الفصل الرابع : مدخل في الديناميكا الحرارية

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 .

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 ويتبادلمعه الطاقة في شكل حرارة أو شغل 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 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 الذي لا يمكنه تبادل المادة والحرارة مع الوسط المحيط بأي شكل من الأشكال أو بتعبير آخرفإنه يمكن تبادل أنواع أخرى من الطاقة عدا الحرارة.

ويقال عن النظام أنه **متجانس** : إذا كان يحتوي على طور واحد ويقال أنه **غير متجانس** إذا احتوى على أكثر من طور، يكون الطور غازيا أوسائلا أوصلبا أما في حالة الغازات يكون النظام دائما متجانسا لأن الغازات قابلة للإمتزاج مع بعضها، وفي حالة السوائل يكون النظام إما متجانس أو غير متجانس حسب قابلية السوائل للإمتزاج.

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 .وتوصف أنها انتشارية

خواص مركزة(المكثفة) Intensive(Properties) (داخلية):

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 .

الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

يمكن تقسيمه إلى ثلاث أنواع :

أ - **الاتزان الميكانيكي** (Mechanical Equilibrium): ويحدثهذا 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 فأن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

العمليات الثيرموديناميكية:

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 الأتي :

العملية الاديباتيكية (Adiabatic Process):

هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالهاطاقة 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) $\Delta E=0$ .i.e

العملية الآيزوبارية (Isobaric Process):

هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .

العملية الآيزوكورية (Isochoric Process) :

هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

العملية الدائرية (Cyclic Process) :

هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكلدائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية) أي أن الحالة النهائية مطابقة ومماثلة للحالة الإبتدائية للنظام.

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 (J / C°)

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 (J / g C°)

السعة الحرارية المولارية (Molar Heat Capacity)

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدتها جول / مول م°، (J / mol C°)بالنسبة للماء : السعة الحرارية المولارية هي السعة الحرارية لعدد 18 جرام من الماء وتساوي 18 x 4.18 = 75.3 J / mol

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) وعند ضغط ثابت (C_p)

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 كالآتي :

$$C_v = dE / dT \quad , C_p = dH / dT$$

بالنسبة لغاز مثالي آحادي الذرية فإن الطاقة الحركية الانتقالية هي : (3/2 R T)

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

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

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

عند ثبوت الضغط : $C_p = dE/dT + P\,dV/dT$

بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي فإن : $PV = RT$

عند ثبوت الضغط: $P\,dV = R\,dT$

$$C_p = dE/dT + RdT/dT$$
$$= C_v + R \quad \text{----------(2)}$$
$$\mathbf{C_p = C_v + R}$$

دوال الحالة، والتفاضلات التامة

إن دوال الديناميكا الحرارية هي الطاقة الداخلية،المحتوى الحراري،الإنتروبي، الطاقة الحرة تعتبر جميعها دوال حالة (state functions)،

* دالة الحالةState Function

هي الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعدالتغير،بغض النظرعن الطريق أوالمسارالذي تم من خلاله التغير.

- أو هي الدالة الثرموديناميكية التي لا تتعلق قيمتها بالطريق الذي يسلكه النظام عند الانتقال من حالة ابتدائية (أولية) إلى حالة نهائية ونذكر منها:ΔH , ΔE , ΔS , ΔG ,

ولا تعد W , q دوال حالة لأن قيمتها تتعلق بالطرق الذي يسلكه النظام في تحول ما,وقيمتها تتغير كثير 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.
- 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 الإبتدائية، بصرف النظر عن الطريقة ، أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.
- دوال الحالة تفاضلات تامة.

الصيغ الرياضية للديناميكا الحرارية:Mathematical Techniques for Thermodynamics

يختص هذا الجزء باستنتاج بعض العلاقات المفيدة والهامة المبنية على أساس المشتقات الأولى لدوال الحالة، وسوف ينحصر الاهتمام على حالة علاقات النظام الذي يتحدد تمامابمعلومية متغيرين من متغيرات الحالة نظرا لأن 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 صورة دالة $f(P,T,V)=0$

*المتغيرات المستقلة:

هي أقل عدد ممكن من المتغيرات اللازم معرفتها لوصف حالة النظام وصفا ثيرموديناميكا كاملا فمثلا 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 فمثلا 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 علاقة الدالة يمكن التعبير عنها بثلاث صور بديلة أخرى $T=f(P,V)$, $P=f(V,T)$, $V=f(P,T)$وباختيار أول زوج من هذه الدوال عشوائيا فإنه يمكننا كتابة الدالة الأولى على هذه الصورة

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

عشوائيا فإنه يمكننا كتابة الدالة الأولى على هذه الصورة

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

حيث توضح الدالة التفاضلية الجزئية$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ معدل تغير الحجم مع الضغط عند ثبات درجة الحرارة وتكمن أهمية تلك المعادلة في إستنتاج قيم نظرية يصعب تحقيقها بطرق عملية

على سبيل المثال عند تعيين $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

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

بالقسمة على dT

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

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

$$\frac{dV}{dT}=0=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ وبناء على ذلك يمكن تعيين $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ---------(3) بمعرفة كل من $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

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
N	المول	وزن / وزن جزيء	المول	Mol
w	الشغل	القوة x المسافة = الحجمx الضغط = w	الجول	J
Q	الطاقة الحرارية	----------	الجول	J