الفصل الأول : عموميات حول الترموديناميك

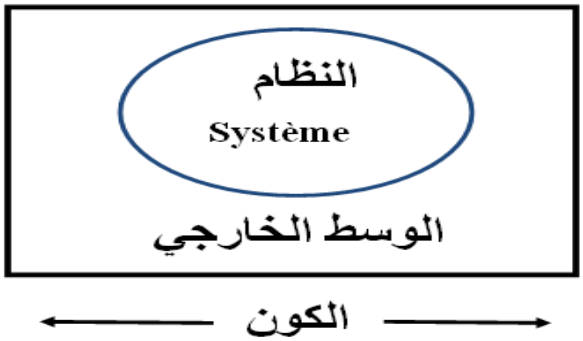
1- مقدمة : **الترموديناميك هو العلم الذي يدرس التبادلات الطاقوية بين النظم أو بين النظام و الوسط الخارجي.**

- **فهو لا يهتم بسرعة تفاعل النظام (الكيمياء الحركية).**
- **و لا يهتم بآليات التفاعل التي تحكم هذا التحول.**

فالديناميكا الحرارية تدرس :

- **تحول الحرارة إلى عمل ميكانيكي.**
- **تحول الطاقة إلى عمل ميكانيكي.**

2- النظام : **هو أي جزء من الكون نريد إخضاعه للدراسة و يمكن معاملته كوحدة لها صفات محددة.**

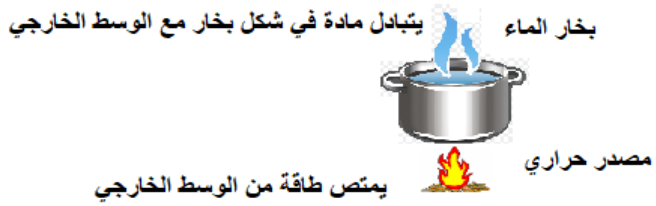


و من الأمور المهمة في الديناميكا الحرارية هو التأثير المتبادل بين النظام و الوسط الخارجي. و بناءا على ذلك هناك أنواع مختلفة من الأنظمة.

2-1- النظام المفتوح (syst ème ouvert) : وهو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة مع الوسط الخارجي.

مثال:

إناء به ماء يغلي.



- **حدادة كهربائية تعمل بالماء.**

2-2- النظام المغلق (syst ème ferm é) : وهو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة دون المادة مع الوسط الخارجي.

مثال:

- **كأس به ماء يغلي لكن محكم الإغلاق.**
- **حدادة كهربائية تعمل فقط بالكهرباء.**

3-2- النظام المعزول (syst ème isol é) : وهو النظام الذي لا يسمح بتبادل لا الطاقة ولا المادة مع الوسط الخارجي.

مثال:

- **مسعر حراري.**

و الجدول التالي يلخص الأنظمة المعروفة:

النظام	تبادل في المادة	تبادل في الطاقة
معزول	لا	لا
مغلق	لا	نعم
مفتوح	نعم	نعم

3- *حالة النظام*: تعرف حالة النظام بعدة متغيرات (مقادير فيزيائية) مثل : m (الكتلة) , P (الضغط) , T (درجة الحرارة), V (الحجم) , n (عدد المولات).....و تسمى بمتغيرات الحالة (variables d'état) ,وهي قيم معروفة و ثابتة وتدخل في وصف حالة النظام.

تحت تأثير تبادل أو انتقال للطاقة بين النظام و الوسط الخارجي فأن الجملة تتطور من الحالة (1) إلى الحالة (2).

الحالة (1) ⟵ الحالة (2)

P_1, V_1, T_1 P_2, V_2, T_2

4- *التحولات التلقائية و الغير تلقائية*:

