

الفصل الأول: عموميات والمبدأ الصفري للترموديناميك

(1) 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.

(2) الجملة الترموديناميكية *Système thermodynamique*

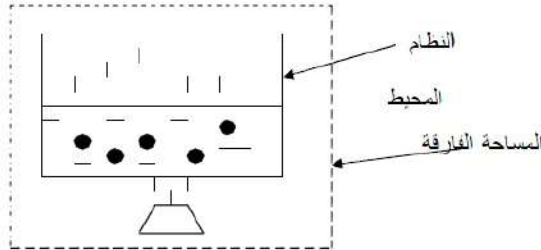
يقسم الكون الى قسمين: الجملة أو النظام والوسط الخارجي. الجملة هي الجزء من الفضاء الذي هو موضوع الدراسة وقد تكون محدودة بسطح حقيقي ثابت أو قابل للتغيير، أو مفترض (غير حقيقي).



هناك عدة أنواع من الجمل الترموديناميكية هي:

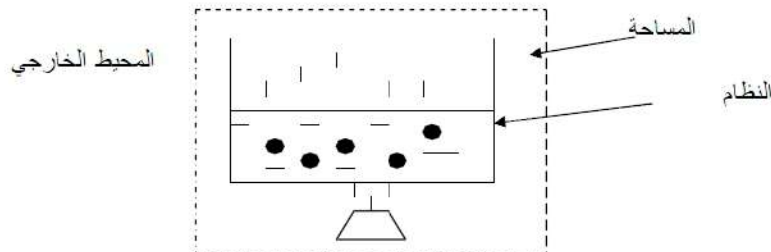
(1.2) النظام المفتوح *Système ouvert*

النظام المفتوح يتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي.



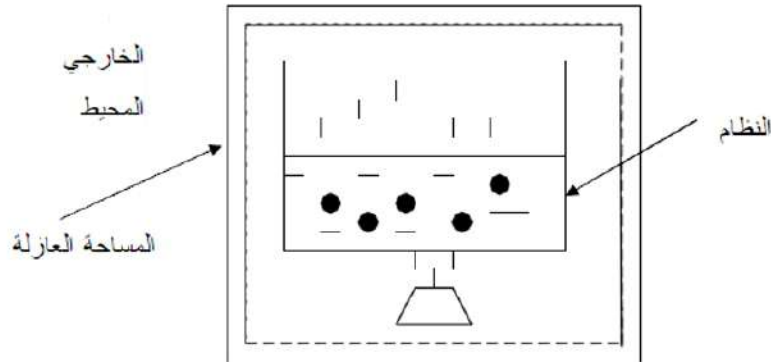
(2.2) النظام المغلق *Système fermé*

النظام المغلق يتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي ولكن لا يتبادل معه المادة.



3.2 النظام المعزول (Système isolé)

في هذه الحالة لا يوجد أي تبادل بين النظام والمحيط الخارجي.



4.2 النظام المتجانس وغير المتجانس (Système homogène et système hétérogène)

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

(3) طور (Phase)

الطور هو الجزء المتجانس من جملة أو نظام ما. فالجملة المتجانسة مكونة من طور واحد أما الجملة غير المتجانسة فمكونة من عدة أطوار.

(4) المقادير الفيزيائية

يتميز النظام بمجموعة كبيرة من الخواص الفيزيائية بما فيها من خواص أخرى مثل الخواص الكيميائية أو البيو كيميائية الخ... فهذه المقادير تحدد الحالة التي يوجد عليها النظام.

(1.4) أنواع المقادير الفيزيائية

يوجد نوعان من المقادير الفيزيائية:

(2.4) المقادير التمددية أو مقادير السعة (Grandeur Extensive): حيث أنها تتعلق بكمية المادة مثل الكتلة، عدد المولات، الحجم، الشحنة الكهربائية... الخ. إذا اتحدت جملتان تجمع مقاديرها التمددية إلى بعضها البعض.

(3.4) المقادير الغير التمددية أو مقادير الشدة (Grandeur Intensive): وهي التي لا تتعلق بالكتلة مثل درجة الحرارة، قرينة الانكسار، الكثافة، التركيز... الخ... فدرجة حرارة كمية كبيرة أو صغيرة من نفس الماء لها نفس القيمة.

