

الفصل الأول: مفاهيم عامة في الديناميكا الحرارية

تعريف:

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.

وتتكون كلمة **thermodynamique** من مقطعين: كلمة thermo وتعني الحرارة وكلمة dynamique وتعني الحركة وبالتالي تعرف الديناميكا الحرارية بأنها ذلك العلم الذي يكون محور دراستها التغيرات والتبادلات الطاقية التي تصاحب التحولات الفيزيائية والكيميائية الحادثة بين النظم المدروسة أو النظام والوسط الخارجي.

وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية على مبدئين اساسيين، المبدأ الأول (يدرس التغيرات الطاقية التي تصاحب مختلف الظواهر الفيزيائية والكيميائية)، المبدأ الثاني (يتنبأ بإمكانية حدوث التحول التلقائي لهاته الظواهر بدون أي تأثير من الوسط الخارجي) وهناك نوعان من الديناميكا الحرارية

الديناميكا الحرارية الكلاسيكية (**thermodynamique classique**) وفيها يتم دراسة معاملات ديناميكية محددة من خلال الخواص العينية للأنظمة (الماكروسكوبية) دون الحاجة لسلوك التركيب الداخلي للبنية الذرية أو الجزيئية للمادة المكونة للنظام ولا الطريق أو الميكانيكية التي تتم بها التحولات.

-الديناميكا الحرارية الإحصائية (**thermodynamique statistique**)

وفيها يتم دراسة معاملات ديناميكية محددة من خلال خواص الأنظمة على المستوى الجزيئي والمجهري (الخواص الميكروسكوبية) وتهتم بميكانيكية حركة الجزيئات داخل الأنظمة

المصطلحات المستعملة في الديناميكا الحرارية

1. تعريف النظام: (Système)

هو ذلك الجزء من الكون الخاضع للدراسة التجريبية والذي المتكون عادة من كمية أو كميات محددة أو مواد معينة وتفصله عن باقي أجزاء الكون (الوسط الخارجي) حدود قد تكون حقيقية أو وهمية.

2. الوسط الخارجي: (Milieu extérieur)

هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل.

3. حدود النظام:

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

مثال:

عند إضافة محلول حمض الهيدوكلوريك (HCl) إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في كأس زجاجي فإن

* **النظام** هو محلول الحمض والقاعدة

* **حدود النظام** هي جدران الكأس

* **الوسط الخارجي** هو باقي الكون حول النظام

أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط:

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

مثال: سيارة تتبادل المادة مع الخارج (بنزين- غاز التسرب) وتنتج الحرارة (الاحتكاك مع الأرض) وكذلك تنتج عملا ميكانيكيا.

ب- **النظام المغلق: (Système fermé)** هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على شكل حرارة أو عمل.

مثال: قدر مغلق به ماء يغلي، حيث يتبادل الحرارة ولا يتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي

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

مثال: ترمس يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة بدون فقدان في الكمية أو الطاقة.

ملاحظة

يقال عن النظام أنه **متجانس**: إذا كان يحتوي على طور واحد. ويقال إن النظام **غير متجانس** إذا احتوى على أكثر من طور، يكون الطور اما غازي أو سائلا أو صلبا.

- في حالة الغازات يكون النظام دائما متجانسا لأن الغازات قابلة للامتزاج مع بعضها.
- اما في حالة السوائل يكون النظام إما متجانس أو غير متجانس حسب قابلية السوائل للامتزاج.

حالة النظام ومتغيرات الحالة (état d'un système et variables d'état)

في الغالب اهتمام الديناميكا الحرارية ينحصر بالصفات والخواص العينية للمادة. وبالتالي يمكن وصف حالة منظومة ما بصورة تامة بدلالة بعض الكميات العينية (خواص فيزيائية وكيميائية قابلة للقياس) مثل الكتلة

(m)، كمية المادة (n) ودرجة الحرارة (T) والضغط (P) و الحجم (V) ، والتي تسمى بمتغيرات الحالة (Variables d'états) .

