

$$F = \frac{2mV_x}{\Delta t}$$

نعوض عن Δt

$$F = \frac{2mV_x}{\left(\frac{2\ell}{V_x}\right)} = \frac{mV_x^2}{\ell}$$

وتكون القوة التي يؤثر بها الجزيء على الجدار وبذلك يكون التغير الكلي في كمية الحركة في الثانية لكل الجزيئات هو مجموع القوى المؤثرة على جميع الجزيئات على الجدار للوعاء وعدد الجزيئات N

$$F_{av} = \frac{m}{\ell} NV_x^2$$

$$P = \frac{F_{av}}{A} \quad \text{ومنها} \quad \text{وكان الضغط هو}$$

$$P = \frac{F_{av}}{\ell^2} = \frac{mN}{\ell^3} V_x^2$$

$$PV_{ol} = NmV_x^2$$

وبالتعميم للاتجاهات الثلاثة (X , Y , Z) نجد أن: $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$

ولأن حركة الجزيئات متساوية الاحتمال فإن: $V_x^2 = V_y^2 = V_z^2$

وحيث لا توجد أفضلية لاتجاه عن الأخر لذلك $V^2 = 3V_x^2$ وبالتالي

$$V_x^2 = \frac{V^2}{3} \quad \text{أي}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V_{ol}} V^2$$

$$PV_{ol} = \frac{1}{3} NmV^2$$

$$P = \frac{1}{3} \rho V^2$$

حيث كثافة الغاز (ρ)، V^2 متوسط مربع سرعات جزيئات الغاز

ملاحظة: 1- لحساب جذر متوسط مربع سرعة الجزيئات

$$V^2 = \frac{3P}{\rho} \therefore V = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

$$P = \frac{1}{3} n m v^2$$

$$\therefore V = \sqrt{\frac{3P \times V_{mole}}{M_{mole}}} \therefore V = \sqrt{\frac{3P}{nm}} \therefore V = \sqrt{\frac{3P}{N_A \times n_{mole} \times m}}$$

مول
جزيء
عدد أفوجادرو
مول
جزيء

2- حساب عدد الجزيئات في وحدة الحجم من الغاز

$$P = \frac{1}{3} \rho V^2 \therefore \rho = \frac{Nm}{V} \therefore P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} mV^2$$

$$n = \frac{N}{V} \Rightarrow \therefore P = \frac{1}{3} nmV^2 \Leftrightarrow \therefore n = \frac{3P}{mV^2}$$

3- علل: رغم أن الضغط يحسب بدلالة جذر متوسط مربع سرعة جزيئاته إلا إن تغير الضغط لا يغير من سرعة جزيئاته؟

- لأن درجة الحرارة ثابتة وجذر متوسط مربع سرعة جزيئاته ثابتة تتوقف على درجة الحرارة، وتغير الضغط يغير من

حجمه وبالتالي يغير من كثافة الغاز التفسير:

لأنه عند ثبوت درجة الحرارة إذا زاد ضغط الغاز تزيد كثافة الغاز بنفس النسبة ويظل المقدار $\sqrt{\frac{3P}{\rho}}$ ثابتاً

4- كثافة الغاز تختلف باختلاف نوع الغاز لذا فإن جذر متوسط مربع سرعة جزيئات الغاز يقل بزيادة كثافته ، ρ هيدروجين أصغر من ρ للأكسجين ، لذلك فإن V للأكسجين تكون أصغر من V للهيدروجين ، لأن العلاقة بين

جذر متوسط مربع سرعة جزيئات الغاز ، $\sqrt{\rho}$ عكسية عند ثبوت درجة الحرارة $\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$

5- بثبوت درجة حرارة واحدة جذر متوسط مربع سرعة الجزيئات عكسياً مع الجذر التربيعي لكتلة الجزيء

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

علل: لا يوجد غازي الهيدروجين والهيليوم في جو الأرض؟

لأن جذر متوسط مربع سرعة جزيئاتها كبير جداً لصغر كثافتهما، أكبر من سرعة الهروب (الإفلات) لذا تستطيع الإفلات من الجاذبية الأرضية

ثالثاً: حساب درجة الحرارة:

$$\therefore P = \frac{1}{3} \rho V^2 \Leftrightarrow \frac{1}{3} N m v^2$$

يضرب البسط والمقام $\times 2$

$$\therefore P V_{ol} = \frac{2}{3} N \frac{m v^2}{2} \Leftrightarrow \therefore N = n N_A$$

N عدد الجزيئات للغاز = n عدد المولات $\times N_A$ عدد أفوجادرو

$$\therefore P V_{ol} = \frac{2}{3} n N_A \left(\frac{m v^2}{2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

من قوانين الغاز المثالي العلاقة حيث n عدد المولات

$$\frac{P V_{ol}}{T} = n R \Leftrightarrow P V_{ol} = n R T \dots \dots \dots (2)$$

الثابت العام للغازات (R)

\therefore when Universal Gas Constant

$$(R = 8.31) \quad J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$\therefore (1), (2) \quad \frac{2}{3} n N_A \frac{m v^2}{2} = n R T \therefore \frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_A} \right) T$$

بتساوي طرفي المعادلتين

$$\therefore K = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \quad J.K^{-1} \quad \text{Boltzmann Constant} \quad K = R/N_A \quad \text{ثابتاً لكل جزيء}$$

$$\therefore \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} K T \therefore \frac{1}{2} m v^2 \propto T$$

المحاضرة السابعة: حساب معدل الطاقة الحركية:

((تربط العلاقة $\frac{1}{2}mv^2=3/2KT$ بين النظرية الماكروسكوبية بالنظرية الميكروسكوبية ودرجة الحرارة (T) كمية ماكروسكوبية وبالتالي $\frac{1}{2}mv^2$ كمية ميكروسكوبية))

** نقيس متوسط طاقة الحركة للجزيء Kinetic Energy بدلالة قياس درجة الحرارة الكلفينية وتنطبق العلاقة على الذرات و الإلكترونات في الفلزات ولجميع الجسيمات المتحركة عشوائيا مثل البروتون والإلكترون وجسيم ألفا وتتوقف صحة معادلات الغاز المثالي عن التطبيق وتتحول الغازات المعروفة لسوائل في درجات الحرارة المنخفضة وتوجد طاقة سكون Rest Energy حسب اينشتاين عند الصفر المطلق

تعريف الصفر كلفن: هو درجة الحرارة التي ينعدم عندها متوسط سرعة حركة جزيئات الغاز وتساوي (-273°C) وعندما تقل درجة الحرارة فإن سرعة حركة الجزيء تقل وتصبح مساوية للصفر عند درجة الصفر كلفن

$$\frac{1}{2}mv^2 = \text{Zero} \therefore v = 0$$

الفصل الثالث: الديناميكا الحرارية: Thermodynamics

تعريف علم الديناميكا الحرارية:

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

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

تطبيقات علم الديناميكا الحرارية:-

التطبيقات الهندسية: يستخدم هذا العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف . ب- التطبيقات الكيميائية: هنالك عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها :

* التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي . وبصورة عامة*التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به .