تكون حالة النظام محددة إذا علمنا كل المتغيرات المرتبطة به وهذا صعب جداً، ولذا في بعض الحالات مثل الغازات يكفي أن نعرف بعض المقادير فقط لكي نقول أن الغاز موجود في حال معينة ومحددة تماماً. في حالة الغازات يكفي أن نعرف قيمة الضغط والحجم ودرجة الحرارة، هكذا تكون حالة الغاز معروفة بدقة.

(5) الحالة الماكروسكوبية لجملة ومعادلة الحالة:

ليكن لدينا وعاءين متماثلين تماماً، مملوئين بنفس الكمية لغاز في نفس درجة الحرارة. هذين الجملتين يملكان نفس الخواص، وكل التجارب التي تقام عليهما تعطيان نفس النتائج. من الناحية الماكروسكوبية هما في نفس الحالة الترموديناميكية. تعرف الجملة الترموديناميكية بمجموعة من المميزات على المستوى الماكروسكوبي.

لكن على مستوى الميكروسكوبي، أي على مستوى الذرات أو الجزيئات، لا تملك هذه الأخيرة في الوعاءين السابقين نفس المواقع ونفس السرعات. هذا يعني أن لكل حالة ماكروسكوبية عدد كبير جدا من الحالات الميكروسكوبية. هذا يعني أن وصف حالة ميكروسكوبية يستلزم الحصول على عدد كبير من المعلومات (موقع و سرعة كل ذرة أو جزيء) , لكن الحالة الماكروسكوبية تحدد بعدد ضئيل من المعطيات, حيث يكفي معرفة الحجم و درجة الحرارة لتحديد حالة كمية معينة من غاز ما. تسمى هذه المقادير معاملات الحالة أو متغيرات الحالة. ترتبط متغيرات الحالة لجملة ما بعلاقة رياضية تسمى معادلة حالة الجملة.

من أجل كمية من غاز تحت ضغط ودرجة حرارة ما تكون هذه المتغيرات مربوطة ببعضها البعض بالعلاقة العامة التالية (معادلة حالة):

$$f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0$$

مثال:

معادلة الحالة لغاز مثالي هي:

$$PV = nRT$$

$$PV - nRT = 0$$

$$P \frac{V}{n} - RT = 0$$

(6) الاتزان وتحول النظام

1.6) الاتزان الترموديناميكي

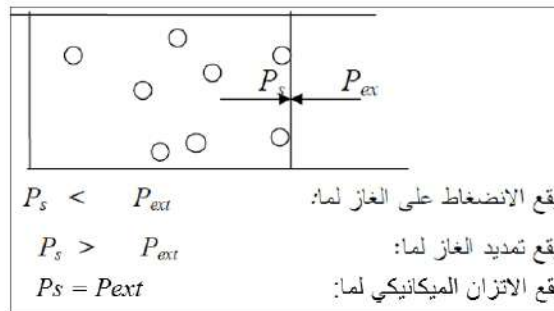
إذا كانت متغيرات الحالة ثابتة في الزمن، فالنظام يوجد في حالة توازن ترموديناميكي حيث الضغط، درجة الحرارة، الحجم الخ ... ثابتة.

نقسم أنواع الاتزان إلى ثلاث:

2.6) الاتزان الميكانيكي

في هذه الحالة مجموع القوى الماثرة على النظام تساوي الصفر، ضغط الغاز يساوي ضغط المحيط الخارجي، وأيضا ضغط الغاز داخل النظام ثابت في كل نقاطه.

$$P_s = P_{ext}$$



3.6) الاتزان الكيميائي

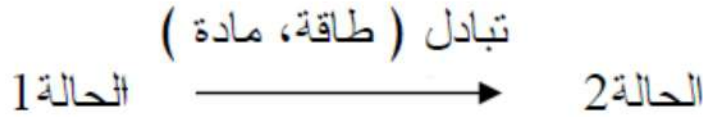
يكون تركيز مكونات النظام بما فيه من النواتج و ما بقي من المتفاعلات، ثابتة في الزمن.

4.6) الاتزان الحراري

تكون درجة حرارة النظام ثابتة في كل نقاطه. ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية.

7) تحول أو تغير النظام

إذا تغيرت واحدة أو أكثر من متغيراته، يمر النظام من حالة إلى أخرى فيسمى هذا تحول أو تغير. أثناء التغير يتبادل النظام الطاقة أو المادة مع المحيط الخارجي أو الاثنين معا.



ليكن لدينا غاز في حالة توازن في وعاء مغلق بمكبس. لنضع فوق المكبس كتلة ما فنلاحظ تحرك المكبس بفعل الكتلة ثم يتوقف بعد مدة معينة الشيء الذي يعني أن الغاز وصل إلى حالة توازن جديدة. نقول إن الغاز تعرض إلى تحول.