وتصنف متغيرات الحالة إلى نوعان

أ- متغيرات شاملة: (Variables extensives)

هي المتغيرات التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة، الحجم، الطاقة الداخلية، الانتروبي، الطاقة الحرة ومساحة السطح وهي تجميعية أي ان القيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها.

ب- متغيرات مركزة (Variables intensives)

هي المتغيرات التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط، درجة الحرارة، الكثافة، التركيز، اللزوجة، الكتلة الحجمية. كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها.

ملاحظة

من الممكن أن تصبح احدى المتغيرات التمديدية خاصية مركزة فمثلا الكتلة والحجم اللذان هما خاصيتان تمديديتان فان حاصل قسمتهما يعطي الكتلة الحجمية التي هي خاصية مركزة

➤ مفهوم الضغط

الضغط هو قوة يتم تطبيقها عمليا على سطح جسم ما. وحدة الضغط الدولية "باسكال" وتناسب واحد "نيوتن" على متر مربع ($1\text{Pa} = 1\text{ N/ m}^2$)

$$P = \frac{F}{S}$$

➤ الضغط الجوي هو الضغط الناتج عن عمود من الزئبق طوله 76cm عند الدرجة 0°C

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{\rho vg}{S} = \frac{\rho shg}{S} = \rho hg$$

g: الجاذبية الأرضية ρ : الكتلة الحجمية للزئبق ; h: ارتفاع العمود

➤ العلاقة بين الجو والباسكال

سبق وأن قلنا أن واحد جو يوافق الضغط الناتج عن عمود من الزئبق طوله 76cm الكتلة الحجمية للزئبق ρ ($\rho=13.6\text{ g/cm}^3$) فنجد

$$P = \rho hg$$

$$1\text{atm} = 13600 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 0.76\text{m} \times 9.8\text{N/Kg}$$

$$1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N /Kg}$$

$$1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

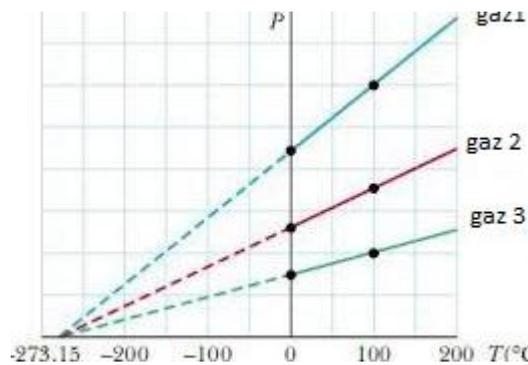
$$1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr}$$

➤ درجة الحرارة المطلقة

هي درجة الحرارة المقاسة على أساس الصفر المطلق (والذي تم اكتشافه من قبل العالم لورد كلفن) ، ووحدتها كلفن (K)

- باستخدام مقاييس الحرارة الغازية التي تعتمد على تغير الضغط مع درجة الحرارة بثبات حجم الغاز، وبرسم منحنى بياني يمثل تغير ضغط الغاز مع درجة حرارته بالتجربة من أجل غازات مختلفة، فقد وجد أن جميع ممددات هذه الخطوط تلتقي في نقطة واحدة على الطرف السالب لدرجات الحرارة وهي نقطة الصفر المطلق (-273.15°C) .



الشكل يوضح منحنيات تجريبية لتبعية ضغط الغاز لدرجة حرارته (مع ثبات حجم الغاز). يلاحظ من هذه المستقيمات العائدة لثلاث غازات مختلفة أن ضغط الغاز يتناقص مع تناقص درجة الحرارة ويؤول الضغط لجميع أنواع الغازات إلى الصفر عند درجة الحرارة (-273.15°C)

- واستخدمت هذه النتيجة قاعدة لتدريج سلم درجات الحرارة المطلقة، حيث اعتبرت درجة الحرارة ($0\text{K} = -273.15^\circ\text{C}$) على أنها درجة الصفر المطلق أو صفر كلفن. والعلاقة بين الصفر المطلق

$$\text{والصفر المئوي وفق المعادلة الآتية} \quad T(K^\circ) = t(C^\circ) + 273.15$$

حيث : t درجة الحرارة بالتدريج المئوي، و T درجة الحرارة المطلقة

الغاز المثالي أو الكامل و الغاز الحقيقي:

يتمثل الغاز بصفة عامة من جزيئات موجودة في تحرك دائم، طاقته الداخلية عبارة عن مجموع طاقة حركة الجزيئات، طاقة دوران الجزيئات وطاقة اهتزاز الجزيئات حول روابطها.

