

علم الترمودايناميك

تعريف علم الترمودايناميك / العلم الذي يختص بالتغيرات الطاقية المرافقة للتفاعل الكيميائي

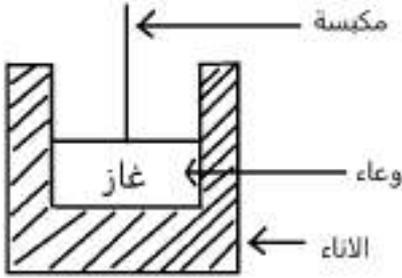


$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad H_2 > H_1$$

((الانثالي للتفاعلات اكثر من الانثالي للنواتج لهذا ظهر الناتج ΔH سالب))

أهمية علم الترمودايناميك

- ١- يجيب على السؤال هل التفاعل الكيميائي يحدث أم لا وإلى أي مدى يستمر التفاعل قبل الوصول الى حالة الاتزان .
- ٢- اثبات ميكانيكة التفاعل وذلك بتطبيق بيانات الداينميك الكيميائي .
- ٣- دراسة خواص النظام في حالة الاتزان .

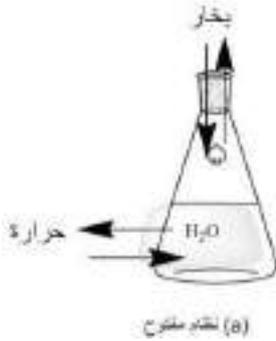


النظام والظروف المحيطة
النظام = الغاز + الوعاء + المكبس
الظروف المحيطة = الاناء الحافظ لدرجة الحرارة

النظام : جزئ من الكون له سطح محدد واضح ويمثل مجموع المادة والطاقة .

أنواع الانظمة

- ١- النظام المفتوح : هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة للنظام مع المحيط مثال عليها تسخين الماء في وعاء التفاعلات الكيميائية .



(a) نظام مفتوح



(b) نظام مغلق

- ٢- النظام المغلق : هو النظام الذي يسمح بتبادل طاقة النظام مع المحيط ولا يسمح بتبادل مادته مثال عليها تسخين الماء في وعاء النظام المكبس



(ع) نظام مغزول

٤
٣- النظام المغزول : هو النظام الذي لا يسمح بتبادل مادة النظام او مع المحيط مثال عليها الترمز

انواع المتغيرات الترموداينميكية

((متغيرات مركزة))

لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام
مثال عليها الكثافة وكذلك درجة الحرارة والضغط ومعامل الانكسار واللزوجة والجهد الكيميائي

((متغيرات شاملة))

- تتعمد على كمية المادة الموجودة في النظام
- مثال عليها الكتلة والحجم وكذلك الطاقة الداخلية (ΔE) والانتروبي (العشوائية) (ΔS) ودالة جيبس (الطاقة الحرة) (ΔG) والمحتوى الحراري (الانثالي) (ΔH)

القانون الاول في الترموداينمك

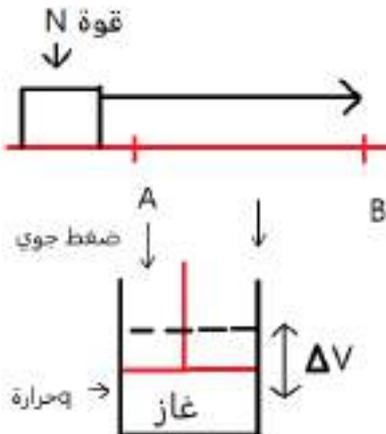
الطاقة لاتفنى ولا تستحدث من العدم $q = w + \Delta E$

q كمية الحرارة

w الشغل = حاصل ضرب القوة x المسافة

ΔE التغير بالطاقة الداخلية

وتقاس هذه القيم الثلاثة (J,cal,erg)



شغل ميكانيكي

$$W = f.dL$$

F عامل الشده لانه يرافقه حركه

dL عامل السعة

$$q = f \cdot dv$$

(الشغل تمدد حتمي)