* دراسة إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي تلقائيا

* اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبنائها على أساس نظري فمثال :يمكن اشتقاق واينشتاين التوازن الكيميائي- يمكن اشتقاق قانون هس للمحتوى الحراري والذي يعتبر حالة خاصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية-يمكن اشتقاق معادلة كالبيرون- كالوزيوس المتعلقة بالتوازن بين الأطوار- يمكن اشتقاق معادلة قاعدة الطور أو الصنف

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية:

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

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

*حدود النظام: هو الغلاف الذي يطوق النظام ويفصله عن الوسط المحيط ويمثل جدران الحاوي للنظام. فمثلا: عند إضافة محلول حمض الهيدوكلوريك إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم في كأس زجاجي فإن:

* النظام هو محلول الحمض والقاعدة

* حدود النظام هي جدران الكأس

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

أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية:

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع :-

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

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

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

د. النظام المكظوم: هو النظام الذي لا يتبادل المادة والحرارة مع المحيط ولكن يتبادل انواع اخرى من الطاقة مثل الشغل

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

خواص النظام (Properties of a System) يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :-

أ- خواص شاملة (Extensive Properties) الممتدة أو الخارجية:هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة ، الحجم ، السعة الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها .

ب-خواص داخلية(مكثفة):هي الخواص التي لا تعتمد على Intensive Properties وتوصف أنها انتشارية (خواص مركزة) كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ، درجة الحرارة ، الكثافة ، التوتر السطحي ، القوة الدافعة الكهربائية والجهد الكهربائي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها

المحاضرة الثامنة: الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

يمكن تقسيمه إلى ثلاثة أنواع :-

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

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

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

العمليات التيرموديناميكية:

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

العملية الأديباتية (Adiabatic Process): هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط أي أن $q=0$.

العملية الأيزوثيرمالية (Isothermal Process): (هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة) بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية ($\Delta U=0$).

العملية الأيزوبارية (Isobaric Process): هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .

العملية الأيزوكلورية (Isochoric Process): هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

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

الطاقة (Energy) (E):

هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل المادة . ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة (E) والمادة ممثلة بكتلتها (m) كما يلي
 $E = w = F \times d = m \times a \times d = m \times d \times (v / t) = m \times v \times (d / t) = m \times v \times v = m \times v^2$:
 ضرب كتلة المادة في مربع سرعة هذه المادة ، وهي تشابه معادلة أينشتاين Einstein التي حدد فيها أن طاقة الجسم الذي يتكون منه الضوء والمسمى بالفوتون (E) تساوي حاصل ضرب كتلته في مربع سرعته التي تساوي سرعة الضوء c $E = m \times c^2$
 من الناحية الميكانيكية تقسم الطاقة لنوعين :-

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

$$K. E = 1/2 m v^2:$$

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

$$\text{الحل : } K . E = 1/2 m v^2 = 1/2 \times 60 \times [(20 \times 1000) / 60 \times 60]^2 = 925. 925 \text{ J}$$

ب-الطاقة الوضعية (Potential Energy) (P . E): ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى تسارعه (a) والمسافة التي يقطعها (d). $(P . E = m \times a \times d)$.

مثال محلول: جسم يتحرك بتسارع يساوي (20 m / s^2) وكتلته تساوي (300 kg) أحسب طاقة وضعه إذا قطع مسافة قدرها 10 m ؟

الحل : $P . E = m \times a \times d = 300 \text{ kg} \times 20 \text{ m/s}^2 \times 10 \text{ m} = 60000 \text{ kg m}^2 / \text{s}^2 = 60000 \text{ J} = 60 \text{ kJ}$

كل صور الطاقة لها الوحدات $(\text{Time})^2 / (\text{length})^2 \times \text{Mass}$ أي كتلة \times (المسافة)² / (الزمن)² وعليه يمكن أن تكون الطاقة بوحدة الارج (Erg) أو بوحدة الجول (Joule) أو السعر الحراري (Calory).

وحدة الطاقة في النظام (cgs) وهو فرنسي الاصل ويعني (cm . gram . sec) هي الارج ويعرف بأنه مقدار الشغل المبذول عندما تعمل قوة مقدارها واحد دابن لمسافة قدرها سم واحد. ويعرف الدابن: بأنه القوة التي تعطي عجلة مقدارها 1 cm / sec^2 لجسم كتلته واحد جرام .

العلاقات بين الوحدات

$$\text{Calorie} = 4.18 \text{ J}, \text{Joule} = 10^7 \text{ erg}$$

السعة الحرارية (Heat Capacity) :

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m) درجة مئوية واحدة . وحدة السعة الحرارية جول / م أو (J / C^0)

الحرارة النوعية (Specific Heat): تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة ، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة . وحدة الحرارة النوعية جول / جم م $(\text{J} / \text{g C}^0)$

السعة الحرارية المولارية (Molar Heat Capacity) : هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدتها جول / مول، م $(\text{J} / \text{mol C}^0)$ بالنسبة للماء : السعة الحرارية المولارية هي السعة الحرارية لعدد 18 جراما من الماء وتساوي $18 \times 4.18 = 75.3 \text{ J} / \text{mol}$

استخدامات السعة الحرارية

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

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

$$q = C \Delta T$$

بما أن السعة الحرارية = الكتلة \times الحرارة النوعية ρ حيث $C = m \times \rho$ = كتلة المادة ، ρ = الحرارة النوعية للمادة .

كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحسب من العلاقة: $q = C \Delta T = \rho \times m \times \Delta T$

السعة الحرارية عند حجم ثابت Cv وعند ضغط ثابت Cp

السعة الحرارية C_v أي الحرارة المكتسبة عند حجم ثابت تستغل فقط لرفع الطاقة الحركية للجزيئات، بينما الحرارة المكتسبة عند ضغط ثابت C_p تستغل لعمل شغل معين نتيجة لتمدد وانكماش الغاز، إضافة لرفع طاقة حركة الجزيئات. ورياضيا يمكن التعبير عنها كالتالي: $C_v = dU / dT$, $C_p = dH / dT$ ، بالنسبة لغاز مثالي أحادي الذرية فإن الطاقة الحركية الانتقالية هي: $(3/2 RT)$

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

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

$$C_p = d H/ d T = d (U + PV) / d T = d U/d T + d (PV) / d T$$

$$C_p = d U/ d T + P d V/ d T: \text{ عند ثبوت الضغط}$$

$$PV = RT: \text{ بالنسبة لوحد مول من غاز مثالي فإن:}$$

$$C_p = d U/ d T + R d T/ d T: \text{ عند ثبوت الضغط}$$

$$P d V = R d T: \text{ عند ثبوت الضغط}$$

$$C_p = d U/ d T + R d T/ d T = C_v + R \text{ -----(2)}$$

$$C_p = C_v + R$$

او

$$C_v = dU/dT \text{(1)}$$

$$C_p = dH/dT \text{(2)}$$

$$H = U + PV \text{(3)}$$

$$PV = RT \text{ (ideal gas law)(4)}$$

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

$$dH = dU + P d V$$

$$dH = dU + R d T$$

$$dH/dT = dU/dT + R$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

المحاضرة التاسعة: الشغل (W) Work :

يعرف الشغل الميكانيكي Mechanical Work : بأنه حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز w ،

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

حيث (W) هو الشغل الناتج من تأثير قوة قدرها (F) على النظام مسافة قدرها (L Δ). نفترض أن هناك غاز موجود داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحته (A) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة: عند تمدد الغاز ضد ضغط خارجي (P) عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى أعلى ضد ضغط مضاد قدره (P) معاكس لاتجاه التغير منجزا شغالا ضد المحيط. وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة :

(2) ----- ($P = F / A , F = P.A$) وبذلك فإن الشغل المنجز نتيجة التمدد هو : (3) ----- ($W = P.A . \Delta L$) وبما أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لاتجاه القوة ، فإن التغير في الحجم ($V \Delta$) يساوي حاصل ضرب مساحة المقطع (A) في الإزاحة ($L \Delta$) مسبوفا بإشارة سالبة :

$$(4) \text{-----} (\Delta V = - A \Delta L \text{ و عليه يكون الشغل المنجز } (P \Delta V = - P (V_2 - V_1))$$

حيث أن V_1 : هو الحجم الابتدائي للغاز ، V_2 : هو الحجم النهائي للغاز. وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل شغالا على المحيط . تعتمد قيمة الشغل على الضغط الخارجي (P):

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

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

* إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز ، فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$) (وعليه تكون قيمة (W) سالبة أي أن النظام أنجز شغال على المحيط .

* إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فإن الغاز ينكمش وتصبح ($V_2 < V_1$) (وتكون قيمة (W) موجبة ، أي أن المحيط عمل شغالا على النظام .

دوال الحالة، والتفاضلات التامة:

إن دوال الديناميكا الحرارية هي الطاقة الداخلية ،المحتوى الحراري ،الانتروبي، الطاقة الحرة تعتبر جميعها دول الحالة state (functions)

***دالة الحالة State Function**

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

- أوهي الدالة الترموديناميكية التي لا تتعلق بقيمتها بالطريق الذي يسلكه النظام عند الانتقال من حالة ابتدائية (أولية) إلى حالة نهائية ونذكر منها، $\Delta H, \Delta U, \Delta S, G$:و لا تعد W, q دوال حالة لان قيمتها تتعلق بالطريق الذي يسلكه النظام في تحول ما، وقيمتها تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة .

وبما أن الدوال السابقة تمثل تغيرات فإنه ليس من المهم قياس قيمتها المطلقة ولا يمكن قياسها ولكن يمكن قياس التغير.

خواص دوال الحالة:

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

-دوال الحالة تفاضلت تامة.

س علل الشغل ليس تابع للحالة؟ ج لان الشغل يعتمد على الضغط، والضغط هو الذي يحدد مسار العملية.

قاعدة الإشارات في الديناميكا الحرارية

أولاً: بالنسبة للشغل:

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

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

ثانياً: بالنسبة لكمية الحرارة (q)

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

• اذا كانت q قيمتها سالبة هذا معناه أن النظام تنطلق حرارة من النظام أي أن $q < 0$ (انطلقت حرارة من النظام)

الصيغ الرياضية للديناميكا الحرارية: Mathematical Techniques for Thermodynamics

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

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

* المتغيرات المستقلة:

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

* المتغيرات التابعة:

هي المتغيرات التي يمكن تحديد قيمتها من خلال المتغيرات المستقلة فمثال لو تم قياس متغيرين مستقلين لنظام غازي معين كالضغط ودرجة الحرارة فإن المتغيرات التابعة كالحجم يمكن تحديدها. {علما بأن الزمن ليس أحد المتغيرات الثيرموديناميكية}

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

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

حيث توضح الدالة التفاضلية الجزئية $(\partial V / \partial P)_T$ معدل تغير الحجم مع الضغط عند ثبات درجة الحرارة وتكمن أهمية تلك المعادلة في استنتاج قيم نظرية يصعب تحقيقها بطرق عملية على سبيل المثال عند تعيين P ($\partial V / \partial T$)

$$dV = (\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT$$

$$dV = (\partial V / \partial P)_T dP/dT + (\partial V / \partial T)_P \dots\dots\dots(2)$$

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

$$dv/dT=0 = (\partial V / \partial P)_T dP/dT + (\partial V / \partial T)_P$$

الفصل الرابع: القانون الأول في التيرموديناميك الكيمياء:

القانون الذي يتعامل مع الطاقة هو نفسه قانون حفظ الطاقة هناك عدد من النصوص المختلفة تعبر جميعها عن نتيجة مهمة جدا وهي حصيلة تجارب لا يمكن حصرها تتعلق بتغيرات الطاقة المرافقة لتغيرات الحالة:

***نص هلمهولتز (Helmholtz)** " عندما تختفي كمية من شكل معين من الطاقة فإنه لا بد وأن تنتج كمية مكافئة لها بشكل آخر "

***نص كالوسيويس (Clausius)** " يبقى المقدار الكلي لطاقة النظام ومحيطه ثابتا على الرغم من أنه يمكن أن يتحول من شكل إلى آخر".

