

لبنان

البيروتية للفيزياء
البيان كميته

ABBA

كورس اول

مقدمة

50981005

فائمة زياره كورس اول

الكميات الفيزيائية والوحدات

يمكن وصف الكيمياء الفيزيائية كمجموعة من الكميات المتميزة التي تؤدي الى دراسة المسائل الكيميائية المتنوعة وأن الذي يدرس الكيمياء الفيزيائية يبحث عن طرق للتنبؤ عن الاحداث الكيميائية باستخدام فرضيات معينة. ويكون قياس الكميات الفيزيائية بوحدات مختلفة، وفي كثير من الاحيان يلتبس الأمر على الطالب في هذه الوحدات المختلفة. وبما أن العديد من العلماء في فروع مختلفة جداً من المعرفة قد ساهموا في تطوير هذا العلم فانه ليس من المدهش أن تستخدم وحدات مختلفة للتعبير عن نفس الكمية.

ان نظام (السنتمتر - غرام - ثانية) CGS الذي نشأ في فرنسا ثورة القرنية قد استخدم على نطاق واسع في كافة ارجاء العالم، باستثناء الولايات المتحدة. وتقع اهمية الوحدات المترية في ملاءمتها وبساطتها بعكس الوحدات الطبيعية مثل القدم والباوند. وقد فضل الفيزيائيون لفترة طويلة نظام وحدات (المتر - كيلوغرام - ثانية) MKS. وفي عام 1960 وافق المؤتمر العام للاوزان والمقاييس (المرجع العالمي في الوحدات) على اقرار وحدات النظام العالمي (SI) (System International Units). وتمت المصادقة على هذا النظام من قبل العلماء في عديد من الاقطار. ان اهم مميزات نظام SI هو ان أغلب الوحدات المستخدمة يمكن اشتقاقها من الثوابت الطبيعية. فمثلاً وحدة الطول بنظام سم. غم. ثانية هي المتر، والتي عرفت على أنها المسافة بين خطين مؤشرين على قضيب محفوظ في سفرس (Sevres) قرب باريس. بينما يعرف نظام SI المتر على أنه الطول المكافئ لـ 1650763.73 طولاً موجياً من الاشعاع الموافق لانتقال الكروني معين من مدار 6d إلى 5p لعنصر الكريبتون (Krypton). أما الوحدة الاراسية للكتلة فهي الكيلوغرام ويعرف بأنه كتلة سبيكة اسطوانية من البلاتين الاريديوم محفوظة في الدائرة الرسمية العالمية للاه ان والمقاييس في سفرس. لذا فعلى عكس وحدة الطول والزمن، تعرف وحدة كتلة بدلالة حقيقية مضطعة بدلاً من ظاهرة تحدث طبيعياً.

وتظهر في الجدول 1.1 بعض الكميات الفيزيائية الاساسية .

جدول 1.1

الكمية الفيزيائية	الرمز	اسم وحدة SI	رمز الوحدة SI
الطول	l	متر	m
الكتلة	m	كيلوغرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
درجة الحرارة الترموديناميكية	T	كلفن	K
كمية المادة	n	مول	mol

وسوف نناقش بعضاً من الوحدات الفيزيائية المستخدمة في هذا الكتاب كما ستعرض في الملحق أ .

القوة :

تعرف القوة بوحدات نظام CGS بدلالة الداين (dyn) وهو القوة اللازمة لاعطاء كتلة 1 غم تعجيلاً قدره 1 سم . ثا⁻² (cm . s⁻²) أي أن :

$$1 \text{ dyn} = 1 \text{ g cm s}^{-2}$$

ان اسم القوة بوحددة نظام SI هو النيوتن (N) ويعرف بأنه القوة اللازمة لاعطاء كتلة 1 غم تعجيلاً قدره 1 م . ثا⁻² (m . s⁻²) أي أن :

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg . m . s}^{-2}$$

عامل التحويل هو

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn}$$

الضغط :

يعرف الضغط بأنه القوة / المساحة أي أن

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

وبنظام CGS يكون للضغط وحدة الداين . سم⁻² (dyn . cm⁻²) . ويعرف الجو القياسي (atm.) بأنه الضغط الناتج من قنبيل تمتد من الزئبق طوله 76 سم

وبالتالي: $13.395 \text{ أغم} \cdot \text{سم}^{-3} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ في مكان يكون فيه التمجيد مساوياً إلى $980.67 \text{ سم} \cdot \text{ثا}^{-2} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-2})$.

وبنظام SI فإن وحدة القوة هي نيوتن. متر $(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$. وهناك وحدة أخرى للضغط بنظام SI وهي باسكال (Pa) حيث أن

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

لذا فإن 1 جو يساوي $10^5 \times 1.01325$ باسكال.

الطاقة:

بما أن الطاقة هي القابلية على أداء الشغل وأن الشغل هو القوة \times المسافة لذلك سيكون لدينا

بوحد CGS: 1 داين \cdot سم = 1 ارك

بوحد SI: 1 نيوتن \cdot متر = 1 جول (Joule)

عامل التحويل: 1 جول (J) = 10^7 ارك (erg)

وهناك جدول يبين عامل التحويل للطاقة لكل جزيئة أو لكل مول (انظر ملحق 1).

المول الكيميائي:

إن المول (الذي يختصر بـ mol) لأي مادة هو كتلة المادة التي تحتوي على نفس العدد من الذرات أو الجزيئات الذي يحتويه 12 غم من ^{12}C . وقد وجد عملياً أن عدد الذرات في هذه الكمية ^{12}C هو 6.02217×10^{23} . ويدعى هذا العدد بعدد أفوكادور. وليس لهذا العدد وحدات. ومن الناحية الأخرى عندما يقسم هذا العدد على المول نحصل على ثابت أفوكادور (N_0) حيث أن $N_0 = 6.02217 \times 10^{23} \text{ مول}^{-1}$.

ولأغلب الحالات تأخذ N_0 على أنها $6.022 \times 10^{23} \text{ مول}^{-1}$. وبين المثال التالي عدد ونوع الدقائق في مول واحد من أي مادة.

1- مول واحد من ذرات الهيليوم يحتوي على 6.022×10^{23} ذرة هيليوم (He).

2- مول من جزيئات الماء يحتوي على 6.022×10^{23} جزيئة ماء أو $2 \times (6.022 \times 10^{23})$ ذرة H ، 6.022×10^{23} ذرة أكسجين.

3- مول واحد من NaCl يحتوي على 6.022×10^{23} وحدة NaCl أو
أيون 6.022×10^{23} Na^+ ، أيون 6.022×10^{23} Cl^- .

وتمثل الكتلة المولية للمادة بالكتلة (بالغم ، CGS) أو (بالكغم ، SI) لمول واحد من المادة. لذا فإن الكتلة المولية للهيدروجين النقي هي 1.0079 غم. مول 1^- وللأوكسجين الجزئي = 2.0158 غم. مول 1^- .

الفصل الأول

الفاضات

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

المساوية

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad \text{or} \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

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

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy^3 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial y} 2xy^3 = 6xy^2$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 3x^2y^2 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x} 3x^2y^2 = 6xy^2$$



الفصل الاول

الغازات

1.1 الصفات العامة للغازات : Properties of gasses

جميع المواد توجد في احدى حالات ثلاث : الصلبة والسائلة أو الغازية . ويعرف الصلب أنه الجسم الذي يمتلك حجماً معيناً وشكلاً معيناً عند درجة حرارة وضغط معينين ، أما السائل فله حجم معين وليس له شكل معين بينما لا يمتلك الغاز شكلاً ولا حجماً معيناً وبما ان السائل يشغل الوعاء الذي يوضع فيه لذا فإنه يأخذ شكل الوعاء محتفظاً بحجمه الثابت بينما الغاز يشغل كل حجم الوعاء المحصور فيه .

• إن التمييز بين الحالات الثلاث ليس واضحاً باستمرار كما هو مبين في التعاريف الواردة أعلاه . مثلاً عند درجة الحرارة المبرجة لا يمكن التمييز بين السائل وبخاره . كما ان المواد مثل الزجاج أو الاسفلت على الرغم من انها تمتلك خواص الصلب ، إلا أنها تحت ظروف معينة من درجة الحرارة يمكن ان تصبح لدائنية وتظهر خواصاً لا تمت الى السوائل بصلة لذا فإن هذه المواد تعد عادة سوائل مبردة تبريداً فائقاً بلزوجة عالية جداً .

إن دراسة سلوك الغازات يمثل تطوراً كبيراً لعدد من النظريات الكيمياءفيزيائية وتمثل الحالة الغازية أبسط الانظمة المدروسة . وعلى الرغم من ان الغازات كانت آخر المواد التي فهمت كيميائياً ، إلا أنها كانت أول المواد التي فسرنا خواصها الفيزيائية بدلالة قوانين بسيطة . وانه لمن حسن الحظ ان مثل هذه الحالة الناضجة جداً من حالات المادة عندما تتعرض للتغيرات في درجة الحرارة فإنها تملك طبقاً لقواعد أكثر بساطة مما في حالة المواد الصلبة والسائلة .

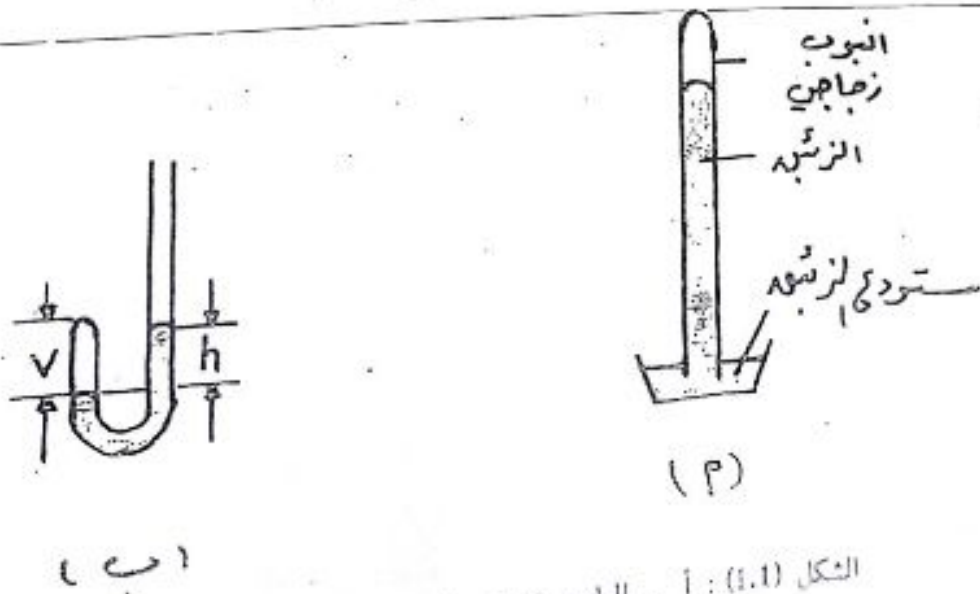
ولو أعطينا نموذجاً لغاز محبوس فإنه بإمكاننا قياس كتلة هذا الغاز وحجمه والضغط الذي يسلطه ضد جدران الوعاء الحاوي له . كما يمكن قياس لزوجته ودرجة حرارته والسرعة التي ينطلق بها الغاز خلال فتحة معينة الى اناء آخر وسرعة انتشاره خلال غاز آخر . وسوف نوضح في هذا الفصل عدداً من قوانين الغازات التي تعتمد على الملاحظات العملية .

ولغرض المناقشة يعد من الملائم تصنيف جميع الغازات إلى نوعين وهما : الغازات المثالية والغازات غير المثالية (الحقيقية). ويعرف الغاز المثالي أنه الغاز الذي يطبع بعض القوانين ومنها قانون بويل ، قانون شازل أو غاي لوساك ، قانون أفوكادرو ، قانون دالتون للضغوط الجزئية وقانون أماغنا وقانون كراهام للانتشار. بينما الغاز الحقيقي هو الغاز الذي يثد عن هذه القوانين. وفي هذا الفصل سنتعرض إلى قوانين الغازات المثالية والنظرية الحركية للغاز المثالي والغازات الحقيقية. وعليه سنبأ أولاً بشرح قوانين الغاز المثالي.

1.1.1 قانون بويل Boyle's Low

ان العلاقة بين الضغط والحجم قد بدأت باستخدام باروميتر زئبقي اكتشفه العالم تورشيلي عام 1643. وقد لاحظ بويل انخفاض عمود الزئبق في الانبوب ذي النهاية المغلقة والمقلوب في وعاء الزئبق شكل (1.1 أ) واستنتج من ذلك أن ضغط الهواء هو الذي يملك عمود الزئبق في الانبوب. ثم طور العالم بويل هذا الجهاز باستخدام جهاز على شكل الحرف J- (شكل 1.1 ب) ولاحظ انه عند سكب كميات مختلفة من الزئبق في الذراع الطويل فان ضغط الهواء المحصور في النهاية المغلقة يتغير.

وقد لخص ملاحظاته عام 1662 عند دراسته لسلوك الغازات بالصيغة الآتية :
 "عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من الغاز عكسياً مع الضغط".

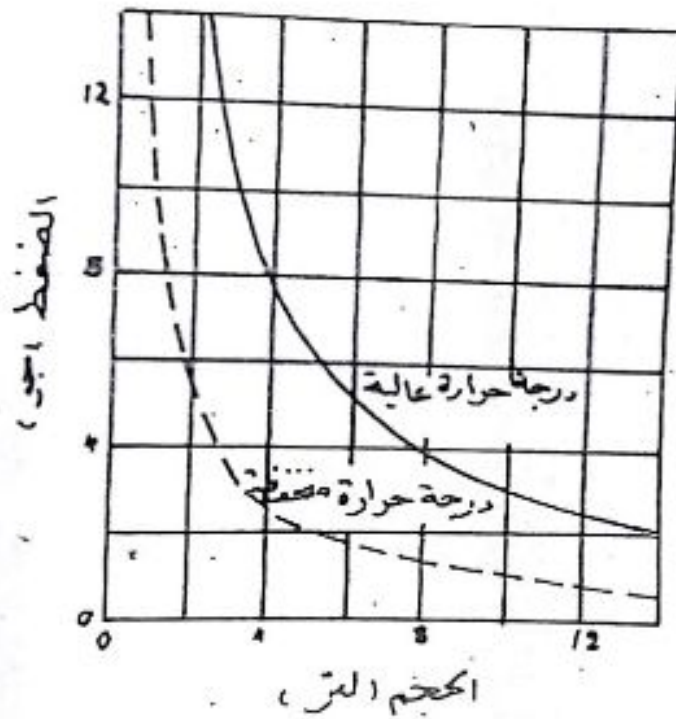


الشكل (1.1) : أ - الباروميتر البسيط ب - جهاز بويل

ويُمكن تمثيله بالمعادلة الآتية : $V \propto \frac{1}{P}$

أو
(1.1) $PV = \text{ثابت}$

وتعرف المعادلة (1.1) بقانون بويل . وعند رسم P مقابل V فإن الرسم البياني يعطي منحنى القطع الزائد (hyperbola) عند درجة حرارة ثابتة كما يظهر في الشكل (2.1) .



الشكل (2.1) علاقة الضغط مع الحجم لكمية معينة من الغاز عند درجتين حراريتين

ويستخدم قانون بويل لاستنتاج ضغط الغاز عند تغير حجمه والعكس صحيح . ولو أننا فرضنا ان القيم الأولية لضغط وحجم الغاز هي V_1, P_1 والقيم النهائية هي V_2, P_2 ، لذا سيكون لدينا :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{بشروط درجة الحرارة})$$

2.1.1 قانون شارل : Charle's law

لقد جاء اكتشاف العلاقة بين حجم الغاز ودرجة حرارته متأخراً أكثر من قرن بعد اكتشاف قانون بويل وكان السبب في ذلك هو صعوبة تعريف الاصطلاحين (ساخن) و (بارد) وفي أواخر القرن الثامن عشر وبعد استخدام طرائق تمدد الغاز في الانابيب الزجاجية تم التوصل الى طريقة لقياس درجة الحرارة . وبعد التوصل الى اتفاق حول تعريف درجة انجماد الماء بالصفر المئوي ودرجة غليان الماء بـ 100م فقد اصبح هناك مقياس لدرجة الحرارة وقد سمي هذا المقياس بمقياس Celsius او بالمقياس المئوي واعطي الرمز C .

لقد قام العالم شارل عام 1787 تم تلاء العالم الفرنسي غاي لوساك باجراء دراسة التمدد الحراري للغازات كميأ . وبين شارل ان « حجم كمية معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط » . ويمثل ذلك الآتي .

$$V \propto T$$

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

أو
(3.1)

وتدعى العلاقة (3.1) بقانون شارل او قانون شارل وغاي لوساك . وهناك شكل آخر لقانون شارل وهو « عند ثبوت الحجم يتناسب ضغط كمية معينة من الغاز طردياً مع درجة الحرارة »

$$P \propto T$$

$$\frac{P}{T} = \text{constant}$$

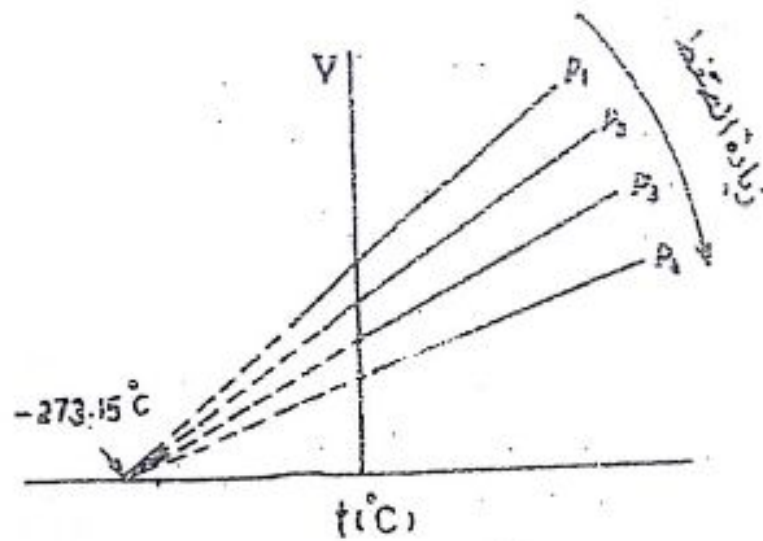
أو
(4.1)

وتسمح المعادلتان (3.1) و (4.1) بتكوين علاقة بين الحجم ودرجة الحرارة وبين الضغط ودرجة الحرارة للغاز في الحالتين 1 و 2 كالآتي:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ (ثبوت الضغط) (constant pressure) (5.1)}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ (ثبوت الحجم) (constant volume) (6.1)}$$

وتظهر في الشكل (3.1) رسوماً لحجم الغاز مقابل درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة



الشكل (3.1) علاقة الحجم لكمية معينة من الغاز مع الحرارة عند ضغوط مختلفة

وعند تمديد الخطوط المستقيمة الى الحجم صفر فقد وجد انها جميعاً تلتقي عند نفس النقطة على احداني درجة الحرارة وهي 273.15 م. ويتضح من هذا السلوك ان الدرجة 273.15 م هي أقل درجة حرارية يمكن الحصول عليها اطلاقاً وتدعى باليصفى المطلق ، لذا بعد من الافضل قياس درجة الحرارة من هذه النقطة بدلاً من درجة الصفر المئوي (على مقياس Celsius) ويدعى المقياس الجديد لدرجة الحرارة بمقياس درجة الصفر المطلق الذي اكتشف من العالم لورد كلفن . وتعطى العلاقة بين المقياسين كالآتي :

$$T(K^{\circ}) = t(^{\circ}C) + 273.15 \quad (7.1)$$

حيث إن K تمثل كلفن (مطلقة) . ومن المهم ملاحظة ان الفرق الوحيد بين المقياسين هو مقدار الازاحة عن الصفر . وكما سنرى فيما بعد ان درجة الصفر المطلق لها معنى نظري اساسي ، كما انها يجب ان تستخدم في قوانين الغازات وحسابات الترموداينمك وفي قانون التوزيع لبولتزمان .

3.1.1 قانون أفوكادرو : Avogadro's law

لقد وضعت صيغة لقانون آخر مهم من قوانين الغازات من العالم أفوكادرو في عام (1811) الذي افترض أنه « عند نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط تحتوي حجوم متساوية لعدد من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات » . وهذا يعني ان

$$V \propto n$$

$$\frac{V}{n} \text{ ثابت}$$

أو

$$(8.1)$$

حيث ان n تمثل عدد المولات وتعرف المعادلة (8.1) بقانون افوكادرو . .

المثال (1.1) :

ما الحجم الذي يشغله 2.7 غم من غاز الهيدروجين اذا كان الحجم المولاري للغاز المثالي تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط يساوي الى 22.4 دسم³ . مول⁻¹ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) .

الحل :

افرض ان غاز الهيدروجين يسلك السلوك المثالي واستخدم قانون افوكادرو بالصيغة $(V = nV_m)$ حيث ان n كمية الغاز ، V_m حجمه المولاري . جد n معتمداً على ان الكتلة المولارية لـ H_2 تساوي 2.016 غم . مول⁻¹ (اي 1.008 \times 2 غم . مول⁻¹) . كمية مادة غاز H_2 في النموذج تساوي 2.7 غم وتعطى بـ :

$$n = \frac{2.7 \text{ gm}}{2.016 \text{ gm}} = 1.34 \text{ mol}$$

الحجم المولاري V_m

بما أن $V_m = 22.4 \text{ دسم}^3 \cdot \text{مول}^{-1}$ لذا فإن :

$$V = (1.34 \text{ mol}) \times (22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 30.0 \text{ dm}^3$$

السجور المولاري

4.1.1 معادلة الغاز المثالي Ideal gas equation

استناداً الى المعادلات (1.2) ، (1.3) و (1.8) فإن حجم الغاز يعتمد على الضغط ودرجة الحرارة وعدد المولات كما يلي :

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

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

قانون بويل (بشروط T و n)

قانون شارل (بشروط P و n)

قانون افوكادرو (بشروط P و T)

فإن V يجب ان تتناسب مع حاصل ضرب هذه المصطلحات الثلاثة أي

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$= \frac{RnT}{P}$$

$$PV = nRT \quad (9.1) \text{ أو}$$

حيث ان R ، ثابت التناسب أو ثابت الغاز ، وتدعى المعادلة (9.1) بمعادلة الغاز المثالي . ومن المعادلة (9.1) يمكننا ان نكتب :

$$R = \frac{pV}{nT}$$

ويمكن الحصول على قيمة R كالآتي :

بنظام CGS : نعرف ان المول الواحد من الغاز المثالي يشغل 22.414 لتر (دسم³) عند 1 جو و 273.15 K (درجة الحرارة القياسية والضغط القياسي) لذا فإن :

$$R = \frac{(1 \text{ atm}) (22.414 \text{ liter})}{(1 \text{ mol}) (273.15 \text{ K})} = 0.08206 \text{ لتر . جو . درجة}^{-1} \text{ . مول}^{-1}$$

ونحن نعرف ان $1 \text{ جو} = 1.01325 \times 10^5 \text{ دايين . سم}^{-2}$ وللتعبير عن R بوحدات الارك أو السرعة نتبع مايلي :

$$R = 0.08206 \text{ liter . atm . k}^{-1} \text{ . mol}^{-1} \text{ (لتر . جو . درجة}^{-1} \text{ . مول}^{-1} \text{)}$$

$$= (0.08206 \times 10^3 \text{ cm}^3) (1.01325 \times 10^5 \text{ dyn cm}^{-2}) \text{ k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ dyn . cm . k}^{-1} \text{ . mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 1.987 \text{ cal k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبوحدات SI :

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N . m}^{-2}$$

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{(1.01325 \times 10^5 \text{ N . m}^{-2}) (22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol}) (273.15 \text{ K})}$$

$$= 8.314 \text{ N . m . k}^{-1} \text{ . mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ J . k}^{-1} \text{ . mol}^{-1}$$

ويمكن تلخيص قيم R بالوحدات المختلفة كما يأتي

الوحدة	القيمة
$J \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}$	8.314
$cal \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}$	1.987
$dm^3 \cdot atm \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}$	0.082
$liter \cdot atm \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}$	0.082

فإذا عرف عدد المولات لغاز معين يمكن استخدام المعادلة (9.1) لحساب حجم الغاز عند أي درجة حرارة وضغط أو لحساب درجة حرارة الغاز إذا علمت قيم (P, n, v, T) . كما يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز باستخدام المعادلة (1.9) من معرفة كثافة الغاز المقامة عند درجة حرارة وضغط معينين بأن يعبر عن عدد المولات n بالمقدار $\left(\frac{m}{M}\right)$ حيث ان m كتلة الغاز و M وزنه الجزيئي وبإعادة ترتيب حدود المعادلة العامة للغازات نصبح:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$PM = \left(\frac{m}{V}\right) RT = dRT$$

وأخيراً

$$M = d \frac{RT}{P} \quad (10.1)$$

المثال (2.1):

غاز مثالي عند 25°م وضغط 0.931 يشغل حجماً مقداره 23.01 دسم³. جد (أ) عدد المولات و (ب) الحجم الذي يشغله الغاز عند 0°م و (ج) d .

الحل:

(أ) أولاً احسب عدد المولات:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.931 \text{ atm}) (23.01 \text{ dm}^3)}{(0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (298.15 \text{ K})}$$

(ب) يمكن التوصل إلى حساب الحجم بعدة طرائق: أولاً باستخدام المعادلة

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = nR$$

أو

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

الكميات المعطاة:

$$P_1 = 0.931 \text{ atm}$$

$$P_2 = 1.00 \text{ atm}$$

$$T_1 = 298.15 \text{ K}$$

$$T_2 = 273.15 \text{ K}$$

$$V_1 = 23.01 \text{ dm}^3$$

$$V_2 = ?$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{(0.931 \text{ atm}) (23.01 \text{ dm}^3) (273.15 \text{ K})}{(1.00 \text{ atm}) (298.15 \text{ K})}$$
$$= 19.6 \text{ dm}^3 \quad (19.6 \text{ liter})$$

5.1.1 قانون دالتون للضغوط الجزئية

Dalton's law for partial pressures

عند مناقشتنا لسلوك الضغط والحجم ودرجة الحرارة أخذنا بنظر الاعتبار الغازات النقية فقط. ولكن لنظام مكون من اثنين أو أكثر من الغازات المختلفة يكون الضغط الكلي (P_T) مساوياً إلى مجموع الضغوط المنفردة التي يسلطها كل غاز كما لو كان يشغل نفس الحجم لوحده، أي إن كل غاز لا يتأثر في وجود الغازات الأخرى. إن هذه الملاحظات قد عبر عنها دالتون بالنص التالي. « كل غاز في مزيج من الغازات يسلط نفس الضغط كما لو كان يشغل الوعاء

لوحده »

لذا فإن الضغط الكلي يساوي:

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots$$

$$= \sum_i P_i \quad (11.1)$$

حيث ان P_1, P_2, \dots هي الضغوط الجزئية المنفردة للمكونات 1 ، 2 ، وتدعى المعادلة (11.1) بقانون دالتون للضغوط الجزئية .

افترض أن لديك نظاماً مكوناً من غازي (1 و 2) عند درجة T وحجم V . وكانت الضغوط الجزئية للغازين هي P_1, P_2 . على التوالي . من المعادلة (9.1) .

$$P_1 V = n_1 RT \quad \text{or} \quad \frac{n_1 RT}{V}$$

$$P_2 V = n_2 RT \quad \text{or} \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

حيث ان n_1 و n_2 عدد مولات الغازين الموجودين . وحسب قانون دالتون :

$$P_T = P_1 + P_2$$

$$= n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2) \frac{RT}{V} \quad (12.1)$$

ويقسمة الضغوط الجزئية على الضغط الكلي نحصل على في

$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_T = X_1 P_T \quad (13.1)$$

و

$$P_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P_T = X_2 P_T \quad (14.1)$$

حيث ان X_1 و X_2 هي الكسور المولية للغازين 1 و 2 . وبما ان الكسور المولية تعرف أنها نسبة عدد المولات لذلك فهي كميات عديدة الوحدة . كما أنه بالتعريف : مجموع الكسور المولية في مزيج يجب أن يساوي واحداً أي أن :

$$\sum X_i = 1$$

المثال (3.1) :

جمع الاوكسجين المتحرر في تجربة عملية التركيب الضوئي (بتسليط شعاع مرئي على مستخلص الكلوروبلاست)) فوق الماء . وكان الغاز (الذي جمع عند 22 م وضغط 758 ملم زئبق) = 186 مل . احسب كتلة الاوكسجين الناتج . ضغط بخار الماء عند 22 م = 19.8 ملم زئبق .

الحل :

ان الخطوة الاولى هي بحساب الضغط الجزئي للاوكسجين . وبما أن

$$\begin{aligned} P_T &= P_{O_2} + P_{H_2O} \\ P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= (758 - 19.8) \text{ mmHg} \\ &= 738.2 \text{ mmHg} = 0.971 \text{ atm.} \end{aligned}$$

ومن المعادلة (9.1) يمكننا كتابة :

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

حيث ان m كتلة الاوكسجين الذي جمع و M هي الكتلة المولية للاوكسجين لذلك

$$\begin{aligned} m &= \frac{PVM}{RT} = \frac{(0.971 \text{ atm}) (0.186 \text{ liter}) (32.0 \text{ gm} \cdot \text{mol}^{-1})}{(0.08206 \text{ liter} \cdot \text{atm} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (273.2 + 22) \text{ k}^\circ} \\ &= 0.239 \text{ gm} \end{aligned}$$

ان لقانون دالتون تطبيقاً بسيطاً حول الفوص في أعماق البحار . حيث ان الضغط الجزئي للاوكسجين في الهواء 0.2 جو . وبسبب كون الاوكسجين ضرورياً للعيش ، فإنه في بعض الاحيان من الصعب أن نتصور ان يكون ضاراً عندما يكون متوفراً بنسبة أكثر من النسبة الاعتيادية . وتعمل الاجسام فيزيولوجياً أفضل ما يكون عندما يكون الضغط الجزئي للاوكسجين 0.2 جو ؛ لذا يجب تغيير تركيب الهواء عندما يقطس الغواص مثلاً ، عند عمق يكون فيه الضغط مساوياً إلى 4 جو يجب أن تنخفض كمية الاوكسجين في الهواء المجهز إلى 5% بالحجم للإبقاء على نفس الضغط الجزئي وهو (0.05 × 4 جو = 0.2 جو) . وعند عمق اكبر يجب ان تكون كمية الاوكسجين أقل . ويستخدم عادة غاز الهيليوم لتخفيف غاز الاوكسجين (كبدل لغاز النتروجين) حيث أنه غاز خامل ، كما انه أقل ذوباناً بكثير من غاز النتروجين ولايسبب تأثيرات مخدريه .

6.1.1 قانون اماغات للحجوم الجزئية :

Amagat law for Partial Volumes

يعرف الحجم المولاري لأي غاز في مزيج من الغازات أنه الحجم الذي يمكن للغاز أن يشغله عند وجوده لوحده في وعاء ما تحت ضغط ودرجة حرارة معينين .

$$V_1 = n_1 \left(\frac{RT}{P} \right), V_2 = n_2 \left(\frac{RT}{P} \right), V_3 = n_3 \left(\frac{RT}{P} \right) \quad (15.1)$$

ويجمع المعادلات الثلاث نحصل على :

$$V_1 + V_2 + V_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \left(\frac{RT}{P} \right) = n \frac{RT}{P} \quad (16.1)$$

وعند مقارنة المعادلة (16.1) مع المعادلة (9.1) نجد ان

(17.1)

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

وتمثل هذه المعادلة قانون اماغات للحجوم الجزئية . وبقسمة المعادلة (15.1) على المعادلة (9.1) نحصل على

$$V_i = X_i V$$

Graham's law of diffusion

تعريف عملية مريان الغاز من منطقة الضغط العالي الى منطقة الضغط المنخفض جداً تسمى و انبوية ضيقة ذات قطر صغير جداً بالانتشار (diffusion) أما اذا كان تحرك أو مريان جزيئات الغاز من خلال الثقب أو منقحة جدياً فتعرف لعملية بالاندفاع (effusion) بدلاً من الانتشار وبعد الانتفاة من الخواص المميزة للغاز ، ونظراً لصعوبة التعامل نظرياً وعملياً مع القيم المطابقة لعدلات الاندفاع للغازات خلال ثقب صغير ذي أبعاد محددة ، يصبح من الضروري التعامل مع المعدلات النسبية لاندفاع الغازات .

لقد أجرى توماس كراهام عام 1829 قياسات عملية لنسب الاندفاع لعدد كبير من الغازات واستنتج منها ان معدل اندفاع الغازات يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها عند ثبوت درجة الحرارة وثبوت الفرق في الضغط . فإذا كان V_2, V_1 يمثلان معدلي اندفاع الغازين 1 و 2 و d_2 و d_1 كثافتا الغازين (تحت نفس الظروف) على التوالي فان

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad (18-1)$$

ويمكن الحصول على علاقة مماثلة أكثر ملائمة للقانون وذلك بالرجوع إلى المعادلة العامة للغازات :

$$M = \frac{dRT}{P}, \quad d = \frac{MP}{RT}$$

وتعويضها بالمعادلة (18.1) نحصل على القانون بالصيغة الآتية :

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (19-1)$$

من هذا يتضح ان الغاز الاخف يكون اسرع انتشاراً من الغاز الثقيل وهناك صيغة اخرى للقانون :

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (20.1)$$

حيث ان الزمن اللازم لمرور حجم معين من الغاز خلال فتحة يتناسب عكسياً مع معدل أو سرعة الاندفاع أو الانتشار .

ولذلك ان قانون كراهام يبين لنا خاصية اخرى من خواص الغازات . ولعل افضل التطبيقات المعروفة للاندفاع هو استخدامه في فصل نظيرتي اليورانيوم ^{238}U و ^{235}U الموجودين بوفرة طبيعية بحدود 0.72% و 99.28% على التوالي . ويمعد اليورانيوم 235 مادة سهلة الانقسام ، على الرغم من ان اليورانيوم مادة صلبة إلا أنه يمكن تحويله إلى سداسي فلوريد اليورانيوم (UF_6) الذي يمكن تبخيره بسهولة فوق درجة حرارة الغرفة لذا يمكن فصل النظيرين عن بعضهما بواسطة عملية الاندفاع وذلك لأن $^{238}\text{UF}_6$ اقل من $^{235}\text{UF}_6$ وبذلك يكون انتشاقه أبطأ .

المثال (4.1)

إذا كان الزمن اللازم لاندفاع حجم معين من غاز خلال فتحة صغيرة = 1.44 دقيقة وتحت نفس الظروف يستغرق حجم مساوٍ من الاوكسجين زمناً قدره 1.8 دقيقة لكي يمر خلال الفتحة . احسب الكثافة التقريبية للغاز نسبة إلى الهيدروجين .

الكثافة = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

2

~~الحل : الوزن الجزيئي للغاز = 32~~

الحل :

الوزن الجزيئي للاوكسجين 32 لذا فان كثافته d_1 نسبة إلى الهيدروجين (وزنه الجزيئي = 2) هي ، 16 ، زمن انتشاق الاوكسجين = 1.8 دقيقة بينما للغاز المطلوب $t_2 = 1.44$ دقيقة فاذا كانت كثافة الغاز الاخير d_2 ، بتطبيق المعادلة :

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

(الزمن اللازم لمرور حجم معين من الغاز خلال فتحة يتناسب عكسياً مع معدل الاندفاع ، حيث ان t_2, t_1 زمنا مرور الغازين 1 و 2 خلال فتحة)

$$\frac{1.44}{1.80} = \sqrt{\frac{d_2}{16}}$$

$$d_2 = \left(\frac{1.44}{1.80} \right)^2 \times 16 = 10.2$$

2. النظرية الحركية للغازات المثالية :

Kinetic Theory for Ideal gases

1.2.1 الطبيعة الحركية للغازات :

يتكون الغاز من دقائق جزئية صغيرة تتحرك في جميع الاتجاهات بسرعات عالية جداً وتصطدم خلال حركتها بعضها بعضاً ومع جدران الوعاء الذي يحتويها، لذا فقد انبثق نموذج حركي للغاز المثالي بالخواص الآتية :

- 1- يتكون الغاز من عدد كبير من الدقائق الصغيرة جداً (الجزئيات) وبهمل حجم هذه الجزئيات .
 - 2- تطيع هذه الدقائق خلال حركتها قوانين نيوتن للحركة في الميكانيك (f=ma)
 - 3- تمتلك هذه الدقائق طاقة حركية نتيجة لحركتها .
 - 4- لا توجد قوى تجاذب بين الدقائق .
 - 5- تعد تصادمات هذه الدقائق مرنة أي بمعنى آخر ان الطاقة الحركية للاجسام قبل التصادم تساوي طاقتها الحركية بعد التصادم .
 - 6- يعرف ضغط الغاز انه محصلة عدد التصادمات لذراته أو جزيئاته على جدران الوعاء الذي يحتويها وفي حالة نقصان حجم الاناء فإن التصادمات تصبح أكثر عدداً مما يؤدي الى زيادة الضغط .
 - 7- تؤدي زيادة درجة الحرارة الى زيادة سرعة الذرات أو الجزيئات المكونة للغاز مما يؤدي الى زيادة الضغط بشرط ثبوت حجم الغاز .
- واستناداً الى هذه الفرضيات يمكن تصور نموذج الغاز المثالي بخواص تشابه تقريباً خواص الغاز الحقيقي .

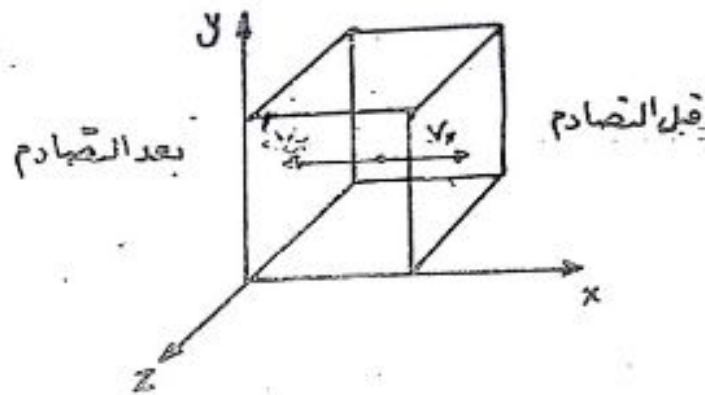
2.2.1 ضغط الغاز Gas Pressure

والآن يمكننا ان نشق تعبيراً لضغط الغاز بدلالة خواصه الجزيئية استناداً الى فرضيات النظرية الحركية . افترض ان غازاً معيناً مكوناً من N من الجزيئات كتلة كل منها m محصورة في صندوق مكعب طوله l . وفي أي لحظة تكون الحركة الجزيئية داخل الوعاء عشوائية تماماً . والآن لنحلل الحركة لجزيئة معينة ذات سرعة V . بما ان السرعة هي كمية اتجاهية ، اي انها تمتلك اتجاهاً وقيمة ، لذا يمكن تحليلها الى ثلاث مكونات عمودية متبادلة وهي v_x, v_y, v_z . وتمثل هذه المكونات الثلاث السرعة التي تتحرك بها الجزيئة على طول الاحداثيات الثلاث x, y, z ، وتمثل V محصلة السرعة :

$$\dots (21.1)$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

لنأخذ بنظر الاعتبار حركة جزيئة واحدة باتجاه الاحداثي x فقط (الشكل (4.1).



الشكل (4.1) : التغير في السرعة عند التصادم لجزيئة تتحرك بسرعة v_x .

وتظهر في الشكل (4.1) التغيرات التي تحدث بمكونة السرعة عند تصادم الجزيئة بجدران الوعاء . وبما ان التصادم مرن فإن السرعة بعد التصادم هي نفس السرعة قبل التصادم ولكن بعكس الاتجاه . عزم الجزيئة هو mv_x ، حيث ان m هي كتلة الجزيئة ، لذا فإن التغير في العزم يعطى ب :

$$\dots (22.1)$$

$$mv_x - m(-v_x) = 2mv_x$$

بحيث ان اشارة v_x تكون موجبة عندما تتحرك الجزيئة من اليسار الى اليمين وتكون سالبة عندما تتحرك بالاتجاه المعاكس . إن الجزيئة بعد التصادم

باشرة تستغرق زمناً قدره $\frac{l}{v_x}$ لكي تصطدم بالجدار الآخر وزمناً قدره $\frac{2l}{v_x}$ لكي تضرب نفس الجدار ثانية (هنا افترضنا ان الجزيئة لا تصطدم مع الجزيئات الاخرى في طريقها)، لذا فإن تردد التصادم بين الجزيئة والجدار المعين (أي عدد التصادمات لكل وحدة زمن) هو $\frac{v_x}{2l}$ كما ان التغير في العزم لكل وحدة زمن هو $(2mv_x) \left(\frac{v_x}{2l}\right)$ أو $\frac{mv_x^2}{l}$. واستناداً الى القانون التالي للحركة:

$$\begin{aligned} \text{القوة} &= \text{الكتلة} \times \text{التعجيل} \\ &= \text{الكتلة} \times \text{المسافة} \times (\text{لكل وحدة زمن})^2 \\ &= \text{العزم لكل وحدة زمن} \end{aligned}$$

لذا فإن القوة المسلطة من قبل جزيئة واحدة على احد الجدران نتيجة للتصادم هي $\frac{mv_x^2}{l}$ وإن القوة الكلية الناتجة عن N من الجزيئات = $\frac{Nmv_x^2}{l}$ وبما ان الضغط يمثل القوة / المساحة وان المساحة = A ، لذا يمكننا ان نعبر عن الضغط الكلي المسلط على احد الجدران بالآتي:

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

$$= \frac{Nmv_x^2}{l(l)^2} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

أو

$$pV = Nmv_x^2 \quad \dots (23.1)$$

حيث ان V هو حجم المكعب . وعندما نتعامل مع عدد كبير من الجزيئات (المثال عندما يكون عدد الجزيئات N محدود $10^23 \times 6$) سيكون هناك تنوع هائل للسرع الجزيئية، لذا يكون من اللائم أكثر استبدال v_x^2 في المعادلة (23.1) بمتوسط القيمة $\overline{v_x^2}$. إن العلاقة بين متوسط مربع مكونات السرعة ومتوسط مربع السرعة $\overline{v^2}$ هي،

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

وتدعى الكمية \bar{v}^2 بمتوسط مربع السرعة ويمكن حسابها :

$$\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} \quad \dots (24.1)$$

وعندما تمثل N عدداً كبيراً فإنه من الصحيح ان نفترض ان الحركات الجزيئية باتجاه الاحداثيات x ، y و z متساوية الاحتمال وهذا يعني ان :

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{\bar{v}^2}{3}$$

لذا يمكن اعادة كتابة المعادلة (23.1) بالآتي :

$$P = \frac{Nm \bar{v}^2}{3V}$$

وبضرب البسط والمقام بـ 2 وتذكر ان معدل الطاقة الحركية للجزيئة E_{trans} تعطى بـ $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ (الرمز السفلي trans يشير الى الحركة الانتقالية) نحصل على :

$$P = \frac{2N}{3V} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{2N}{3V} E_{trans} \quad \dots (25.1)$$

وهذا هو الضغط المسلط من قبل N من الجزيئات على أحد الجدران ويمكن الحصول على نفس النتيجة بغض النظر عن الاتجاه (x ، y أو z) الذي توصف به الحركة الجزيئية .

وبذلك يمكننا ان نرى ان الضغط يتناسب طردياً مع معدل الطاقة الحركية أو بوضوح اكثر مع متوسط مربع سرعة الجزيئة . ان المعنى الفيزيائي لهذا الاعتقاد وهو أنه كلما كانت السرعة اكبر كلما كان التصادم اكثر احتمالاً ، وكلما كانت السرعة اكبر كان التغير في الزخم اكبر .

3.2.1 النظرية الحركية ودرجة الحرارة

Kinetic Theory Temperature

عند مقارنة المعادلة (25.1) مع معادلة الغاز المثالي (9.1) نحصل على نتيجة مهمة :

$$PV = nRT$$

$$= \frac{N}{N_0} RT$$

$$P = \frac{N}{N_0} \frac{RT}{V} \quad \text{أو} \quad \dots (26.1)$$

حيث أن N_0 ثابت أفوكادرو . وبمطابقة الضغط في المعادلتين (25.1) و (26.1) نحصل على

$$\frac{2N}{3V} E_{trans} = \frac{N}{N_0} \frac{RT}{V}$$

أو

$$E_{trans} = \frac{3RT}{2N_0} = \frac{3}{2} kT \quad \dots (27.1)$$

حيث أن $kN_0 = R$ و K ثابت بولتزمان ويساوي 1.3805×10^{-16} ارك مطلق (بوحدة سم . غم . ثا) أو 1.3805×10^{-23} جول . مطلق⁻¹ (بوحدة SI) . والآن يمكننا ان نرى ان متوسط الطاقة الحركية يتناسب مع درجة الحرارة المطلقة . وهذا الاستنتاج حصل عليه من ربط النظرية الحركية مع معادلة الغاز المثالي ان اهم ميزات المعادلة (27.1) أنها تعطي تفسيراً لفكرة درجة الحرارة بدلالة الحركة الجزيئية ولهذا السبب ان الحركة العشوائية (random motion) تدعى احياناً بالحركة الحرارية (thermal motion) . ان هذه النتيجة البسيطة تبين لنا انه لو كان هناك غازان مثاليان عند نفس درجة الحرارة فانها يمتلكان نفس معدل الطاقة الحركية وذلك لأن المصطلح $\frac{3}{2} kT$ في المعادلة (27.1) لايعتمد على خواص الجزيئات أو على كمية الغاز الموجودة .

4.2.1 السرعة الجزيئية Molecular Velocities

أن الكمية $\sqrt{\bar{v^2}}$ (متوسط مربع السرعة) تعد كمية صعبة القياس لهذا اذا كان بالإمكان قياسها إلا أنه يمكن الحصول على هذه الكمية بصورة مباشرة جداً من المعادلة (27.1) :

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{mN_0} = \frac{3kT}{m} \quad (27.1)$$

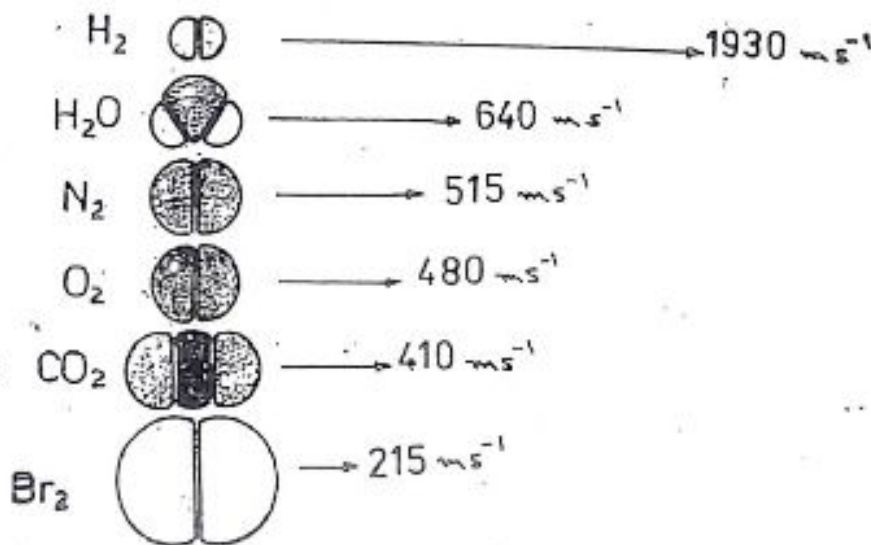
أو

$$\sqrt{\overline{v^2}} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \dots (28.1)$$

حيث أن v_{rms} هو الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة (root mean square velocity) و M الكتلة المولية للغاز.

وهناك ملاحظتان مباشرتان لهذه النتيجة. أولاً، هي أن جذر متوسط مربع السرعة للدقائق يزداد بزيادة الجذر التربيعي لدرجة الحرارة. وهذا يعني أن الجزيئات تتحرك في اليوم الحار (30°م) أسرع بحوالي 5% (كمتدل) من حركتها في اليوم البارد (0°م) وأن الجزيئات الموجودة على سطح الشمس (6000°م) تتحرك أسرع بمقدار $\frac{1}{2}$ مرة من حركتها في جو الأرض. والنتيجة الثانية هي أن جذر

متوسط مربع السرعة يعتمد على الكتلة المولية \sqrt{M} . وكمعدل فإن الجزيئات الأكبر كتلة تكون أبطأ من الجزيئات الأقل كتلة كما تظهر في الشكل (5.1). وعند مقارنة الكتلة المولية لثاني أكسيد الكربون (44غم. مول⁻¹) وللإيثان (8غم. مول⁻¹)، يتضح أن سرعة جزيئات CO₂ هي بحدود $\frac{2}{3}$ من سرعة جزيئة الماء في الجو. ويمكن حساب v_{rms} مثلاً، لثاني أكسيد الكربون بالتعويض في المعادلة (26.1) لنحصل على 410 متر. ثانية⁻¹.



الشكل (5.1) جذر متوسط مربع السرعة عند 25°م لعدد من الجزيئات

5.2.3 توزيع ماكسويل للسرعة :

Maxwell distribution of Velocities

لقد اعتدنا ان نتكلم عن السرعة بدلالة متوسط مربع السرعة أي اننا استخدمنا الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة. وعندما ندرس مولاً واحداً من الغاز، مثلاً، فإنه من غير الممكن معرفة سرعة كل جزيئة على انفراد لسببين: أحدهما، أن عدد الجزيئات هائل بحيث لا توجد طريقة يمكن بها تتبع حركتها، والثاني هو أنه على الرغم من أن الحركة الجزيئية هي كمية معروفة بصورة جيدة إلا أننا لانتمكن من قياس كميتها بالضغط. لو أن أحدنا سأل السؤال الآتي: لنظام معين وعند حرارة معينة ما عدد الجزيئات التي تتحرك بين السرعة v و $(v + \Delta v)$ في كل لحظة؟ للإجابة على ذلك نلجأ الى طريقة توزيع السرعة المستخدمة أولاً من ماكسويل عام 1860 التي تم تعديلها بعد ذلك من بولتزمان الذي بين أن نسبة الجزيئات $\frac{dN}{N}$ التي تتحرك بسرعة بين v و $v + dv$ لنظام يحتوي على N من الجزيئات من غاز مثالي التي تكون في اتزان حراري مع المحيط يمكن أن تعطى بـ:

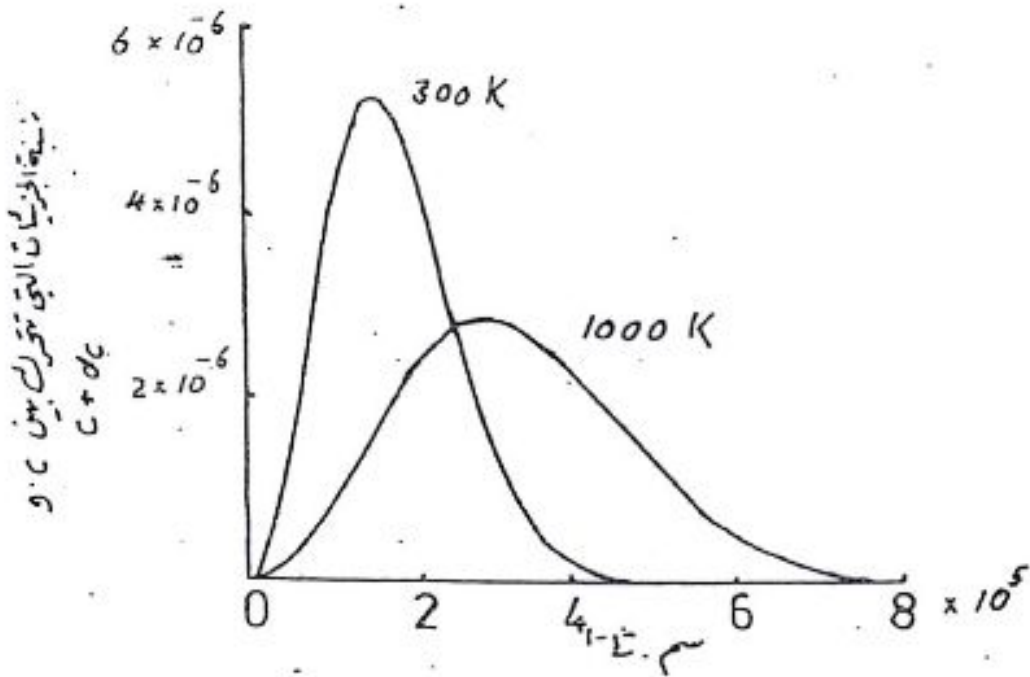
$$\frac{dN}{N} = 4\pi \frac{3}{2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv \quad \dots (29.1)$$

حيث أن m تمثل كتلة الجزيئة، K ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة. وتعرف المعادلة (29.1) بمعادلة توزيع السرعة لماكسويل أو معادلة توزيع السرعة لماكسويل - بولتزمان. وكما لاحظنا سابقاً أن السرعة هي كمية اتجاهية وفي حالات عديدة يفضل التعامل مع سرعة الجزيئات (c) وهي كمية غير اتجاهية لذا أن معادلة ماكسويل لتوزيع السرعة تعطى بـ:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi c^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} dc \quad \dots (30.1)$$

ويظهر توزيع سرعة الهيدروجين H_2 عند درجتين حراريتين 300 و 1000 مطلقة كما هو في الشكل (6.1). ويلاحظ في هذا الشكل أن مدى التوزيع عند درجات الحرارة المنخفضة يكون صغيراً وكلما ازدادت درجة الحرارة كلما أصبح المنحنى أكثر تسطحاً، وهذا يعني أن هناك جزيئات تتحرك بسرعة أكبر (تسمى هذه الجزيئات أحياناً بالجزيئات الساخنة) أن هذا الاعتماد لمنحنى التوزيع على درجة الحرارة له معنى مهم عند دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية (إذ أن الجزيئة لكي

تتفاعل يجب ان تمتلك طاقة تدعى بطاقة التنشيط). وعند درجات الحرارة الواطئة يكون عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة قليلاً، لذا ان اغلب التفاعلات تكون بطيئة ولكن عند رفع درجة الحرارة يزداد عدد الجزيئات الساخنة وبالنتيجة تزداد سرعة التفاعل.



الشكل 6.1 : منحنيات توزيع السرعة لأكسول لغاز مثالي عند 300 و 1000 مطلقة

وبما ان الطاقة ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالسرعة من خلال العلاقة $E = \frac{1}{2}mc^2$ فمن الطبيعي ان يكون هناك معامل توزيع للطاقة مشابهاً لمعامل توزيع السرعة ويعطى بالمعادلة :

$$\frac{dN}{N} = 2\pi E^{1/2} \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT} dE \quad \dots (31-1)$$

حيث ان $\frac{dN}{N}$ يمثل نسبة الجزيئات التي تمتلك طاقة ما بين $E + dE, E$. ان v_{rms} التي ذكرت في المعادلة (28.1) تعني الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة وهي نفسها c_{rms} (لذا سنستخدم الأخيرة عند حلنا للمسائل) : وهناك اصطلاح آخر وهو معدل السرعة \bar{c} الذي يعرف بالمعادلة :

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + \dots + c_N}{N}$$

وباستخدام معامل التوزيع (المعادلة 30.1) يمكننا الحصول على تعبير واضح لـ

\bar{c} :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \dots (33.1)$$

وهناك اصطلاح السرعة الاكثر احتمالاً v_{mp} وهي السرعة التي تمتلكها اكبر نسبة من الجزيئات ويمكن الحصول عليها من تفاضل المعادلة (30.1) نسبة للسرعة وبماواة النتيجة بالصفر ثم إيجاد قيمة c التي تقابل هذه العلاقة حيث ينتج

$$c_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

مثال (5.1):

احسب c_{rms} ، \bar{c} لغاز O_2 عند 300 مطلقاً.

