الفصل الثاني: أساسيات الترموديناميك

مقدمة:

علم الترموديناميك يدرس المادة اعتمادا على بعض خواصها القابلة للقياس .هذه الخواص التي تسمى ماكروسكوبية هي درجة الحرارة، الحجم، الضغط والتركيب الكيميائي .الترموديناميك يسمح بتحديد الشروط الضرورية لتحقيق تفاعل كيميائي وما يصاحبه من تحولات فيزيائية والطاقة المتبادلة بكل صورها، و تحديد اتجاه تطور جملة كيميائية.

Thermo/dynamics

Thermo:الحرارة

dynamics: الحركة او التغير

ادن معناها علم حركة الحرارة او علم تغيرات الطاقة الحرارية

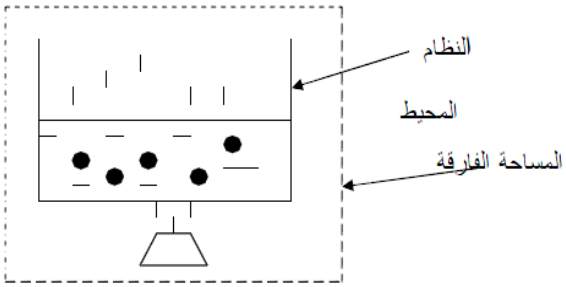
1-الانظمة والجمل الترموديناميكية :

يقسم الكون الى قسمين :الجملة أو النظام والوسط الخارجي .الجملة هي الجزء من الفضاء الذي هو موضوع الدراسة وقد تكون محدودة بسطح حقيقي ثابت أو قابل للتغيير، أو مفترض(غير حقيقي.)

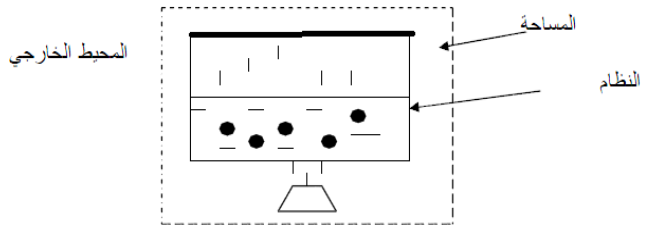
هناك عدة أنواع من الجمل الترموديناميكية هي:

1-أ-النظام المفتوح:

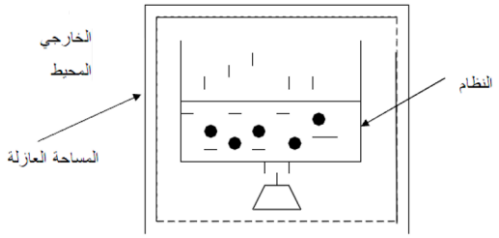
النظام المفتوح يتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي



2-ب-النظام المغلق: النظام المغلق يتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي ولكن لا يتبادل معه المادة.



2-ت-النظام المعزول: في هذه الحالة لا يوجد أي تبادل بين النظام والمحيط الخارجي.



2.ث- النظام المتجانس والغير متجانس:

يتكون النظام المتجانس من نفس التركيب الكيميائي في أي نقطة منه، فيسمى محلولا، مثل محلول حمضي، أساسي أومحلول مكون من الأملاح الخ ...أما الخليط مثل الزيت والماء يكون نظاما(جملة)غير متجانس.

3-مقادير الحالة(متغيرات الحالة):

في الغالب اهتمام الديناميكا الحرارية ينحصر بالصفات والخواص العينية للمادة .وبالتالي يمكن وصف حالة منظومة ما بصورة تامة بدلالة بعض الكميات العينية(خواص فيزيائية وكيميائية قابلة للقياس مثل الكتلة (m)، كمية المادة (n) ودرجة الحرارة (T) والضغط (P) و الحجم (V) ، والتي تسمى بمتغيرات الحالة (Variables d'états) .