***4-1- التحولات التلقائية*: هي تحولات تحدث دون الحاجة إلى تغيير خواص المواد المكونة للنظام (دون تدخل خارجي).**

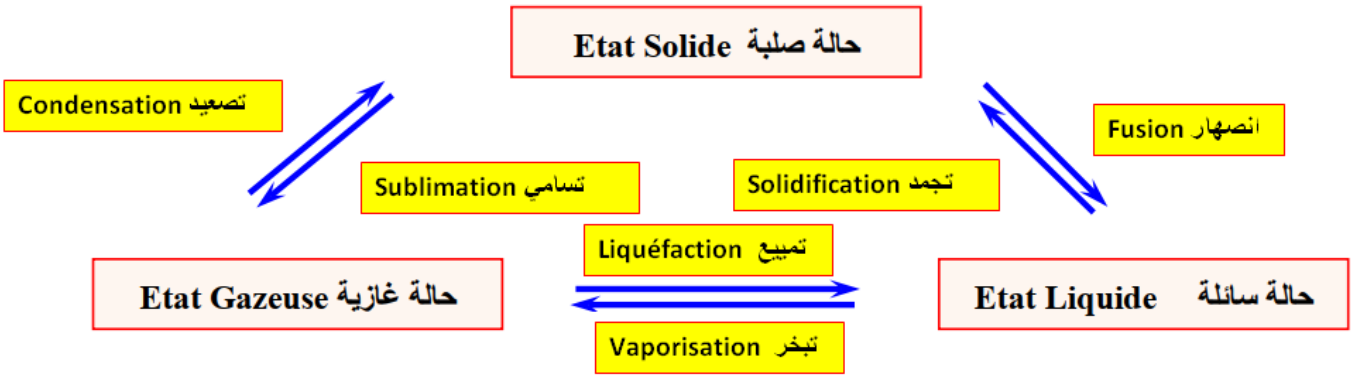
مثل: تفاعل معدن الصوديوم مع الماء.

$$Na + H_2O \xrightarrow{\text{تلقائي}} NaOH + H_2 \nearrow$$

***4-2- التحولات الغير التلقائية*: و هي التي تحدث عكس اتجاه العملية التلقائية أي تستوجب تدخل خارجي لتغيير النظام.**

$$NaOH + H_2 \xrightarrow[\text{طاقة كهربائية}]{\text{غير تلقائي}} Na + H_2O$$

5- التحولات الفيزيائية للمادة:



6- أطوار المادة: الطور هو كل جزء متجانس تتألف منه الجملة أو النظام.

مثال:

- خليط من الغازات (H_2, O_2, N_2 .....) ← خليط متجانس ← عدد الأطوار 1.
- خليط سائل ← متجانس مثل ماء + كحول ← أحادي الطور.
  ← غير متجانس مثل ماء + زيت ← عدد الأطوار 2.
- خليط صلب: عدد الأطوار هو مجموع المواد المتشكلة ألا في حالة تشكل بلور من مجموع المواد المتفاعلة.

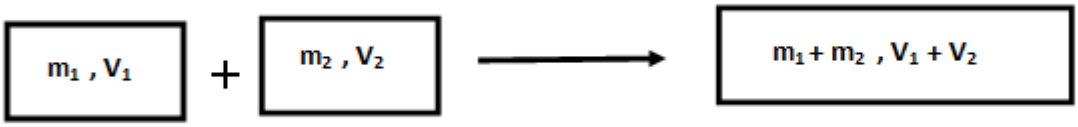
$$Fe + C \rightarrow FeC$$

7- المتغيرات و دوال الحالة: المتغيرات هي المقادير الفيزيائية التي تدخل في وصف حالة النظام.

7-1- المتغيرات الممتدة (الأمتدادية) : و هي كل المتغيرات المتناسبة مع كمية المادة لنظام متجانس مثل : الكتلة , الحجم, الطول , الطاقة..... و هي تجميعية .

مثال: المتغيرات m و V

عند جمع نظامين من نفس الطبيعة نحصل على نظام جديد كتلته وحجمه هما على التوالي مجموع كتلتي وحجمي النظامين.



أذن الحجم و الكتلة هما متغيرات ممتدة.

7-2- المتغيرات المكثفة (الضمنية) : و هي تلك الخواص المستقلة عن كمية المادة أو المواد المحتواة في النظام, أو هي الخواص الغير متناسبة مع كمية المادة, و هي غير تجميعية عند جمع نظامين أو دمجهما مثل: درجة الحرارة , الضغط , الكتلة الحجمية.