الحل: الكتلة المولية المولية $2 \times$
 هنا يوجد الكتلة المولية kg

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3.143 \times 0.032 \text{ (kg)} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 446 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 4.84 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\bar{c} < c_{rms}$$

لذا فإن

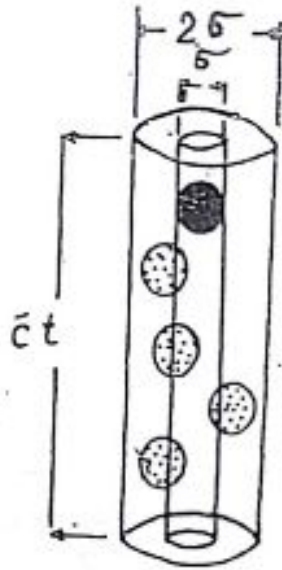
6.2.1 التصادم الجزيئي ومتوسط المسار الحر Molecular Collision and Mean Free Path

نحن نعرف ان سرعة الجزيئات ليست ثابتة اذ انها تتغير باستمرار نتيجة للتصادم الجزيئي . ولقد وجد ان سرعة التصادم (Speed of collision) تعتمد على كثافة الغاز وعلى السرعة الجزيئية ، وعلى درجة حرارة النظام وعلى خاصية قطر التصادم . ويمثل قطر التصادم المسافة بين مركزي الجزيئين المتصادمتين (عند التصادم) أو يمثل النقطة التي تكون عنها الجزيئان المتصادمتان اقرب ما يمكن من بعضهما ويرمز لقطر التصادم بـ σ .



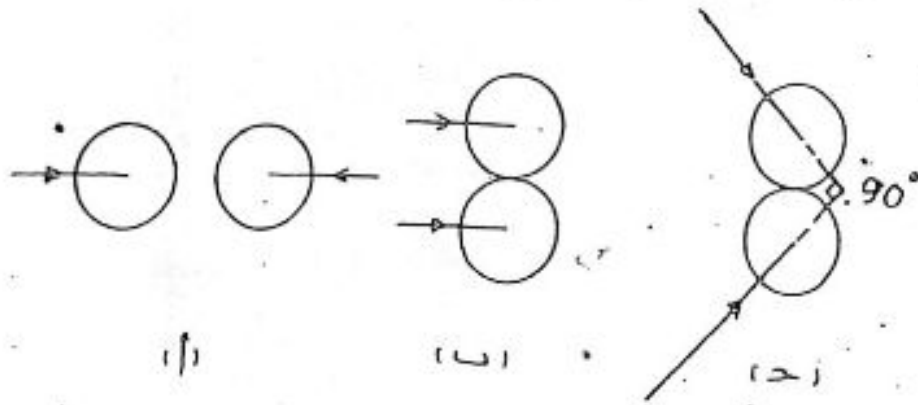
لنفرض ان كل جزيئة عبارة عن كرة صلبة قطرها σ وان التصادم الجزيئي هو الحالة التي يكون فيها الفرق بين كل كرتين (مقاسة من المركز) هو σ أو اقل . ولنأخذ بنظر الاعتبار حركة الجزيئة المعينة وافضل طريقة هي أن نفترض ان جميع الجزيئات ، في أي لحظة ، في سكون تام عدا هذه الجزيئة . وفي زمن t تتحرك هذه الجزيئة مسافة $\bar{c}t$ (حيث \bar{c} متوسط السرعة) وبذلك تدفع انبوب التصادم مساحته $\pi\sigma^2$ (شكل 7.1) . ويمطى حجم الاسطوانة بـ $(\pi\sigma^2)(\bar{c}t)$. إن اي جزيئة يقع مركزها في حدود هذه الاسطوانة سوف تصطدم مع هذه الجزيئة ، واذا كان هناك N من الجزيئات في حجم V فإن كثافة الغاز تكون $\frac{N}{V}$ وبذلك فإن عدد التصادمات في زمن قدره t يصبح

وان عدد التصادمات لكل وحدة زمن أو ما يسمى بتردد التصادم (Collision Frequency) (z_1) هو $\left(\frac{N}{V}\right) \pi\sigma^2 \bar{c}$ ، لذا ان تعبير تردد التصادم يحتاج الى تصحيح .



شكل (7.1) : التصادم الجزيئي وانبوب التصادم . تصطدم الكرة الصلبة ، التي تقع في مركز انبوب التصادم ، عند حركتها في مسار طولها ct مع أي جزيئة من الجزيئات النقطية .

لو اننا فرضنا ان بقية الجزيئات قد جمدت في موضع معين فإنه يجب استبدال الكمية \bar{c} بالعدل النسبي للسرعة . وتظهر في الشكل (8.1) ثلاثة انواع من التصادمات . يمكن ان تنفذها جزيئتان مع بعضها . وتعطى السرعة النسبية للحالة (ج) في الشكل (8.1) التي تمثل معدل التصادم الجزيئي بـ $\bar{c} \sqrt{2}$ بحيث أن



الشكل (8.1) ثلاث طرائق مختلفة لتصادم جزيئتين فيما بينهما . يمثل الوضعان المبيانان في أ و ب حالتين متطرفتين ، بينما يمثل الوضع المبين في (ج) حالة معدل التصادم الجزيئي .

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} \frac{N}{V}$$

تصادم ثنائية-1 ... (34-1)

ويمثل Z_1 عدد التصادمات للجزيئة الواحدة في الدقيقة الواحدة (15) . ولو كان هناك N من الجزيئات في حجم V ينفذ كل منها عدداً من التصادمات

مقداره Z_1 في كل ثانية فإن العدد الكلي للتصادمات الثنائية لكل وحدة حجم ولكل وحدة زمن Z_{11} تعطى بـ :

$$Z_{11} = \frac{1}{2} Z_1 \left(\frac{N}{V} \right)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^2 \bar{c} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad \text{تصادم . سم}^{-3} \cdot \text{ثا}^{-1} \quad \dots (35.1)$$

وقد ادخل العامل $\frac{1}{2}$ في المعادلة (35.1) للتأكد من أننا نحصي كل تصادم بين جزيئين مرة واحدة . إن احتمال تصادم اثنين أو أكثر من الجزيئات مع بعضها يعد صغيراً جداً إلا عند الضغوط العالية . وبما أن معدل التفاعل الكيميائي يعتمد عادة على مدى تماس الجزيئات المتفاعلة مع بعضها الآخر ، لذا إن المعادلة (35.1) تعد ذات أهمية كبيرة في دراسة الكيمياء الحركية .

وهناك كمية ترتبط بعدد التصادم وهي المسافة التي تنتقلها الجزيئة بين كل تصادمين متتاليين وتدعى هذه المسافة بمتوسط المسار الحر (λ) وتعرف بـ :

$$\lambda = \text{معدل المسافة} \times \text{معدل الزمن بين التصادمات} .$$

وبما أن معدل الزمن بين التصادمات هو مقلوب تردد التصادم ، لذا يصبح لدينا ،

$$\lambda = \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{\pi \sigma^2 \sqrt{2} \bar{c} (N/V)} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 (N/V)} \quad \dots (36.1)$$

من هذه المعادلة يتضح لدينا أن متوسط المسار الحر يتناسب عكسياً مع كثافة

الغاز $\left(\frac{N}{V} \right)$. إن هذه النتيجة تعد معقولة لأنه في الغاز الاكثف تقوم الجزيئات بتصادمات أكثر لكل وحدة زمن وبذلك تنتقل مسافة أقصر بين التصادمات المتتالية .

وهناك العديد من الامثلة في حياتنا اليومية التي يمكن فهمها بدلالة النظرية الحركية للغازات وسنذكر أحد هذه الامثلة وهو الحركة الجزيئية داخل المصباح

الكهربائي: نلأ المصباح الكهربائية الاعتيادية المتوهجة بغاز الأركون ، وهو غاز سام ، لمع تبخر سلك التنكستن الذي يسخن الى درجة حرارة تقارب 3000 م . وقد عرف الاختصاصيون لسنوات عديدة أن كفاءة وطول عمر المصباح الكهربائي يمكن زيادتها باستبدال الأركون بالكربيتون (وهو غاز خامل آخر) . إن الكتل المولية للأركون والكربيتون هي 39.95 غم . مول⁻¹ و 83.8 غم . مول⁻¹ على التوالي . وبالرجوع الى المعادلة (33.1) فإن نسبة معدل السرعة تعطى بالمعادلة :

$$\frac{\bar{c}_{Ar}}{\bar{c}_{Cr}} = \sqrt{\frac{M_{Cr}}{M_{Ar}}} = \sqrt{\frac{83.80}{39.95}} = 1.45$$

وبما ان الذرات الاخف تتحرك بسرعة اكبر فإن تصادمها مع جدار المصباح يكون اكبر ، وعند تصادمها فإن هذه الجزيئات تنقل الحرارة المتولدة بواسطة السلك الى الهواء المحيط وبسبب كون الكربيتون اقل كفاءة في التوصيل الحراري من الأركون فإن درجة حرارة السلك يمكن أن تبقى أعلى عندما يمر نفس الكمية من الكهربائبة خلاله . إن درجة الحرارة الاعلى تعني اضاءة اقوى وان استبدال الأركون بالكربيتون يطيل من عمر المصباح من حوالي 1000 الى 3000 ساعة وعند تسخينه الى 3000 م فإن بعض ذرات التنكستن الموجودة على السطح تتسامى وفي النهاية تتكثف على جدران الزجاج الداخلي ، ولهذا السبب تظهر بقع سوداء في المصابيح القديمة . وعند تصادم ذرات التنكستن مع ذرات الغاز الخامل فإن قسماً من الطاقة الحركية ينتقل الى الجزيئات الاخيرة ، وبتقليل سرعة ذرات التنكستن فإن هذه العملية تعطى فرصة للسلك لاستعادة ذراته والتصادم ثانية . وبما أن الكربيتون هو غاز اقل فإنه يؤخر عملية التبخر للسلك بكفاءة اكثر من الأركون . لذا فإن الاسلاك المسخنة في جو من الكربيتون لا تحترق بسرعة ، كما أن ترسبات التنكستن التي تظهر على الزجاج تكون أقل . وإن سبب عدم استخدام غاز الكربيتون حالياً للمصباح الكهربائية يعزى الى الناحية الاقتصادية إذ ان كلفة المصباح بغاز الكربيتون عالية جداً .

المثال (6.1) :

إذا كانت كثافة الهواء عند ضغط واحد جو ودرجة حرارة 298 مطلقة هي محدود 2.5×10^{21} جزيئة . سم⁻³ . وإذا افترضنا ان الهواء يحتوي على جزيئات النتروجين فقط . احسب تردد التصادم وعدد التصادمات الثنائية

ومتوسط المسار الحر للجزيئات التروجين تحت هذه الظروف ، اذا غلست ان قطر التصادم للتروجين هو 3.75 \AA

الحل:

إن الخطوة الأولى هي حساب متوسط سرعة التروجين من المعادلة (33.1)

قانون متوسط السرعة
لذا فإن لدينا

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

حيث اننا نحصل على $\bar{c} = 4.8 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
لذا فإن تردد التصادم يعطى بـ:

$$\frac{1}{V} \int_0^{\infty} c^2 \pi \sigma^2 c^3 \frac{1}{V} \sqrt{2} \sqrt{c} \frac{1}{V}$$

عاشق تردد التصادم

عاشق التصادم

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} \left(\frac{N}{V} \right)$$

$$= \sqrt{2} \pi (3.75 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (4.8 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) (2.5 \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$= 7.5 \times 10^9 \text{ تصادم} \cdot \text{s}^{-1}$$

لاحظ. اننا استخدمنا معامل التحويل $10^8 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ، كما اننا استبدلنا وحدة الجزيئة (molecule) بالتصادمات (collisions) . ويعد هذا صحيحاً لانه عند اشتقاق Z_1 لاحظنا ان كل جزيئة في عجم التصادم تمثل تصادماً . لحساب عدد التصادمات الثنائية :

$$Z_{11} = \frac{Z_1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)$$

$$= \frac{(7.5 \times 10^9 \text{ collision} \cdot \text{s}^{-1})}{2} (2.5 \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$= 9.4 \times 10^{28} \text{ تصادم} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

ومرة اخرى حولنا الجزيئات الى تصادمات عند حساب العدد الكلي للتصادمات الثنائية . واخيراً يمكن حساب متوسط المسار الحر بتطبيق المعادلة

تأثير سرعة
مسار الحر

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z_1} = \frac{4.8 \times 10^5 \text{ cm. s}^{-1}}{7.5 \times 10^9 \text{ collision. s}^{-1}}$$

$$= 6.4 \times 10^{-6} \text{ cm. collision}^{-1} = 640 \text{ \AA. collision}^{-1}$$

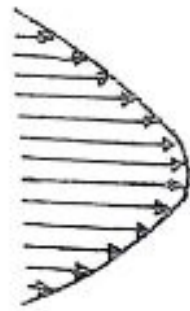
لاحظ انه من الملائم هنا التعبير عن متوسط المسار الحر بدلالة المسافة بدلاً من المسافة لكل تصادم لذا يصبح متوسط المسار الحر للنتروجين $= 6.4 \times 10^{-6} \text{ cm}$

7.2.1 لزوجة الغازات Viscosity of gases

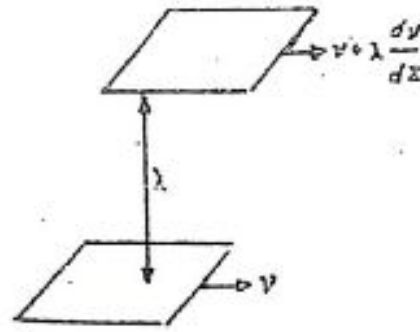
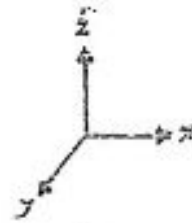
يمكن اشتقاق معادلة بسيطة للزوجية الغاز من النظرية الحركية كما يلي : يمكن تحليل حركة سريان الجزئيات بدلالة مجموعة من الصفائح الدقيقة الميمنة في الشكل (9.1). ان هذه الصفائح الرقيقة هي طبقات عديدة السمك وان الطبقة القريبة تماماً من سطح الجدار الداخلي تعد مستقرة إلا ان سرعة الطبقات تتزايد كلما تحركت بعيداً عن السطح وبالنتيجة ستكون هناك محصلة للسرعة تقع على طول الاحداثي Z. والآن خذ بنظر الاعتبار طبقتين متصلتين بمسافة λ ، حيث ان λ متوسط المسار الحر ، فاذا كانت V سرعة الطبقة البطيئة الحركة فان سرعة الطبقة السريعة الحركة هي $v + \lambda \left(\frac{dv}{dz} \right)$. فضلاً عن السريان على طول الاحداثي x هناك حركة عشوائية على طول الاحداثي z. وعندما تتحرك الجزئيات من الطبقة الاسرع إلى الطبقة الأبطأ فانها تنقل قسماً من العزم الاضافي إلى الاخرية فتعجل من سرعتها. ويكون العكس صحيحاً عندما تتحرك الجزئيات إلى الطبقة السريعة السريان إلى الاخرى البطيئة. وبالنتيجة تكون هناك مقاومة أو قوة احتكاك بين هاتين الطبقتين وهو مانعني به تأثير اللزوجة. ومع ذلك ، لاجل ابقاء محصلة السرعة يجب تطبيق قوة اضافية F على طول المحور x وهذه القوة تتناسب طردياً مع كل من مساحة الطبقة A ومحصلة السرعة ، لذا فان :

$$F \propto A \frac{dv}{dz}$$

$$= \eta A \frac{dv}{dz} \quad \dots (37.1)$$



(أ)



(ب)

الشكل (9.1) أ - صورة جانبية للحركة الأمامية للغاز على طول الأنبوب، ب - حركة الصفحتين المتصليتين متارة λ (متوسط المار المر).

حيث ان η ، ثابت التناسب ، تعرف بمعامل اللزوجة أو باللزوجة وتقاس بوحدة البوايز (P)

$$1 P = 1 \text{ gm. Cm}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1 \text{ dy n. S. Cm}^{-2} : \text{CCS بوحدها}$$

$$1 P = 0.1 \text{ kg. m}^{-1} \text{ S}^{-1} = 0.1 \text{ N. S. m}^{-2} : \text{SI بوحدها}$$

ويمكن حساب لزوجة الغازات من المعادلة الآتية * :

اللزوجة

$$\eta = \frac{mc'}{3 \sqrt{2} \pi \sigma^2}$$

(38.1)

ان المعادلة (38.1) تعد مهمة إلا انها نتيجة غير متوقعة لانها تبين ان اللزوجة لا تعتمد على الكثافة أو بمعنى آخر على الضغط . ويلاحظ من هذه المعادلة ان لزوجة الغاز تزداد بزيادة درجة الحرارة وذلك لأن معدل السرعة \bar{c} يتناسب مع

* لغرض الترف على اشتقاق هذه المعادلة يمكن الرجوع الى المصدر الآتي :

R. Chang, physical chemistry with application to biological systems, collier Macmillan Publishers, 2nd Ed., 1981

\sqrt{T} (انظر المعادلة 33.1). ان هذه النتيجة هي عكس النتيجة التي نحصل عليها عملياً بالنسبة للزوجة السوائل (حيث نقل لزوجة السوائل بزيادة درجة الحرارة) ويمكننا فهم هذا السلوك يتصور ان لزوجة الغازات تنشأ نتيجة لانتقال العزم وعند درجات الحرارة العالية يكون معدل الانتقال اكبر لذلك يتطلب قوة اكبر لابقاء حركة طبقات الغاز.

المثال (7.1) :

اذا كانت لزوجة غاز الاركون (Ar) عند 298 مطلقة وضغط جو واحد تساوي 22.7×10^{-6} كغم . م⁻¹ . ثا⁻¹ . احسب الكميات $Z_{11}, Z_1, \lambda, \sigma$

الحل :

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{3\sqrt{2}\pi\sigma^2}$$

$$\sigma = \left[\frac{m\bar{c}}{3\sqrt{2}\pi\eta} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$m = \frac{M}{N}$$

$$M = 0.040 \text{ kg mol}^{-1}, N = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecule. mol}^{-1}$$

$$m = \frac{0.040}{6.023 \times 10^{23}} = 6.64 \times 10^{-26} \text{ kg. mol}^{-1}$$

$$\bar{c} = \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{(8)(8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1})(298 \text{ k})}{(3.14)(0.04 \text{ kg. mol}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 397 \text{ m. S}^{-1} (1430 \text{ km hr}^{-1})$$

كلنا يعرف ، ان عصير الفاكهة المركز الساخن ينكب بسهولة اكثر من العصير البارد

$$v = \frac{rT}{v} \Rightarrow \frac{v}{r} = \frac{T}{v}$$

$$\sigma = \left[\frac{(397 \text{ mS}^{-1})(6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})}{\sqrt{2} (3.1)(22.7 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= (1.31 \times 10^{-19} \text{ m}^2)^{\frac{1}{2}} = 3.62 \times 10^{-10} \text{ m} (3.62 \text{ \AA})$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \frac{N}{V}}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{N}{RT/P} = \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ molecule} \cdot \text{mol}^{-1})(1 \text{ atm})}{(0.0821 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K})}$$

$$= 2.46 \times 10^{22} \text{ molecule} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.46 \times 10^{25} \text{ molecule} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} (3.14)(3.62 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})}$$

$$= \frac{1}{1.37 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 6.99 \times 10^{-8} \text{ m} (669 \text{ \AA})$$

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} \left(\frac{N}{V} \right)$$

$$= \sqrt{2} (3.14)(3.62 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (397 \text{ m} \cdot \text{S}^{-1})(2.46 \times 10^{25}$$

$$\text{m}^{-3})$$

= عدد التصادمات للجزيئة الواحدة في كل ثانية $5.68 \times 10^9 \text{ S}^{-1}$

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} \left(\frac{N}{V} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) Z_1$$

$$= \frac{1}{2} (2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(5.68 \times 10^9 \text{ S}^{-1})$$

$$= 6.99 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ S}^{-1}$$

وهو العدد الكلي للتصادمات في كل ثانية وفي كل متر مكعب.

Principle of Equipartition of energy

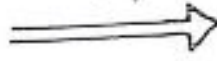
بيننا سابقاً ان الطاقة الحركية لمول واحد من الغاز المثالي E_k تساوي $\frac{3}{2} RT$ ولجزيئة منفردة فإن معدل الطاقة الحركية e_k يساوي $\frac{E_k}{N} = \frac{3}{2} KT$ ، حيث ان K ثابت بولتزمان ويساوي $\frac{R}{N}$. وحسب مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة أن طاقة الجزيئة تقسم بالتساوي على جميع أنواع الحركات . وبما ان الطاقة الكلية هي $\frac{3}{2} KT$ وإن هناك ابعاداً ثلاثة في الفراغ فهذا يعني ان الطاقة الحركية المرتبطة بمكونات الحركة في كل اتجاه منفرد يجب ان تساوي ثلث المجموع أو $\frac{1}{2} KT$

ولكي نحدد موقع جزيئة معينة في الفراغ بدلالة الاحداثيات الديكارنية يجب تحديد قيمة كل احداثي من هذه الاحداثيات نسبة الى نقطة أصل معينة . وبما أن الجزيئة تتحرك في الفراغ بحرية ، لذا فإن قيمة كل احداثي تتغير ولذلك فإن الجزيئة التي تتحرك في الاتجاهات الثلاثة في الفراغ لها ثلاث درجات حرية (degrees of freedom)

إن دوران الجزيئة الاحادية الذرة لا يدخل ضمن حسابات الطاقة عند درجات الحرارة الاعتيادية ولاداعي لتحديد الاحداثيات الزاوية ، ومن الناحية الاخرى فلنكن نعين موقع الجزيئة الصلدة ذات الذرتين في الفراغ فإنه ، فضلاً عن تحديد الاحداثيات x, y, z لمركز كتلة الجزيئة يجب تحديد زاويتين مثل θ و ϕ لموقع الخط الذي يربط نواتي الذرتين ولاداعي لتحديد زاوية ثالثة وذلك لأن الدوران حول محور الأصرة يهمل . وبما ان هناك خمسة متغيرات يجب تحديدها وهي (ϕ, θ, z, y, x) لذا فان الجزيئة ذات الذرتين لها خمس درجات حرية . واستناداً الى مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة هناك $\frac{1}{2} KT$ من الطاقة مرتبطة بكل من هذه الدرجات للحرية . وبذلك يصبح مجموع معدل الطاقة الحركية E_k مساوياً لـ $\frac{5}{2} KT$. ويتطبق هذا على جميع الجزيئات الخطية مثل HCN, CO_2 اذا عدت صلدة .

اما في حالة الجزيئات اللاخطية فيجب تحديد زاوية ثالثة ψ فضلاً عن θ و ϕ ويصبح عدد المتغيرات ستة وهي $(\psi, \phi, \theta, z, y, x)$ وبذا يكون عدد درجات الحرية ستة أي ان مجموع معدل الطاقة الحركية يساوي $\frac{6}{2} KT$. ويمكن تمثيل أنواع الطاقة الحركية للجزيئات الاحادية الذرة والجزيئات ذات الذرتين كما في الشكل (10.1)

جزيئة احادية الذرة

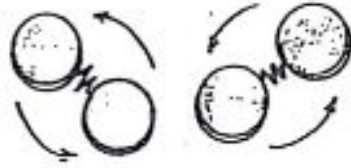


طاقة
حركية انتقالية

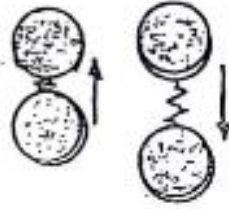
جزيئة ذات ذرتين



طاقة
حركية انتقالية



طاقة
حركية دورانية



طاقة حركية
اهتزازية

الشكل (10.1): انواع الطاقات الحركية للجزيئات الاحادية الذرة والجزيئات ذات الذرتين .

كما يمكن توضيح التوزيع المساوي للطاقة لانواع مختلفة من الجزيئات كما في
الجدول (1.1)

ويتضح من الجدول ان ، لمول من الغاز ، هناك طاقة مقدارها $\frac{1}{2} RT$ لكل
درجة حرية انتقالية ودورانية بينما تمتلك درجة الحرية الاهتزازية طاقة مقدارها
 RT . وهذا صحيح لأن الطاقة الاهتزازية تحتوي على مصطلحين الاول الطاقة
الحركية $\left(\frac{1}{2} RT\right)$ والثاني طاقة الجهد $\left(\frac{1}{2} RT\right)$

صمم صندق الفهم

الجدول (1.1): التوزيع المتساوي للطاقة لعدد من الجزيئات

النوع	الطاقة الانتقالية	الطاقة الدورانية	الطاقة الاهتزازية
ذرة	$\frac{3}{2} RT$	—	—
جزيئة خطية	$\frac{3}{2} RT$	RT	$(3N - 5) RT$
جزيئة غير خطية	$\frac{3}{2} RT$	$\frac{3}{2} RT$	$(3N - 6) RT$

9.2.1 السعة الحرارية للغازات تحت حجم ثابت

Heat capacity of gases at constant Volume

استناداً إلى نموذج الطاقة الحركية للغاز المثالي يمكن حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة تحت حجم ثابت. وتعرف السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت C_v بأنها كمية الحرارة الممتصة بواسطة مول من الغاز عند رفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة بتسخينه تحت حجم ثابت. وتمثل هذه الكمية معدل زيادة الطاقة لمول واحد من الغاز. وإذا كان وزن الغاز g فإن السعة الحرارية تسمى بالحرارة النوعية. وفي حالة الغاز الاحادي الذرة فإن الطاقة $\left(\frac{3}{2} RT = E_k\right)$ وباستخدام اصطلاح المشتقة الجزئية فإن:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

$$= 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ولغاز ثاني الذرة يكون لدينا:

$$E = \frac{3}{2} RT + RT + RT = \frac{7}{2} RT$$

(translation) (rotation) (vibration)

لذا فان :

$$\bar{C}_v = \left[\frac{\partial \left(\frac{7}{2} RT \right)}{\partial T} \right]_r = \frac{7}{2} R = 29.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ويمكن الحصول على كميات مماثلة للجزيئات المتعددة الذرات . وتظهر في الجدول (2.1) قيم السعات الحرارية المتوقعة مع القيم المقاسة عملياً لعدد من الغازات . ويلاحظ ان هناك تطابقاً جيداً بين القيم المحسوبة والقيم المقاسة عملياً في حالة الغازات احادية الذرة ، الا ان هناك تناقضاً في حالة الجزيئات متعددة الذرات .

الجدول (2.1) السعات الحرارية المحسوبة والمقاسة عند 248 لعدد من الغازات

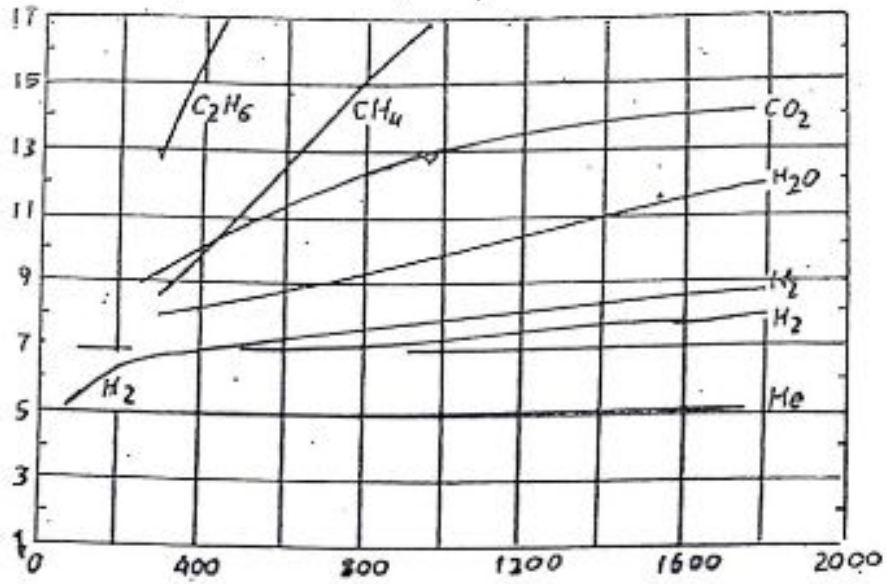
Gas	\bar{C}_v (JK ⁻¹ mol ⁻¹) Calculated	\bar{C}_v (JK ⁻¹ mol ⁻¹) Measured
He	12.47	12.47
Ne	12.47	12.47
Ar	12.47	12.47
H ₂	29.10	20.50
N ₂	29.10	20.50
O ₂	29.10	21.05
CO ₂	54.06	28.82
H ₂ O	49.87	25.23
SO ₂	49.87	31.51

يلاحظ من هذا الجدول ان قيم السعة الحرارية لغاز الاركون المحسوبة نظرياً تتطابق بصورة جيدة مع القيم المقاسة علمياً . وللغازات ذات الذرتين مثل النروجين ، الاوكسجين واول اوكسيد الكربون هناك تقارب ملحوظ في القيم . تذكر هنا اننا عند حسابنا للسعة الحرارية افترضنا ان الجزيئة صلبة اي اننا اهملنا الحركة الاهتزازية . وإذا انتقلنا إلى قيمة C_p لغاز كلوريد الهيدروجين فإن القيمة النظرية تبدو أعلى قليلاً من القيمة العملية ويعزى هذا إلى الاهتزاز الداخلي ، اذ ان الجزيئات الثلاث الاولى (CO, O_2, N_2) تمتلك أواصر متعددة (ثلاثية ومزدوجة) وهذا يجعل الجزيئات المذكورة اكثر صلابة من كلوريد الهيدروجين الذي يحتوي على آصرة منفردة فقط تربط الكلور بالهيدروجين . وإذا اخذنا غاز الكلور Cl_2 فيظهر ان هناك دليلاً قاطعاً على وجود الحركة الاهتزازية اذ ان القيمة العملية 34.10 أعلى من القيمة النظرية 29.04 جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ ولا يمكن لهذا الفرق ان يعزى إلى خطأ تجريبي . أما جزيئة CO_2 الخطية فإنها يجب ان تمتلك سعة حرارية كالتي تمتلكها الجزيئات ذات الذرتين اذا كانت صلبة ، ولكن قيمة السعة الحرارية لهذه الجزيئة أعلى من قيم السعات الحرارية التي لوحظت للجزيئات ذات الذرتين . ويعزى هذا إلى وجود الحركة الاهتزازية اي ان جزيئة CO_2 ليست صلبة .

وبنفس الطريقة يمكن تفسير قيم السعة الحرارية لجزيئتي H_2S و CH_4 وهاتان الجزيئتان كليا غير خطيتين ، الا انها ليستا صلتين تماماً لذا فإن C_p لهما يجب ان يأخذ قيمة 33.47 جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ . ومرة أخرى يعزى الفرق إلى وجود الاهتزازات الداخلية . وفي الخلاصة فإن التطابق بين قيم السعات الحرارية العملية وبين القيم المحسوبة اعتاداً على نظرية الحركة للغازات يعطي دليلاً قاطعاً على ان هذا النموذج يقترب من وصف السلوك الحقيقي لجزيئات الغاز :

ويظهر اعتماد السعة الحرارية C_p على درجة الحرارة لعديد من الغازات كما هو في الشكل (12.1) ويمكن تفسير هذا الاعتماد على درجة الحرارة بدلالة ميكانيك الكم ، كما بينا عند شرحنا لـ C_p . إذ أن تغيير توزيع الجزيئات عند درجات الحرارة الواطئة يتطلب امتصاص طاقة قليلة لكل درجة حرارية وبذلك تكون C_p قليلة . أما عند درجات الحرارة العالية فان كمية الطاقة اللازمة لتسخين الجزيئات درجة حرارية واحدة تكون اكبر .

وبصورة عامة ، كلما كانت الجزيئة اكثر تعقيداً ، كلما كانت قيمة السعة الحرارية المولارية أكبر ، وكلما كان تأثير درجة الحرارة أكبر .



شكل (12.1) تأثير درجة الحرارة على السعات الحرارية المولية C_p تحت ضغط ثابت

من معرفة قيم السعات الحرارية C_p C_v يمكن حساب γ

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

ففي حالة الجزيئة احادية الذرة تكون $\gamma = 1.67$ وتقل قيمة γ بزيادة عدد الذرات في الجزيئة إلا انها لا يمكن ان تصل إلى قيمة 1.0.

المثال (9.1):

قارن قيم السعة الحرارية تحت حجم ثابت وتحت ضغط ثابت لجزيئة O_2 عند درجة حرارة واطئة وعند درجة حرارة عالية.

جزيئة O_2 اذاً عند 14 الأنسالية

$$\frac{5}{2} RT \text{ والدراسة } \frac{3}{2} RT$$

الحل:

عند درجة الحرارة الواطئة.

$$E_p = E_{\text{انتقالية}} + E_{\text{دورانية}} = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT$$

$$C_v = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} (8.314) = 20.78 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore C_p = 20.78 + 8.314 = 29.09 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

عند درجة الحرارة العالية :

$$E_t = E_{\text{انتقالية}} + E_{\text{دورانية}} + E_{\text{اهتزازية}}$$

$$= \frac{3}{2} RT + RT + (3N - 5) RT$$

$$= \frac{3}{2} RT + RT + RT = \frac{7}{2} RT$$

$$C_v = \frac{7}{2} R = \frac{7}{2} (8.314) = 29.1 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p = 29.1 + 8.314 = 37.414 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

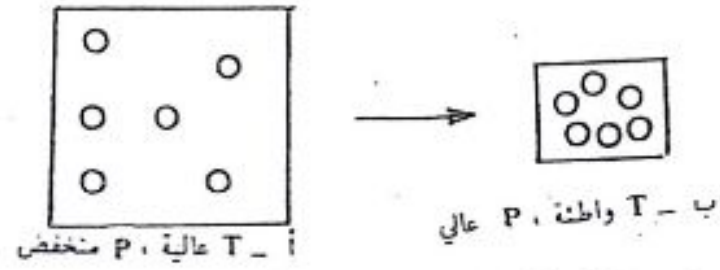
3.1 الغازات الحقيقية Real Gases

1.3.1 الغازات الحقيقية واسباب انحرافها عن السلوك المثالي

لقد فسرت نظرية الحركة الجزيئية للغازات المثالية سلوك الغازات بواسطة قوانين الغازات المثالية. ويعد الغاز المثالي نموذجاً افتراضياً لا وجود له. وتطبع عدد من الغازات الحقيقية قوانين الغاز المثالي بصورة جيدة عندما تكون درجة الحرارة عالية نسبياً والضغط منخفض نسبياً، إلا أنه عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالية تبدي جميع الغازات انحرافاً عن السلوك المثالي بذلك لا يمكن تطبيق نظرية الحركة على سلوك الغازات الحقيقية. لقد اشتقت قوانين الغاز المثالي من نظرية الحركة استناداً إلى فرضيتين مهمتين وهما:

- أ - أهمل حجم الجزيئات مقارنة بالحجم الكلي للغاز.
- ب - أهمل قوى التجاذب بين الجزيئات.

ان الفرضية الاولى تصبح معقولة عند درجات الحرارة العالية والضغط المنخفض اذ ان معدل الفراغ بين الجزيئات تحت هذه الظروف يكون كبيراً جداً بحيث ان الحجم الذي تشغله الجزيئات يعد حجماً متناهياً في الصغر مقارنة بحجم النموذج الكلي كما يظهر في الشكل (13.1 أ). ولكن عند الضغوط العالية و/ أو درجات الحرارة المنخفضة (هي ظروف يقل فيها الحجم) تصبح الجزيئات اكثر تقارباً من بعضها وبذلك لا يمكن اهمال حجمها (الشكل 13.1 ب). ان الحجم المستخدم في قوانين الغازات هو في الحقيقة حجم الفراغ بين الجزيئين وعند الظروف التي لا يهمل فيها الحجم يصبح حجم الغاز الحقيقي اكبر من الحجم المتوقع للغاز المثالي ويمثل هذا انحرافاً موجباً عن السلوك المثالي.



الشكل (13.1) تأثير درجة الحرارة والضغط في الحجم الجزيئية .

أما الفرضية الثانية لنظرية الحركة للغازات المثالية التي تتضمن الغاء قوى التجاذب بين الجزيئات ، وبعد هذا غير صحيح ، اذ ان قوى التجاذب بين الجزيئات مهما كانت ضعيفة فيجب ان تكون موجودة ولا يمكن إهمالها . ويكون من المعقول افتراض ان هذه القوى يمكن اهمالها عند درجة الحرارة العالية والضغط المنخفض . اذ ان الجزيئات ، تحت هذه الظروف ، تتحرك بسرعة كبيرة ويكون معدل المسافة بينها كبيراً جداً بحيث يمكن اهمال تأثير قوى التجاذب فيما بينها ، ولكن عند الضغط العالي ودرجة الحرارة الواطئة تقل سرعة الجزيئات لتقاربها من بعضها وبذلك تصبح قوى التجاذب بينها ملموسة .

من هذا يتضح ان الغاز المثالي لا يمكن اسالته لانه لا يمتلك قوى تجاذب بين جزيئاته ولكن الغاز الحقيقي يمكن اسالته اذا تعرض لضغط عال ودرجة حرارة واطئة . ولكي يسال الغاز يجب ان تقل الطاقة الحركية للجزيئات إلى درجة تصبح فيها قوى التجاذب كبيرة جداً .

على الرغم من التصحيحات التي اجريت على معادلة الغاز المثالي التي أدت إلى معادلة الغاز الحقيقي إلا ان المعادلة الاخيرة لازالت تعد معادلة تقريبية ويعزى السبب في ذلك الى ان معلوماتنا الحالية حول قوى التجاذب بين الجزيئات ليست كافية لتفسير سلوك الجزيئات كميًا. إلا اننا، بالتأكيد، نستطيع ان نظور هذه المعادلة اكثر باضافة مصطلحات تصحيحية أخرى. وتطبيق معادلة فان درفال على مدى أوسع من درجات الحرارة والضغط مما عليه في حالة معادلة الغاز المثالي. وتظهر في الجدول (5.1) مقارنة لقيم الضغط المقاس عملياً للغازات الحقيقية مع القيم المحسوبة باستخدام معادلة الغاز المثالي ومعادلة فان درفال من معرفة قيم T و V وثوابت فان درفال. وعند الضغوط العالية جداً ودرجات الحرارة الواطئة تصبح معادلة فان درفال غير صحيحة كذلك.

الجدول 5.1: مقارنة لقيم الضغط بالجو المحسوب من معادلة الغاز المثالي ومعادلة فان درفال مع القيم المقاسة عملياً (بالجو) عند 298 مطلقة.

الغاز	القيمة العملية	القيمة المحسوبة من معادلة الغاز المثالي	القيمة المحسوبة من معادلة فان درفال
H_2	50	48.7	50.2
	75	72.3	75.7
	100	95.0	100.8
CO_2	50	57.0	49.5
	75	92.3	73.3
	100	133.5	95.8

المثال (10.1):

احسب الحجم الذي يشغله 1.5 مول من $(C_2H_5)_2S$ في درجة 105 م وضغط 0.75 جو:

أ - باستخدام معادلة الغاز المثالي، ب - باستخدام معادلة فان درفال افرض ان $a = 18.75 \text{ دسم}^3 \cdot \text{جول}^{-1} \cdot \text{مول}^{-2}$ و $b = 0.1214 \text{ دسم}^3 \cdot \text{مول}^{-1}$

الحل
أ

$$V = (1.50 \text{ mol}) (0.082 \text{ dm}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \frac{378 \text{ K}}{0.750 \text{ atm}} = 62.1 \text{ dm}^3$$

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

ب

$$\left(0.75 + \frac{42.2}{V^2} \right) (V - 0.182) = 46.6$$

بفك حدود المعادلة نحصل على المعادلة التكميلية الآتية :

$$0.750V^3 - 46.7V^2 + 42.2V - 7.68 = 0$$

وبحل المعادلة رياضياً نحصل على الاجوبة الآتية :

- $V_1 = 62.1 \text{ dm}^3$
- $V_2 = 61.4 \text{ dm}^3$
- $V_3 = 61.4 \text{ dm}^3$

3.3.1 تكثيف الغازات والحالة الحرجة :

Condensation of gasses and the critical state

بعد تكثيف الغاز الى سائل ظاهرة معروفة وقد قام بأول دراسة كمية للعلاقة بين الضغط والحجم العالم اندروس (Andrews) عام 1869 حول ثاني اوكسيد الكربون . فقد قاس حجم كمية معينة من الغاز بدلالة الضغط عند درجات حرارية مختلفة وحصل على الايزوثرمات المبينة بالشكل (16.1) . ولاحظ انه عند درجات الحرارة العالية كانت المنحنيات تقريباً بشكل منحنى القطع المكافئ مما يدل على ان الغاز يطيع قانون بويل . وكلما انخفضت درجة الحرارة اصبحت الانحرافات واضحة . وعند درجة حرارة 200 تقرب الجزيئات من بعضها بحيث تظهر قوى التجاذب فيما بينها ، لذا يقل الحجم . أما تحت درجة 187.8 فان جميع المنحنيات تصبح ذات مقطع افقي . وعند النقطة A (درجة حرارة

$$(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$$

$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0 \quad (44.1)$$

وبمقارنة المعاملات لـ \bar{V} , \bar{V}^2 , \bar{V}^3 في المعادلتين (43.1) و (44.1) نحصل على

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{لـ } \bar{V}^2 \quad (45.1)$$

$$3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad \text{لـ } \bar{V} \quad (46.1)$$

$$\bar{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad \text{وكذلك} \quad (47.1)$$

ومن المعادلات (45.1), (46.1), (47.1) نحصل على:

$$a = 3P_c \bar{V}_c^2 \quad (48.1)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (49.1)$$

$$R = \frac{8a}{27T_c b} \quad (50.1)$$

لذلك عندما يتم قياس الثوابت الحرجة للمادة، يمكن حساب كل من a , b باستخدام معادلتين فقط، من المعادلات الثلاث المذكورة أعلاه، للحد a و b . وعندما تطبق معادلة فان ديرفال بدقة في المنطقة الحرجة فإن المعادلات لا يعيد مهياً.
من المعادلة (49.1) نحصل على

$$\bar{V}_c = 3b$$

وعند تعويض هذه القيمة في المعادلة (48.1) ينتج:

$$a = 3P_c (3b)^2 = 27P_c b^2 \quad (51.1)$$

وبتعويض المعادلة (51.1) في المعادلة (50.1) نحصل على :

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (52.1)$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (53.1)$$

وعلى الرغم من ان المعادلات (52.1) و (53.1) ينظر اليها على أنها علاقات تقريبية بسبب عدم دقة معادلة فان درفال عند المنطقة الحرجة ، إلا انها تستخدم غالباً لحساب ثوابت فان درفال . وان القيم المدرجة في الجدول (4.1) قد تم حسابها من هذه المعادلات .

4.3.1 قانون الحالات المتناظرة : Law of corresponding states

من المعروف ان الثوابت الحرجة (كالضغط الحرج والحجم الحرج ودرجة الحرارة الحرجة) هي خواص مميزة للغازات لذا يمكن اعتمادها مقياساً للضغط والحجم ودرجة الحرارة . إلا انه من الضروري ادخال ثلاثة متغيرات جديدة وهي الضغط المختزل P_r ، والحجم المختزل V_r ودرجة الحرارة المختزلة T_r ويحدد كل من هذه المتغيرات المختزلة بواسطة المتغير الحقيقي مقسوماً على الثابت الحرج المتناظر له أي ان

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (54.1)$$

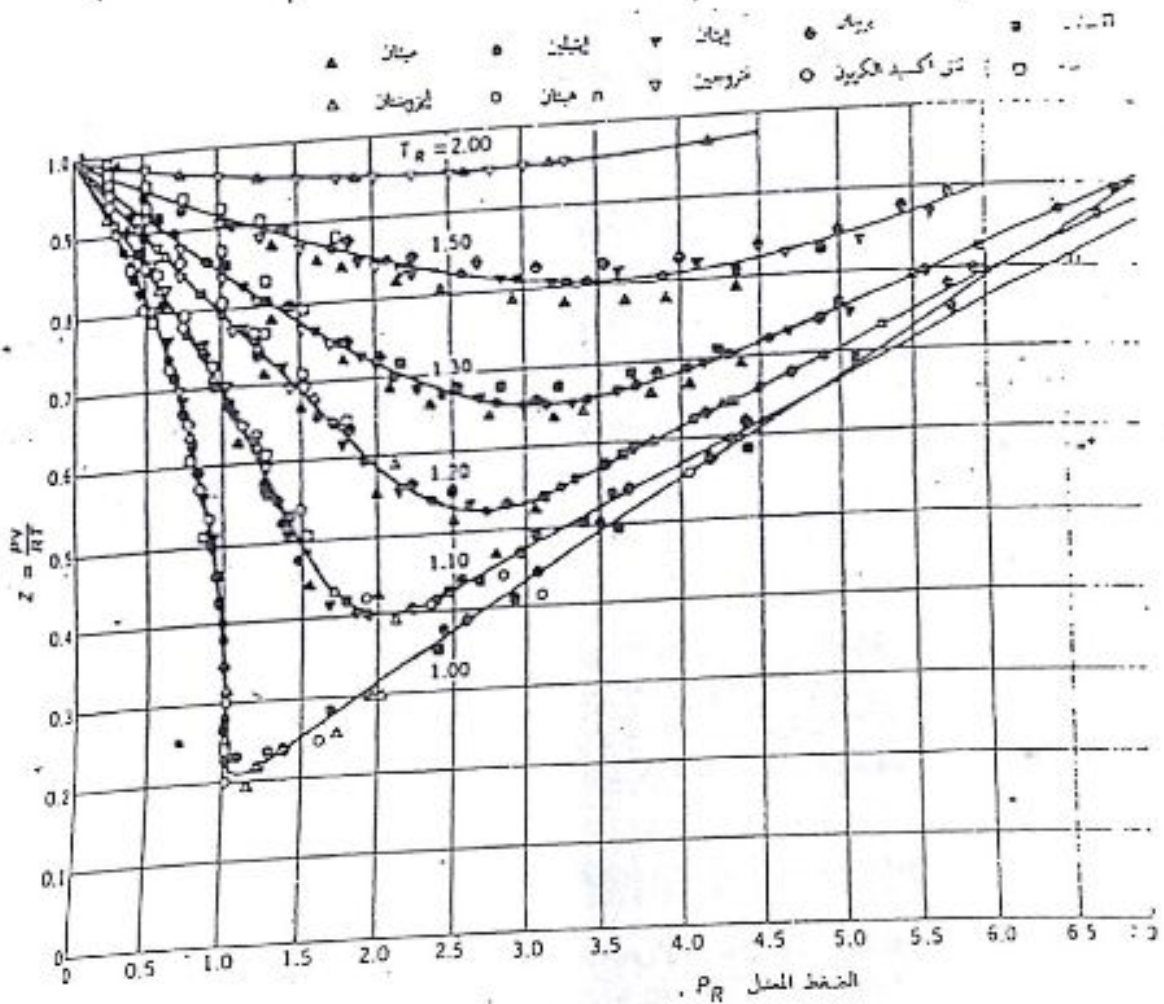
$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (55.1)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (56.1)$$

ان اول من حاول استخدام هذه الطريقة في المقارنة هو العالم فان درفال الذي بين ان الغازات الحقيقية التي لها نفس الحجم المختزل وتحت نفس درجة الحرارة المختزلة تملك نفس الضغط المختزل تقريباً ويعرف هذا بقانون الحالات المتناظرة . وقد ثبت انه ينطبق على جميع الغازات المكونة من جزيئات كروية لاقطبية في حين انه لم ينجح في حالة الجزيئات اللاكروية أو القطبية .

يمكن أن تبين فائدة استخدام هذه التغيرات المختزلة من رسم العلاقة البيانية
 لعمل الانضغاطية المختزل $\left(Z_r = \frac{P_r V_r}{RT_r} \right)$ لمجموعة من الغازات

عند مقبول الضغط المختزل P_r عند درجات حرارة مختزلة مختلفة كما هو مبين
 في شكل (17.1). ويتضح من هذا الشكل ان قيم Z_r متساوية تقريباً لكافة
 غازات مختلفة التي يتضمنها الشكل في حدود واسعة من الظروف المختزلة.



شكل (17-1) معامل الانضغاطية كدالة للضغط المختزل عند درجات حرارة مختزلة مختلفة.

وإذا اخذنا معادلة فان درفال $\left(P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right)$ وعوضنا عن الكميات
 المختزلة T_r, V_r, P_r ، نحصل على :

$$P = P_r P_c = \frac{RT_r T_c}{(V_r V_c - b)} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \quad (57-1)$$

وبالتعويض عن P_c, T_c, V_c من المعادلات (49.1)، (51.1) و (52.1) كما يلي:

$$\left(P_c = \frac{a}{27b^2} \right) \text{ و } \left(T_c = \frac{8a}{27Rb} \right), (V_c = 3b)$$

$$\frac{aP_c}{27b^2} = \frac{8aT_c}{27b(3bV_c - b)} - \frac{a}{9b^2V_c^2} \quad (58.1)$$

وتختزل هذه المعادلة إلى الشكل التالي (بعد حذف a و b من بسط ومقام المعادلة المذكورة):

$$P_c = \frac{8T_c}{(3V_c - 1)} - \frac{3}{V_c^2} \quad (59.1)$$

وهذه المعادلة لها نفس صيغة معادلة فان درفال الاصلية عدا ان الثابتين a و b قد احتفيا. تدل هذه المعادلة على وجود حالة توافق بين معادلة فان درفال والقانون التجريبي للحالات المتناظرة كما تتضح إمكانية تطبيق هذه الصيغة من صيغ فان درفال دون الحاجة الى تقدير قيمة a و b التي لها قيم مختلفة بين غاز وآخر كما أنها تبين ان الغازات تسلك سلوكاً متشابهاً بدلالة المتغيرات المختزلة.

المثال (11.1):

يشغل 2 مول من غاز الامونيا حجماً مقداره (5) لتر تحت درجة 27° م. احسب ضغط الغاز أ - باستخدام معادلة فان درفال ، اذا علمت أن $P_c = 111$ جو و $T_c = 406$ K. ب - باستخدام معادلة الغاز المثالي.

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

$$P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

ملاحظة صالحة فان درفال

الحل الصحيح (أ) $P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb}$

$$P^2 = \left(\frac{RT}{V} \right)^2 + \frac{2B(RT)^2}{V^3} + \dots \quad (63.1)$$

حيث ان الحدود التي اكبر من V^3 تهمل . بتعويض هذه التعبيرات في المعادلة (61.1) نحصل على :

$$Z = 1 + B \left(\frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2} + \dots \right) + C' \left[\left(\frac{RT}{V} \right)^2 + 2B \frac{(RT)^2}{V^3} + \dots \right]$$

$$= 1 + \frac{B'RT}{V} + \frac{1}{V^2} [B'BRT + C'(RT)^2] \quad (64.1)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (60.1) ينتج :

$$B = B'RT \quad (65.1)$$

$$C = B'BRT + C'(RT)^2$$

$$= (B'RT)^2 + C'(RT)^2 \quad (66.1)$$

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (67.1)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (68.1)$$

المثال (19.1) :

أحسب الحجم المولاري لغاز N_2 عند 500 مطلقة و 600 بار (أ) باستخدام قانون الغاز المثالي ب - باستخدام المعادلة الفيرالية اذا علمت ان المعامل الفيرالي B ل N_2 عند 500 K يساوي 0.0169 لتر. مول⁻¹.

الحل:

$$(a) V = \frac{RT}{P} = \frac{(8.31441 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(500 \text{ K})}{600 \text{ bar}}$$
$$= 6.93 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$$

$$(b) Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$
$$= 1 + \frac{(0.0169 \text{ L mol}^{-1})(600 \text{ bar})}{(8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(500 \text{ K})}$$
$$= 1.244$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = (1.244)(6.93 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1})$$
$$= 8.62 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$$



4.1 مسائل

- 1- احسب الضغط المسلط من 35 غم من ثاني اوكسيد الكربون في وعاء حجمه لتر عند درجة 24 م باستخدام القانون العام للغازات المثالية :
- 2- وضع 500 سم³ من N₂ تحت ضغط 700 ملم زئبق و 100 سم³ من CO₂ تحت ضغط 600 ملم زئبق في وعاء حجمه 2 لتر عند 25 م . احسب الضغط النهائي للغاز في الوعاء .
- 3- وضع اغم من غاز N₂ و غرام من غاز O₂ في وعاء حجمه 2 لتر عند 27 م . احسب الضغط الجزئي المسلط من كل غاز والضغط الكلي في الوعاء .
- 4- احسب درجة الحرارة التي يكون عندها جذر متوسط مربع السرعة لجزيئة N₂ مساوياً الى جذر متوسط مربع السرعة لجزيئة الهليوم عند 27 م .
- 5- اذا كان القطر الجزيئي لجزيئة أول اوكسيد الكربون يساوي 3.19×10^{-8} سم ، واذا كان الغاز تحت درجة حرارة 27 م و ضغط 250 ملم احسب أ - عدد الجزيئات المتصادمة في كل سم³ لكل ثانية ب - عدد التصادمات الثنائية ج - متوسط المسار الحر .
- 6- احسب معدل الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئة في غاز عند 27 م ، بوحدة الجول .
- 7- غاز حقيقي وزنه الجزيئي 150 يطبع قانون فان درفال ، اذا كان الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة للغاز هو 100 جو و 100 م على التوالي . احسب معامل الانضغاطية عند النقطة الحرجة .
- 8- احسب جذر متوسط مربع السرعة لذرات الزئبق التي لها طاقة حركية تساوي 4.18 كيلو جول مول⁻¹ .
- 9- باستخدام معادلة فان درفال احسب الضغط الناتج عن 100 غم من CO₂ الذي يشغل حجماً 5 لتر عند 40 م . قارن النتيجة مع القيمة المحسوبة باستخدام قانون الغاز المثالي .
- 10- احسب $Z_{11}, Z_1, \sigma, \lambda, C'$ لبخار الماء عند 150 م و ضغط 1 جو ، اذا علمت ان معامل اللزوجة لبخار الماء يساوي 144.5 بوير .
- 11- لجزيئة الاوكسجين عند 25 م احسب Z عدد التصادمات لكل ثانية لكل جزيئة ، Z عدد التصادمات لكل م³ لكل ثانية وعدد التصادمات لكل لتر لكل ثانية تحت ضغط 1 جو ، اذا كان قطر جزيئة الاوكسجين يساوي 3.61 \AA .

- 12- لجزيئة الاوكسجين عند 25°م احسب متوسط المسار الحر أ - تحت ضغط ا جوب ب - تحت ضغط 10^{-3} تور، اذا علمت ان n تساوي 2.46×10^{25} جزيئة . م 10^{-3}
- 13- خليط مكون من 0.15غم من الهيدروجين و 0.70غم من النروجين و (0.340غم) من الامونيا تحت ضغط كلي مقداره ا جو وتحت درجة 27°م ، احسب أ - الكسر المولي لكل غاز ب - الضغط الجزئي لكل غاز ج - الحجم الكلي .
- 14- جد عدد المولات لكل لتر وعدد الجزيئات لكل سم³ من الغاز المثالي عند 290K° أ - تحت ضغط ا جوب ب - تحت ضغط 10^{-8} جو . ثم بين الحجم لكل جزيئة للفرع ب .
- 15- احسب درجة حرارة فان درفال لغاز له قيم $a = 1.35$ دسم³ . جو . مول⁻² ، $b = 0.0322$ دسم³ . مول⁻¹ ، اذا كان 2 مول من الغاز يشغل 51.5 لتر عند ا جو .
- 16- احسب جذر متوسط السرعة لـ CO₂ عند 325 k وضغط 10^6 نيوتن . م⁻²
- 17- لغاز معين $\bar{c} = 380$ م . ثا⁻¹ و $\lambda = 7.309 \times 10^{-8}$ متر . جد قيمة Z_p .
- 18- احسب متوسط المسار الحر لـ N₂ (M = 0.028 كغم . مول⁻¹) عند 2.2×10^{-4} جو و 100 k ، اذا علمت ان $\sigma = 3.74 \times 10^{-10}$ متر .
- 19- عند 298 k و ا جو وجد ان قطر التصادم لجزيئة HI (وزنه الجزيئي = 0.128 كغم . مول⁻¹) يساوي 5.55×10^{-5} متر . جد معامل اللزوجة .
- 20- اذا كان معامل الانضغاطية لـ H₂O عند 776 k يساوي 0.60 من الشكل (17 - 1) احسب ضغط H₂O .
- 21- احسب عدد درجات الحرية المختلفة للجزيئات الآتية :
C₆H₆ , C₂H₂ , CS₂ , HCl , Xe
- 22- احسب C_p للجزيئات SO₂ , H₂O , CO₂ , N₂ , H₂ مفترضاً مساهمة كل من الحركة الانتقالية والدورانية للسعة الحرارية . قارن بين القيم المعطاة في الجداول .
- 23- اذا افترضنا ان جزيئة CH₄ كروية ، احسب القطر الجزيئي من معرفة الثابت b لقان درفال اذا علمت ان القطر الجزيئي محسوباً من قياسات اللزوجة يساوي 0.414 نانوميتر .