أ- الغاز المثالي أو الكامل:

الغاز المثالي هو غاز مفترض ولاوجود له في الطبيعة يخضع لمعادلة الحالة تماما من حيث العلاقة

$$pv=nRT$$

- P : ضغط الغاز (Pa)
- V : حجم الغاز (m^3)
- n : عدد المولات الغاز (مول)
- R : ثابت الغازات العام (J/mole.K)
- T : درجة الحرارة المطلقة (K)

الشروط الواجب توفرها في الغاز لكي يعتبر مثاليا هي:

- حجم الجزيئات صغير جدا ولذا يهمل بالنسبة لحجم الإناء الحاوي له،
- التصادم بين الجزيئات مرن. (élastique) وعند التصادم تنتقل الطاقة من جزيئة الى اخرى اي ان معدل الطاقة الكلية لدقائق الغاز يكون ثابت.
- انعدام قوة التجاذب بين الجزيئات اي ان ($E_p=0$).
- تكون في حالة حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية

تتبع قوانين الغازات المثالية، علاقات رياضية بسيطة، تعبر عن الارتباط الوثيق بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات الغرامية (المولات)

قانون بويل ماريوت : loi de Boyle Mariotte

وجد العالم بويل، عام (1660)، والعالم ماريوت عام (1679)، بالاعتماد على التجربة، وباستعمال غازات مختلفة، أن حجم كمية معينة ($m = \text{const.}$) من غاز متواجد في حيز ما، يتناقص بزيادة الضغط عليه في درجة حرارة معينة، وقد صيغت نتائج التجارب بقانون، عرف بقانون بويل – ماريوت، وهو ينص:

عند ثبات درجة الحرارة ($T = \text{cte}$) يتناسب حجم مقدار معين من الغاز مع الضغط الواقع عليه تناسبا عكسيا

$$(P \propto \frac{1}{V})$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = \text{cte}$$

قانون غي لوساك: loi de Gay Lussac

وجد العالم غاي لوساك، عام (1902)، تغيرات كبيرة في ضغط الغازات لدى تسخينها في حجم ثابت، وتوصل، بعد دراسات وتجارب حول هذه التغيرات، إلى القانون التالي، الذي يعرف باسمه، وهوينص: يتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة ($P \propto T$) عند ثبات الحجم ($T = cte$).

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = cte$$

قانون شارل: loi de Charle

وجد العالم شارل، عام (1787)، تغيرات كبيرة في حجوم الغازات، لدى تسخينها تحت ضغط ثابت، وتوصل، بعد دراسات وتجارب حول هذه التغيرات، إلى القانون التالي الذي يعرف باسمه، وهو ينص: يتناسب حجم كتلة محددة من غاز طردياً مع درجة الحرارة الموجود عليها ($V \propto T$) عند ثبات الضغط ($P = cte$).

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = cte$$

قانون أفوغادرو

عبر العالم أفوغادرو، عام (1811)، عن علاقة تربط بين عدد الجزيئات وحجمها في الطور الغازي، بواسطة القانون الذي ينص: تحتوي الحجوم المتساوية لغازات مختلفة، في الشروط نفسها من الضغط من درجة الحرارة على نفس العدد من الجزيئات. وهذا يعني أن عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فإن حجم الغاز يتناسب طردياً مع كميته ($V \propto n$).

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = cte$$

ففي الشرطين النظاميين ($T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$) فإن الحجم المولي يساوي إلى 22.4 لتر.

