

النظام الترموديناميكي Le Système Thermodynamique

I- تعاريف:

أ- معنى كلمة ترموديناميك:

إنَّ كلمة ترموديناميك تجعلنا نُفكِّرُ بسهولة في ظاهرة تحتوي على أثر حراري وميكانيكي معاً.

فمثلاً: عندما يحدث لجسم تحوُّل فيزيائي أو كيميائي، فإنَّ هذا التَّحوُّل يكون مصحوباً بصفة عامّة بأثر حراري مثل التبريد أو التسخين، أو أثر ميكانيكي كالانتقال أو التمدُّد لهذا الجسم. وبالتالي هناك تحوُّلات للطاقة بسبب ما يحدث داخل هذا الجسم، وهذه التَّحوُّلات يُمكن قياسها بواسطة درجة الحرارة، والحجم والطول... إلخ. هذه التَّحوُّلات في الطاقة يُمكن التعبير عنها بواسطة معادلات ترموديناميكية التي هي موضوع برنامجنا.

ب- النظام: Le Système

هو مجموعة من المواد يُحتمَلُ أن تتفاعل كيميائياً أو لا تتفاعل.
وهو مجموعة من الأجسام الموضوعية تحت الدراسة من قِبَلِ الباحث المُجَرَّب.

ج- الوسط الخارجي: Milieu Extérieur

ويحتوي على كُلِّ ما هو خارج عن النظام.

أمثلة:

- أ- دراسة ذوبان ملح في الماء. فإنَّ:
 - النظام يُساوي المحلول.
 - الوسط الخارجي يُساوي كُلِّ ما هو غريب عن المحلول بما في ذلك الإناء.
- ب- دراسة انضغاط غاز في أسطوانة معدنية:
 - النظام يُساوي الغاز.
 - الوسط الخارجي يُساوي كُلِّ ما هو خارج عن الغاز. أي ما يُحيط به من (أسطوانة ومكبس).
- ج- انضغاط غاز في بالون من المطاط:
 - النظام هنا يُساوي الغاز + البالون لأنَّ الضغط يتعلَّق بالغاز والبالون.
 - الوسط الخارجي هو كُلِّ ما يُحيط بالبالون.

د- النظام المعزول: Système Isolé

هو النظام الذي لا يحدث فيه أي تبادل مع الوسط الخارجي سواء كان في المادة أو العمل أو الحرارة.

II - حالة نظام: Etat d'un système

- إن معرفة بعض خواص النظام تسمح لنا بتعيين حالته دون شك في أي لحظة.
- وأي تغير في هذه الخواص يتعلّق بتطور هذا النظام. أي تتغير حالته.
- والخواص المميزة لحالة النظام تُدعى بمتغيرات الحالة.

III - متغيرات الحالة: Les variables d'état

يُمْكِنُ أَنْ نعرف حالة نظام بمعرفة ما يلي:

- الكُتلة: La masse مقياس بالـغرام (g) أو مُمَثَّلة بعدد المولات (n).
 - التركيب في حالة الخلاط.
 - الحجم.
 - الضغط.
 - درجة الحرارة.
- هذه المتغيرات تكون غير مستقلة. فمثلاً: في حالة غاز مثالي، تكون هذه المتغيرات مرتبطة ببعضها بالعلاقة:

$$PV = nRT$$

ونلاحظ أنه بمعرفة ثلاثة متغيرات يُمكن إيجاد المتغير الرابع. وبالتالي تعريف النظام.

ومتغيرات الحالة نوعان:

أ- المتغيرات الممتدة: Variables extensives

وتتعلّق بكمية المادة، كما أنّها كميات يمكن إضافتها مثل: الكتلة - الحجم.

ب- المتغيرات المنتشرة: Variables intensives

وهي متغيرات لا تتعلّق بالكتلة، كما أنّها غير مضافة، مثل: الضغط - درجة الحرارة.

1- الكتلة والتركيب: Masse et composition

نقاس كتلة نظام بالـغرام (g)، ويُعبّر عنها أحياناً بعدد المولات:

$$n = m/M$$

M : الكتلة المولية.

m : الكتلة.

والمول هو كمية المادة المحتواة في 6.023×10^{23} جزيء.

2- الخليط: Le Mélange

ويوجد عدة طرق للتعبير عن الخليط مثل:

أ- التركيز الكتلي: Concentration massique

وهو عدد الغرامات من المادة الذائبة في لتر من المحلول، ويُعبّر عنه بـ: (g/l)

ب- التركيز المولاري: Molarité

وهو عدد مولات المادة الذائبة في لتر من المحلول، ويُعبّر عنه بـ: (mol/l)

ج- التركيز المولالي (أو المولالية): Molalité

وهو عدد مولات المادة الذائبة في $(1 kg)$ المَحَلّ النقي، ويُعبّر عنها بـ: (mol/kg)

د- النظامية: Normalité

وهي عدد المكافئات الغرامية من المادة الذائبة في لتر من المحلول، ويُعبّر عنها بـ: $(eq. g/l)$

هـ- الكسر المولي: Fraction Molaire

إذا كان لدينا: n_i هو عدد مولات مُكون (i) لمحلول، و n هو عدد المولات الكلي لمُكونات هذا المحلول، فإنّ الكسر المولي X_i لإحدى هذه المكونات (i) هو:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n} \quad \sum n_i = n \quad \sum X_i = 1$$

و- الضغط الجزئي: Pression partielle (حالة خليط من الغازات المثالية)

وبالتعريف: الضغط الجزئي P_i لمُكون (i) غازي في خليط من الغازات المثالية ضغطها الكلي P هو الضغط الذي سيكون للغاز (i) إذا احتل وحده نفس الحجم الذي يحتله الخليط الغازي عند نفس الدرجة من الحرارة.

- فمن أجل الخليط الغازي لدينا:

$$PV = nRT \dots (1)$$

- ومن أجل الغاز (i) لدينا:

$$P_i V = n_i RT \dots (2)$$

وبقسمة المعادلة (2) على (1) <====

$$\frac{P_i V}{PV} = \frac{n_i RT}{nRT} \implies \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

ولكن:

$$X_i = \frac{n_i}{n} \implies \frac{P_i}{P} = X_i \implies P_i = X_i P$$

مع العلم أن:

$$\sum P_i = P$$

وبنفس الطريقة يُمكن إيجاد الكسر الكتلي، حيث أن:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m}$$

ز- الحجم: Volume

ويعبر عنه باللتر (l) وأحياناً بالملتر (ml) ونادراً بالمتراً المكعب (m^3)، مع العلم أن:

$$1ml = 1cm^3$$

ح- القوانين الحجمية: Les lois volumiques

تعريف الغاز الكامل: Gaz parfait

* هو كل غاز لا يحدث له أي تغيير كيميائي نتيجة لتغير الحرارة و الضغط. ويشد عن هذه الظاهرة غاز NO_2 الذي يتحول إلى N_2O_4 عند ازدياد الضغط أو انخفاض درجة الحرارة.
* كما يُعرف بأنه غاز يبتعد عن التحوّل إلى الحالة السائلة في الشروط النظامية من الضغط ودرجة الحرارة ($P = 1 atm, t = 0^\circ$).

ويحكم هذه الغازات عدة قوانين هي على التوالي:

1- قانون بويل ماريوت: BOYLE MARIOTTE

جداء حجم غاز في ضغطه يساوي إلى مقدار ثابت عند درجة حرارة ثابتة. أي:

$$P_0V_0 = P_1V_1 = P_2V_2 = \dots = P_nV_n = cte$$

$$PV = cte$$

2- قانون قي - لوساك: GAY - LUSSAC

عند ثبوت الحجم يتغير ضغط كتلة معينة من الغاز تغيراً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n} = cte$$

$$\frac{P}{T} = cte$$

3- قانون شارل: CHARLE

عند ثبوت الضغط يتغير حجم الغاز تغيراً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n} = cte$$

$$\boxed{\frac{V}{T} = cte}$$

فإذا عرفنا مُعامل التَّمَدُّد الحجمي (α) لغاز عند ثبوت الضغط $P = cte$

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 \Delta T} = \frac{1}{273}$$

وذلك لأنَّ حجم كمية من الغاز يزداد بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه عند ازدياد درجة حرارته درجة واحدة مئوية ($1^\circ C$)، عند ثبوت الضغط. ويُعبَّر عنه بالعلاقة :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

أو

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273}\right) \dots \dots \dots (1)$$

وعند ثبوت الحجم، فإنَّه عند رَفْعِنَا درجة حرارة كمية من الغاز درجة واحدة مئوية ($1^\circ C$)، فإنَّ ضغطه يزداد بمقدار $\left(\frac{1}{273}\right)$ ، أي:

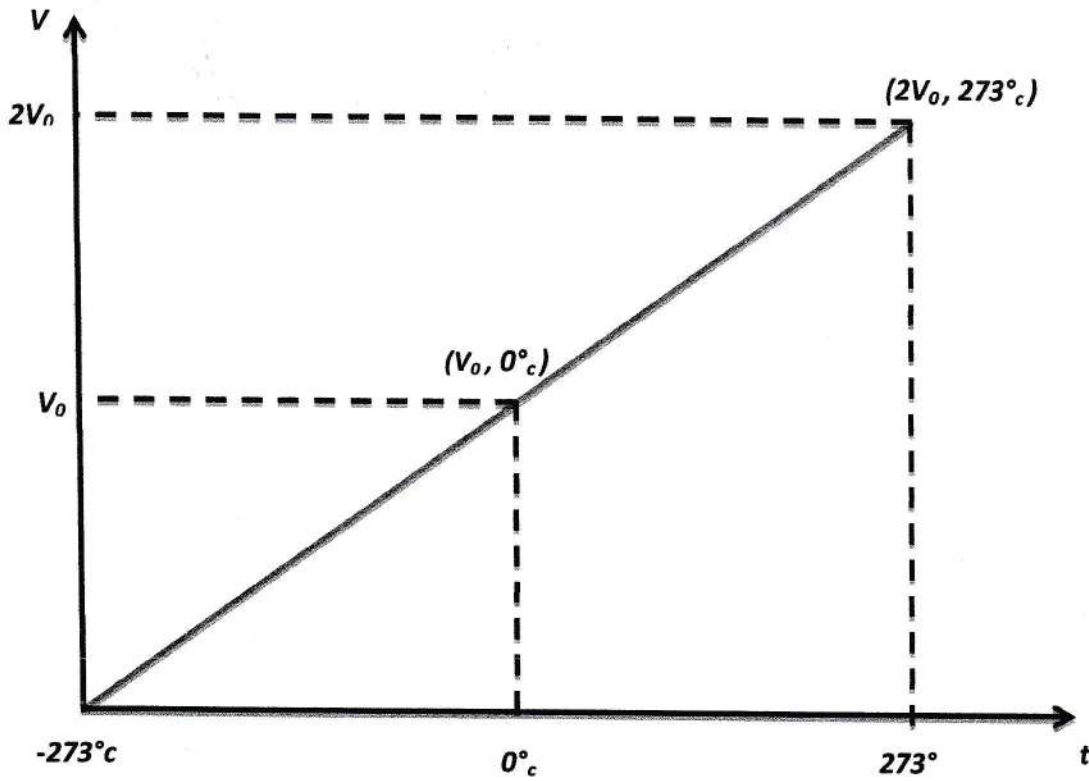
$$P = P_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

أو

$$P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273}\right) \dots \dots \dots (2)$$

وتبين العلاقة (1) أنَّه:

- عند تسخين غاز عند درجة ($273^\circ C$) وتحت ضغط ثابت $P = cte$ ، فإنَّ حجمه يصبح ضِعْفَ حَجْمِهِ عند الدرجة ($0^\circ C$).
- ويؤدِّي تبريده عند درجة الحرارة ($-273^\circ C$) إلى انعدام حجمه كما بالشَّكل.



فإذا كتبنا العلاقة (1) بالشكل:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{273 + t}{273} \quad \dots \dots \dots (3)$$

فمن هذه العلاقة (3) يُمكن تعريف سلّم جديد لقياس درجة الحرارة، الذي يُمكن كتابته بالعلاقة الرياضية التالية:

$$T = 273 + t$$

حيث T درجة الحرارة المطلقة، ويُعبّر عنها بالكلفين KELVIN (K°).
فإذا اعتبرنا أن $T_0 = 273$ فنكتب العلاقة (3) بالشكل:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad \implies \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = cte$$

وهو قانون شارل CHARLES.

كما أن المعادلة (2) يُمكن كتابتها بالشكل:

$$P = P_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right)$$

$$P = P_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0} \quad \implies \quad \frac{P_0}{T_0} = \frac{P}{T} = cte$$

وهو قانون قي - لوساك GAY-LUSSAK.

4- علاقة تربط بين الضغط ، الحجم ودرجة الحرارة (القانون العام للغازات المثالية) :

- إذا فرضنا أنَّ الحجم الابتدائي لكتلة غاز هو V_0 ، وضغطه الابتدائي هو P_0 ، ودرجة حرارته هي T_0 .
- إذا ثَبَّتْنَا الضغط $P = cte$ ورفعنا درجة حرارته من T_0 إلى T فإنَّ حجم هذا الغاز سيزداد من V_0 إلى V' .

$$T_0 \rightarrow T$$

$$V_0 \rightarrow V'$$

- وحَسَبَ قانون قي - لوساك:

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V'}{T} \implies V' = \left(\frac{V_0}{T_0}\right) T \dots \dots (1)$$

- وإذا ثَبَّتْنَا درجة الحرارة $T = cte$ ، وَغَيَّرْنَا الضغط من P_0 إلى P لنفس الغاز، فإنَّ حجمه الجديد سيكون V أي يتغير من V' إلى V .
وحسب قانون بويل ماريوط:

$$P_0 V' = P V \implies V' = \frac{P V}{P_0} \dots \dots (2)$$

بما أنَّ (2) = (1) \implies

$$\frac{P V}{P_0} = \left(\frac{V_0}{T_0}\right) T \implies \frac{P V}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = Cte$$

هذا الثابت يُرمزُ له بالرمز R ، و يُسمَّى بالثابت العام للغازات المثالية

$$\implies P V = R T$$

وهذا من أجل مول واحد من الغاز الكامل. أي $(n = 1)$.
أمَّا من أجل n مول من الغاز، فيمكنُ تعميم ذلك بالعلاقة النهائية:

$$P V = n R T$$

حيثُ P : ضغط الغاز المثالي

V : حجمه

R : الثابت العام للغازات المثالية

T : درجة الحرارة المُطلقة $T = 273 + t$

5- قانون أفوقادرو: LOI D'AVOGADRO

الحجوم المولية لجميع الغازات متساوية، ولا تتعلّق بطبيعتها الكيميائية في شروط ثابتة من الضغط والحرارة.

ففي الشرطين النظاميين من الضغط والحرارة ($P = 1 \text{ atm}, t = 0^\circ\text{C}$) يكون الحجم المولي للغاز مساوياً 22.4 لترًا.