فمثلا:

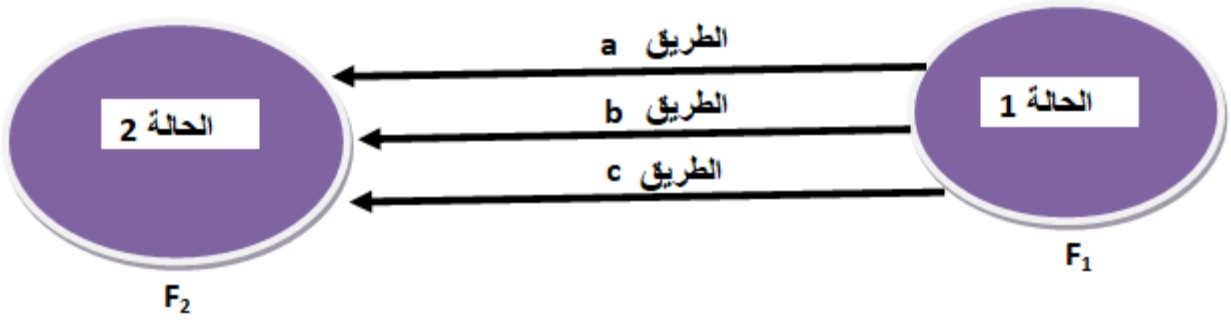
- **الكتلة الحجمية للبنزين هي نفسها سواء في 1 مول أو 10 مول.**
- **تركيز الملح في ماء البحر هو نفسه سواء في قطرة أو 1 لتر.**
- **عند خلط ماء درجة حرارته 20 ℃+ ماء درجة حرارته 50 ℃ لا نحصل على ماء درجة حرارته 70 ℃ .**

و نلخص بعض المتغيرات في الجدول التالي:

المتغيرات الممتدة	المتغيرات الضمنية
• الطول L	• الضغط P
• الحجم V	• درجة الحرارة T
• المساحة S	• الكثافة d
• الكتلة m	• الكتلة الحجمية ρ

7-3- دالة الحالة: هي عبارة عن دالة رياضية وجدت لتعريف حالة النظام, فتغيرها مستقل عن المسار المسلوك للانتقال من الحالة A إلى الحالة B.

أو بتعبير أخر هو أن الدالة تهتم بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية للنظام, أما رياضيا فيعني أن المشتقات المتبادلة لمتغيرات الدالة متساوية.



أذا كانت F دالة حالة $\Leftarrow \Delta F = F_2 - F_1$ مهما كان الطريق المسلوك a, b أو c, و يكون ΔF مستقلا عن طريقة التحول

فمثلا: العمل w ليس بدالة حالة $\Leftarrow w = F \times L$ أذن العمل يتعلق بالمسار المتبع

القوة الانتقال

$$\int_1^2 \partial w = w \neq \Delta w$$

مثال: لتكن الدالة التالية: $f(x,y) = x^2y + y^3$

برهن أن f هي دالة حالة.

$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$df(x,y) = (2xy)dx + (x^2 + 3y^2)dy$$

حساب المشتقات المتبادلة: F_2

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right]_x = 2x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right]_y = 2x = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

إذن المشتقات المتبادلة متساوية فيما بينها, و بالتالي المعادلة التفاضلية تامة $\Longleftarrow$ f(x,y) دالة حالة.

نأخذ مثال أخر: $f(x,y) = xy^2 + y^3$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = y^2 dx + (2xy + 3y^2)dy$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial xy} = 2y \,, \frac{\partial^2 f}{\partial yx} = 2y$$

و بالتالي f(x,y) دالة حالة

8- معادلة الغازات المثالية:

8-1- الغاز المثالي: هو كل غاز تنعدم فيه التفاعلات المتبادلة بين مكوناته(جزيئاته) أي أن الشروط الواجب توفرها في الغاز لكي يعتبر مثالي أو كامل هي:

- حجم جزيئاته مهمل بالنسبة للوعاء الذي يحويه (تحت ضغط منخفض).
- التصادمات بين جزيئات الغاز مرنة وقوى التجاذب مهملة.
- حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية.

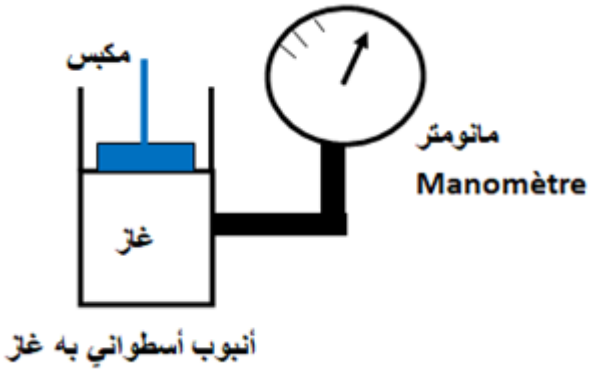
8-2- متغيرات الغاز:

