الديناميك الحراري CH 221 ٠

١) مقدمة
٢) نظام الوحدات SI
٣) خواص الانظمة الكيميائية
٤) الديناميك الحراري الكيميائي
٥) المصطلحات المستعملة في الديناميك الحراري الكيميائي
١-الحالة القياسية
٢- النظام الديناميك الحراري والبيئة
٣-حالة النظام الديناميك الحراري
٤- متغيرات النظام
٥-الدوال الديناميكية الحرارية .
٦) العمليات العكوسة والغير عكوسة
٧) العمليات التلقائية
٨) الطاقة
١-الطاقة الحرارية
٢-الطاقة الميكانيكية(الشغل)
٣- الطاقة الكيميائية الداخلية
٩) قانون الصفر للديناميك الحراري
١٠) القانون الاول للديناميك الحراري
١١) العمليات الايزوثرمية والاديباتيكية
١٢) التفاعلات في الحجم الثابت
١٣) التفاعلات عند الضغط الثابت (الانثالبي)
١٤) السعة الحرارية للغازات المثالية
١٥) تطبيقات القانون الاول للديناميك الحراري
أ-السعة الحرارية
ب-عمليات التمدد والتقلص للغاز المثالي
١. العمليات العكوسة بثبوت درجة الحرارة
٢. العمليات الغيرالعكوسة بثبوت درجة الحرارة
٣. عمليات التمدد العكوس الاديباتيكي
٤. عمليات التمدد الغير العكوس الاديباتيكي
١٦) معامل جول –ثومسن
١٧) العلاقة بين الانثالبي والطاقة الداخلية للنظام
١٨) امثلة

مقدمة

علم الثرموديناميك / وهو العلم الذي يهتم بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للعمليات الكيميائية اوالميكانيكية ويضع العلاقات او القوانين المناسبة لها ويعتمد على النتائج التجريبية لاثبات صحة العلاقات و لا يعتمد على التركيب الذري او الجزيئي.

وبستفاد من قوانين الثرموديناميك :-

١- للتنبؤ بامكانية حصول العملية الكيميائية ويمكن استخدام قوانين الديناميك الحراري كمرشد نافع في الكيمياء الصناعية والهندسة النووية

٢- التطبيقات الهندسية يستخدم العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية واجهزة التبريد والتكييف

٣- التطبيقات الكيميائية حيث يمكن اشتقاق القوانين الخاصة بالتوازن الكيميائي وقانون المحتوى الحراري الخاص بالقانون الاول للديناميك الحراري واشتقاق قانون قاعدة الطور

ويمكن تلخيص الدراسة الديناميكية الحرارية بمايلي :

١- لايعطي الديناميك الحراري اي معلومة عن المستوي الجزيئي وللحصول على هذه المعلومات يجب تطبيق طرق احصائية ملائمة لمعرفة السلوك لمجموعة كبيرة من الجزيئات ويمثل هذا الموضوع علم الميكانيك الاحصائي

٢- يؤكد علم الديناميك الحراري فقط على الظروف الضرورية للتفاعلات الكيميائية ولايعطي معلومات حول زمن التفاعل او معدل سرعة التفاعل

نظام الوحدات الاساسية SI System international unites يهتم

الديناميك الحراري بدراسة نظام محدد ويعرف النظام الديناميكي الحراري انه جزء من الكون محدد بسطح او ابعاد معينة او اكثر وما يهمنا هو الانظمة الكيميائية وقبل البدء بالتعرف على الانظمة علينا التعرف على نظام الوحدات الاساسية المستعملة في هذة الانظمة .

يعتبر نظام الوحدات الاساسية من احدث انظمة الوحدات المتفق عليه من المؤتمر العالمي ١٩٦٠ وبذلك فان جميع الدراسات والكتب العلمية الحديثة عليها استخدام هذا النظام سابقا استخدم نظام الوحدات c g s وهو مختصر Cm, gram ,second سم غرام ثانية وبعد ذلك النظام المتري m k s meter kilo gram second متر كيلوغرام ثانية وهو النظام المعتمد حاليا في نظام الوحدات SI

• وحدات القوة

يمكن ايجاد الوحدات بنفس الطريقة التي تحسب منها الكميات المعينه من تعريف القوة

$$f = (m)(a)$$

القوة = الكتلة × التعجيل

$$f = (g)(cm\ s^{-2})$$

$$dyne = g\ cm\ s^{-2}$$
$$Newton = kg\ m\ s^{-2}$$

الداين مقدار القوة التي لو سلطت على جسم كتلته ١ غم لاعطته تعجيل مقدار ١سم لكل ثانية تربيع