تطبيق: Application

حساب الثابت العام للغازات عند الشروط النظامية، وهي:

$$(n = 1 \text{ mole}, t = 0^\circ\text{C}, P = 1 \text{ atm}, V = 22.4 \text{ l})$$

1- حساب قيمة R بـ: $(\text{l. atm. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$:

نعوض في القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

بـ:

$$273 + t_c^\circ = T \implies T = 273 \text{ K}^\circ$$

$$P = 1 \text{ atm}, \quad n = 1 \text{ mole}, \quad V = 22.4 \text{ l}$$

بالتعويض:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ l}}{1 \text{ mole} \times 273 \text{ K}^\circ}$$

$$R = \frac{22.4 \text{ l. atm}}{273 \text{ K}^\circ \cdot \text{mole}}$$

$$R = 0.082 \text{ l. atm. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- حساب قيمة R بـ: $(\text{J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$:

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

لدينا الضغط بدلالة القوة: $P = F/s$, $F = mg$, $m = \rho V$, $V = h \times S$

حيثُ: m : الكتلة

$$\rho: \text{الكتلة الحجمية للزئبق} = 13.6 \text{ g/cm}^3$$

V : الحجم

$$h: \text{طول عمود الزئبق} = 76 \text{ cm}$$

S : السطح

بالتعويض بقيمة :

$$\implies P = \frac{mg}{S} \dots \dots \dots (1)$$

نعوض بقيمة m في (1):

$$\implies P = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{S} \dots \dots \dots (2)$$

نعوض بقيمة V في (2):

$$\implies P = \frac{\rho \cdot h \cdot S \cdot g}{S}$$

$$\implies P = \rho \cdot h \cdot g$$

وبما أن g هو تسارع الجاذبية الأرضية:

$$g = 9.8 \text{ m/sec}^2 = 980 \text{ cm/sec}^2$$

- بالتعويض بقيمة P الأخيرة في معادلة الغازات المثالية:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\rho \cdot h \cdot g \cdot V}{nT}$$

نعوض بالقيم العددية:

$$R = \frac{13.595 \text{ g/cm}^3 \times 76 \text{ cm} \times 980 \text{ cm/sec}^2 \times 22400 \text{ cm}^3}{1 \text{ mole} \times 273 \text{ K}^\circ}$$

$$R = 8.31 \times 10^7 \text{ g.cm}^2/\text{sec}^2.\text{mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

ولكن بالتعريف:

$$1 \text{ erg} = \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2} \cdot \text{g}$$

بالتعويض في الناتج الآخر:

$$\implies R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

ولكن:

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg} \implies 1 \text{ erg} = \frac{1}{10^7} \text{ J}$$

نعوض بقيمة erg في العلاقة الأخيرة:

$$\implies R = 8.31 \times 10^7 \frac{1}{10^7} \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\implies R = 8.31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

3- إيجاد قيمة R بـ: $(\text{Cal.mole}^{-1}.\text{K}^{-1})$:

لقد وجدنا أن R تُساوي إلى:

$$R = 8.31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

ولدينا بالتعريف:

$$1 \text{ Cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$\implies 1 \text{ J} = \frac{1}{4.18} \text{ Cal}$$

نعوض بقيمة الجول في العلاقة الأخيرة:

$$\implies R = 8.31 \frac{1}{4.18} \cdot \text{Cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= \frac{18.31}{4.18} \cdot \text{Cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1.98 \cdot \text{Cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

ط الضغط: Pression

- وحدته في الحملة الدولية (SI) هي الباسكال و يُرمز لها بالرمز (Pa). حيث أن:

$$1 \text{ Pa} = \frac{\text{NEWTON}}{\text{m}^2} = \text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}$$

- كما يُعبّر عنه بالجو (atm) حيث أن الجو هو الضغط الذي يؤثر به عمود من

الزئبق لطوله 76 cm على مساحة قدرها 1 cm². مع العلم أن الكتلة الحجمية

للزئبق تساوي إلى 13.6 g/cm³.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm. Hg}$$

العلاقة بين الجو (atm) والباسكال (Pa):

لدينا:

$$P = F/S$$

حيث: P : الضغط بالجو (atm)

F : القوة $F = mg$

m : الكتلة = الكتلة الحجمية \times الحجم

g : تسارع الجاذبية الأرضية = 9.8 m/Sec²

S : السطح

h : الارتفاع

ρ : الكتلة الحجمية للزئبق = 13.6 g/cm³

$$m = \rho \cdot V$$

V = الحجم = الارتفاع \times السطح

$$V = (S) \times (h)$$

$$1 \text{ atm} = \frac{mg}{S} = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{S} = \frac{\rho \cdot S \cdot h \cdot g}{S}$$

نُعوض:

$$1 \text{ atm} = \rho \cdot h \cdot g$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 13.6 \frac{g}{cm^3} \times 76 \text{ cm} \times 980 \frac{cm}{Sec^2} \\ &= 13.6 \times 76 \times 980 \frac{g}{cm \times Sec^2} \\ &= 101\,2928 \frac{g}{cm \times Sec^2} \end{aligned}$$

$$1 \text{ Kg} = 10^3 g \implies 1 g = \frac{1 \text{ Kg}}{10^3} = 10^{-3} \text{ Kg}$$

$$1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} \implies 1 \text{ cm} = \frac{1 \text{ m}}{10^2} = 10^{-2} \text{ m}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,2928 \frac{10^{-3} \text{ Kg}}{10^{-2} \text{ m} \times Sec^2}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,2928 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Sec}^{-2}$$

$$1 \text{ Pa} = \text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Sec}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,2928 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.012928 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} \cong 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101.3 \times \text{K} \cdot \text{Pa}$$

$$1 \text{ Bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

3- درجة الحرارة: Température

ويعبر عنها بدرجة الحرارة المطلقة (TK°) حيث أن هناك علاقة بين درجة الحرارة المئوية (tC°) و درجة الحرارة المطلقة (TK°)، هي كالتالي: $T = t^0 + 273$

4- توابع الحالة: Les fonctions d'état

معادلة الحالة لغاز مثالي:

لقد بينّا فيما سبق أن: $\frac{PV}{nT} = Cte$ وسُمّي هذا الثابت بالثابت العام للغازات الكاملة.

ويُرمز له بـ R . وتُصبح المعادلة السابقة بالشكل:

$$\frac{PV}{T} = R \iff PV = nRT$$

وهذه المعادلة تُسمَّى بمعادلة الحالة للغاز المثالي.
وبفضل هذه المعادلة يُمكن أن نُعبّر عن كل تابع حالة بدلالة متغيرات الحالة.
فمثلاً: يُمكن أن نكتب:

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

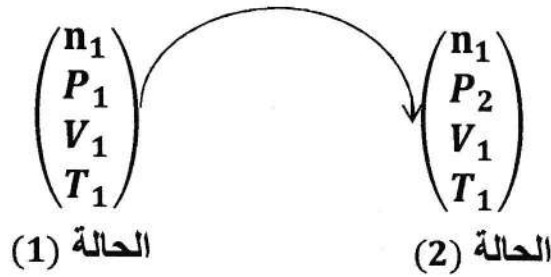
$$T = f(n, P, V)$$

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

وهذا يعني أن P تابع حالة، وكذلك V و T .

فإذا تخيلنا نظاماً ترموديناميكياً في حالة أولى (1) مُعرَّفة بـ:
 (n_1, P_1, V_1, T_1)
تطوّر هذا النظام إلى حالة ثانية (2) مُعرَّفة بـ:
 (n_1, P_2, V_1, T_1)

كما بالشكل:



$$\Delta P = P_2 - P_1$$

وبالتالي: فإنّ الضغط يتغير بمقدار:

هذا التغير لا يتعلّق بطريقة تطوّر الجملة أو النظام ولكنه يتعلّق بالحالة الابتدائية والنهائية،
أي: القيمة الابتدائية والنهائية لـ: P فقط.

وبالتالي فإنّ:

تغيّر تابع الحالة لا يتعلّق بالطريق المسلوك من الحالة الابتدائية (1) إلى الحالة
النهائية (2)، إنّما يتعلّق بالقيم النهائية والابتدائية. وهذه خاصية هامة.

5- حالات التوازن: Etats d'équilibre

نقول عن نظام أنه في حالة توازن عندما لا يكون مسرحاً لأي تحول ترموديناميكي.
مثل:

- عدم وجود تغير في درجة الحرارة. نقول أن هناك توازن حراري.
- عدم وجود تغير في الضغط. نقول أن هناك توازن ميكانيكي.
- عدم وجود تغير في التركيب. نقول أن هناك توازن كيميائي.
- عندما يحتوي النظام على طور واحد، فإن التوازن الحادث له يُسمى توازن متجانس (Homogène).
- عندما يحتوي نظام على عدة أطوار، فإن التوازن الحادث له يُقال عنه أنه توازن متغاير (Hétérogène).

6- التحولات الترموديناميكية : Transformations thermodynamiques

أ- التحول الترموديناميكي:

عندما يتطور نظام، أي: تتبدل متغيراته مثل: T, P, V فإننا نقول أن هذا النظام حدث له تطور ترموديناميكي.

ب- التحول المغلق: Transformation fermée

وهو العملية التي تكون فيها حالة نظام مساوية إلى حالته الابتدائية بعد أن حدث له تطور. أي: أنها تتم في حلقة.

ج- التحول المفتوح: Transformation ouverte

وهو العملية التي تكون فيها الحالة النهائية مُخالفة تماماً للحالة الابتدائية بعد حدوث التحول.

د- التحول العكوس: Transformation réversible

وهو عملية، يكفي فيها تحول صغير لإحدى متغيرات الحالة لهذا النظام، لينعكس اتجاه التحول. ويُعتبر التحول العكوس بأنه سلسلة من التوازنات المتتالية بطريقة جد بطيئة.

هـ- التحول غير العكوس: Transformation irréversible

ويبدو أنه تحول سريع وعنيف بدون أن ينعكس اتجاهه، وهذه التحولات غير العكوسة تُدعى أيضاً التحولات اللحظية Transformations instantanées.

و- التحولات بعامل ثابت: Transformations à facteur constant

عند حدوث تحول ترموديناميكي، نتخيل أن إحدى هذه العوامل يكون ثابت مثل (P, V, T) .

1- فإذا كانت درجة الحرارة ثابتة $T = cte$ ، فإنَّ هذا التحوّل يُقالُ عنه تحوّل متساوي الدرجة **Transformation isotherme**.

2- أمّا إذا كان الضغط ثابتاً $P = cte$ ، فإنَّ هذا التحوّل يُقالُ عنه تحوّل متساوي الضغط **Transformation isobare**.

3- أمّا إذا كان الحجم ثابتاً $V = cte$ ، فإنَّ هذا التحوّل يُقالُ عنه تحوّل متساوي الحجم **Transformation isochore**.

4- أمّا التحوّل الذي لا يحدثُ فيه تبادلٌ في الحرارة بين النظام والوسط الخارجي فيُسمّى بالتحوّل الأديباتيكي **Transformation adiabatique**.

المبدأ الأول في الترموديناميك

Premier principe de thermodynamique

مقدمة:

العمل - الحرارة - الطاقة
Travail - Chaleur - Energie

أ- العمل العنصري dw :

ويُساوي إلى جداء القوة في المسافة، و يعطى بالعلاقة:

$$dw = Fdx, \quad F = P.S$$

$$dw = P.S.dx, \quad Sdx = dV$$

$$dw = PdV$$

حيث dx :	المسافة
dV :	الحجم
F :	القوة
S :	السطح
P :	الضغط
dw :	العمل

اصطلاحات الإشارة: Les Conventions de signe

- كلُّ عمل مُقدَّم من الوسط الخارجي للنظام يجب اعتباره موجباً: $W > 0$
- كلُّ عمل يُقدَّمه النظام للوسط الخارجي يجب اعتباره سالباً: $W < 0$
- وحدة العمل هي الجول ($Joule$) في الحملة الدولية ($S.I$)، ويُرمزُ له بالرمز (J).

ب- الحرارة: La Chaleur

و يُرمزُ لها بالرمز Q

إنَّ الحرارة المُقدَّمة للجسم تسمح برفع درجة الحرارة لهذا الجسم. والعكس صحيح.

يُسَخَّنُ الجِسْم $T \uparrow$

يُبْرَدُ الجِسْم $T \downarrow$

- ويكون للحرارة Q نفس الإشارة كالعمل. أي:

$Q > 0$ <==== النظام تَلَقَّى حرارة

$Q < 0$ <==== النظام قَدَّمَ حرارة

- و وحدة الحرارة هي دوماً السَّعرة أو الكالوري Cal ، حيثُ أنَّ ($1 Cal = 4.18 Joules$)

ج- الطاقة: L'énergie

نظرية الطاقة الحركية: إنَّ تَغْيِيرَ الطاقة الحركية يُساوي إلى عمل القوى المطبَّقة. مثل:
لدينا نقطة مادية تدور في مدار دائري ثابت. فإنَّ الطاقة الكُلِّية لها:

$$E_T = E_P + E_C$$

وبوضع الطاقة الكامنة E_P

$$E_P = mgh$$

والطاقة الحركية E_C

$$E_C = 1/2 mv^2$$

فإذا كانت F هي مُحصِّلة القوى المؤثِّرة في هذه النُّقطة، فإنَّ العمل سَيُعْطى بالعلاقة:

$$W = \int F d\vec{r}$$

ولكن:

$$F = \gamma \cdot m$$

γ : التَّسَارُّع، v : السرعة.

$$\gamma = \frac{dv}{dt}$$

$$\gamma = \frac{dv}{dr} \times \frac{dr}{dt}$$

نَعَوِّضُ في علاقة العمل <===

$$W = \int m \frac{dv}{dr} \times \frac{dr}{dt} \times dr$$

لأنَّ:

$$v = \frac{dr}{dt}$$

$$W = \int_{v_1}^{v_2} m \cdot v \cdot dv$$

$$W = \left[\frac{1}{2} mv^2 \right]_1^2 = \frac{1}{2} mv_2^2 - \frac{1}{2} mv_1^2$$

$$W = E_{C_2} - E_{C_1} \implies \boxed{W = \Delta E_C}$$

أي أنَّ العمل يُساوي تَغْيِيرَ الطاقة الحركية.

الطاقة الداخلية: L'énergie interne

ونرمز لها بالرمز (U).

كُلُّ نظامٍ يملك طاقة معينة تُدعى بالطاقة الداخلية، والطاقة الداخلية لنظامٍ بالتعريف: هي مجموع الطاقات التي يملكها هذا النظام. ونذكر منها:

- الطاقة (الحركية، الدورانية، الاهتزازية)،
- الطاقة الكامنة،
- الطاقة الحرارية،
- الطاقة الكيميائية.

إنَّ بعض هذه الطاقات يُمكنُ حسابها إحصائيًا، وذلك للأنظمة البسيطة.

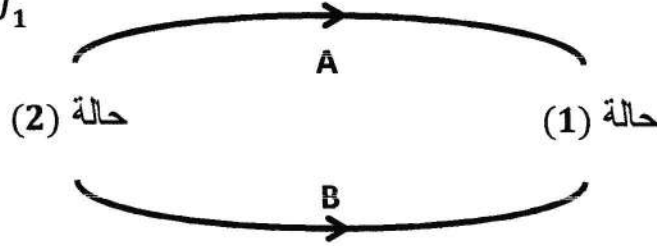
- وبصفة عامة من المستحيل معرفة القيمة المطلقة بالتدقيق لهذه الطاقة الداخلية.

- وحيث أنَّ الطاقة الداخلية (U) هي تابع حالة نظام، وإذا تمكَّنا من حسابها، فهي تُمثِّلُ هذا النظام.

- وكما قلنا، فإنَّ (U) هي تابع حالة، وبالتالي يُمكنُ حسابُ تَغْيَرِهَا بين حالتين (ΔU). وتغَيُّرُ الطاقة الداخليَّة (ΔU) لا يتعلَّقُ إلاَّ بالحالتين الابتدائية والنَّهائية فقط.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

أي:



- أي أنَّ التَغْيَرُ الحَاثِثُ في الطَّاقة الداخلية (U) لا يتعلَّقُ بالطريق المسلوك للتَّحول من الحالة (1) إلى الحالة (2) سواءً كان الطريق (A) أو (B) لأنَّ كِلَاهُمَا يُؤدِّيَانِ إلى نفس النتيجة.

المبدأ الأول في الترموديناميك:

Premier principe de thermodynamique

النظام المعزول:

هو كُلُّ نظامٍ لا يَحْدُثُ له أي تَغْيَرٍ أو تبادل مع الوسط الخارجي، سواءً كان ذلك في المادَّة أو الحرارة أو العمل.

قانون: نص المبدأ الأول:

مجموع طاقات نظام معزول يبقى ثابتًا. أي: $U = Cte$ مع العلم أنَّ المبدأ لا يُمكن إثباته، ولكن تُحَقِّقُهُ نتائجُه.

a. حالة تحوّل مُغلق:

خلال تحوّل نظام مغلق غير معزول، والذي يتبادل مع الوسط الخارجي كمية من الحرارة Q ، وعمل مُعيّن W ، فإنّ هذا النّظام عندما يعود إلى حالته الابتدائية، فإنّ طاقته الداخلية لا تتغيّر، ويُعبّر عن ذلك رياضياً بالعلاقة:

$$\Delta U = 0$$

وبالتالي: هناك تعويض (Compensation) بين ما تلقّته الجُملة (أو النّظام) وما قدّمته، بحيث أنّ:

$$W + Q = 0$$

- وذلك لأنّ تغيّرات الطاقة تكون بشكل حرارة Q أو عمل W ، بحيث أنّ:

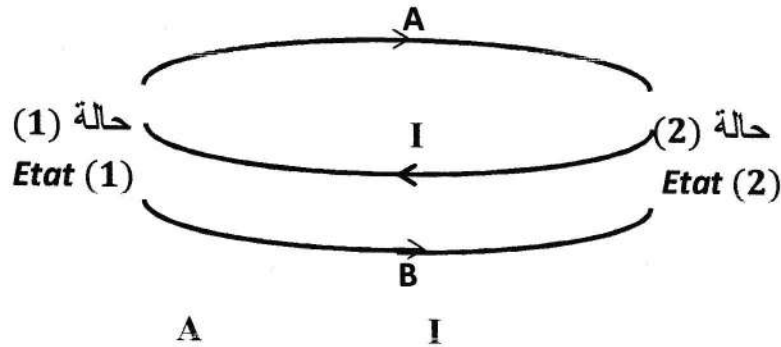
$$W > 0 \implies Q < 0$$

$$W < 0 \implies Q > 0$$

b. حالة تحوّل مفتوح:

نفرض أنّ نظام تطوّر من حالة (1) ابتدائية إلى حالة نهائية (2). ولنتخيل أنّ هذا التّحول تمّ بطريقتين مختلفتين:

- أ- الطريق (A) يتبادل فيه النظام مع الوسط الخارجي عملاً W_A وكمية من الحرارة Q_A .
- ب- الطريق (B) يتبادل فيه النظام مع الوسط الخارجي عملاً W_B وكمية من الحرارة Q_B .
- ج- فإذا كان طريق العودة إلى الحالة الابتدائية (1) هو (I)، حيث يتبادل خلاله النظام مع الوسط الخارجي عملاً W_I وكمية من الحرارة Q_I كما بالشكل.