- 24- باستخدام معادلة فان درفال احسب الضغط المسلط من 1 مول من ثاني اوكسيد الكربون عند 0°C من حجم (أ) 1.0 لتر؛ (ب) 0.05 لتر (ج) عند الحسابات عند 100°C و 0.05 لتر.
- 25- احسب الضغط لمول من الهيدروجين عند الحجم المخرج ودرجة الحرارة المخرجة اذا كان الغاز يخضع للقانون العام للغازات المثالية. احسب نسبة الضغط المثالي الى الضغط المخرج.
- 26- يستعاض غالباً عن غاز النتروجين بغاز الهيليوم لاستخدامه من الفواصين في اعماق البحار، فاذا كانت درجة الحرارة 10°C والحجم لكل مول 2.0 لتر في حالة معينة. احسب الضغط (أ) اذا كان الغاز يخضع لقوانين الغاز المثالي (ب) اذا كان الغاز يخضع لقانون فان درفال.
- 27- وجد ان غازاً ينبثق diffuse خلال فتحة بسرعة 0.00652 من سرعة الهواء عند درجة حرارة الغرفة 298K . احسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز ثم احسب معدل سرعته وعدد التصادمات التي تنفذها جزيئاته لكل ثانية على اسم 2 وعند درجة حرارة الغرفة وضغط الجو.
- 28- وعاء حجمه 5dm^3 مليء (أ) بـ 2 مول من H_2 (ب) ثم بـ 1 مول من Cl_2 و (ج) فوعل المزيج لتكوين 1 مول من HCl . ماهو الضغط الكلي والضغط الجزئية للمكونات عند كل مرحلة، اذا علمت ان درجة الحرارة تساوي 25°C .
- 29- احسب متوسط الطاقة الحركية بالجول للجزيئات الآتية عند 350K أ - He ، ب - CO_2 و ج - UF_6 . فسر نتائجك.
- 30- احسب عدد درجات الحرية المختلفة للجزيئات الآتية: أ - Xe ، ب - HCl ، ج - CS_2 ، د - C_2H_2 (الاستيلين)، هـ - C_6H_6 .
- 31- احسب C_v للجزيئات $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$ مفترضاً مساهمات كل من الحركة الانتقالية والدورانية للسعة الحرارية.

الفصل الثاني ٢

القانون الاول للثرموداينمك

First law of Thermodynamics



الفصل الثاني

القانون الاول للثرموداينمك

الجزء الاول

1.2 مقدمة في الثرموداينمك : Introduction in Thermodynamics

ان احدى الظواهر الاساسية في الطبيعة هي الطاقة التي تصاحب كل التغيرات والانتقالات مثل احتراق الوقود في الصاروخ وسقوط الصخور واحتراق الفحم والنمو والتفاعلات ذات الميكانيكية المعقدة ... جميع هذه التغيرات تشمل على امتصاص طاقة أو انبعاث طاقة أو اعادة توزيع الطاقة . ولكي يتم انتقال الطاقة من نظام لآخر يجب ان يكون هناك اتحاد ما بين هذه الانظمة . وبسبب ان كمية الطاقة التي تنتقل ترتبط بكمية الاتحاد الحاصل . وان اهم انواع الطاقة التي تنتج في التفاعلات أو تستهلكها التفاعلات هي الحرارة .

فضلاً عن الطاقة الحرارية هناك الطاقة الميكانيكية التي تتمثل بالحركة الميكانيكية والطاقة الكهربائية التي تتمثل بالتيار المار خلال موصل كهربائي وهناك الطاقة الاشعاعية الموجودة في الشعاع المرئي وفي الاشعاع بصورة عامة ..

وهناك الطاقة الكيميائية وهي الطاقة التي تبقى مخزونة في المواد إلا انها تظهر عندما تعاني المواد من التحولات : ان أيّاً من هذه الانواع يمكنه ، تحت ظروف معينة ، ان يتحول إلى الشكل الاخر . وان دراسة مثل هذه التحولات للانواع المختلفة من الطاقة في النظام هي مايشتمل عليه موضوع الثرموداينمك (الحرارة - الميكانيك) وبما ان قوانين الثرموداينمك تتعلق بالطاقة فإنها تطبق على جميع الظواهر الطبيعية والكيميائية ولا تعتمد على النظرية الذرية أو النظرية الجزيئية وتطبق على جميع الانظمة مهما بلغت من التعقيد وذلك لأن هذه الدراسة تستند الى سلوك الانظمة المايكروسكوبية (Macroscopic Systems) اي الانظمة الكبيرة التي تشمل على عديد من الجزيئات بدلاً من دراسة الانظمة المايكروسكوبية

(Microscopic) التي تشمل على عدد قليل من الجزيئات (على سبيل المثال الجزيئات ذات الذرتين). كما ان الترموداينمك لا يأخذ بنظر الاعتبار عنصر الزمن في التحولات إلا انه يعالج فقط الحالات الابتدائية والنهائية للنظام دون الاهتمام بسرعة التغيرات. ان التغيرات في الطاقة التي تصاحب التفاعل الكيميائي تعد مهمة جداً في الكيمياء لانها ترتبط بالطرائق التي تتغير فيها درجة الحرارة وبطبيعة وكمية التفاعلات. وبعد تنظيم درجة الحرارة من العوامل المهمة في الكيمياء العملية اذ انه يستخدم لتنظيم التفاعلات التي نرغب بتكوين بعض نواتجها وليس الاخرى. وهناك حالات عديدة تتطلب معرفة التغيرات في الطاقة.

ان الطاقة التي يمتلكها النظام هي إما حركية أو كامنة في طبيعتها أما الطاقة الحركية فهي الطاقة التي يمتلكها النظام نتيجة حركته ويمكن ان تعزى للحركة الجزيئية أو حركة الجسم ككل وهذه الحركة تكون إما انتقالية أو دورانية أو اهتزازية أو الكترونية. وأما الطاقة الكامنة فهي الطاقة التي يمتلكها النظام نتيجة وضعة في مجال قوي يؤثر فيه مثل وجود الاجسام المشحونة بالكهرباء في مجال كهربائي، كما تنشأ الطاقة الكامنة من التأثيرات المتبادلة بين مختلف اجزاء الجسم أو مركباته كالتأثيرات التي توجد بين القوى والالكترونات أو التأثيرات المتبادلة بين جزيئات الغاز مثلاً. ويمثل مجموع الطاقة الكامنة والطاقة الحركية الطاقة الكلية للنظام. ونتيجة لذلك ان الترموداينمك يتعلق بالفروقات في الطاقة التي تصاحب التغيرات في الانظمة لأن هذه التغيرات يمكن قياسها.

ويتكون علم الترموداينمك من تعبيرات موجزة صيغت في قوانين الترموداينمك الثلاثة التي تضم مشاهداتنا وخبراتنا مع الطاقة والملاحظات الطبيعية. وقد استخلص من هذه التعبيرات الكثير من الاستنتاجات المنطقية التي لها اتصال وثيق بجميع الخواص الكيميائية تقريباً. وقد توسعت أبحاث الترموداينمك بعد تطور العلم واكتشاف الطاقة الاشعاعية والطاقة الكيميائية. وابتدأ البحث عن قوانين جديدة من أجل دراسة الماكينات الحرارية وتحول الطاقة الميكانيكية إلى حرارة وفي الآلات الكهربائية والتبريد والمحركات ذات الاحتراق الداخلي والنفائة والعمليات الكلفانية الكهروكيميائية ومختلف التفاعلات الكيميائية والظواهر الجوية وبعض العمليات التي تحدث في النباتات والحيوانات ومواضيع عديدة اخرى تدرس ليس فقط بدلالة توازن الطاقة ولكن بدلالة إمكانية حدوثها واتجاهها وحدود سيرها التلقائي تحت الظروف المعطاة.

وبعد الترموداينمك اسلوباً قوياً لدراسة الظواهر الكيميائية في جميع الانظمة ويتناول معالجة موضوع انتقال الحرارة أو الطاقة. وتعد التغيرات في الطاقة

النظام الممزول (Isolated system) :

وهو النظام الذي لا يمكنه تبادل المادة أو الطاقة مع المحيط ولا يمكن لهذا النظام القيام بشغل أو تبادل حرارة مع محيطه .

وبصورة عامة يمكن تمثيل النظام على انه مصرف (bank) لتخزين الطاقة اما بشكل حرارة او بشكل شغل وتخزن في هذا المصرف طاقة كلية مقدارها E وتخزن هذه الطاقة بشكل طاقة حركية للجزيئات أو طاقة جهد كما في الملف الحثوي أو الأصرة الكيميائية ويمكن ان يأخذ المخزون عند الحاجة .

وتصنف الانظمة حسب تجانسها إلى نوعين : الانظمة المتجانسة (homogeneous systems) ، وهي الانظمة التي تكون موحدة الخواص وتتكون مثل هذه الانظمة من طور واحد . والانظمة غير المتجانسة (heterogeneous systems) وتحتوي هذه على اكثر من طور واحد . ففي حالة الغازات يكون النظام دائماً متجانساً لأن الغازات قابلة للامتزاج مع بعضها ، وفي حالة السوائل يكون النظام إما متجانساً أو غير متجانس حسب قابلية الامتزاج للسوائل مع بعضها أما في حالة الاجسام الصلبة فإن الاجسام الصلبة المبلورة تعد مؤلفة من طور واحد . عندما يكون النظام في اتزان تحت ظروف معينة فإنه يعد في حالة محددة ، أي ان كل خاصية من خواصه لها قيمة محددة . وقد وجد ان لكمية محددة من المادة النقية يمكن تعريف الحالة تماماً بأي اثنين من المتغيرات الثلاثة الآتية : الضغط ، الحجم ودرجة الحرارة ويطلق على هذه المتغيرات بمتغيرات الحالة .

2.1.2 الخواص الشمولية والخواص المركزة (الكميات الترموداينميكية)

Extensive and Intensive thermodynamic quantities

عند مضاعفة كتلة النظام الترموداينميكى دون اجراء أي تغير آخر على النظام فان الكميات الترموداينميكية المحددة التي تستخدم لوصف النظام تتضاعف في الوقت نفسه ومن الامثلة على ذلك حجم النظام ، الطاقة ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ، والانتالبي . وتدعى مثل هذه الكميات الترموداينميكية بالخواص الشمولية

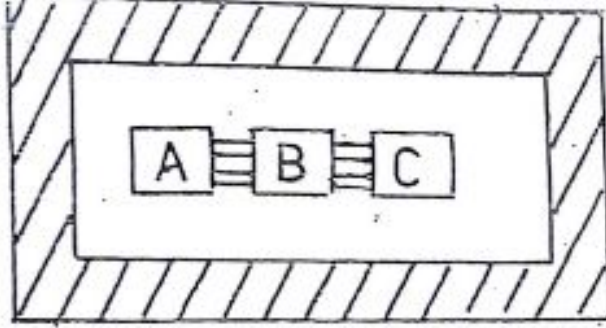
(Extensive) . أما الكميات الترمودانيمية الأخرى مثل درجة الحرارة والضغط والكثافة واللزوجة والجهد الكيميائي ومعامل الانكسار فانها لا تتأثر بتغيير كتلة النظام وتدعى هذه بالخواص المركزة (Intensive) .

وعند قسمة خاصية ترمودانيمية شمولية للنظام على مقياس كمية المادة (يستخدم عادة عدد المولات) نحصل على خاصية مركزة مثلا عندما يقسم حجم النظام (الذي يحتوي على مادة واحدة) على عدد مولات المادة نحصل على الحجم المولاري $\left(\frac{V}{n} = v'\right)$ وعند مضاعفة كتلة هذا النظام المتكون من مادة واحدة عند درجة حرارة وضغط معينين فان الحجم سيتضاعف إلا ان الحجم المولاري يبقى نفسه .

3.1.2 القانون الصفر للثرموداينمك : Zeroth law of Thermodynamics

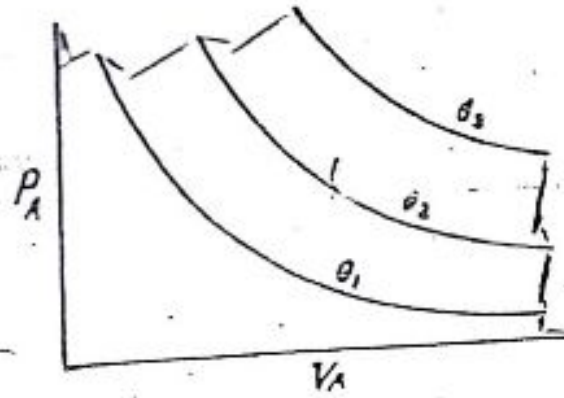
عندما يوضع نظامان مغلقان بحيث يكونان على تماس حراري مع بعضهما فان هناك تغيرات ستحصل في خواص كليهما إلى أن يصلا إلى حالة لا يحدث عندها تغير أكثر، وتدعى هذه الحالة بحالة الاتزان الحراري . لذا يمكننا معرفة فيما اذا كان النظامان عند نفس درجة الحرارة وذلك بوضعهما على تماس مع بعضهما وملاحظة التغيرات التي تطرأ على خواص أي منهما وفي حالة عدم حصول تغيرات فهذا يعني ان النظامين عند نفس درجة الحرارة . والآن افترض ان لدينا ثلاث أنظمة A و B و C (الشكل 2-2) هناك حقيقة معروفة وهي اذا كان النظام A في اتزان حراري مع النظام C وكان النظام B في اتزان حراري مع النظام C فان كلاً من A و B في اتزان حراري مع بعضهما وتدعى هذه الحقيقة التجريبية أو الوصفية بالقانون الصفر في الثرموداينمك .

ان هذا القانون يضع مفهوم درجة الحرارة على أساس قوى بهذه الصيغة : اذا كان النظامان في اتزان حراري فانها يمتلكان نفس درجة الحرارة واذا لم يكونا في اتزان حراري فانها مختلفان في درجة الحرارة . والآن كيف يمكن تعيين مقياس درجة الحرارة ؟



شكل (2-2) ثلاث أنظمة A و B و C في اتزان حراري مع بعضها

لتعيين مقياس درجة الحرارة نبدأ أولاً بالنظام B في حالة محددة بالحجم V_B والضغط P_B . ويمكن عملياً إيجاد قيم P_A و V_A لنظام سائل A يتواجد في إتزان مع B. وهناك العديد من القيم المزدوجة لـ P_A و V_A التي يمكن عندها حصول الاتزان. ويرسم كل زوج من هذه القيم في رسم بياني لـ P_A مقابل V_A كما في الشكل 3.2.



الشكل (3.2) ايزوثرمات السائل A. إن هذا الشكل الذي يمثل الرسوم البيانية لـ P_A مقابل V_A للسائل A يمكن أن يختلف تماماً عن هذا الشكل لأي سائل آخر.

واستناداً إلى القانون الصفري في الترموديناميك إن هذا المنحني لـ A المقاس عند درجة حرارة ثابتة (ويطلق عليه بـ آيزوثرم) لا يعتمد على طبيعة النظام B وذلك لأننا سنحصل على نفس النتيجة لو استخدمنا أي نظام آخر بدلاً من B. وعند تغيير درجة حرارة B وإعادة التجربة فإننا سنحصل على ايزوثرم آخر لـ A في توازن معه. وبذلك فإن كل آيزوثرم نحصل عليه يسمى بدرجة حرارة θ وهذه الطريقة يمكن تمييز مقياس لدرجة الحرارة. إذ إن جميع الأنظمة التي لها

نفس درجة الحرارة θ ستبقى دون أي تغير في خواصها إذا ما وضعت على تماس حراري مع بعضها الآخر خلال جدار يسمح لهذه الانظمة بأن يكون لها ضغوط مختلفة. وتراكيب كيميائية مختلفة.

ان زوج المتغيرات p و v التي توافق نفس درجة الحرارة يمكن إيجادها (مثال المنحنيات في الشكل 3.2) وتمثل بواسطة الدالة

$$f(P, V) = \theta \quad (1-2)$$

حيث ان θ درجة الحرارة. وتدعى هذه المعادلة بمعادلة الحالة للسائل. وتمتلك السوائل الحقيقية معادلات مختلفة للحالة. وحسب هذه المعادلة توجد دالة لحالة السائل تدعى بدرجة الحرارة p تمتلك نفس القيمة للسوائل التي تكون في توازن حراري مع بعضها.

فريق العمل
مركز البحوث والدراسات
البيئية والموارد الطبيعية
البحرينية

على	تدعى
<input type="checkbox"/>	فيزيائية
<input type="checkbox"/>	كيميائية
<input checked="" type="checkbox"/>	عشرية
<input checked="" type="checkbox"/>	لاعشرية
<input checked="" type="checkbox"/>	رياضيات
<input type="checkbox"/>	حاسبات
<input checked="" type="checkbox"/>	إنكليزية

2.2. مقدمة في القانون الاول للثرموداينمك Introduction to first law of Thermodynamics

ان فكرة درجة الحرارة والشغل والطاقة الداخلية وكمية الحرارة تُلعب دوراً مهماً في الظواهر الكيميائية . وسوف نوضح هذه الافكار في هذا الفصل مع التأكيد على العلاقة بين كمية الحرارة والشغل .
ويدعى القانون الاول بقانون حفظ الطاقة . ان هذه الفكرة ظهرت أولاً في الميكانيك ثم امتدت لتشمل الداينميك الكهربائي (Electrodynamics) والداينميك الساتي (Statistical dynamics) . وينبثق من القانون الاول مفهوما الطاقة الداخلية والانثالي . إن احد التطبيقات المهمة لهذا القانون في الكيمياء هو إيجاد الحرارة المنبعثة أو المتصدة في التفاعلات الكيميائية ، فضلاً عن ذلك فإن معرفة السعات الحرارية للمواد المتفاعلة والناجحة تمكننا من حساب حرارة التفاعل عند اي درجة حرارة مطلوبة اذا تم قياسها عند درجة حرارة معينة .
وقبل البدء بشرح تفاصيل القانون الاول سنوضح الكميات التي تتعلق بهذا الموضوع مثل الشغل والطاقة واشكالها ثم نتعرف على العلاقات التي تربط هذه الكميات .

1.2.2 الشغل : work

وهو القوة المسلطة على جسم فتسبب حركته لمسافة معينة ، ويعرف بالمعادلة :

$$\omega = f \cdot l \quad (2.2)$$

حيث ان f هي القوة التي تعطي كتلة m تعجلاً قدره a ، l طول السار (الازاحة) .

$$f = m \cdot a \quad (3.2)$$

ان القوة هي كمية اتجاهية ، اي لها اتجاه وقيمة . ومن الامثلة الاخرى حول الكميات الاتجاهية : الازاحة السرعة ، التعجيل وشدة المجال الكهربائي .
وفي الثرموداينمك يمثل كلا من الحرارة والشغل كميات جبرية اما ان تكون موجبة أو سالبة .

ويمكن ان يعبر عن الشغل بحاصل ضرب عامل الشدة (مثل القوة) وعامل السمة (مثل المسافة) وهناك امثلة على انواع الشغل تظهر في الجدول (1.2)

الجدول 1.2 عوامل الشدة والسعة لانواع الشغل المختلفة .

نوع الشغل (جول)	عامل الشدة	عامل السعة	الشغل
الميكانيكي	القوة (نيوتن)	التغير في المسافة (متر)	$f \cdot dl$
تعدد حجمي زيادة السطح	الضغط (نيوتن . متر ⁻²) التوتر السطحي (نيوتن . متر ⁻¹)	تغير الحجم (متر ³) تغير المساحة (متر ²)	$P \cdot dV$ $\gamma \cdot dA$
الكهربائي	فرق الجهد (فولت)	كمية الشحنة الكهربائية (امبير ثانية)	$E \cdot dQ$
شغل الجاذبية	الجهد التجاذبي (الارتفاع) التعجيل الارضي متر ⁻² . ثانية ⁻²	الكتلة (Kg)	$m \cdot g \cdot dh$
الشغل الحراري	درجة الحرارة (K ^o)	السعة الحرارية (جول . مطلقة ⁻¹)	$C \cdot dT$
الشغل الكيميائي	الجهد الكيميائي (جول . مول ⁻¹)	التغير في عدد المولات (مول)	$\mu \cdot dn$

الشغل الناتج عن القوة المؤثرة في مسافة dl هو $F \cdot dl$ وبما ان الضغط هو القوة لكل وحدة مساحة لذا فإن القوة التي تعمل على المكبس (f) هي $P \cdot A$ حيث ان A المساحة السطحية P التي تكون عمودية على اتجاه حركة المكبس و P الضغط . لذا فإن الكمية التفاضلية للشغل التي يقوم بها الغاز عند تمدده والتي تسبب حركة المكبس مساحة dl هي $P \cdot A \cdot dl$. إلا ان $dV = A \cdot dl$ (وهو الزيادة في حجم الغاز) لذا فإن الشغل $= P \cdot dV$.

ان الشغل اللازم لرفع كتلة معينة في مجال الجاذبية الارضية لها تعجيل قدره g يساوي mgh حيث ان h تمثل الارتفاع الذي ترفع به الاوزان ، لذا فإن الشغل اللازم لرفع كيلوغرام في ارتفاع قدرة $0.1m$ يعطى بـ :

$$\omega = mgh = (1 \text{ Kg}) (9.807 \text{ ms}^{-2}) (0.1 \text{ m}) = 0.9807 \text{ J}$$

وبما ان الشغل هو كمية جبرية لذلك فإنه من الملائم أن تكون له اشارة جبرية ويأخذ الشغل عادة قيمة موجبة عندما يتم من قبل قوة خارجية من المحيط على النظام ، ويأخذ قيمة سالبة عندما يتم من قبل النظام على المحيط مثل تمدد الغاز .

2.2.2 الطاقة وأشكالها Energy and its Farms

ان كلمة الطاقة هي اصطلاح واسع الاستخدام . وقد اقتصر هذا الاصطلاح في القرون الثلاثة الأخيرة على العلوم الفيزيائية فيما يتعلق بالميكانيك ، الا انه توسع ليشمل مجالات كثيرة في العلوم .

وكما بينا سابقاً فان طاقة الجسم تنشأ عن الحركة احياناً فتسمى بالطاقة الحركية وتكون هذه انتقالية أو دورانية أو اهتزازية ، أو تنشأ طاقة الجسم عن موضعه فتسمى بالطاقة الكامنة . ولا يمكن عملياً قياس الطاقة الكامنة للجسم ولكن يمكن قياس التغير في الطاقة اثناء التحولات التي تطرأ على الجسم كالانتقال في مجال القوى المؤثرة عليه . ويمكن للطاقة الحركية ان تتحول إلى طاقة كامنة وبالعكس . وبصورة عامة يمكن للطاقة ان تتحول من شكل لآخر من اشكال الطاقة المختلفة بما فيها الطاقة الحرارية وتظهر انواع الطاقة المختلفة وتحولاتها من شكل لآخر كما هو في الجدول (2.2) .

3.2.2 الطاقة الحرارية والميكانيكية (تكافؤ الحرارة والشغل)

Thermal and Mechanical Energy

ان اكثر انواع الطاقة التي نتعامل معها مباشرة هي الطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية . وتقاس الطاقة الحرارية أو كمية الحرارة بالسعرة التي عرفت بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة ($14.5^{\circ}\text{C} - 15.5^{\circ}\text{C}$) . وبوحدات SI يستخدم الجول لقياس كل من الطاقة والشغل وكمية الحرارة . ويعود الفضل في ذلك إلى تجارب جول عام 1849 حول المكافئ الميكانيكي للحرارة حيث أسقط جول ثقلاً متصلاً بنظام من الخلاطات التي تدور الماء الموجود في مسعر حراري . واستخدم جول في تجربته اثقالاً مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة . ان دوران ريشة الخلاط mixer في الماء تسبب ارتفاع درجة حرارة الماء في المسعر ويمكن ان يسجل هذا الارتفاع كميّاً . وبعد ان تم العملية المذكورة يجب أن يعاد النظام إلى الحالة الأولية ويمكن القيام بذلك يدوياً وذلك برفع الثقل الاول وبذلك ينجز شغل خارجي يزيد من طاقة النظام كما يمكن ازالة الحرارة من المسعر (نقلها إلى المحيط) وذلك بالتبريد إلى درجة الحرارة الأولية . ان هذه العمليات من شأنها ان تعيد النظام إلى الحالة الأولية . أي ان خواص النظام في النهاية تأخذ نفس القيم التي كانت عليها في البداية . ان العملية التي يغير

الجدول (2.2) مخطط يوضح انواع الطاقة وتحولاتها

النوعية	البيكائية	الحرارية	الاشعاعية	الكيميائية	الاجاذية	الاي : الكهربائية	تحويل شكل الطاقة من :
-	الحركات	التأثيرية	الاصوات	التحلل	-	-	الكهربائية
-	سقوط الاتصال	الحرارية	الرادوية	الكهربائي	-	-	الاجاذية
-	تحويل المضلات	التفاعلات الباعثة للحرارة التسخين بالاشعاع	الاشعاعية الكيميائية	التركيب الضوئي	-	الاجلايا الكيميائية الكهربائية التأثير الكهروضوئي	الكيميائية الاشعاعية
التفاعلات النووية المتحثة باشعة gamma	قياس كثافة الطاقة الاشعاعية عدد الغاز			التفاعلات اللاصقة للحرارة التفلسف في تفاعل هابر	-	الترددية الحراري التأثير الكهروحراري المولدات	الحرارية
تكوين نوى جديدة بالقدف	الانشطار النووي	الاحتكاك	الاشعاعية انيمات اشعة gamma		رفع الاتصال	انيمات دقائق B.	البيكائية (الحرارية)

• يلاحظ في هذا الجدول سمة انواع من انواع الطاقة وبعض الوسائل لتحويلها فيما بينها.

نظام فيها من خواصه خلالها ثم يعود في النهاية إلى الحالة الأولية تدعى بالعملية
لحلقية (الدائرية) (Cyclic Process).

ان النتيجة الوحيدة للدورة المذكورة اعلاه هي بانجاز شغل بواسطة المحيط على
النظام وانتقال الحرارة من المسعر إلى المحيط ، أي ان هناك تناسباً بين الشغل
المنجز (أو النقص في الطاقة الميكانيكية للشغل المأبوط) وبين الحرارة المكتسبة
(أو الزيادة في الطاقة الحرارية للماء).

ان معرفتنا بالكافي الميكانيكي للحرارة لها نتائج وآثار ادت إلى استنتاج ان
الحرارة والشغل ماهما إلا صورتان مختلفتان للطاقة فقد ثبت في حالة هذين النوعين
من الطاقة مبدأ حفظ الطاقة (وهو نص القانون الاول) ، أي ان الطاقة يمكن ان
تتحول شكلها من شغل الى حرارة أو بالعكس ولكن كمية الطاقة تبقى ثابتة .

4.2.2 الطاقة الكيميائية والطاقة الداخلية :

Chemical energy and Internal energy

من الواضح انه عندما نأخذ نظاماً معيناً يجب ان لاناخذ بنظر الاعتبار طاقته
الحركية وطاقته الكامنة فقط ولكن نأخذ بنظر الاعتبار تركيب النظام أو
مايعرف بالطاقة الكيميائية وهي لاتستخدم اطلاقاً بهذا الاسم كما انها لايمكن قياسها
مباشرة وعند إمعان النظر في ماهية الطاقة الكيميائية يمكننا ان نعرف السبب في
ذلك . ان الصورة المعروفة لدينا حول الطاقة الكيميائية تتم عن محصلة الطاقة
الناجمة من تكسير وتكوين الاواصر خلال مختلف التفاعلات الكيميائية ويتضح
صعوبة ، ان لم تكن استحالة ، حساب مثل هذه المحصلة للطاقة . وعليه استنبض عن
مصطلح الطاقة الكيميائية بالطاقة الداخلية ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

لناخذ على سبيل المثال كتلة المادة ، فمن المعروف ان لهذه الكتلة طاقة نتيجة
لما يحدث داخلها من عمليات مختلفة وتمثل هذه العمليات طاقات انتقالية أو
اهتزازية أو حركية أو دورانية تعانيتها الجزيئات أو طاقات الكترونية أو نووية .
ان الانواع المختلفة من الطاقة التي تعود إلى عمليات داخلية في المادة تكون في
مجموعها مايسمى بالطاقة الداخلية . ويمكن ان يظهر التغير في الطاقة الداخلية
اثناء تحولات النظام بأشكال عديدة .

5.2.2 القانون الاول للثرموداينمك First law of Thermodynamics

يهتم القانون الاول بالطاقة لذا فقد سمي بقانون حفظ الطاقة ويعبر عن العلاقة بين الشغل والطاقة الحرارية (كمية الحرارة) والطاقة الداخلية لاي نظام ويعرف القانون بالصيغ الآتية :

أ - على الرغم من إمكانية تحويل الطاقة من شكل لآخر إلا انها لا تفنى ولا تستحدث* ، أو بمعنى آخر عندما ينتج نوع من أنواع الطاقة فإن كمية مكافئة من انواع اخرى يجب ان تختفي .

ب - الطاقة الكلية للنظام وما يحيطه يجب ان تبقى ثابتة على الرغم من أنها يمكن تحويلها من شكل لآخر. ولتفهم هذا القانون افترض انه تم تزويد نظام غازي معين في حالة الاتزان بمقدار معين من الطاقة الحرارية (q جول) لذا فإن هذا النظام سيتمدد وينجز شغلاً (w جول). أي ان حالة النظام قد تغيرت من حالة الاتزان الابتدائي إلى حالة الاتزان النهائي ويمكن ان يتم هذا التغير بطرق مختلفة . فإذا كانت الطاقة الداخلية للنظام في حالة الاتزان النهائي E_2 ، والطاقة الداخلية للنظام في حالة الاتزان الابتدائي E_1 لذا فإن

$$E_2 = E_1 + q + w \quad (4.2)$$

أو

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w \quad (5.2)$$

حيث ان $(E_2 - E_1)$ تمثل الفرق في الطاقة الداخلية للنظام ويساوي الفرق بين الطاقة الحرارية المضافة والشغل المبذول . وتمثل q الطاقة الحرارية أو كمية الحرارة ، ويمثل w الشغل المبذول على النظام من المحيط . وتعد الصيغة المعطاة في المعادلة (5.2) احدى الطرائق التي يعبر فيها عن القانون الأول للانظمة المغلقة ؛ ويمكن أن تكون اشارة الشغل سالبة اذا كان منجزاً من قبل النظام وبذلك تصبح صيغة القانون الأول كالآتي :

$$\Delta E = q - w \quad (6.2)$$

ويمكن تلخيص اشارات الشغل والطاقة الحرارية كما في الجدول (3.2)

الجدول 3.2 : اشارات الشغل والطاقة الحرارية (q)

نوع العملية	الإشارة
الشغل المبذول من النظام على المحيط	-
الشغل المبذول على النظام من المحيط	+
الحرارة التي يمتصها النظام من المحيط (عملية ماصة للحرارة)	+
الحرارة المنتصة بواسطة المحيط من النظام (عملية باعثة للحرارة)	-

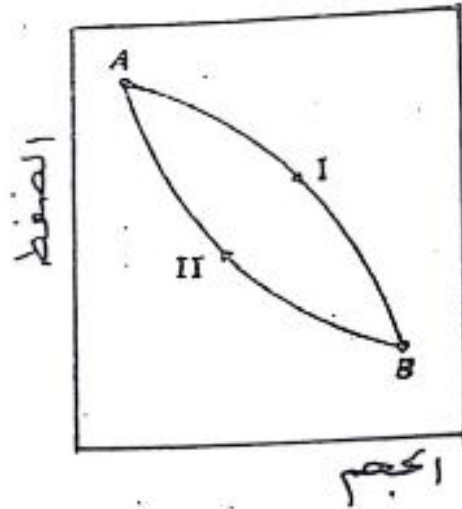
ويمكن تلخيص اشارات الشغل والطاقة الحرارية كما في الجدول (3.2) وتجدر الإشارة الى ان القانون الاول يمكننا من حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية وليس القيمة المطلقة لها .

وعند عدم حصول تغير في الطاقة الداخلية (كما في حالة التمدد الايزوثيرمي للغاز الذي سنتناقه لاحقاً) فإن الشغل يجب ان يكافيه بالضبط كمية الحرارة المنتصة . وإذا كان هناك نقصان في الطاقة الداخلية , (كما في العمليات التلقائية فإن الفرق بين w , q يكون سالباً ويساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية) .

وإذا اخذنا بنظر الاعتبار نظاماً معيناً لغاز أو سائل أو صلب ممثلاً بالنقطة A , الشكل (4.2) احداثيات هذا الشكل هي الضغط والحجم ويمكن ان تعد هذه الاحداثيات على انها تمثل حالة وطاقة النظام . ولنفرض ان النظام تحول الى B تحت ظروف معينة خلال المسار I ثم عاد ثانية الى A خلال مسار آخر مختلف وهو II . ونتيجة مباشرة للقانون الاول إن مجموع التغيرات في الطاقة خلال المسار I يجب ان يكون مساوياً الى التغيرات في الطاقة في المسار II . لو تخيلنا ، مثلاً ، ان الزيادة في الطاقة خلال المسار I كانت اكبر من النقصان عند الرجوع عبر II فإن هذا يعني ان هناك زيادة حاصلة في الطاقة عند قيام النظام بالعملية A «————» B خلال المسار I ثم عودته من B «————» A خلال المسار II ، اي ان هناك طاقة قد استحدثت دون اختفاء كمية مكافئة من نوع آخر وهذا يخالف لما هو معروف لذا فإن محصلة الطاقة عند المرور من A «————» B تعتمد على الظروف الاولية والنهائية ولا تعتمد على المسار اي ان

$$\Delta E = E_B - E_A$$

(7.21)



شكل (4.2) يمثل عدم اعتماد طاقة النظام على المسار (الطريق)

فمن المعروف حسب القانون الاول انه لا يمكن تكوين ماكينة دائمة الحركة اي بمعنى آخر تنجز شغلاً أو طاقة من لا شيء .

وفي العملية الدائرية (وهي العملية التي يمر النظام خلالها بسلسلة من الخطوات التي تعيده في النهاية إلى الظروف الاولى) فإن الطاقة الداخلية للنظام هي نفسها في نهاية العملية ويكون المجموع الجبري للطاقة مساوياً الى الصفر اي ان التغير في الطاقة الداخلية للعملية الدائرية يساوي صفرأ لأن الطاقة الداخلية هي دالة فقط لحالة النظام ويمكن تمثيل ذلك بالآتي :

$$\Delta E = E_B - E_A = 0$$

$$\oint dE = 0 \quad (8.2)$$

حيث ان \oint تعني تكاملاً لدورة كاملة . لاحظ هنا ان التكامل لدورة كاملة لكل من q و w لا يساوي صفرأ لأن قيمهما تعتمد على المسار .

3.2 التفاضل التام وغير التام

Exact and Inexact differential

ان الطاقة الداخلية ، كما بينا سابقا ، هي دالة للحالة مثل الحجم وذلك لانها تعتمد على حالة النظام (أي تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام فقط) .

ويعطى التكامل المشتقة دالة الحالة على طول مسار معين بالفرق بين قيم الدالة ما بين
 حدين . مثلاً اذا تحول النظام من الحالة a إلى الحالة b فاننا يمكننا ان نكتب :

$$\int_a^b dE = E_b - E_a \quad (9-2)$$

بما ان التكامل لا يعتمد على المسار فان مشتقة دالة تدعى بالمشتقة التامة
 (المضبوطة) . ان الكميات q و w ليست دوال للحالة وتعتمد تكاملات مشتقاتها
 عند التغير من الحالة a إلى الحالة b على نوع المسار المختار . لذا فان مشتقاتها
 تدعى بالمشتقات غير التامة وتستخدم d بدلاً من d للإشارة إلى المشتقة غير
 التامة . وعند التحول من حالة a إلى الحالة b فان الشغل المنجز يمثل بـ :

$$\int_a^b d\omega = \omega \neq \omega_b - \omega_a \quad (10-2)$$

لاحظ ان نتيجة التكامل لا نكتب $\omega_b - \omega_a$ وذلك لأن كمية الشغل تعتمد
 على المسار الذي يسلكه النظام بين الحالتين a و b . مثلاً عندما يسمح للغاز
 بالتمدد فان كمية الشغل الناتج يمكن ان تتفاوت ما بين الصفر (عندما يتمدد الغاز
 إلى الفراغ) وبين قيمة قصوى اذا تم التمدد عكسياً (كما سيناقش لاحقاً) .

وعندما يتمد النظام كمية متناهية في الصفر من الحرارة dq وينجز شغلاً
 متناهياً في الصفر من قبل النظام (الشغل سالب) فان التغير في الطاقة الداخلية
 يعطى بـ :

$$dE = \frac{dq - d\omega}{\delta} \quad (11-2)$$

حيث استخدمت d مع الطاقة E بينما استخدمت d للشغل w وكمية الحرارة
 q لأن كلا منهما يعد تفاضلاً غير تام أي ان E هي دالة للحالة بينما w و q
 يعتمدان على المسار ومن المهم معرفة ان حاصل جمع تفاضلين غير تامين يمكن ان
 يكون تفاضلاً تاماً ، حيث ان مجموع $\frac{dq + d\omega}{d\omega}$ (لاحظ ان dw موجب ، الشغل
 على النظام) يساوي إلى dE (تامة التفاضل) . ويمكن تلخيص بعض النصوص
 الرياضية :

- (1) الدالة E هي دالة لحالة النظام
- (2) التفاضل dE هو تفاضل تام
- (3) التكامل لـ dE حول مسار مغلق $\oint dE$ يساوي صفرأ .

4.2 انواع العمليات Types of Processes

ان علاقات الطاقة وحالة أي نظام خلال عملية ما لا تعتمد على طريقة انجاز الشغل ، ولكنها تعتمد على بعض الظروف العملية التي تنعكس على النظام ككل وهناك نوعان من العمليات .

أ - العمليات الأيزوثرمية (Isothermal processes)

في هذه العمليات تكون درجة حرارة النظام ثابتة ويمكن لكمية الحرارة ان تضاف أو تفقد من النظام بحيث يحتفظ النظام بحرارته ثابتة أي أن $dT = 0$.

ب - العمليات الأديباتية (المعزولة) (Adiabatic Processes)

في هذه العمليات لا يحصل تبادل في كمية الحرارة بين النظام والمحيط ، $(Q=0)$ وعلى ضوء القانون الاول يمكن حساب كمية الشغل والطاقة الداخلية لبعض العمليات مثل تمدد وتقلص الغاز وعمليات التبخر وعمليات التسخين (تحت حجم ثابت أو تحت ضغط ثابت) وبعض التفاعلات التي ينتج عنها تحرر غاز .

1.4.2 عمليات التمدد والتقلص

التمدد تحت ضغط ثابت :

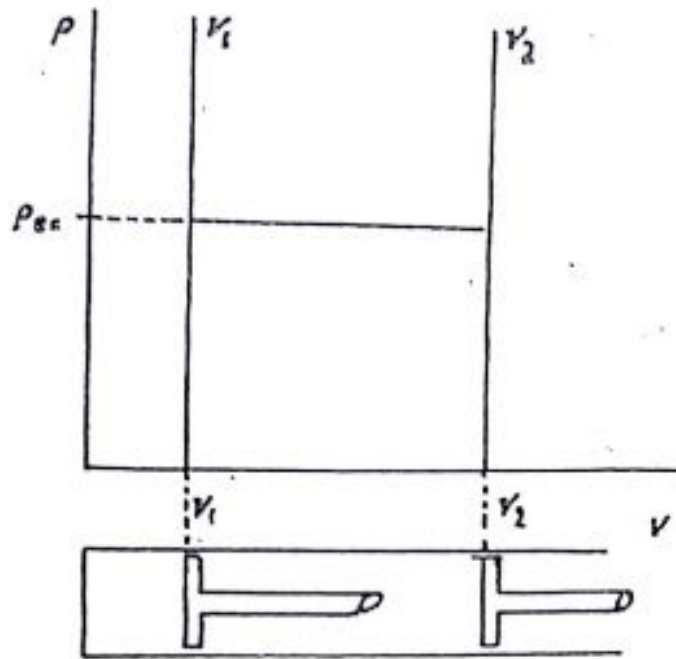
في حالة وجود غاز ويكون ضغط هذا الغاز اكبر من الضغط الخارجي فان تمدد الغاز يستمر إلى ان يتم ايقافه ميكانيكياً أو الى ان يتساوى الضغط الداخلي مع الضغط الخارجي ، وخلال هذه العملية يبقى الضغط الخارجي المسلط على الغاز (مثلاً الضغط الجوي) ثابتاً وبذلك فان الشغل الذي ينجزه النظام عندما ينتقل خلال ازاحات متتابة للمكبس مقدارها dV يكون مساوياً إلى $-P_{ex} dV$. ويمثل الشغل الكلي المبذول على النظام خلال تمدده من V_1 إلى V_2 بمجموع (أو تكامل) هذه المساهمات المتساوية والمتتابة أي :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = - P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ex} (V_2 - V_1)$$

$$W = - P_{ex} \Delta V$$

(1.2.2)

وعكذا ان الشغل يعتمد على كل من الضغط الخارجى والتغير في الحجم ويمكن توضيح هذه النتيجة كما في الشكل (5.2) حيث ان ω تمثل المساحة تحت الخط V_1 الى V_2 (بغض النظر عن الاشارة).



الشكل (5.2) شغل التمدد للغاز مقابل ضغط جوي خارجي ثابت .

مثال (1.2) :

يتعدد مول من الغاز المثالي مقابل ضغط جوي مقداره 1.12 جو . اذا كان الحجم الاول للغاز يساوي 23.17 دسم³ ، والحجم النهائي 35.22 دسم³ . ماهو الشغل الذي يجب القيام به على النظام في هذه العملية (افرض ان P_{ext} = ضغط النظام P_{sys} في نهاية العملية ، وان T ثابتة) .

الحل :

$$\omega = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = - P_{ext} (V_2 - V_1).$$

$$= - 1.12 \text{ atm} (35.22 - 23.17) \text{ dm}^3$$

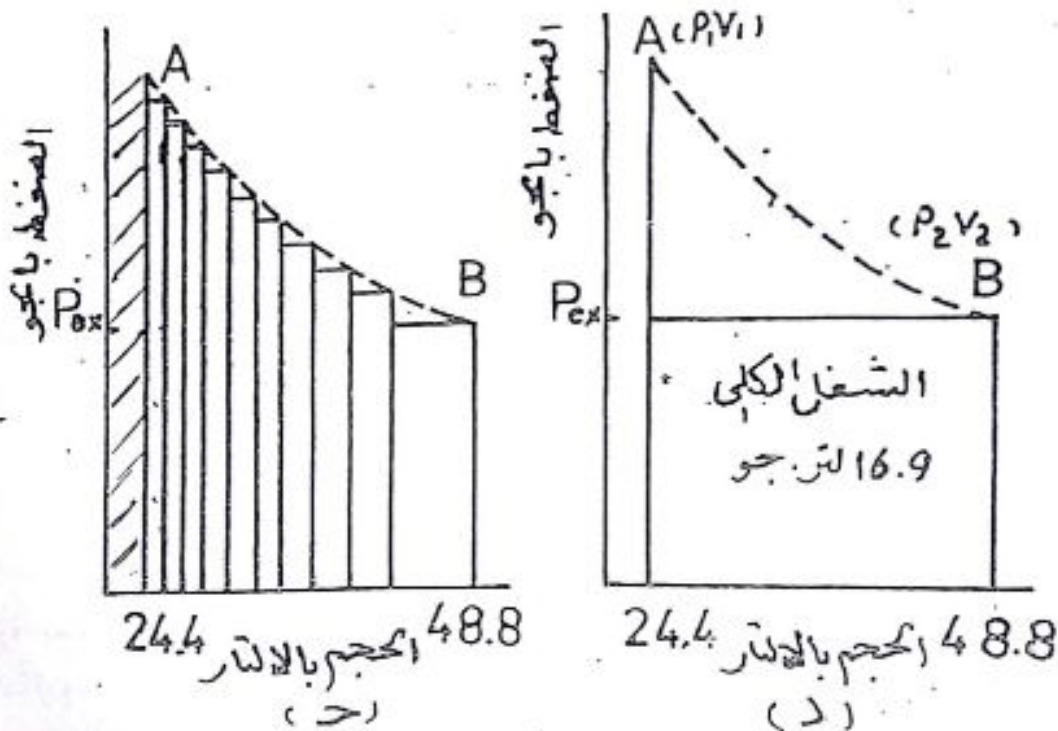
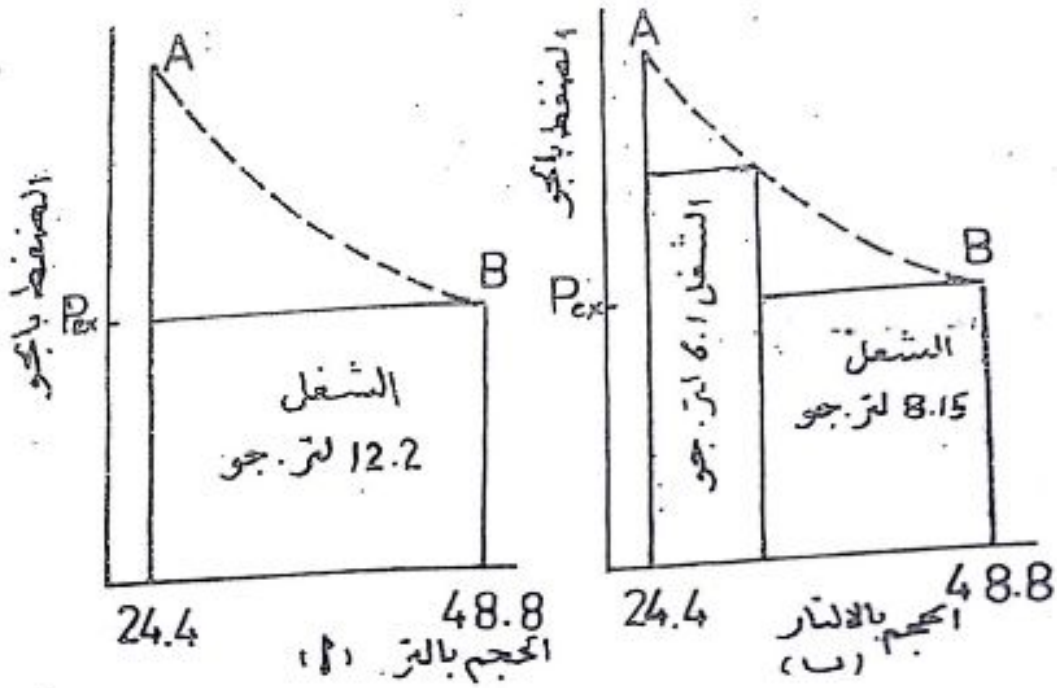
$$= - 1.12 \text{ atm} (12.05 \text{ dm}^3) = - 13.5 \text{ dm}^3 \text{ atm} .$$

العملية العكسية : Reversible process

ان احدى العمليات المهمة في الترموداينمك هي العملية العكسية وهي العملية التي يمكن عكسها في أي لحظة وذلك باجراء تغيير ، بكمية متناهية في الصغر ، لتغيير معين كتمدد الغاز ايزوثيرمياً حيث يمكن ايقاف هذا التمدد في أية لحظة بزيادة الضغط المسلط بواسطة المكبس بصورة تدريجية . لذا يمكن اعتبار التغييرات أو العمليات العكسية على أنها سلسلة من الاتزانات المتتالية. ان العملية العكسية هي عملية غير حقيقية ولا يمكن أن تحدث عملياً وذلك لأنها تتطلب اجراء عدد لانهاية له من العمليات العكسية التي تستغرق زمناً لانهاية له . ولكن العمليات العكسية تعد ذات أهمية بالغة لأنها تنتج أكبر كمية من الشغل الذي يمكن الحصول عليه من تغير معين وهذا الشغل يكفي لاعادة النظام إلى حالته الأولية أما العمليات غير العكسية فإن كمية الشغل الناتج فيها أقل من الكمية اللازمة لاعادة النظام إلى حالته الابتدائية .

والآن تخيل مولاً من غاز (حجمه 22.4 لتر) عند درجة حرارة ثابتة (298 °K) محصوراً في اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك وعند الاتزان يكون ضغط الغاز مساوياً إلى 1 جو أو 760 ملم زئبق فلو كان الضغط الخارجي ممثلاً على شكل أوزان صغيرة مكونة من 760 وزناً كل منها يمثل ضغطاً قدره 1 ملم زئبق . فعند رفع هذه الاوزان يتمدد الغاز ويمكن اجراء هذا التمدد بطرائق عديدة نوضح أربعاً منها في الشكل (6.2) . فإذا بدأنا بالعملية الاولى المبينة في الشكل (6.2 أ) فإن تمدد الغاز يتم برفع نصف الاوزان (380 وزناً) مرة واحدة اي ان الضغط ينخفض بصورة فجائية . وبما ان الشغل المنجز خلال عملية التمدد هو من نوع PV لذا فإنه يعطى بالمساحة المظللة تحت الرسم ويكون مساوياً $P_{ex} \Delta V = 12.2$ لتر . جو (حيث أن $P_{ex} =$ الضغط الخارجي ويساوي $\frac{1}{2}$ جو كما يظهر في الشكل (6.2 أ) . وإذا انتقلنا إلى الشكل (6.2 ب) فإن تمدد الغاز يتم بمرحلتين (وذلك برفع $\frac{1}{4}$ من الاوزان في كل مرة) . ومن حساب الشغل الكلي المنجز الممثل بالمساحة المظللة في الرسم البياني نجد أنه يساوي 14.25 لتر . جو . وإذا انتقلنا إلى الشكل (6.2 ج) فإن التمدد يتم بعشر مراحل . في كل مرحلة يرفع وزناً يعادل ضغطاً جويّاً قدره 38 ملم زئبق ويلاحظ ان هذا الشغل المنجز والممثل بالمساحة المظللة يكون أكبر وأن العملية تصبح اقرب إلى العملية العكسية .

وإذا ما انتقلنا إلى العملية (د) حيث تقسم الاوزان (380 وزناً) إلى عدد لانهاية له ويتم تمدد الغاز برفع هذه الاوزان بعدد لانهاية له من الخطوات . ويلاحظ انه عند رفع الوزن الاول فإن الضغط الخارجي P_{ex} يقل بكمية



الشكل (6.2) أ: يبين الشغل المنجز عند رفع الاوزان (أ) بمرحلة واحدة ب - بمرحتين ج - بشرة مراحل د - بعدد لانهاية ل من المراحل (عملية عكسية).

متناهية في الصغر dp ويتمدد الغاز تبعاً لذلك بمقدار dV ويمتد هذا التمدد نقصاناً في ضغط الغاز داخل الاسطوانة الى ان يصبح هذا الضغط مساوياً الى الضغط الجوي ثم يتوقف المكبس عن الحركة . ان ازالة وزن صغير آخر يعني نقصاناً ثانياً في الضغط مما ينتج عند تمدد ثان dV ... وهكذا كلما نقص

الضغط بكميات متتابة أعقب ذلك سلسلة من الزيادات في الحجم وخلال كل تمدد صغير يبقى ضغط الغاز داخل الاسطوانة ثابتاً . وعندما تم العملية بشكل بطيء جداً فإن الضغط الداخلي P_{in} سيبقى دائماً متساوياً في جميع نقاط النظام أي انه في اي لحظة يكون الضغط الخارجي P_{ex} مساوياً الى الضغط الداخلي P_{in} . وهذا يعني ان النظام يمر أثناء التحول بحالات اتزان متعددة . ولحساب الشغل المنجز في هذه العملية يجب أن يكون P_{ex} في النهاية مساوياً الى P_{in} عند كل مرحلة من مراحل التمدد لكي نؤكد ان العملية عكسية .

$$d\omega = - P_{ex} dV = P_{in} dV \quad (13-2)$$

ويتم حساب الشغل الكلي المنجز على النظام عند تغير الحجم من V_1 الى V_2 بجمع كل العمليات المتناهية في الصغر أي أن :

$$\omega = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV \quad (14-2)$$

ويمكن اجراء التكامل وحساب ω في عملية التمدد الايزوثيرمي العكسي (T ثابتة) بعد التعويض عن P من المعادلة العامة للغازات المثالية :

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

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

$$= - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (15-2)$$

وهذه النتيجة معقولة وذلك لانه عندما يكون الحجم النهائي V_2 اكبر من V_1 (كما في حالة التمدد) فإن النسبة $\frac{V_2}{V_1}$ تكون اكبر من واحد وهذا يعني ان نتيجة اللوغاريتم موجبة أي ان الشغل سالب . إن القيمة السالبة للشغل تعني ان النظام يقوم بشغل على المحيط . ان هذه المعادلة تبين كذلك ان النظام يقوم بشغل

يبر عند تغير الحجم إذا ارتفعت درجة الحرارة . ويعطى الشغل المنجز في العملية S بالمساحة المظللة في الشكل (6.2د) . ويتضح من مقارنة الاشكال الأربعة أن الشغل المنجز عند تمدد الغاز عكسياً (العملية د) ومقداره (16.9 لتر . جو) أكبر من الشغل المنجز في العمليات الأخرى ويظهر هذا واضحاً من تطابق الضغط الخارجي مع الضغط الداخلي أي أنه لا يوجد أي تبديد أو إضافة في قوة دفع المكبس .

من هذه المناقشة يتبين لنا أن أقصى شغل يمكن الحصول عليه لنظام بتغير خلال مسار معين بين حالتين ابتدائية A ونهائية B هي عندما يعمل النظام عكسياً ويمثل هذا الشغل بمجموع مساحتي المستطيل والمثلث في الشكل 6.2د ويكون الشغل بصورة عامة أكبر كلما كان النظام أقرب إلى حالة الاتزان . ويمكن توضيح الفرق بين الشغل المبذول في العمليتين العكسية وغير العكسية بالمثال البسيط : فريقتان يتنافسان على الهدف في كرة القدم فإذا :

- أ - كان الفريقان قويين فإن كلاً منهما سيبدل أقصى جهده أو بمعنى آخر أقصى شغل لكي يغلب الآخر .
ب - إذا كان الفريقان غير متكافئين (أحدهما قوي جداً و الآخر ضعيف) فإن الجهد الذي سيبدله الفريق القوي أقل من الجهد الذي يبذله الفريق الآخر لكي يربح الهدف أي أن الشغل المبذول يكون أقل .

نستنتج من هذا أن السباق في الحالة (أ) يكون عكسياً لأن كلاً من الفريقين يمتلك فرصة مساوية للآخر لكي يربح الهدف مقابل الشغل الأقصى المبذول من قبله . أما في الحالة (ب) فإن الوضع مختلف تماماً إذ أن الشغل المبذول سيكون أقل . وبهذا فإن العملية العكسية تتطلب أقصى شغل بينما تتطلب العملية غير العكسية شغلاً أقل .

وتتم العملية العكسية ببطء وبصورة تدريجية على عكس العملية غير العكسية التي تحدث بصورة فجائية ويعطى مقدار الشغل المنجز في العملية غير العكسية بمساحة المستطيل فقط في الشكل (6.2د) . ويمكن إعطاء بعض الأمثلة حول العمليات العكسية وغير العكسية كما يلي :

أمثلة حول عمليات عكسية

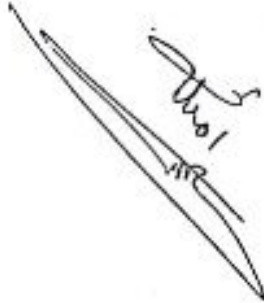
- أ - تبخر الماء عند 100°م .
ب - انصهار الثلج عند 0°م .

مؤرخة

ج - تمدد الغاز من ضغط P_1 الى ضغط P_2 بحيث ان $P_2 \geq P_1$
د - التفاعل الكيميائي عند الاتزان $A + B \rightleftharpoons C + D$

امثلة حول عمليات غير عكسية

- أ - تبخر الماء عند 200 م
- ب - انصهار الثلج عند 10 م
- ج - تمدد الغاز في الفراغ
- د - التفاعلات المصحوبة بانفجار



مثال (2.2):

ما هو اقصى شغل يمكن الحصول عليه من التمدد الايزوثيرمي العكسي لمول من الغاز المثالي عند 0 م عند تمدده من 2.24 لتر الى 22.4 لتر؟

$$V_2 - V_1$$

الحل:

$$w = 2.303RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= (2.303)(8.314)(273) \log 10 = 5227.17 \text{ J}$$

إن 5227.17 جول هي كذلك اقل كمية من الشغل اللازم لتقلص الغاز نفسه من 22.4 الى 2.24 لتر عند 0 م لذا فإن $w_{rev} = -5227.17$ لتقلص الايزوثيرمي العكسي.