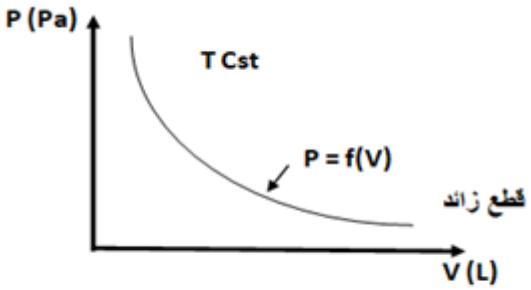
- الضغط P.
- درجة الحرارة T.
- الحجم V.
- كمية المادة (كتلة أو عدد المولات) $(\text{عدد المولات})n = \frac{m\ (\text{الكتلة})}{M\ (\text{الكتلة المولية})}$

و هناك مجموعة من القوانين تميز الغازات المثالية وهي:

8-2-1- العلاقة بين الضغط والحجم (قانون بويل ماريوط) :

تجربة: *يوضع غاز داخل أسطوانة مزودة بمكبس. ثم نقوم بتسجيل قيمتي الضغط و الحجم بعد كل انضغاط و ذلك بثبوت درجة الحرارة و كمية المادة.*





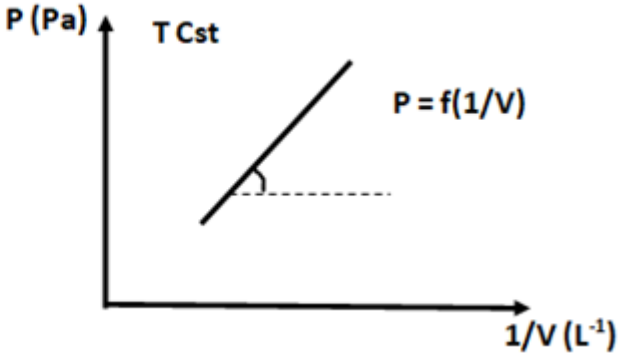
هناك علاقة عكسية أي كلما زاد الضغط نقص الحجم.

علاقة خطية

$$P = a \times \left(\frac{1}{V}\right) \Longrightarrow PV = a$$

حيث a هو ثابت و هو الميل

$$P_i V_i = a$$



الاستنتاج:

بثبوت درجة الحرارة فأن الجداء PV لنفس الكمية من الغاز تبقى ثابتة.

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \cdots \ldots \ldots Cst$$

مثال: **عينة من غاز حجمها 75 L عند الضغط 5 atm و درجة الحرارة 0 ℃ , نضغط بثبوت درجة الحرارة حتى يصبح حجمها 30L فماهو الضغط النهائي للغاز.**

الحل:

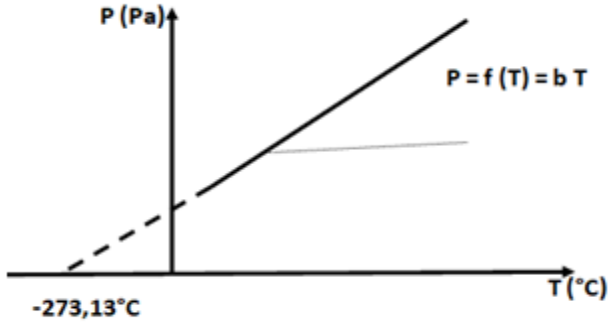
$$T\ Cst \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{5 \times 75}{30} = 12,5\ \text{atm}$$

8-2-2- العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة (قانون غاي لوساك) :

تجربة: *في هذه الحالة نقوم بتثبيت كمية المادة و الحجم و نقوم بتغيير درجة الحرارة و نقرأ قيمة الضغط في كل تغير.*

$b = \frac{\text{المقابل}}{\text{المجاور}}$ هو الميل

$P = b.T\ (V\ Cst) \Rightarrow \frac{P_i}{T_i} = b$ قانون غاي لوساك



مثال: وعاء سعته 10L مملوء بالغاز عند ضغط 2 atm و درجة الحرارة 0 ℃ , فإذا قمنا بتسخين هذا الغاز بثبوت حجمه, ماهي درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط الغاز يساوي 2,5atm.