نص قانون حفظ الطاقة

" الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى مكافئة لها" ويمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي:

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

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q - w$$

وهذا هو التعبير الرياضي للقانون الأول في الديناميكا الحرارية كما أنها صيغة قانون حفظ الطاقة. هذه العلاقة صحيحة بالنسبة لجميع التغيرات في الحالة التي تتضمن حرارة وشغل كما يجب الحرص على الإشارات أثناء التعامل بهذه العلاقة .

إذا حدث تغير متناهي في الصغر للنظام فإن الصيغة التفاضلية للقانون الأول هي $dU = \partial q - \partial w$

∂w ، ∂q لا يعتبران معاملين تفاضليين لدوال حالة نظام .

الشغل المبذول عند التمدد والانكماش لغاز:

عندما يكون تمدد الغاز متزنا أو انعكاسيا ويتضمن ذلك أن يكون الضغط الخارجي أقل من الضغط الداخلي بمقدار متناه في الصغر طوال عملية التمدد وفي هذه الحالة $P = P_{ext}$

$$w = - \int P_{ext} dv$$

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

$$w = - \int nRT/V dv$$

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

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ فإن بويل}$$

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

مثال: احسب أقصى كمية شغل ، يمكن الحصول عليه من تمدد ايزوثيرمالي انعكاسي 2 مول من غاز النيتروجين عندما يتغير من حجم 10 لتر إلى 20 لتر عند 25° .

$$\text{الحل: } w = -nRT \ln V_2/V_1 = -(2)(2)(298) \ln 20/10 = -822 \text{ cal}$$

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

أ- عند حجم ثابت Isochoric Process

عند الحجم الثابت فإن $\Delta V = 0$ ، وبما أن العملية تحدث دون تغير في الحجم فإن الشغل $w = 0$ ومن ثم فإن المعادلة

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

تؤول إلى $\Delta U = qv$ حيث أن: حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم ، وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) يكون مساويا لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة (q)

ب- عند درجة حرارة ثابتة : Isothermal Process

وفيه تكون درجة حرارة النظام ثابتة أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى، أي أن ($\Delta T = 0$) التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفرا ($\Delta E = 0$) وتؤول المعادلة $\Delta U = q - P \Delta V$ إلى $\Delta U = q - w = P \Delta V$ وهذا يعني أن الشغل المنجز يكون مساويا لكمية الحرارة.

ج - عملية مكثومة (أديباتيكية) (نظام معزول) Adiabatic Process

وفي هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين النظام والمحيط بحيث لا يضاف إلى النظام ولا يؤخذ منه أي طاقة حرارية ($q = 0$) إلى $\Delta U = q - P \Delta V$ وبذلك تؤول المعادلة $\Delta U = w = - P \Delta V$ في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

المحاضرة العاشرة:

الطاقة الداخلية (ΔU) والانتالبي (ΔH) (Internal Energy and Enthalpy)

1- إذا أجري تفاعل عند حجم ثابت: أي أن ($\Delta V = 0$) فإنه لن ينجز شغلا نتيجة للتغير الكيميائي، وبالتالي فالمعادلة $\Delta U = q$ تصبح: $\Delta U = q_V$

2- أما عند إجراء التفاعلات الكيميائية عند ضغط ثابت و حدوث تغير ملحوظ في الحجم نتيجة اشتراك بعض المواد الغازية سواء كانت متفاعلة أو ناتجة أو كليهما، بالتالي لا يمكن إهمال الحد ($P\Delta V$) في المعادلة $\Delta U = q - P\Delta V$ فإذا افترضنا أن طاقة المواد الناتجة: U_P ، طاقة المواد المتفاعلة: U_R ، حجم المواد الناتجة: V_P حجم المواد المتفاعلة: V_R وبالتالي فإن

$$\Delta U = U_P - U_R : \Delta V = V_P - V_R$$

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

$$q_P = (U_P - U_R) + P(V_P - V_R)$$

$$q_P = U_P - U_R + PVP - PVR$$

$$q_P = (U_P + PVP) - (U_R + PVR)$$

(حيث أن $H = U + PV$) و وحدة الانتالبي هي وحدة الطاقة لان U, PV لهما وحدات الطاقة وبما أن U, P, V تابع للحالة فإن H تابع للحالة. $q_P = \Delta H \Rightarrow q_P = H_P - H_R$ حيث: H_R انتالبي المواد المتفاعلة: H_P انتالبي المواد الناتجة وهذا يعني ان:

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

دالة المحتوى الحراري (دالة الانتالبي) (ΔH):

يعرف الفرق بين مستوى طاقة وضع المواد الناتجة وطاقة وضع المواد المتفاعلة بحرارة التفاعل الكيميائي ويرمز و عليه فعندما تكون قيمة حرارة التفاعل موجبة يكون التفاعل ماص للحرارة، أما القيمة السالبة فتعني أنه طارد للحرارة

($\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{reactants})$) التغير في الانتالبي بالنسبة لنظام يعتبر مقياسا عند ضغط ثابت للتغير في طاقة وضع النظام. ومن الضروري في التغير في الانتالبي بدراستنا هذه أن نختبر التغيرات في الانتالبي التي تصاحب ما يعرف بالعمليات التلقائية (spontaneous processes) (وغير التلقائية non spontaneous processes) ومن المسلم به أن التلقائية في حياتنا اليومية، ترتبط بنقص في طاقة الوضع، فالماء يهبط دائما من مكان أعلى، إلى مكان منخفض. ولم يلاحظ أبدا حجارة مثال قد ارتفعت تلقائيا إلى أعلى تل، أو جبل. وعندما تمطر شرائط مطاطية، فإنها تنكمش ثانية مرتدة إلى طولها الأصلي بعد زوال قوة الشد. وتشتمل جميع هذه العمليات على نقص في طاقة وضع النظام، حيث يتحول هذا النقص الطاقة حركية، والنقطة الهامة هنا هي الإشارة إلى أنه يمكن استنباط شغل من جميع تلك العمليات التلقائية، ومثال ذلك التبريد المائي والساقية... الخ. وفي الحقيقة، فإنه يمكن أن تعكس العملية التلقائية هذه، بحيث يمكن عن طريقها مثال دفع الأحجار إلى أعلى جبل، وذلك إذا عمل شغل على النظام.