ويمكن كذلك التعبير عن شغل التمدد العكسي بدلالة الضغط بدل الحجم وذلك لان

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\therefore w_{rev} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -2.303 RT \log \frac{P_2}{P_1}$$

المحاربين متساويين تماماً. أن أي زيادة أخرى في الضغط بكمية متناهية
 من تؤدي إلى تكثيف البخار وإعادة حرارة التبخر إلى المستودع.

الشفل المنجز في تبخر 1 مول (لتكوين غاز مثالي) يعتمد على درجة
 حرارة ولا يعتمد على أي من الضغط أو الحجم. فإذا ضعف الضغط فإن الحجم
 يصبح النصف إلا أن حاصل الضرب $P\Delta V$ هو نفسه. وعندما تكون الدقة
 مصوبة في حساب الشغل فإنه لا يصح معالجة بخار السائل كغاز مثالي وفي هذه الحالة
 يجب اللجوء إلى قياس الحجم أو استخدام معادلات تأخذ بنظر الاعتبار حيود
 شغل عن سلوك الغاز المثالي.

الطاقة اللازمة للقيام بهذا الشغل الذي هو من نوع (ضغط - حجم) تأتي
 من الحرارة التي يتصها السائل المتبخر من المستودع. فالحرارة اللازمة لتبخير
 غرام من الماء عند 373 و ضغط جوي هي 539.7 سعرة. وسنوضح طريقة حساب
 شغل في عملية التبخر بالمثال الآتي.

مثال (5.2) :

احس التبخر في الطاقة الداخلية عند تبخر مول واحد من الماء عند درجة
 غليانه الاعتيادية.

الحل :

يحسب أولاً الشغل المنجز في عملية التبخر بالآتي :

$$w = P\Delta V = (1 \text{ atm}) (22.4 \text{ l. mol}^{-1}) \frac{373 \text{ deg}}{273 \text{ deg}} = 30.6 \text{ l. atm. mol}^{-1}$$

وبما أننا قد افترضنا أن البخار يطيع القانون العام للغازات المثالية وأنها
 خدما بنظر الاعتبار تبخر مول واحد من الماء فإن $RT = P\Delta V$ ، أي أن

$$w = RT = (0.08205 \text{ l. atm. deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}) (373 \text{ deg}) \\ = 30.61 \text{ atm. mole}^{-1}$$

$$w = RT = (8.314 \text{ J. deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}) (373 \text{ deg}) = 3101 \text{ J. mol}^{-1}$$

كمية الحرارة اللازمة لتبخّر مول من الماء :

$$q = (18 \text{ gm. molecule}) (2257.2 \text{ Joul. gm}^{-1}) = 40629.6 \text{ Joul mol}^{-1}$$

وباستخدام المعادلة (5.2)

$$\Delta E = q + \omega$$

$$\Delta E = 40629 + 3101.1 = 43730.7 \text{ J. mol}^{-1}$$
$$= 43.730 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

5.4.2 التفاعلات تحت حجم ثابت (العمليات الايزوكورية) :

Reactions at constant Volume (Isochoric process)

عندما يتم تفاعل ما دون ان يتحرر غاز فعنى ذلك ان التفاعل حصل في حجم ثابت . ويمكن توفير الانظمة ذات الحجم الثابت للتفاعلات المصحوبة بتحرر غازات وتدعى بالانظمة ذات الحيز المفلق . ومن الناحية العملية يستعمل المسر التجبري (Bomb Calorimeter) وهو عبارة عن وعاء معدني محكم الاغلاق فيه صام صغير يسمح فقط بادخال الغازات .

وبما ان الحجم ثابت فالانظمة المصينة في هذه الحالة لا يصاحبها زيادة أي شغل منجز أي أن $(d\omega = PdV = 0)$ لذلك استناداً إلى معادلة القانون الاول (6.2) $\Delta E = q + \omega$ فان العلاقة بين الطاقة الحرارية والطاقة الداخلية تعطى ب :

$$\Delta V = 0, \omega = P\Delta V = 0$$

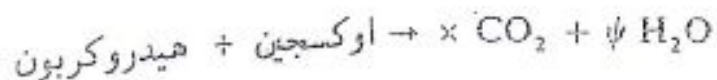
$$\Delta E = q + \omega = q_v \quad (16.2)$$

و q_v تمثل الطاقة الحرارية تحت حجم ثابت . ان قياس كمية الطاقة الحرارية تحت حجم ثابت عملياً يعطينا طريقة مباشرة لتمييز التغيير في الطاقة الداخلية .

مثلاً ، في تجربة نموذجية يحترق 10 مليمول (0.01 مول) من هيدروكربون في زيادة من الاوكسجين في مسر التفجير ويتحرر 21.97 كيلو جول ، لذا فان

$$q_v = -2197 \text{ KJ mol}^{-1}$$

في هذه العملية :



لذا فان $\Delta E = -2197$ كيلو جول . مول⁻¹ . لاحظ أن هناك كمية من الحرارة قد تحررت لذا فان الطاقة الداخلية تقل (أي ان ΔE لها اشارة سالبة) أي أن التفاعل باعث للحرارة :

6.4.2 التفاعلات تحت ضغط ثابت (المعمليات الايزوبارية)

Reactions at constant: Pressure (Isobaric process)

عندما يحدث التفاعل تحت ضغط ثابت فإن هناك شغلاً منجزاً في النظام لذا فإن :

$$\Delta E = q - \omega$$

$$q_p = \Delta E + \omega \quad (17.2)$$

حيث ان q_p تمثل الطاقة الحرارية تحت ضغط ثابت و ω (الشغل المنجز) يعطي بـ $P\Delta V$ اي ان

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

وفي حالة وجود تفاعل فإن :

$$q_p = \Delta E_r + \Delta_n RT \quad (18.2)$$

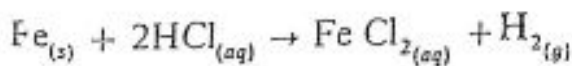
حيث ان Δn تمثل الفرق في عدد المولات بين انتاج التفاعل والمواد المتفاعلة .

المثال (6.2) :

احسب الشغل المبذول عندما يذوب 50غم من الحديد في حامض الهيدروكلوريك
أ - في وعاء مفلق ب - في بيكر مفتوح

الحل :

التفاعل هو



يتولد من هذا التفاعل مولاً واحداً من غاز H_2 لكل مول من الحديد المستهلك ، وهذا الغاز يدفع الهواء المحيط وبذلك يقوم بشغل $P\Delta V$. وإذا

افترضنا ان الغاز يسلك سلوك الغاز المثالي وباهمال الحجم الاولي للنظام سيكون لدينا :

$$P \Delta V \approx PV_{(g)} = nRT$$

فإذا كان n_{Fe} هو عدد مولات الحديد المستهلك فإن كمية الشغل المبذول على النظام

$$\omega = - P \Delta V = 0 \quad \text{أ}$$

وذلك لأن الوعاء مغلق ولا يمكن للغاز أن يتمدد أو ينجز شغلاً.

$$\omega = - P \Delta V = - n_{H_2} RT = - n_{Fe} RT \quad \text{ب}$$

$$= - (50 \text{ g} / 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$= - 0.893 \times 8.314 \times 298 = 2212 \text{ J}$$

ملاحظة : هذا الشغل لا يمثل اقصى كمية من الشغل المنجز وذلك لأن التمدد تم تحت ضغط خارجي ثابت (عملية غير عكسية).

5.2 الطاقة والانتالبي Energy and Enthalpy

تعد العمليات التي تحدث تحت ضغط ثابت أكثر شيوعاً في الكيمياء من العمليات التي تحدث تحت حجم ثابت نظراً لأن أغلب العمليات تتم في أوعية مفتوحة . وإذا اخذنا بنظر الاعتبار الشغل من نوع حجم - ضغط فإن المعادلة ($\Delta E = q - \omega$) تصبح :

$$\Delta E = q - P \Delta V \quad (19.2)$$

وعندما يشار الى الحالة الاولية بـ 1 والحالة النهائية بـ 2 فإن :

$$E_2 - E_1 = q - P(V_2 - V_1)$$

لذا فإن الطاقة الحرارية (كمية الحرارة المتصبة) تعطى بـ :

$$q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad (20.2)$$

وبما ان كمية الحرارة تعطى بالفرق بين كسيتين دالتين لحالة النظام فإن من
رغم إدخال دالة جديدة وهي الانثالي وتعرف بـ :

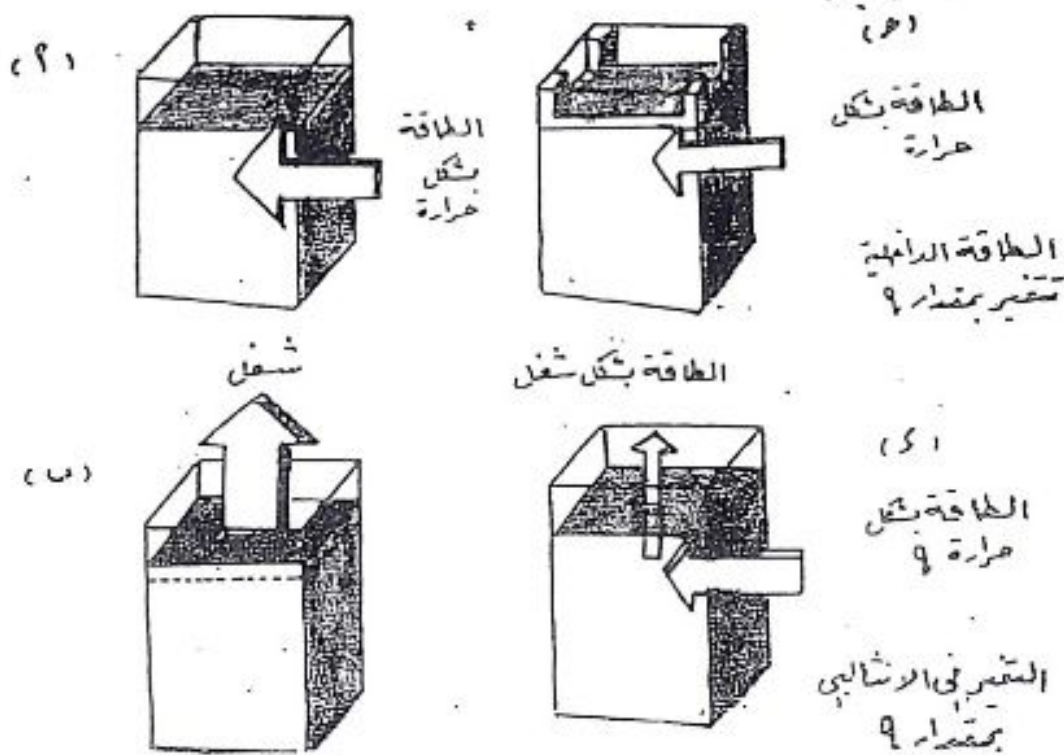
$$H = E + PV$$

(21.2)

لذا فإن المعادلة (20.2) يجب إعادة كتابتها بالشكل :
 $q = H_2 - H_1 = \Delta H$

أو بمعنى آخر كمية الحرارة الممتصة في عملية تحدث تحت ضغط ثابت تساوي
التغير في الانثالي اذا كان الشغل من نوع ضغط - حجم فقط ، أي تهمل الانواع
الآخري من الشغل مثل الشغل الكهربائي ، أو ... الى آخره .

ولو فرضنا ان الطاقة انتقلت بشكل حرارة الى 500 سم³ من الماء في بيكر مفتوح
فإن الماء فضلاً عن كونه سيصبح أكثر سخونة (أي يصل درجة حرارة أعلى) فإنه
يتمدد قليلاً ، وعند تمدده فإنه يدفع الهواء أي أنه يقوم بشغل على المحيط (الشكل
7.2 أ و ب) . وبمعنى آخر عندما تنتقل كمية من الطاقة q الى نظام مفتوح للجو
بشكل حرارة فإن قسماً من هذه الطاقة يفقد أو يستهلك نتيجة القيام بشغل لدفع
الهواء الجوي . وإن الكمية التي تأخذ بنظر الاعتبار هذا الفقدان في الطاقة هي
الانثالي وتعرف بأنها كمية الطاقة التي تنتقل بشكل حرارة الى النظام تحت ضغط
ثابت وتساوي q ، أي ان :



شكل (7.2) : انتقال الطاقة من وإلى النظام (أ) بشكل حرارة ب - بشكل شغل (ج) $q = \Delta E$ تحت
حجم ثابت (د) $q = \Delta H$ تحت ضغط ثابت .

(q كمية الحرارة التي تنتقل تحت ضغط ثابت) $\Delta H = q_p$
 وعندما تنتقل نفس الكمية من الطاقة الى النظام تحت ظروف الحجم الثابت
 (حيث لا يمكن للنظام ان يقوم بشغل على المحيط) فإن التغير في الطاقة الداخلية
 قيمته q .

(حيث q كمية الحرارة المنتقلة تحت حجم ثابت) $\Delta E = q_v$
 ويمكن توضيح الفرق بين $\Delta E, \Delta H$ كما في الشكل (7.2 ج و د) .

ومن الطبيعي ان يكون التغير في الحجم الحاصل عند انتقال الطاقة عند ضغط
 ثابت صغيراً ، وبذلك فإن الطاقة المتسربة بشكل شغل تكون صغيرة أيضاً لذا فإن
 ΔH تساوي تقريباً إلى ΔE في حالة السوائل والمواد الصلبة ، بينما في حالة
 الغازات يكون التغير في الحجم كبيراً ولذلك فإن الشغل المنجز على المحيط يكون
 كبيراً وبذلك فإن ΔH تختلف كثيراً عن ΔE . ومن معرفة ΔH يمكننا تعيين كمية
 الحرارة المتصدة أو المتحررة في التفاعل تحت حجم ثابت (ΔE) من خلال العلاقة :

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

$$q_p = q_v + P\Delta V$$

(22-2)

وعندما تم العملية دون حصول تغير في حجم النظام أي ان $P\Delta V = 0$ فإن

$$q_p = q_v$$

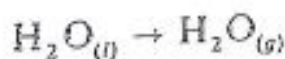
(23-2)

المثال (7.2) :

يفلي الماء تحت ضغط جوي مقداره جو واحد . وعند امرار تيار كهربائي
 مقداره أمبير من مصدر شدته 12 فولت لمدة 5 دقائق خلال مقاومة على تماس
 حراري مع الماء وجد ان 0.789 غم من الماء تقطرت ثم تكثفت . احسب التغير في
 الطاقة الداخلية المولارية ΔE_{evap} والانثالي المولارية للتبخير ΔE_{evap} .

الحل :

ان التغير الآتي للماء



يكون مصحوباً بالتغير في الطاقة الداخلية يمثل بالمعادلة الآتية :

$$\Delta E = q_{evap} + w_{evap}$$

وتساوي كمية الحرارة الممتصة خلال عملية التبخر = مقدار الشغل الكهربائي المبذول على المقاومة أو q (للتبخر) $ItE =$ (حيث I شدة التيار، $t =$ الزمن و $E =$ فرق الجهد). أي ان الشغل المبذول في التبخر هو شغل التمدد (لبخار الماء) ويساوي الى $-P\Delta V$ ؛ حيث ان ΔV تمثل التغير في الحجم. ولو افترضنا ان بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي فإن حجمه يعطى بـ $\frac{nRT}{P}$ وبما ان حجم الغاز اكبر بكثير مقارنة بحجم السائل لذا يمكننا ان نكتب:

$$\Delta V = V_{(g)} - V_{(l)} \approx V_{(g)}$$

$$P\Delta V \approx PV_{(g)} \approx nRT$$

لذا فان

كما أن

$$\Delta E = ItE - nRT$$

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

حيث ان عدد المولات n يمكن حسابه بالآتي:

$$n = (0.798 \text{ gm} / 18.0 \text{ gm} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.044 \text{ mol}$$

$$\Delta E = (0.5 \text{ A}) (300 \text{ S}) (12 \text{ V}) - (0.044 \text{ mol}) (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$(373 \text{ K})$$

$$= 1800 \text{ J} - 136 \text{ J} = 1664 \text{ J}$$

$$\Delta E_{\text{evap}} (373) = 1.66 \text{ KJ} / 0.044 \text{ mol} = 37.3 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{evap}} = (1.8 \text{ KJ}) / (0.044 \text{ mol}) = 4.09 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

لاحظ مايلي:

- 1 — ان قيم $\Delta E, \Delta H$ موجبة لأن الطاقة يجب ان تجهز الى النظام لفرض التبخير.
- 2 — ان التغير في الانثالي يكون اكبر من التغير في الطاقة الداخلية بسبب وجود شغل يبذل لدفع الهواء من البخار.
- 3 — لاحظ ان وحدة الشغل الكهربائي هي الجول:

$$EIt = \text{فولت} \times \text{أمبير} \times \text{الزمن}$$

$$= \frac{\text{جول}}{\text{كولومب}} \times \frac{\text{كولومب}}{\text{ثانية}} \times \text{ثانية} = \text{جول}$$

2.5.2 كمية الحرارة Heat

عندما تنتقل الحرارة إلى نظام معين فإن الطاقة الداخلية لهذا النظام تزداد ،
فاذا سمح لكمية من الحرارة dq بالمرور خلال جدران النظام فإن مقدار الزيادة
في الطاقة الداخلية هو

$$dE = dq$$

وعند اضافة كمية من الحرارة الى النظام ترتفع درجة حرارة ذلك النظام ،
فاذا انتقلت كمية متناهية في الصغر من الحرارة فإن مقدار الارتفاع في درجة
الحرارة يتناسب مع كمية الحرارة المنتقلة :

$$dT \propto dq$$

أو

$$dT = \text{ثابت} \times dq$$

وتعتمد قيمة الثابت على تركيز النظام ودرجة حرارته ومن الملائم عكس هذه
العلاقة وكتابتها بالصيغة الآتية :

$$dq = CdT$$

(24-2)

حيث ان C هي السعة الحرارية للنظام . من هذا يتضح ان كمية الحرارة التي
يتمصها النظام تتناسب طردياً مع الارتفاع في درجات الحرارة .

2.5.2 السعة الحرارية Heat capacity

السعة الحرارية هي مقدار ما يستوعبه النظام من حرارة . فاذا كانت C كبيرة
فمعنى هذا ان النظام يحتاج الى كمية كبيرة من الحرارة لكي يسخن وبذلك فإن
انتقال كمية من الحرارة الى النظام يؤدي الى ارتفاع قليل في درجة الحرارة بينما
اذا كانت السعة الحرارية قليلة فإن نفس الكمية المضافة من الحرارة يمكن أن
تؤدي الى ارتفاع كبير في درجة الحرارة . ويعد الماء ذا سعة حرارية كبيرة ، لذا
فانه يحتاج الى كمية كبيرة من الحرارة لكي نجعله ساخناً . ويمكن الاستفادة من هذه
الميزة في أنظمة التدفئة المركزية وذلك لأنه يمكن نقل كمية كبيرة من الطاقة
الحرارية نتيجة للريان البطيء للماء .

وتعتمد السعة الحرارية على حجم النظام مثلاً النظام الأكبر يحتاج كمية محددة الحرارة لرفع درجة حرارته . ومن اللازم ان نتكلم عن السعة الحرارية لكمية محددة من المادة . وتعرف السعة الحرارية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة النظام درجة مئوية واحدة . واذا كان وزن المادة غراماً واحداً فان السعة الحرارية تسمى بالحرارة النوعية اما السعة الحرارية المولارية C_m فتعرف انها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية واحدة .

وتعتمد السعة الحرارية على الظروف التي تنتقل خلالها الحرارة الى النظام . مثلاً إذا انتقلت الحرارة تحت حجم ثابت فان كمية الحرارة اللازمة لكي تسبب ارتفاعاً في درجة الحرارة بمقدار dT تساوي $C_p dT$ (حيث ان V تشير الى الحجم الثابت) واذا سمح للنظام بالتعدد او التقلص خلال اضافة الحرارة فان كمية الحرارة التي تسبب نفس الارتفاع في درجة الحرارة dT تعطى بـ $C_p dT$ (وتشير p الى الضغط الثابت) . ويلاحظ في الحالة الثانية ان حجم النظام يجب ان يتغير ، لذا فانه ينجز شغلاً .

كما سبق يتضح ان قيم C_p تختلف عن قيم C_v بسبب الشغل المنجز في حالة ثبوت الضغط مما يدل على أن قسماً من الحرارة المجهزة للنظام تتحول إلى شغل يستخدم لتمدد النظام لا تستخدم كامل الحرارة المجهزة للنظام لرفع درجة حرارته .

ان كلاً من السعة الحرارية تحت حجم ثابت وتحت ضغط ثابت هي حالات خاصة للقانون ($dq = cdT$) وهذا يعني ان كلا منها يمكن تعريفه باضافة الرمز الذي يشير الى ثبوت الحجم أو ثبوت الضغط :

$$C_v = \frac{dq}{dT} \quad \text{ثبوت الحجم} \quad (25.2)$$

$$C_p = \frac{dq}{dT} \quad \text{ثبوت الضغط} \quad (26.2)$$

وعندما يبقى واحد أو اكثر من المتغيرات ثابتاً عندما يتغير الآخر فان المشتقات تدعى بالمشتقات الجزئية وتستبدل d بـ ∂ وتضاف الكمية الثابتة بشكل لاحقة (subscript) ، وبذلك يصبح التعريفات بالآتي :

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v \quad , \quad C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad (27.2)$$

3.5.2 اعتماد الطاقة الداخلية على درجة الحرارة والحجم Dependence of Internal energy on Temperature and Volume

تعد الطاقة الداخلية لنظام حامل كيميائياً ذي كتلة ثابتة دالة لدرجة الحرارة والحجم

$$E = f(T, V) \quad (28.2)$$

ان مشتقة الطاقة الداخلية كنتيجة لتغير درجة الحرارة والحجم تعطى تعطى بـ :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (29.2)$$

ويمثل الحد الاول في المعادلة التغير في الطاقة الداخلية نتيجة لتغير درجة الحرارة فقط أما الحد الثاني فيمثل التغير في الطاقة الداخلية نتيجة لتغير الحجم وحده . ويمكن اجراء تكامل لهذه المعادلة اذا علمت المشتقات الجزئية كدوال لدرجة الحرارة والحجم، لذا يجب التعبير عن المشتقات الجزئية بدلالة كميات مقاسة . واذا كان الشغل عكسي ومن نوع حجم - ضغط من النظام على المحيط فان المعادلة الآتية :

$$dE = \dot{d}q + \dot{d}w \quad (30.2)$$

يمكن إعادة كتابتها بالاتي :

$$dE = \dot{d}q - PdV \quad (31.2)$$

وبحذف dE من المعادلتين (29.2) و (31.2) وترتيب المعادلة الناتجة نحصل على :

$$\dot{d}q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (32.2)$$

وعندما يكون حجم النظام ثابتاً فان :

$$\dot{d}q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (33.2)$$

ويمكن قياس الكمية $\frac{\dot{d}q}{dT}$ عملياً تحت حجم ثابت وتمثل السعة الحرارية ، C_V :

$$C_V = \left(\frac{\dot{d}q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (34.2)$$

في الشكل $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ في المعادلة (34.2) قد حصل عليه من المعادلة (33.2) وعندما يؤخذ بنظر الاعتبار مولاً واحداً من مادة نقية فإن السعة الحرارية مثل السعة الحرارية المولارية. ان الكمية $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ يمكن حسابها من تجربة جول ونومسون كما سنوضحها لاحقاً واذا اخذنا بنظر الاعتبار بثوث الحجم فان المعادلة (29.2) يصبح:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \quad (35.2)$$

لذا فان التغير في الطاقة الداخلية عند تسخين مول من الغاز من T_1 الى T_2 يعطى بالعلاقة

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (36.2)$$

$$= C_V \Delta T$$

هذا اذا افترضنا ان السعة الحرارية C_V لا تعتمد على درجة الحرارة في المدى المعطى من درجات الحرارة.

المثال (8.2) :

احسب ΔE عند تسخين 55.4 غم من غاز الزينون Xe من درجة 300 مطلقة الى 400 مطلقة. افرض ان السعة الحرارية تحت حجم ثابت لا تعتمد على درجة الحرارة

الحل :

ان غاز الزينون Xe هو غاز احادي الذرة لذا فإن

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{وتحسب } \Delta E \text{ من المعادلة.}$$

$$\Delta E = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\begin{aligned}
&= n C_v \Delta T \\
&= (0.4219) (12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (100 \text{ K}) \\
&= 526 \text{ J}
\end{aligned}$$

4.5.2 اعتماد الإنثالبي على درجة الحرارة والضغط :

Dependence of enthalpy on Temperature of pressure

ان الإنثالبي هي دالة لمتغيرين يحددان حالة النظام وهما درجة الحرارة والضغط :

$$H = f(T, P) \quad (37-2)$$

وعند اخذ المشتقة الجزئية للإنثالبي H يكون لدينا .

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (38-2)$$

وعند ثبوت الضغط فإن

$$dH = dq_p$$

وبذلك تصبح المعادلة (38.2) :

$$dq_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (39-2)$$

ان الكمية $\frac{dq_p}{dT}$ تمثل السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p ، لذا فإن

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (40-2)$$

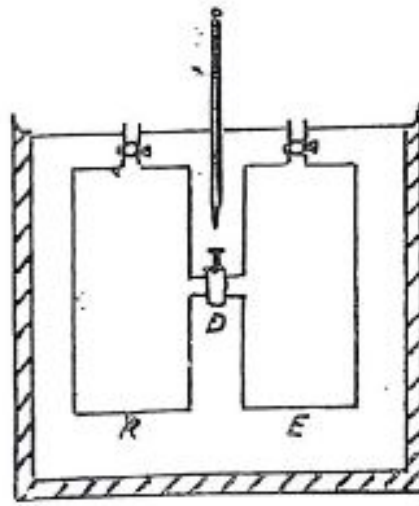
ويمكن إعادة كتابة المعادلة (38.2) بالآتي :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (41-2)$$

في المثالي فإن $0 = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ (يمكن الحصول على هذه النتيجة من معرفة ان $H = E + PV$)

5.5.2 تجربة جول Joule Experiment

قام العالم جول بتجربة عام 1843 بهدف الحصول على درجات الحرارة المنخفضة اللازمة لإسالة الهواء والغازات الاخرى. ولتحقيق ذلك اخذ وعاءين B و A متساويين بالحجم متصلين ببعضهما بواسطة صمام ومغمورين في الماء في درجة حرارة معينة الشكل (8.2) ومن ثم قام بعزل النظام بحيث لا يمكن تبادل الحرارة مع المحيط ، ثم ملاء الوعاء A بغاز مضغوط وفرغ الوعاء B من الهواء تماماً. وعند فتح الصمام يتمدد الغاز لكي يشغل الحجم كله (A و B). وقد لاحظ ان درجة حرارة T (بعد حصول عملية التمدد) لا تتغير (أي أن $dT = 0$) وهذا دليل على عدم حصول تبادل حراري ، اي ان dq تساوي صفراً. وبما ان التمدد حصل في الفراغ لذلك فإن $dw = 0$ ، لذا فإن dE واستناداً الى القانون الاول تساوي صفراً في درجة حرارة ثابتة.



الشكل (8.2): جهاز تجربة جول

نقد بينا في القسم (2.5.2) ان الطاقة الداخلية هي دالة لدرجة الحرارة والحجم ووضحنا ذلك بالمعادلة (29.2) وعند التعويض عن قيمة dE في هذه المعادلة طبقاً لشروط تجربة جول نحصل على:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = 0 \quad (42.2)$$

أي ان

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \quad (43.2)$$

لذا فإن $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ يجب ان تساوي صفراً اذا كان

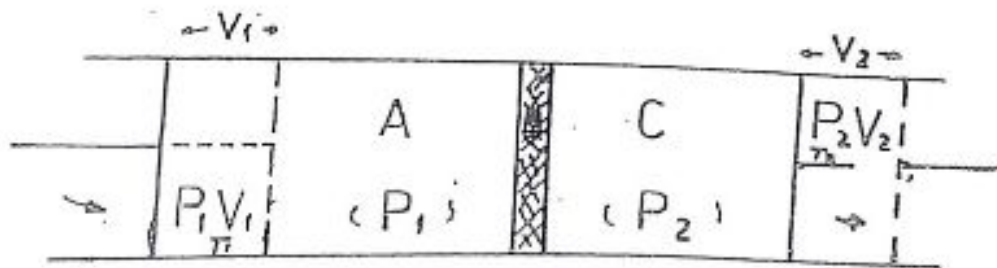
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = 0 \quad (44.2) \quad \text{صفراً في}$$

تجربة جول).

ان $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ تعد نتيجة مهمة من نتائج تجربة جول اذ انها تبين ان الطاقة الداخلية لاي غاز مثالي لا تعتمد على الحجم عند ثبوت درجة الحرارة وهذه النتيجة هي احدى شروط تعريف الغاز المثالي التي تنص على عدم وجود قوى تجاذب أو قوى تنافر بين الجزيئات وعليه فعند حدوث عملية التمدد بدرجة حرارة معينة لا توجد قوى بين الجزيئات لكي تغلب عليها.

6.5.2 تجربة جول وٲومسون Joule of Thomson Experiment

لقد اقترح العالم وليام ٲومسون (كلفن) طريقة أفضل لاجراء تجربة جول اذ قام وبالتعاون مع جول باجراء سلسلة من التجارب بين 1852 و 1862 لدراسة التمدد الادبياتي للغاز. ويوضح الشكل (9.2) نموذجاً تخطيطياً لجهازها. ويعتمد بالدرجة الاساس على استخدام نظام غازي في حالة انسياب وصمام مسامي B خاص.



الشكل (9.2) : مخطط تجربة جول وٲومسون.

يتمدد الغاز من منطقة الضغط العالي الى منطقة الضغط الرأطيء فإن
 نسبة الغاز تنخفض عند مروره خلال الصمام المسامي B . وفي هذه الطريقة عندما
 ينتقل الغاز الى C بعد نفاذه خلال الصمام المسامي فإنه يكون قد وصل الى حالة
 اتزان وبذلك يمكن قياس درجة حرارته مباشرة . وبما أن النظام الكلي معزول
 حرارياً بحيث تكون ظروف العملية أديابائية أي أن $q = 0$ ، لذا يتوجب حدوث
 تغير في درجة الحرارة نسبة للغاز الحقيقي .

فإذا فرضنا ان الضغط في A يمثل بـ P_1 في حين يمثل P_2 الضغط في C .

كما ان حجمي الغاز عند هذين الضغطين هما V_2, V_1 على التوالي . إن الشغل
 المبذول لدفع الغاز خلال الصمام يعطى بـ $P_1 V_1$ كما ان الشغل المبذول عند تمدد
 الغاز بعد خروجه من الصمام هو $P_2 V_2$ لذا فإن الشغل الكلي المنجز هو

$$\omega = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (45.2)$$

لذا يستنتج من تجربة جول وتومسون ان التمدد يحدث عند انثالي ثابت وذلك
 لأن

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + \omega = 0 + \omega$$

$$E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1$$

$$\therefore \Delta H = 0$$

(46.2)

لقد لاحظ كل من جول وتومسون تحت الظروف المذكورة أعلاه (ثبوت
 الانثالي) ان كل الغازات تنخفض درجة حرارتها (أي تعانق من تبريد) عند
 تمددها أديابائياً عند درجة حرارة الغرفة (عدا الهيدروجين الذي يسلك سلوكاً
 معاكساً) ، وأن مقدار الانخفاض في درجة الحرارة يعتمد على الظروف الابتدائية
 للغاز . وعندما اكتشف الهيليوم مؤخراً فقد وجد ان هذا الغاز يعانق أيضاً من
 تسخين عند تمدده . وعندئذ عرف معامل جول وتومسون μ بالآتي :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (47.2)$$

ويمثل هذا العامل مقدار التغير في درجات الحرارة الناتج عند انخفاض في الضغط مقداره جو واحد تحت ظروف ثابتة الانثاليبي . وقد وجد ان μ تكون موجبة في حالة التبريد بينما تكون سالبة عند التسخين . ويظهر في الجدول (4.2) بعض معاملات جول وتومسون للنتروجين عند ضغوط ودرجات حرارة مختلفة .

الجدول (4.2) معاملات جول وتومسون للنتروجين (μ مقاسة بالدرجة لكل جو ، $^{\circ}\text{C} \cdot \text{atm}^{-1}$)

P Atm	μ at					
	-150°C	-100°C	0°C	100°C	200°C	300°C
1	1.266	0.8430	0.2656	0.1292	0.0558	0.0140
20	1.125	0.5958	0.2494	0.1173	0.0472	0.0096
33.5	0.1704	0.5494	0.2377	0.1100	0.0430	0.0050
60	0.0601	0.4506	0.2088	0.0975	0.0372	-0.0013
100	0.0202	0.2754	0.1679	0.0768	0.0262	-0.0075
140	-0.0056	0.1373	0.1316	0.0582	0.0168	-0.0129
180	-0.0211	0.0765	0.1015	0.0462	0.0094	-0.0160
200	-0.0284	0.0087	0.0891	0.0419	0.0070	-0.0171

من ملاحظة هذا الجدول يتبين ان μ تتناقص بزيادة الضغط عند اية درجة من الدرجات الحرارية المبينة وفي الحقيقية تصبح سالبة عندما يكون الضغط عالياً نوعاً ما . إن هذا السلوك يعني انه عند الضغوط الواطئة يبرد النتروجين عند تمدده اديباتياً بينما يعاني من تسخين عند الضغوط العالية .

ويدعى الضغط الذي يبقى عنده الغاز دون ان يسخن أو يبرد عند تمدده (عندما $\mu = 0$ بنقطة الانقلاب (inversion point) وإن هذه النقطة تتغير باختلاف درجة الحرارة .

ومرة اخرى فإن النتروجين عند ضغط مجدود 200 جو يعاني من تسخين عند -150°م وتبريد ما بين -100°م الى 200°م ثم يسخن ثانية عند 300°م . لذا فإننا نلاحظ انه عند ضغط ثابت تظهر نقطتا انقلاب عليا وسفلى وبينهما يعاني الغاز من تبريد وخارجها يعاني من تسخين . إن اغلب الغازات تكون تحت نقطة انقلابها العليا عند درجات حرارة الغرفة لذا فإنها تعاني من تبريد عند تمددها اديباتياً . ومن الناحية الاخرى فإن الهيدروجين والهيليوم يكونان فوق نقطتي انقلابها العليا لذا فإنها يسخنان ، ومن المتوقع ان يبدي هذان الغازان تبريداً اذا ما انخفضت

درجات الحرارة لما تحت نقطة الانقلاب العليا عند ضغط معين وهذا ما يحصل

إن تأثير جول وتومسون في عملية اسالة الغازات، كما يرتبط معامل جول وتومسون ببعض الكميات الترموداينميكية. فلو اننا اخذنا المعادلة:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (48.2)$$

وطبقنا عليها ظروف تجربة جول وتومسون وهي ان $dH = 0$ ، فإننا نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_H \quad (49.2)$$

بما ان $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \mu C_p$ فإن $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \mu$

$$\mu C_p = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (50.2)$$

ويمكن حساب μ من $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ والعكس صحيح.

7.5.2 العلاقة بين C_p و C_v :

Relation between C_p and C_v

ان قيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت تكون دائماً اكبر من السعة الحرارية تحت حجم ثابت بسبب وجود شغل من نوع ضغط - حجم عند تسخين المادة تحت ضغط ثابت. ويمكن اشتقاق الفرق بين C_p, C_v بالرجوع الى تعاريف كل منهما بالاتي:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (51.2)$$

وبالتعويض عن $E + PV = H$

$$C_p - C_v = \left[\frac{\partial (E + PV)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (52.2)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (53.2)$$

$$\left[dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \right], \quad (29.2) \text{ وبقمة المعادلة}$$

على dT تحت ضغط ثابت نحصل على

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (54.2)$$

وبالتعويض عن $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ في المعادلة (53.2) نحصل على:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$= \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (55.2)$$

ولول واحد من الغاز المثالي فإن:

$$0 = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (\text{من تجربة جول وثومسون}) \text{ و}$$

$$\frac{R}{P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (56.2)$$

لذا فإن

$$C_p - C_v = R \quad (57.2)$$

إن هذه العلاقة تطبق على الغاز المثالي، فعند تسخين الغاز المثالي تحت ضغط ثابت فإن الشغل المبذول لدفع المكبس يعطى بـ $R\Delta T = P\Delta V$. ولتغير في درجة

الحرارة مقدارة درجة مئوية واحدة فإن الشغل المنجز هو R وهذه تمثل الطاقة
 الإضافية اللازمة لتسخين مول من الغاز المثالي تحت ضغط ثابت زيادة عن الطاقة
 اللازمة للتسخين تحت حجم ثابت .

8.5.2 السعة الحرارية للغازات دالة لدرجة الحرارة :
 Heat capacity of gasses as a function of temperature

لقد افترضنا فيما سبق أن قيم C_p و C_v ثابتة أي أنها لا تعتمد على درجة
 الحرارة وهذا غير صحيح ، إذ أن كلا من C_p و C_v تعتمدان على درجة
 الحرارة . وتمثل C_p بدلالة درجة الحرارة بالآتي

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (58-2)$$

وتظهر في الجدول (5.2) قيم a و b و c لعدد من الغازات

الجدول (5.2) السعات الحرارية تحت ضغط ثابت بوحدات جول . مطلقاً⁻¹
 مول⁻¹ لبعض الغازات

الغاز	a	b × 10 ³	c × 10 ⁷
H ₂	29.07	- 0.836	20.097
O ₂	25.72	12.98	- 42.51
N ₂	26.95	5.90	- 3.36
Cl ₂	31.70	10.14	- 39.96
CO	26.86	6.97	- 11.708
HCl	28.17	1.82	15.45
HBr	27.52	4.00	6.61
H ₂ O	30.36	9.61	8.711
CO ₂	26.00	43.5	- 147.69
NH ₃	25.87	32.96	- 30.43
CH ₄	14.32	75.5	171.38
C ₂ H ₆	5.75	174.94	- 57.852
C ₃ H ₈	1.71	270.49	- 94.392
C ₆ H ₆	- 1.18	32.6	- 110.0

المثال (9.2) :

احسب السعة الحرارية C_p لـ $NH_{3(g)}$ عند 298 مطلقة و 500 مطلقة

الحل :

$$C_p = a + bT + cT^2$$

عند 298 مطلقة :

$$\begin{aligned} C_p &= 26.95 + 5.90 \times 10^{-3} (298) - 3.36 \times 10^{-7} (298)^2 \\ &= 28.688 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

عند 500 مطلقة :

$$\begin{aligned} C_p &= 26.95 + 5.90 \times 10^{-3} (500) - 3.36 \times 10^{-7} (500)^2 \\ &= 29.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

9.5.2 السعة الحرارية للمواد الصلبة :

Heat Capacity for Solids

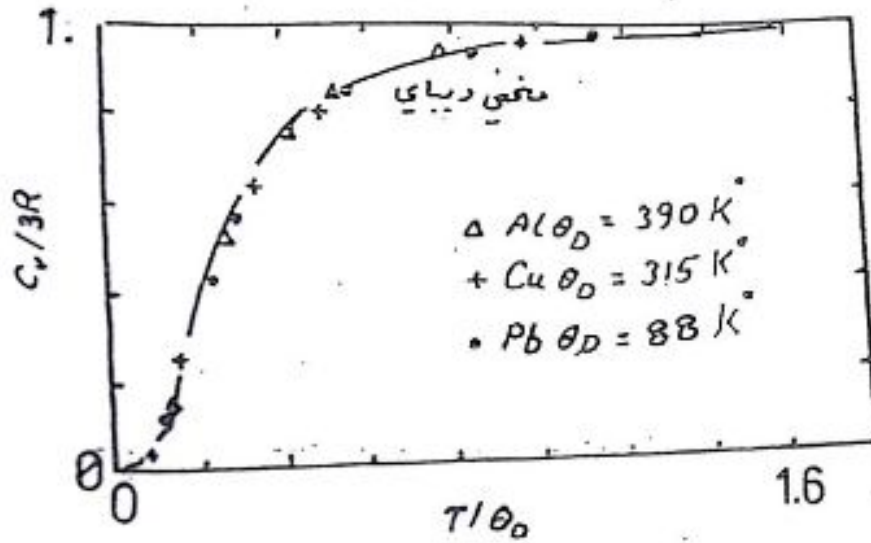
وضع كل من دولنك وبتي في 1819 قانوناً عاماً للسعات الحرارية للمواد الصلبة فقد لاحظ دولنك وبتي ان حاصل ضرب السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للعناصر الصلبة في وزنها الذري يساوي 26.8 جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ عند درجة حرارة الغرفة . إلا ان العناصر الصلبة الموجودة في بداية الجدول الدوري تمتلك سعات حرارية أقل عند درجة حرارة الغرفة كما ان السعات الحرارية لجميع المواد الصلبة تقترب من الصفر كلما اقتربت درجة الحرارة من الصفر المطلق . وقد لعب هذا القانون دوراً مهماً في ايجاد الاوزان الذرية للمواد الصلبة . وبين العالم بولتزمان ان قيمة السعة الحرارية للمواد الصلبة تحت حجم ثابت تقل بانخفاض درجة الحرارة وتقترب من الصفر عند درجة الصفر المطلق .

ولاحظ العالم ديبياي (Debye) ان السعة الحرارية عند درجات الحرارة الواطئة (التي تقل عند درجة 15 مطلقة) تتناسب مع مكعب درجة الحرارة المطلقة كما في المعادلة :

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (59.2)$$

حيث ان θ_D ثابت لكل عنصر ويدعى بثابت ديبي
ان هذه العلاقة تعد ملائمة لايجاد معلومات حول السعة الحرارية في درجات
تقارب الصفر المطلق حيث لا يمكن عملياً ايجاد هذه القيم .

وعند رسم السعات الحرارية للعناصر الصلبة مقابل $\frac{T}{\theta_D}$ كما هو في الشكل
(10.2) يتضح ان هناك علاقة مشتركة بين العناصر .



الشكل (10.2) نتائج السعة الحرارية لعدد من العناصر الصلبة مقابل T/θ_D .

ويمكن تفسير الحد الاعلى للسعة الحرارية للصلب الذري (atomic solid) عند
درجات الحرارة العالية بدلالة الميكانيك التقليدي كما يلي : يمكن اعتبار كل ذرة
على أنها مهتز توافقي (harmonic oscillator) (أي أنها تهتز وفق حركة
توافقة بسيطة) بثلاث درجات للحرية في اتجاه الاحداثيات الثلاث x و y و z .
وبما ان المهتز التوافقي يمتلك طاقة حركية اضافة الى امتلاكه طاقة الجهد فان كل
درجة حرية تساهم بـ RT من الطاقة الكلية اي ان

$$E_{vib} = E_{حركية} + E_{جهد} = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT = 3RT \quad (60.2)$$

وبتفاضل المعادلة (60.2) :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_T = 3R \quad (61.2)$$

أي ان كل درجة حرية تساهم بـ R في السعة الحرارية وبذلك فان

$$3R = C_v$$

ان نجاح نظرية ديبي في الربط بين السعات الحرارية المقاسة ودرجة الحرارة قد اعطى ثقة كبيرة في التنبؤ بكيفية تغير السعة الحرارية عند الاقتراب من الصفر ويمكن ان نذكر ان معادلة ديبي عند درجات الحرارة المنخفضة تأخذ الصورة :

$$C^v = \alpha T^3$$

(62-2)

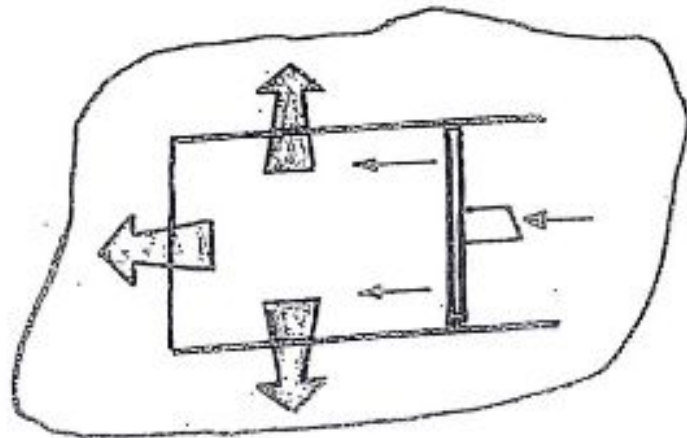
حيث ان α ثابت مميز للمادة .

ويمكن حساب السعة الحرارية للمركبات الصلبة وبصورة تقريبية من جمع السعات الحرارية للعناصر المكونة لهذه المركبات مثلاً السعة الحرارية لمركب كبريتيد الرصاص (PbS) تساوي 51.46 جول لكل درجة عند درجات الحرارة الاعتيادية ، في حين ان السعة الحرارية للرصاص تساوي 26.36 جول لكل درجة وللكبريت اكبر من 23.01 جول لكل درجة وبجمع القيمتين نحصل على القيمة 49.37 جول لكل درجة وهي قيمة مقارنة للسعة الحرارية المضبوطة .

6.2 العمليات الاديباتية Adiabatic Processes

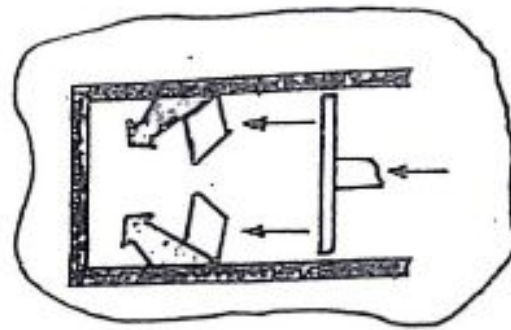
1.6.2

إن العملية الاديباتية ، كما ذكرنا آنفاً ، هي العملية التي تحصل دون امتصاص أو فقدان حرارة أي أن النظام معزول وبذلك فإن $Q = q$ ، اما العملية الايزوثرمية فيسمح فيها بتبادل الحرارة لذا تبقى درجة الحرارة ثابتة . فعندما يتقلص الغاز ايزوثرمياً فإن سرعة الجزيئات تزداد وتضرب جدران الوعاء بقوة اكبر وينتقل هذا الاضطدام الى المحيط الخارجي وعندئذ تصبح حركة الجزيئات عشوائية وبذلك فإن شغل التقلص ينحل الى طاقة حرارية تتسرب للمحيط كما يظهر في الشكل (11.2) .



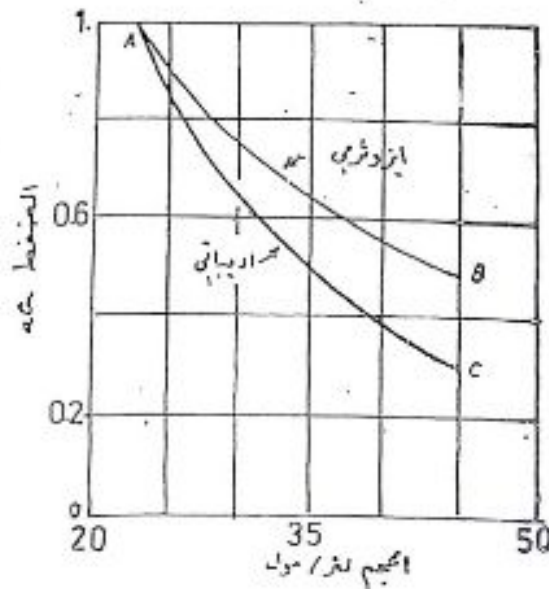
الشكل (11.2) . التقلص الايزوثرمي يصحبه تسرب للحرارة من النظام الى المحيط لكي تبقى درجة الحرارة ثابتة .

ومن الناحية الأخرى عندما يتقلص الغاز اديباتياً لا يحدث انتقال للحرارة من أو الى المحيط لأن النظام معزول لذا فإن الجزيئات المعجلة تضرب جدران الوعاء المعزولة التي لا يمكنها ان تنقل الحرارة خارج النظام . إن التصادمات مع الجزيئات الأخرى للنموذج تجعل الحركة المعجلة للجزيئة الواحدة عشوائية في اتجاهها وتشارك في ذلك مع جميع الجزيئات الأخرى . لذا فإن الزيادة في الطاقة الداخلية تظهر بشكل ارتفاع في درجة حرارة الغاز المضغوط وتخزن هذه الطاقة داخل النظام كما يظهر في الشكل (12.2) .



الشكل (12.2) : التقلص الاديبياتي (المعزول) يصعب ارتفاع في درجة حرارة النظام .

من هذا يتضح ان التقلص الاديبياتي يكون مضروباً بارتفاع في درجة الحرارة بينما التمدد الاديبياتي ينتج عنه انخفاض في درجة الحرارة أو برودة الغاز . ويمكن رسم الضغط مقابل الحجم للتمدد اليزوثيرمي والاديبياتي كما هو في الشكل 13.2 .



الشكل (13.2) : التمدد اليزوثيرمي والاديبياتي لغاز مثالي .

إن مولاً واحداً من الهيليوم عند النقطة A يشغل حجماً مقداره 22.4 لتر تحت 1 جو و 0°م وعندما يتمدد الغاز إلى B ايزوثيرمياً وعكسياً فإن الحجم الذي يشغله يصبح 44.8 لتر عند 0.5 جو و 0°م . بينما عندما يتمدد مول واحد من نفس الغاز عند A اديباتياً إلى ضغط قدره 0.5 جو فإنه يشغل حجماً مقداره 33.6 لتر عند درجة حرارة 66°-م ، ولو سمح للغاز بالتمدد أكثر إلى حجم 44.8 لتر عند C (نفس حجم الغاز عند تمدده ايزوثيرمياً) فإن درجة الحرارة والضغط سيصبحان 101°-م و 0.32 جو .

إن الشغل المنجز في عملية التمدد الايزوثيرمي العكسي للغاز ممثلاً بالمساحة AB أكبر من الشغل المنجز في عملية التمدد الاديباتي والممثل بالمساحة AC . وتجهز الطاقة اللازمة للقيام بالشغل الاضافي في التمدد الايزوثيرمي من الحرارة الممتصة من المستودع الذي تبقى درجة حرارته ثابتة ، بينما تأتي الطاقة اللازمة لانجاز شغل التمدد الاديباتي من انخفاض درجة حرارة الغاز نفسه .

1.6.2 العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة في النظام الاديباتي : Relation between volume and Temperature In Adiabatic systems

لو أخذنا بنظر الاعتبار التمدد الاديباتي العكسي لمول من الغاز المثالي ، بما ان $\delta q = 0$ في العملية الاديباتية واستناداً للقانون الاول فإن

$$dE = \delta w = - PdV \quad (63-2)$$

وبالرجوع الى المعادلة التي تمثل العلاقة بين dE ودرجة الحرارة ،

$$dE = C_v dT \quad (64-2)$$

فإن الشغل الناتج في عملية التمدد الاديباتي العكسي للغاز المثالي يمكن أن يُمثل بالمعادلة الآتية :

$$w_{rev} = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (65-2)$$

ويربط المعادلتين (63.2) و (64.2) نحصل على

$$C_v dT = - PdV$$

(66-2)

ولمول واحد من الغاز المثالي $P = \frac{RT}{V}$

$$C_v dT = - RT \frac{dV}{V}$$

(67-2)

$$C_v \frac{dT}{T} = - R \frac{dV}{V}$$

(68-2)

فإذا كان حجم 1 مول من الغاز عند درجة T_1 و V_1 الحجم عند درجة الحرارة النهائية T_2 وإذا كانت C_v لا تعتمد على درجة الحرارة فإن نتيجة التكامل تعطى بـ:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = - R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(69-2)

ويلاحظ من المعادلة (69-2) ان العلاقة بين درجة الحرارة والحجم هي علاقة عكسية اي عند التمدد الاديباتي سيكون $V_1 < V_2$ بينما $T_1 > T_2$ أي أن الغاز سيبرد وبالعكس ذلك فإن التقلص الاديباتي يؤدي الى ارتفاع في درجة الحرارة.

المثال (10.2)

احسب الزيادة في درجة الحرارة عندما يتقلص مول من الغاز اديباتياً وعكسياً من 44.8 لتر عند 0 م الى 22.4 لتر. اذا علمت ان السعة للهيليوم تحت حجم ثابت (C_v) ثابتة وتساوي 12.54 جولاً لكل درجة لكل مول. (لاحظ انه من الضروري التعبير عن R بنفس الوحدات).

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = - R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

الحل:

$$(12.54) \log (T_2 / 273) = (- 8.314) \log (22.4 / 44.8)$$

$$\log T_2 = - (8.314 / 12.54) \left(\log \frac{1}{2} \right) + \log 273$$

$$T_2 = 432.4 \text{ K}^\circ$$

∴ الزيادة في درجة الحرارة = 432.4 - 273 = 159.4

2.6.2 العلاقة بين الضغط والحجم في النظام الاديباتي :

Relation between pressure and Volume in adiabatic system

يمكن اعادة كتابة المعادلة (69.2) بالآتي :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \quad (70.2)$$

وبما ان $C_p - C_v = R$ ، فإن :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{C_p - C_v / C_v} \quad (71.2)$$

وإذا كانت النسبة $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ ، فإن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \quad (72.2)$$

وللغاز المثالي

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \quad (73.2)$$

وبربط المعادلة (73.2) مع المعادلة (72.2) نحصل على

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

أو

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (74.2)$$

المثال (11.2) :

تُمدت ثلاثة مولات من غاز مثالي سعته الحرارية تحت حجم ثابت = 20.8 جول . مطلقاً 1^{-1} مول عكسياً وادبياتياً من ضغط أولي قدره 15 جو ودرجة حرارة 365 مطلقاً الى ضغط نهائي مقداره جو واحد . جد (أ) درجة الحرارة النهائية للغاز (ب) الشغل المنجز على الغاز (ج) التغير في الطاقة .

الحل :

أ - باستخدام المعادلة

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_v + R}$$

$$T_2 = (365) \left(\frac{1}{15} \right)^{8.314 / (20.8 + 8.314)}$$

$$= 365 \left(\frac{1}{15} \right)^{0.286}$$

$$= 365 (0.461)$$

$$= 168 \text{ K}$$

ب - بما ان $\Delta E = \omega, 0 = q$

$$\Delta E = \int n C_v dT = n C_v \Delta T$$

لذا فإن

$$\Delta E = \omega = (3 \text{ mol}) (20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (168 - 365) \text{ K}$$

$$= -12290 \text{ J} \approx 12300 \text{ J}$$

كما يدل على ان النظام قام بشغل 12,300 جول على المحيط .

المثال (12.2) :

تقلص 2 مول من غاز مثالي عكسياً وادبياتياً من $T_1 = 200$ مطلقاً و $P_1 =$ جو واستهلك في العملية شغلاً قدره 900 جول . اذا علمت ان $C_v = \frac{3}{2}R$ جول

مطلقة 1^{-1} مول 1^{-1} احسب اولاً درجة الحرارة النهائية والضغط النهائي للغاز ثم احسب مقدار التغير في الطاقة .

