

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 الثرموديناميكية التي ال تتعلق قيمتها بالطريق الذي يسلكه النظام عند الانتقال من حالة ابتدائية (أولية) إلى حالة نهائية ونذكر منها، ΔS , ΔE , ΔH , 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 وال 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 تفاضالت 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 النظام يبذل شغل على الوسط المحيط.

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

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 تتطلق حرارة من النظام أي أن $q < 0$ (انطلقت) حرارة من النظام.(قد اتفق على أن تكون قاعدة الإشارة لكمية الحرارة عكس المستخدمة في حالة الشغل).

الصيغ الرياضية للديناميكا الحرارية: Mathematical Techniques for Thermodynamics

يختص هذا الجزء باستنتاج بعض 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 أنتمثل 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 ثالث متغيرات هي الضغط، ودرجة الحرارة والحجم لذلك يمكن أن نحصل على معادلة على صورة دالة $f(P,T,V)=0$

* المتغيرات المستقلة:

هي أقل عدد ممكن من المتغيرات الالزم معرفتها لوصف حالة النظام وصفا ثيرموديناميكيا كامال فمثال إذا كان لدينا كمية 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 الثالث يمكن اختياره كزوج مستقل فإن عالقة الدالة يمكن التعبير عنها بثالث 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 $(\partial V / \partial T)_P$

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

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

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 الثيرموديناميك 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 كالوسوس (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.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w$$

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

$$dE = \partial q - \partial w \quad \text{إذا حدث تغير متناهي في الصغر للنظام فإن الصيغة التفاضلية للقانون الأول هي}$$

∂q ، ∂w 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 $PV = nRT$ الغاز المثالي وإذا كانت العملية أيزوثيرمالية

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

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

من قانون بويل فإن $P_1V_1 = P_2V_2$

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

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

أ- عند حجم ثابت Isochoric Process

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

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

تؤول إلى $\Delta E = q_v$ حيث أن q_v حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم ، وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) 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 صفراً $(\Delta E = 0)$ وتؤول المعادلة $\Delta E = q - P\Delta V$ عند ثبوت درجة الحرارة إلى $\Delta E = q - w = P\Delta V$ وهذا يعني أن الشغل المنجز يكون مساوياً لكمية الحرارة.

ج - عملية مكظومة (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 $\Delta E = q - P\Delta V$ وبذلك تؤول المعادلة $\Delta E = w = - P\Delta V$ في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

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

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

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 $\Delta E = q - P\Delta V$ فإذا افترضنا أن طاقة المواد الناتجة: E_P ، طاقة المواد المتفاعلة: E_R ، حجم المواد الناتجة: V_P ، حجم المواد المتفاعلة: V_R وبالتالي فإن

$$\Delta E = q - P\Delta V \text{ وبإعادة تنظيم المعادلة: } \Delta E = E_P - E_R : \Delta V = V_P - V_R$$

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

$$q_P = \Delta E + P\Delta V \Rightarrow q_P = (E_P - E_R) + P(V_P - V_R)$$

$$q_P = E_P - E_R + PVP - PVR$$

$$q_P = (E_P + PVP) - (E_R + PVR)$$

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

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