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

1- تفاعلات تشترك فيها مواد غازية حيث: $(nR \neq nP)$ وفيها تكون تغيرات الحجم كبيرة ولا يمكن إهمالها، و بفرض سلوك الغازات سلوكاً مثالياً فإن: $PVP = nPRT$, $PVR = nRRT$: حيث n : عدد المولات الغازية الناتجة

nR عدد المولات الغازية المتفاعلة (عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين)

درجة الحرارة بالكالفن R ثابت الغازات العام (8.314 J/K. mol) , ومن المعادلة: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

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

$$P\Delta V = P (VP - VR)$$

$$P\Delta V = PVP - PVR$$

$$P\Delta V = nP RT - nR RT$$

$$P\Delta V = RT (nP - nR)$$

$$P\Delta V = \Delta n(g) RT$$

وبالتعويض $P\Delta V = \Delta n(g)RT$ في المعادلة $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ نحصل على $\Delta H = \Delta U + \Delta n(g) RT$ حيث أن: $\Delta n(g)$ التغير في عدد المولات الغازية، ويمثل الفرق بين عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة.

٢- تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة وناتجة

حيث $(nR = nP)$ وبالتالي فإن قيمة $\Delta n = 0$

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

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

$$\text{بما أن } \Delta n = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U$$

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

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

$$\text{بما أن } \Delta n = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U$$

المحاضرة الحادية عشرة

تطبيقات القانون الأول في الديناميكا الحرارية:

1-العمليات الادياباتيية 2-تجربة جول طومسون. 3-الكيمياء الحرارية.

اولا : العمليات الادياباتيية (شغل التمدد في عملية ادياباتيية انعكاسية):

: هي تلك العملية ال يحدث تبادل حراري بين النظام ووسطه المحيط. أي أن لا تدخل حرارة إلى النظام ، و لا تخرج منه بحيث أن $q=0$. اشتقاق العلاقات بين T, V, P في العمليات الادياباتيية المنعكسة:

ولنعبر لدينا واحد مول من غاز مثالي ، وبالنسبة لعملية ادياباتيية ($q=0$) ومن القانون الاول نجد أن:

$$dU = -W = -PdV \quad (1) \quad \text{بما أن} \quad dU = CvdT \quad (2) \quad \text{(من معادلة (1) و(2))}$$

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

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

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) وبالقسمة على T نحصل على:

$$Cv dT/T = -R dv/v \quad (5)$$

فبالنسبة لعملية يتحول فيها حجم الغاز من V_1 عند درجة حرارة T_1 ، إلى حجم جديد V_2 ، ودرجة حرارة T_2 ، نجد أن:

$$Cv \int dT/T = -R \int dv/v \quad (6)$$

$$Cv / R \ln T_2 / T_1 = - \ln V_2 / V_1 \quad (7)$$

ثانيا: تجربة جول طومسون The Joule-Thomson Experiments

أجرى جول وطومسون سلسلة من التجارب يسمح فيها لغاز عند ضغط مرتفع p_1 كي يتمدد خلال صمام أزوراري (Throttle valve) أو سدادة مسامية (Porous plug) إلى منطوق ذات ضغط منخفض p_2 ، وفيه (n) مول من غاز بداية على يسار الصمام الأزوراري عند T_1, V_1 قد ضغط من خلال الصمام بواسطة مكبس عند ضغط ثابت $P_1 = P_{ext}$. وحيث إن الحجم النهائي على اليسار يساوي صفراً، فإن الشغل المبذول على الغاز هو $[-P_1(V_2 - V_1) = P_1 V_1]$ ، وعندما يمر الغاز خلال الصمام ، فإن الغاز يقوم بعمل شغل بأن يدفع المكبس على اليمين ، والذي يقاوم دفع الغاز بضغط ثابت $P_2 = P_{ext}$ ، ويكون الشغل الذي يبذله الغاز هو $[-P_2(V_2 - V_1) = P_2 V_2]$ وحيث إن الجهاز معزول ، فإن العملية بكاملها تكون أدياباتيية $q=0$ ، لكنها ليست انعكاسية والمتغيرات (T, V, P) وكذلك الدالة (U) ليست ثابتة.

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

$$U_2 - U_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad (1)$$

$$(U_2 + P_2 V_2) = (U_1 + P_1 V_1) \quad (2)$$

$$(H_2 = H_1)$$

وبذلك فإن إنثالبي الغاز لا يتغير في هذه التجربة ($\Delta H=0$)، والكمية التي تقاس في هذه التجربة هي التغير في درجة الحرارة مع التغير في الضغط عند ثبات الإنثالبي وذلك يعرف بمعامل جول-طومسون (μ , Joule-Thomson Coefficient)

$$\mu = (\partial T / \partial P)_H \text{ -----(3)}$$

ثالثاً : الكيمياء الحرارية Thermochemistry

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

طاقة الرابطة: Bond energy

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

- 1-طاقات كل الروابط المعينة متماثلة في نفس المركب أي أن الأربع روابط C-H في الميثان متماثلة تماماً.
 - 2-طاقات الروابط ال تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة C-H مثلًا متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي اشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي اشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة .
- وتعرف طاقة الرابطة بأنها كمية الطاقة الحرارية بالكيلو سعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة . وحرارة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة كالتالي: حرارة التفاعل $\Delta H^\circ =$ مجموع الطاقات الممتصة في كسر الروابط – مجموع الطاقات المنطلقة نتيجة تكوين روابط جديدة ولكن يوجد قيود على هذه الطريقة في حساب حرارة التفاعل وهي:-

1-لا بد وأن تكون جميع الروابط المكسورة تساهمية.