الحل : قبل البدء بحل السؤال لاحظ ان الشغل منجز من قبل المحيط على النظام لذا فإن $w = + 900$ جول ، وان $q = 0$.

$$\Delta E = w = + 900 \text{ J}$$

$$\Delta E = \int nC_v dT = nC_v \Delta T = 900 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta T = \frac{900 \text{ J}}{n C_v} = \frac{900 \text{ J}}{(2 \text{ mol}) (3/2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}$$

$$\Delta T = 36.1 \text{ K}^\circ$$

$$T_2 = 36.1 + T_1 = 36.1 + 200 = 236.1 = 236 \text{ K}$$

لحساب P_2 تستخدم المعادلة

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p/R}$$

أو

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v + R/R}$$

$$w = nC_v \Delta T$$

$$= (1 \text{ atm}) \left(\frac{236}{200} \right)^{(3/2R + R)/R}$$

$$= 1 \times \frac{3R}{2} \times 36.1$$

$$= (1 \text{ atm}) \left(\frac{236}{200} \right)^{5/2} = (1 \text{ atm}) (1.51)$$

$$= 1.5 \text{ atm}$$

لذا فإن التغير في الطاقة

$$\Delta E = w = 900 \text{ J}$$

4.6 العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في النظام الاديباتي :
 Relation between Pressure and Temperature in Adiabatic System

من العلاقة :

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (75.2)$$

وللغاز المثالي

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} \quad (76.2)$$

وبالتعويض في المعادلة (75.2) وترتيب المعادلة

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1} + R \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$(C_v + R) \log \frac{T_2}{T_1} = R \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$C_p \log \frac{T_2}{T_1} = R \log \frac{P_2}{P_1}$$

نحصل على :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p}$$

أو
(77.2)

4.6 شغل التمدد العكسي في العملية الاديباتية
 Work done in a reversible adiabatic expansion

من المعادلة (75.2) نحصل على :

$$\omega = -C_v (T_2 - T_1) \quad (78.2)$$

تعويض عن $T = \frac{PV}{R}$ في المعادلة (78.2) نحصل على

$$\Delta E = \omega = C_V (T_2 - T_1)$$

$$-\omega = P_2 (V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{n R T_2}{P_2} - \frac{n R T_1}{P_1} \right)$$

وبمساواة المعادلتين لـ ω نحصل على

$$-C_V (T_2 - T_1) = \left(\frac{n R T_2}{P_2} - \frac{n R T_1}{P_1} \right)$$

ان المجهول الوحيد في هذه المعادلة هو T_2

$$-\frac{3}{2} nR (T_2 - 273.2) = 1 \left(\frac{n R T_2}{1} - nR \frac{273.2}{10} \right)$$

$$T_2 = 174.8^\circ K$$

ثم ان

$$\Delta E = \omega = \frac{3}{2} nR (174.8 - 273.2)$$

$$\Delta E = - 5474 \text{ جول}$$

لاحظ ان برودة الغاز الحاضلة في حالة التمدد الاديباتي غير العكسي وكذلك الشغل المنجز أقل مما في حالة التمدد الاديباتي العكسي.

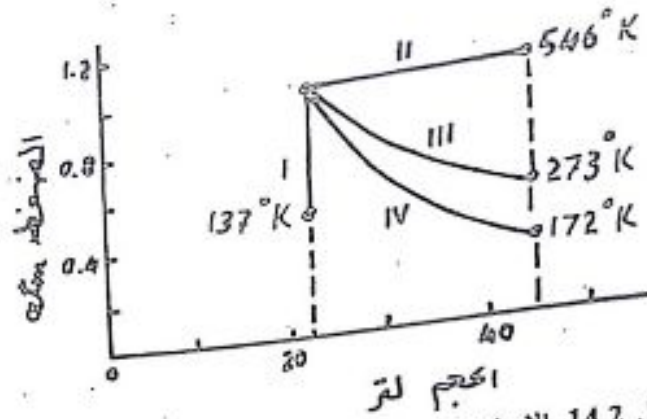
5.6.2 ملخص لأنواع تغيرات الحالة

في الشكل 14.2 تظهر أربعة أنواع رئيسية لتبدل حالة الغاز المثالي مبينة في شكل واحد. وفي كل حالة يمثل الشغل بالمساحة تحت المنحني الذي يمثل تغير تلك الحالة. وعند حصول تغير تحت حجم ثابت فان هذه المساحة تساوي صفر لأنه لا يوجد شغل منجز في هذه الحالة. ويكون الشغل المنجز تحت الظروف الاديباتية أقل من الشغل المنجز عندما تتم التغيرات تحت درجة حرارة ثابتة (ايزوثرمية).

العلاقات المهمة للغاز المثالي: لأي تغير عكسي كان أو غير عكسي تنطبق

العلاقات الآتية:

$$dE = C_V dT, dH = C_P dT$$



الشكل 14.2 الأنواع الأربعة الرئيسية لتبدلات الحالة

I تحت حجم ثابت (إيزوكورية) III درجة حرارة ثابتة (إيزوثرمية)
 II ضغط ثابت (إيزوبارية) IV أدبائية

والعمليات الأربعة المذكورة أعلاه يمكن تلخيص مايلي:

العملية الإيزوثرمية: $dE = 0, dH = 0$

$$\omega = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

العملية الإيزوبارية:

$$dH = C_p dT, q = \Delta H = \int C_p dT$$

$$\omega = P\Delta V = R\Delta T$$

العملية الإيزوكورية:

$$dE = C_v dT, q = \Delta E = \int C_v dT$$

$$\omega = 0$$

العملية الأدبائية:

$$q = 0, dE = -d\omega \text{ or } C_v dT = -PdV$$

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = +R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

تلك

ينة في
 ير تلك
 فر لأنه
 أدبائية
 مية).

تنطبق

6.6.2 خلاصة في حساب الكميات الترموداينميكية في القانون الاول
 يمكن تلخيص الطرائق الترموداينميكية لحساب الكميات $\Delta H, \Delta E, \omega, q$
 في أي عملية .

أ - حساب q

(1) العملية الاديباتية : ان ابسط حالة هي العملية الاديباتية حيث ان $q = 0$
 من التعريف .

(2) عمليات التسخين : من تعريف السعة الحرارية $dq = C dT$ و
 $q = \int C dT$ حيث أننا يجب أن نستخدم السعة الحرارية الملائمة للعملية .

وكما بينا فان q هي ليست دالة للحالة ولكنها تعتمد على المسار المستخدم
 للوصول من الحالة 1 إلى الحالة 2 . ان اكثر الحالات شيوعاً (وبالاخص في
 حالة السوائل والمواد الصلبة) هي حالة التسخين تحت ضغط ثابت حيث
 تستخدم C_p وكذلك التسخين تحت حجم ثابت حيث تستخدم C_v .

(3) لعملية عكسية تشتمل على تبدل الحالة (الطور) (مثل ذوبان الثلج أو انجماد
 الماء عند 0°C وضغط 1 جو) فان $dq \neq 0$ ويمكن استخدام الحرارة
 الكامنة لتبدل الطور المقاسة عملياً لاجاد q .

(4) في بعض الاحيان يكون من الأسهل استخدام القانون الاول $\Delta E = q + \omega$
 لحساب q مثلاً في العملية الايزوثرمية للغاز الحقيقي $0 = \Delta E$ وبذلك فان

$$\omega = -q = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

ب - حساب ω :

سنعالج الحالات التي يكون فيها الشغل ناتجاً من التمدد أو التقلص من نوع

P-V

-1 ففي حالة تغير الحجم عكسياً $\omega = - \int_1^2 P dV$ (لنظام مغلق وعملية

عكسية) إن ايجاد ω من هذه المعادلة يعتمد على معرفة كيفية تغير P خلال
 العملية ، وتعد :

-i ابسط حالة هي العملية التي تتم تحت ضغط ثابت حيث ان $\omega = -P\Delta V$

للغاز المثالي $P = nRT/V$ ، اذا كانت T ثابتة (عملية ايزوثرمية) فإن

$$\omega = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

-ii اما اذا كانت T للغاز المثالي غير ثابتة فيجب ان نعرف علاقتها بالحجم
كيفية تغيرها مع الحجم) لايجاد التكامل الخطي وحساب ω .

-2 لعملية تحت حجم ثابت $0 = \omega$

-3 اذا علمت $q, \Delta E$ يمكن حساب w من القانون الاول $\omega = \Delta E - q$

مثلاً لغاز مثالي في العملية الاديباتية فإن $d\omega = dE = C_v dT$.

وإذا علمت $C_v dT$ يمكن اجراء التكامل لحساب ω .
وبصورة عامة فإن الترموداينمك لا يستخدم لحساب ω في العمليات
الميكانيكية الالعكسية إلا ان هناك نوعاً من العمليات غير العكسية يجب
فيها ω مباشرة. كما في حالة التمدد غير العكسي في الفراغ (تجربة جول)
 $\omega = 0$ وذلك لانها الحركة الوحيدة الموجودة خلال النظام.

حساب ΔE :

-1 عندما يتم حساب q و ω يمكن حساب ΔE من القانون الاول الذي يمثل
بالعلاقة $\Delta E = q + \omega$ لنظام مغلق. (أي معادلة تشتمل على q و ω تطبق
فقط على الانظمة المغلقة لأن كلاً من q و ω تعد غير معرفتين في الانظمة
المتوحدة).

2 وهناك طريقة اخرى لحساب ΔE للنظام المغلق عند الاتزان.

$$dE = C_v dT, \Delta E = \int_1^2 C_v dT = q_v \quad V \text{ ثابت}$$

-3 بما ان $0 = \omega$ للعملية التي تتم تحت حجم ثابت، فإن ΔE يجب ان تساوي
 q .

-4 وفي حالات معينة يكون من الاسهل ايجاد ΔH بدلاً من ΔE ، وبمعرفة ΔH
يمكن من السهل ايجاد ΔE من خلال العلاقة:

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

حساب ΔH

-1 عند هذه المرحلة لدينا ثلاث طرائق لحساب ΔH .
يمكن حساب ΔH لأي عملية بشرط ان نكون أولاً قد توصلنا الى
حساب ΔE .

2- الطريقة الثانية تكون مقتصرة على العمليات التي تحدث تحت ضغط ثابت ،
التي بينا فيها ان $\Delta H = q_p$. ولعملية ثابتة الضغط يكون من الاسهل
حساب ΔH أولاً ثم حساب ΔE وهناك عمليتان مفروقتان يمكن ان تتا

أ - تحت ضغط ثابت وهما .
تبدل الطور العكسي تحت ضغط ثابت وتحسب ΔH هنا من الحرارة
الكامنة لانتقال الطور مثلاً الحرارة الكامنة المقاسة لانصهار H_2O عند
0 م وضغط قدره جو واحد هي 79.7 سعرة / غم لذا فإن $\Delta H = 1436$
سعرة لكل مول ، ولانجذاب الماء عند 0 م وضغط جو واحد فإن
 $\Delta H = 1436$ سعرة لكل مول (q_p سالبة للانجذاب حيث ان الحرارة
تسري من النظام والى المحيط خلال عملية الانجذاب للنظام السائل) .
ب - التسخين العكسي تحت ضغط ثابت دون حصول تغير في الحالة

$$\Delta H = q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{P ثابت}$$

3- الطريقة الثالثة لحساب ΔH مقتصرة على الغاز المثالي :

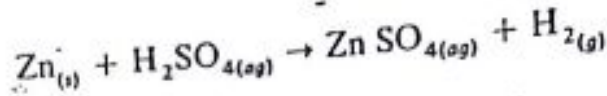
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

ثم حساب ΔH باستخدام

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (nRT) = \Delta E + nR \Delta T$$

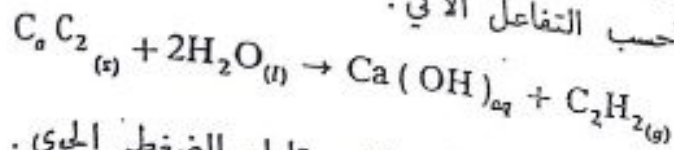
مسائل

- 1- غاز مثالي ينتج شغلاً قدره 475 جولاً في عملية تمدد ايزوثيرمي عكسي، اذا كان $P_1 = 1$ جو، $P_2 = 0.1$ جو، احسب $\Delta H, \Delta E, q$ لهذا التمدد.
- 2- ما مقدار الشغل اللازم لتبخير 37.2 غم من الماء؟
- 3- احسب $\omega, q, \Delta E, \Delta H$ للتمدد الايزوثيرمي العكسي لـ 1.5 مول من He عند 120°K من $P_1 = 5$ جو الى $P_2 = 1$ باستخدام مفادلة فان درفال.
- 4- احسب مقدار الشغل المنجز في التفاعل الآتي:

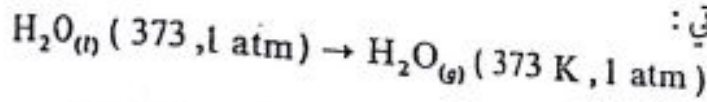


- عندما يجمع 1 مول من غاز H_2 عند 273 K و 1 جو (اهمل التغير في الحجم عدا حجم الغاز).
- 5- وعاء يحتوي على 20 لتراً من النتروجين المضغوط عند 10 بار و 25°M . احسب الشغل الاقصى (بالجول) الذي يمكن الحصول عليه عندما يسمح للغاز بالتمدد الى 1 بار (أ) ايزوثيرمياً (ب) عكسياً.
- 6- حصر مول من غاز مثالي عند 25°M في اسطوانة مزودة بمكبس تحت ضغط قدره 100 جو. وتم تخفيف الضغط على الغاز بمراحل ثلاث: أولاً الى 50 جو، ثم الى 20 جوً واخيراً الى 10 جو. احسب الشغل المنجز من قبل الغاز خلال هذه التمددات الايزوثيرمية غير العكسية وقارن النتيجة مع الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز عكسياً من 100 جو الى 10 جو عند 25°M .
- 7- سمح لـ 5 مول من غاز مثالي ثنائي الذرة بالتمدد ايزوثيرمياً عند 25°M من 0.02 الى 0.100 سم³. احسب $\Delta E, \omega, q$ و ΔH اذا تم التمدد (أ) عكسياً (ب) ايزوثيرمياً ضد ضغط جوي مقداره 1.0 جو.
- 8- تمدد 1 مول من البخار ايزوثيرمياً وعكسياً من 1.0 دسم³ الى 10 دسم³ عند 500°M احسب الشغل المنجز بافتراض (أ) الغاز مثالي (ب) الغاز يطيع مفادلة فان درفال اذا كانت قيم الثوابت $a = 5.464$ دسم³ جو⁻¹ مول⁻¹، $b = 0.03049$ دسم³ جو⁻¹ مول⁻¹.
- 9- تمدد 2 لتر من N_2 عند 0°M وضغط 5 جو ايزوثيرمياً تحت ضغط ثابت 1 جو الى ان اصبح ضغط الغاز 1 جو. افرض ان الغاز مثالي، ما قيم $\omega, \Delta E, q$ و ΔH للعملية؟

10- تفاعلت كمية من CaC_2 مقدارها 4.5 غم مع زيادة من الماء عند 298 k وتحت الضغط الجوي حسب التفاعل الآتي:



احسب الشغل المبذول من قبل غاز الاستيلين مقابل الضغط الجوي .
11- عند ضغط 1 جو و 273 k اعطيت الحجم المولارية لسائل الماء وبخار الماء بالقيم $1.88 \times 10^{-5} \text{ م}^3$ و $3.062 \times 10^{-2} \text{ م}^3$ على التوالي . اذا كانت حرارة تبخر الماء 40.79 كيلو جول . مول⁻¹ . احسب ΔH° و ΔE° للتفاعل الآتي:



12- سمح لـ 65 غم من غاز الزينون الموجود في وعاء تحت ضغط 2 جو ودرجة حرارة الغرفة بالتمدد اديباتياً (أ) عكسياً الى 1 جو ب - مقابل 1 جو . اذا علمت ان درجة الحرارة الاولية 298 k مدرجة الحرارة النهائية في كل حالة .

13- سمح لمول من نموذج فلوروكربون بالتمدد اديباتياً وعكسياً الى ضعف حجمه وانخفضت درجة الحرارة في هذه العملية من 298 k الى 248.4 k . ما قيمة C_v لهذا الغاز .

14- اذا كانت قيمة μ للهواء عند 0 م تساوي 0.249 مطلقة . جو⁻¹ . عند ضغط 20 جو وتساوي 0.266 مطلقة . جو⁻¹ عند 1 جو . ما مقدار مايعانيه الغاز من تبريد بالتقريب عند تمدده .

15- احسب التغير في الطاقة الداخلية عند تبخير 2 غم من الايثانول عند درجة غليانه الاعتيادية ، اذا كانت حرارة تبخر الايثانول تساوي 857.7 جول غم⁻¹ . الحجم النوعي لبخار الايثانول يساوي 607 سم³ . غم⁻¹ . اهلل حجم السائل

16- سخن مول من غاز النتروجين من 0 الى 110⁴ م تحت ضغط 2 جو . احسب (أ) التغير في الانتالي (ب) التغير في الطاقة الداخلية بافتراض ان النتروجين يسلك سلوك الغاز المثالي . اذا علمت ان معدل السعة الحرارية للنتروجين تحت ضغط ثابت = 1.021 جول . مطلقة⁻¹ . غم⁻¹ .

17- تمدد مول من غاز مثالي ($C_p = \frac{5}{2} R$) اديباتياً من 600 k عند 7.0 جو الى ضغط نهائي 1.0 جو . احسب ΔH و ΔE لهذا التغير اذا تم أ - عكسياً ب - لاعكسياً مقابل ضغط ثابت 1 جو .

18- تمدد 3 مول من غاز CO اديباتياً وعكسياً من $T_1 = 400 \text{ K}$ و $P_1 = 1.0$ جو الى $P_2 = 0.1$ جو. احسب درجة الحرارة النهائية و ΔE لهذه العملية اذا علمت ان $C_p = \frac{7}{2} R$ ، عندما يسلك غاز CO

19- اذا كان C_p لـ $H_2O = 75.5$ جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ ، كثافة الماء عند $0^\circ \text{C} = 0.9998$ كغم . دسم⁻³ ، كثافة الماء عند $99^\circ \text{C} = 0.9584$ كغم . دسم⁻³ . جد ΔE و q عند تسخين 1 مول من H_2O ايزوبارياً عند 1.0 جو من 0°C الى 99°C .

20- اذا كانت C_p لـ $Cl_2 = 34.0$ جول . مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ عند 300 K . جد درجة الحرارة النهائية T والضغط النهائي عندما يتمدد 0.76 مول من Cl_2 اديباتياً وعكسياً من $V_1 = 32.72$ دسم³ و $T_1 = 290 \text{ K}$ الى $V_2 = 41.6$ دسم³ .

21- تمدد مول من غاز مثالي احادي الذرة كان في البداية عند 300 K وضغط 15 جو الى ضغط نهائي 1 جو وقد تم التمدد خلال انطرتق الأربع المختلفة الآتية : (أ) ايزوثيرمياً عكسياً (ب) ايزوثيرمياً لاعكسياً (ج) اديباتياً عكسياً (د) اديباتياً لاعكسياً مقابل ضغط 1 جو . في كل حالة من الحالات اعلاه احسب $\Delta H, \Delta E, \omega, q$.

22- وعاء يحتوي على 20 لترا من غاز النتروجين المضغوط في 10 جو و 25°C . احسب أعلى شغل يحصل عليه عندما يسمح للغاز بالتمدد الى ضغط جوي واحد أ - في عملية ايزوثيرمية ب - في عملية اديباتية .

23- تمدد 7 مول من غاز احادي الذرة تحت ضغط ثابت من ضغط $P = 2$ جو و $T = 250 \text{ K}$ الى ثلاثة اضعاف حجمه الاولي . احسب $\Delta E, \omega, q$.

24- 5 مول من الغاز المثالي احادي الذرة تمدد من ضغط أولي 1 جو ودرجة حرارة 310 K الى ثلاثة اضعاف حجمه الاول . احسب الضغط النهائي ودرجة الحرارة النهائية .

25- تمدد مول من غاز مثالي احادي الذرة عند 0°C وضغط 1 جو اديباتياً الى حجم 67.2 لترا . احسب التغير في الطاقة الداخلية للغاز والتغير في

الانثالي .
26- اذا افترضنا ان CH_4 يسلك سلوك الغاز المثالي ، جد $T, \Delta E, q$ النهائية و الحجم النهائي للتمدد اديباتي المكسي لـ 2 مول من الغاز من 400 K و 2 جو الى 0.2 جو اذا علمت ان $\gamma = 1.31$ لـ CH_4 .

27 - تبخرت 5 غرامات من ثاني اوكسيد الكربون الصلب في وعاء حجمه 100 سم³ عند درجة حرارة الغرفة . احسب الشغل المنجز عندما يسمح للنظام بالتمدد تحت ضغط 1 جو (أ) ايزوثيرمياً مقابل ضغط ثابت 1 جو (ب) ايزوثيرمياً وعكسياً .

28 - تمدد مول واحد من غاز الاوكسجين من حجم 10 ألتار عند درجة حرارة 25 م الى 50 لترا عند 100 م . احسب الحرارة المستهلكة والشغل المنجز والتغير في الطاقة الداخلية للنظام خلال هذه العملية اذا تم التمدد بميسارين .

أ - سخن الغاز عند حجم ثابت الى 100 م وبعدها تمدد ايزوثيرمياً عكسياً الى حجم 50 لتر
ب - تمدد الغاز ايزوثيرمياً عكسياً الى حجم 50 لترا وبعدها سخن الى 100 م عند حجم ثابت .

29 - تم تسخين كيلو غرام واحد من الماء بصورة تامة وحتى تبخره كلياً . احسب $\Delta H, \Delta E, q, w$ لهذه العملية علماً ان قيمة ΔH اللازمة لتبخير الماء عند درجة غليانه تبلغ 40.6 كيلو جول . مول⁻¹ .

30 - تم تسخين مول واحد من كاربونات الكالسيوم في درجة حرارة 700 م وحتى بلوغ تفككها التام . اوجد مقدار الشغل المنجز في حالة تمام عملية التسخين (أ) في نظام مفلق (ب) في نظام مفتوح .

الفصل الثالث

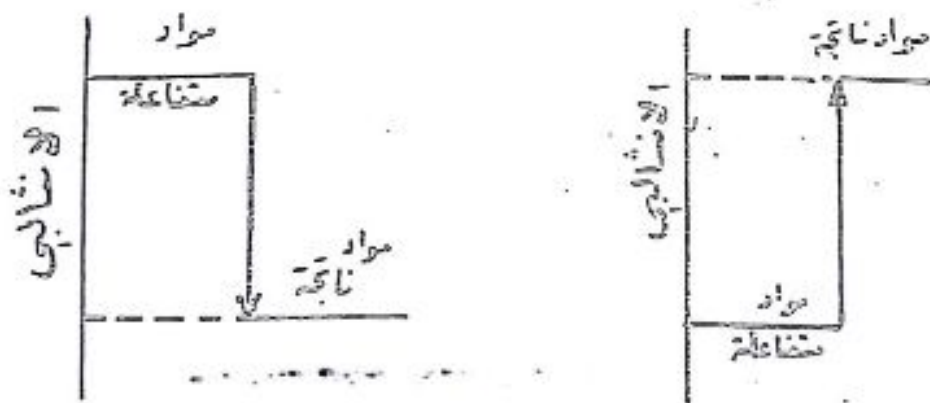
الكيمياء الحرارية
Thermochemistry



1.3 الكيمياء الحرارية : Thermochemistry

تعد الكيمياء الحرارية احد فروع الكيمياء الفيزيائية التي تتعلق بدراسة التبدلات الحرارية المصاحبة للتحويلات الكيميائية والفيزيائية . ويهدف الموضوع الى ايجاد كميات الطاقة المنبثقة أو الممتصة بشكل حرارة في العمليات المختلفة وتطوير طرائق حساب هذه الكميات دون اللجوء الى التجربة ، وبذلك فإن الكيمياء الحرارية تعد أحد تطبيقات القانون الاول في الترموداينمك .

ويعبر عن المعلومات الكيميائية الحرارية عادة بكتابة معادلة التفاعل الكيميائي و اعطاء قيم ΔH أو ΔE للتفاعل . ومن الناحية العملية يعد من المواضيع الأساسية معرفة ماذا كان التفاعل ماصاً للحرارة أو باعثاً للحرارة . فإذا ارتفعت درجة حرارة النظام فإن الحرارة يجب ان تسرب الى المحيط لكي يحتفظ النظام بدرجة حرارته ثابتة . ويطلق على مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات الباعثة للحرارة (Exothermic reactions) وتكون كمية الحرارة q فيها سالبة او ΔH سالبة . واذا ما انخفضت درجة حرارة التفاعل فإن الحرارة يجب ان تسرب من المحيط الى النظام لابقاء درجة حرارته ثابتة وتدعى هذه التفاعلات بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic Reactions) وتكون فيها q أو ΔH موجبة . ويمكن توضيح حرارة التفاعل بدلالة التعبير في الانثالي للنواتج والمواد المتفاعلة كما في الشكل (1.3) .



الشكل (1.3) :

- الانثالي للمواد الناتجة اكبر من المواد المتفاعلة .
- المواد المتفاعلة تكتسب طاقة .
- التفاعل باعثة للحرارة .
- الانثالي للمواد الناتجة اصغر من المواد المتفاعلة .
- المواد المتفاعلة تفقد طاقة .
- التفاعل ماص للحرارة .

2.3 القياسات الحرارية : Calorimetric Measurements

تقاس كمية الحرارة المتصبة أو المنبعثة في التفاعل الكيميائي بواسطة المسعر. وفي الاحوال الاعتيادية يسمح للتفاعل بأن يتم في وعاء التفاعل المحاط بكمية موزونة من الماء الذي يوضع في وعاء معزول. ففي التفاعل الباعث للحرارة تنتقل الحرارة الى الماء وبذلك يقاس الارتفاع في درجة حرارته باستخدام مجهر حساب ، ومن معرفة كمية الماء وحرارته النوعية والتغير في درجة الحرارة يمكن حساب كمية الحرارة المنبعثة وذلك من حاصل ضرب الارتفاع في درجة الحرارة في السعة الحرارية الكلية للنظام (أي للمسعر ومحتوياته (مثل الماء أو مزيج التفاعل) أي ان $dq = CdT$ ، حيث $C =$ السعة الحرارية و δT الفرق في درجات الحرارة). ويمكن تعيين السعة الحرارية للماء المحيط وذلك بوزن الماء ثم يضرب هذا الوزن في السعة الحرارية لكل غرام. اما السعة الحرارية للمسعر فيمكن إيجادها باجراء تجربة تتحرر خلالها كمية معلومة من الحرارة وباستخدام نفس المسعر أو بإدخال كمية معلومة من الحرارة بواسطة هيتز كهربائي.

وهناك جهاز اكثر دقة واحكاماً وهو مسعر اللهب (flame calorimeter) الذي يستخدم لقياس انثالي الاحتراق للغازات والسوائل الطيارة حيث يدخل الهواء في مسعر الاحتراق وتؤدي الطاقة المنبعثة في التفاعل الى تسخين الحمام المائي المحيط بالمسعر. ويقاس الارتفاع في درجة الحرارة الناتجة من احتراق كمية موزونة من المركب.

كما ان هناك نوعاً ثالثاً وهو مسعر التفجير (bomb calorimeter) وهو عبارة عن وعاء ثقيل مخلق ومضمور في حمام مائي معزول ويوضع النموذج المعلوم الوزن المراد دراسته في وعاء التفاعل ويحرق كهربائياً في جو يحتوي على الاوكسجين تحت ضغط 20 جو ثم يقاس الارتفاع في درجة حرارة النظام.

وهناك مساعِر حديثة وحساسة جداً يمكن بواسطتها اجراء القياسات الحرارية على كميات صغيرة جداً من المادة. وتعد مثل هذه المساعِر (Calorimeters) مهمة عند دراسة المواد قليلة الوفرة غالبية الثمن كما في حالة التفاعلات البيولوجية المهمة.

إن الناحية المميزة في مسعر التفجير هي انه يعمل تحت ظروف الحجم الثابت وبذلك فإن كمية الحرارة المنبعثة هي مقياس للطاقة الداخلية ΔE وليس الانثالي.

ليست جميع التفاعلات هي تفاعلات احتراق ، اذ اننا احياناً نهم بدراسة حرارة المحلول (انثالي المحلول) كمحلول الملح في الماء . ويمكن عندئذ اللجوء الى الطريقة المذكورة أعلاه حيث يضاف الملح الى الماء في الوعاء الممزول ويقاس التغير في درجة الحرارة ثم بحسب التغير في الانثالي . وهناك انثالي التبادل وهو مقدار التغير في الانثالي الذي يصاحب تعادل الحمض مع القاعدة .

3.3 حساب حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت من حرارة التفاعل تحت حجم ثابت Calculation of the heat of reaction at constant Pressure from heat of reaction at constant Volume

هناك نوعان من التجارب الحرارية النوع الاول التجارب التي تم تحت حجم ثابت والنوع الثاني يتم تحت ضغط ثابت . وعندما يتم التفاعل في قنبلة مغلقة لا ينجز شغلاً من نوع PV لذا فإن القانون الاول يكتب $\Delta E = P_0$ ، وبذلك يمكن الحصول على الطاقة الداخلية للتفاعل مباشرة من قياس كمية الحرارة تحت حجم ثابت . وعندما يتم التفاعل تحت ضغط ثابت فان القانون الاول يكتب بالصيغة $\Delta H = q_p$.

إن الكيميائيين يهتمون عادة بقيم ΔH اكثر من قيم ΔE وذلك لان التفاعلات الكيميائية تم عادة تحت ضغط ثابت ، وعندما يتم إيجاد ΔE في مسعر التفجير فإنه يصبح بالامكان الحصول على ΔH من المعادلة التالية .

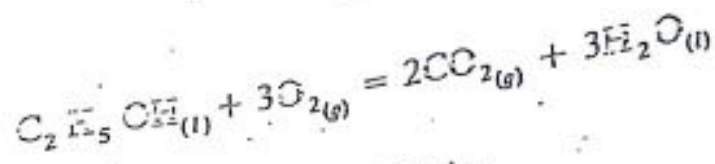
$$\Delta H = \Delta E + RT \Delta n \quad (1.3)$$

حيث ان Δn تمثل عدد مولات النواتج الغازية ناقصاً عدد مولات المواد المتفاعلة الغازية وهمل حجم المواد السائلة والصلبة مقارنة بحجوم المواد الغازية .

وتطبق المعادلة (1.3) بشرط ان يأخذ بنظر الاعتبار ان الغازات مثالية اي ان $(RT \Delta n = P \Delta V)$

المثال (1.3) :

يحترق سائل الايثانول $C_2H_5OH(l)$ تحت حجم ثابت وينتج عن احتراقه 1364.34 كيلوجول . مول⁻¹ عند 25 م . ماهي قيمة ΔH° لتفاعل الاحتراق الآتي :



الحل :

$$\Delta H = \Delta E + RT \Delta n$$

$$= -1364.34 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-1)(8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$(298.15 \text{ K})$$

$$= -1366.82 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

إن هذه الكمية تمثل كمية الحرارة المنبثقة عند احتراق الايثانول تحت ضغط ثابت .

4.3 الظروف القياسية : Standard conditions

من الضروري تعريف الظروف أو الحالات القياسية بحيث يكون هناك تفهم واضح لمعنى النتائج الترموداينميكية المدرجة في الجداول .

إن التغير في الانثالي ΔH أو التغير في الطاقة الداخلية ΔE لتفاعل يعتمد على ظروف المواد المتفاعلة والناجمة مثلاً حرارة احتراق الكرافيت تختلف عن حرارة احتراق الماس ويمكن أن تدرج الحالات القياسية بالآتي :

- 1- يشار للحالة القياسية للمادة الغازية النقية بالرمز g وتمثل الحالة القياسية للغاز المثالي (الافتراضي) مقاساً عند ضغط قدره 1 جو. عند الدرجة الحرارية المطلوبة .
- 2- الحالة القياسية للمادة السائلة النقية يشار لها بالرمز l وهي تمثل السائل النقي عند ضغط واحد جو وعند الدرجة الحرارية المختارة .
- 3- الحالة القياسية للمادة الصلبة النقية يشار لها بالرمز s عند 1 جو ودرجة الحرارة المختارة .
- 4- الحالة القياسية للمادة في المحلول هي تلك الحالة الافتراضية للمادة في محلول مثالي عند تركيز مولالي قياسي قدره (1 مول . كغم⁻¹) عند ضغط قدره 1 جو واحد ودرجة الحرارة المطلوبة ، كما يشار للخواص الترموداينميكية للالكتروليت المتفكك تماماً في الماء بـ a_i ، وللخواص الترموداينميكية للجزيئات غير المتفككة في الماء بـ a_0 . وتستخدم درجة 25 م كدرجة حرارة قياسية .

وعندما تكون المواد المتفاعلة والناججة في حالاتها القياسية فإن التغيرات في الكميات الترموداينميكية توم بدائرة صغيرة في اعلى الكمية (مثلاً الانثالي القياسية، ΔH°).

إن حرارة الاحتراق تعد مهمة في حساب المعلومات الترموداينميكية الاخرى ففي ذات اهمية عملية فضلاً عن الاهمية النظرية. حيث ان الذين يشتركون الفهم الحجري يهتمون بحرارة الاحتراق لكل طن منه. كما ان الذين يواظبون على نظام خاص للاكل (حمية) (diet) يهتمون بعدد السعرات الناججة من احتراق الانواع المختلفة من الاغذية.

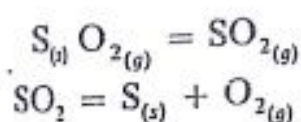
3.3 تطبيقات القانون الاول في الكيمياء الحرارية (تقدير حرارة التفاعل بطرائق غير مباشرة)

Indirect determination of heat of reaction

لقد لاحظ كل من لافوازيه ولابلاس (Laviosier & Laplace) عام 1780 إن الحرارة المحتصة عند تفكك المركب يجب ان تساوي الحرارة المنبعثة عند تكوين نفس المركب من عناصره تحت نفس الظروف. لذا فعند كتابة التفاعل الكيماي بصورة معكوسة فإن اشارة ΔH تنعكس اي بمعنى آخر ان حرارة تفكك المركب تساوي حرارة تكوينه ولكن بعكس الاشارة.

إن هذه النتيجة تتفق تماماً مع القانون الاول في الترموداينمك، اذ لا يمكن استحداث أو خلق طاقة حرارية عند تكوين المركب من عناصره ثم تفكيكه أو العكس صحيح.

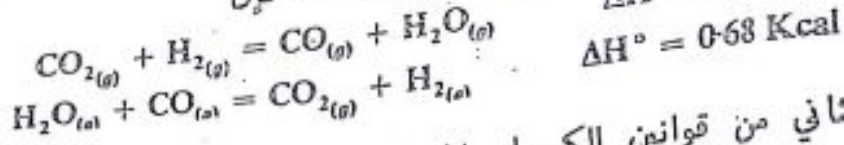
إن النتيجة المباشرة لهذا القانون (قانون لافوازيه ولابلاس) هي انه يمكن عكس المعادلات الكيمايية بشرط ان تعكس اشارة حرارة التفاعل اي ان القيمة العددية تبقى ثابتة. إن هذه القاعدة لا تقتصر على التفاعلات التي تتضمن تكوين المركب من عناصره كما في المثال التالي:



$$\Delta H_{298}^\circ = -70.96 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 70.96 \text{ Kcal}$$

بل انها تتعداها لتشمل جميع انواع التفاعلات ، لذا فإن



القانون الثاني من قوانين الكيمياء الحرارية اكتشف من قبل العالم هيس (Hess) عام 1840 وينص هذا القانون على أن : الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما اذا تم التفاعل بخطوة واحدة أو اكثر ولا تعتمد على خطوات التفاعل .

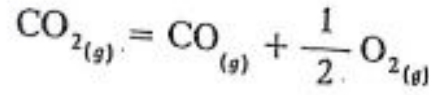
وهذا يعني ان حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت تعتمد على الحالات الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد على الحالات الوسيطة التي يتضمنها التفاعل (لأنها دوال للحالة) . وبذلك تتجلى أهمية قانون هيس في امكانية جمع أو طرح المعادلات الكيميائية جبرياً والحصول على حرارة التفاعلات التي لا يمكن حسابها بصورة مباشرة مثلاً ، لا يمكن عملياً حساب كمية الحرارة المنبثقة عند احتراق الكربون الى اول اوكسيد الكربون في كمية محددة من الاوكسجين لان الناتج سيكون عبارته عن مزيج غير محدد من اول اوكسيد الكربون وثاني اوكسيد الكربون . إلا أنه يمكن حرق الكربون تماما الى ثاني اوكسيد الكربون في زيادة من الاوكسجين ثم تقاس حرارة التفاعل كما في المعادلة الآتية :



وكذلك يمكن قياس كمية الحرارة المنبثقة عند احتراق اول اوكسيد الكربون الى ثاني اوكسيد الكربون مباشرة .
وبترتيب هاتين المعادلتين بحيث نحصل على التفاعل المطلوب وبالمجموع والحذف نحصل على :

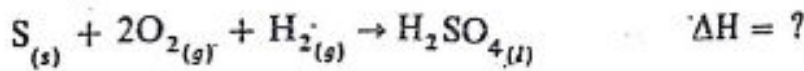


لاحظ ان التفاعل الثاني قد عكس ، لذا فإن إشارة ΔH° قد تغيرت من الناقص (-282.984) الى الزائد ، وهذا يدل على ان كمية من الحرارة مقدارها 282.984 كيلوجول. يجب ان تمتص ، فما سر نم التفاعل الآتي :



يلاحظ مما سبق انه امكن التوصل الى حساب حرارة احتراق الكربون الى اول اوكسيد الكربون وذلك من خلال قوانين الكيمياء الحرارية . ويمكن ايجاد التغير في الانثالي لاي تفاعل وبضمنه التفاعلات التي لا يمكن اجراؤها عملياً .

ان هذا الموضوع هو الذي دخل من خلاله القانون الاول في الترموداينمك الى الكيمياء ويمكننا اعطاء مثال آخر حول تطبيق قوانين الكيمياء الحرارية لحساب حرارة تكوين حامض الكبريتيك كما هو في المعادلة الآتية :

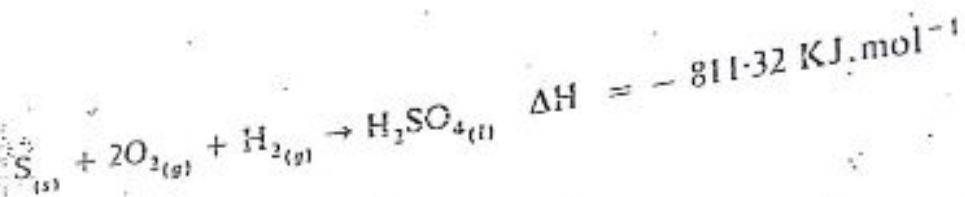


ومن الواضح أنه لا يمكن خلط الهيدروجين بالاكسجين والكبريت في مسر لتكوين حامض الكبريتيك مباشرة ، ولكن يمكن اختيار تفاعلات حقيقية نستطيع حساب حراره ر لانها ويكون اختيارها بحيث تغطي عند جمعها التفاعل المطلوب .

ان هذه التفاعلات يمكن الحصول عليها من حرق الكبريت في تيار من الاوكسجين في مسر وعند درجة الحرارة الاعتيادية لتكوين غاز ثاني اوكسيد الكبريت (SO_2) ، وكذلك من اكسدة ثاني اوكسيد الكبريت بوجود البلاطين محفزاً حيث ينتج ثالث اوكسيد الكبريت . ويسخن هذا المركب بوجود الماء لتكوين حامض الكبريتيك وعند درجة الحرارة الاعتيادية نفسها . ويمكن الحصول على حرارة تكوين حامض الكبريتيك من جمع المحتوى الحراري (الانثالي) للتفاعلات التالية :



بالجمع ينتج :



6.3 حرارة التكوين (انثالي التكوين) : Heat of formation

سبق وأن عرفنا الحالات القياسية للمواد الصلبة والسائلة والغازات المثالية عندما تكون عند ضغط واحد جو، والغازات الحقيقية تكون في الحالة القياسية عند ضغط. يختلف قليلاً عن واحد جو والمواد المذابة عندما تكون فعالية مساوية الى واحد. ويرمز لانثالي المواد عند الظروف القياسية بالرمز H° وتدعى بالانثالي القياسية. ولا يمكن تعيين الانثالي المطلقة (H) للمواد ولكن تقاس عادة التغير في الانثالي (ΔH). وقد تم اعتباراً اعتبار الانثالي المولارية لجميع العناصر عند الظروف القياسية من درجة حرارة وضغط مساوية الى الصفر.

وعندما يوجد العنصر باكثر من هيئة واحدة فان الانثالي للهيئة الاكثر استقراراً عند الظروف القياسية تعد مساوية الى الصفر. مثلاً يعد الكربون الكرافيت اكثر استقراراً من الكربون بهيئة الماس وكذلك الكبريت المصني مقارنة بالكبريت المنشوري.

تعرف حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للمادة بأنها: التغير في الانثالي عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الاساسية في الظروف القياسية. يمثل التفاعل الآتي:

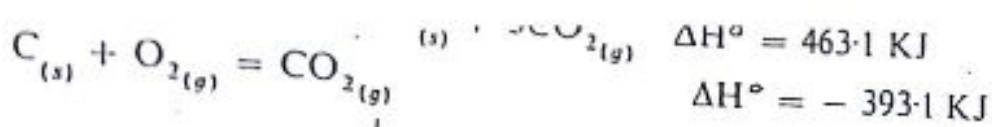


حرارة تكوين مول واحد من الميثان عند درجة 25 م.

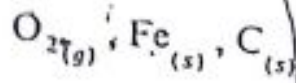
ويحسب التغير في الانثالي القياسي في التفاعلات عادة إما بقياس ΔH للتفاعل الذي يتضمن تكوين المركب من عناصره أو بحسابات تطبيق المعادلة الآتية:

$$\Delta H^\circ = \sum v_j \Delta H_{f,prod}^\circ - \sum v_i \Delta H_{f,react}^\circ \quad (2.3)$$

حيث ان v_i و v_j معاملات نسب الاتحاد في المعادلة الكيميائية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة. مثلاً يمكن ايجاد حرارة تكوين $Fe_2O_{3(s)}$ من التفاعلين الآتين:



نساوي



من معرفة ان الانثالي القياسية للعناصر صفرًا :

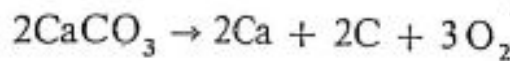
$$\Delta H_r^\circ = -110800 = 3\Delta H^\circ_{CO_2} - 2\Delta H^\circ_{Fe_2O_3}$$

$$\Delta H^\circ_{Fe_2O_3} = \frac{3\Delta H^\circ_{CO_2} - \Delta H_r^\circ}{2}$$

$$= \frac{3(-393.1) - 463.1}{2} =$$

$$= 358.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ q } Fe_2O_3$$

وتعد حرارة التكوين صفة مميزة ومهمة للمركب وتتعلق باستقراره. ان المركب الذي له حرارة تكوين موجبة كبيرة يكون غير مستقر والمركب الذي له حرارة تكوين سالبة يكون مستقرًا. مثلاً القيمة الواطئة لحرارة تكوين $CaCO_3$ تشير الى الاستقرار العالية لهذا المركب بمعنى ان التفاعل المبين ادناه من الصعب الحصول عليه.

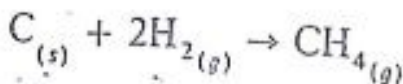


المثال 2.3 :

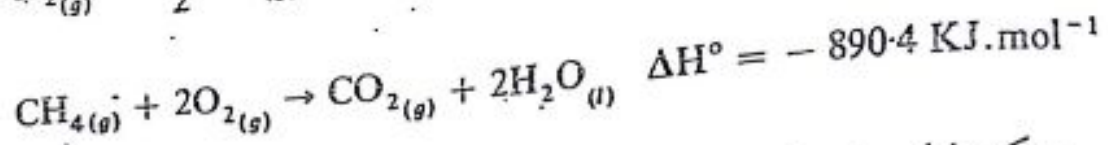
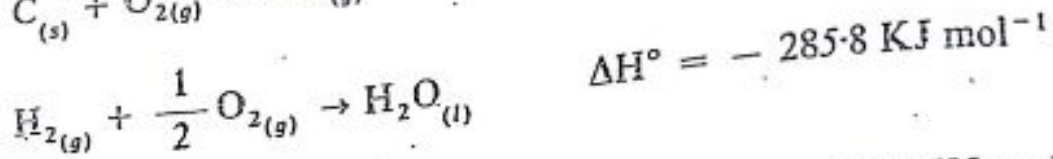
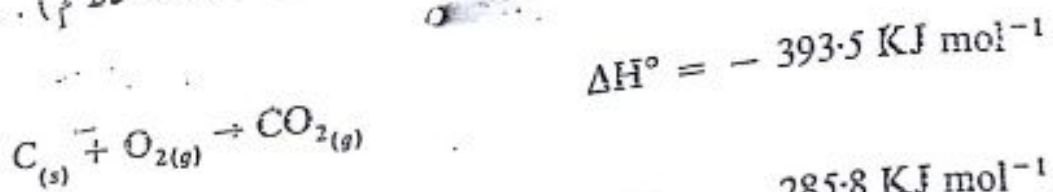
الانثاليات المولارية القياسية لاحتراق الكربون والهيدروجين والميثان اعطيت بالقيم $-890.4 \text{ KJ mol}^{-1}$, $-285.8 \text{ KJ mol}^{-1}$, $-393.5 \text{ KJ mol}^{-1}$ على التوالي عند 25 م. احسب الانثالي المولارية القياسية لتكوين الميثان عند هذه الدرجة.

الحل :

التفاعل المطلوب هو :



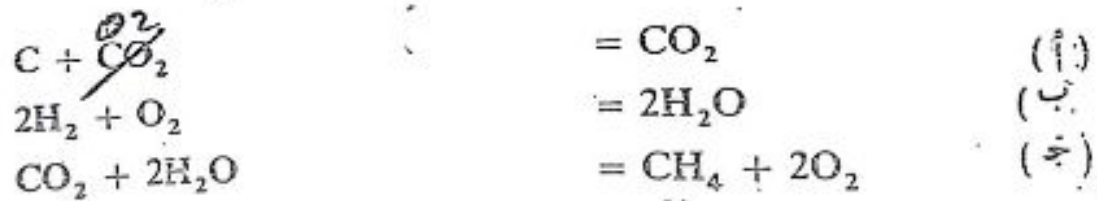
حيث ان الحالة القياسية للكربون هي الكرائيت (عند 25 م).
الاحتراق الثلاثة هي



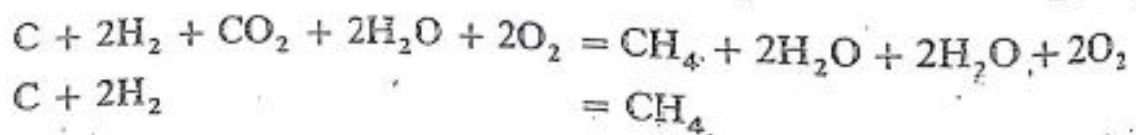
ويمكن الحصول على الانثالي للتفاعل المطلوب من مجموع الانثالي للتفاعل (أ) + 2 × (ب) - (ج).

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (-393.5 \text{ KJ mol}^{-1}) + 2 \times (-285.8 \text{ KJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-890.4 \text{ KJ mol}^{-1}) \\ &= -74.7 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

اما المعادلات فتعطى كما يلي للحصول على المعادلة المطلوبة :



بالجمع



ان حرارات التكوين للمركبات تعد مهمة جداً في الكيمياء الحرارية وقد ادرجت بعض القيم لانثاليات التكوين القياسية لبعض المواد عند 25 م في الجدول (1.3)

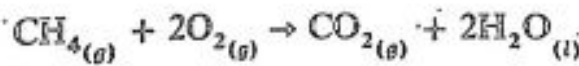
الجدول (1.3) الانشالبيات المولارية القياسية لتكوين عند 25 م بوحدة كيلوجول . م⁻¹

H ₂ O(l)	-285.8	NH ₄ Cl(s)	-314.4	CH ₄ (g)	-74.8
H ₂ O ₂ (l)	-187.8	NaCl(s)	-411.0	C ₂ H ₂ (g)	226.8
NH ₃ (g)	-46.1	KCl(s)	-435.9	C ₂ H ₄ (g)	52.3
HF(g)	-271.1	KBr(s)	-392.2	C ₂ H ₆ (g)	-84.6
HCl(g)	-92.3	KI(s)	-327.6	C ₆ H ₆ (l)	49.0
HBr(g)	-36.4	NaOH(s)	-426.7	CH ₃ OH(l)	-239.0
HI(g)	26.5	Al ₂ O ₃ (s)	-1675.7	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.0
CO(g)	-110.5	SiO ₂ (s)	-910.9	CH ₃ COOH(l)	-484.2
CO ₂ (g)	-393.5	HNO ₃ (l)	-173	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (l)	-486.6
NO ₂ (g)	33.2	HCl(aq)	-167.2	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1274
N ₂ O ₄ (g)	9.2	H ₂ SO ₄ (aq)	-909.3	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2222

7.3 حرارة الاحتراق Heat of Combustion

إن احد اهم انواع التفاعلات هو تفاعل الاحتراق وبصورة خاصة احتراق المواد العضوية الى ثاني اوكسيد الكربون والماء . وتتركز تطبيقات هذا النوع من التفاعلات حول تفهم الايض الضوي واستخدامات الوقود .

ومثالاً لذلك يمكن توضيح احتراق الميثان كما في التفاعل الآتي :



إن هذا التفاعل يتم عند خرق الغاز الطبيعي وبذلك تعد مناقشته مهمة . وعندما يتم التفاعل في مسعر اللهب (الذي شرحنا عنه أعلاه) فإن الطاقة المتحررة بشكل حرارة (تحت ضغط ثابت) تساوي 890.4 كيلوجول لكل مول ، وبذلك فإن حرارة الاحتراق المولارية للميثان = -890.4 كيلوجول لكل مول (الاشارة السالبة تشير الى تحرر طاقة عند الاحتراق) .

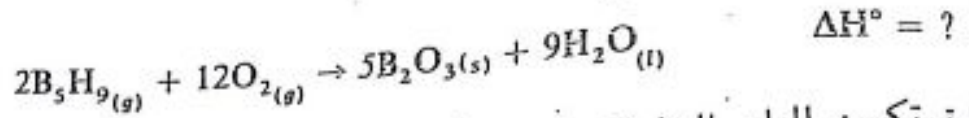
وتعرف انشالي الاحتراق المولارية القياسية انها مقدار التغير في الانشالي في تفاعل الاحتراق الذي تكون فيه المواد المتفاعلة والنواتج في ظروفها القياسية (1 جو) عند درجة الحرارة المعينة .

المثال 3.3 :

يشتعل B_5H_9 في الهواء تلقائياً بشرة خضراء مكوناً B_2O_3 وماء .
ما هي حرارة التفاعل تحت الظروف القياسية ؟

الحل :

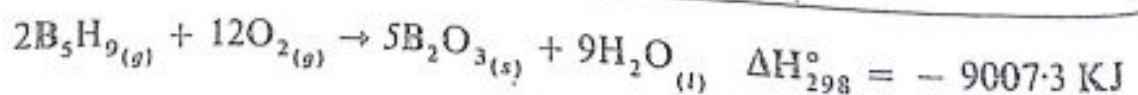
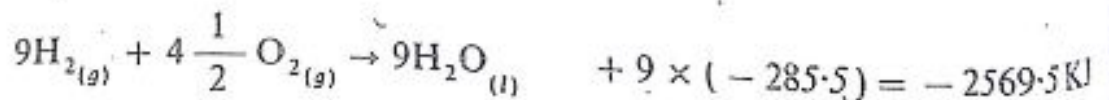
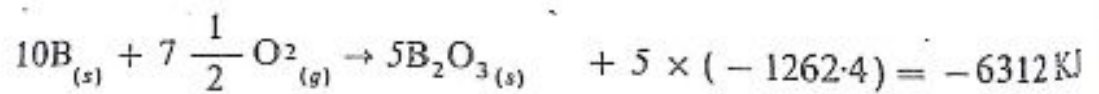
معادلة التفاعل الكيميائي



حرارة تكوين المواد المتفاعلة والناجحة هي :

ΔH_{298}°	المادة
+ 62.9 KJ . mol ⁻¹	$B_5H_9(g)$
0.0 KJ mol ⁻¹	$O_2(g)$
- 1262.4 KJ . mol ⁻¹	$B_2O_3(s)$
- 285.5 KJ . mol ⁻¹	$H_2O(l)$

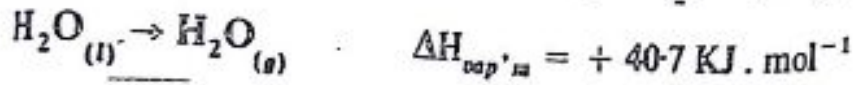
وعند اضافة تفاعلات التكوين الثلاثة الى بعضها نحصل على المعادلة المطلوبة كما يلي :



لقد استخدم هيدريد البورون سابقاً كوقود للصواريخ بسبب حرارة احتراقه العالية جداً .

3.3 Enthalpies of phase transition: انتالبيات انتقال الطور:

يعد انتقال الطور (تغير الطور) مثل الانصهار أو التبخر أبسط نوع من أنواع العمليات. نحن نعلم ان تبخير الماء يحتاج الى طاقة، ويفي الماء في قدر الشاي تحت ظروف الضغط الثابت (وعادة يكون محدوداً جوياً) وبذلك يمكننا مباشرة أن نقول ان الطاقة اللازمة بشكل حرارة لفرض تبخير كمية معينة من الماء عند جو واحد تمثل في الحقيقة التغير في الانتالبي المولارية للتبخير $\Delta H_{vap,m}$ للماء فإنها تمثل التغير في الانتالبي عند ظروف محددة من درجة الحرارة لكمية محددة من المادة، مثلاً مول واحد من الماء، في العملية:

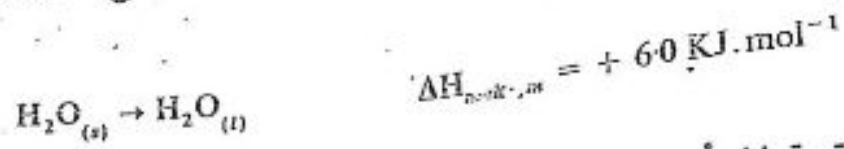


إن القيمة المدددة تعني انه لتبخير مول واحد من $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ أو بعضي آخر 18 غم من الماء يجب تجهيز كمية من الحرارة مقدارها 40.7 KJ. وقد ادرجت انتالبيات التبخر لعدد من السوائل كما هو في الجدول (3.3). وكما يظهر في هذا الجدول فإن قيمة الانتالبي لتبخير الماء تظهر ارتفاعاً شاداً عن بقية القيم مما يدل على وجود الاواصر الهيدروجينية التي من شأنها ان تربط الجزيئات وتقرّبها من بعضها مما يجعل عملية التبخر تتطلب طاقة اكثر.

الجدول (3.3) الانتالبيات المولارية القياسية للانصهار والتبخير ΔH_m° (كيلوجول مول⁻¹)

الجزئية	درجة الانصهار (T_f/K)	درجة الغليان حرارة الانصهار (T_b/K)	حرارة التبخر
H_2	13.96	0.12	0.92
N_2	63.15	0.72	5.59
O_2	54.36	0.44	6.82
H_2O	273.15	6.01	40.66
NH_3	195.4	5.65	23.35
CH_4	90.68	0.94	8.18
C_6H_6	278.65	9.83	30.8

ان المواد الصلبة تتطلب طاقة اكثر لغرض انصهارها ، ويتم الانصهار عادة تحت ظروف من الضغط الثابت وبذلك فان الطاقة المنتجة بشكل حراة يمكن تصيينها بتغير الانثالي للنظام . مثلاً الانثالي المولارية لانصهار الثلج عند 0°C هي التغير في الانثالي للعملية الآتية:



وتشير القيمة الى أن 6.0 كيلو جول تلزم لصهر 1 مول من $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ أو 18 غم من الثلج .

المثال 4.3 :

مالزمن الذي يستغرقه قدر الشاي الكهربائي (قوته 2 كيلو واط) لتبخير ادم³ من الماء عند 100°C . اذا علمت ان الانثالي المولارية لتبخير الماء عند هذه الدرجة الحرارية تساوي 40.66 كيلو جول . مول⁻¹ .