النيوتن مقدار القوة التي لو سلطت على جسم كتلته ١ كغم لاعطته تعجيل مقدار ١م لكل ثانية تربيع

لتحويل وحدات القوة من الكبير الى الصغير او بالعكس

$$1N = kg\ m\ s^{-2}$$
$$= (10^3 g)(10^2 cm\ )s^{-2}$$
$$= 10^5 dyne$$
$$1N = 10^5 dyne$$

• وحدات الطاقة او الشغل

من تعريف الشغل =الازاحة x القوة

$$w = \int_0^r \vec{F}\, dr$$
$$w = f \times r$$

$$= N.m = Joule$$

او بالنسبة للوحدة الصغيرة الداين

$$= dyne.cm\ = erg$$

ولتحويل وحدات القوة من الكبير الى الصغير او بالعكس

$$Joul\ = N.m$$
$$= kg\ m\ s^{-2}\ m$$
$$= kg\ m^2\ s^{-2}$$
$$= 10^3 g(10^2 cm)^{\ 2} s^{-2}$$

$$= 10^7 g\ cm^2 s^{-2}$$
$$= 10\ erg$$

وحدات الطاقة الاخرى هي cal السعرة الحرارية وجد عمليا ان

$$.1cal = 4.18\ Joule$$

وحدات الطاقة الاخرى هي وحدة l.atm لتر .جو

1 l.atm= 101 Joule

• وحدات التركيز

وحدات التركيز =وحدة الكتلة \ وحدة الحجم

وحدات الحجم =$1ml=1cm^3$

$1l=10^3cm^3=dm^3=10^{-3}m^3$

$dm=10^{-1}m$

وحدات التركيز المتداولة $1mol.l^{-1}=1mol.dm^{-3}$

Mole=Wt.\ M.Wt.

• وحدات الضغط

يعرف الضغط بانه القوة المسلطة على وحدة المساحة

P=F\A

احد وحدات تسمى باسكال Pa والباسكال يساوي

$Pa = N\ m^{-2}$

$= Kgms^{-2}.m^{-2}$

$= Kgm^{-1}s^{-2}$

من وحدات الضغط الاخرى هي الجو atm والجو يساوي

1atm=760mmHg

=76 cmHg

$1atm=101325\ Nm^{-2}$

سؤال/ بالاعتماد على المعلومات التالية اثبت ان (1 l.atm=101 Joule)

d_{Hg}= 13.6 g cm^{-3} , $l_{Hg=}$ 76 cm,1 atm=76(cm Hg.cm^{-2})

الحل/

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

$$P=w.g/A \quad \because \ g=980cms^{-2}$$

$$d={}^{w}/_{v} \quad \therefore \ w=d\times v$$

$$P=\frac{v\times d\times g}{A}$$

$$P=\frac{1\times10^2\times76\times13.6g\ cm^{-3}\times980\ cm\ s^{-2}}{1\ cm^2}$$

$$P=1012928\ gs^{-2}\ /cm$$

$$P=1012928\times10^{-3}\ Kgs^{-2}\ /10^{-2}m$$

$$P=1012928\times10^{-1}\ Kgs^{-2}\ m^{-1}$$

$$1l=1dm^{-3}=10^{-3}\ m^3$$

$$l.atm.=(10^{-3})m^3\ (1012928\times10^{-1})Kgs^{-2}m^{-1}$$

$$=101.2928Kgm^2s^{-2}$$

$$\cong 101\ Nm$$

$$=101Joule$$

سؤال/ اذا كان مقدار التعجيل الارضي ($9.8ms^{-2}$):

١. ما هي القوة الجاذبية على كتلة مقدارها (1Kg)

٢. ما هو الشغل الناتج من هبوط كتلة مقدارها (1Kg) مسافة مقدارها (50 m)

٣. ما مقدار الحرارة الناتجة من هذا السقوط

٤. احسب المقادير بوحدات cgs ,mks,si

الحل ١. $f = m.a$

$$cgs \Rightarrow f = (10^3 g)(980 cms^{-2})$$
$$= 98 \times 10^4 g\ cm\ s^{-2} = dyne$$

$$\text{mks} \Rightarrow f = (1kg)(\ ms^{-2}) = Newten$$

٢ . .

$$w = f.r$$
$$= (98 \times 10^4 dyne)(50 \times 10^2 cm)$$
$$= 49 \times 10^8 dyne\ .cm = erg$$
$$490\ Nm = Joule$$

٣.

$$Q = w = 490 Joule$$

الديناميك الحراري الكيميائي CHEMICAL THARMODINAMIC

يهتم بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية وتحولات الطاقة من شكل لاخر.