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

بعض أنواع الإنثالبي:

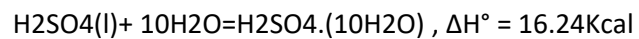
(أ) إنثالبي التكوين القياسي: ΔH_f° ويعرف بأنه التغير في الإنثالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية ، ولحراريات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل، وللأغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفراً لجميع العناصر في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الإنثالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه. وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري لأي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذا التفاعل والناجئة منه، ولو اكتملت حراريات تكوين جميع المركبات الكيميائية لأمكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالتالي:

$$\Delta H^\circ = \sum n H^\circ (\text{للمنتجات}) - \sum n H^\circ (\text{للمتفاعلات})$$

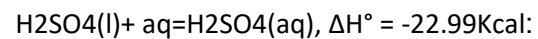
ب-انثاليي الاحتراق: يمكن حرق المواد العضوية المحتوية على الكربون والهيدروجين والأكسجين في جو من الأكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء. ويعرف انثاليي الاحتراق بأنه التغير في الانثاليي المصاحب للاحتراق الكامل لواحد مول من هذا المركب منسوباً إلى الحالة القياسية. وكما سنرى فيما بعد فإن لحرارة الاحتراق أهمية كبيرة بالنسبة لحساب حرارة تكوين المواد العضوية يصعب قياسها عملياً بطريقة مباشرة.

ج-انثاليي الهدرجة: ويعرف بأنه الزيادة في الانثاليي منسوباً إلى الحالة القياسية عند تحويل واحد مول من مادة هيدروكربونية غير مشبعة إلى المادة المشبعة المقابلة لها بواسطة الهيدروجين.

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

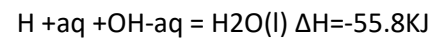


ومع ذلك فعندما تكون كمية المذيب لكل مول من المذاب كبيرة نجد أن إضافة مزيد من المذيب في هذه الحالة لا تؤدي إلى أي تغير حراري ، وعندما نصل إلى هذه الحالة من التخفيف يستخدم الرمز aq وتوضح القيمة المعينة لحرارة الذوبان كما يلي



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

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



وبناء عليه فإن انثاليي التعادل لجميع الأحماض القوية مع القلويات القوية في المحاليل المخففة تكون عملياً ذات قيمة 55.8KJ . أما في حالة إذا كان أي من الحامض أو القلوي ضعيفاً، أو كليهما ضعيفاً، أي يتأين تأيناً جزئياً، فإن حرارة التعادل تكون مختلفة لأن حرارة تأين الحمض أو القلوي يجب أن تضاف أيضاً إلى حرارة اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد.

المحاضرة الثانية عشرة

قوانين الكيمياء الحرارية: Laws of thermochemistry:

تعتمد حسابات حرارات التفاعل المبينة سابقاً على مبدأ الحفاظ على الطاقة -القانون الاول في الديناميكا الحرارية- ويعتمد قانونان من القوانين الهامة للكيمياء الحرارية على هذا المبدأ:

1- قانون لافوازيه ولابلاس :

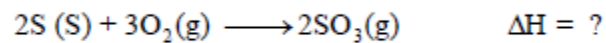
سنة 1780 بناء على ملاحظات لافوازيه ولابلاس تبين أن " كمية الحرارة اللازمة لتحلل مركب إلى عناصره الأولية تساوي نفس الحرارة المنبعثة عند تكوين هذا المركب من عناصره" وهذا معناه أن حرارة تحلل مركب تساوي عديداً حرارة تكوينه ولكن بإشارة مخالفة. وأيضاً يمكن كتابة المعادلة الكيميائية بالعكس مع مخالفة إشارة الحرارة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

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

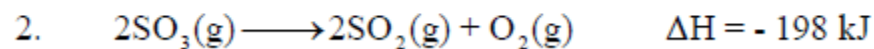
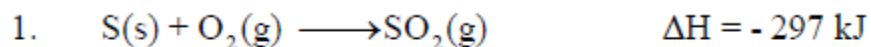
ينص على أن التغير في الانثالي للتفاعل الكيميائي يكون كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات. وكنتيجة هامة لقانون هيس فإن المعادلات الكيميائية الحرارية يمكن استخدامها كمعادلات جبرية تُجمع وتُطرح وأيضاً تُضرب وتُقسم. وبذلك فإنه مكن حساب انثالي التفاعل الذي يصعب تعيينه عملياً.

مثال (3) : أحسب طاقة

التفاعل التالي: $\Delta H = ?$



علماً بأن:



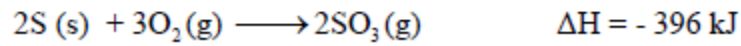
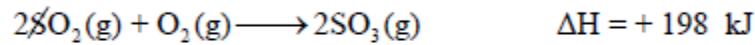
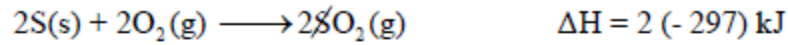
الحل: للحصول على التفاعل الأول

يجب أن نجمع التفاعلين السابقين بعد أن نجري عليها التغيرات التالية:

(أ) نضرب التفاعل الأول في

العدد 2

(ب) نعكس التفاعل الثاني:



تغير ΔU , ΔH مع درجة الحرارة: معادلات كيرشوف: Kirchhoff's equations:

هذه المعادلات تعطي تغير حرارات التفاعل مع درجة الحرارة.

اولاً: عند ثبوت الحجم، ΔU هي حرارة التفاعل حيث ان

$\Delta U = U_2 - U_1$ بتفاضل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على:

$$d \Delta U / d T = dU_2 / dT - dU_1 / d T$$

ولكن عند ثبوت الحجم $C_v = dU / d T$

$$d \Delta U / d T = (C_v)_2 - (C_v)_1 = \Delta C_v$$

وهذه معادلة كيرشوف الاولى

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

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$d \Delta H / d T = dH_2 / dT - dH_1 / dT$$

ولكن عند ثبوت الضغط $C_p = dH / d T$

$$d \Delta H / d T = C_p(2) - C_p(1) = \Delta C_p$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الثانية.