- فمن أجل التحوّل المُغلق: 1 -----> 2 -----> 1

- نكتب: $W_A + q_A + W_I + q_I = 0 \dots \dots \dots (1)$

- ومن أجل التحوّل المُغلق: 1 -----> 2 -----> 1

- نكتب

$$W_B + Q_B + W_I + Q_I = 0 \dots \dots \dots (2)$$

ولكن: $(1) = (2)$

$$W_A + Q_A + W_I + Q_I = W_B + Q_B + W_I + Q_I$$

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B$$

وبالتالي فإن الكمية $(W + Q)$ تبقى ثابتة مهما كان الطريق الذي يسلكه النظام للتحويل من الحالة الأولى (1) إلى الحالة النهائية (2)، وهي تُساوي إلى تغيّر الطاقة الداخلية لهذا النظام ΔU ويكون هذا التغيّر بشكل حرارة Q وعمل W . ويُعبّر عن ذلك رياضياً بالعلاقة:

$$\Delta U = W + Q$$

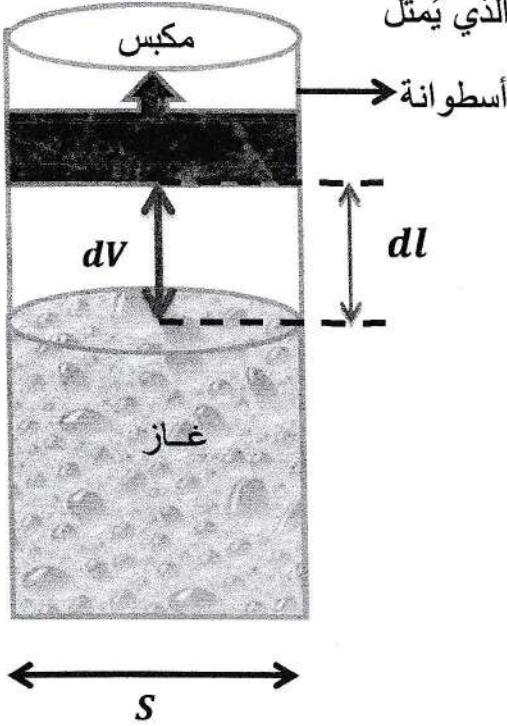
ويمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل الرياضي التفاضلي التالي: $dU = dW + dQ$ ويمكن أن نلخص ذلك فيما يلي:

خلال تحول نظام من حالة ابتدائية (1) إلى حالة نهائية (2) فإنه يتبادل مع الوسط الخارجي طاقة حرارية (Q) ، وطاقة ميكانيكية W تساوي إلى تغيّر الطاقة الكلية للنظام والتي تُدعى بالطاقة الداخلية (ΔU) .

العمل - الضغط - الحجم

أ- عمل قوى الضغط:

- نفرض أن نظامًا يتكون من غاز محجوز في أسطوانة معدنية مٌزودة بمكبس.
- نضغط على الغاز بالتأثير على المكبس فيتحرك مسافة قدرها dl كما بالشكل.
- ممّا يجعل حجمه يتغير. أي يقلُّ بمقدار dV بحيث $dV < 0$.
- فإذا كانت F_e هي مُحصّلة القوى الخارجية المؤثرة الغاز الذي يُمثل النظام، فإنّ: العمل العنصري dW يُساوي:



$$dW = F_e dl$$

- ولكن القوة = الضغط × السطح ... (5)

$$dW = P_e S dl$$

- فإنّ:

$$dV = S dl$$

- ولدينا:

$$\implies dW = P_e dV$$

- وقد عبّرنا اصطلاحياً على أنّ كلّ عمل يُقدّم للنظام

يكون موجباً. $dW > 0$.

- أمّا العمل الذي الذي يُقدّمه النظام للوسط الخارجي

فيكون اصطلاحياً سالباً $dW < 0$.

- وفي هذا المثال، فإنّ النظام يتلقّى عملاً من الوسط

الخارجي، وبالتالي نكتب: $dW = P_e dV > 0$

- وحتى يبقى العمل موجباً يجب أن نكتب العلاقة الأخيرة بالشكل: $dW = -P_e dV$

$$\int dW = - \int P_e dV \implies W = - \int_1^2 P_e dV$$

ب- حالة تحوّل ترموديناميكي عكوس:

لقد قلنا أنّ أي تحول ترموديناميكي عكوس هو متتالية من حالات التوازن، ويمكن أن نكتب في

أي لحظة:

$$P = P_e$$

حيث: P هو الضغط الداخلي الذي يؤثر به الغاز.

P_e هو الضغط الخارجي الذي يؤثر في النظام أو الغاز.

وبالتالي تُصبح العلاقة السابقة بالشكل التالي بعد تعويض P_e بـ P :

$$dW = -P dV$$

وحسب معادلة الحالة لغاز مثالي:

$$PV = nRT$$

$$P = nRT \times \frac{1}{V}$$

نعوض بقيمة P <==

$$dW = -nRT \frac{dV}{V}$$

بالتكامل لكلا الطرفين:

$$\int dW = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$\int dW = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

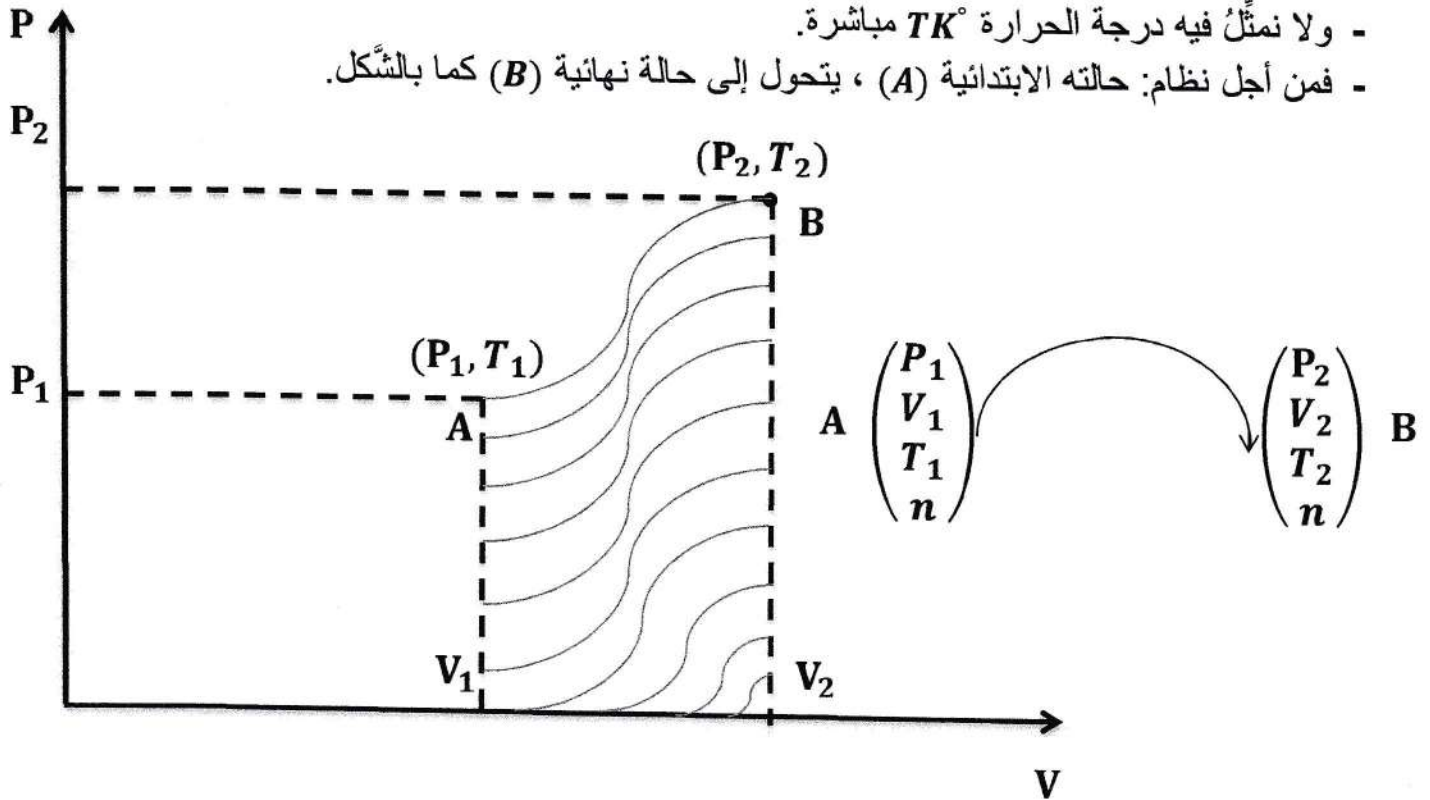
$$W = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

n : عدد المولات،
 T : درجة الحرارة المطلقة،
 R : الثابت العام للغازات المثالية،
 V_1 و V_2 : هما الحجمان الابتدائي والنهائي.

ج- المخطط الترموديناميكي أو مخطط كلايرون: Diagramme de CLAPEYRON
وهو تمثيل إحداثيات نظام ما بالإحداثيات المستطيلة، حيث نُمثِّل فيه الضغط بدلالة الحجم. أي:

$$P = f(V)$$

- ولا نمثِّل فيه درجة الحرارة TK° مباشرة.
- فمن أجل نظام: حالته الابتدائية (A)، يتحول إلى حالة نهائية (B) كما بالشكل.



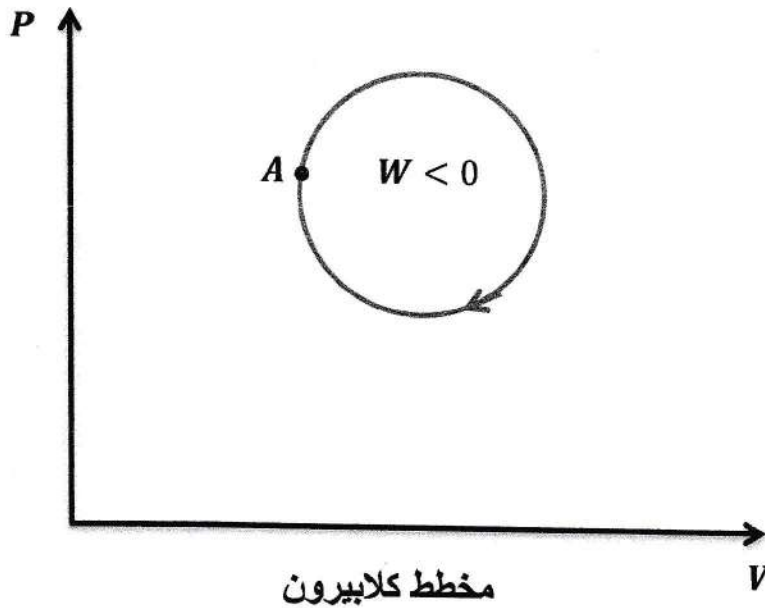
ونلاحظ في هذا المخطط المُهشَّر (Hachuré) أنَّ المساحة المخططة بين النقطتين V_1 و V_2 تتعلَّق بالعمل W المتبادل بين هذا النظام والوسط الخارجي.

$$V \uparrow \implies W < 0$$

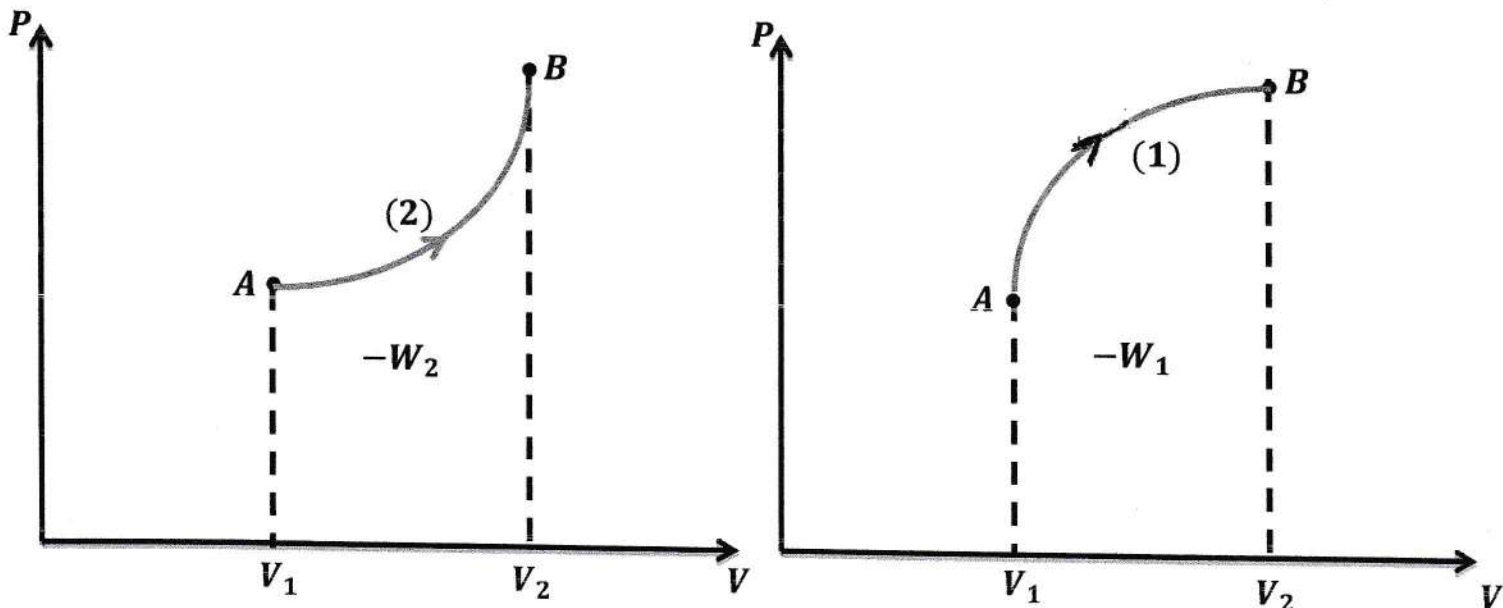
$$V \downarrow \implies W > 0$$

و في حالة تحول مغلق (Cycle fermé)، فمن المُمكن أن نَتَحَقَّق بأنَّ $W < 0$ عندما تكون الحلقة في اتجاه دوران عقارب الساعة.

ونُمثِّل ذلك بالشكل التالي:



- والعمل ليس بتابع حالة، لأنَّ استنتاجه يعتمد على التحول الحادث.
- ويُمكن تحقيق ذلك على مخطط كلايرون:
- وحسب هذين المخططين: للمرور من A إلى B نَتَّبِعُ طريقين مُختلفين كما بالشكل:



- الأنتالبية: Enthalpie

و يُرمزُ له بالرمز ΔH أو H .

1- التَّحَوُّلُ عِنْدَ حَجْمٍ ثَابِتٍ: $V = Cte$ عملية متساوية الحجم.

من علاقة المبدأ الأول في الترموديناميك، نكتب:

$$\Delta U = W + Q$$

$$W = -P\Delta V$$

ولكن:

بالتعويض

$$\implies \Delta U = -P\Delta V + Q$$

$$\Delta V = 0$$

\implies

و بما أن $V = Cte$ عملية متساوية الحجم

بالتعويض:

$$\implies \Delta U = -P \times 0 + Q$$

$$\implies \Delta U = Q$$

وبما أن الحجم ثابت، تصبح:

$$Q = Q_V$$

العلاقة السابقة تصبح:

$$\implies \boxed{\Delta U = Q_V}$$

ونُلخِّص ذلك فيما يلي:

عند ثبوت الحجم فإنَّ تغيُّر الطاقة الداخلية يُساوي إلى كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي والتي يُرمز لها بالرمز Q_V .

2- التَّحَوُّلُ عِنْدَ ضَغْطٍ ثَابِتٍ: $P = Cte$ عملية متساوية الضغط.

من عبارة الطاقة الداخلية و المبدأ الأول، لدينا:

$$dU = dW + dQ_P$$

حيثُ Q_P هي كمية الحرارة المتبادلة عند ثبوت الضغط. ولكن:

$$W = -PV$$

$$dW = -PdV - VdP. \quad P = Cte \implies dP = 0$$

بالتعويض بقيمة العمل في علاقة الطاقة الداخلية:

$$\implies dU = -PdV + dQ_P$$

$$\implies \int_1^2 dU = -P \int_1^2 dV + \int dQ_P$$

بالتكامل:

$$\implies [U]_1^2 = -P[V]_1^2 + Q_P$$

$$\implies [U_2 - U_1] = -P[V_2 - V_1] + Q_P$$

$$\implies \boxed{\Delta U = -P \Delta V + Q_P}$$

حيث أن Q_P هي كمية الحرارة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي عند ثبوت الضغط . وبوضع :

$$P\Delta V = \Delta(PV)$$

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

نُعوّض بقيمة $P\Delta V$ في العلاقة الأخيرة:

$$\implies Q_P = \Delta U + \Delta(PV)$$

نُخرج Δ عاملاً مشتركاً في هذه العلاقة:

$$\implies Q_P = \Delta(U + PV) \quad \dots \dots \dots (1)$$

وبوضع

$$\boxed{H = U + PV} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ونُسمّي هذا التابع الجديد بالإنثالبية. ونُعوّض الآن قيمة (2) في (1) فنحصل على :

$$\boxed{Q_P = \Delta H}$$

والإنثالبية تابع حالة، لأنّه مجموع تابعي حالة U و PV .