مثال /الطاقة الحرارية ⟵ الطاقة الميكانيكية

ولدراسة التحولات من حالة الى اخرى لايهمنا الزمن اللازم لذلك التحول والذي تركز عليه

١. كمية الحرارة المكتسبة

٢. نسبة التفاعل الذي يحصل عند تزويدة بكمية من الحرارة

قبل البدء بشرح قوانين الديناميك الحراري علينا التعرف وفهم بعض المصطلحات التي تستخدم فيما بعد

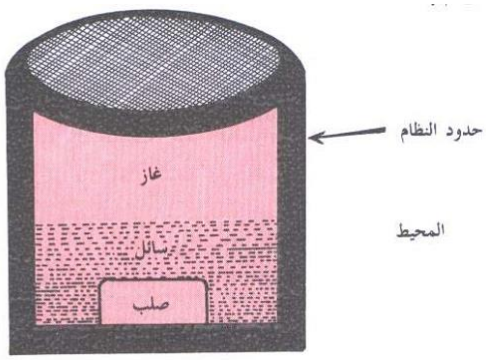
١- الحالة القياسية للمادة

تعرف الحالة القياسية للمادة ؛حالة المادة النقية بشكلها الثابت التي تحت ضغط ($101325Nm^{-2}$) ودرجة حرارة (298^oK) ويرمز اليها عادة بوضع دائرة صغيرة فوق رمز الكمية المقاسة :مثال ΔS^o تمثل التغير بالانتروبي القياسي .

٢- النظام الديناميكي الحراري والظروف المحيطة

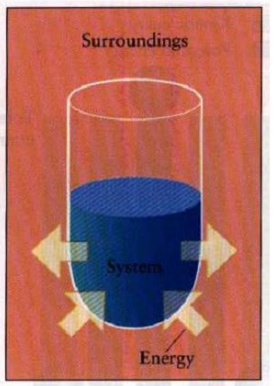
يعرف النظام ؛هو جزء من الكون محدد بسطح مغلق وليس من الضروري ان يكون هذا السطح ذا شكل او حجم ثابت مثال :وعاء التفاعل ،الماكنه الكهربائية ،الخليةالكهربائية .

اما المحيط يعرف بانة اقرب منطقة متاحة للنظام اي ما تبقى من الكون الذي يحيط بالنظام وهناك حدود فاصلة بين النظام والمحيط تسمح بانتقال المادة او الطاقة من والى النظام ويمكن تصنيف النظام الى ثلاثة اصناف .