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

المحاضرة الثالثة عشرة

الفصل الخامس: القانون الثاني في التيرموديناميك The Second Law of Thermodynamics

العمليات التلقائية Spontaneous Processes :

تعرف بأنها العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من أي عامل خارجي (أمثلة للعمليات التلقائية: • انتقال الحرارة من جسم حار الى جسم بارد ، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً أبداً.

• تتدرج الاجسام من المواقع المرتفعة الى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد الى المواقع المرتفعة تلقائياً.

• ذوبان السكر في القهوة تلقائياً ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً في شكله الابتدائي.

• مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي الى الجهد المنخفض.

• تتمدد الغازات من الضغط العالي الى الضغط المنخفض كذلك يتمدد الغاز تلقائياً في الأثناء المفرغ من الهواء ، والعملية العكسية لهذه العملية لا تحدث تلقائياً.

العمليات غير التلقائية: A nonspontaneous process:

تعرف بأنها العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي لا يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من أي عامل خارجي (أمثلة للعمليات غير التلقائية: • انتقال الحرارة من جسم بارد الى جسم حار) ، ولكن عكس ذلك يحدث تلقائياً.

الانتروبي Entropy

تعريفه: الانتروبي يرمز له بالرمز S هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى) (العشوائية) بين الجسيمات (أيونات ، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام أو باختصار الانتروبي هو: مقياس للعشوائية (مقياس لعدم الانتظام) تعريف أدق الانتروبي خاصية تيرموديناميكية لعدم انتظام النظام : (S) الانتروبي تصف الى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات وتشتمت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات . وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة كبيرة، وكلما كان النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الانتروبي صغيرة.

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

س: هل جميع العمليات التلقائية مصحوبة بزيادة في الانتروبي؟

لا ، ليست جميع العمليات مصحوبة بزيادة في الانتروبي. ومثال ذلك : عملية التمثيل الضوئي في Photosynthesis والتي يتم فيها تحويل O₂ و CO₂ والمواد الأخرى بوجود الطاقة الشمسية الى نظام في غاية الانتظام.

• يتم تحويل الأكسجين والماء والأطعمة المختلفة الى نظام في غاية الانتظام والتعقيد.

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

صيغة بلانك:

" لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل الحرارة إلى شغل بدون أن تفقد جزءاً من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية".

صيغة كلفن:

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

" صيغة كالموس " : من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية منخفضة الى جسم آخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة.

ومثل هذه الصياغات للقانون الثاني لا يمكن تطبيقها مباشرة في الإجابة على السؤال فيما إذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيميائي معين أو عملية فيزيائية معينة تلقائياً أم لا لذلك يلزم تقديم دالة ثيرموديناميكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الانتروبي.

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

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

القانون الثاني رياضياً:

التغير في الانتروبي ΔS_t عبارة عن مجموع التغير في أنتروبي النظام (ΔS_s و التغير في أنتروبي المحيط ΔS_r)

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

وحسب القانون الثاني فإن التغير الكلي في الانتروبي ΔS_t كمية موجبة لعملية تلقائية

$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r > 0$ أما عند التوازن $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r = 0$ وبالتالي عندما $\Delta S_t = +$ يكون التفاعل تلقائياً.

$$\Delta S = d q / T$$

الانتروبي في العملية الايزوثرمية العكسية

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = 0$$

$$- q = w$$

$$- q = - P dV$$

$$- q = -(n R T / V) dV$$

$$q = n R T \ln V_2 / V_1$$

$$\Delta S = q_{rev} / T = n R T \ln (V_2/V_1) / T$$

$$\Delta S = n R \ln V_2 / V_1$$

التغير في الانتروبي للعمليات الأديباتية الانعكاسية:

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

التغير في الانتروبي للغاز المثالي:

في العمليات الانعكاسية وفي حالة استخدام الغاز المثالي كمادة شغالة.

$$dU=dq-dw \text{ --- (1)}$$

$$dq=dU+dw \therefore$$

$$dU=CvdT, dw=pdV \text{ --- (2)}$$

ولكن (2) بالتعويض من معادلة (1) في معادلة (1)

$$dq=CvdT+ pdV \text{ --- (3)}$$

بالنسبة لغاز مثالي عندما (n=1 mole)

$$PV=RT \Rightarrow P = RT/V \text{ ----- (4)}$$

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

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

بقسمة طرفي المعادلة على T

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

ولكن $dS = dq/T$ من القانون الثاني

$$ds = CvdT/T + RdV/V \text{-----5}$$

$$\Delta S = Cv \ln T2/T1 + R \ln V2/V1$$

عند ثبوت الحجم سيتحول القانون اعلاه

$$\Delta S = Cv \ln T2/T1$$

عند ثبوت درجة الحرارة:

$$\Delta S = R \ln V2/V1$$

ومن قانون بويل بدلالة الضغط:

$$\Delta S = R \ln P1/P2$$

مثال : احسب ΔS لواحد مول من غاز مثالي عندما يتمدد انعكاسياً من حجم واحد لتر إلى حجم 10 لتر عند $25^\circ C$.

$$\Delta S = nR \ln V2/V1$$

$$= nR \ln V2/V1$$

$$= (1)(8.314) \ln 10/1$$

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

المحاضرة الرابعة عشرة

دورة كارنوت Carnot Cycle

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

آلة كارنوت الحرارية

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

الفصل السادس: القانون الثالث للديناميكا الحرارية: الانتروبي القياسي Standard Entropy

القانون الثالث للثيرموديناميك : ينص على: "الانتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0K) يساوي صفراً". وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماماً عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية. ويمكن أن يصاغ القانون الثالث بأنه: لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام إلى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات". وعندما ترتفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الإثارة الحرارية للجسيمات الكلية. ويعرف أنتروبي المادة عند هذه الدرجة بالانتروبي المطلق (S°) ويعني ذلك أن الانتروبي المطلق S° لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة الانتظام التي تسود فقط عند الصفر المطلق إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الانتروبي المطلق للمادة.

• أنتروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنتروبي المواد الصلبة أو السائلة(علل؟ بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاماً من جزيئات المواد الصلبة، وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي أن طاقة جزيئات الغاز منتشرة بشكل أكبر من انتشار الطاقة المصاحبة لحركة الجزيئات في المادة الصلبة.

• أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة.

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

طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

تعرف من العلاقة:

$$G = H - TS$$

(وكلها كميات تخص النظام فقط. و طاقة جيبس الحرة هي خاصية ثيرموديناميكية تجمع بين أنتروبي وإنتالبي النظام

من اجل تحديد ما اذا كان نفاعل ما تلقائي. ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة:

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

وبما ان الانتروبي و الانتالبي دوال للحالة فان دالة كيبس ايضا دالة للحالة

اعتمادية الطاقة الحرة على درجة الحرارة والضغط

, (تعرف الطاقة الحرة من العلاقة:

$$(G = H - TS)$$

ولمعرفة الظروف المؤثرة يجب اشتقاق المعادلة

$$dG = H - TdS - SdT - \dots - 1$$

$$H=U+PV-----2$$

$$H=dU+PdV+VdP-----3$$

$$dU=dq-PdV-----4$$

$$dq=Tds-----5$$

نعوض 5 في 4 ثم نعوض 4 في 3 ثم نعوض 3 في 2 واخيرا 2 في 1 لينتج

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

$$dG=VdP-SdT$$

نلاحظ من المعادلة ان الطاقة الحرة لكيبس تتأثر بالضغط ودرجة الحرارة ولدراسة تأثير كل عامل على حدة نقوم بتثبيت احدهما :

1- بثبوت درجة الحرارة:

$$dT=0$$

$$dG=VdP$$

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

2- بثبوت الضغط :

$$dP=0$$

$$dG=-SdT$$

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

$$dG=VdP \text{ وبما ان}$$

$$PV=nRT$$

$$V=nRT/P$$

$$dG=nRT dP/P$$

$$G_2-G_1= nRT \ln P_2/P_1$$

عندما $P_1=1$ وهو الضغط الجوي

وعندما يكون النظامين A و B في حالة اتزان فان

$$dG=nRT \ln A/B$$

$$A/B=K$$

K = ثابت الاتزان

$$G-G_0=nRT \ln K$$

$$G=0$$

$$G_0= -nRT \ln K$$

حيث تؤثر الطاقة الحرة على جهة حالة الاتزان وعند وجود اكثر من درجة حرارية واحدة فانه يمكن اثبات ان:

$$\ln K_2/K_1=- \Delta H/(R(T_2-T_1))$$

المحاضرة الخامسة عشرة

العلاقة الرياضية للقانون الثالث

$$\Delta S = S - S_0 = k_B \ln \Omega$$

- هي إنتروبييا النظام S .
- هو الانتروبييا الأولية S₀ .
- تشير إلى ثابت بولتزمان k_B .
- يشير إلى العدد الإجمالي للدول الصغرى التي تتوافق مع التكوين العياني للنظام Ω .

لذلك ، يمكن إعادة كتابة $\Omega = 1$ الآن ، للحصول على بلورة مثالية لها حالة أرضية فريدة واحدة بالضبط ، المعادلة على النحو التالي:

$$S - S_0 = k_B \ln (1) = 0 \text{ [لأن } \ln (1) = 0 \text{]}$$

"S": عندما يتم تحديد الانتروبييا الأولية للنظام على أنها صفر ، يمكن الحصول على القيمة التالية لـ

$$S - 0 = 0 \Rightarrow S = 0$$

وهكذا ، فإن إنتروبييا بلورة كاملة عند الصفر المطلق هي صفر.

الفصل السابع- الأتزان الكيميائي

تتغير تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بينما تنقص الطاقة عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائيا الحرة للنظام. وفي النهاية، تصل الطاقة الحرة الى حد أدنى، ويصل النظام الى حالة اتزان. وإذا تتبعنا التراكيز، أثناء حدوث ذلك، فإننا نلاحظ أنها تصل الى قيم ثابتة

ونجد أن معدل السرعة التي تتكون بها النواتج من المواد المتفاعلة يقترب من معدل السرعة التي تتكون بها المواد المتفاعلة من النواتج. وعند الوصول في النهاية، الى حالة الاتزان، يحدث كل من التفاعلين الأمامي والمنعكس بنفس معدلات السرعة، ولا تتغير التراكيز بعد ذلك.

التفاعلات غير العكسية والتفاعلات العكسية Irreversible and Reversible Reactions

(أ) التفاعلات غير العكسية - irreversible Reactions المواد المتفاعلة كليا عند ظروف معينة حيث تختفي هذه المواد وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة التفاعل غير العكسي هو تفاعل يحدث في اتجاه واحد فقط وهو اتجاه المواد الناتجة،

(ب) التفاعلات العكسية Reversible Reactions

التفاعلات العكسية و هي تلك التفاعلات التي تتم، حيث يكون للمواد الناتجة - عند ظروف التفاعل نفسها - المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل)، لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى، أي أن التفاعل يسير في اتجاهين (أمامي وخلفي). ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان .

قانون فعل الكتلة والأتزان الكيميائي The Law of Mass Action and Chemical Equilibrium

وجد بالتجربة أن كل تفاعل مستقل، تكون له حالة الاتزان النوعية الخاصة به، والتي توجد في علاقة محددة بين تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة.

نص قانون فعل الكتلة

معدل التفاعل الكيميائي يتناسب مع الكتلة النشطة للمواد المتفاعلة. " وهذه الكتل الفعالة تتناسب طرديا مع التركيز ". التفاعل وهذه النسبة تساوي مقدارا ثابتا عرف باسم ثابت الاتزان الكيميائي Constant Equilibrium ويرمز له بالرمز Keq أو اختصارا K عند استخدام التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة في معادلة الاتزان فإن ثابت الاتزان يرمز له بالرمز Kc أما عند استخدام الضغوط الجزئية فيرمز له بالرمز KP

ثابت الإتزان (الإتزان) الكيميائي Chemical Equilibrium Constant

ثابت الاتزان هو مقدار ثابت يعبر عن حالة الاتزان التي تصل إليها مجموعة من المواد الكيميائية المتفاعلة عكسيا

العوامل المؤثرة على ثابت الإتزان

١- طبيعة المواد الداخلة والنتيجة من التفاعل

٢- درجة الحرارة