$$q = w + \Delta E$$

النظام انجز شغل ضد المحيط الخارجي (مثل شغل التمدد) $w = -$

أنجز شغل ضد النظام قبل المحيط (مثل شغل التقلص) $w = +$

(باعث للحرارة) حرارة ممتدة من النظام الى المحيط $q = -$

(ماص للحرارة) حرارة ممتصة من المحيط من قبل النظام $q = +$

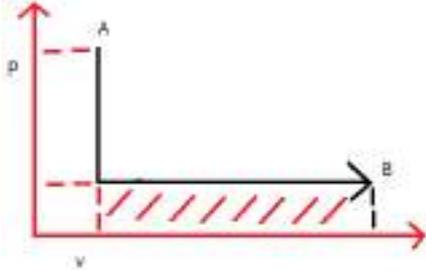
q, w يعتمدان على الطريق المسلك

ΔE لا تعتمد على الطريق المسلك

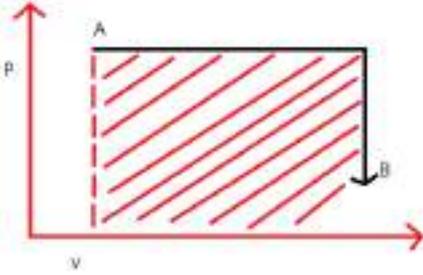
$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \text{دالة حالة}$$

مثال :

$$W = P \Delta V$$



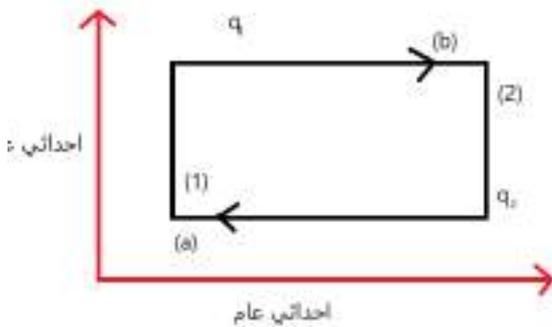
تمدد الغاز



$$W = P \Delta V$$

تمدد الغاز

القيمة ΔE تمثل مجموعة طاقة العمليات التي تحدث داخل الكتلة للمادة مثل الطاقة الانتقالية والطاقة الدورانية والطاقة الاهتزازية والطاقة النووية



$\Delta \epsilon, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ (دوال الحالة)

الفرق بين الحالة النهائية والحالة الابتدائية لهذه الدوال لا تعتمد على الطريق المسلك

$\Delta G, \Delta E, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ (تفاضل كامل) لا تعتمد على الطريق المسلك

dw.dq

● العمليات الايزوثرمية

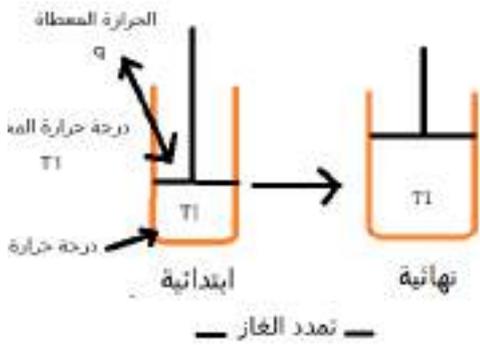
هي العمليات التي تحدث عند درجة حرارة ثابتة

حيث ان:

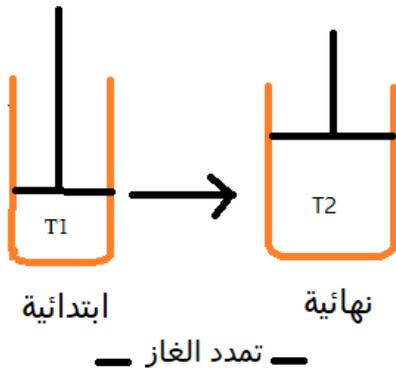
$$\Delta T = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta E = 0$$



● العمليات الادياباتيّة (العمليات المكثومة)



$$q = 0$$

$$0 = w + \Delta E$$

$$W = - \Delta E$$

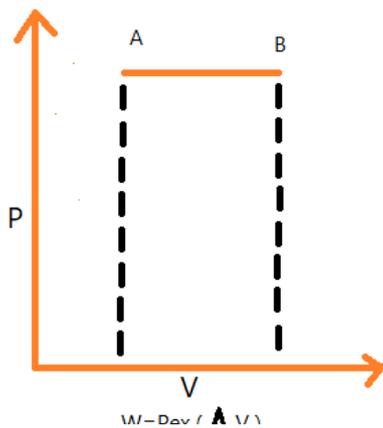
عند تمدد الغاز يبرد وذلك لانه يستهلك

الطاقة الداخلية

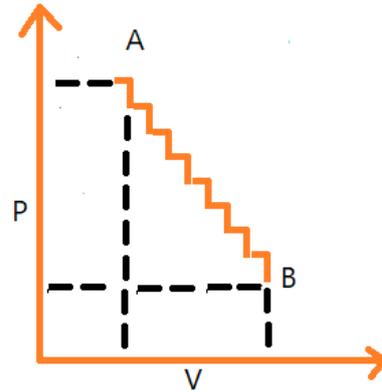
للغاز

عند تقلص الغاز يسخن

(العمليات الالعكسية)