- وتكون $\Delta H > 0$ عندما يتلقّى النظام حرارة.
 - وتكون $\Delta H < 0$ عندما يُقدّم النظام حرارة.
 - ونُسمّي العملية الأولى ماصة للحرارة. أمّا العملية الثانية فنُسمّيها ناشرة للحرارة.
- أي:

$$\text{عملية ماصة للحرارة} \implies \Delta H > 0 ,$$

$$\text{عملية ناشرة للحرارة} \implies \Delta H < 0 .$$

3- العلاقة بين ΔU و ΔH من أجل غاز كامل:

Relation entre ΔU et ΔH pour un gaz parfait

- إذا كان لدينا نظاماً ترموديناميكياً يتكون من غاز كامل.
- حدث له تحوّل عند درجة حرارة ثابتة $T = Cte$ أي: العملية متساوية الدرجة.
- وعرفنا أنّ الإنثالبية H هي كالتالي:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad \dots \dots \dots (1)$$

- ولدينا معادلة الغاز الكامل:

$$PV = nRT$$

$$\implies \Delta(PV) = \Delta nRT \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta nRT}$$

نعوض (2) في (1) :

وهي العلاقة الرياضية بين الإنثالبية والطاقة الداخلية.

4- إنتالبية تغيير الحالة لجسم نقي:

Enthalpie de changement d'état d'un corps pur

إنَّ كُلَّ التَّغْيِرات التي تَحْدُث لجسم نقي تَتِمُّ عند درجَة حرارة ثابتة $T = Cte$

أ- الذوبان (أو الانصهار): Fusion

وهو المرور من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، والحالة المعاكسة هي التجمد (أو التصلب).

ب- التبخر: Vaporisation

وهو التحوُّل من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، والتحوُّل المُعَاكِس أو العكوس يُسمَّى التَّكثِيف (أو التَّمييع).

ج- التَّصْعِيد: Sublimation

وهو التَّحوُّل المُبَاشِر من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية دون المُرور على الحالة السَّائلة. مثلاً في حالة الماء لدينا :

$$\Delta H_{\text{Vap}}^{(H_2O)} = 10.519 \text{ K.Cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Con}}^{(H_2O)} = -10.519 \text{ K.Cal/mol}$$

السَّعَات الحرارية: Capacités calorifiques

تعريفات:

1- الحرارة النوعية: Chaleur spécifique

هي كمية الحرارة التي يجب إعطاؤها لـ $(1g)$ من مادَّة لرفع درجة حرارتها درجة واحدة مئوية، و وَحْدَتُهَا هي $(\text{Cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$.
وكمية الحرارة Q الضرورية لرفع درجة الحرارة بمقدار ΔT لـ n مول من مادَّة تُعطى بالتعريف بالعلاقة:

$$Q = nC\Delta T$$

حيثُ: C = السعة الحرارية.

ومن أجل كُلِّ مادَّة يوجد سعتين حراريتين حسب نوع التَّحوُّل الحادث.

فعندما يتم التَّحوُّل تحت حجم ثابت $V = Cte$:

1- عند حجم ثابت: $Q = Q_V$ و $V = Cte$

$$\Delta U = Q + W$$

$$= Q - P\Delta V$$

$$\Delta U = Q_V - 0$$

<===

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q_V$$

<===

وبما أنَّ كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي أثناء التحول تُعطى بالتعريف بالعلاقة:

$$Q = nC\Delta T$$

$$Q_V = nC_V\Delta T$$

<===

$$V = Cte$$

$$dU = dQ_V = nC_V dT$$

فتصبح العلاقة السابقة بعد التعويض بالشكل التفاضلي:

$$\implies \boxed{\frac{dU}{dT} = \frac{dQ_V}{dT} = nC_V}$$

عند ضغط ثابت: $P = Cte$

$$\Delta U = Q + W$$

لدينا من علاقة المبدأ الأول للترموديناميك:

$$\Delta P = 0 \implies P = Cte \text{ ضغط ثابت:}$$

$$\implies \Delta U = Q_P - \Delta(PV)$$

$$= Q_P - V\Delta P - P\Delta V$$

$$\implies \Delta U = Q_P - P\Delta V$$

بالتعويض:

$$\implies Q_P = \Delta U + P\Delta V$$

$$\text{ولكن: } \Delta(PV) = P\Delta V \implies \text{بالتعويض}$$

$$= \Delta U + \Delta(PV)$$

$$= \Delta(U + PV)$$

$$\implies Q_P = \Delta H$$

$$Q_P = nC_P\Delta T$$

ولكن بالتعريف:

$$\implies \Delta H = Q_P = nC_P\Delta T$$

ونُعبر عن ذلك بالشكل التفاضلي:

$$dH = dQ_P = nC_P dT$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ_P}{dT} = nC_P$$

2- الحرارة الكامنة: Chaleur potentielle ou (latente)

- هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير حالة نظام من الحالة الأكثر ترتيباً إلى الحالة الأقل ترتيباً. ويُرمز لها بالرمز L . حيث أنَّها بالتعريف:

$$Q = L \quad (Cal)$$

- أمّا كمية الحرارة اللازمة لتبديل حالة ($1g$) من نظام فنسميها بالحرارة الكامنة الكتلية، ويُرمز لها بالرمز (l)

- أمّا كمية الحرارة اللازمة لتبديل حالة 1 مول من نظام فنُسَمِّيها بـ: الحرارة المولية الكامنة. ويُرمزُ لها بالرمز L_M فتكون:

$$Q = L = ml = nL_M$$

و حَدَّأُهَا كالتالي: $L = \text{Cal}$ ، $l = \text{Cal/g}$ ، $L_M = \text{Cal/mol}$

2- استعمالات السَّعات الحرارية: Utilisation des capacités calorifiques

إنَّ السَّعات الحرارية مجدولة (Tabulées) وتُستخدم في حساب كميات الحرارة.

أ- فَعِنْدَ حَجْمٍ ثَابِتٍ $V = Cte$: ومن أجل n مول من المادة فإنَّ:

$$dU = nC_V dT$$

$$dQ_V = dU = nC_V dT$$

ولدينا:

بالتكامل:

$$\Rightarrow \int dQ_V = \int dU = nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow Q_V = \Delta U = nC_V \Delta T \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_V = \Delta U = nC_V [T_2 - T_1]} \quad \text{وإذا تغيَّرت درجة الحرارة من } T_1 \text{ إلى } T_2 :$$

ب- وعِنْدَمَا يَكُونُ الضَّغْطُ ثَابِتًا $P = Cte$:

$$Q_P = \Delta U = nC_P \Delta T \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\Rightarrow dQ_P = dU = nC_P dT$$

بالتكامل:

$$\Rightarrow \int dQ_P = \int dU = nC_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_P = \Delta U = nC_P [T_2 - T_1]}$$

ج- في الحالة العامة: Cas général

نأخذ من أجل C_P و C_V علاقات تجريبية موضوعة بشكل كثيرات الحدود ذات معاملات ثابتة. فمن أجل C_P لدينا:

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

- حيثُ أنَّ a ، b ، c و d هي ثوابت مجدولة من أجل كل مادة.

- فمن أجل تحوُّل عند ضغط ثابت، وذلك عندما يكون $n = 1 \text{ mol}$ ، لدينا:

$$dH = dq_P = nC_P dT$$

$$n = 1 \quad \text{و}$$

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

نعوض في علاقة الإنتالبية:

$$dH = (a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots) dT$$

$$= adT + bTdT + cT^2dT + dT^3dT + \dots$$

$$\int_1^2 dH = (a \int_1^2 dT + b \int_1^2 TdT + c \int_1^2 T^2dT + d \int_1^2 T^3dT + \dots)$$

$$= a[T]_{T_1}^{T_2} + \frac{b}{2} [T^2]_{T_1}^{T_2} + \frac{c}{3} [T^3]_{T_1}^{T_2} + \frac{d}{4} [T^4]_{T_1}^{T_2} + \dots$$

$$\Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} c(T_2^3 - T_1^3) + \frac{1}{4} d(T_2^4 - T_1^4) + \dots$$

3- العلاقة بين السعات الحرارية لغاز كامل:
Relation entre les capacités calorifiques d'un gaz parfait

لقد رأينا أن:

$$H = U + PV$$

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

نقسم الطرفين على dT :

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

ولكن:

$$\frac{dH}{dT} = nC_P \quad \text{و} \quad \frac{dU}{dT} = \frac{dq_V}{dT} = nC_V$$

نعوض في العلاقة الأخيرة بهاتين القيمتين:

$$\Rightarrow nC_P = nC_V + \frac{d(nRT)}{dT}$$

$$\text{لأن: } d(PV) = d(nRT)$$

$$\Rightarrow nC_P = nC_V + nR \frac{dT}{dT}$$

$$\Rightarrow nC_P = nC_V + nR \Rightarrow nC_P = n(C_V + R)$$

$$\Rightarrow C_P - C_V = R$$

وهذه هي علاقة ماير Relation de MAYER.

مع العلم أن هذه السعات تكون قيمتها مساوية إلى ما يلي حسب الحالة:

$$\Rightarrow C_P = \frac{5}{2} R, \quad C_V = \frac{3}{2} R$$

- غاز أحادي الذرة:

$$\Rightarrow C_P = \frac{7}{2} R, \quad C_V = \frac{5}{2} R$$

- غاز ثنائي الذرة:

تحويلات غاز كامل: Transformations d'un gaz parfait

تطبيق:

أ- تمدد غاز عند ضغط ثابت $P = Cte$:

Dilatation d'un gaz parfait à pression constante

- نعتبر أن النظام مكون من 1 mole من غاز كامل يتحول من حالة (1) مُعرَّفة بـ (P_1, V_1, T_1) إلى حالة ثانية (2) مُعرَّفة بـ (P_1, V_2, T_2) .

- والمطلوب حساب مايلي:

1- العمل المتبادل بين هذا الغاز والوسط الخارجي ؟

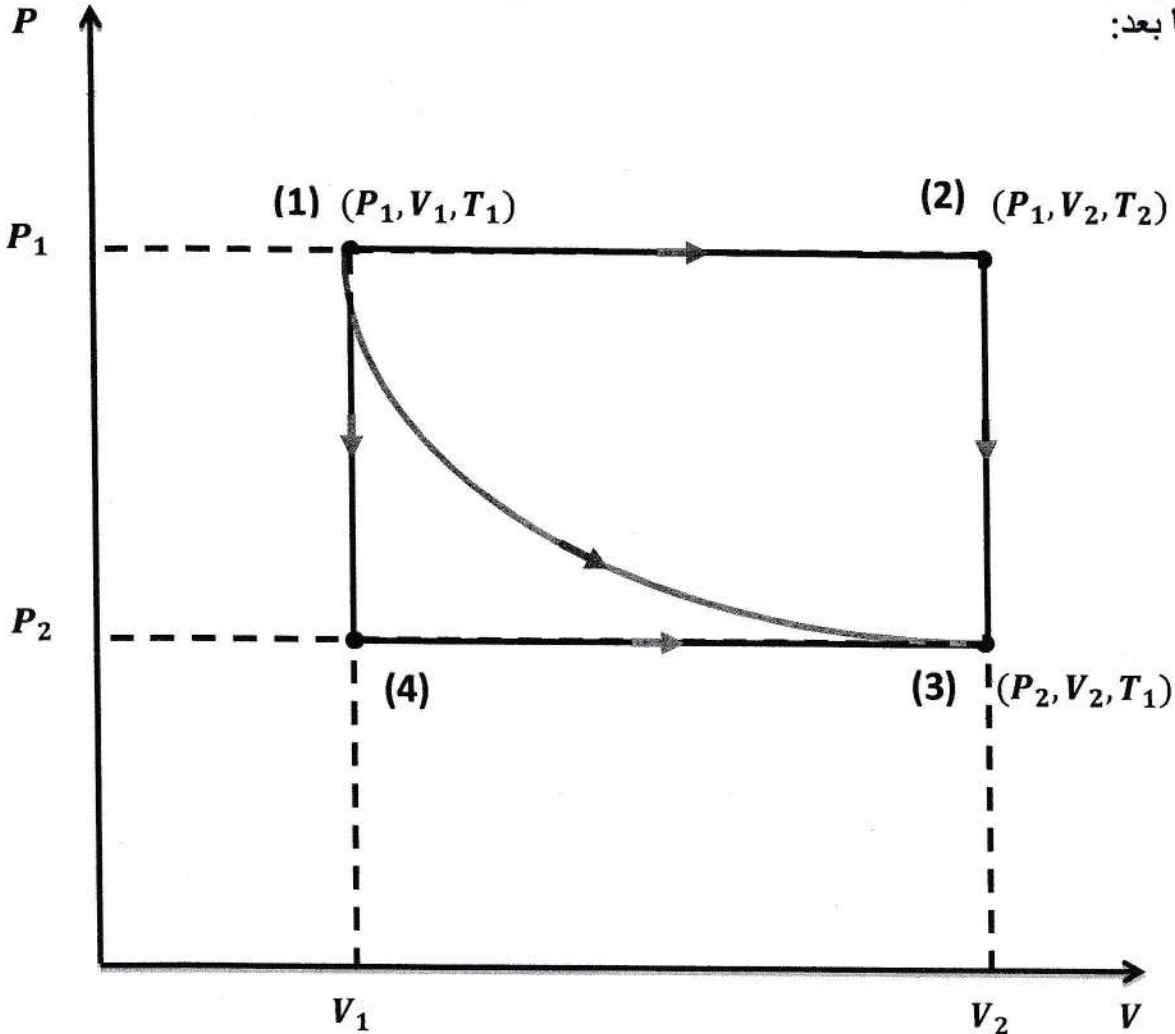
2- كمية الحرارة المتبادلة أيضًا ؟

3- حساب التغير في الطاقة الداخلية ؟

4- حساب التغير في الانتالبية لهذا النظام ؟

الأجوبة:

- هذا التحويل يمكن تمثيله على مخطط كلايرون كما بالشكل الذي مَثلنا فيه بقيّة التحويلات التي سندرسها فيما بعد:



1- حساب العمل W_{1-2} :

الغاز حدث له تمدد عند ضغط ثابت.

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

نفرض أن التحويل عكوس:

$$\Rightarrow P_{ex} = P_1$$

بالتعويض:

$$\Rightarrow W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV$$

$$\Rightarrow W_{1-2} = -P_1 [V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{1-2} = -P_1 (V_2 - V_1)$$

ونلاحظ أن هذا العمل سالب لأن الحجم يزداد. وبالتالي:

$$V \uparrow \Rightarrow W_{1-2} < 0$$

- وبما أن الغاز كامل، يمكن أن نكتب:

$$P_1 V_1 = RT_1 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$P_1 V_2 = RT_2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

- ولدينا عبارة العمل الأخيرة: W_{1-2}

$$W_{1-2} = -P_1 (V_2 - V_1)$$

$$= -P_1 V_2 + P_1 V_1$$

$$W_{1-2} = P_1 V_1 - P_1 V_2$$

بالتعويض في العلاقة الأخيرة:

$$W_{1-2} = RT_1 - RT_2$$

$$W_{1-2} = -R(T_2 - T_1) = -P_1 (V_2 - V_1) < 0$$

$$\Rightarrow T_2 > T_1$$

2- حساب كمية الحرارة المتبادلة: Q_{1-2}

بما أن الضغط ثابت فإن:

$$dQ_P = nC_P dT$$

$$\text{مول } n = 1 \quad \Leftarrow$$

$$\Rightarrow \int dQ_P = C_P \int_1^2 dT$$

$$Q_P = C_P [T]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow Q_P = C_P (T_2 - T_1) \Rightarrow Q_P > 0$$

لأن $T_2 > T_1$ والحجم يزداد.

$$\Rightarrow Q_{1-2} = C_P (T_2 - T_1)$$

و لكن: Q_P في هذه الحالة هي Q_{1-2}

$$\Rightarrow \boxed{Q_{1-2} = C_P (T_2 - T_1)}$$

3- حساب التغير في الانتالبية ΔH_{1-2} :

بما أن: $P = Cte$ فإن:

وكما رأينا سابقاً:

$$\Rightarrow dQ_P = dH = nC_P dT$$

$$\Rightarrow Q_P = \Delta H = nC_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$Q_P = \Delta H = 1C_P (T_2 - T_1)$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$T_2 > T_1$$

$$\boxed{Q_P = Q_{1-2} = \Delta H_{1-2} = C_P (T_2 - T_1)}$$

5- حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU_{1-2} :

حسب المبدأ الأول للترموديناميك:

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_{1-2}$$

بالتعويض:

$$= -R(T_2 - T_1) + C_P(T_2 - T_1)$$

$$= (C_P - R)(T_2 - T_1)$$

أو بعبارة أخرى وحسب علاقة ماير:

$$C_P - C_V = R \Rightarrow C_V = (C_P - R)$$

نعوض بقيمة C_V في العلاقة الأخيرة لـ: ΔU_{1-2}

$$\Rightarrow \boxed{\Delta U_{1-2} = C_V (T_2 - T_1)}$$

ونلاحظ هنا:

أننا تحصيلنا على نفس العلاقة من أجل تغير الطاقة الداخلية التي وجدناها عندما كان الحجم ثابتاً. رغم أن التحوّل تمّ تحت ضغط ثابت، وهذا راجع لكون الغاز كاملاً.

ب- تغيّر الضغط عند حجم ثابت: $V = Cte$
Dilatation d'un gaz parfait à volume constant

لو عدنا إلى المخطط السابق، واعتبرنا التّحوّل يحدث من الحالة (2) المُعرّفة بـ (P_1, V_2, T_2) إلى الحالة (3) المُعرّفة بـ (P_2, V_2, T_1) .