هذا التحول يمكن أن يتم بعدة طرق هي:

1.7) التحول العكوس (Transformation réversible)

يتم هذا التحول ببطء شديد أي بمقدار ضئيل جدا حيث يمكن الرجوع إلى الحالة الأصلية في أي لحظة بعكس قيمة المتغيرات التي تتحكم في التحول. يمكن اعتبار التحول العكوس على أنه مجموعة من التوازنات يتم انتقال الجملة من أحدها إلى الآخر بتغيير ضئيل جدا لأحد المتغيرات (الضغط، درجة الحرارة... الح)، بالإضافة إلى أن متغيرات الحالة للجملة وللوسط الخارجي قريبة جدا من بعضها البعض. التحول العكوس تحول مثالي ولا يمكن تحقيقه في الواقع.

2.7) التحول الغير عكوس (Transformation irréversible)

التحول الغير عكوس لا يتم ببطء شديد والحالات الوسيطة له ليست توازنات بحيث لا يمكن عكس الظاهرة في كل لحظة.

3.7) التحول الشبه ساكن (Transformation quasi-statique)

هو تحول يتم ببطء كافي بحيث يمكن معرفة متغيرات الحالة في كل لحظة ولكن لا يمكن القيام به في الاتجاه المعاكس. بناء على هذا يمكن اعتبار التحول العكوس تحولا شبه ساكن في الاتجاهين (الاتجاه المباشر والاتجاه المعاكس).

8) دراسة الغازات

انطلاقا من المقادير P ، V ، T إذا علمنا بمقدارين فالمقدار الثالث يكون بدالتهما فتسميان متغيرتي الحالة أما المتغيرة

الثالثة دالة الحالة.

المتغيرات	دالة الحالة
T, V	$P=f(T, V)$
T, P	$V=f(T, P)$
V, P	$T=f(V, P)$

1.8 الغاز المثالي أو الكامل والغاز الحقيقي

يتكون الغاز بصفة عامة من جزيئات موجودة في تحرك دائم، حسب حركة براون. طاقته الداخلية عبارة عن مجموع طاقة حركة الجزيئات، طاقة دوران الجزيئات وطاقة اهتزاز الجزيئات حول روابطها.

2.1.8 الغاز المثالي أو الكامل

عند هذا الغاز تكون المسافات بين جزيئاته كبيرة جدا وبالتالي التصادم بين الجزيئات مهمل كذلك، بحيث يكون ضغطه منخفضا أو قريبا من الصفر.

3.1.8 الغاز الحقيقي

الغاز الحقيقي هو غاز تكون المسافات بين جزيئاته صغيرة وبالتالي الافعال أو التأثيرات المتبادلة بين بعضها البعض كبيرة. وهذا يعني أن ضغطه كبيرا نسبيا.

4.1.8 وحدات الضغط

الضغط يساوي النسبة بين قوة ما على سطح ما. يمثل ضغط الغاز قوة اصطدام الجزيئات على سطح جدران الإناء الذي يشغله. وحدة الضغط الدولية (S.I) هي الباسكال وتمثل واحد نيوتن على المتر مربع.

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

توجد وحدات أخرى للضغط هي:

$$1\text{atm} = 760 \text{ mmHg} = 760\text{Torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}; 1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow 1\text{atm} = 1,01325 \text{ bar}$$

2.8 قوانين الغازات

1.2.8 قانون "بويل مريوط"

يتناسب ضغط كتلة محددة من غاز عكسيا مع الحجم الموجود عليه عند ثبات درجة الحرارة.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = \text{constante}$$

$$P = f(V) \quad \text{إن}$$

2.2.8 قانون "غي لوساك"

يتناسب حجم كتلة محددة من غاز طرديا مع درجة حرارة الموجود عليها عند ثبات الضغط.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{constante}$$

$$V = f(T) \quad \text{إن}$$

3.2.8 قانون "شارل"

يتناسب ضغط كتلة محددة من غاز طرديا مع درجة الحرارة الموجود عليها عند ثبات الحجم.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T} = \text{constante}$$

$$P = f(T) \quad \text{إن}$$

4.2.8 قانون "دالتون" للضغوط الجزئية

ليكن مجموعة غازات في إناء تحت نفس درجة الحرارة. بما ان مفهوم الضغط يناسب قوة التصادم الجزيئات على الجدران، فالغاز الأكبر كمية له أكبر قوة التصادم واذن أكبر ضغط. هكذا كل غاز له ضغطه والضغط الكلي يساوي مجموع ضغوط الغازات كلها.