الحل :

عدد مولات الماء التي سيتم تبخيرها :

$$n = \frac{(1000 \text{ cm}^3) (1 \text{ gm} \cdot \text{cm}^{-3})}{18 \cdot \text{g mol}^{-1}} = 55.5 \text{ mol}$$

كمية الطاقة اللازم تزويدها تحت ضغط ثابت :

$$q = n\Delta H_{\text{vap}} = (55.5 \text{ mol}) \times (40.66 \text{ KJ mol}^{-1}) = 2257 \text{ KJ}$$

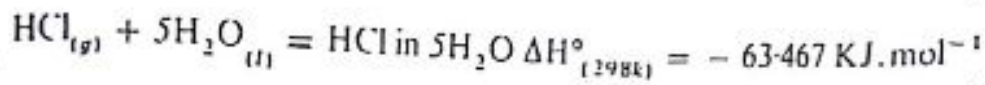
لذا فان الزمن اللازم لتزويد هذه الكمية من الطاقة باستخدام 2Kw هيتز (أي أن الهيتز مجهز طاقة بمعدل 2×10^3 جول ثا⁻¹) يعطى بـ :

$$t = \frac{2257 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1})} = 1128.5$$

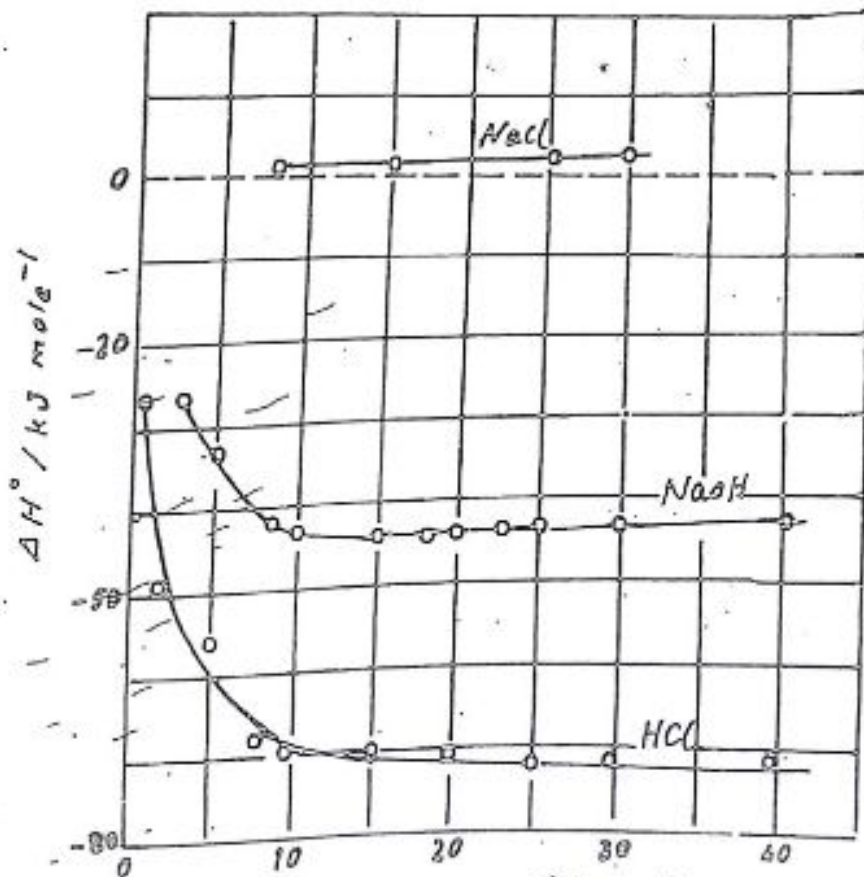
أي أن قدر الشاي يصل لحد الجفاف في زمن مقداره 18 دقيقة و 48 ثانية .

9.3 التغيرات في الانتالبي للمحاليل : Enthalpy changes of Solution reactions

عند اذابة مادة في مذيب ما فان كمية من الحرارة تمتص أو تنبث خلال عملية الاذابة وتسمى هذه بحرارة المحلول . وبصورة عامة ان حرارة المحلول تعتمد على المحلول النهائي وتعتمد على الطاقة المستهلكة في تحليل الشبكية البلورية (Crystall lattice) والطاقة المتحررة خلال تميؤ المذاب . وتعرف حرارة التكامل للمحلول (Integral heat of solution) بأنها التغير في الانتالبي لمحلول تركيزه مول واحد من المذاب في n مول من المذيب وتمثل العملية بالمعادلة الكيميائية الآتية :

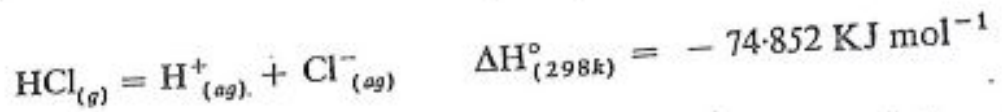


حيث ان (HCl in 5H₂O) تمثل محلولاً تركيزه 1 مول من HCl في 5 مول من H₂O . وعند رسم حرارة المحلول التكاملية (Integral heat of solution) لكل من HCl ، NaOH ، و NaCl . مقابل عدد مولات الماء لكل مول من المذاب كما هو في الشكل (4.3) يلاحظ انه كلما ازدادت كمية الماء فان حرارات المحلول التكاملية تصل الى قيمة ثابتة .

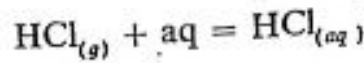


الشكل (4.3) حرارات المحلول التكاملية عند 25 م

ان تكوين محلول HCl في الماء والذي يفترض فيه ان يكون HCl تام التفكك في الظروف القياسية يعطى كما يلي :



وعندما يكون المحلول مخففاً جداً (بحيث ان أي تخفيف اضافي لايسبب تغيراً في كمية الحرارة) فان معادلة تكوين المحلول تكتب بالصيغة التالية :

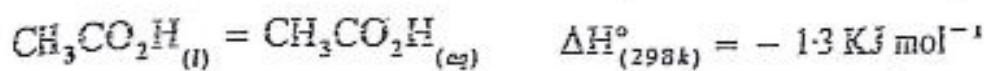


ومن معرفة قيم انثاليات المحلول لبعض المواد يمكن ايجاد قيم نسبية لانثاليات الايونات المتكونة في المحلول (لاحظ الجدول 4.3) وتعد هذه القيم ذات فائدة اكثر من القيم في طور الغاز . وهناك تطبيقات عديدة (على سبيل المثال العمليات التي تجري في المدة) تعد فيها معرفة الانثالي لـ $\text{HCl}_{(aq)}$ اكثر اهمية من $\text{HCl}_{(g)}$

الجدول (4.3) انثاليات التكوين للايونات في المحلول ΔH°_{298} (كيلو جول . مول⁻¹)

الانيونات		الكاتيونات	
- 229.94	OH^-	صفر	H^+
- 329.11	F^-	- 278.46	Li^+
- 167.45	Cl^-	- 329.66	Na^+
- 120.92	Br^-	- 251.21	K^+
- 55.94	I^-		
- 676.26	CO_3^{2-}	- 105.90	Ag^+
- 206.56	NO_3^-	- 461.95	Mg^{2+}
- 907.51	SO_4^{2-}	64.39	Cu^{2+}
- 131.42	ClO_4^-	- 152.42	Zn^{2+}
- 1284.1	PO_4^{3-}		
- 1298.7	HPO_4^{2-}		

ان محلول حامض الخليك في الماء يكون محلولاً مائياً ، ويمكن تمثيل حامض الخليك غير المتفكك في الظروف القياسية بالمعادلة :



وعندما يذاب في مذيب مشابه له تماماً فإنه ليس هناك أي تعقيدات من ناحية التأين أو التذائب إذ أن حرارة المحلول تكون مقاربة لحرارة انصهار المادة . وربما يكون من المتوقع ان تصاحب عملية ذوبان المذاب في المذيب امتصاص حرارة بصورة دائمة للتغلب على قوى التجاذب بين الايونات ، ولكن هناك عملية اخرى تحدث عادة هي الاتحاد القوي مع المذيب وتسمى بالتذائب (Solvation) الذي يجرر حرارة وفي حالة تذائب (Solvation) الماء تدعى العملية بالتصبيؤ (hydration) . لذا يتضح ان هناك عاملين مهمين يتحكمان بإشارة ΔH : التأين الذي يصاحبه امتصاص حرارة والتذائب الذي يصاحبه تحرر حرارة .

ويمكن توضيح أهمية التجاذب الذي يقوم به المذيب نحو جزيئات المذاب بالإشارة الى عملية تكون محلول كلوريد الصوديوم في الماء . في الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم تقوم ايونات الصوديوم الموجبة بالتجاذب بقوة مع ايونات الكلور السالبة ، وان الطاقة اللازمة لفصلها عالية جداً بحيث نجد ان المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورباع كلوريد الكربون لا يمكن أن تذيب كلوريد الصوديوم . إلا ان مذيباً مثل الماء الذي يمتلك ثابت عزل عازل وقطبية عالية له قوة تجاذب عالية مع ايونات كلوريد الصوديوم وبذلك يذائب هذه الايونات مع تحرر كمية كبيرة من الحرارة . وعندما تكون الطاقة اللازمة لفصل الايونات من الشبكة البلورية محدود طاقة التذائب (كما في حالة اذابة NaCl في الماء) فإن ΔH تكون صفراً ولا يحصل تبريد أو تسخين . ويلاحظ ان الحرارة المنبثقة لأغلب البلورات نتيجة التذائب أقل من الحرارة الممتصة واللازمة لكسر الوحدات البلورية ، وبذلك تكون عملية الذوبان مصحوبة بامتصاص حرارة . ولكن في حالات قليلة فقط يمكن أن يحدث العكس (أي تحرر حرارة) كما هو في حالة اذابة Na_2SO_4 من الماء عند 25 م وذلك لأن طاقة التذائب (التصبيؤ) للايونات اكبر من الطاقة اللازمة لفصل الايونات من الشبكة البلورية (طاقة التأين) (Ionization energy) .

وتعرف حرارة التكاميل للتخفيف بين تركيزين مولاليين m_1 و m_2 بأنها كمية الحرارة المصاحبة لتخفيف كمية من المحلول تركيزه m_1 يحتوي على مول واحد من المذاب بمذيب نقي لتكوين محلول تركيزه m_2 .

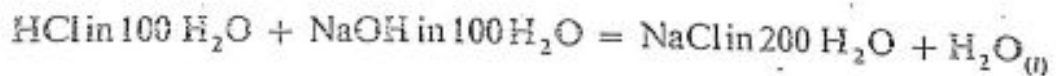
زيتيم حساب حرارات التكاليل للذلول وحرارات التخفيف وحرارات التفاعل في الملول باستخدام قيم حرارات التكوين في الملول المدرجة في الجدول (5.3) ويمكن اهل الانشالي لتكوين الماء في الحسابات اذا كان هناك نفس عدد المولات من الماء في طرفي المعادلة الكيمائية المتوازنة .

الجدول (5.3) انثالبيات التكوين لمذابات في المحاليل عند 25 م (KJ. mol⁻¹)

NaOH _(s)	- 425.609	KOH _(s)	- 424.764
NaOH _(aq)	- 470.114		
NaOH in 100 H ₂ O	- 469.546	KOH _(aq)	- 482.37
NaOH in 200 H ₂ O	- 469.608	KOH in 100 H ₂ O	- 481.637
NaCl _(s)	- 411.153	KOH in 200 H ₂ O	- 481.742
NaCl _(aq)	- 407.27	KCl _(s)	- 436.747
NaCl in 100 H ₂ O	- 407.066	KCl _(aq)	- 419.53
NaCl in 200 H ₂ O	- 406.923	KCl in 100 H ₂ O	- 419.320
		KCl in 200 H ₂ O	- 419.191

المثال 5.3 :

احسب ΔH° (298 K) للتفاعل الآتي :



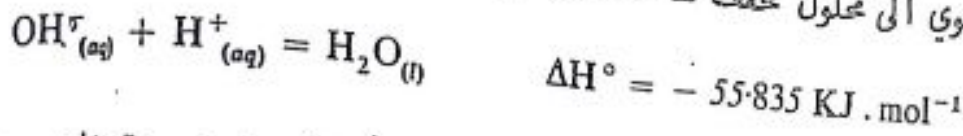
الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= -406.923 - 285.830 + 165.925 + 469.646 \\ &= - 57.182 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

10.3 حرارة التعادل (heat of Neutralization)

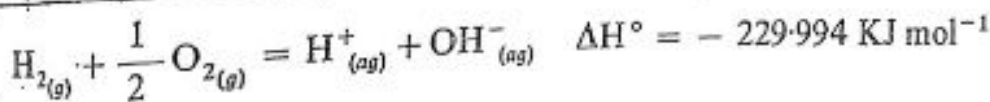
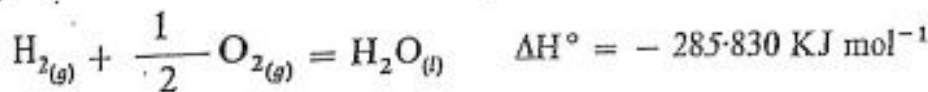
وهي الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول من القاعدة وقد وجد في حالة المحاليل المخففة ان حرارة التفاعل للقواعد القوية مثل NaOH

و KOH مع الحموض القوية مثل HNO_3 , HCl لا تعتمد على طبيعة الحمض أو القاعدة ويعزى ثبوت قيمة حرارة التعادل إلى التأين التام للحموض القوية والقواعد القوية وتكوين الأملاح نتيجة التعادل. لذا فنجد إضافة محلول مخفف من حمض قوي إلى محلول مخفف لقاعدة قوية فإن التفاعل الوحيد الذي يحدث هو:

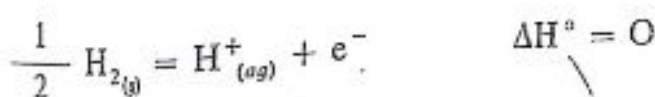


وعند تعادل محلول مخفف من حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة فإن حرارة التعادل تكون أقل نوعاً ما بسبب امتصاص كمية من الحرارة لازمة لتفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة. أي أن الحرارة اللازمة لتعادل الحمض الضعيف مع القاعدة القوية تمثل بمجموع حدين: الأول يمثل الحرارة اللازمة لتفكك الحمض، والثاني يمثل تعادل الأيونات في المحلول.

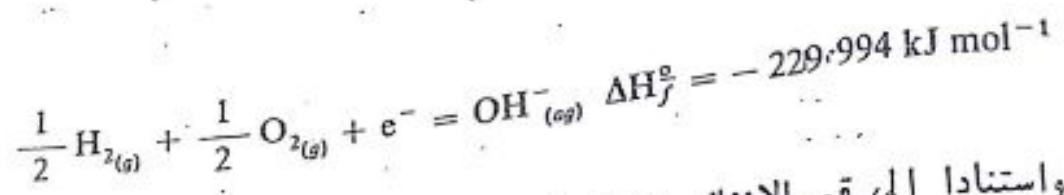
بما أن الخواص الحرارية لأيونات الألكتروليتات القوية في المحاليل المخففة لا تعتمد أساساً على الأيونات المشاركة فإنه من الملائم استخدام انثالبيات التكوين للأيونات المنفردة. ويمكن حساب مجموع درجات (انثالبيات) التكوين لأيونات OH^- , H^+ كما يلي:



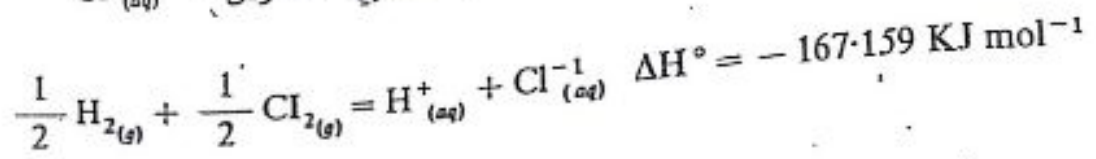
ولا يمكن حساب انثالي التكوين المنفصلة لـ H^+ و OH^- . وتعتمد انثالبيات التكوين المائية في الجدول (5.3) على التسمية الاعتبائية وهي أن ΔH_f° لـ $\text{O} = 0$ ، أو بمعنى آخر



حيث أن e^- تمثل الإلكترون، لذا فإن انثالي تكوين OH^- تعطى بـ:

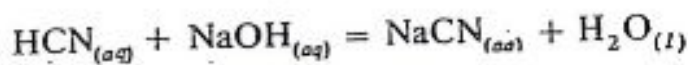


واستنادا الى قيم الانثالي للتكوين لـ H^{+} و OH^{-} يمكن حساب انثاليات التكوين للايونات الاخرى للالكتروليتات القوية .
من انثالي التكوين لـ $\text{HCl}_{(aq)}$ يمكن حساب انثالي التكوين لـ $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$



مثال 6.3 :

افرض ان لديك تسحيحا لحمض ضعيف مثل HCN مع قاعدة قوية مثل NaOH

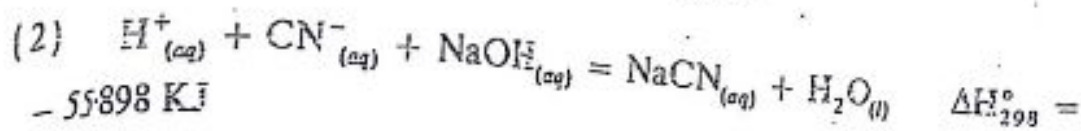
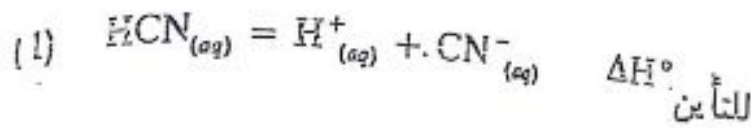


اذا علمت ان حرارات التكوين لكل من $\text{H}_2\text{O} = -285,58$ كيلوجول . مول⁻¹ ،
 $\text{NaCN} = -88,616$ كيلوجول مول⁻¹ ، $\text{NaOH} = -469,146$ كيلوجول .
مول⁻¹ ، و $\text{HCN} = 105,336$ كيلوجول . مول⁻¹ .
احسب حرارة التعادل ΔH° . علل السبب في الفرق بين القيمة التي تحصل عليها .
وبين القيمة $233,654$ كيلوجول . مول⁻¹ (حرارة تعادل الحمض القوي مع
القاعدة القوية) .

الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= [(1)(-285,58) + (1)(-88,616)] - [(1)(-469,146) + \\ &\quad (1)(105,336)] \\ &= -10,5 \text{ KJ} \end{aligned}$$

بسبب كبر CN^- حامضاً ضعيفاً لذا فإن تفاعل التسميع يتم تكوينه من خطوتين: الأولى تمثل تأين الحامض الضعيف، والثانية تعادل أيونات هذا الحامض مع أيونات القاعدة وتكوين الماء.



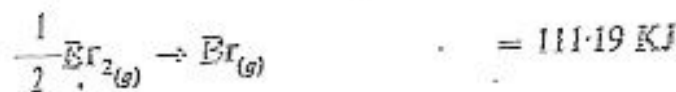
حيث ان عملية التأين تحتاج الى:

$$\Delta H^\circ_{\text{تأين}} = (-10.5) - (-55898) = 45.4 \text{ KJ}$$

1.3 انثالي التذرية (التحول الى ذرات)

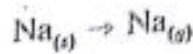
Enthalpy of Atomisation

وهو التغير في الانثالي عندما تتحطم الجزيئة الى ذرات غاز. وهناك حالتان مهمتان، الاولى وهي تفكك الجزيئات، مثلاً تفكك الكلور هو عبارة عن تحويله الى ذرات (عملية التذرية)



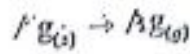
وتمثل انثالي التذرية لجزيئة ذرة شريين نصف قيمة الانثالي لتفكك الجزيئة أما الحالة الثانية فهي تسامي العناصر الصلبة، مثلاً تسامي فلز الصوديوم هو عملية تذرية:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = + 108 \text{ KJ , mol}^{-1}$$



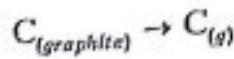
كذلك

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 288.9 \text{ KJ . mol}^{-1}$$



ويمكن استخدام اثنالبيات التذرية في حساب طاقات الأواصر ، وهناك حالة مهمة جداً وهي تسامي الكربون الكرافيت ، والتي تعد مهمة جداً وذلك لأن طاقات الأواصر لأغلب المركبات العضوية تعتمد عليها . وتعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta H^{\circ} 717.71 \text{ KJ}$$



وعلى الرغم من أن العلماء لم يتفقوا على القيمة المضبوطة لاثالبي تسامي الكربون إلا أن القيمة المذكورة اعلاه تعد اقرب القيم الى الصحيحة .

وتظهر الاثنالبيات القياسية لتكوين العناصر من الذرات (حرارات التذرية) كما في الجدول (6.3) .

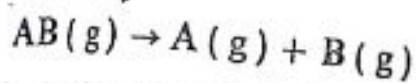
الجدول (6.3) الحرارات القياسية للتذرية لبعض العناصر

$\Delta H^{\circ} (\text{KJ})$	العنصر	$\Delta H^{\circ} (\text{KJ})$	العنصر
357.666	N	217.73	H
314.25	P	247.28	O
717.71	C	79.00	F
368.00	Si	1211.22	Cl
60.777	Hg	111.648	Br
424.73	Ni	106.506	I
404.122	Fe	222.585	S

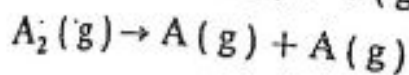
Bond energies : طاقات الاواصر :

التفاعلات الكيميائية ، كما نعلم ، تتضمن كسر وتكوين الاواصر الكيميائية للزيئات المتفاعلة والناجحة ، لذا يتضح أنه لاجل تفهم الطبيعة الكيميائية

الحرارية للتفاعلات من الضروري معرفة قوة الاواصر الكيميائية . ومن المهم أولاً التمييز بين مصطلحين مهمين يمكن ان يحصل بعض الالتباس بينهما وهما طاقة تفكك الأصرة (bond dissociation energy) (D) وطاقة الأصرة (bond energy) (BE) . وتعرف طاقة تفكك الأصرة بانها الطاقة اللازمة لكسر أصرة معينة في جزيئة ذات ذرتين لتكوين ذرات (أو ذرات وجذور حرة) في حالتها المستقرة . ويمكن ان تكون الجزيئة متائلة الذرات (homonuclear) مثل A_2 أو متغايرة الذرات (heteronuclear) مثل AB :



(3.3)



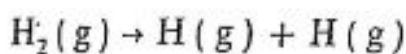
(4.3)

ويسمى التغير في الانثالي في هذه العملية بانثالي الأصرة (طاقة الأصرة) . وفي حالة الجزيئة ذات الذرتين فإن طاقة الأصرة تساوي طاقة التفكك أي أن

$$E(AB) = D(AB)$$

(5.3)

وللجزيئة AB_n (حيث ان جميع الاواصر n متائلة) فإن طاقة الأصرة تساوي $\frac{1}{n}$ من طاقة التفكك الى $A + nB$. ولناخذ بنظر الاعتبار التفاعل الآتي :



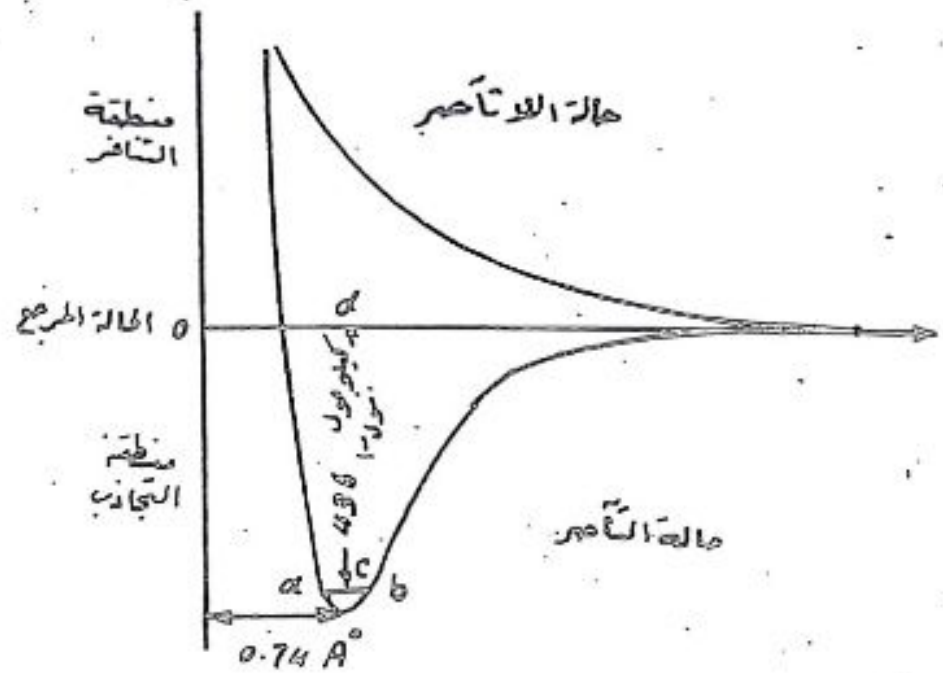
إن التغير في الانثالي لهذا التفاعل مقاس عند 298 k يساوي 436.0 كيلوجول ويمثل هذا التغير في الانثالي مقدار الطاقة التي يجب ان تجهز لكسر الأصرة H—H في مول واحد من جزيئات H_2 . ويظهر في الشكل (5.3) منحني طاقة الجهد للجزيئة H_2 . ولنبدأ بالسؤال الآتي : كيف تتكون الجزيئة . في البداية هناك ذرتا هيدروجين متباعدتان جداً بحيث لا يوجد تأثير في أي منها على الآخر . وكلما قصرت المسافة بين الذرتين كلما بدأت قوى التجاذب الكولومبية (بين الالكتران والنواة) وقوى التنافر الكولومبية (بين الالكتران والالكتران وبين النواة والنواة) بالتأثير في كل من النواتين .

وبما ان قوة التجاذب تصبح اكثر اهمية من التنافر فإن طاقة الجهد للنظام تقل بنقصان المسافة بين الذرتين . وتستمر هذه العملية الى ان تصل قوة التجاذب أقصى قيمة عندئذ فقط تتكون جزيئة الهيدروجين . إن اي نقصان اكثر في المسافة

يزيد من قوة التنافر وبذلك تزداد طاقة الجهد تدريجياً . وتشير الحالة المرجع التي تكون عندها طاقة الجهد صفراً (لاحظ الشكل 5.3) الى وجود ذرتي هيدروجين منفصلتين تماما . وتكون طاقة الجهد كمية سالبة في منطقة التجاذب وكمية سالبة في منطقة التنافر . لذا تنبث طاقة بشكل حرارة . نتيجة لتكوين الأصرة .

تمثل طاقة تفكك H_2 بالمسافة العمودية (cd) ما بين أوطاً مستوى من مستويات الطاقة الاهتزازية الى الحالة المرجع (عندما طاقة الجهد تساوي صفراً) . وينطبق الوصف نفسه على الجزيئة ذات الذرتين المتمايزتين .

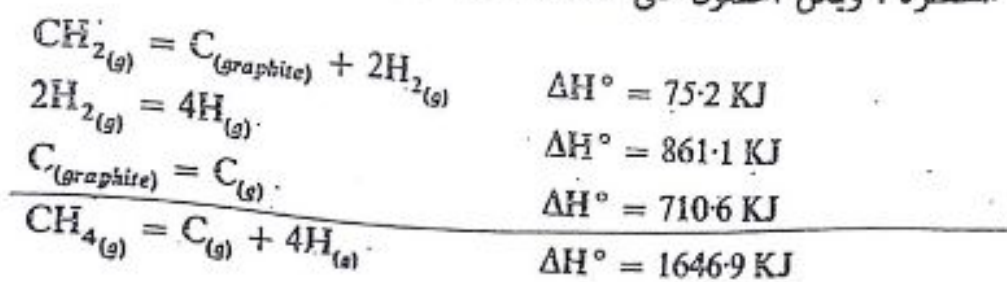
ويمكننا ربط موضوع طاقة تفكك الأصرة مع موضوع الطيف من خلال الشكل (5.3) الذي ناقشناه أعلاه ، آخذين بنظر الاعتبار طاقة تفكك الأصرة AB . بما أن المواد الناتجة والمتفاعلة هي في حالاتها المستقرة (ground state) فإن طاقة تفكك الأصرة تساوي التغير في الانثالي للتفاعل عند K_0° . اما طاقة الأصرة



الشكل (5.3) . منحنى طاقة الجهد لجزيئة ذات ذرتين . يمثل الخط الافقي (ab) أوطاً مستوى من مستويات الطاقة الاهتزازية .

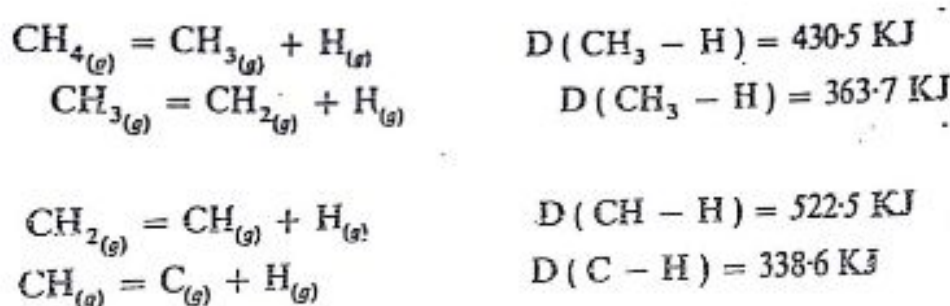
فتقاس عادة عند 298 مطلقة . وتمد طاقات الأصرة (AB) E عند 298 مطلقة للجزيئة ذات الذرتين وطاقة تفكك الأصرة (AB) D هي نفسها عدا الاختلاف في درجات الحرارة (حيث ان الاولى مقاسة عند 298 بينما الاخيرة مقاسة عند $K_0^\circ C$)

ويمكن توضيح الفرق بين الفكرتين بسهولة بالمثل الموضح: دناء لجزيئة الميثان .
 إن طاقة الأصرة $E(C-H)$ تساوي $\frac{1}{4}$ الطاقة اللازمة لقطع الأواصر الأربعة
 $C-H$ الى مالا نهاية بحيث تنتج اربع ذرات في حالاتها المستقرة وذرة كربون في
 حالتها المستقرة . ويمكن الحصول على الطاقة اللازمة وذلك بجمع التفاعلات الآتية :



لذا فإن طاقة الأصرة $E(C-H) = \frac{1646.9}{4} = 411.7$ كيلوجول

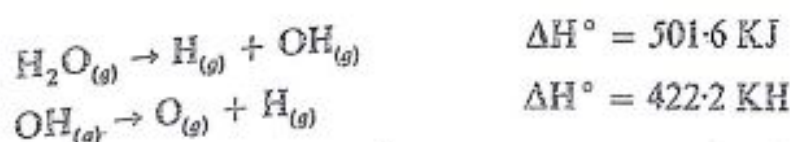
ويمكن مقارنة هذه النتيجة مع طاقة تفكك الأصرة المحسوبة من التفكك المتتابع
 لذرات الهيدروجين في الميثان .



ويلاحظ ان طاقات تفكك الأصرة $(C-H)$ جميعها مختلفة بسبب اختلاف
 تراكيب الجزيئات المتفككة الا ان مجموع طاقات تفكك الأواصر الأربعة يساوي
 أربعة اضعاف طاقة الأصرة وذلك لأن الحالات الابتدائية والنهائية في الحالتين هي
 نفسها :

$$\begin{array}{l} D(CH_3 - H) + D(CH_2 - H) + D(CH - H) + \\ D(C - H) = 4E(C - H) \end{array} \quad (6-3)$$

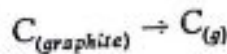
وهناك مثال آخر وهو تفكك الماء الى ذرات الهيدروجين والاكسجين عند
 25 م الذي يمكن كتابته بخطوتين كما يلي :



ويتمتع من هاتين المادتين أن كسر الأصرة $C-C$ في C_2H_2 يتطلب زيادة مقدارها 79.4 كيلو جول في طاقة الأصرة عما يتطلبه كسر الأصرة $O-H$ نفسها. وبدون شك أن طاقة تفكك الأصرة $O-H$ في المركبات الأخرى ستأخذ نمياً أخرى مختلفة لذلك واستناداً إلى ما تم سبق فقد جرت المادة أن يعطى معدل التيميئين لكي يمثل طاقة $O-H$ (وكما تظهر في الجداول).

وتحسب طاقات الأواصر للمواد الصلبة إما من المعلومات الحرارية أو بربط البلورات الحرارية بالنتائج الطيفية أو ملاحظة طيف الكتلة. مثلاً طاقة الأصرة $Si-Si$ يمكن الحصول عليها من الانثالي القياسية لتسامي السلكون عند 25 م. ويند حساب طاقة الأصرة $C-C$ من اعقد المشاكل وتعطى ΔH° لتسامي الكربون بالمعادلة:

$$\Delta H^\circ = 714.4 \text{ KJ}$$



نذا فإن عملية تسامي الكربون تكافيه تقريباً كسر آصرتين من نوع $C-C$ لأن طاقة الأصرة $C-C$ تساوي 83 كيلو مسرة. مول⁻¹، وبالتقريب تساوي نصف ΔH_{298}° للتسامي.

أما في حالة الجزئيات المتعددة الذرات التي تمتلك أنواعاً مختلفة من الأواصر فإنه لا يمكن حساب طاقات الأواصر بصورة مضبوطة لذلك فإن الحصول على قيم الطاقة اللازمة لكسر الأواصر في الجزئيات المتعددة الذرات تصبح أكثر تعقيداً، ولكن لسلسلة من المركبات يمكن التوصل لحساب طاقات الأواصر المختلفة بطريقة تمكن من الحصول على درجات التذرية لجميع المركبات في السلسلة وفي بعض الأحيان يمكن ربط نتائج التظيف بالنتائج الحرارية للحصول على طاقات الأواصر.

أن طاقات تفكك الأصرة معروفة لتعدد قليل فقط من الجزئيات المتعددة الذرات وقد هذه القيم مهمة في دراسة حركية التفاعلات والحسابات الأخرى. وعندما توجد الجزئيات باثنين أو أكثر من الهيئات الإلكترونية فإن استقراريتها تزداد وبذلك تحتاج إلى كمية كبيرة من الطاقة لتفكك الأصرة.

وتظهر في الجدول (7.3) قيم طاقات الأواصر لتعدد من الأواصر المعروفة. وتستخدم قيم طاقات الأواصر لحساب درجات التفاعل بافتراض أن التفاعل يتكون من خطوتين: الخطوة الأولى وهي تفكك المواد المتفاعلة إلى أجزاء (كسر الأواصر) والثانية هي تكوین النواتج من الأجزاء (تكوين الأواصر) لذا فإن:

الجدول (7.3) ممدد طاقات الأواصر (كيلو جول . مول⁻¹)

الاصرة	طاقة الأصرة	الاصرة	طاقة الأصرة
255	C - S	436.0	H - H
477	C = S	393	H - N
393	N - N	460	H - O
418	N = N	368	H - S
941.4	N ≡ N	326	H - P
176	N - O	568.2	H - F
209	N - P	430.9	H - Cl
142	O - O	366.1	H - Br
498.8	O = O	298.3	H - I
502	O - P	414	C - H
469	O = S	347	C - C
197	P - P	619	C = C
490	P = P	812	C ≡ C
268	S - S	276	C - N
351	S = S	615	C = N
150.6	F - F	891	C ≡ N
243	Cl - Cl	351	C - O
192.5	Br - Br	724	C = O
151.0	I - I	264	C - P

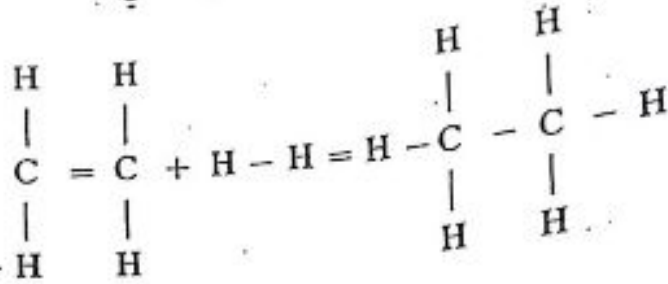
فإن :

$$\Delta H_T^\circ(\text{للتفاعل}) = \sum_j n_j BE_j - \sum_i n_i BE_i \quad (7.3)$$

حيث ان BE تمثل طاقة الأصرة ، n_i و n_j تمثلان عدد مولات الأواصر المتضمنة في التفاعل . أو بمعنى آخر تحسب حرارة التفاعل بإضافة طاقات الأواصر المنكسرة ويطرح منها طاقات الأواصر المتكونة في التفاعل .

المثال :

باستخدام طاقات الاواصر احس التغيير في الانثالي للفاعل الآتي :



يشتمل هذا التفاعل على كسر أصرة H—H وأصرة C = C وتكوين أصرتين C—H وأصرة C—C ، وتعطى طاقات الاواصر المذكورة أعلاه كما يلي :

$$\Delta H^\circ = 431.79 \text{ KJ} \quad \text{أصرة منكسرة H—H}$$

$$\Delta H^\circ = 606.68 \text{ KJ} \quad \text{أصرة منكسرة C = C}$$

$$\Delta H^\circ = - 336.8 \text{ KJ} \quad \text{أصرة متكونة C—C}$$

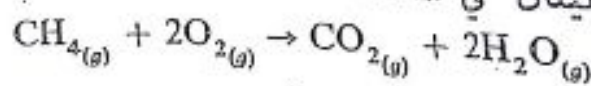
$$\Delta H^\circ = 2 \times - 413.4 \text{ KJ} \quad \text{أصرتان متكونتان (C—H)}$$

لذا فان ΔH_{298}° للتفاعل تعطى بـ :

$$\begin{aligned}
 & \Delta H_{298}^\circ [\Delta H^\circ (\text{H} - \text{H}) + \Delta H^\circ (\text{C} = \text{C})] - \\
 & [2\Delta H^\circ (\text{C} - \text{H}) + \Delta H^\circ (\text{C} - \text{C})] \\
 & = (431.79 + 606.68) - (2 \times 413.4 + 336.8) \\
 & = - 121 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{الطاقة المتحررة}
 \end{aligned}$$

المثال 7.3 :

احسب طاقة احتراق الميثان في المعادلة :



عند 298 K وضغط جو واحد باستخدام معدل طاقات الاواصر من الجدول (6.3) قارن نتائجك مع القيم المحسوبة من حرارة التكوين.

الحل : يبدأ أولاً بحساب عدد الأواصر المنكسرة للمواد المتفاعلة وعدد الأواصر المتكونة في النواتج .

المواد المتفاعلة :
4 أواصر C—H (طاقة الأصرة C—H = 414 KJ . mol⁻¹)

أصرتان O—O (طاقة الأصرة O=O تساوي 498.8 KJ . mol⁻¹)

مجموع الأواصر المنكسرة = 4 × (414) + 2 × (498.8) = 2653.6 KJ

النواتج :
أصرتان 2C=O (طاقة الأصرة C=O تساوي 724 KJ . mol⁻¹)

4 أواصر O—H (طاقة الأصرة O—H تساوي 460 KJ . mol⁻¹)

مجموع طاقات الأواصر المتكونة = 2 × (724) + 4 × (460) = 3288 KJ

وبذلك فإن انثالي التفاعل يعطى بـ :
$$\Delta H^{\circ} = \sum BE \text{ للنواتج} - \sum BE \text{ للمواد المتفاعلة}$$

$$= 2653.6 \text{ KJ} - 3288 \text{ KJ} = -634.4 \text{ KJ}$$

ومن معرفة قيم حرارات التكوين $\Delta H^{\circ}_{CO_2} = -393.5$ كيلو جول . مول⁻¹ ،
 $\Delta H^{\circ}_{CH_4} = -74.85$ كيلو جول . مول⁻¹ ، $\Delta H^{\circ}_{H_2O} = -241.83$ كيلو جول .
مول⁻¹ ، لذا فإن حرارة التفاعل يمكن أن تعطى بـ :

$$\Delta H^{\circ} = (2 \text{ mol})(-241.83 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1 \text{ mol})(-393.51 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (1 \text{ mol})(-74.85 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -802.3 \text{ KJ}$$

من مقارنة القيم لـ ΔH° المحسوبة بالطريقتين يتضح ان التطابق بين القيم ضعيف . وبصورة عامة يمكن القول انه كلما كان التفاعل باعثاً للحرارة كلما كانت القيم اكثر تقارباً .

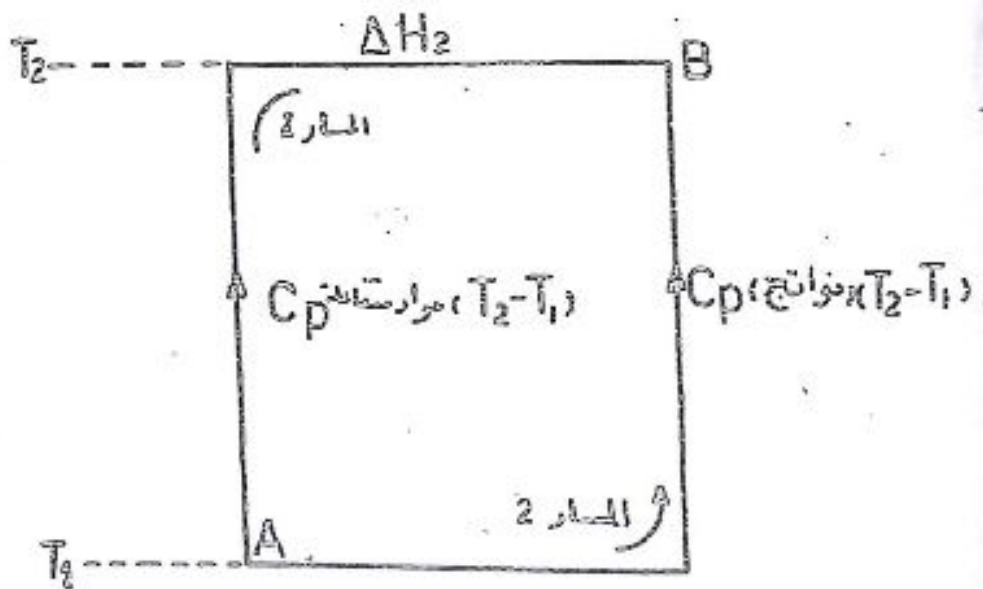
13.3 تغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة:

Changes of the heat of reaction with temperature

إن قيم حرارات التكوين والحرارات الأخرى والمتوفرة في اغلب الجداول الترموداينميكية مقاسة جميعها عند درجة حرارة 25° م. ويمكن حساب حرارة التفاعل من هذه القيم عند أي درجة حرارة أخرى بشرط ان تعرف قيم السمات الحرارية للمواد المتفاعلة والناجحة. ويمكن توضيح الطريقة في الشكل (6.3). افترض ان المواد المتفاعلة في الحالة A عند درجة حرارة T_1 وان النواتج عند الحالة B عند درجة حرارة T_2 . يتم الانتقال من الحالة A عند T_1 الى الحالة B عند T_2 بطريقتين أو بمسارين: الاول هو ان تسخن المواد المتفاعلة الى درجة حرارة T_2 ثم يسمح لها بالتفاعل عند هذه الدرجة العالية اما الثاني فيسمح فيه للمواد المتفاعلة بالتفاعل عند درجة الحرارة الواطئة T_1 ثم تسخن النواتج الى T_2 . وتعطى قيم ΔH لكل من المسارين بالآتي:

$$\Delta H (1 \text{ المسار}) = C_p (\text{للمواد المتفاعلة}) (T_2 - T_1) + \Delta H_2 \quad (8-3)$$

$$\Delta H (2 \text{ المسار}) = \Delta H_1 + C_p (\text{نواتج}) (T_2 - T_1) \quad (9-3)$$



الشكل (6.3) : اعتماد الانثالبي على درجة الحرارة

واستناداً الى القانون الاول في الترموداينمك فإن قيمة ΔH لا تعتمد على المسار ، لذا يجب ان تكون متساوية في كلا المسارين ، أي أن :

$$\Delta H (1 \text{ المسار}) = \Delta H (2 \text{ المسار})$$

لذا فإن

$$C_p (\text{مواد متفاعلة}) (T_2 - T_1) + \Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p (\text{نواتج}) (T_2 - T_1) \quad (10.3)$$

وبذلك فإن

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [\sum C_p (\text{نواتج}) - \sum C_p (\text{مواد متفاعلة})] (T_2 - T_1) \quad (11.3)$$

ويمثل كلٌّ من $\Delta H_1, \Delta H_2$ في هذه المعادلة حرارات التفاعل عند درجتى الحرارة T_1, T_2 . ويمثل $\sum C_p (\text{نواتج})$ و $\sum C_p (\text{مواد متفاعلة})$ مجموع السعات الحرارية للنواتج والمواد المتفاعلة على التوالي ويمكن كتابة المعادلة :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (12.3)$$

وعند استخدام هذه المعادلة (12.3) يفترض ان تكون قيم السعات الحرارية لكل من النواتج والمواد المتفاعلة ثابتة في مدى درجات الحرارة المطبق في الحسابات . واذا لم يكن ذلك صحيحاً فإنه من الضروري استخدام تعابير السعات الحرارية كدوال لدرجة الحرارة والمعبّر عنها بالمعادلة الآتية :

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (13.3)$$

ويمكن كتابة حدود السعة الحرارية C_p للمواد الناتجة والمتفاعلة كما في المعادلة 14.3 لكي نحصل على ΔC_p :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (14.3)$$

وبتعمييض المعادلة (14.3) في المعادلة التكاملية التالية :

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (15.3)$$

نحصل على مايلي :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT \quad (16-3)$$

ثم اجراء التكامل نحصل على :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) +$$

$$\frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \quad (17-3)$$

المثال 8.3 :

احسب حرارة تكوين $H_2O_{(g)}$ عند 90 م من حرارة تكوينه عند 25 م اذا علمت ان $(H_2) C_p = 6.9$ كيلوسعرة . درجة⁻¹ ، $(O_2) C_p = 7.05$ كيلوسعرة . درجة⁻¹ ، $(H_2O) C_p = 18$ كيلوسعرة . درجة⁻¹

الحل :



$$\Delta H_{363}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + [\Sigma C_{p_{prod}} - \Sigma C_{p_{react}}] (T_2 - T_1)$$

$$= -285.78 + [75.24 - (28.84 + \frac{1}{2} \times 29.47)] - (363 - 298)$$

$$= -283.73 \text{ k}$$

المثال (9.3) :

احسب التغير في الانثالي عند تسخين 24 جم ل N_2 من 300 k الى 1500 k تحت ضغط ثابت .

$$C_p = 26.95 + 5.9 \times 10^{-3}T - 3.36 \times 10^{-7}T^2 \quad (\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

الحل :

$$\Delta H = \int_1^2 dH = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$= n \int_{T_1}^{T_2} (26.95 + 5.9 \times 10^{-3}T - 3.36 \times 10^{-7}T^2) dT$$

$$= n [26.95 (T_2 - T_1) - \frac{5.9 \times 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) +$$

$$\frac{3.36 \times 10^{-7}}{3} (T_2^3 - T_1^3)]$$

$$= \frac{24g}{28g} \text{ mol} [26.95 (1500 - 300) + 2.95 \times 10^{-3} (1500^2 - 300^2)$$

$$+ 1.12 \times 10^{-7} (1500^3 - 300^3)]$$

$$= 0.86 \text{ mol} (32340 + 6372 - 334.8) \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 38377.2 \text{ J}$$

سائل

1- حرارة الاحتراق لمول واحد من سائل الايكلوهكسان (C_6H_{12}) تساوي -936.9 كيلوسعرة لكل مول عند 25 م احسب حرارة تكوينه تحت ضغط ثابت عند هذه الدرجة الحرارية .

2- احسب ΔH و ΔE لاحتراق 2 مول من حامض الخليك عند 25 م .

3- اذا كانت انثالي الاحتراق للكوكوز = -2808 جول . مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ عند 298 k . ماعدد الغرامات من الكوكوز اللازم استهلاكها أ - لصعود سلم ارتفاعه 3 متر ب - لتسلق جبل ارتفاع 3000 متر؟ افرض ان 25% من الانثالي تتحول الى شغل مفيد .

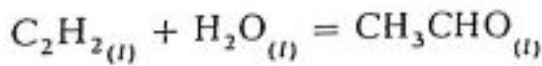
4- اذا كانت انثاليات الانصهار والتبخير للماء تساويان 6.01 كيلوجول . مول⁻¹ و 44.01 كيلوجول . مول⁻¹ عند 298 k على التوالي . من هذه القيم احسب انثالي التسامي للثلج .

5- ماهي حرارة تكوين الايكلوبنتان تحت حجم ثابت وتحت ضغط ثابت عند 25 م اذا علمت ان حرارة الاحتراق لمول واحد عند 25 م وتحت ضغط ثابت = 786.540 كيلوسعرة .

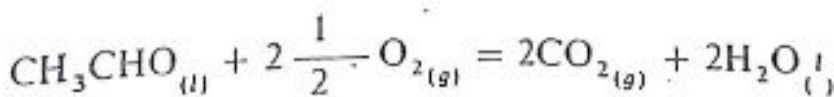
6- احسب الانثالي لتكوين $PCl_5(s)$ من المعلومات الآتية . عند 25 م :



7- احسب ΔH للتفاعل الآتي

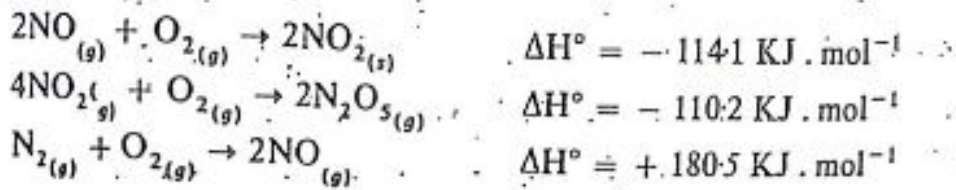


من المعلومات الآتية :

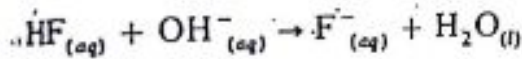


$$\Delta H^\circ = -1167 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

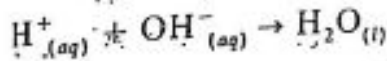
- 8- إذا علمت أن حرارات تكوين كل من التولوين وثاني اوكسيد الكربون والماء تعطى بالقيم : + 48.0 ، - 393.5 و - 286.0 كيلوجول . مول⁻¹ عند 298 K على التوالي . احسب كمية الحرارة المنبعثة عند حرق 10 غم من سائل التولوين كلياً تحت ضغط جوي ثابت .
- 9- احسب اثنائي التكوين لـ N₂O₅ من المعلومات الآتية :



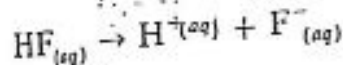
- 10- إذا كانت اثنائيات التكوين عند 298 K لـ HF_(aq) = 320.1 كيلوجول . مول⁻¹ ، لـ OH⁻_(aq) = -229.94 كيلوجول . مول⁻¹ ، لـ F⁻_(aq) = -329.11 كيلوجول . مول⁻¹ ولـ H₂O_(l) = -285.8 كيلوجول . مول⁻¹ . احسب اثنائي التعادل لـ HF_(aq) .



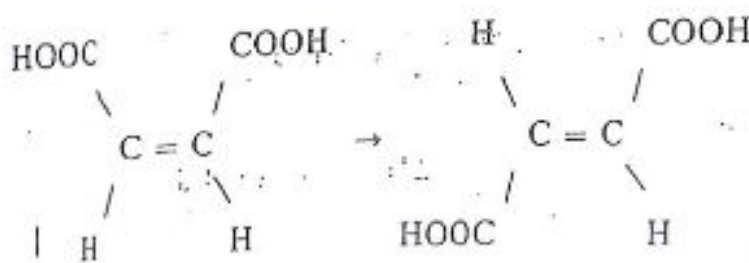
- ب- باستخدام القيمة - 55.83 كيلوجول . مول⁻¹ للتغير في اثنائي للتفاعل الآتي :



احسب التغير في اثنائي للتفكك :



- 11- إذا اعطيت اثنائيات الاحتراق لحمضي الفيومريك الماليك (الي ثاني اوكسيد الكربون والماء) بالقيم - 1336.0 كيلوجول . مول⁻¹ و - 1359.2 كيلوجول . مول⁻¹ على التوالي . احسب التغير في اثنائي لعملية التحور الآتية :



حامض المالك حامض الفيومريك

12- احسب ΔH_f° لتكوين H_2S عند 300 K اذا علمت ان

$$C_p(H_2) = 27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T \text{ (J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$C_p(S) = 22.2 - 0.42 \times 10^{-3}T \text{ (J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$C_p(H_2S) = 32.68 + 12.38 \times 10^{-3}T \text{ (J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

اذا علمت ان $\Delta H_f^\circ(H_2S)$ عند $450\text{ K} = 22.131$ كيلوجول مول⁻¹.

13- احسب حرارة تكوين غاز البروبان $C_3H_8(g)$ عند 200 M ، اذا علمت

ان حرارة التكوين لمول واحد عند 25 M تساوي -24.820 سعرة .

افرض ان C_p للبروبان في المدى المعطى لدرجات الحرارة تساوي

24.3 سعرة . مول⁻¹ ، درجة⁻¹ . السعة الحرارية للكربون تساوي

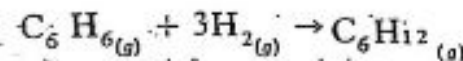
2.7 سعرة . مول⁻¹ . درجة⁻¹ والسعة الحرارية للهيدروجين تعطى بـ :

$$C_p(H_2) = 6.95 - 2.00 \times 10^{-4}T + 4.81 \times 10^{-7}T^2 \text{ cal. mol}^{-1}\text{.deg}^{-1}$$

14- اذا علمت ان ΔH_{298}° لاحتراق الهيدروجين ، البنزين والايكلوهكسان

تعطى بالقيم -57.8 ، -757.52 و -881.67 كيلوسعرة . مول⁻¹ على

التوالي . احسب ΔH_{298}° للتفاعل



ثم احسب ΔH للتفاعل نفسه عند 125 M اذا علمت ان السعات الحرارية

للبنزين $C_6H_6(g)$ ، لـ $C_6H_{12}(g)$ ، $H_2(g)$ تعطى بالآتي :

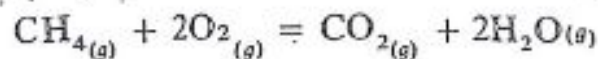
$$C_p^- = 2.8 + 0.059T \text{ (cal. deg}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \quad C_6H_6(g)$$

$$C_p^- = 2.6 + 0.096T \text{ (cal. deg}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \quad C_6H_{12}(g)$$

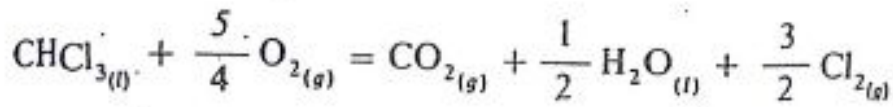
$$C_p^- = 6.9 \text{ (cal. deg}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \quad H_2(g)$$

في مدى درجات الحرارة 290 K الى 400 K .