1- حساب العمل W_{2-3} :

$$W_{2-3} = - \int_{V_2}^{V_3} P_2 dV$$

$$V = Cte \implies dV = 0 \quad \text{لأنَّ}$$

$$W_{2-3} = -P_2 \times 0$$

$$W_{2-3} = 0$$

2- حساب كمية الحرارة Q_{2-3} :

الحجم ثابت. معناه:

$$Q_{2-3} = Q_V = \int_{T_2}^{T_3} C_V dT$$

$$\implies Q_{2-3} = C_V(T_3 - T_2)$$

$$\Longleftarrow T_3 = T_1 \quad \text{لكن:}$$

$$Q_{2-3} = C_V(T_1 - T_2)$$

$$Q_{2-3} = -C_V(T_2 - T_1)$$

بالتعويض:

$$Q_{2-3} < 0$$

$$T_2 > T_1 \quad \text{لأنَّ}$$

وذلك باعتبار أن C_V مُعرّفة وثابتة بالنسبة إلى T .

3- حساب تغيّر الطاقة الداخلية أثناء هذا التّحوّل ΔU_{2-3} :

بما أنَّ:

$$\Delta U_{2-3} = Q_{2-3} + W_{2-3}$$

$$W_{2-3} = 0 \quad \text{ولدينا}$$

$$\implies \Delta U_{2-3} = Q_{2-3}$$

$$\implies \Delta U_{2-3} = -C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{2-3} = C_V(T_1 - T_2)$$

وبما أن $T_2 > T_1$ فإن $\Delta U_{2-3} < 0$

4- حساب تَغْيَر الأَنْتَالْبِيَةِ الناتجة عن حدوث هذا التَّحْوِل:

بما أن:

بالتعريف $H = U + PV$

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = \Delta U + R(T_1 - T_2)$$

$$\Delta(PV) = R(T_1 - T_2)$$

وذلك لأن:

$$\begin{aligned}\Delta H_{2-3} &= \Delta U_{2-3} + R(T_1 - T_2) \\ &= C_V(T_1 - T_2) + R(T_1 - T_2)\end{aligned}$$

$$\Delta H_{2-3} = (C_V + R)(T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_{2-3} = C_P(T_1 - T_2)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{2-3} = -C_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{2-3} < 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_2 > T_1$$

باعتبار C_P ثابتة ومعلومة.

ج- ناتج هذين التَّحْوِيلَيْن:

Bilan des deux Transformations

عندما نَمُرُّ من الحالة (1) إلى الحالة (3) مُرورًا بالحالة (2) ، فإنَّ هذا التَّحْوِل هو مجموع التَّحْوِيلَيْن (1 → 2) + (2 → 3) ، فيكون العمل

$$W_{1-3} = W_{1-2} + W_{2-3}$$

- وكمية الحرارة المتبادلة في هذين التَّحْوِيلَيْن هي: Q_{1-3} بحيث :

$$Q_{1-3} = Q_{1-2} + Q_{2-3}$$

- وكذلك الطاقة الداخلية ΔU_{1-3} هي :

$$\Delta U_{1-3} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3}$$

- وكذلك تَغْيَر الأَنْتَالْبِيَةِ ΔH_{1-3} تُساوي إلى :

$$\Delta H_{1-3} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3}$$

وعند حساب كُلٍّ منهما فيكفي أن نجمع التوابع السابقة، بحيث:

1- حساب العمل W_{1-3} :

$$W_{1-3} = W_{1-2} + W_{2-3}$$

$$W_{1-2} = -P_1(V_2 - V_1) = -R(T_2 - T_1)$$

$$W_{2-3} = 0$$

$$W_{1-3} = W_{1-2} = -P_1(V_2 - V_1) = -R(T_2 - T_1)$$

بالتعويض: \Leftarrow

2- حساب كمية الحرارة Q_{1-3} :

$$Q_{1-3} = Q_{1-2} + Q_{2-3}$$

$$Q_{1-2} = C_P(T_2 - T_1)$$

$$Q_{2-3} = -C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow Q_{1-3} = C_P(T_2 - T_1) - C_V(T_2 - T_1)$$

$$= (C_P - C_V)(T_2 - T_1)$$

$$Q_{1-3} = R(T_2 - T_1)$$

3- حساب تغير الطاقة الداخلية ΔU_{1-3} :

$$\Delta U_{1-3} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3}$$

$$\Delta U_{1-2} = (C_P - R)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{2-3} = -C_V(T_2 - T_1)$$

لدينا

ولدينا

بالتعويض:

$$\Rightarrow \Delta U_{1-3} = (C_P - R)(T_2 - T_1) + -C_V(T_2 - T_1)$$

ولكن: $(C_P - C_V) = R$: نعوّض بقيمة R

$$\Rightarrow \Delta U_{1-3} = (C_P - C_P + C_V)(T_2 - T_1) - C_V(T_2 - T_1)$$

$$= C_V(T_2 - T_1) - C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{1-3} = 0$$

4- حساب تغير الإنتالبية ΔH_{1-3} :

$$\Delta H_{1-3} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3}$$

$$\Delta H_{1-2} = C_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{2-3} = -C_P(T_2 - T_1)$$

لقد رأينا أنّ :

و وجدنا أنّ :

كما أنّ :

بالتعويض بقيمة كلٍّ من ΔH_{1-2} و ΔH_{2-3} :

$$\Rightarrow \Delta H_{1-3} = C_P(T_2/T_1) + -C_P(T_2/T_1)$$

$$\Delta H_{1-3} = 0$$

ونُلخِّصُ هذه النتائج فيما يلي:

- U و H لم يتغيَّرا عند مرورنا من الحالة (1) إلى الحالة (2).
- ولكن الضغط والحجم هما اللذان تغيَّرا، و درجة الحرارة بقيت ثابتة (T_1).
- وبالتالي نستنتج أنَّ U و H لا يتعلَّقان بالحجم V والضغط P ، ولكن يتعلَّقان بدرجة الحرارة T .
- وهذه العلاقة المهمة تُعرَفُ بقانون جول (*Loi de Joule*).
- وبالتالي: نكتبُ: ذلك رياضياً بالمعادلتين التفاضليتين:

$$dU = C_V dT$$

و

$$dH = C_P dT$$

- وهاتين العلاقتين يُمكنُ تطبيقُهُما لِكلِّ التَّحوُّلات التي تحدثُ لغاز كامل، ولو تغيَّرَ كلُّ من الحجم V والضغط P .

د- التَّحَوُّل المتساوي الدرجة (1 → 3):

وفي هذه الحالة يَمُرُّ التَّحَوُّل مباشرة من الحالة (1) إلى الحالة (3) كما بالشكل.
حيث أن: $T_1 = T = Cte$

- وفي هذه الحالة نفرض أن التَّحَوُّل عكوس.

أ- حساب العمل W_{1-3} :

من علاقة العمل:

$$W_{1-3} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT_1}{V}$$

$$W_{1-3} = - \int_{V_1}^{V_2} RT_1 \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{1-3} = -RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{1-3} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{1-3} < 0$$

لأن $V_2 > V_1$

ب- حساب تغير الطاقة الداخلية ΔU_{1-3} :

بما أن:

$$T_3 = T_1 \quad \text{ولكن:}$$

$$\Delta U_{1-3} = C_V(T_3 - T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{1-3} = C_V(T_1 - T_1)$$

$$\Delta U_{1-3} = 0$$

لأن درجة الحرارة ثابتة.

ج- حساب التغير في الأنثالبية ΔH_{1-3} :

لدينا:

$$\Delta H_{1-3} = C_P \int_{T_1}^{T_3} dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{1-3} = C_P(T_3 - T_1)$$

$$T_3 = T_1 \quad \text{ثابت}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{1-3} = C_P(T_1 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-3} = 0$$

د- حساب كمية الحرارة المتبادلة Q_{1-3} :
لدينا من قانون المبدأ الأول:

$$\Delta U_{1-3} = W_{1-3} + Q_{1-3}$$

$$\Delta U_{1-3} = 0 \quad \text{ولدينا:}$$

بالتعويض:

$$Q_{1-3} = -(-RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + 0)$$

$$Q_{1-3} = +RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow Q_{1-3} > 0$$

$$V_2 > V_1$$

ولمن هذه النتائج يُمكن أن نتحقق بأن W و Q ليسا توابع حالة لأن قيمتهما تتغير حسب تغير الطريق المسلك. فقيمة W_{1-3} تختلف عن قيمة $W_{1-2} + W_{2-3}$. وكذلك قيمة Q_{1-3} المباشرة تختلف عن القيمة Q_{1-3} التي تمر فيها على الحالة (2)

$$Q_{1-3} = Q_{1-2} + Q_{2-3}$$

هـ- التمدد غير العكوس (3 → 1):

لنتخيل الآن تحوّل غير عكوس يمر بنفس الحالة (1) إلى نفس الحالة النهائية (3) التي رأيناها سابقاً.

- هذا التحوّل يكون عنيفاً وسريعاً، ويُمكن تقسيمه إلى مرحلتين:

1- ارتخاء Décompression عنيف عند حجم ثابت $V = Cte$. يصل فيها النظام إلى حالة وسطية هي (4) توابع حالتها (P_2, V_1, T_4) . بحيث: $T_1 = T_4$

2- تمدد Dilatation متساوي الضغط من $(V_1 \rightarrow V_2)$ بتحول غير عكوس من (3 → 4).

أ- حساب العمل W_{1-4} :

$$W_{1-4} = - \int_{V_1}^{V_4} P dV \Rightarrow W_{1-4} = -P(V_4 - V_1)$$

ولكن: $V_1 = V_4$ لأن الحجم ثابت $\Rightarrow W_{1-4} = 0$

$$W_{1-4} = 0$$

$$V_3 = V_2$$

$$V_4 = V_1$$

$$\Rightarrow W_{4-3} = - \int_{V_4}^{V_3} P dV$$

بالتعويض:

$$= - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

ب- حساب تغير الطاقة الداخلية ΔU_{1-4} :

$$\Delta U_{1-4} = C_V(T_4 - T_1)$$

$$\Delta U_{1-4} = C_V(T_1 - T_1)$$

$$\Delta U_{1-4} = 0$$

بما أن الغاز مثالي، وبالتالي فإن:

$$T_4 = T_1$$

حساب ΔU_{4-3}

لدينا:

$$\Delta U_{4-3} = C_V(T_3 - T_4)$$

$$T_3 = T_1$$

$$\Delta U_{4-3} = C_V(T_1 - T_1)$$

$$T_4 = T_1$$

$$\Delta U_{4-3} = 0$$

ج- حساب تغير الانتالبية ΔH_{1-4} :

بما أن الغاز مثالي فإن قانون جول:

$$\Delta H_{1-4} = C_P(T_4 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-4} = C_P(T_1 - T_1)$$

$$T_4 = T_1$$

$$\Delta H_{1-4} = 0$$

د- حساب تغير الانتالبية ΔH_{4-3} :

الغاز مثالي ينتج:

$$\Delta H_{4-3} = C_P(T_3 - T_4)$$

$$T_3 = T_1$$

$$\Delta H_{4-3} = C_P(T_1 - T_1)$$

$$T_4 = T_1$$

$$\Delta H_{4-3} = 0$$

هـ- حساب العمل W'_{1-3} :

$$W'_{1-3} = W_{1-4} + W_{4-3}$$

$$W_{4-3} = -P_2(V_2 - V_1)$$

و

$$W_{1-4} = 0 \quad \text{ولكن:}$$

$$\Rightarrow W'_{1-3} = 0 + -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W'_{1-3} = -P_2(V_2 - V_1)$$

و- حساب العمل U'_{1-3} :

$$U'_{1-3} = U_{1-4} + U_{4-3} \\ = 0 + 0$$

$$U'_{1-3} = 0$$

ز- حساب تغير الإنتالبية $\Delta H'_{1-3}$:

$$\Delta H'_{1-3} = \Delta H_{1-4} + \Delta H_{4-3} \\ = 0 + 0$$

$$\Delta H'_{1-3} = 0$$

ح- حساب كمية الحرارة Q'_{1-3} :

$$Q'_{1-3} = Q_{1-4} + Q_{4-3} \\ \Delta U'_{1-3} = W'_{1-3} + Q'_{1-3}$$

بالتعويض بالقيم بالنسبة لـ U'_{1-3} و W'_{1-3}

$$\Rightarrow 0 = -P_2(V_2 - V_1) + Q'_{1-3}$$

$$\Rightarrow Q'_{1-3} = P_2(V_2 - V_1) > 0$$

لأن $V_2 > V_1$

التَّحْوِيلُ الأدياباتيكي: Transformation adiabatique :

لقد قلنا أنَّ التَّحْوِيلُ الأدياباتيكي لمول من غاز كامل يتم دون حدوث تبادل في كمية الحرارة مع الوسط الخارجي. وهذا لا يجعل درجة الحرارة ثابتة بل بالعكس.

1- العلاقة بين متغيرات الحالة :

Relations entre variables d'état :

بما أنَّ العملية أدياباتيكية، هذا يعني أنَّ $dQ = 0$ لأنَّه لا يوجد تبادل في الحرارة بين النظام والوسط الخارجي، وبالتالي:

$$dU = dW + dQ$$

$$dU = dW$$

$$\Leftrightarrow dQ = 0$$

وبما أنَّ الغاز كامل :

$$\Rightarrow dU = C_v dT \quad \dots \dots \dots (1)$$

وباعتبار التَّحْوِيلُ عكوس :

$$\Rightarrow dW = -PdV$$

ولدينا :

$$PV = RT$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{V}$$

نعوض قيمة P في عبارة العمل :

$$\Rightarrow dW = -RT \frac{dV}{V} \dots \dots \dots (2)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow dU = dW \text{ بالتعويض : لأن } dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow C_V dT = -RT \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{-R}{C_V} \times \frac{dV}{V}$$

$$C_P - C_V = R$$

لو نقسم طرفي علاقة ماير على (C_V) :

$$\Rightarrow \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{R}{C_V}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \text{ وبوضع :}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

بمكاملة طرفي المعادلة :

$$\int \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln T = -(\gamma - 1) \ln V + Cte$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = Cte$$

$$\Rightarrow TV^{(\gamma-1)} = Cte \dots \dots \dots (1)$$

ولو عوضنا T بقيمتها من العلاقة $PV = RT$:

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

$$\Rightarrow \frac{PV}{R} V^{(\gamma-1)} = Cte$$

$$\Rightarrow PV^{\gamma-1+1} = R \times Cte$$

$$\Rightarrow PV^{\gamma} = Cte \quad \dots \dots (2)$$

وبربطُ العلاقتين (1) و (2) ببعضهما باستبدال V بـ P نحصل على

$$\Rightarrow TP^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = Cte \quad \dots \dots (3)$$

2- مقارنة ميلَي عملية أدياباتيكية وعملية متساوية الدرجة :

Comparaison des pentes d'une adiabatique et d'une isotherme :

- من أجل عملية متساوية الدرجة، تكون درجة الحرارة ثابتة $T = Cte$.
- ولدينا:

$$PV = nRT = Cte$$

- ومن أجل عملية أدياباتيكية، لا يَحْدُثُ تبادل حرارة Q بين النظام والوسط الخارجي $Q = Cte$
- واستنتجنا أنَّ:

$$PV^{\gamma} = Cte$$

a. فإن اشتقنا المعادلة:

$$\begin{aligned} PV = nRT \quad T = Cte &\Rightarrow \text{Isotherme} \\ PdV + VdP &= RTdn + nRdT + nTdR \\ &= 0 + 0 + 0 \end{aligned}$$

$$PdV + VdP = 0 \quad \Rightarrow$$

$$PdV = -VdP \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}}$$

وهو ميل عملية متساوية الدرجة.

b. عند اشتقاقنا للعلاقة:

$$PV^{\gamma} = Cte \quad , \quad Q = Cte \Rightarrow \text{Adiabatique}$$

$$\Rightarrow \gamma PV^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dP = 0$$

$$\Rightarrow V^{\gamma}dP = -\gamma PV^{\gamma-1}dV$$

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma P \frac{V^{\gamma-1}}{V^{\gamma}} = -\gamma P \frac{V^{\gamma}}{V} \times \frac{1}{V^{\gamma}}$$

$$\boxed{\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}}$$

وهو ميل عملية أديباتيكية.