قانون دالتون للضغوط الجزئية

ينص قانون دالتون على أن الضغط الكلي لخليط من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية لكل غاز في الخليط على شرط أن لا يحدث تفاعل بينها

التعبير الرياضي لقانون دالتون

-ويمكن التعبير رياضياً عن قانون دالتون كالتالي:

$$P_{tot} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

وهذا يعني أن الضغط الجزئي الناتج من غاز موجود مع مجموعة من الغازات دون أن تتفاعل كيميائياً يساوي ضغط الغاز بمفرده. وبذلك سوف نتعامل مع كل غاز في مزيج من الغازات كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود

$$P_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad ; P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$P_{totale} = \frac{n_{totale} RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} = P_1 + P_2$$

$$P_{tot} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \chi_i$$

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P_{tot}$$

حيث: χ_i هو الكسر المولي ; P_i الضغط الجزئي ; P_T الضغط الكلي

قيمة الثابت العام للغازات المثالية R

في الشرطين النظاميين ($T=0^\circ C$, $P=1 \text{ atm}$). الحجم المولي يساوي الى 22.4 لتر

$$R = \frac{PV}{nT} \quad \text{لدينا}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.082 \text{ l. atm/mol.K}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.31 \text{ joule. mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$$

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ joule} \Rightarrow R = 1.98 \text{ Cal. mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$$

ب-الغازات الحقيقية

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

- ان المعادلة العامة للغازات تطبق على حالة الغاز المثالي والتي تأخذ الشكل $PV=nRT$, في حين الغاز الحقيقي لا تنطبق عليه شروط الغاز المثالي فهو يحدد عنها بعاملين جعلت من المعادلة اعلاه غير صحيحة وتحتاج الى التعديل وهناك اثنان كالاتي

-**الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات**: الحجم المقاس V 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_{ideale})

$$V = V_{ideale} + nb$$

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:

$$V_{ideale} = V - nb$$

-**الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات**: الضغط المثالي P_{ideale} هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، P الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار ΔP

$$P_{ideale} = P + \Delta P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط ΔP مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام وكلاهما يتناسب مع

$$\frac{n}{V} \text{ التركيز } \text{ ويحتاج الاصطدام الواحد جزيئين أي } \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

حيث a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عملياً.

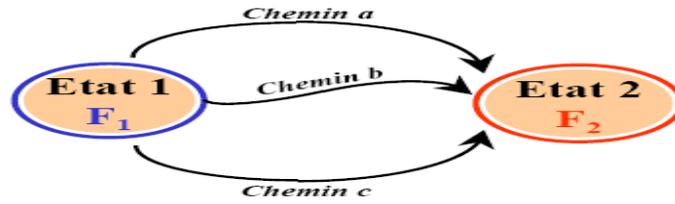
$$\Delta P = a \frac{n^2}{V^2}$$

وبجمع هذه المصطلحات نحصل على معادلة فان دير فالز: **van der Waals**

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

دوال الحالة (les fonctions d'états)

نقول عن دالة أنها "دالة حالة" إذا كان التغير الذي يطرأ عليها نتيجة تغير حالة المنظومة يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية وليس على الطريق المسلوک أو الأسلوب الذي أنجز به التغير من الحالة (1) إلى الحالة (2).



$$\Delta F = F_2 - F_1$$

الخواص الرياضية لدالة حالة

لتكن الدالة $Z = f(x, y)$ ، نقول عن الدالة Z أنها دالة حالة إذا تحقق الشرط الرياضي و هو ان يكون تفاضل

دالة الحالة تاما ودقيقا (D.T.E)

تفاضل الدالة Z يكون من الشكل:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

ومن اجل ان يكون dz تفاضل تام ودقيق يجب أن يتحقق التالي:

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

مثال

$$v = \frac{nRT}{P}$$

معادلة الحالة لغاز تعطى بالعلاقة التالية

بين ان الدالة $V=f(T, P)$ هي دالة حالة

• V دالة حالة إذا تحقق الشرط الرياضي و هو ان يكون تفاضل dV تاما ودقيقا (D.T.E)

$$dv(T, P) \text{ D.T.E} \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{nRT}{p^2}\right)_T\right]_p = -\frac{nR}{p^2}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nR}{p}\right)_p\right]_T = -\frac{nR}{p^2}$$

الطرفان متساويان إذن V هي دالة حالة

حالات التوازن:

نقول عن جملة ما انها في حلة توازن عندما خصائصها لا تتغير. نستطيع ان نذكر في هذه الحالة ثلاثة انواع من التوازن:

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

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

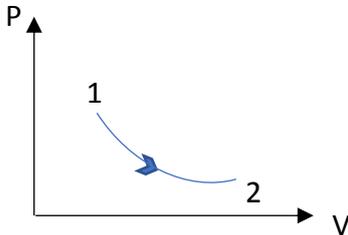
ج- الاتزان الحراري: ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في **القانون الصفري للديناميكا الحرارية** الذي ينص على أنه: إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما.

