

---

---

# القسم الأول: الديناميكا الحرارية *Thermodynamics*

الفصل الأول:

مفاهيم أساسية في الديناميكا الحرارية



## الفصل الأول :

### مفاهيم أساسية فى الديناميكا الحرارية

- مقدمة
- أقسام الديناميكا الحرارية:
- أ - الديناميكا الحرارية الكلاسيكية
- ب - الديناميكا الحرارية الإحصائية
- تلاقئة التفاعل الكيميائي
- بعض التعاريف العامة
- العوامل الديناميكية الحرارية
- 1- الإنثالبي (المحتوى الحرارى)
- 2- الإنتروبي
- 3- الطاقة الحرة لـ "جيبس"
- الظروف القياسية



## مقدمة:

تعد الديناميكا الحرارية أحد الموضوعات المهمة التي يعنى بها فرع الكيمياء الفيزيائية.

ويتكون مصطلح الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) من مقطعين، هما: كلمة "Thermo"؛ أى الحرارة، وكلمة "dynamics" تعنى: المتحرك. وبالتالي، فإن هذا المصطلح يعنى "الحرارة المتحركة"؛ أى: التى تتحول من شكل إلى آخر. وبناء على ذلك، فإن علم "الديناميكا الحرارية" يتناول تحويل الحرارة أو الطاقة (لأن الحرارة صورة من صور الطاقة) بشكلها العام إلى أنواع الطاقات الأخرى، من خلال الأنظمة المدروسة أثناء التغيرات أو التحولات الكيميائية والطبيعية.

وطبيعة هذا العلم أنه بنى على أساس التجربة الإنسانية الكبرى، بأن الطاقة موجودة، ولا يمكن خلقها من عدم أو إفنائها. ومن هذه الحقيقة، أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة تربط بين خواص المادة، التى تنطوى على امتصاص الحرارة. وهذه العلاقات والمعادلات الرياضية على الرغم من جفائها وجودها، إلا أنها ذات قيمة كبيرة، وتعد الأساس فى فهم الكثير من الأمور المتعلقة بالتغيرات الكيميائية والطبيعية.

وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساسا على ثلاثة تعميمات، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية، وهى: القانون الأول، والقانون الثانى، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين الثلاثة لاتعتمد على أى نموذج أو أى نظرية خاصة بالتركيب الذرى أو الجزيئى أو بطبيعة المادة. ولذلك، فإن أى تطور يحدث فى الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر - بأى طريقة - على صحة أى نتيجة أو حقيقة ديناميكية حرارية.

ويهتم علم الديناميكا الحرارية بدراسة التغير فى الطاقة الذى يصاحب حدوث التفاعلات أو التغيرات الكيميائية والطبيعية.

## أقسام الديناميكا الحرارية:

يمكن تقسيم موضوعات الديناميكا الحرارية إلى قسمين رئيسيين، وهما:

أ- الديناميكا الحرارية الكلاسيكية.

ب- الديناميكا الحرارية الإحصائية (الإحصائية).

### (أ) الديناميكا الحرارية الكلاسيكية Classical Thermodynamics

تعرض الديناميكا الحرارية الكلاسيكية لدراسة أربع افتراضات رئيسية، وهي:

1- القانون الصفري للديناميكا الحرارية Zeroth Law of Thermodynamics

2- القانون الأول للديناميكا الحرارية First Law of Thermodynamics

3- القانون الثاني للديناميكا الحرارية Second Law of Thermodynamics

4- القانون الثالث للديناميكا الحرارية Third Law of Thermodynamics

وهذه القوانين الأربعة وهي في مجموعها تهتم بدراسة حالة الاتزان الخاصة بأى جزء من المادة، وهي لا تعطينا أى معلومات عن ميكانيكية (آلية) التفاعلات التلقائية. وقد تكون العمليات تلقائية من الوجهة الديناميكا الحرارية، ولكنها تحدث في أزمنة طويلة حيث أنها بطيئة جدا ولا يمكن ملاحظتها عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة.

### (ب) الديناميكا الحرارية الإحصائية Statistical Thermodynamics

وهذا الفرع يهتم بدراسة وحساب كميات الطاقة والإنتروبى والطاقة الحرة باستخدام النظريات الذرية والجزيئية للمادة. فهو يهتم بحساب معاملات ديناميكية محددة من خلال خواص الأنظمة على المستوى الجزيئى "Microscale".

وفي جميع الحالات يجب أن تتفق نتائج كل من هذين الفرعين بالنسبة لأى نظام.

### تلقائية التفاعل الكيميائي

يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع علم الكيمياء المهمة، والذي يمكن بواسطته دراسة (نظريا) إمكانية حدوث تفاعل كيميائي من عدمه. أي أنه بدون إجراء التجربة العملية، يمكن أن نقرر ما إذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلا تلقائيا أم لا، مما يوفر كثيرا من الوقت والجهد والكلفة.

فباستخدام المبدأين العلميين المعروفين بالقانون الأول والقانون الثاني للديناميكا الحرارية، وبمعلومية بعض الدوال الديناميكا الحرارية، يستطيع الكيميائيون إقرار ما إذا كان تفاعل كيميائي سيحدث (يمكن حدوثه) بطريقة تلقائية في الظروف العادية، وإقرار المدى الذي يبلغه هذا التفاعل.

فعلى سبيل المثال: يتم تحضير غاز النوشادر (الأمونيا) في الصناعة بتفاعل غازي الهيدروجين ( $H_2$ ) والنتروجين ( $N_2$ )، طبقا للمعادلة التالية:

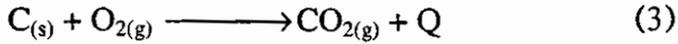


وباستخدام جداول الكميات الكيموحرارية، نستطيع أن نستنتج أنه عند خلط غاز الهيدروجين مع غاز النتروجين بنسبة 1:3 عند درجة (450°C) وتحت ضغط قدره (10 atm.)، فإن الضغط الجزئي للنوشادر يصل إلى (0.204 atm.)، وأن كمية الحرارة الناتجة (Q) عن هذا التفاعل تساوي (13.37 k.cal).