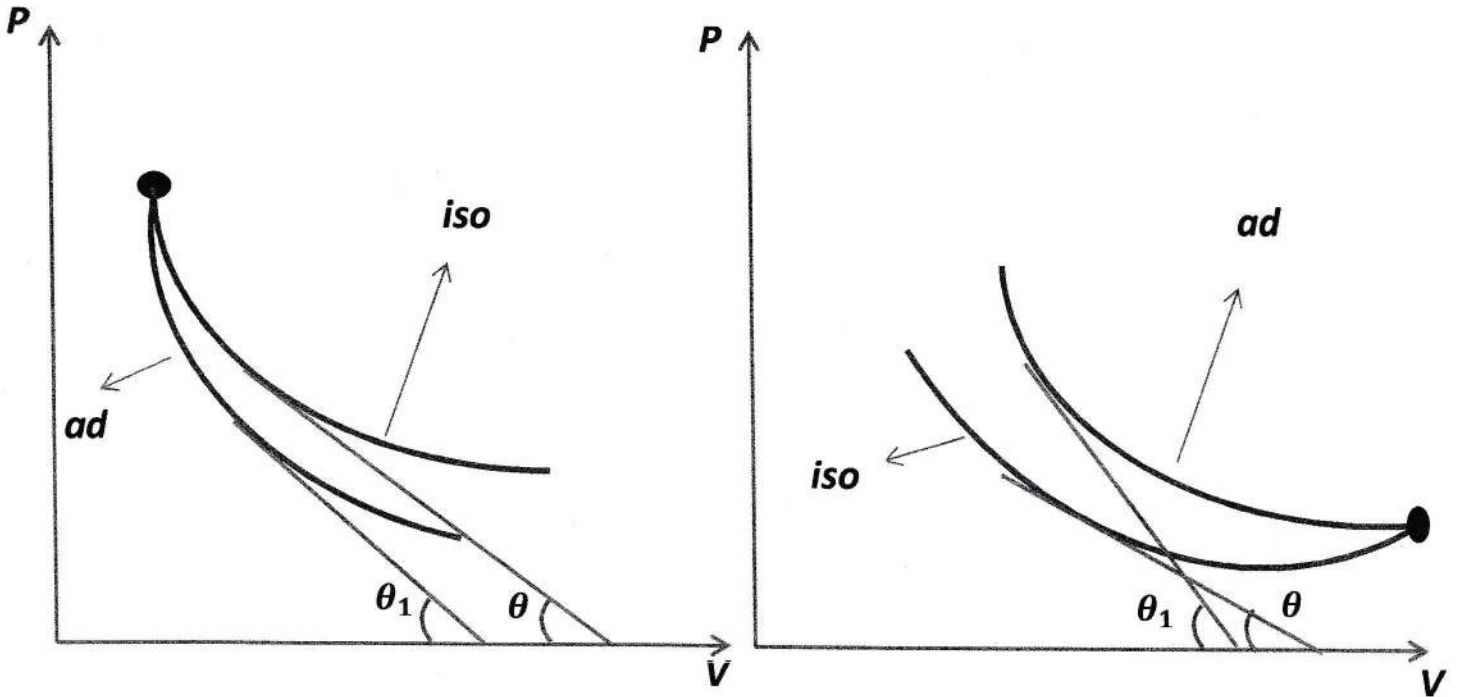
ولقد رأينا أنه من أجل جميع الغازات: $C_p > C_v$ ، وأن :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

وبالتالي:

- فإن ميل عملية أديباتيكية يكون صغير في (القيمة الجبرية، مقارنة بميل عملية متساوية الدرجة. في كلاهما سالب،

- وبعبارة أخرى فإن ميل عملية أديباتيكية يكون أكثر انحدارًا نحو محور الحجم من ميل عملية متساوية الدرجة. كما بالشكل :



3- عبارة العمل في عملية أديباتيكية:

Expression du travail lors d'une Transformation : adiabatique

- إذا كان لدينا تحول ترموديناميكي أديباتيكي $Q = Cte$ بين نقطتين (أو حالتين) هما :

- الأولى: (1) متغيرات حالتها هي (P_1, V_1, T_1) .

- والثانية: (2) متغيرات حالتها هي (P_2, V_2, T_2) .

- وبما أن العملية أدياباتيكية فإن:

$$PV^\gamma = K \implies P = \frac{K}{V^\gamma} \quad \dots \dots \dots (1)$$

- ولدينا:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = K \quad \dots \dots \dots (2)$$

- ومن عبارة العمل، لدينا:

$$dW = -PdV$$

نعوض بقيمة P من العلاقة (1):

$$\implies dW = -K \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$\implies \int dW = -K \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV$$

$$\implies W = \frac{-K}{1-\gamma} [V^{1-\gamma}]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{K}{\gamma-1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}]$$

$$W = \frac{K}{\gamma-1} \left[\frac{V_2}{V_2^\gamma} - \frac{V_1}{V_1^\gamma} \right]$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} \left[K \frac{V_2}{V_2^\gamma} - K \frac{V_1}{V_1^\gamma} \right]$$

نعوض بقيمة K من العلاقة (2) حسب الحالة:

$$\implies W = \frac{1}{\gamma-1} \left[P_2 V_2^\gamma \frac{V_2}{V_2^\gamma} - P_1 V_1^\gamma \frac{V_1}{V_1^\gamma} \right]$$

$$\implies \boxed{W = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)}$$

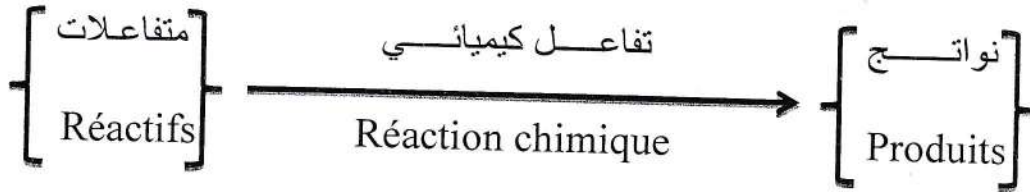
وهي عبارة العمل المطلوبة في عملية أدياباتيكية.

الكيمياء الحرارية

Thermochimie

1- حرارة التفاعل: Chaleur de réaction

إنَّ التفاعل الكيميائي هو تحوُّل ترموديناميكي، يكون فيه النظام في حالته الابتدائية، مُكوَّن من المتفاعلات (Réactifs)، التي تتطور إلى حالته النهائية في شكل نواتج (Produits).



وخلال تفاعل كيميائي، فإنَّ التبادلات الحرارية مع الوسط الخارجي يُمكن قياسها بما يلي:

$$\Delta H = Q_P$$

* عندما يتمُّ التفاعل تحت ضغط ثابت:

$$\Delta U = Q_V$$

* عندما يتمُّ التفاعل تحت حجم ثابت:

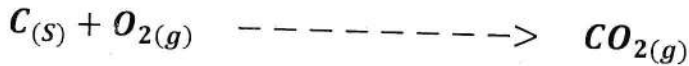
$$P = Cte$$

ومن الناحية التجريبية، فإنَّ مُعظم التفاعلات تتم تحت ضغط ثابت

وبالتالي سنكتفي خلال دراستنا للتفاعلات الكيميائية بحساب الانتالبية ΔH .

مثال:

من أجل التفاعل:



وقد سمحت التجربة بقياس انتشار حرارة تحت ضغط يُساوي ($P = 1 atm$)، أثناء هذا التفاعل مقدارها

$$\Delta H = -94,05 k. Cal/mol$$

وهذه الحرارة المنتشرة تُدعى حرارة التفاعل أو تغيُّر الانتالبية أثناء هذا التفاعل.

وحسب اصطلاحات الإشارة فإنَّ هذه الحرارة سالبة لأنها منتشرة

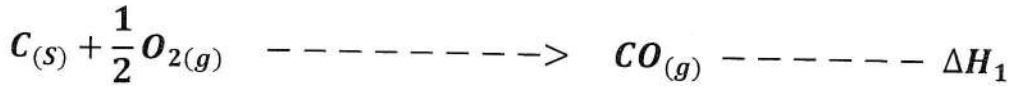
$$\Rightarrow \Delta H = -94,05 k. Cal/mol$$

أي أنَّ:

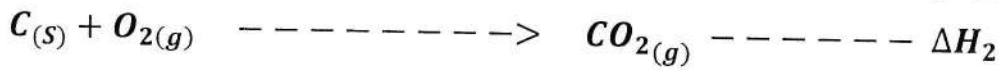
$\Delta H < 0 \implies R : \text{Exothermique}$ تفاعل ناشر للحرارة
 $\Delta H > 0 \implies R : \text{Endothermique}$ تفاعل ماص للحرارة
 $\Delta H = 0 \implies R : \text{Athermique}$ تفاعل لا حراري

2- قانون هيس: Loi de HESS

إذا كان لدينا التفاعل التالي:



إنَّ القياس المباشر لـ ΔH_1 لا يُمكنُ تحقيقه، أي أنَّه غيرُ مُمكنٍ لأنَّه يحدثُ في نفس الوقت التَّحوُّلين أو التفاعلين التاليين:

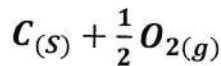


حيثُ أنَّ ΔH_2 و ΔH_3 معروفة، و هي تُساوي إلى القيمتين التاليتين:

$$\Delta H_2 = -94,05 \text{ k. Cal/mol}$$

$$\Delta H_3 = -67,64 \text{ k. Cal/mol}$$

وطريقة حساب ΔH_1 تُعرف بقانون هيس، وهذا القانون يعتمد على استخدام خواص توابع الحالة. حيثُ أنَّ تغيُّر تابع الحالة يكون مستقلاً عن التَّحول الحادث. ولهذا يلزم فقط تخيل طريقتين مختلفتين انطلاقاً من الحالة الابتدائية لهذا التَّحول.



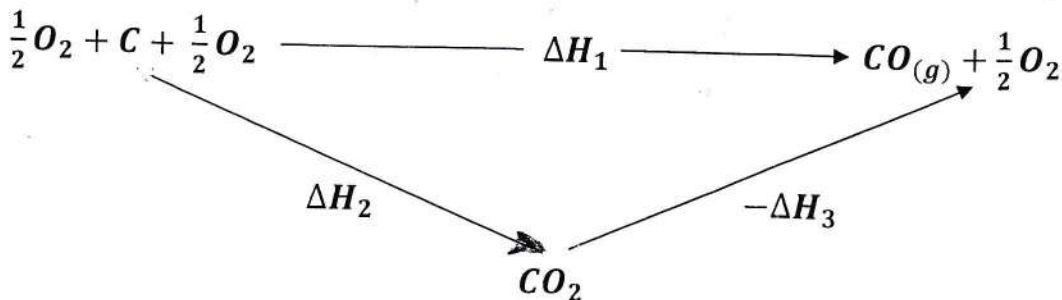
أي:



وينتهي عند الحالة النهائية التي هي:

مِمَّا يجعل الطريق المُتَّخَذ مُكوَّناً من عدة مراحل وسطية، تكون مساوية لعدد المعطيات التي نملكها.

وفي هذا المثال المدروس سيكون لدينا:



ومن الضروري عند كتابة كل مرحلة من مراحل التفاعلات الوسطية موازنتها. أي كل مرحلة. وبما أن H هو تابع حالة، وبالتالي فهو يتعلق بالقيمة الابتدائية والنّهائية.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + -\Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

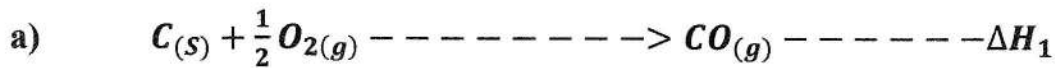
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -94,05 - (-67.64)$$

$$= -94,05 + 67.64$$

$$= -26,41 \text{ k. Cal/mol}$$

$$\Delta H_1 = -26,41 \text{ k. Cal/mol}$$

وهناك طريقة أخرى لحساب ΔH_1 تتمثل في تنظيم خطي للتفاعلات الوسطية كالتالي:



$$a = (c) - (b) \quad \implies \quad \text{وبما أن :}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

وهذه الطريقة مهمة جدًا لأنها أسرع من الطريقة الهندسية.

3- أنتالبية التشكل : Enthalpie de formation

إنّ الحالة القياسية *Etat Standard* لعنصر أو مركّب هي شكّلة الفيزيائي الأكثر استقرارًا، وذلك تحت ضغط يُساوي ($P = 1 \text{ atm}$) ودرجة حرارة مئوية ($t = 25^\circ \text{C}$) أو ($T = 298^\circ \text{K}$) - مثلاً:

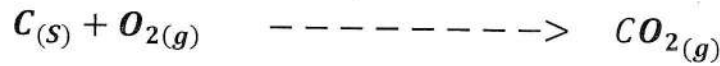
* الحالة القياسية للهيدروجين هي H_2

* والكربون يوجد في الحالة الصلبة بشكل جرافيت *Graphite* و ماس *Diamant* والحالة القياسية له هي الجرافيت

* في الكيمياء الحرارية تُؤخذ أنتالبية العناصر الموجودة في حالتها القياسية ($t = 25^\circ \text{C}$) و ($P = 1 \text{ atm}$) مُساوية للصفر تُوخياً للسهولة.

أ. أنتالبية التشكل:

إنَّ تغيُّر الأنتالبية الذي يصطبُّبُ تشكُّل 1 مول من مُركَّب ما في حالته القياسية (25°C و 1 atm) ابتداءً من الأجسام البسيطة الموجودة أيضًا في حالتها القياسية، يُدعى بـ: الأنتالبية القياسية للتشكُّل **Enthalpie standard de formation**، ويُرمز لها بالرمز: ΔH_f° والأس (°) يُؤكِّد أنَّ الحالة هي حالة قياسية، فإذا أخذنا المثال السابق:



ولقد رأينا أنَّ هذا التفاعل ناشر لحرارة مقدارها:

$$\Delta H = -94.05 \text{ KCal/mol}$$

وهذه الحالة تتعلَّق بالحالة القياسية. و ابتداءً من الآن يمكن أن نكتب:

$$\Delta H_f^\circ = -94.05 \text{ K. Cal/mol}$$

مع العلم أنَّ $\Delta H_f^\circ < 0$ تتعلَّق بمُركَّب مستقرَّ نوعًا ما. أي يلزم طاقة لتحطيمه. وبالعكس فإنَّ $\Delta H_f^\circ > 0$ تتعلَّق بمُركَّب غير مستقر متكون.

ب. استخدام أنتالبية التشكل :

إنَّ الأنتالبية القياسية للتشكُّل مُجدولة، وهي تسمح بحساب حرارة التفاعل أو حساب الأنتالبية القياسية للتشكُّل باستخدام قانون هيس.

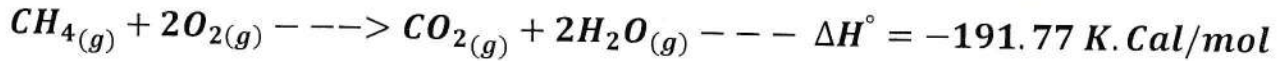
- مثال:

أحسب $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_g$ ، إذا علمت أنَّ:

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -57.8 \text{ K. Cal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g = -94.05 \text{ K. Cal/mol}$$

وكذا معرفة ΔH° للتفاعل:



لو نُطبِّق قانون هيس \Longleftarrow

$$\Delta H^\circ = (\Delta H_f^\circ(\text{CO})_{2(g)} + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(g)}) - (\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_{(g)} + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_{(g)})$$

ولكن:

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_{(g)} = 0$$

لأنَّ O_2 جسم بسيط.

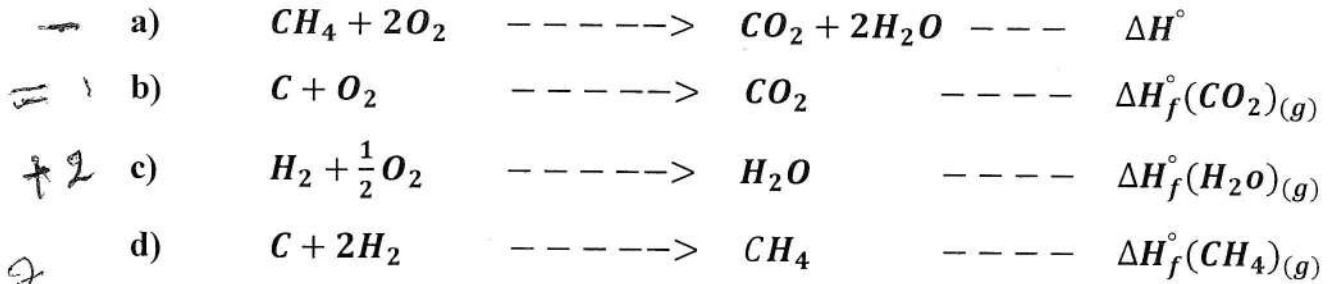
$$\Longleftarrow \Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(g)} - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_{(g)}$$

$$-191.77 = -94.05 - 2 \times 57.8 - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_{(g)}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \Delta H_f^0(CH_4)_{(g)} &= (191.77 - 94.05 - 2 \times 57.8) K. Cal/mol \\
&= (191.77 - 94.05 - 115.6) K. Cal/mol \\
&= (191.77 - 209.65) K. Cal/mol
\end{aligned}$$

$$\Delta H_f^0(CH_4)_{(g)} = -17.88 K. Cal/mol$$

وهناك طريقة أخرى لحساب الأنتالبية القياسية لتشكل غاز الميثان $\Delta H_f^0(CH_4)_{(g)}$ وذلك باستخدام المعادلات الخطية.



$$\Rightarrow d = b + 2c - a$$

بالتعويض:

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \Delta H_f^\circ(CH_4)_{(g)} &= \Delta H_f^\circ(CO_2)_{(g)} + 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_{(g)} - \Delta H^\circ \\
&= ((-94.05 - 2 \times 57.8) - 191.77) K. Cal/mol \\
&= (-209.65 + 191.77) K. Cal/mol
\end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ(CH_4)_{(g)} = -17.88 K. Cal/mol$$

لو نكتب من جديد ΔH°

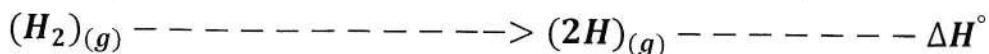
$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2)_{(g)} + 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_{(g)} - \Delta H_f^\circ(CH_4)_{(g)} - 2\Delta H_f^\circ(O_2)_{(g)}$$

ونلاحظ أن تغير أنتالبية التفاعل يُساوي إلى مجموع الأنتالبيات القياسية لتشكل النواتج منقوص منها الأنتالبيات القياسية لتشكل المتفاعلات. وهذا تعميم لقانون هيس والذي يمكن تلخيصه كالتالي:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \left(\begin{array}{c} \text{النواتج} \\ \text{Produits} \end{array} \right) - \sum \Delta H_f^\circ \left(\begin{array}{c} \text{المتفاعلات} \\ \text{Réactifs} \end{array} \right)$$

أنتالبية تشكل الذرات: Enthalpie de formation des atomes

إن الأنتالبيات القياسية لتشكل الذرات مُجدولة أيضاً، وقيمتها مُختلفة عن الصفر (0)، عندما يتعلّق الأمر بذرّات العناصر المستقرّة في الحالة الأحادية الذرّة. فبالنسبة لذرّة الهيدروجين، والتي لها صيغة مستقرّة هي جزيء الهيدروجين H_2 .