الحل:

$$V\ Cst \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{P_2.T_1}{P_1} = \frac{2,5 \times 273}{2} = 341\ K$$

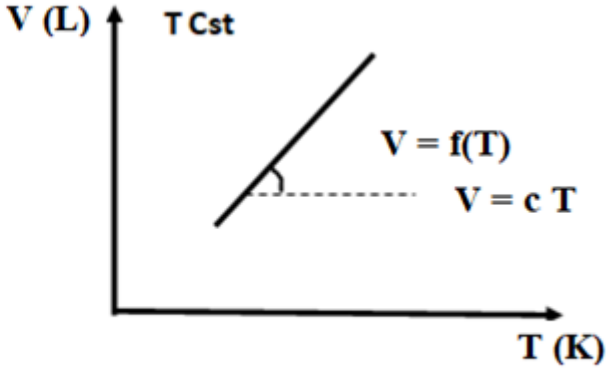
8-2-3- العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة (قانون شارل) :

في هذه التجربة نقوم بتثبيت الضغط وكمية المادة و نغير درجة الحرارة, هذا التغيير في درجة الحرارة يوافقه تغير في الحجم.

$V = c.T$; c ثابت = الميل

$V_i = c.T_i$; $P\ Cst$

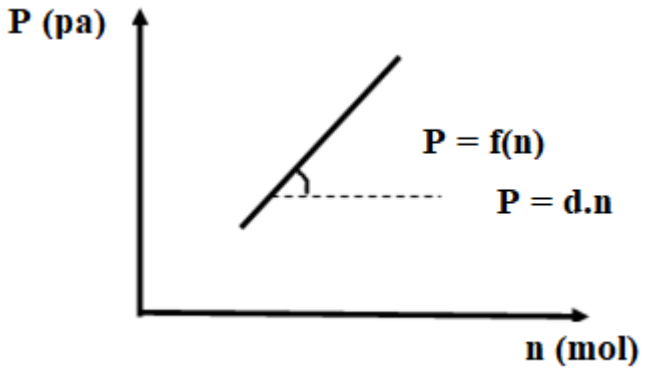
$\frac{V_i}{T_i} = c\ \ Cst$ و تسمى علاقة شارل



8-2-4- العلاقة بين الضغط وكمية المادة (P = f(n)) :

نقوم بتثبيت الحجم و درجة الحرارة ونغير في كل مرة عدد مولات الغاز, ونقرأ في كل مرة قيمة الضغط.

$$P = d.n \Longrightarrow \frac{P_i}{n_i} = d = Cst = \text{الميل}$$



القانون العام للغازات المثالية

من العلاقات السابقة نجد:

$$\begin{cases} P.V = a \\ \frac{P}{T} = b \\ \frac{V}{T} = c \\ \frac{P}{n} = d \end{cases}$$

أي أن P يتناسب عكسا مع V و طردا مع T و n

$$P = \frac{Cst\,.\,T.n}{V} \Longrightarrow P = \frac{R.T.n}{V} \Longrightarrow PV = RTn$$

$R = Cst$ ثابت الغازات المثالية

و قد لوحظ بالتجربة أن الغازات المثالية تحقق ما يلي:

- **1 مول من هذه الغازات عند الشروط النظامية من الضغط و درجة الحرارة (0 ℃, 1 atm) يشغل حجما قدره 22,4 L.**
- **1 مول من هذه الغازات يحتوي على $6,023.10^{23}$ جزيء ويعرف هذا العدد بالعدد أفوقادرو.**

إذن:

$$PV = nRT \Longrightarrow R = \frac{PV}{nT}$$ معادلة الحالة للغازات المثالية

وحدة وقيمة الثابت العام للغازات المثالية R :

عند تعيين قيمة R يجب اختيار الوحدات المناسبة للثابت اذ لها أهميتها عند استعماله في الحسابات الفيزيائية.

و وحدته بشكل عام هي: وحدة طاقة ×كلفن$^{-1}$× مول$^{-1}$

حيث:

$$R = \frac{PV}{nT} \Longleftarrow \text{طاقة}$$

$$(\text{الضغط})P = \frac{F\ (\text{القوة})}{S\ (\text{السطح})} = F(\text{القوة}) \times \text{المسافة}^{-2} = N.m^{-2} = pa\ (SI)$$

$$(\text{الحجم})V = m^3\ (SI)$$

$$PV = N.m^{-2}.m^3 = N.m = \text{القوة} \times \text{الأنتقال} = w\ (\text{العمل}) = \text{طاقة}\ (J)$$

$$J\ (SI) = N.m = Pa.m^3$$

وحدات الضغط:

$$1\ atm = 1,01325\ bar = 1,01325.10^5\ Pa$$

$$1\ atm = 760\ mmHg = 760\ Torr$$

$$1\ atm = 10^5\ Pa$$

بالنسبة للحجم V :

$$1\ L = 10^{-3}\ m^3$$

بالنسبة لدرجة الحرارة, ففي القوانين الترموديناميكية T (K).