$$P_i = x_i P_T \quad P_T = P_1 + P_2 + P_3 \quad \text{علاقة دالتون}$$

$$x_i = P_i / P_T \quad \text{الضغط الجزئي } P_i$$

$$P_T \quad \text{الضغط الكلي}$$

$$x_i = n_i / n_T ; n_T = \sum n_i \quad \text{الكسر المولي } x_i$$

5.2.8 قانون أفوغادرو-أمبير

الأحجام المتساوية لغازات مثالية مختلفة تحت نفس الضغط ودرجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (المولات).

$$V \propto n$$

$$\frac{V}{n} = \text{ثابت} \quad \text{مقدار}$$

قيمة الثابت في المعادلة أعلاه تمثل الحجم المولي للغاز المثالي أو حجم أفوغادرو ويساوي في الشروط النظامية 22,4 لتر.

6.2.8 المعادلة العامة للغازات المثالية

تؤدي العلاقات السابقة الى المعادلة العامة للغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

حيث درجة الحرارة بوحدة "كلفن" (K) و n عدد مولات الغاز و R ثابت الغازات المثالية.

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات المثالية على نفس العينة من الغاز (كما وكيفما) تحت شروط مختلفة من الضغط والحجم ودرجة الحرارة، يمكن كتابة ما يلي:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}$$

قيم ثابت الغازات يتوقف على وحدتي الضغط والحجم المستعملتين حيث:

$R = 0,082 \text{ l.atm/mole.}^\circ\text{K}$ حيث الضّغط بوحدة الجو والحجم باللتر	
$R = 8,314 \text{ J/mole.}^\circ\text{K (S.I)}$ حيث الضّغط بالباسكال "Pa" والحجم بالمتر مكعب "m ³ "	
$R = 2 \text{ cal.mole}^{-1}.^\circ\text{K}^{-1}$	$1\text{cal} = 4,185 \text{ J}$

3.8 الترمومترية

الإحساس بالبرودة، بالدفء أو بالحرارة لا يعتبر قياسا دقيقا لدرجة الحرارة، خاصة إذا أردنا المقارنة بين مدى سخونة أو برودة جسم ما بالنسبة لجسم آخر. للقيام بذلك يجب استعمال جهاز دقيق لا يتعلق بقياسه بإحساسنا الذاتي أو الشخصي بالبرودة أو السخونة. اخترع الانسان الترمومتر أو المحرار للقيام بهذه العملية.

4.8 وحدات درجة الحرارة

وحدة درجة الحرارة المستعملة في الترموديناميك هي درجة الحرارة المطلقة أو درجة كلفن $^\circ\text{K}$, وترتبط بدرجة حرارة "ساليوس" $^\circ\text{C}$, بالعلاقة التالية:

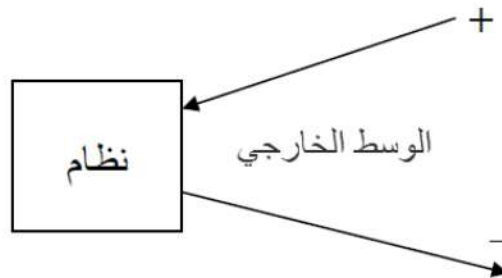
$$T (^\circ\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273,15$$

تستعمل درجة "فهرنهايت" في الولايات المتحدة، $^\circ\text{F}$, وهي مرتبطة بدرجة ساليوس بالعلاقة التالية:

$$\frac{^\circ\text{C}}{100} = \frac{^\circ\text{F} - 32}{180}$$

9 المبدأ صفر للثرموديناميك

إذا تلامس جسمان مختلفان في درجة الحرارة فانهما يتوازن حراريا فيما بينهما ويكتسبان نفس درجة الحرارة لما يصلان الى هذا التوازن الحراري حيث يفقد الجسم الأسخن جزءا من طاقته الحرارية (Q) ليكتسبها الجسم الآخر. تعتبر اصطلاحا الطاقة المفقودة (مهما كان شكلها) من طرف الجملة مقدارا فيزيائيا سالبا (-) والطاقة المكتسبة (مهما كان شكلها) من طرف الجملة مقدارا فيزيائيا موجبا (+).



$$\sum Q_i = 0$$