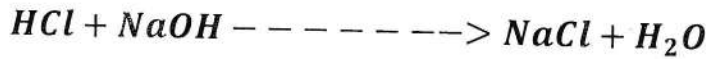


فحرارة التفاعل ΔH° التي تتعلّق بطاقة التّفكّك لمول من الهيدروجين (H_2) تساوي إلى ضِعْف الأنتالبية القياسية لتشكّل $(H)_{(g)}$.

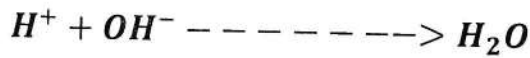
$$\implies \Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(H)_{(g)}$$

ب. حالة المحاليل الأيونية: Cas des solutions ioniques

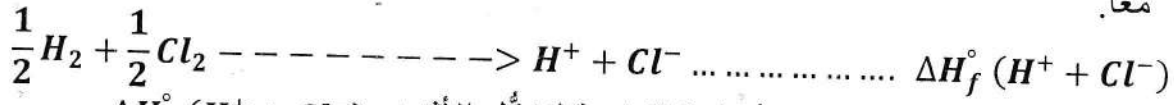
في المحاليل الأيونية، فإنّ التفاعلات تتّم بشكل "أيوني"، بدلاً من الشّكل الجزيئي المُحايد.
- مثال: معايرة حمض بواسطة قاعدة.



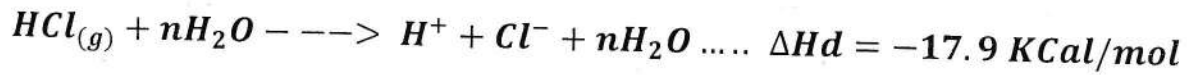
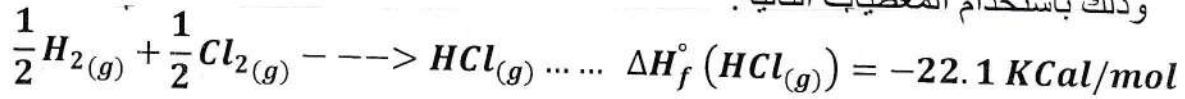
وبشكل مُبسّط، يُكتب هذا التّفاعل:



وذلك لأنّ الأيونات H^+ و Cl^- لا تدخّل في تفاعل المُعايرة، ولكن تكون كشواهد فقط. ونظراً لوجود الأيونات في المحلول، فإنّه يجب إعطاؤها أنتالبيات قياسية للتّشكّل. (١١١) ولكن المشكلة تكمن عند كتابة المُعادلة، حيثُ أنّه لا يُمكن كتابة مُعادلة تشكّل الكاتيون بدون الأخذ بعين الاعتبار تشكّل الأنيون (OH^-) . وبالتالي: يجب أن نحسب أنتالبية تشكّل الإثنين معاً.

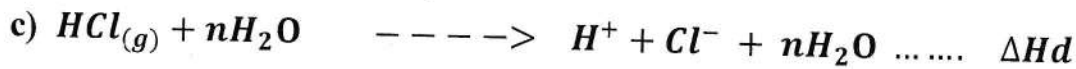
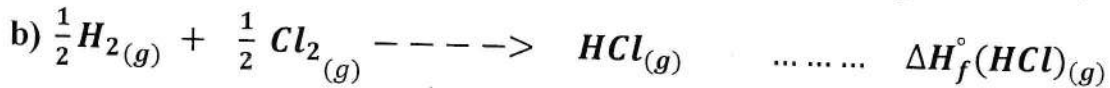
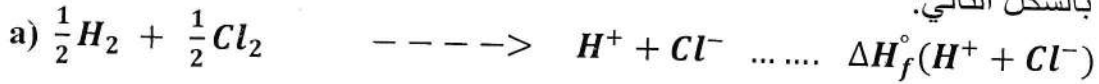


وقانون هيس يسمح بحساب الأنتالبية القياسية لتشكّل الأثنين: $\Delta H_f^\circ(H^+ + Cl^-)$.
وذلك باستخدام المعطيات التالية:



وهذا التفاعل الأخير يُمثّل ذوبان غاز HCl في الماء.

والترتيب الخطي لهذه التفاعلات Combinaison linéaire de ces réactions يكون بالشكل التالي:



وبجمع $b + c$ فإنّنا نحصل على a

$$\implies a = b + c$$



$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(H^+ + Cl^-) = \Delta H_f^\circ(HCl)_{(g)} + \Delta Hd$$

بالتعويض بالقيم العددية <==

$$\Delta H_f^\circ(H^+ + Cl^-) = \Delta H_f^\circ(HCl)_{(g)} = -22.1 \text{ KCal/mol} + -17.9 \text{ KCal/mol} = -40 \text{ KCal/mol}$$

وعندما يكون لدينا مقياس للأنتالبيات القياسية لتشكّل الأيونات فإننا نكتب:

$$\Delta H_f^\circ(H^+ + Cl^-) = \Delta H_f^\circ(H^+) + \Delta H_f^\circ(Cl^-)$$

وبوضع: $\Delta H_f^\circ(H^+) = 0$ اصطلاحياً وبالتالي:

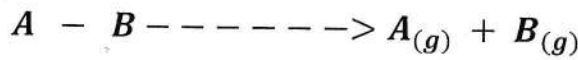
$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(H^+ + Cl^-) = 0 + \Delta H_f^\circ(Cl^-) = -40 \text{ KCal/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(Cl^-) = -40 \text{ KCal/mol}$$

وابتداءً من هاتين القيمتين حُسِبَتِ الأنتالبيات القياسية لتشكّل الأيونات، ووُضِعَت في جداول.

4- طاقة الروابط: Les énergies de liaisons

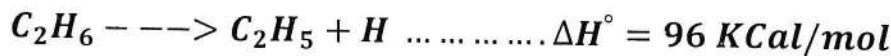
طاقة الرابطة التكافؤية هي الطاقة اللازمة لتكسيرها كما بالشكل:



ونلاحظ أن الطاقة اللازمة لتكسير رابطة تكافؤية تبقى هي نفسها، لها نفس القيمة تقريباً مهما كان الجزيء الذي يحتوي هذه الرابطة.

مثلاً:

في غاز الميثان CH_4 يوجد 4 روابط $(C - H)$ ، و في الإيثان C_2H_6 يوجد 6 روابط $(C - H)$ ، فنلاحظ أن:



وبالتالي نأخذ قيمة متوسطة هي:

$$\Delta H^\circ = \frac{102 + 96}{2} \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H^\circ = 99 \text{ KCal/mol}$$

ونكتب كالتالي:

$$\epsilon_{C-H} = 99 \text{ KCal/mol}$$

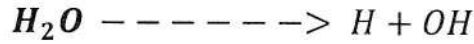
وبالتالي فإن طاقة الروابط هي قيم متوسطة محسوبة باستعمال كل القيم الممكنة.

مثال:

حساب قيم طاقة الروابط في جزيئات تحتوي رابطتين متكافئتين:

أ. حالة جزيء ماء H_2O :

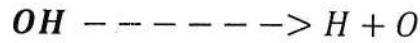
انكسار الرابطة الأولى ($O - H$)



حيث وُجد أنها تساوي ما يلي:

$$\epsilon_{O-H} = 117 \text{ KCal/mol}$$

وتكسير الرابطة الثانية ($O - H$) يستلزم طاقة هي التالية:



$$\epsilon_{O-H} = 103 \text{ KCal/mol}$$

ومن أجل التفاعل الكلي الذي يتعلق بانكسار الرابطتين ($2O - H$)

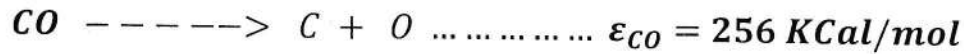
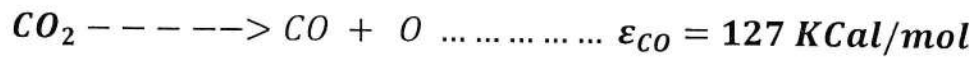
فإننا نأخذ القيمة المتوسطة كما يلي:

$$\epsilon_{O-H} = \frac{117 + 103}{2} \text{ KCal/mol}$$

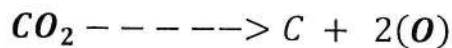
$$\epsilon_{O-H} = 110 \text{ KCal/mol}$$

ب. حالة جزيء ثاني أكسيد الكربون CO_2 :

يتفكك CO_2 : ($O = C = O$) كما يلي:



ومن أجل التفاعل الكلي:



نأخذ القيمة المتوسطة لطاقة انكسار الرابطتين:

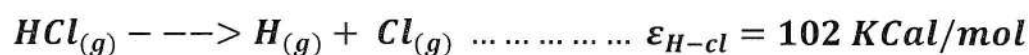
$$\epsilon_{C=O} = \frac{127 + 256}{2} \text{ KCal/mol}$$

$$\varepsilon_{C=O} = \frac{383}{2} = 191.5 \text{ KCal/mol}$$

وبالتالي فإن قيم طاقة الروابط ما هي إلا قيم تقريبية.

5- الفرق بين طاقة تشكّل الروابط (ΔH_f°) و طاقة تفكّكها (ε):

إذا كان لدينا التفاعلين التاليين:



وبناءً على ما رأيناه فيما تقدّم في الدّرس، فلا يمكن الخلط في استعمال هاتين المعادلتين.

- فالأولى تتعلّق بتفكّك (HCl)

- والثانية تتعلّق بتشكّل (HCl)

6- استعمال طاقة الروابط : Utilisation des énergies des liaisons

إنّ قيم طاقات الروابط في الحالة القياسية مجدولة، و تسمح بقياس حرارة التفاعل. وكمثال على ذلك التفاعل التالي:



وبما أنّ قيم طاقات الروابط التالية معروفة:

$$\varepsilon_{C=C} = 145 \text{ KCal/mol}$$

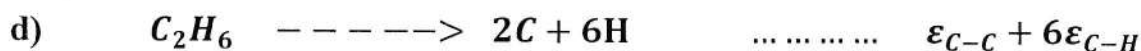
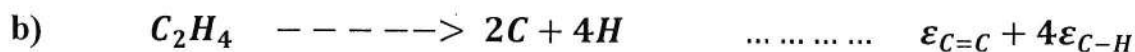
$$\varepsilon_{H-H} = 103 \text{ KCal/mol}$$

$$\varepsilon_{C-C} = 80 \text{ KCal/mol}$$

$$\varepsilon_{C-H} = 98 \text{ KCal/mol}$$

فإذا عبّرنا عن المعادلة (a) بالمعادلات الخطية التالية:

أي أنّ (a) هي ترتيب خطي للتفاعلات التالية:



$$===> a = b + c - d$$

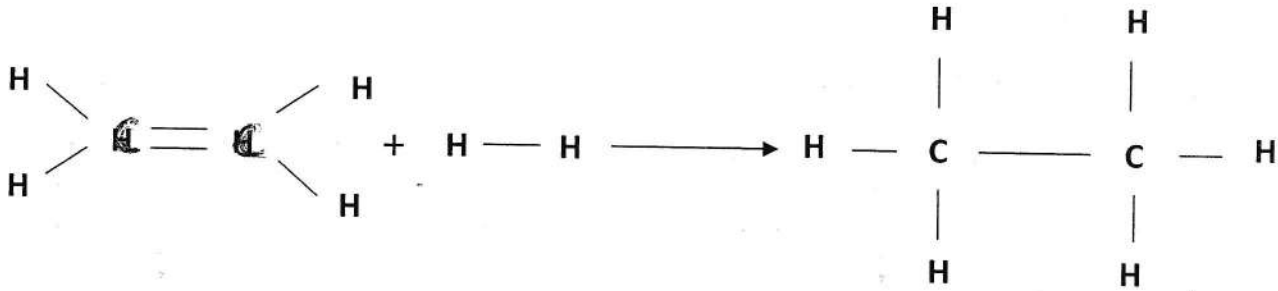
بالتعويض:

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ &= \epsilon_{C=C} + 4\epsilon_{C-H} + \epsilon_{H-H} - \epsilon_{C-C} - 6\epsilon_{C-H} \\
 &= \epsilon_{C=C} + \epsilon_{H-H} - \epsilon_{C-C} - 2\epsilon_{C-H} \\
 &= 145 \text{ KCal/mol} + 103 \text{ KCal/mol} - 80 \text{ KCal/mol} - 2 \times 98 \text{ KCal/mol} \\
 &= (248 - 276) \text{ KCal/mol} \\
 &= -28 \text{ KCal/mol}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ = -28 \text{ KCal/mol}$$

وهذا معناه يكون كالتالي:

- نكتب هذا التفاعل بالشكل التالي:



- ونلاحظ من خلال هذا التفاعل أنَّ هناك

أ- انكسار للرابطة المزدوجة π

ب- انكسار للرابطة التكافؤية (σ) ، $(\text{H} - \text{H})$

ج- تشكُّل للرابطة (σ) ، $(\text{C} - \text{C})$

د- تشكُّل للرابطتين (σ) ، $2(\text{C} - \text{H})$

وهذا يبدو عند حساب ΔH كما لو كان مساوياً إلى :

$$\Delta H^\circ = \sum \epsilon_{\text{(الروابط المنكسرة)}} - \sum \epsilon_{\text{(الروابط المشكلة)}}$$

والقيمة التجريبية المحسوبة في المثال كانت:

$$\Delta H^\circ = -32.7 \text{ KCal/mol}$$

Expérimentale

$$\Delta H^\circ = -28 \text{ KCal/mol}$$

Théorique

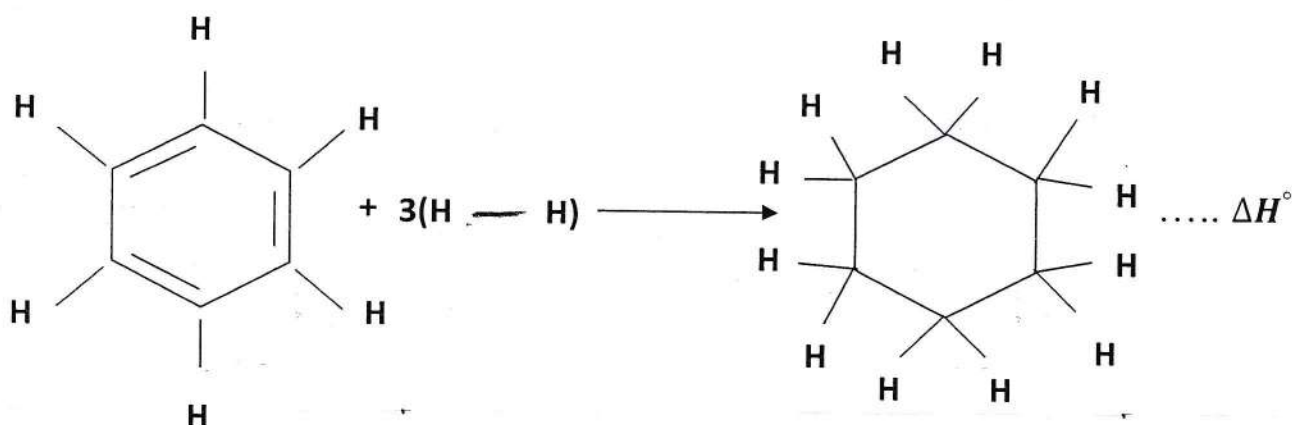
7- طاقة استقرار البنزن : Energie de Stabilisation du benzène

- نحسب قيمة حرارة التفاعل التالي، وذلك باستخدام طاقة الروابط



ويتعلق التفاعل هنا بدرجة البنزن لإعطاء حلقي الهكسان.

أي:



* ويكون عدد الروابط المنكسرة كالتالي:

- 3 روابط π ، $3(C=C)$

- 3 روابط (σ) ، $3(H-H)$

* أمّا عدد الروابط المُشكَّلة فهي كالتالي:

- 3 روابط (σ) ، $3(C-C)$

- 6 روابط (σ) ، $6(C-H)$

وبالتالي فإنَّ ΔH° تُحسب كما يلي:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \varepsilon(\text{الروابط المنكسرة}) - \sum \varepsilon(\text{الروابط المُشكَّلة}) \\ &= 3\varepsilon_{C=C} + 3\varepsilon_{C-H} - 3\varepsilon_{C-C} - 6\varepsilon_{H-H} \end{aligned}$$

$$= 3 \times 145 \text{ KCal/mol} + 3 \times 103 \text{ KCal/mol} - 3 \times 80 \text{ KCal/mol} - 6 \times 98 \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -84 \text{ KCal/mol}$$

وهي القيمة النظرية المحسوبة. أمّا القيمة التجريبية فقد وُجِدَتْ أنَّها تُساوي:

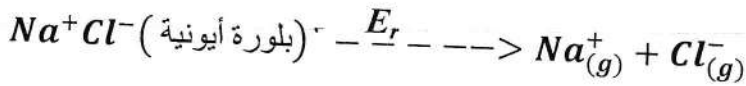
$$\Delta H^\circ = -49.8 \text{ KCal/mol}$$

وهذا ناتج عن كون الروابط π الثلاثة في جزيء البنزن تكون في غير مواضعها نتيجة الصيغ الحدية الرئيسية له ممّا يجعله أكثر استقراراً، وبالتالي أقلّ طاقة.