(العمليات العكسية)



اذا حصل التغير في حالة الاتزان بسرعة
وليس للنظام الفرصة للوصول الى حالة
التوازن ثنائية تسمى عمليات غير عكسية
وهي عمليات واقعية ولها وقت محدد
لأكمالها

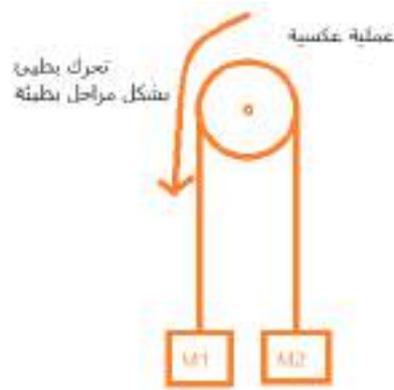
تلك العمليات التي يكون النظام خلالها
في حالة اتزان طيلة استمرارية أي انها
حالات متعاقبة الاتزان وهي عمليات
بطيئة جداً وتعتبر عمليات بدائية
(غير واقعية) العمليات العكسية مهمة
لأنها تنجز كمية قصوى من الشغل الذي
يمكن الحصول عليه من صافي تغير معين

مثال ميكانيكي :



$$M1 \gg M2$$

$$M1 = M2 + \Delta M$$



$$M1 > M2$$

$$M1 = M2 + dM$$

الشغل :-

W = المسافة × القوة

$$W = Mg \times (h1 - h2)$$

$$P_{ex} = \frac{القوة}{المساحة} = Mg / A$$

$$* P_{ex}A = Mg$$

$$W = P_{ex} \cdot \Delta h$$

لذلك

قانون عملية ايزوثرمية ولا عكسية $\rightarrow W = P_{ex} \cdot \Delta V$

الشغل الكلي المنجز في عملية تمدد الغاز من V_1 الى V_2 يكون

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dv$$

$$P_{in} - P_{ex} = dP$$

ضغط خارجي ضغط داخلي

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (P_{in} - dP) dv$$

الحد $0 = dP dv$ تقريبا

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{in} dv$$

* لانها كمية متناهية في الصغر

$$PV = nRT$$

شغل تمدد وتقلص للغازات

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv$$

$$* W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$W_{max} = nRT [Ln v]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{max} = nRT [Ln v_2 - Ln v_1]$$

$$W_{max} = nRT Ln \frac{v_2}{v_1}$$

القانون الرئيسي

$$W_{max} = nRT Ln \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

عندما $V_1 < V_2$ الشغل موجب (عملية تمدد)

عندما $V_1 > V_2$ الشغل سالب (عملية تقلص)

مثال: أحسب $w, q, \Delta E$ عند تقلص (٢) مول من غاز مثالي من (١) جو الى (١٠٠) جو

عند درجة (٢٥) م ؟

الحل

$$w = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$w = 2(2)(298) \cdot 2.303 \log \frac{1}{100}$$

$$w = - 22.8 \text{ cal/mol}$$

المحيط الخارجي انجز شغلا على النظام

$\Delta E = 0$ لان العملية ايزوثرمية وعكسية

$$\Delta E = nC_V (T_2 - T_1) \Rightarrow (T_2 = T_1)$$

$$q = w + \Delta E$$

$$q = w$$

$$q = - 22.8 \text{ cal/mole}$$

تحرر حرارة من النظام الى المحيط

مثال : أحسب ΔE , w , q عند تقلص (٢) مول من غاز مثالي ايزوثيرمياً ولا عكسياً من (١) جو الى (١٠٠) جو مع العلم ان الضغط الخارجي (٥٠٠) جو ودرجة الحرارة (٢٥) م ؟

الحل لا تعتمد على الطريق $\Delta E = 0$

الفرق بين القيمتين هي دالة حالة

$$q = w$$

$$w = P_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} \quad V_1 = \frac{2(0.082)(298)}{1}$$

$$V_1 = 48.9 \text{ Liter}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} \quad V_2 = \frac{2(0.082)(298)}{100}$$

$$V_2 = 0.489 \text{ Liter}$$

$$w = 500(0.489 - 48.9)$$

$$w = - 24205.5 \text{ atm.Liter}$$

$$w = - 24205.5 \times 24.39$$

٢٤,٣٩ عامل التحويل

$$w = - 590372.15 \text{ cal/mol}$$

$$R = 0.082 \text{ atm.Liter}$$

$$R = 2 \text{ cal/mol.K} \quad 8.314/0.082 = 101.39\text{J}$$

$$R = 8.314\text{J/mol.K} \quad 2/0.082 = 24.39$$

**** اذا اردنا تطبيق قانون العام للغازات دائما نأخذ قيمة $R = 0.082$.**

((امثله للعمليات العكسية))