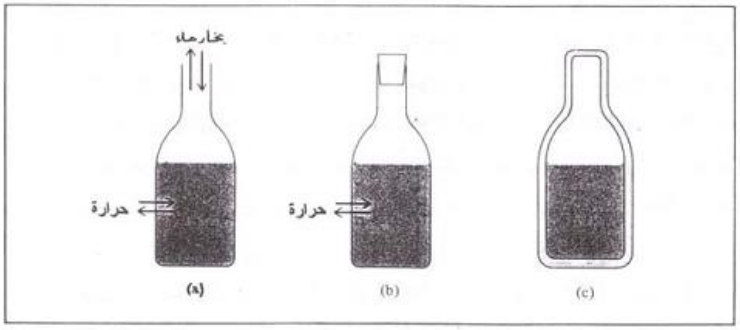


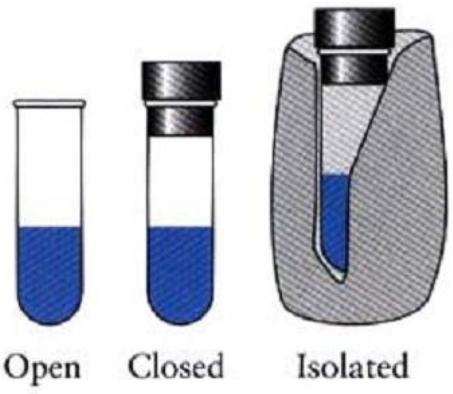
١-النظام المفتوح

هو النظام الذي يستطيع تبادل كل من المادة والطاقة مع المحيط ،مثال تفكك غاز في وعاء مفتوح وهذا يعني ان الكتلة والحرارة والشغل يتم تبادلهم بين النظام والمحيط ابسط مثال على ذلك المرجل البخاري في محطات الطاقة الكهربائية او(الوتر بم) تدخل كمية معينة من الماء وتخرج نفس الكمية لكن هذا الشيئ يحدث الا بوجود طاقة كهربائية اما المثال الاخر هوالثلاجة يوجد جهازالضاغط الغازي (الماطور) تدخل فيه كمية من الغاز(غاز الفريون) يضغط الغاز ويدخل دورة كاملة ويعود مرة اخرى للنظام .



٢-النظام المغلق (نظام الكتلة المحددة (اي وجود كمية محددة من المادة لاتتغير)
هو النظام الذي يستطيع تبادل الطاقة(كمية الحرارة وكمية الشغل) فقط مع المحيط ومثال على ذلك تفكك الغاز في وعاء مغلق مثل الماكنة الحرارية
٣-النظام المعزول (الكتلة ثابته)
هو النظام الذي لايستطيع تبادل كل من المادة والطاقة مع المحيط مثل استعمال قنينة الثرموس





ويمكن تصنيف النظام الديناميكي الحراري بالاعتماد على طور مادة النظام الى :
١- النظام المتجانس
ويقصد بالنظام المتجانس ان مكونات النظام كلها من طور فيزيائي واحد نفس الطور مثال :
المواد المتفاعلة في الحالة السائلة

$$HCl+NaOH \longrightarrow NaCl+H_2O$$

٢- النظام الغير متجانس
هوالنظام الذي تكون مكوناته باكثر من طور .مثال تفاعل المواد الصلبة مع السائلة .

$$Zn+2HCl \longrightarrow ZnCl_2+H_2$$

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaO_3$$

٣- حالة النظام الديناميكي الحراري

يقال ان حالة النظام الديناميك الحراري في حالة معينة عندما تكون جميع خواصه ذات قيم معينة ومعروفة . مثال عندما يكون النظام في حالة اتزان يعني ان جميع خواصه ثابته لا تتغير اي ليس هناك تغير في الخواص الكيميائية او الفيزيائية للنظام .

وعلية لدراسة او وصف نظام ديناميكي حراري يتوجب تعين متغيرات او قيم لكميات يمكن قياسها تعرف المتغيرات **بمتغيرات الحالة**وهناك علاقات خاصة لهذه المتغيرات تسمى **معادلة الحالة** هي المعادلة التي تصف لتغير الذي يحصل لصفة معينة من النظام تبعا للمتغيرات الاخرى

مثال النظام الغازي

$$V = f(T, P, n)$$ دالة الحالة

اي ان الحجم هو دالة (متغير)يعتمد على التغير في درجة الحرارة والضغط وعدد المولات (متغيرات الحالة)

ولتعيين الحجم هو دالة يعتمد على التغير في درجة الحرارة والضغط وعدد المولات (متغيرات الحالة)

ولتعيين الحجم علينا ايجاد علاقة بين الحجم والمتغيرات الاخرى بما يسمى معادلة الحالة وهي للنظام الغازي

$$pv = nRT$$

وتمثل معادلة الحالة للغاز المثالي اما الانظمة السائلة والصلبة لاتوجد معادلة حالة لهذه الانظمة بسبب قوة الترابط الجزيئي لمادة النظام .

٤- خواص ومتغيرات النظام الديناميكي الحراري

هناك نوعان من المتغيرات:-

A-الخواص او المتغيرات الشاملة

وهي الخواص التي تعتمد على كمية المواد الموجودة في النظام مثال :الحجم ،الكتلة ،السعة الحرارية ،الطاقة الداخلية ،الانتروبي ،وطاقة جبس الحرة .

B - الخواص المكثفة او المركزة

وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المواد الموجودة في النظام مثال :الضغط ،الكثافة ،درجة الحرارة ،اللزوجة ،الشد السطحي ،معامل الانكسار ،والجهد الكهربائي .

الدوال الديناميكية الحرارية

تعرف الدالة الديناميكية على انها متغير لنظام