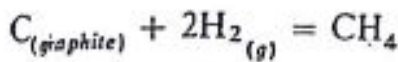
15- قارن اثنالبيات احتراق $CH_4(g)$ الى $CO_2(g)$ عند 298 K و 2000 K



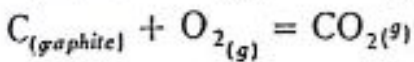
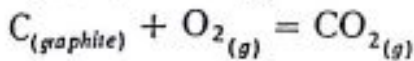
16- في المعادلات الآتية :



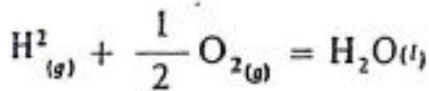
$$\Delta H^\circ = -89.2 \text{ Kal}$$



$$\Delta H^\circ = -17.88 \text{ Kal}$$

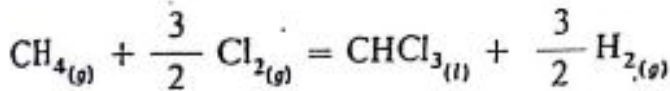


$$\Delta H^\circ = -94.051 \text{ Kal}$$

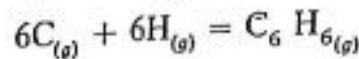


$$\Delta H^\circ = -68.315 \text{ Kal}$$

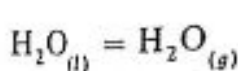
احسب ΔH_{298}° للتفاعل الآتي :-



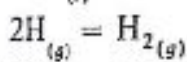
17- أ. - على افتراض ان البنزين يتكون من ست أواصر C-H وثلاث أواصر C-C وثلاث أواصر C=C ، ماهي قيم ΔH° لتكوين $\text{C}_6\text{H}_6(g)$ اذا علمت ان قيم طاقات الاواصر عند 25 م تساوي 415.9 ، 330.5 و 631.4 كيلوجول . مول⁻¹ على التوالي . ب - اذا علمت ان درجات التكوين عند 25 م لـ $\text{C}_6\text{H}_6(g)$ ، $\text{H}(g)$ ، $\text{C}(g)$ تعطى بالقيم 271.291 ، 52.095 و 19.820 كيلوسمرة . مول⁻¹ . احسب ΔH° للتفاعل :



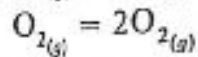
18- احسب معدل طاقة الأصرة O-H في الماء في المعلومات الآتية :



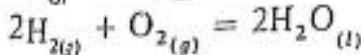
$$\Delta H^\circ = +40.6 \text{ KJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -435.0 \text{ KJ . mol}^{-1}$$

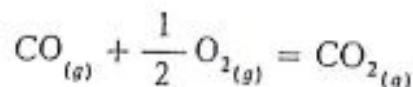


$$\Delta H^\circ = +489.6 \text{ KJ . mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -57.6 \text{ KJ . mol}^{-1}$$

19- احسب التغير في الانثاليبي عند 473 k للتفاعل :



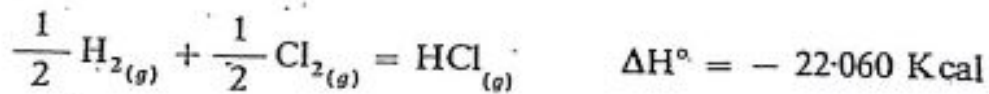
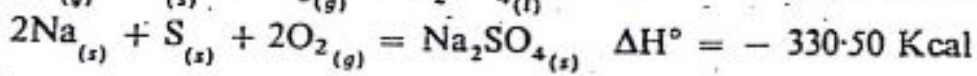
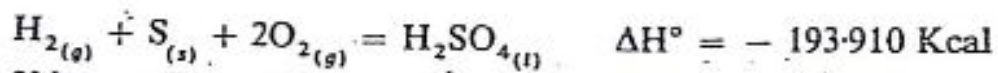
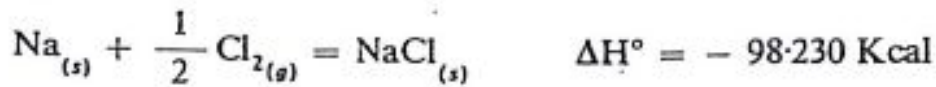
إذا علمت ان الاثنائي القياسية لتكوين $\text{CO}_{2(g)}$ و $\text{CO}_{(g)}$ عند 298
 تعطيان بالقيم -110.5 كيلوجول مول⁻¹ و -393.5 كيلوجول
 مول⁻¹ على التوالي .
 CO_2 ، CO مقاسه الجول . مطلقه⁻¹ . مول⁻¹ في المدى k298 الى 473
 تعطى بـ :

$$C_p^-(\text{CO}) = 26.53 + 7.70 \times 10^{-3}T - 1.17 \times 10^{-6}T^2$$

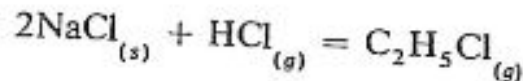
$$C_p^-(\text{CO}_2) = 26.78 + 42.26 \times 10^{-3}T - 14.23 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_p^-(\text{O}_2) = 25.52 + 13.60 \times 10^{-3}T - 4.27 \times 10^{-6}T^2$$

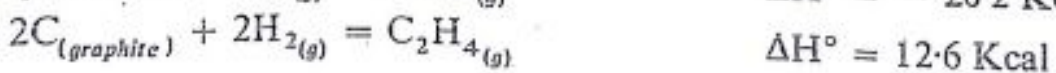
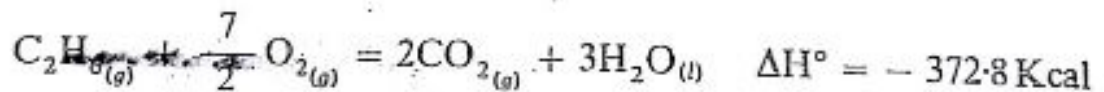
20- احراجات التفاعلات الآتية مقاسة عند 25 م اعطيت بـ :



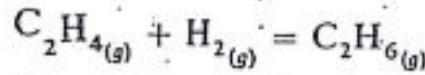
باستخدام المعلومات اعلاه احسب حرارة التفاعل الآتي تحت حجم ثابت
 وعند 25 م .



21- اعطيت قيم ΔH° عند 25 م وضغط 1 جو للتفاعلات الآتية :



أ - احسب ΔH لدرجة الاثيلين عند 25 م



ب - احسب حرارة احتراق الاثيلين عند 25 م .

ج - احسب ΔE للتفاعل في (أ) .

-22 احسب طاقة الأصرة C—I اذا علمت ان حرارة تكوين $CH_3I(g)$

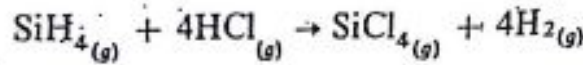
تساوي 3.1 كيلوسعرة . مول⁻¹ ، حرارة تكوين $H(g) = 52.095$

كيلوسعرة . مول⁻¹ ، حرارة تكوين $C(g)$ تساوي 71.291 كيلوسعرة .

مول⁻¹ وحرارة تكوين $I(g) = 25.535$ كيلوسعرة . مول⁻¹ ومعدل

طاقة الأصرة C—H تساوي . - 415.9 كيلوسعرة . مول⁻¹ ..

-23 احسب التغير في الانثالي للتفاعل :



اذا علمت ان طاقات الاواصر (S—H) = 76 كيلوسعرة . مول⁻¹ ،

(H—Cl) = 103 كيلوسعرة . مول⁻¹ ، (Si—Cl) = 87 كيلوسعرة .

مول⁻¹ و (H—H) = 102 كيلوسعرة . مول⁻¹ .

-24 احسب حرارة تبخر الماء عند 25 م . اذا علمت ان السعة الحرارية للماء

تساوي 4.18 جولاً . مطلقاً . غم⁻¹ ، السعة الحرارية لبخار الماء تحت

ضغط ثابت عند هذا المدى من درجات الحرارة تساوي 33.5 جول .

مطلقاً . مول⁻¹ ، حرارة تبخر الماء تساوي 2258 جول غم⁻¹

100 م .

-25 احسب حرارة تكوين غاز البروبان من عناصره (أ) تحت ضغط ثابت

(ب) تحت حجم ثابت اذا علمت ان حرارة احتراق البروبان = -

2220 كيلوجول . مول⁻¹ ، حرارة تكوين $H_2O(l) = -286.0$

كيلوجول . مول⁻¹ ، حرارة تكوين ثنائي اوكسيد الكربون = -

393.5 كيلوجول . مول⁻¹ مقاسة عند 298 K وضغط 1 جو .

-26 المنخفضت درجة حرارة منظم حراري مائي عند درجة حرارة 97 م في

غرفة درجة حرارتها تساوي 27 م وفي اوقات معينة تسربت 1000 سعرة

الى الغرفة خلال المازل للمنظم الحراري جد (أ) . التغير في الانتروبي للماء

في المنظم الحراري (ب) ما التغير في الانتروبي لهواء الغرفة (ج) هل ان

العملية عكسية أم غير عكسية ؟

الفصل الرابع
القانونان
الثاني والثالث

الفصل الرابع

القانون الثاني والثالث للثرموداينمك Second and Third laws of Thermodynamics

1.4 مقدمة

لقد نص القانون الاول في الثرموداينمك على حفظ الطاقة عندما تتحول من شكل لآخر إلا أنه لا يشير الى أية تحديدات حول هذه العملية . وهناك سؤال يطرح نفسه وهو هل ستحدث عملية ما أم لا ؟ ان القانون الاول لا يعطي جواباً على هذا السؤال ، لذا يجب ان نبحث عن دليل آخر لمدى التفاعل . نحن نعرف ان هناك كثيراً من العمليات التي لها اتجاه طبيعي (تلقائية) (spontaneous) ولو اننا اخذنا بنظر الاعتبار هذا النوع من العمليات لوجدنا ان هناك قوتين دافعتين في الطبيعة : قوة تحاول الدفع نحو تقليل أو نقصان الطاقة ما امكن ذلك والقوة الثانية هي استعداد المواد لكي تصبح اكثر عشوائية أو أقل انتظاماً . وهذه النقطة تعد المنطلق الاساسي الذي يرتبط من خلاله اتجاه العمليات بالقانون الثاني للثرموداينمك .

وعلى الرغم من إمكانية تحول الاشكال المختلفة من الشغل الى حرارة كلياً ، الا انه وجد ان جزءاً فقط من كمية الحرارة يمكن ان يتحول إلى شغل في العملية الدائرية ويجهز القانون الثاني بوسيلة لحساب اقصى قيمة يمكن ان يصلها هذا الجزء . كما ان القانون الثاني يعطي مقياساً لمعرفة ما اذا كانت العملية ستحدث تلقائياً أم لا لذا يعد ذا اهمية بالغة في الكيمياء .

ويرتبط جزء كبير جداً من علم الكيمياء ، بطريقة أو باخرى ، بمجال الاتزان وبقابلية النظم للسير باتجاه حالة الاتزان . وبعد الثرموداينمك المدخل الاساسي لدراسة مختلف الاتزانات . ولا يمكن الاعتماد على التغيرات في الطاقة الداخلية والانثالي لوحدهما مؤشرات للدلالة على قابلية سير التفاعل .

ان الكمية التي تجربنا فيما اذا كان التفاعل الكيميائي أو التغير الفيزيائي يمكن أن يحدث تلقائياً في نظام معزول هي الانتروبي . وتعد الانتروبي دالة لحالة النظام

مثل الطاقة الداخلية E، ان ادخال الانثروبي (S) يكمل مجموعة الكميات الترموداينميكية، إلا انه من المفيد ادخال الكميات A (طاقة هلمهولتز)، G (طاقة جيبس) و μ (المجهود الكيميائي) ويمكن ان تعرف جميع هذه الكميات بدلالة E، S، T، P و V.

4.4 العمليات التلقائية واللاتلقائية:

Spontaneous and non-spontaneous Processes

تتكون حياتنا اليومية من عدد وافر من العمليات الطبيعية الشائعة جداً بحيث أننا لا نتوقف عندها، لتتصرف اتجاهها. مثل جريان الماء في المنحدرات، سقوط صحن على الأرض وتناثر اجزائه، احتراق البترول بوجود الأوكسجين داخل مكنة السيارة لتكوين مزيج من الغازات العادمة التي تنتشر في الفضاء، تمدد الغاز ليلاً للجسم الذي يشغله، احتراق الماس لكي يغطي ثاني اوكسيد الكربون، عملية صدأ الحديد $(4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3)$ ، برودة اليدين عند لمس كرات من الثلج بسبب سريان الطاقة الحرارية من الجسم الساخن الى الجسم البارد بوليت هناك اية مادة في الكون يمكنها ان تكتسب طاقة حرارية من المحيط الابرد منها بصورة تلقائية. نحن نعلم ان هذه امور مسلم بها، إلا ان هذه الحقيقة البسيطة هي التي تعد الأساس في الانثروبي.

ويجب ان نتساءل لماذا لاتم العمليات المذكورة أعلاه باتجاه الماكس تلقائياً. هل يمكن للماء أن يضيع الى الاعالي من تلقاء نفسه؟ وهل اننا لو انتظرنا فترة كافية هل ستجمع قطع الصحن المتناثرة وتعود الى ماكانت عليه؟ هل يمكن لأول اوكسيد الكربون وثاني اوكسيد الكربون والماء التفاعل فيما بينها لتكوين البترول والاكسجين؟ هل يمكن للغاز ان يتقلص تلقائياً ليشغل حجماً أصغر؟ هل يمكن الحصول على الماس من تسخين ثاني اوكسيد الكربون وهل يمكن للصدأ ان يجرر الاوكسجين ويعود الى حديد غير صادئ. ومن الطبيعي ان يكون الجواب على هذه الاسئلة بالنفي اذ أنه لايمكن حدوث مثل هذه العمليات تلقائياً.

نحن نعرف ان الطاقة في كثير من الاحوال تتحول من شكل لآخر إلا ان الطاقة الكلية تكون ثابتة في جميع الاحوال. ويمثل سقوط الماء من المرتفعات تحول طاقة الجاذبية إلى طاقة حركية ومن ثم الى طاقة حرارية (يكتسب الماء 0.1 م عندما يسقط من ارتفاع 40 متراً). وتتحول الطاقة الكيميائية الى طاقة حرارية في اسطوانة مكنة البترول على الرغم من أن قسماً من هذه الطاقة يستهلك في عملية

انتشار الغازات المادمة المبردة . وفي اي من الحالات المذكورة أعلاه لم يتمكن القانون الاول من اعطاء جواب حول اتجاه هذه التفاعلات الشائمة المحدث:

اذن الحقيقة المروفة هي ان جميع العمليات التلقائية (التي تحدث دون مؤثر خارجي) لا يمكن ان تعكس نفسها تلقائياً ، ولكن يمكن القيام بذلك بتجهيز النظام بطاقة خارجية من المحيط وتدعي هذه العملية غير التلقائية . العمليات غير التلقائية يمكن ان تحدث بتجهيز بطاقة من خارج النظام كما في حالة رفع الماء الى الاعلى باستخدام مضخة أو نقل الحرارة من المستودع البارد الى المستوى الساخن كما في التلجيات .

إن جميع العمليات التلقائية التي تسمى أحياناً بالعمليات الحقيقية تشابه من ناحية واحدة وهي ان جميعها تؤدي بالانظمة الى حالة اتزان أو سكون أو بمعنى آخر تصل الى نهاية . أما العمليات غير التلقائية فإنها لاتصل الى نهاية لانها تعود ثانية وتعكس نفسها . لذلك هناك شيء ما في الوجود يحدد اتجاه التغير التلقائي ، وبما انه يمكن الحصول على الشغل في اي عملية تلقائية فإنه من الواضح ان حدوث التغير التلقائي يؤدي الى نقصان طاقة النظام وبالنتيجة يفقد النظام قابليته على اداء الشغل ، وبما ان الشغل اللازم للقيام بالعملية غير التلقائية يمكن تجهيزه من اي تغير تلقائي آخر فإنه من الواضح انه يمكن عكس العملية التلقائية بتجهيز شغل بطريقة ما من اية عملية تلقائية اخرى .

اذن السؤال الذي يطرح نفسه الآن : ما الشيء الذي يحدد التغير التلقائي؟ انه بالتأكيد ليس الطاقة الكلية اذ ان القانون الاول ، كما بينا ، ينص على حفظ الطاقة وان جميع التغيرات تحدث دون اية تغير في الطاقة الكلية ، إلا ان طاقة النظام تنجده دائماً نحو اقل قيمة .

وهناك سببان يبرران عدم امكانية اعتبار هذا النقصان مقياساً للتلقائية . أولاً ، في حالة تمدد الغاز تلقائياً نحو الفراغ يعد هذا التمدد ايزوثيرمياً اي انه ليس هناك تغير في الطاقة الداخلية للنظام على الرغم من ان العملية تعد تلقائية* . ثانياً ، لو كانت طاقة النظام تقل خلال العملية التلقائية ، فإن طاقة بقية الكون يجب ان تزداد بكمية ماثلة (لكي يتحقق القانون الاول) فلماذا نفصل جزءاً من الكون على آخر؟ هذا و ان الزيادة في طاقة المحيط هي عملية تلقائية مثلها ان عملية نقصان طاقة النظام هي تلقائية .

* في النظام الموزول ، حيث لا يوجد اي مؤثر خارجي ، تكون العمليات تلقائية

إن القانون الثاني يجهز بوسيلة للاستدلال. فيما إذا كان التفاعل الكيميائي تلقائياً تحت ظروف معينة. لذا سنبدأ موضوعنا أولاً بالاتجاه الطبيعي للمآكنات الحرارية ثم سنوضح دور الدالة الجديدة (الإنتروبي) في تحديد اتجاه التفاعلات.

3.4 القانون الثاني للثرموداينمك وصيغته العامة

Second law of Thermodynamics

إن أهم تطبيقات الثرموداينمك في الكيمياء هي باعطاء معلومات حول الاتزان في الأنظمة الكيميائية. فمعد مزج غازي النتروجين والهيدروجين مع بعضها وبوجود محفز فإن جزءاً من كل منهما سيتفاعل لتكوين الامونيا. وقد بين القانون الأول أن الطاقة الكلية للنظام والمحيط تبقى ثابتة خلال التفاعل إلا أنه لم يتمكن من بيان التراكيز النهائية عند الاتزان. وسوف نرى أن القانون الثاني تمكن من اعطاء هذه المعلومات. إن القانون الثاني هو ملخص لمجموعة تجارب، إلا أنها لا يمكن اثباتها وسوف نعدده فرضية يحكم عليها على أساس النتائج المشتقة منه.

في عام 1824 تمكن العالم السويدي سادي كارنوت من إيجاد الكفاءة النظرية لماكنة البخار وكانت هذه البداية الأولى لأحد أشكال القانون الثاني للثرموداينمك.

من خلال التجارب يمكن القول ببساطة أنه عند نقل حرارة من المستودع الساخن إلى المستودع البارد يمكن الحصول على شغل خارجي على المحيط باستخدام عملية دائرية، وإن نقل الحرارة بالاتجاه المعاكس يتطلب القيام بشغل على النظام.

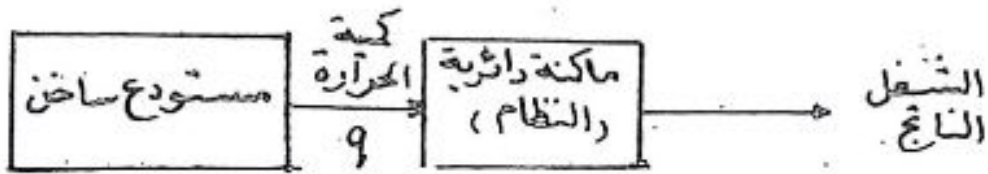
وقد عرف كلثن القانون الثاني بالصيغة التالية: من المستحيل استخدام العملية الدائرية لنقل الحرارة من المستودع الساخن وتحويلها إلى شغل دون أن تفقد كمية من الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم البارد.

بينما عرف كلاسيوس القانون الثاني كإيلي: من المستحيل استخدام العملية الدائرية لنقل الحرارة من الجسم البارد إلى الجسم الساخن دون اعطاء كمية من الشغل خلال العملية في الوقت نفسه.

إن نص كلاسيوس للقانون الثاني يستخدم لإثبات قاعدة كارنوت وهي أنه ليست هناك ماكنة حرارية يمكن أن تكون أكثر كفاءة من الماكنة التي تعمل بين

مستودعين حرارين ، وإن جميع المكائن الحرارية العكسية التي تعمل بين نفس المستودعين الحرارين لها نفس الكفاءة بغض النظر عن السائل المستخدم .

من الأدلة التي تثبت القانون الثاني هو فشل أي شخص في عمل ماكينة كالتالي في الشكل (1.4) إذ لو كانت مثل هذه الماكينة موجودة فهذا يعني أن الماكينة ستأخذ الطاقة من الجو وتحولها كلياً إلى شغل أي أن كفاءة الماكينة ستكون 100% وهذا غير ممكن وسنناقشه .



الشكل (1.4) : نظام غير طبيعي (لا يحقق القانون الثاني للترموديناميك) .

وهناك طرائق أخرى لتعريف القانون الثاني إلا أن جميع النصوص تعد متكافئة .

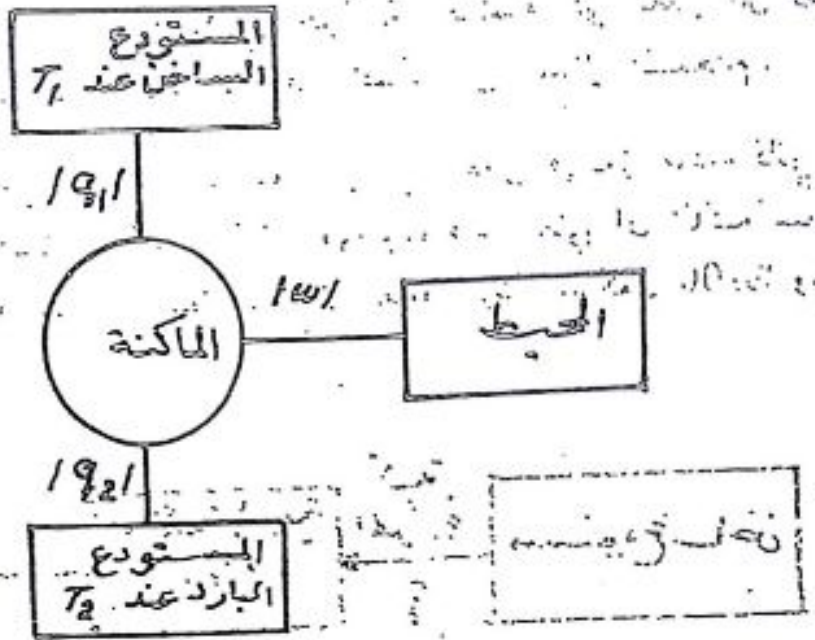
إن إدخال الانتروبي يؤدي إلى تعريف آخر للقانون الثاني وهو (في الانظمة المعزولة تم العمليات التلقائية باتجاه زيادة الانتروبي) .

4.4 دورة كارنوت : Carnot cycle

يمكن تحويل الحرارة جزئياً إلى شغل عند توفر مستودعين حرارين عند درجتين حراريتين T_1 و T_2 ويحصل على الشغل باستخدام غاز أو أي مادة مائلة في عملية دائرية بحيث تكون النتيجة النهائية فيها انتقال الحرارة من أحد المستودعين إلى الآخر وانجاز كمية معينة من الشغل . وفي هذه الحالة يكون النظام ممثلاً بالسائل أو (المادة المساعدة) المستخدمة .

وتعرف الماكينة الحرارية أنها الماكينة التي تستخدم الحرارة لتوليد الشغل الميكانيكي وذلك بوجود المادة المساعدة ، خلال عملية دائرية . وتظهر في الشكل (2.4) ماكينة كارنوت الحرارية .

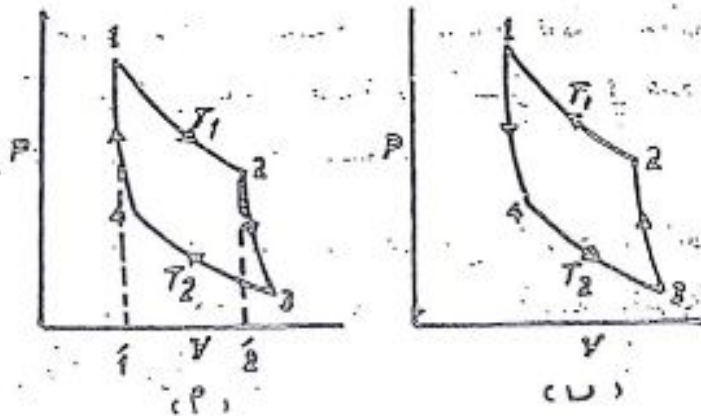
تشير الأسهم إلى أن الماكينة تأخذ في دورة واحدة كمية من الحرارة $|q_1|$ من المستودع ذي الدرجة الحرارة العالية وتعطي كمية من الحرارة $|q_2|$ إلى



شكل (2.4) : ماكينة كارنوت الحرارية

المستودع البارد وتقوم بشغل W على المحيط. وقد استخدمت القيم المطلقة لهذه الكميات وذلك لأن إشارات هذه الكميات الجبرية توضع باتفاق بما يتطلب في هذه الحالة أن تكون Q_1 موجبة و Q_2 سالبة و W موجبة.

وعندما تعمل ماكينة كارنوت الحرارية فإن الغاز المستخدم يمر في سلسلة من أربع خطوات يعود بعدها إلى حالته الأولية. وتتكون الماكينة في اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك يمكنه ان يقوم بشغل على المحيط كما يمكن للمحيط ان يقوم بشغل عليه. ان دورة كارنوت هي دورة عكسية وتتكون من أربع خطوات يمكن تمثيلها في الشكل (3.4)



الشكل (3.4) : دورة كارنوت أ. رسم P مقابل V لماكينة كارنوت ب. رسم P مقابل V لتلاجة كارنوت

ويمكن تلخيص هذه الخطوات بالآتي:

- 1- الخطوة الأولى: التمدد الأيزوثيرمي العكسي للغاز تحت درجة حرارة ثابتة T_1 من الحالة 1 إلى الحالة 2. حيث ينجز المكبس خلال هذه الدورة شغلاً $|w_{12}|$ على المحيط ويمتص حرارة $|q_1|$ بواسطة الغاز من المستودع ذي الدرجة الحرارية العالية. لاحظ إن w_{12} سالب (حسب الاتفاق إن w هو الشغل المنجز من النظام) ويعطى w بالمعادلة:

$$w_{12} = - \int_1^2 P dV \quad (1.4)$$

ولفرض التأكد من أن انتقال الحرارة عكسي فإن درجة حرارة الغاز تكون أقل من درجة حرارة المستودع العالي درجة الحرارة T_1 بكمية متناهية من الصفر.

- 2- الخطوة الثانية: التمدد الأديباتي العكسي للغاز من الحالة 2 إلى الحالة 3. في هذه الخطوة يمكننا أن نتخيل إن المكبس والأسطوانة معزولان بحيث لا يوجد امتصاص أو فقدان في الحرارة. ويستمر التمدد إلى أن تنخفض درجة حرارة الغاز إلى درجة T_2 ، وخلال هذه الخطوة من التمدد ينجز المكبس شغلاً مقداره $|w_{23}|$ على المحيط ويعطى بـ:

$$w_{23} = - \int_2^3 P dV \quad (2)$$

- 3- الخطوة الثالثة: التقلص الأيزوثيرمي العكسي للغاز من الحالة 3 إلى الحالة 4. خلال هذه الخطوة ينجز المحيط شغلاً مقداره $|w_{34}|$ على الغاز وتتسرب كمية من الحرارة $|q_2|$ من الغاز إلى المستودع ذي الدرجة الحرارية المنخفضة. كمية الحرارة الممتصة من قبل الغاز q_2 سالبة. وتبقى درجة حرارة الغاز أعلى من درجة حرارة المستودع الواطيء T_2 بكمية متناهية في الصفر لكي يكون انتقال الحرارة عكسياً.

$$w_{34} = - \int_3^4 P dV \quad (3.4)$$

- 4- الخطوة الرابعة: التقلص الأديباتي العكسي للغاز من الحالة 4 إلى الحالة 1. وفي هذه الخطوة تكتمل الدورة وذلك برجع الغاز ثانية إلى الحالة الأولى عند درجة حرارة T_1 . وفي هذه الخطوة من التقلص يكون الشغل w_{41} على الغاز.

$$\omega_{41} = - \int_4^1 P dV$$

(4.4)

وبذلك فإن الشغل المنجز في دورة كارنوت يعطى بالمساحة تحت الرسم البياني لـ P مقابل V لتلك الخطوة. مثلاً الشغل المنجز في الخطوة الأولى من دورة كارنوت يعطى بالمساحة 1212 وبطرح المساحات تحت الرسوم PV (أو الشغل) لعمليتي التقلص من عمليتي التمدد يمكننا أن نرى أن الشغل المنجز في دورة كارنوت (الشكل 3.4) يعطى بالمساحة 4321. وبما أن الغاز يعود إلى حالته الابتدائية فإن

$$\Delta E = 0 = q_2 + q_1 \quad (5.4)$$

وبذلك فإن

$$\omega = q_2 + q_1 \quad (6.4)$$

إن كمية الحرارة q_2 الممتصة عند درجة حرارة عالية التي تحولت إلى شغل تدعى بكفاءة الماكينة الحرارية :

$$\frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{\omega}{q_2} = \text{الكفاءة.} \quad (7.4)$$

ويمكن حساب كفاءة دورة كارنوت مباشرة باستخدام 1 مول من الغاز المثالي. وبما أن الطاقة الداخلية للغاز المثالي لا تعتمد على الحجم فإن كمية الشغل المنجز في عملية التمدد الايزوثيرمي للغاز المثالي تساوي كمية الحرارة الممتصة. فإذا ازداد حجم الغاز من V_1 إلى V_2 عند درجة حرارة T_2 ، فإن كمية الشغل المنجز يعطى بـ :

$$\omega_1 = q_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.4)$$

وفي عملية التقلص الايزوثيرمي العكسي عند T_1 يجب القيام بشغل على الغاز وتعطى كمية الشغل ω_2 الذي يقوم به الغاز وكمية الحرارة الممتصة q_2 بـ

$$\omega_2 = q_2 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (9.4)$$

ومن الخطوات الادبياتية سيكون لدينا من المعادلة التالية :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

مايلي :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

(10.4)

و

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

(11.4)

وبمساواة المعادلتين (10.4) و (11.4) واخذ الجذر $(\gamma - 1)$ نحصل على

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

وبضرب الطرفين في الوسطين :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

(12.4)

وبالتعويض عن $\frac{V_4}{V_3}$ من المعادلة (12.4) في المعادلة (9.4) ثم بقسمة (8.4) على (9.4) نحصل على

$$\frac{q_1}{q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$$

(13.4)

لذا فان كفاءة ماكينة كارنوت الحرارية باستخدام غاز مثالي تعطى بـ :

$$\eta = \frac{w_{max}}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times 100$$

(14.4)

و

$$\eta = \frac{w_{max}}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100$$

حيث ان T_h درجة حرارة المستودع التالي ، T_c درجة حرارة المستودع
الواطيء

وبما ان هذه الدورة هي دورة عكسية فان الشغل الناتج هو اقصى شغل كما ان
الكفاءة هي الكفاءة القصوى

1.4.4 ثلاجة كارنوت : Carnot Refrigerator

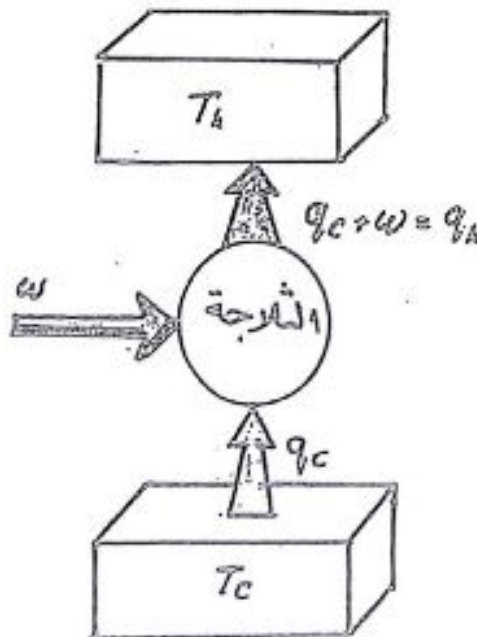
يمكن الحصول على التبريد وذلك بتدوير دورة كارنوت بالاتجاه المعاكس والمبين في الشكل (3.4 ب) أي إن الخطوة بالتسلسل 12341 . وتمثل الخطوة الأولى التمدد الأديباتي العكسي من الحالة 1 إلى الحالة 4 .

والخطوة الثانية تمثل التمدد الأيزوثيرمي العكسي وفيه تمتص كمية من الحرارة q_2 من المستودع ذي الدرجة الحرارية المنخفضة . والخطوة الثالثة هي التقلص الأديباتي العكسي من الحالة 3 إلى الحالة 2 . والخطوة الأخيرة هي التقلص الأيزوثيرمي العكسي الذي تعطى فيه كمية من الحرارة $|q_1|$ إلى المستودع الساخن عند درجة الحرارة العالية T_1 . وفي حالة الثلاجة المنزلية فإن المستودع ذا الدرجة الحرارية العالية هو عبارة عن هواء الغرفة ، ويظهر أسلوب سريان الشغل والحرارة في الثلاجة كما في الشكل (4.4) حيث يبدو أن ماكينة الثلاجة تقوم ببذل جهد (شغل) لضخ الحرارة من المستودع البارد إلى المستودع الساخن وذلك من خلال انجاز كمية من الشغل على الغاز باستخدام مكبس وتعطى كفاءة الثلاجة بالآتي

$$\eta = \frac{\omega_{max}}{q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \times 100$$

أو

$$\eta = \frac{\omega_{max}}{q_c} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \times 100$$



الشكل (4.4) : سريان الشغل والحرارة في الثلاجة

المثال (1.4):
احسب كفاءة ماكينة كارنوت الحرارية التي تعمل ما بين 0°C و 500°C .

الحل:
بتطبيق المعادلة:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100$$

الماكينة الحرارية

$$= \frac{773 \text{ K} - 273 \text{ K}}{773 \text{ K}} \times 100$$

$$= 64.7\%$$

المثال (2.4):

احسب الكفاءة القصوى للتلاجة تعمل ما بين الدرجتين الحراريتين 10°C و 25°C (درجة حرارة التلاجة) و 25°C (درجة حرارة الغرفة). ماهي اقل كمية من الشغل يجب انجازها لازالة 100 جول من الحرارة من داخل التلاجة.

الحل:
بتطبيق معادلة كفاءة التلاجة

$$\eta = \frac{\omega_{max}}{q_c} = \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

$$\eta = \frac{298 \text{ K} - 263 \text{ K}}{263 \text{ K}} = 13.3\%$$

أما كمية الشغل المطلوب انجازه لازالة الحرارة فيمكن حسابه من

$$\eta = \frac{\omega}{100 \text{ J}}$$

$$0.133 = \frac{\omega}{100 \text{ J}} \text{ or } \omega = 13.3 \text{ J}$$

2.4.4 الإنتروبي Entropy

الإنتروبي هي كمية ترموداينميكية ذات صفة شمولية ، وقد اكتشفت من العالم كلاسيوس في 1854 . وكما بينا سابقاً فإن الخاصية الشمولية هي الخاصية التي تعتمد على كمية المادة في النظام ومثال لذلك الخواص الشمولية مثل الحجم (V) والطاقة (E) . إن الإنتروبي هي دالة الحالة النظام وتمثل بالكمية $\frac{dq}{T}$ حيث

ان T هي درجة حرارة المحيط ، وإذا كان كل من النظام والمحيط لهما نفس درجة الحرارة فان T في هذه المعادلة تمثل درجة حرارة النظام . وقد دلت الابحاث ان

التعامل مع الكمية $\frac{dq}{T}$ افضل من التعامل مع q نفسها . وتمثل ΔS التغير في الإنتروبي . ان هذه الدالة تمتلك الخواص التالية :

للعملية المكسبة $\frac{dq}{T} \equiv dS$ (في هذه العملية يكون التغير في الإنتروبي مساوياً الى التغير في كمية الحرارة مقسوماً على درجة الحرارة) . للعملية غير العكسية $\frac{dq}{T} < dS$ (في هذه العملية يكون التغير في الإنتروبي اكبر من الحد $\frac{dq}{T}$) ان استخدام dq بدلاً من dq يذكر بان q هي ليست تفاضلاً تاماً لأنها تعتمد على المسار المستخدم .

وفي هذه المرحلة يمكن الإشارة الى امكانية الاستفادة من هذه الدالة في معرفة امكانية حدوث تفاعل ما كيميائياً او فيزيائياً وهل بالامكان الانتقال من الحالة أ الى الحالة ب ، وللإجابة على ذلك يتم حساب التغير الكلي الحاصل في الإنتروبي او ما يطلق عليه بـ ΔS_{univ} ثم يمكن الاستفادة من التغيرات الواردة في الجدول (1.4) أدناه :

الجدول (1.4) علاقة الإنتروبي بنوع التفاعل

نوع التفاعل	ΔS_{univ}
التفاعل يسير تلقائياً من الحالة أ الى الحالة ب	موجبة
التفاعل في حالة اتزان ولا يحدث اي عملية تلقائية	صفر
التفاعل يميل للسير تلقائياً في الاتجاه المعاكس اي من الحالة ب الى الحالة أ	سالبة

ويتضح من الجدول اعلاه انه عندما تحدث عملية تلقائية في نظام معزول تزداد الانتروبي دائماً .

ان وحدة الانتروبي هي و- " " رمة على درجة الحرارة وتستخدم عادة وحدة السعرة لكل درجة .

ان التغير في الانتروبي لتغير ما في الحالة لا يعتمد على المسار لذا فان التغير في الحالة 1 الى الحالة 2 يعطى بالمعادلة :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev.}}{T} \quad (22-4)$$

ان اي مسار عكسي بين الحالتين 1 و 2 يعطي نفس قيمة التكامل ، وبما ان S لها خاصية شمولية (تعتمد على كتلة النظام) لذا يمكن تطبيق المعادلة اعلاه على النظام مهما كان حجمه . ومع ذلك فعند حساب التغيرات في الانتروبي للانظمة الكيميائية فاننا نستخدم S بوحدات جول لكل مولى . وبما ان S هي دالة لحالة النظام فان التكامل لهذه الكمية في العملية الحلقية (كما في دورة كارنوت) تساوي صفرأ :

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{rev.}}{T} = 0 \quad (22-5)$$

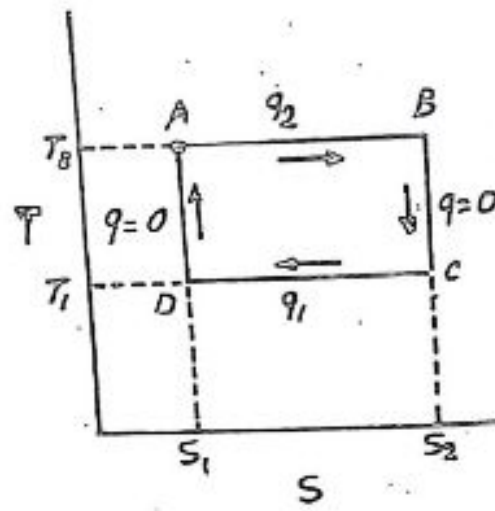
من خلال الشرح السابق يتضح ان القانون الثاني يتعلق بدراسة التغير في الانتروبي ΔS وليس S (الانتروبي المطلقة) التي سنناقشها في القانون الثالث ويمكن الخروج بصيغة اخرى للقانون الثاني بما سبق وهي :

« العمليات التلقائية تكون دائماً مصحوبة بزيادة في الانتروبي »

3.4.4 التغيرات في الانتروبي في دورة كارنوت

Entropy changes in carnot cycle

هناك العديد من العمليات العكسية التي يمكن فيها حساب التغير في الانتروبي بصورة مباشرة . واذا أخذنا بنظر الاعتبار التغيرات في الانتروبي في دورة كارنوت العكسية فاننا يمكننا بسهولة اشتقاق الكفاءة القصوى للماكينة الحرارية . وقد وضحت الخطوات برسم درجة الحرارة مقابل الانتروبي كما في الشكل (5.4) .



الشكل (5.4) : تمثيل دورة كارنوت بدلالة درجة الحرارة والانتروبي

ان رسم S-T لدورة كارنوت العكسية يمد سهلاً اذ تمثل الخطوات الايزوثرمية بالخطوط الافقية والخطوات الادياباتيية العكسية بالخطوط العمودية ، وبما أن $q = 0$ فان الانتروبي ثابتة .
 بما ان الغاز يعود الى حالته الاولى فان التغير الكلي في الانتروبي للغاز في الخطوات الاربع يساوي صفرأ وباستخدام المعادلة $\left(\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T} \right)$ يمكننا اعطاء التغير في الانتروبي للغاز كما يلي :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0 \\ &= \frac{q_2}{T_2} + 0 + \frac{q_1}{T_1} + 0 = 0 \end{aligned} \quad (24.4)$$

بما ان $\Delta E = 0$ للدورة $q_2 + q_1 = \omega$ ، وبتعويض المعادلة (13.4) نحصل على

$$\frac{\omega_{max}}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

وهي نفس المعادلة (14.4)

5.4 حساب التغيرات في الانتروبي

Calculation of entropy changes

1.5.4 التغيرات في الانتروبي في العمليات اديباتية :

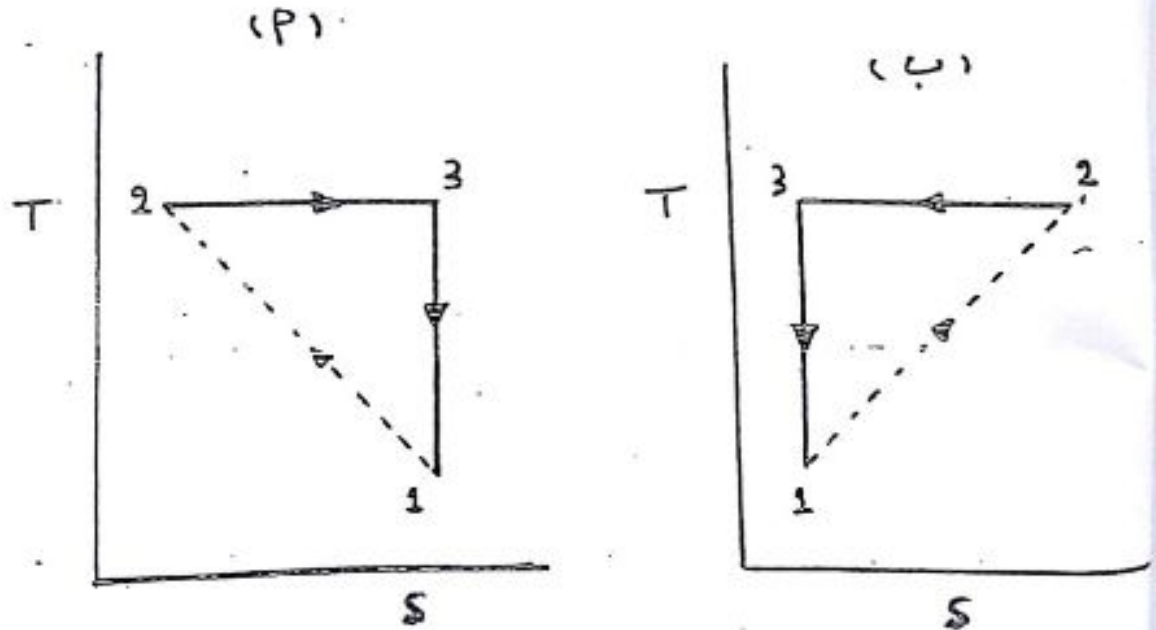
Charges in Entropy in Adiabatic processes

في النظام المعزول لانفقد أو تكتسب اي كمية من الحرارة اي بمعنى آخر $dq=0$ ومن هذا التعريف فإن $(ds = 0)$ للعمليات اديباتية العكسية . وعند التغير من حالة اولية الى حالة نهائية فإن $\Delta s = 0$ ، اذا كانت العملية اديباتية عكسية . والآن ماذا يحدث لو كانت العملية اديباتية غير عكسية ؟ للجواب على هذا السؤال سوف نفرض ان لدينا عمليتين اديباتيتين غير عكسيتين ، في العملية الاولى تزداد الانتروبي وفي الثانية تقل الانتروبي .

وتوضح العمليتان غير العكسيتين في الشكل (1.5.4) و (ب) بالخطوط المنقطه ، وتشير هذه الخطوط المنقطه ان الحالات الوسطية للعملية غير العكسية غير معروفة وان المسار قد رسم اعتباطاً بشكل خط مستقيم . اما المارات المرسومة بالخط الصلب فهي مسارات عكسية . ولكلا الشكلين $\Delta E = 0$ للدورة ، وبذلك فان القانون الاول يمكن ان يعطى بالآتي :

$$\omega_{12} + \omega_{23} + \omega_{31} + q_{23} = 0$$

(2.5.4)



الشكل (6.4) : احتمالان لعمليتين اديباتيتين غير عكسيتين من الحالة 1 الى الحالة 2 مع الرجوع العكسي .

وذلك لان كلتا العمليتين غير العكسيتين وكذلك الخطوة 3-1 في كلتا الحالتين هي اديباتية . بينا الخطوة 2-3 ايزوثرمية (T ثابتة) . وكما بينا سابقاً فإن كمية الحرارة يمكن ان تكون موجبة أو سالبة فاذا كانت Q_{23} موجبة كما في الشكل (6.4) فهذا يعني ان كمية من الحرارة ستمتص من النظام في العملية الايزوثرمية وتتحول كلياً الى شغل . ويعد هذا مخالفاً للقانون الثاني لذا فان العملية المبينة في الشكل (5.4) لا يمكن حصولها استناداً الى القانون الثاني .

واذا كانت Q_{23} سالبة * ، فهذا يعني ان هناك كمية من الحرارة تسيب من النظام في العملية الدائرية التي ينجز فيها شغل على النظام . وبين الشكل (5.4) تحول الشغل الى حرارة وهذا مسموح به في القانون الثاني . بما ان الانتروبي تزداد في التغير الاديباتي غير العكسي من الحالة 1 الى الحالة 2 لذا يمكننا ان نستنتج للعملية الاديباتية :

$$\Delta S_{\text{اديباتي}} \geq 0 \quad (25.4)$$

حيث ان اشارة المساواة تنطبق اذا تمت العملية عكسياً اما اشارة اللامساواة فإنها تنطبق اذا كانت العملية غير عكسية . إن التغير الاديباتي من الحالة 1 الى الحالة 2 والمبين في الشكل (5.4) هو تغير طبيعي في نظام معزول ، وإن حقيقة ازدياد الانتروبي تعطينا مقياساً للعملية التلقائية (غير العكسية) ، أو من وجهة نظر اخرى ، يمكننا ان نستنتج انه عند حدوث تغير غير عكسي (تلقائي) في نظام معزول تزداد الانتروبي .

هذا اذا اخذنا بنظر الاعتبار التغير في الانتروبي للنظام ΔS_{sys} . إلا انه يجب ان يؤخذ التغير في الانتروبي لكل من النظام والمحيط ΔS_{total} (التغير في الانتروبي الكلية) وبذلك يصبح لدينا للنظام الاديباتي .

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0 \quad (27.4)$$

* راجع الجدول (3.2) الفصل الثاني في القانون الأول حول اشارات q و w .

2.5.4 التغيرات في الانتروبي في العمليات الايزوثرمية

Changes in Entropy in Isomermal processes

سوف نأخذ الآن بنظر الاعتبار عمليات بسيطة يمكن فيها حساب التغيرات في الانتروبي بصورة مباشرة ويمكن القول ان هذه الحالة هي اسهل حالات حساب التغيرات في الانتروبي.

إن انتقال الحرارة من جسم لآخر عند حصول انخفاض متناه في الصغر في درجة الحرارة يعد تغيراً عكسياً ، وذلك لانه يمكن عكس اتجاه سريان الحرارة وذلك باجراء تغير متناه في درجة حرارة احد الجسمين .. مثلاً ذوبان الثلج عند درجة انصهاره وتبخير السائل تحت ضغط جزئي ثابت للمادة مساوياً الى ضغط بخاره تعد امثلة حول التبدلات الايزوثرمية التي يمكن عكسها باجراء تغير صغير في درجة الحرارة . وبما ان T ثابتة ، لذا يمكن اجراء التكامل للمعادلة

$$\left(ds = \frac{dq_{rev}}{T} \right) \text{ لنحصل على}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev.}}{T} \quad (28.4)$$

حيث ان $q_{rev.}$ تمثل كمية الحرارة المتصة في التبدل العكسي . وبما ان الضغط ثابت في هذه العملية فإن كمية الحرارة $q_{rev.}$ تساوي التغير في الانتالبي ΔH .
لذا فإن

$$\Delta S_{sys} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{q_{rev.}}{T} \quad (29.4)$$

ويمكن استخدام هذه المعادلة لحساب التغير في الانتروبي للتسامي أو عند تحول صلب من شكل لآخر . وبما ان الحرارة المتصة من النظام تساوي الحرارة المفقودة من المحيط فإن التغير في الانتروبي للمحيط تساوي التغير في الانتروبي للنظام ولكن بإشارة سالبة اي ان :

$$\Delta S_{sur} = - \frac{q_{rev.}}{T} \quad (30.4)$$

لذا فإن التغير في الانتروبي الكلية ($\Delta S_{univ.}$) لعملية الايزوثرمية العكسية تكون

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0 \quad (31.4)$$

أما إذا كانت العملية الأيزوثرمية غير عكسية فإن:

$$\Delta S_{surr} > \frac{q_{sys}}{T} \quad (32.4)$$

وبذلك فإن التغير في الانتروبي الكلية للعملية الأيزوثرمية غير العكسية

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} > 0$$

وبصورة عامة بالعملية الأيزوثرمية (العكسية وغير العكسية) فإن

$$\Delta S_{surr} \geq \frac{q_{rev}}{T} \quad \Delta S_{univ} \geq 0 \quad (33.4)$$

إن هذه المعادلة (33.4) تعد مهمة وتمثل صيغة نائفة للقانون الثاني للترموديناميك مكافئة لصيغة كلايوس.

المثال (3.4)

يفلي سائل الهكسان الاعتيادي عند 68.7°م وعند ضغط 1.01325 بار وحرارة تبخره تحت ضغط ثابت وعند هذه الدرجة تساوي 28,850 جول/مول. احسب التغير في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية.

الحل:

العملية عكسية، التغير في الانتروبي للنظام

$$\Delta S_{sys} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{28,850 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{341.8 \text{ K}} = 84.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

للمحيط:

$$\Delta S_{surr} = -84.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{univ} = 84.41 + (-84.41) = 0$$

المثال (4.4):

احسب التغير في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية للتمدد الأيزوثرمي العكسي لمول من الغاز المثالي من 0.01 م³ إلى 0.10 م³ عند 298 K.

الحل :
التغير في الانتروبي للنظام :

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$q_{rev} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{لذا فإن } (\Delta E = 0) \text{ ، لعملية الايزوثرمية}$$

وبذا فإن

$$\Delta S = 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303 \times (1.0 \text{ mol}) (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \log \frac{0.10}{0.01}$$

$$= 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (E . u)}$$

التغير في الانتروبي للمحيط :

$$\Delta S_{surr} = - 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= - 19.14 \text{ E u}$$

الانتروبي الكلية :

$$\Delta S_{univ} = 19.14 + (- 19.14) = 0$$

3.5.4 التغير في الانتروبي مع درجة الحرارة

Entropy changes with Temperature

يمكن حساب الزيادة في الانتروبي للنظام بسبب زيادة درجة الحرارة على اعتبار ان التغير في درجة الحرارة يمكن أن يتم بصورة عكسية . ان كمية الحرارة الممتصة لكل مول من المادة في كل خطوة متناهية في الصغر تساوي حاصل ضرب السعة الحرارية في الفرق في درجات الحرارة dT ، لذا فإن

$$dS = \frac{CdT}{T}$$

(34.4)

وبتكامل المعادلة (34.4) بين T_2, T_1 نحصل على:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} \quad (35.4)$$

وإذا كانت C لا تعتمد على درجة الحرارة فإن

$$S_2 - S_1 = C (\ln T_2 - \ln T_1) = C \ln \frac{T_2}{T_1} = 2.303 C \log \frac{T_2}{T_1} \quad (36.4)$$

أن الحقيقة المعروفة وهي أن الانتروبي تكون دائماً أكبر عند درجات الحرارة العالية تتفق تماماً مع زيادة عشوائية حركة الجزيئات عند الدرجات الحرارية العالية. أن هذه المعادلة يمكن تطبيقها تحت ضغط ثابت أو تحت حجم ثابت. فإذا تمت عملية التسخين تحت ضغط ثابت عندئذٍ تستخدم C_p وإذا تمت تحت حجم ثابت تستخدم C_v .

المثال (5:4):

احسب التغيرات في الانتروبي عند تسخين 1 مول من الفضة من 298 K إلى 1500 K مطلقاً تحت ضغط ثابت إذا تمت العملية (أ) عكسياً (ب) لا عكسياً وذلك بوضع الفضة في قرن عند 1500 K، إذا علمت أن معدل السعة الحرارية للفضة تساوي 25.9 جول. مطلقاً⁻¹. مول⁻¹.

الحل:

لكلنا العمليتين أن التغير في الانتروبي للنظام.

$$\Delta S_{\text{النظام}} = (1 \text{ mol}) \int_{T_1}^{T_2} \frac{25.9}{T} dT = 25.9 \ln \frac{1500}{298} = 41.9 \text{ Eu}$$

للمعملية العكسية:

$$\Delta S_{\text{المحيط}} = -41.9 \text{ Eu}$$

لذا فإن التغير في الانتروبي للكون:

$$\Delta S_{\text{الكون}} = 0$$

وللعنلية غير العكسية ان كمية الحرارة q :

$$q = -(1 \text{ mol}) \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = -(25.9)(T_2 - T_1)$$

$$= -(25.9)(1500 - 298) = -31.13 \text{ KL}$$

لذا فان

$$\Delta S_{\text{المحيط}} = -\frac{31.130}{1500} = -20.75 \text{ Eu}$$

وبذلك ان التغير في الانتروبي للكون في العملية غير العكسية

$$\Delta S_{\text{universe}} = 41.9 + (-20.75) = 21.2 \text{ Eu}$$

واذا كانت السعات الحرارية تتغير خلال عملية التسخين عندئذ يجب استخدام المعادلة الافتراضية التي تمثل اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة .

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (37.4)$$

حيث تعوض هذه المعادلة في المعادلة (35.4) قبل التكامل ويحطى التغير في الانتروبي ب :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T} dT \quad (38.4)$$

المثال (6.4) :

احسب الزيادة في الانتروبي لمول من غاز الاوكسجين عند تسخينه تحت ضغط ثابت من درجة 298 الى 873 . اذا علمت ان السعة الحرارية لغاز الاوكسجين دالة لدرجة الحرارة في المدى المذكور من درجات الحرارة مساوية الى :

$$C_p = 29.96 + 4.18T - 1.67T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

الجل :

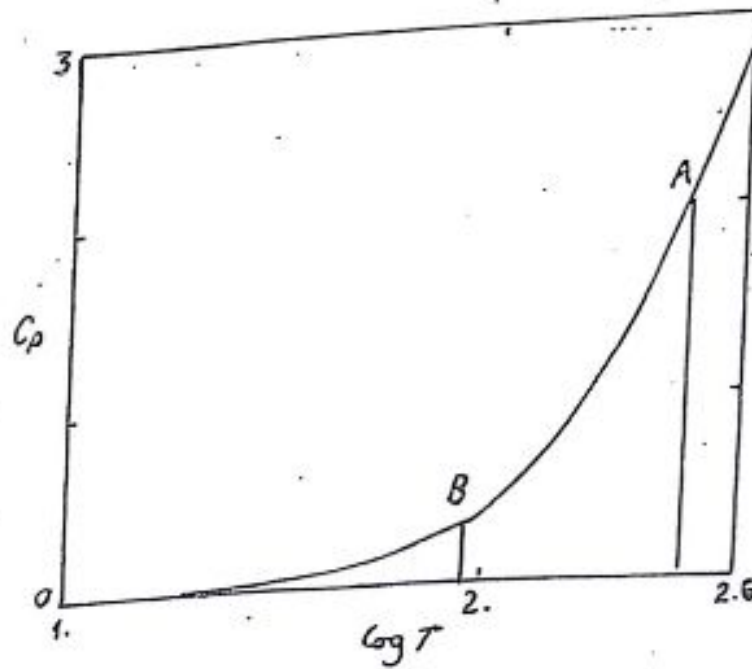
$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{(29.96 + 4.18T - 1.67T^2) dT}{T}$$

$$= (29.96) (2.303) \log \frac{873}{298} + 4.18 (873 - 298) -$$

$$\frac{1.67}{2} (873^2 - 298^2)$$

$$= 33.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ان التغير في الانتروبي يمكن الحصول عليه ايضاً بطرائق أخرى غير التي ذكرت أعلاه وذلك بالرسم البياني (الشكل 7.4 أ و ب) للكمية \bar{C}/T مقابل T أو \bar{C} مقابل $\log T$ (حيث ان \bar{C} السعة الحرارية المولارية لمول واحد) ثم تحسب المساحة تحت المنحني من درجة الصفر المطلق الى درجة الحرارة المطلوبة. وتحسب المساحة تحت المنحني عادة بعد المربعات أو بطرائق أخرى. (الشكل 7.4 أ و ب).