١. تمدد الغاز وتقلصه من P_1 الى P_2 بحيث $P_1 \cong P_2$
٢. تبخر السائل عند درجة الغليان
 $H_2O_L \rightarrow H_2O_g$
٣. انصهار الصلب عند درجة الانصهار
 $H_2O_S \rightarrow H_2O_L$
٤. التفاعل الكيميائي عند الاتزان
 $A + B \rightleftharpoons C + D$

مثال: ماء + استر \rightleftharpoons حامض + كحول

الحالة الأولى: $\Delta E = 0$ (عندما تكون العملية عكسية وايزوثرمية)

الحالة الثانية: $\Delta E \neq 0$ (عندما يكون التغير في الطور و العكس صحيح)

((امثله على العمليات اللاعكسة))

١. تمدد الغاز في الفراغ ($P_{ex}=0 \text{ atm}$) لذلك $W=0$
٢. تبخر الماء عند 200م (درجة طردية اعلى من درجة الغليان)
٣. انصهار الصلب عند درجة اعلى من درجة انصهاره تعتبر عملية غير عكسية (مثل انصهار الثلج عند 10)
٤. تفاعلات المصحوبة بأنفجار

العمليات الايزوكورية: العمليات التي تحدث عند حجم ثابت وتشمل التفاعلات التي لا تحرر الغاز ($\Delta V=0$) لذلك $w = 0$.

$$\Delta E = qv$$

القانون الاول في العمليات الايزوكورية

العمليات الايزوبارية: العمليات التي تحدث عند ضغط ثابت $p = 0$ اغلب التفاعلات

تحرر غازات أي ($V\Delta$ لا يساوي ٠) اضافة الى انها تحدث في اوعية مفتوح للمحيط الخارجي اي انها تحدث تحت ضغط ثابت والشغل يكون من نوع حجم ،

$$\Delta E = q - p\Delta V$$

ضغط يكون

القانون الاول في العمليات الايزوبارية

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

$$q = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1)$$

$$qp = H_2 - H_1 \quad H = E + pv$$

$$qp = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ΔH : التغير في المحتوى الحراري (التغير في الانثالي بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية

عندما يكون الضغط ثابت)

$$qp = w + \Delta E$$

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

or $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

$\Delta E=0$ (عملية ايزوثرمية) تمدد وتقلص للغازات

$$\Delta E = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$T_1 = T_2$$

(تغير بالطور) ايزوثرمية $H_2O_L \rightarrow H_2O_g$

$\Delta E \neq 0$ لحصول تغير في الطور

معنى تغير بالطور ((هو التحول من حالة الى حالة اخرى مثلا في هذه المعادلة هو تحول

((السائل الى غاز))

مثال : أحسب الشغل اللازم لتبخير ١ مول من الماء عند ١٠٠ م الى بخار الماء في نفس

الدرجة مع العلم ان الضغط الجوي ١ جو احسب كذلك ΔE مع العلم ان

الحرارة النوعية للماء تساوي ٥٤٠ سعرة / غرام ؟

الحل

$$W = p_{ex} (\Delta V)$$

$$W = p_{ex} (V_2 - V_1)$$

$$W = p_{ex} (V_g - V_L)$$

$$V_L = \text{يهمل لانه قليل مقارنة بحجم } V_g$$

$$W = p_{ex} \cdot V_g$$

$$V_2 = \frac{T_2}{T_1} \times V_1 \quad \text{قانون ثابت}$$

$$V_2 = \frac{373}{273} \times (22.4) \quad V_2 = 30.6 \text{ Liter}$$

$$V_2 = 30.6 \times 1 = 30.6 \text{ atm.Liter}$$

$$w = 2 / 0.082 \times 30.6 = + 746.341 \text{ cal / mol}$$

$$q = w + \Delta E$$

$$q = 18 \text{ gram/mol} \times 540 \text{ cal/mol} = 9725 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = 9725 - 746.341 = 8968.659 \text{ cal/mol}$$