وتصنف متغيرات الحالة إلى نوعان:

3-أ -متغيرات شاملة:(Variables extensives)

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

3-ب -متغيرات مركزة(Variables intensives)

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

ملاحظة

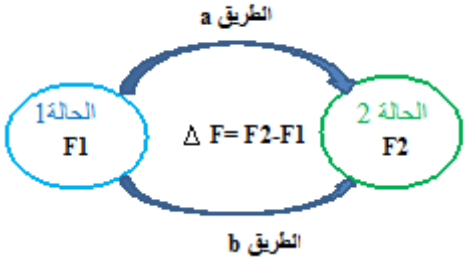
من الممكن أن تصبح احدى المتغيرات التمددية خاصية مركزة فمثلا الكتلة والحجم اللذان هما خاصيتان تمدديتان فان حاصل قسمتهما يعطي الكتلة الحجمية التي هي خاصية مركزة.

دوال الحالة(les fonctions d'états)

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

$$\Delta F = \int_1^2 dF = F_2 - F_1$$

حيث dF عبارة عن تفاضل تام **(D.T.E)** (différentielle totale extracte) مثل**dU** الطاقة الداخلية ; **dH**الانتالبي ;**dS** الانتروبي

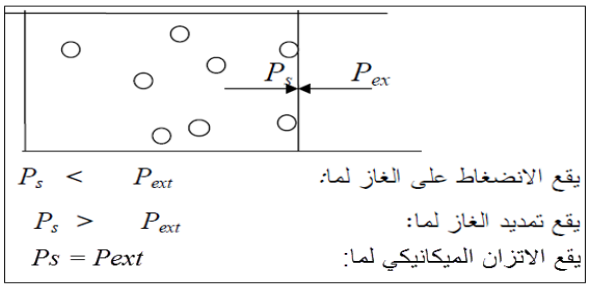


4-حالات التوازن:

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

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

$P_s=P_{ex}$

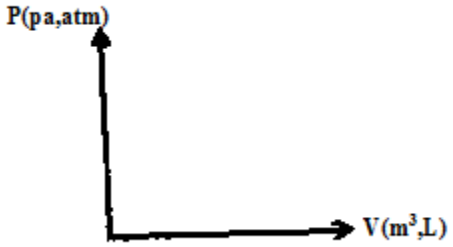


4-ب -الاتزان الكيميائي: ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن.

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

5-تحولات الجملة (التحولات الترموديناميكية):

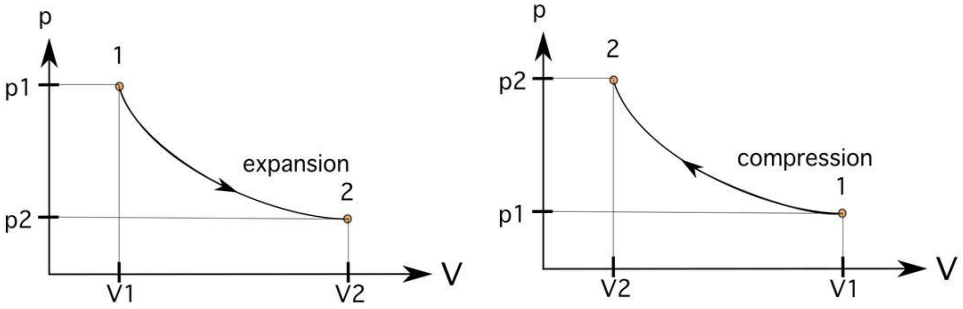
هي العمليات المصحوبة بتغيير في قيمة مقدار أو أكثر ترموديناميكي مثل الضغط، التركيز، درجة الحرارة، الطاقة الداخلية .... يحدث التغير في حالة النظام عند ظروف مختلفة، نلخصها في الاتي:



-مخطط كلابيرون او مخطط (PV)

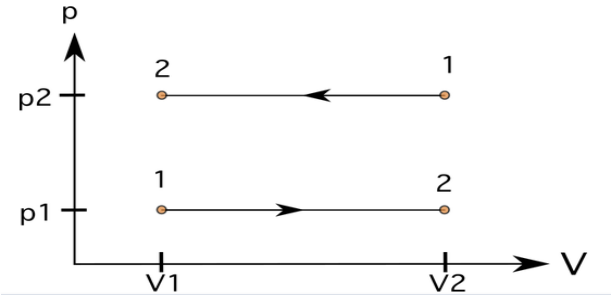
5-1-التحول الأيزوثيرم : (Transformations isothermes T=cte)