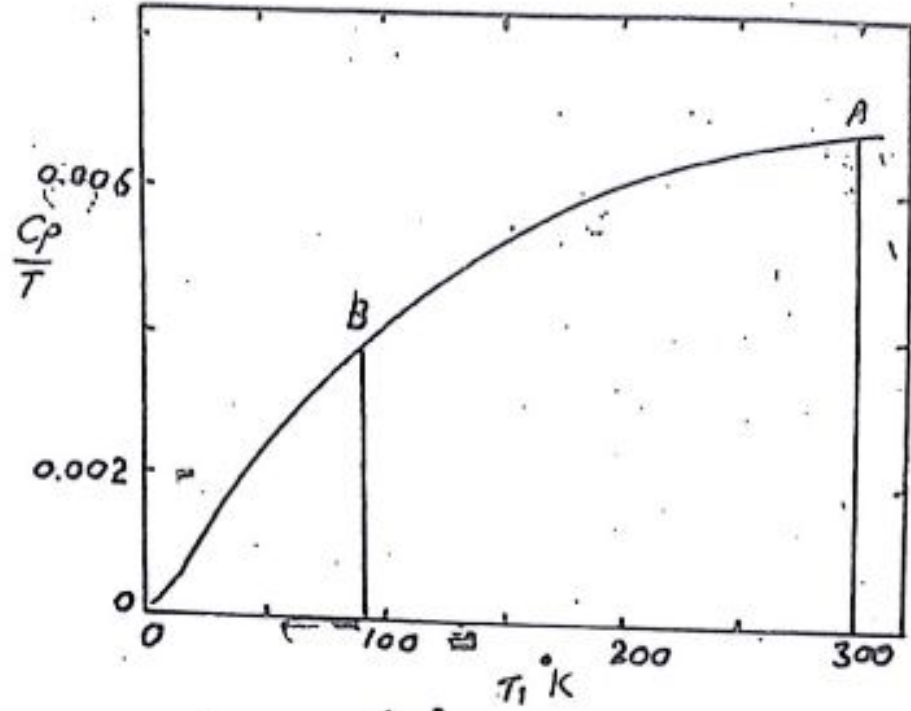


الشكل (7.4). (أ) السعة الحرارية للكربون الكرافيت بالسعة المطلقة 1^{-1} مول 1^{-1} (ب) رسم T/C_p مقابل T للكربون الكرافيت

$$C_p = \frac{\Delta S T}{dT}$$

$$\Delta S = \frac{C_p dT}{T}$$

٢٠٨



ب - رسم T/C_p مقابل T للكربون والكبريت .

4.5.4 الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والحجم :

Entropy as a function of Temperature and Volume

في أي عملية لنظام مغلق ذي تركيب ثابت يمكن أن ينجز شغلاً من نوع ضغط - حجم يمكن جمع القانون الأول :

$$dq = dE + PdV$$

(39.4)

والقانون الثاني :

$$dE = C_v dT$$

(40.4)

وذلك بتعويض المعادلة (40.4) في المعادلة (39.4) ، ولول من الغاز المثالي

$$\left(P = \frac{RT}{V} \right) \text{ سيكون لدينا :}$$

$$dq = C_v dT + RT \frac{dV}{V}$$

(41.4)

وبقسمة طرفي المعادلة (41.4) على T نحصل على

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

(42.4)

وبتكامل المعادلة :

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

نحصل على :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (434)$$

مثال (7.4) :

تحدد مول من غاز مثالي الى عشرة اضعاف حجمه تحت درجة حرارة ثابتة بمقدار التغير في الانتروبي لهذه العملية ؟

الحل :

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln 10 \\ &= 19.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

3.3.4. الانتروبي دالة لدرجة الحرارة والضغط.
Entropy as a function of Temperature and Pressure

يمكن إجراء اشتقاق مماثل كما فعلنا في حالة الحرارة والحجم والحجم) للحصول على معادلة تخليق التغير في الانتروبي عند تغير كل من درجة الحرارة والضغط من القانونين الاول والثاني :

$$dq_p = dH - VdP \quad (44.4)$$

بقسمة طرفي المعادلة (44.4) على T نحصل على

$$\frac{dq_p}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{VdP}{T} \quad (45.4)$$

لحل من الغاز المثالي $\left(\frac{V}{T} = \frac{R}{P} \right)$ ، نأخذ المعادلة (45.4) تصبح

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (46.5)$$

$\frac{1}{m} \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$
 1.6×10^{-10}
 4.11×10^{-10}

ويجاء تكامل للمعادلة (46.4)

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

نحصل على

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

أو

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (47.4)$$

من المعادلتين (43.4) و (47.4) يمكن تلخيص مايلي :

أ - لعملية ايزوثرمية (T ثابتة)

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (48.4)$$

ب - لعملية ايزوبارية (p ثابت)

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (49.4)$$

ج - لعملية ايزوكورية (V ثابت)

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (50.4)$$

د - لعملية أديباتية عكسة ($\Delta S = 0$)

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = - R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (51.4)$$

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (52.4)$$

مثال (8.4) :

احسب التغير في الانتروبي عند تسخين 2 مول من غاز مثالي من حجم 100 لتر في درجة 50 م الى حجم 150 لتر عند درجة 150 م (اذا علمت ان السعة الحرارية $C_p = 32.94$ جول . مطلقة⁻¹ . مول⁻¹)

الحل :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 32.94 \ln \frac{423}{323} + 8.314 \ln \frac{150}{100}$$

$$= 12.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.5.4 التغير في الانتروبي لمزيج من الغازات المثالية :

Entropy Changes for a mixture of ideal gases

عندما يوضع n_1 مول من غاز 1 عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة مفصلاً عن n_2 مول من الغاز 2 عند نفس درجة الحرارة والضغط كما في الحالة الابتدائية في الشكل (8.4) ، وعند ازالة الحاجز بين الغازين سينشران فيما بينهما تلقائياً . وبما ان الغازين لا يتحدان مع بعضهما ، فإن التغير في الانتروبي لكل غاز هي نفسها فيما لو تمدد كل غاز من حجمه الاول الى الحجم الكلي . فاذا كان الحجم الاول للغاز 1 هو V_1 والحجم الاول للغاز 2 هو V_2 فإن الحجم النهائي $V_1 + V_2 = V$ وباستخدام المعادلة :

الحالة الابتدائية	P, T, V_1	P, T, V_2
	n_1	n_2

الحالة النهائية	$P, T, V_1 + V_2$
	$n_1 + n_2$

الشكل (8.4) مزج الغازات المثالية وذلك بازالة الحاجز بين غازين موجودين عند نفس درجة الحرارة والضغط

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (53-4)$$

وإذا اخذنا بنظر الاعتبار أن العملية ايزوثرمية (T ثابتة) فإن التغير في الانتروبي لكل غاز يعطى بالآتي:

$$\Delta S_1 = -n_1 R \ln \frac{V_1}{V} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = -n_1 R \ln x_1 \quad (54-4)$$

$$\Delta S_2 = -n_2 R \ln \frac{V_2}{V} = -n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} = -n_2 R \ln x_2 \quad (55-4)$$

حيث أن x_1, x_2 هي الكسور المولية للغازين 1 و 2. وبذلك فإن التغير الكلي في الانتروبي عند مزج الغازين هو مجموع التغيرات في الانتروبي لكلا الغازين:

$$\Delta S = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 \quad (56-4)$$

وبقسمة طرفي المعادلة على $n_1 + n_2$ نحصل على ΔS لمول واحد من المزيج:

$$\Delta S_{mix} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (57-4)$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة بصيغة عامة عند مزج c من الغازات المثالية:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i \quad (58-4)$$

بما أن $x_i > 1$ ، فإن $\ln x_i > 0$ وبذلك فإن ΔS_{mix} تكون موجبة دائماً.

وهذا يؤكد أن عملية المزيج هي عملية تلقائية (لاحظ أننا في القسم السابق ناقشنا العملية التلقائية لانتشار غاز لوحده وفي هذا القسم ناقشنا عملية تلقائية تمثل انتشار غازين فيما بينها).

المثال (9.4):

ما هو التغير في الانتروبي عند مزج $\frac{1}{2}$ مول من غاز الأوكسجين مع $\frac{1}{2}$ مول من غاز النيتروجين عند 25° م مفترضاً أن الغازات مثالية؟

الحل:

$$\Delta S_{mix} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$= -(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right)$$

$$= -5.763 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

7.5.4 حساب التغير في الانتروبي للعملية غير العكسية :

Calculation of Entropy Changes in Irreversible process

يمكن حساب التغير في الانتروبي للعملية غير العكسية وذلك بان يؤخذ بنظر الاعتبار مسار يمكن من خلاله اجراء العملية بسلسلة من الخطوات العكسية . ويمكن توضيح ذلك بمثال انجذاب الماء عند درجة تحت درجة انجذاده .

إن انجذاب الماء المبرد الى درجة (-10 °م) تحت درجة انجذاده هو تغير غير عكسي إلا ان العملية يمكن ان تتم عكسياً من خلال الخطوات الثلاث التالية التي يمكن فيها حساب التغيرات في الانتروبي كما هو مبين ادناه :

$$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{ at } -10^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \quad \Delta S = \int_{-263}^{273} C_{liq} \frac{dT}{T} \quad (59.4)$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (60.4)$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ at } 0^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ at } -10^\circ\text{C} \quad \Delta S = \int_{273}^{263} C_{ice} \frac{dT}{T} \quad (61.4)$$

إن ΔH لتبلور الماء عند 0°م تساوي -6004 جول . مول⁻¹ ، والسعة الحرارية للماء تساوي 75.3 جول . مطلق⁻¹ . مول⁻¹ ، والسعة الحرارية للثلج يمكن ان تعطى بالقيمة 36.8 جول مطلق⁻¹ . مول⁻¹ في هذا المدى من درجات الحرارة . لذا فان التغير الكلي في الانتروبي لمول واحد من الماء عندما يتحول من سائل عند -10°م الى ثلج في -10°م يعطى ببساطة بمجموع التغيرات في الخطوات المذكورة اعلاه وكما يلي :

$$\Delta S = (75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{273}{263} + \frac{(-5004 \text{ J mol}^{-1})}{273 \text{ K}}$$

$$= (36.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{263}{273} = -20.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

لاحظ ان التغير في قيمة الانتروبي يتفق تماماً مع زيادة الترتيب في تركيب الماء عند انجماده .

إن التبريد الذي ينشأ عن زيادة الانتروبي للنظام في العمليات العشوائية يمكن أن يوضح ذلك بأن يؤخذ بنظر الاعتبار الماء المبرد إلى -10°C الذي يكون على تماس مع مستودع حراري كبير عند هذه الدرجة . إن التغير في الانتروبي للنظام المعزول عند الانجماد يتضمن كلاً من التغير في الانتروبي للمستودع وكذلك التغير في الانتروبي للماء .

إذا كان المستودع الحراري كبيراً فإن الحرارة المنبعثة من الماء عند انجماده تذهب إلى المستودع من دون تغيير ملحوظ في درجة الحرارة . وبما أن حرارة الانجماد في الماء عند -10°C هي 5619 J mol^{-1} فإن التغير في الانتروبي للمستودع عند انجماد الحرارة

$$\Delta S = \frac{(5619 \text{ J mol}^{-1})}{263 \text{ K}} = 21.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

إن انتقال الحرارة إلى المستودع الحراري عند درجة الحرارة نفسها يمثل عملية عشوائية . وبما أن التغير في الانتروبي للماء (المحسوب من المخلوقات السابقة) يساوي $-20.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ مطلقاً . لذا فإن التغير الكلي في الانتروبي للنظام زائد للمستودع يعطى بـ :

$$\Delta S = 21.37 - 20.54 = 0.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبذلك فإن الانتروبي الكلية للنظام المعزول ، الذي يشمل على الماء والمستودع ، تزداد كما تقتضيه المعادلة : ΔS للعملية الاحداثية أكبر من صفر ($\Delta S > 0$)

8.5.4. التغير في الانتروبي عند مزج السوائل الساخنة مع السوائل الباردة:
Entropy Changes on mixing hot liquids with cold liquids

إن إضافة الماء الساخن إلى الماء البارد في قنينة الترمس . تمثل عملية تلقائية يتم فيها تبادل حراري سريع . افترض انه تم مزج مول واحد من الماء عند 100°C مع مول من الماء عند درجة 0°C ، فإن درجة الحرارة النهائية يمكن إيجادها بالآتي:

$$nC_p(T_h - T) = nC_p(T - T_c) \quad (624)$$

حيث أن C_p تمثل السعة الحرارية لمول من الماء (ويمكن اعتبار قيمة C_p للماء البارد والماء الساخن ثابتة في هذا المدى من درجات الحرارة) T_h درجة غليان الماء في هذه الحالة وتساوي 273 درجة انجماد الماء وتساوي 373 ، T_c تمثل درجة الحرارة النهائية .
أما التغير في الانتروبي في هذه العملية فإنه يعطى بالمعادلة

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{T}{T_{\text{الابتدائية}}} \quad (634)$$

ففي حالة الماء الساخن درجة الحرارة الابتدائية هي $T_h = 373$ ، ودرجة الحرارة النهائية 323°K أما في حالة الماء البارد فإن درجة الحرارة الابتدائية هي $T_c = 273$ ، درجة الحرارة النهائية 323°K لذا فإن :

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T}{T_h} = 18 \times 2.303 \times \log \frac{323}{373} = 41.454 \log 0.8659 = -2.570$$

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T}{T_c} = 18 \times 2.303 \times \log \frac{323}{273} = 41.454 \log 1.183 = +3.026$$

وبذلك فإن

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.35 \text{ e.u.}$$

أي أن $\Delta S > 0$

المثال (10.4) :

احسب التغير في الانتروبي الكلية عند مزج 2 مول من الماء عند 90° م مع 3 مول من الماء عند درجة 40° م في قنينة الترمس (أديباتياً). اذا علمت ان السعة الحرارية للماء كانت ثابتة في هذا المدى من درجات الحرارة وتعطى بـ 75.2 جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹.

الحل :

يمكن حساب درجة الحرارة النهائية كما يلي :
الحرارة المفقودة من النظام = الحرارة المكتسبة من المحيط .

$$2 \times 75.2 (363 - T) = 3 \times 75.2 (T - 313)$$

$$T = 333 \text{ K}^{\circ}$$

$$\Delta S_1 = 2.303 n C_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 2.303 (2 \text{ mol}) (75.2 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \log \frac{333}{363} = -3.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 2.303 (3 \text{ mol}) (75.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \log \frac{333}{313} = 3.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= -3.1 + 3.3 = 0.2 \text{ J K}^{-1}$$

6.4 القانون الثالث للثرموداينمك : Third law of Thermodynamics

لقد تمت صياغة كل من القانونين الاول والثاني للثرموداينمك في القرن التاسع وطبق كل منهما على عديد من المسائل العلمية . وفي بداية العقد الاول من القرن الحالي حيث ادى تقدم الدراسات في درجات الحرارة الواطئة جداً الى وضع الاسس العامة للقانون الثالث للثرموداينمك .

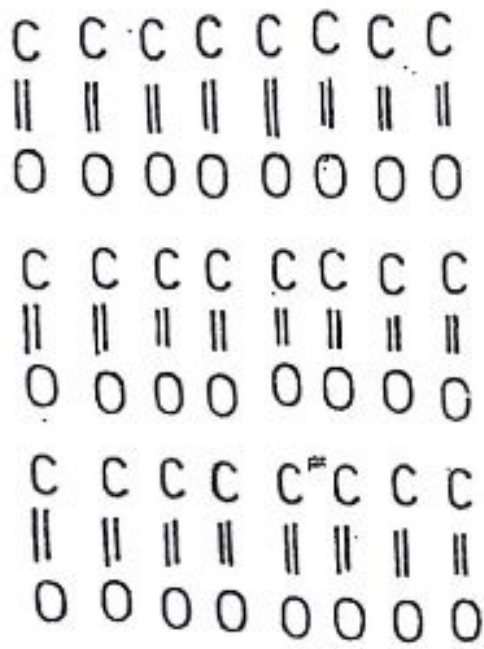
اذا اعتبرت الانتروبي لكل عنصر في الحالة البلورية مساوية الى الصفر عند درجة الصفر المطلق فهذا يعني ان الانتروبي لجميع المواد يجب ان تكون موجبة

عند جميع الدرجات الحرارية فوق الصفر المطلق . ان هذه الفرضية للقانون الثالث تعتمد على عدد كبير من التجارب التي قادت الى تطبيقات كيميائية عديدة .

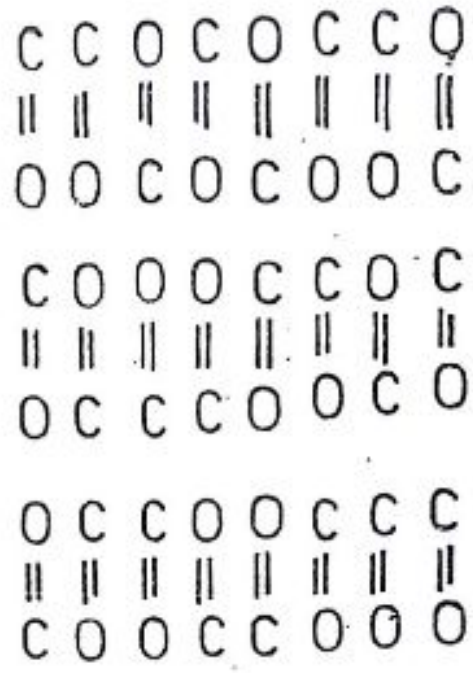
وتعد الصيغة العامة للقانون الثالث : « الانتروبي لكل عنصر نقي أو مادة في شكلها البلوري الكامل مساوية الى الصفر عند درجة الصفر المطلق » .

ويمكن توضيح العلاقة بين الحالة البلورية للمواد وبين الانتروبي كما يلي : اذا كانت الجزيئات عند تبلورها لا تترتب بشكل بلوري كامل ولكن يوجد بعض العشوائية في ترتيبها فإن الانتروبي S يجب ان تمتلك قيمة اكبر من الصفر عند درجة الصفر المطلق $0^{\circ}K$. ان الدليل على هذا السلوك الشاذ ظهر واضحاً من خلال التجارب العملية التي قام بها كلايتون Clayton وكايكو Ciaque عند دراستها للانتروبي لأول اوكسيد الكربون حيث وجد ان قيمة الانتروبي المطلق عند 298 مطلقة تساوي 47.2 وحدة انتروبي استناداً الى ميكانيك الاحصاء . بينما أدت القياسات الحرارية المضبوطة جداً في مدى يتراوح ما بين درجة تقارب درجة الصفر المطلق الى درجة $15^{\circ}298K$ لقيمة للانتروبي 46.2 وحدة انتروبي اي أقل بوحدة واحدة من القيمة المحسوبة من ميكانيك الاحصاء . وقد أدى هذا إلى استنتاج ان بلورات أول اوكسيد الكربون لها انتروبي تساوي 1.0 وحدة انتروبي عند $0^{\circ}K$. لقد اقترح كل من العالمين المذكورين ان هذه القيمة أو هذا الفرق يعزى الى وجود تشويه في ترتيب جزيئات أول اوكسيد الكربون في الشبكية البلورية . ان البلورة المثالية لـ CO يفترض ان تكون جميع جزيئاتها منتظمة جداً (regular) دون وجود أي عشوائية (random) كما في الترتيب المشكل (9.4) حيث ان جميع ذرات الكربون متجهة الى الاعلى بينما جميع ذرات الاوكسجين متجهة إلى الاسفل بينما يظهر في الشكل (9.4 ب) عدم انتظام في توجهات ذرات الكربون والاكسجين مما يدل على وجود قيمة للانتروبي عند درجة الصفر المطلق وهي القيمة 1 وحدة الانتروبي التي بينها .

ويمكن فهم الانتروبي على انها تتناسب مع اللوغاريم لعدد من الحالات المايكروسكوبية الممكنة للنظام وبما ان العمليات التلقائية تؤدي الى زيادة الانتظام فمن الواضح ان الحالة الاقل انتظاماً ستكون أكثر احتمالاً من الحالات الجزئية الانتظام أو الكاملة الانتظام الجزئي ، وذلك لأن التغير التلقائي يحصل من الحالة الأقل احتمالاً الى الحالة الأكثر احتمالاً . لذلك يجب ان يكون هناك ارتباط بين الانتروبي التي تزداد في العملية التلقائية وبين احتمالية انتظام الحالة التي تزداد في الوقت نفسه ، وتعطى هذه الاحتمالية بقانون بولتزمان الذي وضعه العالم بولتزمان عام 1876 .



بلورة كاملة (أ)



بلورة تظهر فيها التوجهات العشوائية (ب)

الشكل (9.4): الترتيب المنظم والترتيب العشوائي في بلورة أول اوكسيد الكربون.

$$S = K \ln \Omega$$

(64.4)

حيث ان S تمثل الانتروبي المطلقة او الانتروبي القانون الثالث.

$$k = \frac{R}{N}$$

ثابت بولتزمان

$\Omega =$ عدد الحالات المايكروسكوبية أو تمثل الاحتمالية الترموداينميكية ، وتساوي I في حالة البلورة الكاملة لمادة نقية عند درجة الصفر المطلق . بينما الانتروبي المطلقة للبلورة المشوهة أو الزجاج تكون اكبر من الصفر عند $K^{\circ}0$.

ومثالاً على ذلك ، يوجد غاز الكلور بهيئة مزيج لنظيرين وهما Cl^{35} و Cl^{37} ، لذا ستكون هناك احتمالية ترموداينميكية في توزيع النظيرين في البلورة ، أي أنه سيوجد احتمال توزيع عشوائي مختلف للبلورة لذا فان انتروبي المزيج لاتساوي صفراً في درجة الصفر المطلق (تكون اكبر من الصفر) . كما ان وجود ترتيبات مختلفة لبرم النواة كما في حالة الهيدروجين الموجود بشكلين اوثو وبارا هيدروجين (ortho- and para-hydrogen) سيسمح بوجود توزيع عشوائي للشكلين المذكورين في التركيب البلوري للهيدروجين .

وتستطيع من خلال القانون الثالث تعيين قيم الانتروبي المطلقة للمركبات الكيميائية ويمكن استنتاج الفرق في الانتروبي ما بين درجتي الصفر المطلق ($0K^\circ$) ودرجة T من قانون تعريف الانتروبي:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (65.4)$$

واعتماداً على نص القانون الثالث وهو ان الانتروبي في درجة الصفر المطلق مساوي صفرًا للمادة البلورية لذا يصبح لدينا:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (66.4)$$

1.6.4 إيجاد الانتروبي بالطرائق الحرارية:

Calorimetric determination of Entropy

ان الانتروبي للمادة عند اية درجة حرارية نسبة الى الانتروبي عند الصفر المطلق يمكن إيجادها من تكامل المقدار $\frac{dq_{rev}}{T}$ ما بين الصفر المطلق ودرجة

الحرارة المطلوبة. وهذا يتطلب قياس السعات الحرارية للمادة في المدى المذكور من درجات الحرارة وكذلك قياس اثنائي الانتقال لجمع الانتقالات في هذا المدى من درجات الحرارة. وبما أنه لا يمكن اجراء قياسات السعة الحرارية C_p في حدود درجة الصفر المطلق لذلك تستخدم دالة ديبياي* المعادلة (68.4) لحساب قيم السعة الحرارية عند درجات الحرارة الواطئة التي لا يمكن عندها قياس C_p عملياً:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} NK \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (67.4)$$

حيث ان درجة حرارة ديبياي $\theta_D = \frac{hv}{KT}$ وبما ان $C_p = C_v$ للمواد الصلبة والسائلة (لأن التغير في الضغط لا يؤخذ بنظر الاعتبار في حالة السائل والصلب) لذا فان:

$$C_p = aT^3 \quad (68.4)$$

ان معادلة ديبياي هي مثال لقانون الحالات المتناظرة، وتبين هذه المعادلة ان قيم السعة الحرارية لجميع المواد الصلبة الذرية يجب ان تقع على نفس النحني عند رسم C_p مقابل T/θ_D .

وعند توفر المعلومات حول انثالي الانصهار عند درجة الانصهار T_m ، وانثالي التبخر عند درجة الغليان T_b ، فان انتروبي القانون الثالث عند درجة T (فوق درجة غليان المادة T_b) يمكن حسابها بالآتي:

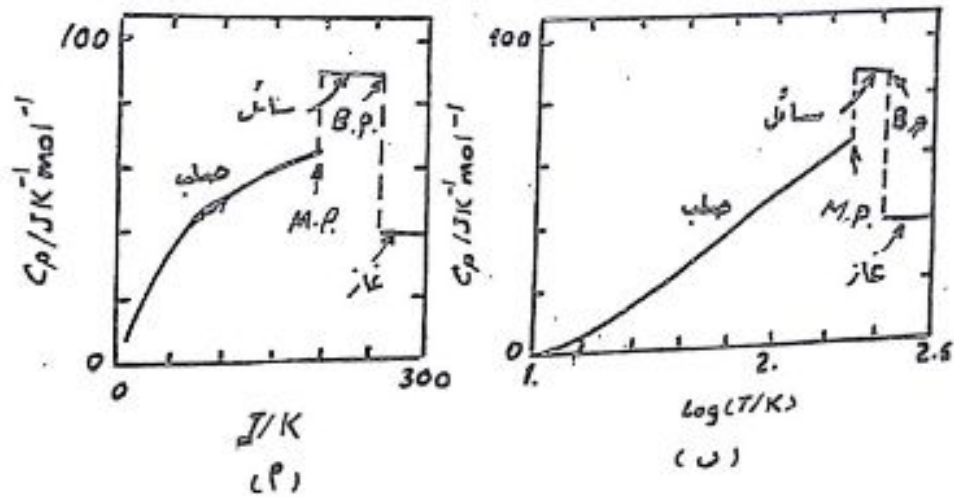
$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_m} \frac{C_{P(s)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}^{\circ}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_{P(l)}}{T} + \frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{P(g)}}{T} dT \quad (69.4)$$

وعندما يكون الصلب موجوداً بأشكال مختلفة مع وجود انثالي للانتقال بين هذه الأشكال فان انتروبيات الانتقال يجب ان تدخل مع هذا المجموع ضمن حدود المعادلة (69.4).

ويمكن اجراء قياسات السعة الحرارية الى درجات حرارية منخفضة باستخدام مسر حراري خاص تسخن فيه المادة كهربائياً في نظام معزول بجزر وتقاس كمية الطاقة الكهربائية الداخلية بدقة.

ان الوصول الى درجات حرارة منخفضة جداً في المختبر يتطلب استخدام طرائق مختلفة. ان تبخر سائل الهليوم (درجة غليانه $4.2^{\circ}K$ عند ضغط 1 بار) عند ضغوط منخفضة ينتج عنه درجات حرارة واطئة تصل الى حدود $0.3^{\circ}K$. ويمكن الوصول الى درجات حرارية أقل باستخدام خاصية ازالة المغناطيسية في ظروف اديباتية. حيث يمكن تبريد ملح بارامغناطيسي مثل كبريتات الكادولينيوم باستخدام سائل الهليوم وبوجود مجال مغناطيسي قوي، ويعزل الملح عن المحيط ثم يزال المجال المغناطيسي ببطء. ويعاني الملح من عملية اديباتية عكسية تصبح فيها المغازل الذرية غير مرتبة. وبما ان الطاقة تأتي من الشبكية البلورية فان الملح يبرد. ويمكن بهذه ازالة المغناطيسية للمغازل النووية اديباتياً للحصول على درجات حرارة تقارب $10^{-6}^{\circ}K$.

وتوضيحاً لايجاد انتروبي القانون الثالث للمادة فقد اعطيت السعات الحرارية ل SO_2 كدالة لدرجة الحرارة و $\log T$ في الشكل (10.4 أ) و (10.4 ب). حيث ان الصلب SO_2 ينصهر عند 197.64 مطلقة، وحرارة انصهاره 74.02 جول. مول⁻¹. ويتبخر سائل SO_2 عند 263.08 مطلقة وعند ضغط



الشكل (10.4) : السعة الحرارية لثاني اوكسيد الكبريت تحت ضغط ثابت مقداره واحد بار عند درجات حرارة مختلفة.

1.01325 بار فإن حرارة تبخره 24,937 جول . مول⁻¹ . وقد لحضت حسابات الانتروبي عند 25^oم وضغط 1.0325 بار كما في الجدول (2.4) وتظهر قيم الانتروبي المطلقة لعدد من المواد عند درجة حرارة 25^oم في الجدول (3.4) وقد تم ايجاد هذه القيم باستخدام القياسات الحرارية .

الجدول (2.4) الانتروبي لثاني اوكسيد الكبريت

T / K	طريقة الحساب	$\Delta S^{\circ} / JK^{-1} mol^{-1}$
0 - 15	دالة ديبياي ($C_p = aT^3$)	1.26
15 - 197.64	بطريقة الرسم ، صلب	84.18
197.64	$\frac{7402}{197.64}$ الانصهار	37.45
197.64 - 263.08	بطريقة الرسم ، سائل	24.94
263.08	$\frac{24,937}{263.08}$ تبخر ،	94.79
263.08 - 298.1	من cp للغاز	5.23
		$S_{298}^{\circ} = 247.85$

الجدول (3.4) : انتروبيات القانون الثالث مقاسة عند 25 م بوحدة جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹

Solids		Liquids		Gases	
Ag	42.68	Hg	76.02	H ₂	130.6
C(gr)	5.77	Br ₂	152.3	N ₂	192.1
C(d)	2.44			O ₂	205.1
Cu	33.4			Cl ₂	223.0
Zn	41.6	H ₂ O	70.00	CO ₂	213.7
I ₂	116.2			HCl	186.8
S(rh)	31.9	HNO ₃	155.6	H ₂ S	205.6
				NH ₃	192.5
AgCl	96.2	C ₂ H ₅ OH	161.0	CH ₄	186.1
AgBr	104.6	CH ₃ OH	126.7	C ₂ H ₆	229.4
CuSO ₄ ·5H ₂ O	305.4	C ₆ H ₆	49.03	CH ₃ CHO	265.7
HgCl ₂	144	CH ₃ COOH	159.8		
Sucrose	360.2	C ₆ H ₁₂	298.2		

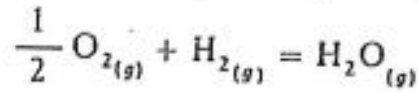
ويتضح من هذا الجدول ان قيم S^o تختلف من مادة لأخرى . لاحظ مثلاً ان الانتروبي القياسية للغازات (عدا الهيدروجين) متقاربة من بعضها إلا أنها اعلى من الانتروبيات للسوائل والمواد الصلبة المكونة من جزيئات مفردة مقارنة بالغازات التي تعد أكثر عشوائية من ككل من السوائل والمواد الصلبة . لاحظ انخفاض قيمة الانتروبي للماء مقارنة ببقية السوائل وهذا يتفق مع كون الماء يأخذ شكلاً شبه بلوري بسبب وجود الاواصر الهيدروجينية . لاحظ أيضاً القيمة الشاذة لانتروبي الماس والقيمة العالية للصلب المعقد مثل كبريتات النحاس المائية .

إن التغير في الانتروبي القياسية الكيميائي عند اية درجة حرارة يمكن حسابه

$$\Delta S^{\circ} = \sum_i^{Prod} n_i S_{T,i} - \sum_j^{React} n_j S_{T,j} \quad (70-4)$$

ولحساب الانتروبي للايونات المائية يؤخذ بنظر الاعتبار ان الانتروبي لـ H⁺_(aq) قد اخذت على أنها تساوي صفراً اعتباطاً وهذا يسهل حساب التغيرات في الانتروبي للتفاعلات الايونية .

المثال (11.4) :
احسب التغير في الانتروبي عند تكوين بخار الماء من الهيدروجين والاكسجين
عند 25° م.
الحل :



قيم الانتروبي المطلقة من الجدول (5.4)

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 188.825 - 130.684 - \frac{1}{2} (205.138) \\ &= -44.428 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.6.4 التفسير الاحصائي الانتروبي الخلط :

Statistical Interpretation of the entropy of mixing

ان موضوع الترموداينمك ، كما لاحظنا سابقاً ، لا يتم بالجزئيات أو النماذج العينة في الانظمة . ومع ذلك لكي نعطي رأياً حديداً حول الدوال الترموداينمكية من المفيد التفكير بدلالة الجزئيات . ومقدمة حول الاحصاء الميكانيكي (statistical mechanics) سنأخذ بنظر الاعتبار عملية خلط بلورتين مثاليتين من وجهة نظر الاحصاء البسيط . في البلورة المثالية يمكن عد الترتيبات الممكنة للجزئيات وبذلك نصل الى نتيجة وهي ان حالة الخلط هي اكثر احتمالاً من حالة عدم الخلط . وقد لاحظ العالم بولتزمان ان هذا هو السبب الذي يجعل حالة الخلط تلاحظ عند الاتزان مادامت طاقيات الاتجاه لا تدخل ضمن التحديد . وقد وضع الاشتقاق الآتي لتوضيح هذه النقطة .

بما ان الانتروبي هي خاصية شمولية ، فإن انتروبي النظام المكون من جزئين لها نفس المتغيرات المركزة يساوي مجموع . الانتروبيتات للجزئين المذكورين :
 $S = S_1 + S_2$ فإذا كان العدد المتساوي من الترتيبات المحتملة للجزء الاول في النظام هو Ω_1 وللجزء الآخر هو Ω_2 فإن العدد المتوقع من الترتيبات المحتملة للنظام كله هو $\Omega_1 \Omega_2$ ، وذلك لأن أي ترتيب للنظام الاول يمكن جمعه مع أي ترتيب للنظام الثاني لتحديد ترتيبات النظام الكلي ولو أننا فرضنا ان الانتروبي تعطى بالدالة $f(\Omega)$ لعدد متساوٍ من الترتيبات المحتملة فإن الانتروبي للنظام تعطى

بـ

(71.4)

$$S = S_1 + S_2$$

(72.4)

$$f(\Omega_1, \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

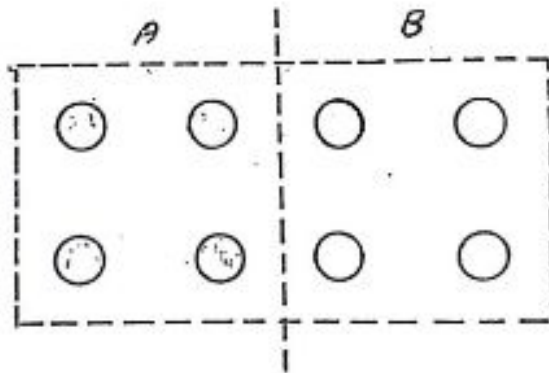
ولكي يكون هذا صحيحاً يجب ان يكون هناك علاقة لوغاريتمية بين S و Ω . وقد اعطيت بقانون بولتزمان

(73.4)

$$S = K \ln \Omega$$

ويمكن تطبيق المعادلة (73.4) على مزيج لبلورتين مثاليتين .
والآن تخيل ان بلورتين صغيرتين وضعتا على تماس بحيث يمكن للذرات ان تنتشر من احدهما إلى الاخرى . ولنفرض ان البلورتين متشابهتين تماماً بحيث ان هذا الانتشار يتم دون حصول تبدل في الطاقة . وبمعنى آخر ، اننا نفرض ان التركيب الشبكي للبلورتين هو نفسه كما ان الاتحادات بين ذرة واخرى متماثلة بحيث ان خليط البلورتين المتكون هو من نوع (صلب - محلول) مثالي . وكما في الشكل (11.4) فإنه في البداية يوجد أربع ذرات في البلورة A و أربع ذرات في البلورة B . وهناك ترتيب واحد محتمل للذرات في هذا النظام :

$$\Omega_{4,0} = 1$$



الشكل (11.4) خليط لبلورتين مثاليتين . تمثل الدوائر المظلمة الذرات A والدوائر البيضاء تمثل الذرات B .

حيث ان $\Omega_{4,0}$ تمثل عدد الترتيبات التي تكون فيها الذرات الاربع A الى يسار الحاجز الفاصل بين البلورتين وليس هناك ذرات A في اليمين .

نحن نهتم عادة بعدد الترتيبات المختلفة للذرات والتي يمكن الحصول عليها من احتمالات الخلط المختلفة للبلورتين ولنبدأ بالاحتمال الاول :

افترض ان ذرة واحدة من A انتقلت الى جهة اليمين وان ذرة من B انتقلت الى اليسار بما ان الذرة A يمكن ان توضع في احدى النقاط الاربعة للشبكية الى اليسار ، لذا يتكون 16 ترتيباً واضحاً :

$$\Omega_{3,1} = 16$$

حيث ان $\Omega_{3,1}$ تمثل عدد الترتيبات لثلاث ذرات A الى اليسار وواحدة الى اليمين .

والآن لنأخذ الاحتمال الثاني وهو ان نفرز ان ذرتين من A انتقلتا الى اليمين وذرتين من B انتقلتا الى اليسار . فان أول ذرة من A ستشغل المواضع الاربعة والثانية ستشغل أي واحد من المواضع الثلاثة المتبقية وهذا يعطي (4×3) من الترتيبات ولكن $\left(4 \times \frac{3}{2}\right)$ فقط من هذه الترتيبات سيكون واضحاً وذلك لانه يفترض ان تكون الذرتان A متماثلتين . ويمكن جمع كل من الترتيبات $\left(4 \times \frac{3}{2}\right)$ للذرات A الى جهة اليمين مع أي من الترتيبات الـ $\left(4 \times \frac{3}{2}\right)$ للذرات B الى اليسار لكي يصبح هناك 36 ترتيباً مختلفاً أي كما يلي :

$$\Omega_{2,2} = \frac{4 \times 3}{2} \cdot \frac{4 \times 3}{2} = 36$$

ويمكننا ان نستمر في اخذ احتمال اخر وهو انتقال ثلاث ذرات من A الى اليمين وثلاث ذرات من B الى اليسار وبما ان هناك ذرة واحدة من A متبقية في اليسار فانها ستشغل أي من النقاط الاربعة في الشبكية البلورية كما ان ذرة B المتبقية في اليمين يمكن ايضاً ان تشغل أي من النقاط الاربعة في الشبكية البلورية لذلك سيكون هناك 16 ترتيباً مختلفاً :

$$\Omega_{1,3} = 16$$

وأخيراً عند انتشار الذرات الاربعة لـ A الى اليمين فان هناك ترتيباً واحداً فقط

$$\Omega_{0,4} = 1$$

وبذلك فانه بعد وضع البلورتين لفترة طويلة فان الذرات ستكون في أحد 70 ترتيباً مختلفاً :

$$\begin{aligned} \Omega_{total} &= \Omega_{4,0} + \Omega_{3,1} + \Omega_{2,2} + \Omega_{1,3} + \Omega_{0,4} \\ &= 1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70 \end{aligned}$$

وبما ان طاقة أي من هذه الترتيبات متساوية فليس هناك مبرر للتفكير بأن إحدى هذه الترتيبات هو أكثر احتمالاً من الآخر. وهناك فرضية أساسية في الميكانيك الاحصائي وهي ان جميع حالات النظام التي تمتلك نفس الطاقة والمجم تعد متساوية الاحتمال لذلك ففي الوقت نفسه تكون احتمالية وجود ذرتين من A الى اليمين وذرتين من B الى اليسار هي $\frac{36}{70}$ بينما احتمالية وجود البلورات في حالتها الأولية هي $\frac{1}{70}$. وبذلك فان حالة الخلط المتساوي هي أكثر احتمالاً من الاخرى لأن هناك طرائق مختلفة في هذه الحالة يمكن من خلالها ترتيب الذرات أكثر من بقية الحالات الاخرى. والآن لو اتنا اخذنا بنظر الاعتبار بلورتين بعدد كبير من الذرات فان التأثير سيبدو أكثر غرابة. ولهذا السبب فان العمليات التلقائية تتم عند طاقة ثابتة، اذ ان النظام يتجه تلقائياً الى الحالة ذات العدد الاكبر من الترتيبات المحتملة وذلك لانها تقضي وقتاً متساوياً في كل ترتيب لها ولكن هناك عدد كبير من حالات الخلط ويمكن حساب التغير في الانتروبي لهذه الحالات بلورتين من علاقة بولتزمان. في البداية $S_1 = K \ln 1$ وعند التوازن $S_2 = K \ln 70$ لذا فان التغير في الانتروبي:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln \frac{70}{1}$$

يكون موجبا كما هو مفترض في التغير التلقائي في النظام المعزول. والآن لو حاولنا ان نضع صيغة عامة لما سبق فاننا نفترض ان لدينا N_1 من الجزيئات للمكون 1 و N_2 من الجزيئات للمكون 2. ولحساب عدد الاحتمالات Ω لتوزيع الجزيئات في مواضعها، هناك $N_1 + N_2$ من الاحتمالات للمواضع التي تشغلها الجزيئة الاولى، و $N_1 + N_2 - 1$ للجزيئة الثانية، $N_1 + N_2 - 2$ للثالثة... الى آخره. وبذلك فان مجموع الاحتمالات يكون:

$$(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - 1)(N_1 + N_2 - 2) \dots = (N_1 + N_2)!$$

وبما انه لا يمكن تمييز جزيئات المكون 1 عن البقية، لذا يجب ان نصحح العدد الكلي لاحتمالات عدد الطرائق التي يمكن من خلالها تبادل الجزيئات للمكون 1 مع الاخر. وبما ان هذه الجزيئات تشغل N_1 من مواضع الشبكية، لذا فان الجزيئة الاولى يمكن وضعها في أي من مواضع N_1 والجزيئة الثانية توضع في أي موضع من $N_1 - 1$ ، الى آخره. لذا ستكون لدينا الاحتمالات:

$$N_1 (N_1 - 1)(N_1 - 2) \dots = N_1 !$$

ويجب قسمة عدد طرائق ترتيب N_1 من الجزيئات للمكون 1 او N_2 من الجزيئات للمكون 2 (أي $(N_1 + N_2)!$) على $N_1 !$ وذلك لتصحيح الجزيئات

غير المحددة من المكون 1 وعلى N_2 لتصحيح عدد الجزيئات غير المحددة من المكون 2 لكي نحصل على Ω للمزيج .

$$\Omega \text{ للمزيج} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (75.4)$$

وبذلك فان التغير في الانتروبي عند الخلط يعطى بـ :

$$\Delta S_{mix} = K \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (76.4)$$

وعندما تمثل N_1 و N_2 ارقاما كبيرة ، كما هو الحال في الانظمة الجزيئية ، نانه يمكن استخدام تقريب ستيرلن (Stirling) للتخلص من فكتوريا factorial

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (77.4)$$

وهذا يؤدي الى :

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= K \{ (N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - [N_1 \ln N_1 - N_1] - [N_2 \ln N_2 - N_2] \} \\ &= K [N_1 \ln (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln (N_1 + N_2) - N_2 \ln N_2] \\ &= K \left[N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right] \\ &= - \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right] \\ &= - K [N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2] \\ &= - R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (78.4) \end{aligned}$$

حيث ان $\frac{N_2}{NA} = n_2$ ، $\frac{N_1}{NA} = n_1$ وتمثلان عدد المولات ، X_2, X_1 تمثلان الكسور المولية ، $\frac{R}{N} = K$

يمكن حساب انتروبيات القانون الثالث للجزيئات البسيطة من المعلومات الطيفية باستخدام ميكانيك الاحصاء ومن المهم مقارنة قيم الانتروبي المحسوبة نظرياً مع القيم المستحصلة من قياسات السعة الحرارية على اساس القانون الثالث

للثرموداينمك (الجدول 4.4) وقد وجد أن الاتفاق بين القيم المحسوبة بالطريقتين هو بحدود الخطأ التجريبي بالنسبة لعدد كبير من المركبات، إلا أن هناك شواذاً في حالة H_2 , CO و NO . حيث كانت القيم المقاسة بالسعر أصغر من القيم المحسوبة بالطرائق الطيفية (نظرياً). ويعزى السبب إلى عدم انتظام البلورة الشبكية الناتج عن العشوائية في ترتيب الجزيئات المتجاورة (أي أن البلورات غير مثالية).

الجدول (4.4) مقارنة لقيم الانتروبي بطريقة السعر والطريقة الطيفية:

المادة	ΔS_{298}° جول . مطلقة ⁻¹ . مول ⁻¹	
	طريقة السعر	الطريقة الطيفية
Ar	154,8	154,7
Ne	146,4	146,1
NH_3	193,2	193,3
CH_4	185,4	185,6
HCl	186,3	186,8
CO_2	214,5	214,7
H_2	124,4	130,8
CO	192,3	197,9
NO	205,7	211,5

لحساب الانتروبي لخليط بلورة يمكن استخدام المعادلة:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ &= - (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \\ &= - 8.314 (2.303) (0.301) = 576 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

لاحظ أن القيمة المحسوبة من قياسات الاتزان الكيمائية هي 4.6 جول . مطلقة⁻¹ . مول⁻¹

3.6.4 المعنى الفيزيائي للانتروبي : Physical meaniuy of Entropy

تظهر في الجدول (5.4) بعض الاتجاهات في قيم الانتروبي ويلاحظ ان الانتروبي للغازات أعلى من الانتروبي للسوائل ، وتكون انتروبي السوائل بدورها أعلى من الانتروبي للمواد الصلبة ، لذا فإن عملية تكثيف الغاز إلى سائل تكون مصحوبة بنقصان في الانتروبي وكذلك عملية انجذاب السائل . وتكون الانتروبي للمواد ذات الليونة العالية أعلى من المواد المتينة ، فأواصر الرصاص تكون أكثر مرونة من أواصر الماس . وعندما تمتلك المادة شكلين بلوريين أحدهما فلزي والآخر شبكي بلوري غير فلزي فإن انتروبي الشكل البلوري اللافلزي تكون أقل (لاحظ الكربون والتصدير في الجدول (5.4 هـ) .

ان انتروبيات المواد الصلبة والسائلة تتزايد عندما تذوب في مذيبات كالماء مثلاً ، بينما تتناقص الانتروبي للغازات عندما تذوب في المذيبات . ويكون مقدار عدم الترتيب في المحلول أكبر مما في الحالة الصلبة أو السائل النقي وأقل مما في الحالة الغازية . كما ان الانتروبي تزداد بزيادة التعقيد في التركيب الكيميائي وينشأ هذا التعقيد من عدد الايونات المختلفة التي تدخل في التركيب البلوري أو من عدد الجزيئات المختلفة المتبلورة مع ملح ما (كماء التسيه مثلاً) أو من عدد الذرات في جزيء ما (لاحظ الجدول (5.4 ز) . وتزداد الانتروبي أيضاً مع زيادة الكتلة ويصعب فهم ذلك دون اللجوء الى ميكانيك الكم . ان الاجسام الاكبر كتلة تتوفر لديها مستويات كم أكثر في درجة الحرارة نفسها وبذلك تمتلك اشكالاً أكثر للظهور عند ملاحظتها لذا فإن الانتروبي لها تكون أكبر .

ان التفاعل الذي ينتج عنه غاز من السائل أو الصلب يكون مصحوباً بزيادة في الانتروبي كما ان تكون محلول لالكتروليت مثل NaCl في الماء يكون مصحوباً بنقصان في الانتروبي لأن كمية الايونات يؤدي الى الحالة الأكثر ترتيباً أي أقل عشوائية أو أقل انتروبياً .

الجدول (5.4) الانتزوي والصفات الفيزيائية للمواد .

أ - تنزايب الانتزوي مع الكتل:

F ₂ (g)	Cl ₂ (g)	Br ₂ (g)	I ₂ (g)	O ₂ (g)	O ₃ (g)	O ₄ (g)	(g)	As ₄ (g)
48.6	59.3	58.6	62.3	38.5	49.0	56.8	6	69.0

ب - تنزايب الانتزوي عندما يحدث تغير أو تاسي ال غاز

I ₂ (g)	Br ₂ (l)	Br ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	CH ₃ OH(l)	CH ₃ OH(g)
27.9	62.5	36.4	58.6	16.7	45.1	30.3
						56.8

ج - تنزايب الانتزوي عند ذوبان الجسم الصلب أو السائل في الماء

HCOOH(l)	HCOOH(aq)	CH ₃ OH(l)	CH ₃ OH(aq)	NaCl(s)	Na ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)
30.82	39.1	30.3	31.6	17.3	14.4 + 13.2

د - تنزايب الانتزوي عندما تذوب الغازات في الماء

HCOOH(g)	HCOOH(aq)	CH ₃ OH(g)	CH ₃ OH(aq)	HCl(g)	H ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)
60.0	39.1	56.8	31.6	44.6	0 + 13.2

هـ - تكون الانتزويات اقل في الصلبيات البنية من الصلبيات المعدنية (الرمادي ، الشيك ، الأبيض ، البزري ، Sn)

C(g)	C(dia)	Sn(البزري)	Sn(الشيك)
1.96	0.58	12.3	10.7

و - تنزايب الانتزوي مع اللينة وصف الاوامر بين الذرات

C(dia)	W(l)	SiO ₂ (s)	Pb(s)	Hg(l)	Hg(g)
0.56	8.0	10.0	15.5	18.5	41.8

ز - تنزايب الانتزوي بزيادة تقيد التركيب الكيميائي

Mg(l)	NaCl(s)	MgCl ₂ (s)	AlCl ₃ (s)	CuSO ₄ (s)	CuSO ₄ ·H ₂ O(s)	CuSO ₄ ·3H ₂ O(s)	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)
7.8	17.3	21.4	40	27.1	35.8	53.8	73.0
CH ₄ (g)	C ₂ H ₆ (g)	C ₃ H ₈ (g)	n-C ₄ H ₁₀ (g)	iso-C ₄ H ₁₀ (g)			
44.0	54.9	64.5	74.1	70.4			

- ٧- احسب الفرق في الانتروبي بين ١ مول من سائل الماء عند 25°م و ١ مول من بخار الماء عند 100°م و 1.01325 بار، اذا علمت ان معدل السعة الحرارية لـ $H_2O_{(l)}$ = 4.2 جول مطلقة^{-١} . مول^{-١}، حرارة تبخر الماء = 2259 جول . غم^{-١} .
- ٢- احسب ΔS للنظام عند تسخين الكرافيت تحت ضغط ثابت وتحت حجم ثابت من 100 ك الى 225 ك اذا علمت ان السعات الحرارية للكرافيت تعطى بـ :

$$C_p = 1.265 + 14.008 \times 10^{-3}T - 103.31 \times 10^{-7}T^2$$

$$C_v = C_p - 0.002 R$$

- ٣- سخن 2 مول من غاز مثالي من درجة 300 ك الى 400 ك مع حصول زيادة في الحجم من 10^{-3} م^3 الى $57.4 \times 10^{-3} \text{ م}^3$. احسب الزيادة في الانتروبي للنظام اذا كانت $C_v = 20.8$ جول . مول^{-١} . مطلقة^{-١} .
- ٤- تقلص ١ مول من البخار عكسياً الى سائل الماء عند درجة الغليان 373 ك، اذا كانت ΔH للتبخر 2255 جول . غم^{-١} (عند ١ جو) احسب $\Delta S, \Delta H, \Delta E, w, q$
- ٥- احسب التغير في الانتروبي عند ارتفاع درجة حرارة 2 مول لـ $SO_2_{(g)}$ من 300 ك الى 900 ك .
- ٦- احسب ΔS للانتقال (التحول) $CHCl_3_{(l)} \rightarrow CHCl_3_{(g)}$ عند درجة الغليان 334 ك، اذا كانت $\Delta H_{f(l)}^\circ = -131.8$ كيلو جول . مول^{-١} و $\Delta H_{f(g)}^\circ = -100$ كيلو جول . مول^{-١} .
- ٧- احسب التغير في الانتروبي للنظام والمحيط عند التمدد العكسي لـ 2 مول من الغاز من 2 جو الى 1 جو اذا كانت $T_1 = 100 \text{ K}$ ، $C_v = 16.7$ جول . مول^{-١} . مطلقة^{-١}، $V_2 = 12.6$ دسم^٣ .
- ٨- تمدد ١ مول من غاز مثالي ايزوثيرمياً من 5.0 لتر الى 10 لتر عند 300 ك . قارن التغيرات في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية اذا تمت العملية أ - عكسياً ب - لاعكسياً مقابل ضغط خارجي 2.0 جو .

9- احسب التغيرات في الانتروبي للنظام والمحيط والانتروبي الكلية أ - للتسخين عكسياً ب - التسخين غير العكسي لمول واحد من الهيدروجين من 300 ك إلى 600 ك (ملاحظة : في الفرع ب افرض ان حرارة المحيط 600 ك).

10- احسب $\Delta S, \Delta H, \Delta E$ للعملية الآتية :
امول من سائل الماء عند 25 م و 1 جو — « امول من البخار عند 100 م و 1 جو

اذا كانت حرارة التبخر المولية عند 373 ك تساوي 40.79 كيلوجول .
مول⁻¹ ، السعة الحرارية المولية = 75.3 كيلوجول . مول⁻¹ . افرض ان السعة الحرارية المولية لا تعتمد على درجة الحرارة وإن الغاز مثالي .

11- ما مقدار التغير في الانتروبي عند سكب 50 غم من الماء عند 80 م فوق 100 غم من الماء البارد عند 10 م في وعاء معزول . افرض ان السعة الحرارية للماء = 75.5 جول مطلقة⁻¹ . مول⁻¹ .

12- احسب ΔS لكل لتر من المحلول عند مزج NH_3, H_2, N_2 لتكوين محلولاً تركيزه 15% N_2 ، 55% H_2 ، 30% NH_3 في الظروف القياسية .

13- ماهو الشغل الاقصى الذي يمكن الحصول عليه من 100 جول من الحرارة المجهزة إلى سخان مائي عند 100 م اذا كانت درجة حرارة المكثف 20 م .

14- ثلاجة تعمل بكفاءة مقدارها 50% من الكفاءة المثالية ، أي أن الشغل المثالي يمثل 50% من الشغل الفعلي . وتحمل ما بين 0 م و 25 م ، احسب الشغل اللازم لتجميد 1 كغم من الثلج (حرارة انصهار الثلج 80 سعرة . غم⁻¹) وكثافة الحرارة المطروحة (الناجمة) عند 25 م .

15- ماهي نسبة T_1 إلى T_2 لماكنة حرارية كفاءتها المثالية 10% ؟

16- احسب ΔS° عند مزج 0.5 مول من سائل الماء عند 0 م مع 0.5 مول من الماء عند 100 م افرض ان $C_p = 75.25$ سعرة . مول⁻¹ . مطلقة⁻¹ في المدى المعطى من درجات الحرارة .

17- تكثف مول من بخار الماء عند 100 م ، ثم يبرد الماء إلى 0 م وتجمد إلى ثلج . ما الفرق في الانتروبي بين البخار والثلج ؟ اذا علمت ان حرارة التبخر وحرارة الانصهار للماء تعطيان بالقسم 540 سعرة . غم⁻¹ و 80 سعرة . غم⁻¹ على التوالي . السعة الحرارية ل $H_2O(l) = 1$ سعرة . غم⁻¹ . مطلقة⁻¹ .

- 18- سخن مول من غاز مثالي من 300 الى 1000 ك ثم سيع ضغطه لارتفاع من 1 بار الى 2 بار ما مقدار التغير في الانتروبي؟
- 19- تمدد غاز مثالي احادي الذرة اديباتياً وعكسياً من 1 بار و 300 ك الى 0.1 بار. ما قيم $w, q, \Delta S, \Delta E$ ؟
- 20- يتمدد النتروجين اديباتياً من حالة ابتدائية $V_1 = 20$ لتر، $P_1 = 100$ جو و $T_1 = 200$ ك مقابل الضغط الجوي الخارجي لثابت 1 جو حتى يتوازن الضغط. احسب التغير في الانتروبي للنتروجين خلال هذه العملية (بالسعة. درجة⁻¹ . مول⁻¹)، $C_p = 7$ سعرة. درجة⁻¹ . مول⁻¹.
- 21- احسب التغير في الانتروبي عند ضغط ثابت 1 جو عند تحويل 2 مول من سائل الامونيا الذي درجة حرارته (-40 ك) الى الحالة الغازية عند 200 م. من المعلومات:

$$C_p(\text{NH}_3(l)) = 17.9 \text{ cal. deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{NH}_3(g)) = 8.04 + 7.0 \times 10^{-4} T + 5.1 \times 10^{-5} T^2 \text{ cal. deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta H_{\text{vap}})_{239.7} = 5.56 \text{ K cal. mol}^{-1}$$

درجة التليان الاعتيادية للامونيا 239.7 م.

- 22- مزج مول من كل من $\text{O}_2(g), \text{N}_2(g), \text{H}_2(g)$ عند 25 م. ما هي ΔS للمزيج لكل مول.
- 23- احسب ΔS عند اضافة 10 غم من الثلج عند 0 م الى 50 غم من الماء عند 40 م في نظام معزول، اذا علمت ان حرارة انصهار الثلج = 80 سعرة. غم⁻¹. السعة الحرارية للماء = 1 سعرة. غم⁻¹. درجة⁻¹.