مثال : تفاعل (١) مول من المغنسيوم مع (١) لتر (٢ عياري) من حامض

الهيدروكلوريك عند الظروف القياسية . أحسب الشغل المنجز

من تحرر غاز الهيدروجين ؟

الحل :

$$W = p_{ex} (\Delta V)$$

$$W = p_{ex} (V_2 - V_1)$$

$$W = p_{ex} (V_g - V_L)$$

$$W = p_{ex} \cdot V_g$$

$$W = 1 \times 22.4 = 22.4 \text{ atm. Liter}$$

$$22.4 \times 24.39 = 546.336 \text{ cal/mol}$$

طريقة ثانية للحل

$$w = nRT$$

$$w = 1 (2) (273) = 546 \text{ cal/mol}$$

العلاقة بين الطاقة الداخلية والسعة الحرارية

الطاقة الكيميائية للنظام كامل الكتلة حامل كيميائياً تعتمد على درجة الحرارة والحجم

$$E = f (T, V)$$

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right) V$$

السعة الحرارية : C_v هو التغير بالطاقة تقسيم التغير بدرجة الحرارة عند ثبوت الحجم

$$\Delta E = n C_v (T_2 - T_1)$$

ΔE = التغير بالطاقة الداخلية

n = عدد المولات

C_v = السعة الحرارية المولارية عند ثبوت الحجم

T_2 = درجة حرارة الحالة النهائية

T_1 = درجة حرارة الحالة الابتدائية

العلاقة بين الانثالي والسعة الحرارية

$$H = f (T, P)$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right) P$$

$$q_p = \Delta H = n C_p (T_2 - T_1)$$

$$C_p - C_v = R$$

ΔH = التغير في المحتوى الحراري عند ثبوت الضغط

C_p = السعة الحرارية المولارية عند ثبوت الضغط

مثال : كم يلزم من الحرارة لرفع درجة حرارة ١٠ gram من غاز الاركون (غاز احادي الذرة) خلال ١٠ درجات مئوية وذلك عند

١. عند حجم ثابت (qv) ؟

٢. عند ضغط ثابت (qp) ؟

الحل :

$$q_V = \Delta E = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$q_V = (10 / 18 \text{ mol}) (3 \text{ cal / mol } \cdot \text{K}) (10 \text{ K})$$

$$q_V = 16.66 \text{ cal}$$

أبقينا قيمة t بشكل T ثابتة

وذلك لان الفرق سوف يكون ثابت لكلا

١١ - ١١ .

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) \quad q_p =$$

$$q_p = (10 / 18 \text{ mol}) (5 \text{ cal / mol}) (10 \text{ K})$$

$$q_p = 27.75 \text{ cal}$$

مثال / مهم : احسب كل من $\Delta E, \Delta H$ عند تسخين 12 غرام من الماء من 10°C الى 70°C عند ثبوت الضغط 1 جو مع العلم ان $CP=4,18$ وكثافة الماء عند $10^\circ\text{C} = 0,9997 \text{ g/m}^3$

وكثافة الماء عند $70^\circ\text{C} = 0,9778 \text{ g/m}^3$

الحل /

$$\Delta H = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{12}{18} (4,18 \times 18) (60 \text{K})$$

$$\Delta H = 3009,6 \text{ Joule}$$

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

$$\Delta E = 3009,6 - (V_{343} - V_{283}) \left(\frac{8,314}{101,39} \right)$$

$$V_{283} = \frac{12}{0,9997} = 12,004802$$

$$V_{343} = \frac{12}{0,9778} = 12,272448$$

$$\Delta E = 3009,6 \text{ Joule}$$

ملاحظة / $c_v = c_p$ للسوائل والجوامد مما يؤدي الى ان $\Delta E = \Delta H$
للغازات فقط $C_p > C_v$

أسئلة الامتحان الأول :

س ١ / ما هي الظروف القياسية

ج / ضغط 1 جو ودرجة حرارة تساوي 0°C

س ٢ / معامل الانضغاط المثالي للغاز يساوي واحد

س ٣ / عدد درجات الحرية لجزيئة خطية مكونة من اربع ذرات

ج / $12 =$ اهتزازية + دورانية + ...