- ونلاحظ من خلال المثال المدروس أنّ القيمة العملية لـ ΔH° أقلّ من القيمة النظرية التي كانت فيه الروابط π في موضع ثابتة مُحدّدة.

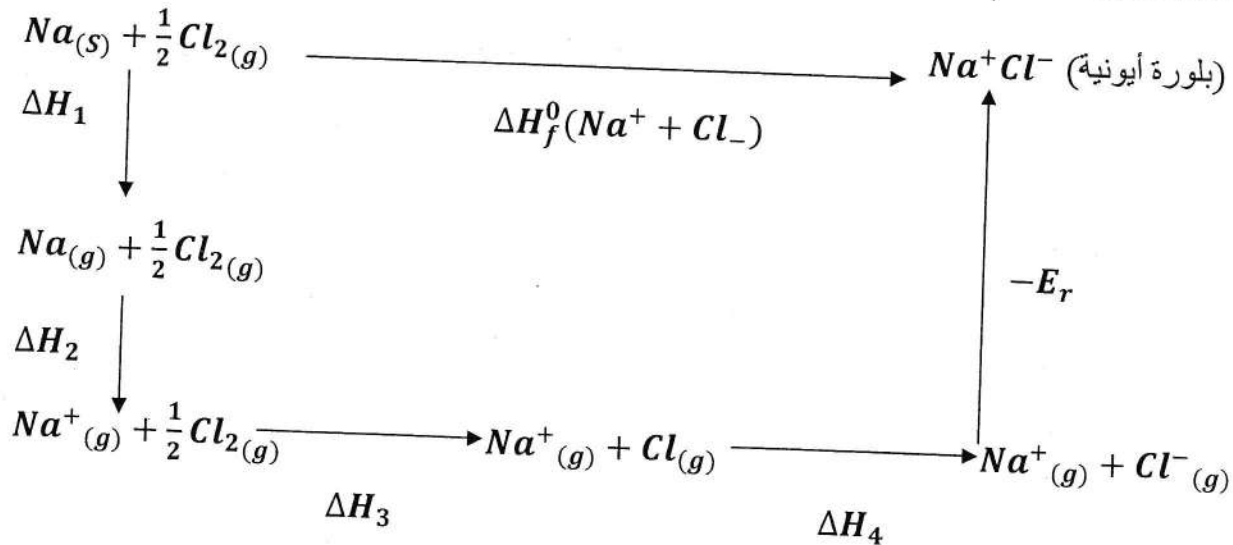
8- طاقة بلّورة أيونية : (Energie d'un cristal ionique ou (Energie Réticulaire)

وهي طاقة تفكّك 1 مول من بلورة أيونية إلى أيونات غازية، ويُرمز لها بالرمز E_r ، وهي غير تجريبية. ولكن يمكن حسابها بطريقة تُدعى حلقة بورن هابر Cycle de BORN HABER وكمثال على ذلك نحسب طاقة تفكّك 1 مول من بلورة (NaCl) الأيونية كما في التفاعل التالي:



- لحساب E_r تشكّل حلقة مثل التي رأيناها في قانون هيس:

و كقاعدة للعمل، نستخدم تفاعل تشكّل بلورة (NaCl) في الشروط القياسية ($1 \text{ atm}, 25^\circ\text{C}$)



$$\Delta H_f(\text{Na}^+\text{Cl}^-) = -99 \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{Na}}(\text{Sublimation}) = 26 \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{Na}^+}(\text{Ionisation de Na}) = 117 \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H_3 = \frac{1}{2} \epsilon_{\text{Cl-Cl}} = \frac{1}{2} \times 58 = 29 \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_{\text{Cl}^-}(\text{Ionisation de Cl}) = -88 \text{ KCal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - E_r$$

$$= 26 + 117 + 29 + 88 - E_r$$

$$-99 = 26 + 117 + 29 + 88 - E_r$$

$$E_r = 183 \text{ KCal/mol}$$

9- تغير ΔH مع تغير درجة الحرارة في تحول كيميائي (أو تفاعل): *Loi de Kirchoff*

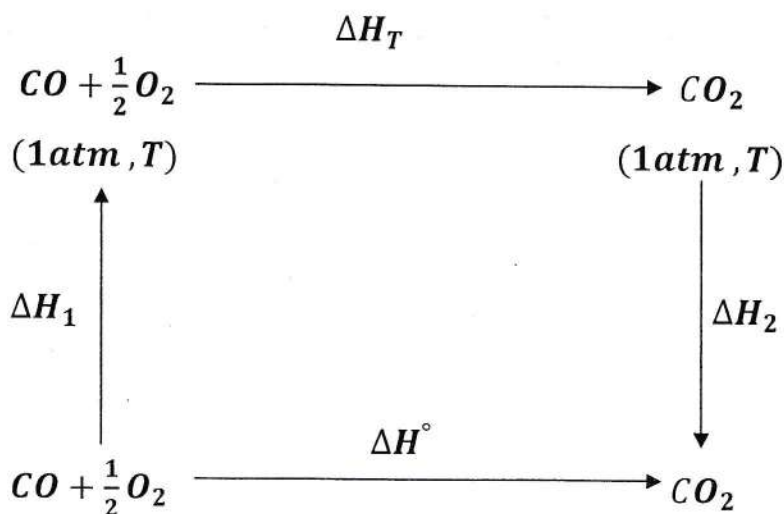
Variation de ΔH avec la température lors d'une transformation chimique :

- نقترح حساب ΔH_T أي الأنتالبية عند درجة حرارة معينة T . وذلك بمعرفة قيمة ΔH_f° (الأنتالبية القياسية) لتفاعل كيميائي ما.

- فإذا كان الضغط ثابتاً $P = \text{Cte}$ ، ولناخذ كمثال التفاعل التالي:

تفاعل احتراق (CO) مع الأكسجين O_2 لإعطاء (CO_2) ، أي ثاني أكسيد الكربون. مع العلم أن ΔH° لهذا التفاعل هي: $\Delta H^\circ = -67.4 \text{ KCal/mol}$

- إذا اعتبرنا حلقة التفاعل كالتالي:



حيث أن ΔH_1 هي الحرارة اللازمة لتسخين 1 مول من أول أكسيد الكربون CO و $\frac{1}{2}$ مول من الأكسجين O_2 عند ضغط ثابت $P = 1 \text{ atm}$ لترتفع درجة الحرارة كالتالي من :

$$T_2 \text{ K}^\circ = ? \xleftarrow[\Delta H_1]{\text{تسخين إلى}} T_1 = 298 \text{ K}^\circ$$

$T_2 > T_1$

يفرض أن:

أما ΔH_2 فتُمثِّل تبريد 1 مول من CO_2 عند نفس الضغط $P = 1 \text{ atm}$ من الدرجة T_2 إلى الدرجة T_1

$$T_1 = 298 \text{ K}^\circ \xleftarrow[\Delta H_2]{\text{تبريد}} T_2 \text{ K}^\circ = ?$$

$T_2 > T_1$

فيكون لدينا:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

مول $n = 1$

$$C_P = C_P(CO) + \frac{1}{2} C_P(O_2)$$

بالتعويض <==

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left[C_P(CO) + \frac{1}{2} C_P(O_2) \right] dT \quad \dots \dots \dots (1)$$

و ΔH_2 تكون كالتالي:

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_1} C_P(O_2) dT \quad \dots \dots \dots (2)$$

بتطبيق قانون هيس نكتب:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_T + \Delta H_2$$

$$\implies -\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H^\circ$$

$$\implies \Delta H_T = \Delta H^\circ - \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad \dots \dots \dots (3)$$

نُعوض بقيمة كل من ΔH_1 و ΔH_2 في العلاقة (3) <==

$$\begin{aligned}
\Delta H_T &= \Delta H^\circ - \int_{T_1}^{T_2} \left[C_P(\text{CO}) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) \right] dT - \int_{T_2}^{T_1} C_P(\text{CO}_2) dT \\
&= \Delta H^\circ - \int_{T_1}^{T_2} \left[C_P(\text{CO}) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) \right] dT + \int_{T_1}^{T_2} C_P(\text{CO}_2) dT \\
&= \Delta H^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_P(\text{CO}_2) dT - \int_{T_1}^{T_2} \left[C_P(\text{CO}) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) \right] dT \\
&\quad \text{نواتج} \qquad \qquad \text{متفاعلات} \\
&= \Delta H^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \left[C_P(\text{CO}_2) - \left(C_P(\text{CO}) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) \right) \right] dT \\
&\quad \text{نواتج} \qquad \qquad \text{متفاعلات}
\end{aligned}$$

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

حيث وضعنا :

$$\Delta C_P = \left[C_P(\text{CO}_2) - \left(C_P(\text{CO}) + \frac{1}{2} C_P(\text{O}_2) \right) \right]$$

$C_P \text{ Produits} \qquad \qquad C_P \text{ Réactifs}$

و بما أن :

$$\begin{aligned}
T_1 &= t + 273 \\
&= 25 + 273 \\
T_1 &= 298 \text{ K} \\
T_2 &= T
\end{aligned}$$

فتكون العلاقة السابقة بالشكل :

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

ويمكن أن نَعَمِّم هذه النتيجة كالتالي :

$$\Delta C_P = \sum n_j C_{Pj} - \sum n_i C_{Pi}$$

n_j : عدد مولات كل ناتج.

n_i : عدد مولات كل متفاعل.

* تطبيق عددي:

فبالنسبة للمثال السابق، إذا عَلِمْتَ أَنَّ:

$$C_P(CO) = 6.97 \text{ Cal/mol } K^\circ$$

$$C_P(O_2) = 7.05 \text{ Cal/mol } K^\circ$$

$$C_P(CO_2) = 8.96 \text{ Cal/mol } K^\circ$$

نحسب ΔC_P أولاً:

$$\begin{aligned}\Delta C_P &= \left[C_P(CO_2) - C_P(CO) - \frac{1}{2} C_P(O_2) \right] \\ &= 8.96 \text{ Cal/mol } K^\circ - 6.97 \text{ Cal/mol } K^\circ - \frac{1}{2} \times 7.05 \text{ Cal/mol } K^\circ \\ &= (8.96 - 10.49) \text{ Cal/mol } K^\circ\end{aligned}$$

بالتعويض \Leftarrow

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= \Delta H^\circ + \int_{298}^T -1.53 \, dT \\ &= \Delta H^\circ - 1.53 \int_{298}^T dT\end{aligned}$$

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ - 153 [T]_{298}^{398}$$

$$T = 398^\circ \text{ لأن } T = 398^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta H_T = \Delta H^\circ - 1.53 [398 - 298]$$

$$= \Delta H^\circ - 153 \text{ Cal/mol}$$

ولكن $\Delta H^\circ = -67.4 \text{ KCal/mol}$ بالتعويض:

$$\Delta H_T = -67.4 \text{ KCal/mol} - 153 \times 10^{-3} \text{ KCal/mol}$$

$$\boxed{\Delta H_T = -67.247 \text{ KCal/mol}}$$

درجة الحرارة النظرية للهب والانفجار

Température théorique de flamme et d'explosion

1- الَّهَب: La flamme

اللهب هو خليط غازي مُكون من الغازات التي ينتجها التفاعل أثناء الالهـب عند ضغط ثابت $P = Cte$ والذي سترتفع درجة حرارته نظراً لامتصاصه كمية من الحرارة الناتجة عن التفاعل.

ويمكن تقسيم ظاهرة الالهـب إلى قسمين:

أ- حدوث تفاعل كيميائي عند درجة حرارة (T_1) ثابتة و ضغط (P) ثابت مع انطلاق كمية من الحرارة مقدارها ΔH_1 بحيث تكون سالبة $\Delta H_1 < 0$.

ب- تمتص هذه الحرارة الناتجة بواسطة الغازات المتواجدة عند انتهاء التفاعل لترتفع درجة حرارتها من (T_1) إلى (T_2) مع بقاء الضغط ثابتاً.

وتكون كمية الحرارة الممتصة من طرف الغازات موجبة و التي يرمز لها بـ ΔH_2 ، $\Delta H_2 > 0$

فإذا عرفنا قيمة C_p لهذه الغازات أو الغاز فإننا نحسب درجة الحرارة النظرية للهب كالتالي:

$$\Delta H_2 = -\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

حيث n عدد مولات الغازات أو الغاز المُسخَّن.

هذه العلاقة تسمح لنا بحساب T_2 والتي تُسمى: درجة الحرارة النظرية للَّهَب.

2- الانفجار: L'explosion

يتمُّ الانفجار أو يتحقَّق عند حجم ثابت $V = Cte$ والتَّعليل في هذه الحالة يُشبه إلى حدِّ كبير ما قيل عن الالهـب، أي ما استُخدِم في حساب درجة الحرارة النظرية للَّهَب T_2 ، ولكن الاختلاف يكمن في أنَّ الالهـب يتمُّ عند ضغط ثابت، والانفجار يتمُّ عند حجم ثابت.

ويمكن أن نُقسِّم ذلك إلى مرحلتين:

أ. عند حدوث الانفجار تنطلق حرارة مقدارها $\Delta U_1 < 0$ ، أثناء حدوث هذا التفاعل، وذلك عند حجم ثابت $V = Cte$ ، ودرجة حرارة ثابتة $T_1 = Cte$.

ب. تمتصُّ الغازات الناتجة من تفاعل الانفجار حرارة مقدارها $\Delta U > 0$ فترتفع درجة حرارتها من T_1 إلى T_2 . و T_2 ، نُسَمِّيها درجة الحرارة النظرية للانفجار. وبمعرفة C_V للغاز أو الغازات الناتجة يُمكن أن نحسب T_2 بالشكل التالي:

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT$$

n : عدد المولات للغازات الناتجة، وبالتالي يُمكن حساب درجة الحرارة النظرية للانفجار T_2 .

مثال:

أحسب درجة الحرارة العُظمى للغازات الناتجة بعد انفجار خليط غازي مُكون من 1 مول من الهيدروجين H_2 ، 1/2 مول من الأكسجين و 2 مول من الآزوت، والذي يَتَمُّ عند حجم ثابت $V = Cte$ في قنبلة مسعرية *Bombe Calorimétrique*.

إذا علمت أن:

$$C_V(H_2O)_{(g)} = 5.7 \text{ Cal/mol } K^\circ$$

$$C_V(N_2)_{(g)} = 4.98 \text{ Cal/mol } K^\circ$$

$$\Delta H_f^0(H_2O) = -57.8 \text{ KCal}$$

والتفاعل يتم عند درجة حرارة $T_1 = 298 \text{ K}^\circ$

الحل:

- يجب أن نحسب أولا ΔU ؟

- و نحسب التغير في عدد المولات Δn ؟

وذلك بتطبيق العلاقة التي تربط الأنتالبية بتغير الطاقة الداخلية.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = \Delta U_1 \quad , \quad \Delta H = \Delta H_f^0(H_2O)$$

$$\Delta n = \sum n(\text{النواتج}) - \sum n(\text{المتفاعلات})$$

$$= 1\text{mole}(H_2O) - [1/2\text{mole}(O_2) + 1\text{mole}(H_2)]$$

$$= 1\text{mole} - (1/2\text{mole} + 1\text{mole})$$

$$\Delta n = -1/2\text{mole}$$

$$\Delta H_f^0(H_2O)_{(g)} = -57.8 \text{ KCal}$$

$$R = 2 \text{ Cal/mole } K^\circ$$

$$T_1 = 298 \text{ K}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0(H_2O) = \Delta U_1 + \Delta n + RT_1$$

$$-57.8 \times 10^3 \text{ Cal} = \Delta U_1 - 0.5 \times 2 \times 298 \text{ K}^\circ \text{ mole. Cal/mole } K^\circ$$

$$-57.8 \times 10^3 \text{ Cal} = \Delta U_1 - 298 \text{ Cal}$$

$$\Rightarrow \Delta U_1 = -57502 \text{ Cal}$$

وهي كمية الحرارة الناتجة أثناء الانفجار.

$$\Rightarrow \Delta U_2 = -\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT$$

الغازات التي تسخن بامتصاص ΔU_1 هي (H_2O) و (N_2) لأنها هي التي ستكون باقية في آخر التفاعل.

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} [n_{N_2} C_V(N_2) + n_{H_2O} C_V(H_2O)] dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} [2 \text{ mole} \times 4.98 \text{ Cal/mole } K^\circ + 1 \text{ mole} \times 5.7 \text{ Cal/mole } K^\circ] dT$$

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} [9.96 \text{ Cal/K}^\circ + 5.7 \text{ Cal/K}^\circ] dT$$

$$\Delta U_2 = -(57502 \text{ Cal}) = 15.66 \text{ Cal/K}^\circ \int_{298}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow 57502 \text{ Cal} = 15.66 \text{ Cal/K}^\circ [T]_{298}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{57502}{15.66} K^\circ = [T_2 - 298 K^\circ]$$

$$\Rightarrow T_2 = (3671.9 K^\circ + 298 K^\circ)$$

$$T_2 = 3970 K^\circ$$

وهي درجة الحرارة النظرية للانفجار.