التحولات الترموديناميكية:

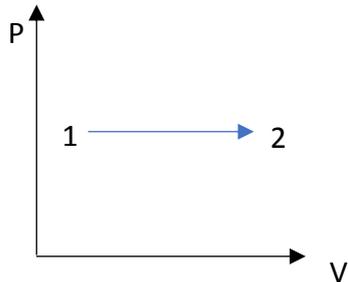
هي العمليات المصحوبة بتغيير في قيمة مقدار أو أكثر ترموديناميكي مثل الضغط، التركيز، درجة الحرارة، الطاقة الداخلية يحدث التغير في حالة النظام عند ظروف مختلفة، نلخصها في الاتي:

**التحول الأيزوثيرم (Transformations isothermes T=cte):**

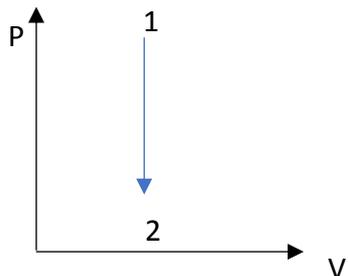
هو تحول يحدث عند ثبات وتساوي درجة الحرارة

**التحول الايزوباري (Transformations isobares P=cte):**

هو تحول يحدث عند ضغط ثابت.

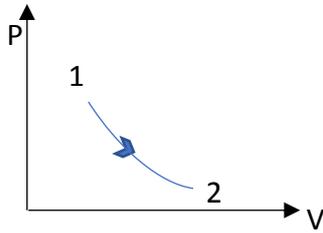
**التحول الأيزوكوري (Transformations isochores V=cte):**

هو تحول يحدث عند حجم ثابت.

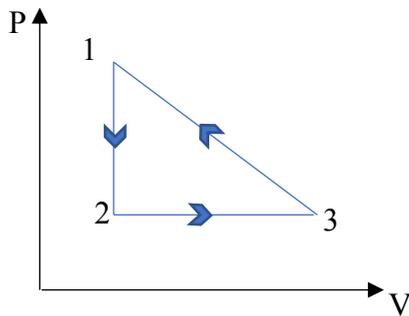


تحول أديباتيكي (كظوم) : (Transformation adiabatiques $Q=0$)

وهو تحول لا يفقد النظام أو يكتسب خلاله طاقة حرارية من الوسط (عدم انتقال وتبادل الحرارة)

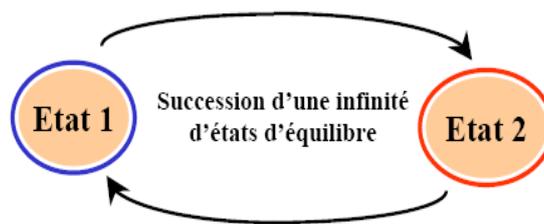
**التحول الحلقي:**

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).

**التحول العكوس**

هو تحول بطيء ومتكون من عدد لانهاضي من المراحل المتعاقبة والمتناهية في الصغر وتكون المنظومة في كل مرحلة من هذه المراحل في حالة توازن ترموديناميكي.

هو تحول يمكن عكسه عند أي مرحلة من مراحل تطوره، ولا يكون فجائيا وهو مثالي واقتراضي ويصعب تحقيقه وفيه تعود الجملة إلى حالتها الابتدائية.



La transformation se produit d'une manière lente

التحول الغير العكوس

وهو تحول سريع وفجائي ويتم في مرحلة واحدة ولا يمكن عكسه. والتحويلات الطبيعية التلقائية هي تحولات غير عكوسة باعتبار أنها لا تتطور إلا في اتجاه واحد.