س ٤ / بين نوع العمليات للحالات التالية :

$\Delta E = 0$ عملية ايزوثرمية

$q = 0$ عملية اديباتية

$W = 0$ عملية ايزوكورية

س ٥ / برهن ان معامل الانضغاط للغاز الحقيقي عند النقطة الحرجة $\frac{3}{8}$

$$Z = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

و ذلك لان الضغط الجوي يساوي 0 atm للغاز الحقيقي و الحجم = 22,4 لمول واحد للغاز الحقيقي . $R=2$ ودرجة الحرارة = $(25^\circ\text{C} + 273^\circ\text{C}) = 298^\circ\text{C}$ للغاز الحقيقي فعند

$$Z = \frac{10 \times 22,4}{2 \times 298} = 0,375 = \frac{3}{8} \leftarrow \text{تطبيق القانون ينتج}$$

مثال / شامل على جميع العمليات مهم جدا /

الشكل التالي يمثل دورة كاملة لمول واحد من غاز مثالي احادي الذرة تتالف

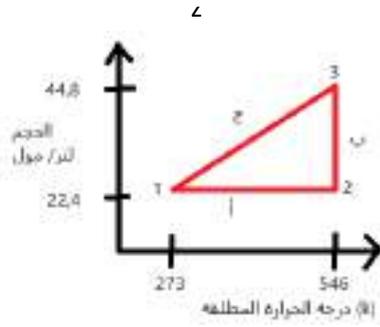
من الخطوات ا،ب،ج وتحتوي على الحالات ١،٢،٣ والمبينة إزاء كل خطوة

استخدام علاقات القانون الأول للثرموداينمك الحراري المناسب لايجاد

القيم الشاغرة في الجدول (١)،(٢)

ملاحظة: افترض ان جميع الخطوات تجري بصورة عكسية و ان

$$C_v = 3 \text{ Cal / mole. k}$$



الجدول رقم (١)

| درجة الحرارة (كلفن) | الحجم (لتر) | الضغط (جو) | الحالة |
|----------------------|---------------|--------------|--------|
| 273 | 22,4 | 1 | 1 |
| 546 | 22,4 | 2 | 2 |
| 546 | 44,8 | 1 | 3 |

جدول رقم (٢)

| ΔE بالجو | الشغل بالجو | الحرارة الممتصة بالجو | اسم العملية | الحالة |
|------------------|-------------|-----------------------|-----------------|--------|
| 3424,42 | 0 | 3423,42 | ايزوكورية عكسية | ا |
| 0 | 3143,91 | 3143,91 | ايزوثرمية | ب |
| -3424,42 | -2282,88 | -5705,7 | ايزوبارية | ج |

$$PV=nrt$$

من العملية (أ) (عملية ايزوكورية عكسية)

$$P(22,4) = (1) (0,082) (273)$$

عند الحالة الأولى $P=1 \text{ atm}$

$$P(22,4) = (1) (0,082) (546) . p = \frac{0,082 \times 546}{22,4}$$

عند الحالة الثانية $P = 2 \text{ atm}$

عملية (ب) (عملية ايزوثرمية عكسية)

$$P(44,8) = (1) (0,082) (546)$$

عند الحالة الثالثة $P = 1 \text{ atm}$

عملية (ج) (عملية ايزوبارية)

$$q = nCv (T_2 - T_1)$$

الخطوة (أ)

$$q = 1 \times 3 (546 - 273)$$

$$q = 819 \text{ cal / mole . k}$$

$$q = 819 \times 4,16 = 3423,42 \text{ J/mole}$$

$$q = W + \Delta E$$

$$3423.42 = 0 + \Delta E$$

$$\Delta E = 3423,42 \text{ J / mole}$$

$$\Delta E = 0 \text{ عملية ايزوثرمية}$$

$$q = W$$

$$W = 2,303 nrt \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = 2,303 (1) (8,314) \log \frac{44,8}{22,4}$$

الخطوة (ب)

$$w = 3143,91 \text{ J/mole} = q$$

$$q = n Cp (T_2 - T_1)$$

الخطوة (ج)

$$q = (1)5 (273 - 546) = -1365 \text{ cal/mole}$$

$$q = -1365 (4,18) = -5705,7 \text{ J/mole}$$

$$\Delta E = nCv (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = 1 (3) (273 - 546)$$

$$\Delta E = -819 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta E = -819 \times 4,18 = -3424 \text{ J / mole}$$

$$q = W + \Delta E$$

$$-5705,7 = W + (-3424,42)$$

$$W = -2282,88 \text{ J /mole}$$

عملية تقلص الشغل بالسالب

الشغل الكمي = الشغل للخطوة (أ + ب + ج)

الحرارة الممتصة خلال دورة كاملة = الحرارة للخطوة (أ + ب + ج)

التغير بالطاقة الداخلية الكلية = صفر $q = W + \Delta E$

$$\Delta E = 0$$

العمليات الادياباتيية (العمليات المعزولة او المكضومة)