و منه :

$$R = \frac{\text{طاقة}}{\text{درجة حرارة} \times \text{مول}} = \text{طاقة} \times K^{-1} \times \text{مول}^{-1}$$

و تأخذ الطاقة وحدات عديدة ' يمكن أن تكون: J atm.L ; cal ; erg ;

$$1\ atm\ .L = 1,01325.10^2\ \underline{Pa.m^3} = 1,01325.10^2\ J = 22,24\ cal$$

J

حيث:

1 cal = 4,185 J

1 J = 10^7 erg

و بالتالي يأخذ الثابت R القيم التالية:

$$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$R = 8,314\ Pa.m^3.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$R = 0,082\ atm.L.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$R = 1,987 \approx 2\ cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

9- قانون الضغوط الجزيئية (قانون دالتون):

ليكن خليط مكون من عدة غازات داخل وعاء حجمه V, تحت درجة حرارة T, و يخضع لضغط P_T.

نرمز بالرمز n_i لعدد مولات الغاز i.

يعرف الضغط الجزئي للمكون i بأنه الضغط الذي يؤثر به هذا الغاز على جدران الوعاء و كأنه يحتله لوحده, و نرمز له بالرمز P_i.

لدينا:

$$\begin{cases} P_T V = n_T RT \\ P_i V = n_i RT \end{cases}$$

مجموع هذه الغازات يسلك سلوك غاز مثالي

V: حجم الوعاء.

P_T : الضغط الكلي.

n_T: عدد المولات الكلية (مجموع الغازات) $= \Sigma\ n_i$

بالقسمة نجد:

$$\frac{P_T}{P_i} = \frac{n_T}{n_i} \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n_T}.P_T$$

$$\frac{n_i}{n_T} = \frac{\text{عدد مولات الغاز } i}{\text{عدد المولات الكلية}} = x_i \text{ (الكسر المولي)}$$

$$\text{حيث : } \quad 0 \leq x_i \leq 1 \text{ و } \Sigma x_i = 1$$

و بالتالي:

$$P_i = x_i.P_T \quad \text{قانون دالتون}$$

$$P_T = \frac{n_T}{V}RT = \frac{(n_1 + n_2 + \cdots..)}{V}RT = \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT \ldots\ldots = P_1 + P_2 + \cdots.$$

$$P_T = \Sigma P_i \quad \text{الضغط الكلي للخليط الغازي يساوي مجموع الضغوط الجزيئية}$$

و لحساب الضغط الجزئي لغاز من هذا الخليط نقوم بعزل كل غاز في وعاء له نفس الحجم الكلي V و تحت نفس درجة الحرارة T.

مثال:

ليكن خليط غازي مكون من :

0,15 g من H_2

0,7 g من N_2

0,35 g من NH_3

تحت ضغط كلي يساوي 1 atm و درجة الحرارة 27 ℃.

- **احسب الكسر المولي لكل غاز.**
- **احسب الضغط الجزئي لكل غاز.**

الحل:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \; ; \; n_T = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{0,15}{2} = 0,075\ mol$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0,7}{28} = 0,025\ mol$$

$$n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{0,34}{17} = 0,02\ mol$$

$$n_T = 0,075 + 0,025 + 0,02 = 0,12\ mol$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{0,075}{0,12} = 0,625$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0,025}{0,12} = 0,208$$

$$x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_T} = \frac{0,02}{0,12} = 0,167$$

- **حساب الضغوط الجزيئية:**

حسب دالتون $\mathrm{P_i} = x_i \,.\, P_\mathrm{T}$

$$\mathrm{P}_{H_2} = x_{H_2} \,.\, P_\mathrm{T} = 0,625.1 = 0,625\ atm$$

$$\mathrm{P}_{N_2} = x_{N_2} \,.\, P_\mathrm{T} = 0,208.1 = 0,208\ atm$$

$$\mathrm{P}_{NH_3} = x_{NH_3} \,.\, P_\mathrm{T} = 0,167.1 = 0,167\ atm$$