هو تحول يحدث عند ثبات وتساوي درجة الحرارة



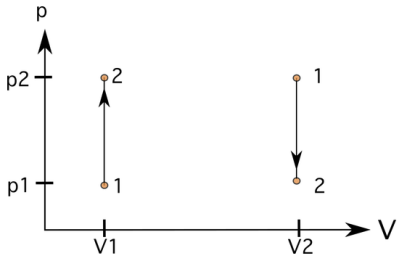
5-2-التحول الايزوباري: (Transformations isobares P=cte)

هو تحول يحدث عند ضغط ثابت



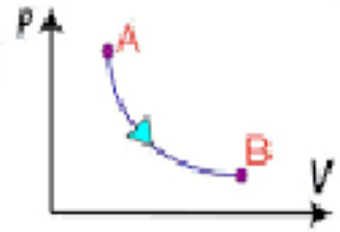
5-3-التحول الآيزوكوري: (Transformations isochores V=cte)

هو تحول يحدث عند حجم ثابت.



5-4-تحول أديباتيكي(كظوم Q=0) (Transformation adiabatiques

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



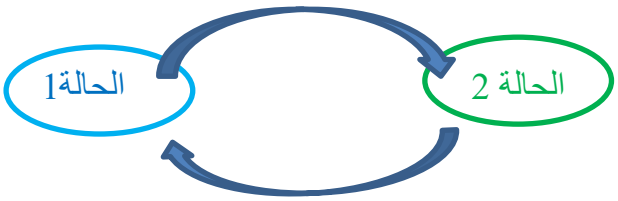
5-5-التحول الحلقي:

هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكل دائري ويرجع لموقعه الأول(أي لا تتغير طاقته الداخلية(أي أن الحالة النهائية مطابقة ومماثلة للحالة الابتدائية للنظام.)

5-6-التحول العكوس

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

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



5-7-التحول الغير العكوس

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

6-العمل والحرارة:

الحرارة:هي مقدار سخونة او برودة الجسم, تنتقل من الجسم الاكثر حرارة الى الاقل حرارة (الطاقة التي تنتقل نتيجة فرق درجة الحرارة بين النظام والوسط المحيط).

- ✓ الرمز: Q
- ✓ الوحدة هي الجول (J)

وتعرف كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة اثناء عملية التحول باسم الحرارة الكامنة(تعرف حديثا ب إنثالبي التحول) وتعتمد بشكل مباشر على نوعية المادة وحالتها االبتدائية والنهائية.

$$\delta Q = C.dT$$

dT يمثل التغير في درجة الحرارة, **C** تسمى السعة الحرارية **(J/K)**, δQ الحرارة العنصرية

ملاحظة: احيانا تعبر C عن السعة الحرارية المولية (J/mol. K) :

حيث:

$$\delta Q = n.C.dT$$

او السعة الحرارية الكتلية(J/ g .K) :

$$Q = m.C.dT$$

اما في حالة تحولات الحالة الفيزيائية فان: **Q=m.L/ Q=n.L**

حيث: **L** تمثل حرارة تغير الحالة الفيزيائية **(الطاقة الكامنة)**

العمل: الطاقة التي ينتقلها النظام نتيجة قوة تؤثر على مسافة او ضغط على الجسم.

- ✓ الرمز: W
- ✓ الوحدة هي الجول (J)

من اجل تحول صغير فان:

$$\delta W = -P.dV$$

ينسب العمل ايضا الى طبيعة العملية التي ينجزها الجسم العامل لا الى حالته ونميز:

ا-عمل الانضغاط: طاقة ينجزها الوسط الخارجي على الغاز (النظام) عند نقصان حجمه (V1> V2)

والعمل يكون موجبا.

ب-عمل التمدد: طاقة ينجزها الغاز (النظام) على الوسط الخارجي عند زيادة حجمه (V2>V1)

والعمل يكون سالبا.