تلك العمليات التي لا تحدث فيها فقدان او اكتساب بالطاقة (لا حرارة تدخل النظام ولا تخرج)

$$q = 0$$

$$q = w + \Delta E$$

$$0 = w + \Delta E$$

$$\Delta E = -w$$

d تعتمد على الطريق المسلك dG تعتمد على الطريق المسلك

$$dE = -dw$$

$$Cv dt = -pdv$$

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

لمول واحد من الغاز المثالي

$$Cv dt = -\frac{RT}{V} dv$$

$$Cv \int_{T_1}^{T_2} \frac{dt}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

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

للمعمليات الادياباتيية العكسية

(علاقة حجم بدرجة حرارة)

$$Cv \log \frac{T_2}{T_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$$

(استهلاك الطاقة الداخلية)

في التمدد الادياباتي تقل درجة الحرارة

في تقلص الغاز اديباتيا يسخن الغاز

$$Cv \log \frac{T_2}{T_1} + R \log \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$Cv \log \frac{T_2}{T_1} + (Cp - Cv) \log \frac{V_2}{V_1} = 0$$

بالقسمة على Cv والتعويض عن $\gamma = Cp / Cv$ كما

$$\log \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \log \frac{V_2}{V_1} = 0$$

للتخلص من الاشارة السالبة نقلب المعادلة على البسط

$$(\gamma - 1) \log \frac{V_2}{V_1} = -\log \frac{T_2}{T_1}$$

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

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

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-1} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$$

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

يطبق في العمليات الادياباتيية العكسية فقط

ايجاد العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة للعملية الادياباتيية العكسية

$$Cv \log \frac{T_2}{T_1} = R \log \frac{V_1}{V_2}$$

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

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

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

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

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

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

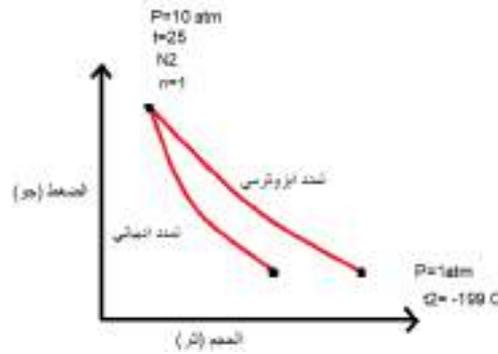
يطبق للعمليات الادياباتيية العكسية
العلاقة ما بين الضغط ودرجة الحرارة

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

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

$$P_1 V_1^\gamma = \text{الثابت}$$

$$P_1 V_1 = \text{الثابت}$$



الادياباتي يتبع قانون بويل

$$P_1 V_1^\gamma = \text{الثابت}$$

بينما الايزوثيرمي يتبع قانون

بويل الاعتيادي

$$P_1 V_1 = \text{الثابت}$$

تمدد غاز ادياباتيياً وعكسياً

الشغل المنجز قليل

- ٢- تنخفض درجة الحرارة للغاز
- ٣- (q = 0) والشغل ينجز على حساب الطاقة الداخلية للغاز

تمدد غاز ايزوثيرمياً وعكسياً

١- الشغل المنجز كبير

(المساحة السطحية تحت المنحني)

- ٢- درجة الحرارة تبقى ثابتة
- ٣- يمتص الغاز كمية من الحرارة

اي يستهلك الطاقة الداخلية
ولذلك يبرد الغاز خلال عملية
التمدد

$$\Delta E = 0 \text{ (لا يساوي صفر هنالك فرق } \Delta E \text{)}$$

في درجة الحرارة

مثال/ حول العمليات الترموداينميكية

تمدد 10 لترات من غاز (N) عند صفر م و ضغط 10 جو ما هو الحجم النهائي و الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز الى ضغط نهائي 1 جو اذا كان التمدد

أ (ايزوثرميا و عكسيا ب) اديباتيا و عكسيا ج (اديباتيا وغير عكسي مع العلم ان تمدد مولات غاز النيون 4,461 مول وان السعة الحرارية عند ثبوت الحجم تساوي 2 سعرة / مول

$$P_1 = 10 \rightarrow$$

$$P_1 = 1$$

$$V_1 = 10 \rightarrow$$

$$V_2 = 2$$

$$T_1 = 273 \rightarrow$$

$$T_2 = ? \text{ هنا المعادلة اكتب}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

قانون بويل بثبوت T

$$10 (10) = 1 \times V_2$$

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

(للعملية الايزوثرمية فقط)

$$W = 4,461 (8,314) 273 \ln \frac{100}{10}$$

$$W = 23314,2 \text{ J/mole}$$

$$(ب) P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

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

(اديباتية عكسية)

$$10 (10^{1,666}) = 1 \times V_2^{1,666} = \frac{5}{3} = 1,666$$

(عند عدم ثبوت درجة الحرارة)

$$V_2 = 39,81 \text{ Liter}$$

(حجم الغاز عندما يكون التمدد اديباتيا وعكسية)

$$P_1 V_2 = nRT_2$$

(القانون العام للغازات) الحالة النهائية

$$1 (39,8) = 4,461 (0,082) T_2$$

$$T_2 = 108,8 K^\circ \quad (\text{درجة الحرارة عندما يكون التمدد اديباتيا وعكسية})$$

$$q = 0 \quad (\text{نلاحظ الغاز يبرد})$$

$$W = -\Delta E$$

$$W = -nCv (T_2 - T_1) \Rightarrow W = 4,461 (3)(108,8 - 273)$$

$$W = +2197,5 \text{ cal/mole}$$

$$W = 2197,5 \times 14,18 = 9185,5 \text{ J/mole} \quad (\text{شغل عملية تمدد اديباتيا وعكسي})$$

$$(\text{ج}) \quad W = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

$$-nCv (T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

$$-4,461 (3)(T_2 - 273) = 1 \left(\frac{4,461 (2)(T_2)}{1} - \frac{4,461 (2)(273)}{10} \right)$$

$$T_2 = 174,8 K^\circ \quad (\text{درجة الحرارة عندما يكون التمدد اديباتيا وغير عكسي})$$

$$V_2 = 39,81 \text{ (L)} \quad (\text{الحجم عندما يكون التمدد اديباتيا وغير عكسي})$$

$$W = -nCv (T_2 - T_1)$$

$$= (4,461)(3)(174,8 - 273)$$

$$= 1314,2 \times 14,48 \text{ cal/mole}$$

$$= 19044,096 \text{ J/mole}$$

الشغل اقل من الفرع (ب)

قانون الشغل في العمليات الاديباتية العكسية

$$q = 0$$

$$W = -\Delta E$$

حيث CV تمثل السعة الحرارية المولارية عند ثبوت الحجم

$$\Delta E = -Cv (T_2 - T_1)$$

ل 1 مول من غاز مثالي

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

$$W = +Cv (T_1 - T_2) \quad T \text{ معكوسة}$$

$$W = C_v \left(\frac{P_1 V_1}{R} - \frac{P_2 V_2}{R} \right)$$

$$W = C_v \left(\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{C_p - C_v} \right)$$

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{حيث}$$

$$W = \frac{RT_1 - RT_2}{\gamma - 1} \quad \leftarrow \quad n = 1 \quad \text{بما ان } Pv = RT \text{ عندما } n = 1$$

$$W = \frac{R (T_1 - T_2)}{1 - \gamma}$$

$$W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \gamma} \quad \text{الشغل لعملية اديباتية عكسية فقط حيث } n \text{ تمثل عدد مولات الغاز}$$

مثال / 2 مول من النيتروجين عند الظروف القياسية انضغطت عكسيا الى حجم 10 لترات.
احسب الشغل المنجز خلال عملية التقلص ل

أ - ثبوت درجة الحرارة

ب - اديباتيا $\gamma = 1,4$ علما ان

الحل /

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

أ - العملية عكسية ايزوثرمية

$$= 2 (2) (273) \ln \frac{10}{44,8}$$

$$W = -818,94 \quad \text{cal/mole}$$

تقلص اي المحيط انجز شغل ضد النظام

ب - عملية اديباتية عكسية

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$1 (44,8)^{1,4} = P_2 (10)^{1,4}$$

$$P_2 = 8,162 \quad \text{atm}$$

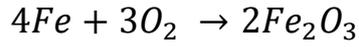
$$8,162 (10) = 2 (0,082) T_2$$

$$T_2 = 497,7 \quad K^\circ$$

$$W = \frac{nRT (T_2 - T_1)}{1 - \gamma} = \frac{2 (2) (497,7 - 273)}{1 - (1,4)}$$

$$W = -2247 \text{ cal/mole}$$

الشغل في العمليات الاديباتية العكسية اكبر من الازوثرمية العكسية
العمليات اللاعكسية (التلقائية) مثل الشلالات (جريان المياه من الأعلى الى الأسفل) و سريان
 التيار (من الطاقة العالية الى الواطئة)
من الأمثلة الكيميائية (تاكسد الحديد او تكوين راسب AgCl)



اعداد الطالبان

١- احمد عبد الوهاب خلف

٢- محمد حميد جاسم