ولكن، علم الديناميكا الحرارية بمفرده لا يحدد - مع الأسف - الوقت المطلوب لحدوث ذلك التفاعل الكيميائي. فمثلا، يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن أكسدة الماس (بلورات نقية من الكربون) تحت ظروف عادية، من الممكن أن تحدث، أي إن التفاعل تلقائي.



كذلك، نجد أن علم الديناميكا الحرارية يتنبأ بأن التفاعل التالى يحدث عند درجة حرارة الغرفة (أى أن التفاعل تلقائى):



ولكننا نعلم جيدا بأن مثل هذه التفاعلات لا تحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية، أى إن هذا التفاعل يستغرق وقتا طويلا جدا لكي يحدث. وهكذا، يمكن القول بأن الفائدة المرجوة من دراسة قوانين الديناميكا الحرارية الكيميائية، هى أنها تمكنتنا من التعرف على إمكانية حدوث تفاعل كيميائى معين أو عدم حدوثه.

والتفاعل الذى يحدث من ذات نفسه فى الظروف العادية يعرف بـ "التفاعل التلقائى - Spontaneous reaction".

ويمكن الاستفادة من الديناميكا الحرارية فى تحديد نوعية التفاعل التلقائى، وكذا موضع الاتزان فى التفاعل الكيميائى.

وفى الحقيقة، فإن علم الديناميكا الحرارية لا يعطينا أية معلومات عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية، ويوجب عن مثل هذه التساؤلات دراسة حركية التفاعلات (الحركية الكيميائية - chemical kinetics). فهناك بعض التغيرات التلقائية التى تحدث ببطء شديد؛ فنجد أن الصورة الأصلية الثابتة لعنصر الكربون عند الظروف العادية هى الجرافيت وليس الماس. والتحول من الماس إلى الجرافيت هى عملية تلقائية من الوجهة الديناميكا الحرارية، ولكن هذا التحول يتم ببطء بحيث لا يمكن أن يلاحظ عند درجات الحرارة والضغط العادية.

وكما ذكرنا سابقا، فإن علم الديناميكا الحرارية يمكنه التنبؤ بتلقائية التفاعل أو إمكانية حدوثه بطريقة نظرية صحيحة. فغالبا ما يكون معرفة تلقائية تفاعل ما من الأمور المهمة لدارسى الكيمياء.

وتوجد في واقع حياتنا اليومية، أمثلة كثيرة ومتعددة لتلك التحولات والتغيرات التي تتم بطريقة تلقائية، ومنها: سريان الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم الأقل سخونة عندما يوصلا معا (عند ملامستهما)، كما أن الماء يسيل ويندفع من المكان المرتفع (الأعلى) إلى المكان الأقل ارتفاعا (المنخفض). كذلك، تتدحرج كرة أو صخرة من أعلى جبل إلى أسفله (إذا لم يوجد ما ترتكز عليه).

أيضا هناك أمثلة للعديد من التفاعلات الكيميائية التي تتم بطريقة تلقائية، ومنها: صدأ الحديد بصورة ذاتية أيضا إذا ترك معرضا للجو فترة من الزمن (حدوث الصدأ، ما يكون إلا نتيجة تفاعل أكسدة الحديد). كما يتسرب الغاز المضغوط تلقائيا إذا وجد ثمة ثقب أو فتحة يتسرب من خلالها. كذلك تتبخر مياه البحار والمحيطات (أي تتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية بفعل الحرارة والتيارات الهوائية) بصورة تلقائية.

وتشير الأمثلة السابقة، وبشكل واضح، إلى أن حدوث العديد من العمليات والتغيرات الفيزيائية والكيميائية، يرتبط بمعيارين، وهما:

1- معيار الطاقة.

2- الترتيب أو التشتت للمادة.

ويمكن القول، بشكل عام، أن غالبية التغيرات الفيزيائية والكيميائية يصاحبها على الدوام تغيرات في الطاقة، تظهر على شكل حرارة مكتسبة (ممتصة) أو مفقودة (منبعثة) وشغلا ميكانيكيا. فاحتراق الكيروسين أو الكحول - مثلا - يعطى طاقة تحرك سيارة أو طائرة، كما أن أكسدة الزنك باستخدام ثاني أكسيد المنجنيز في البطاريات الجافة يولد طاقة كهربية تدير راديو أو تليفزيون. والغذاء الذي نتناوله، يتأكسد في أجسامنا عبر سلسلة من العمليات منتجا طاقة تستغل في المحافظة على ثبوت درجة حرارة الجسم ونموه والقيام بكافة الوظائف البيولوجية والحوية.

ومن جهة أخرى، فإن معظم التغيرات، فيزيائية كانت أم كيميائية، يرافقها ويصاحبها تغيرا في ترتيب مكوناتها، وزيادة في بعثتها وتشتتها، الأمر الذي يعطيها مزيدا من الحرية في الحركة والتجوال. فمثلا، يذوب كلوريد الأمونيوم أو كلوريد الكالسيوم في الماء بطريقة تلقائية، كما يتلوث الهواء والماء تلقائيا بعوادم الصناعة والسيارات ومخلفاتها.

### ومن أهم أهداف دراسة موضوع الديناميكا الحرارية ما يأتي:

- 1- حساب وتحديد كميات الطاقة (على هيئة حرارة أو شغل) المرافقة لحدوث التفاعلات الكيميائية.
- 2- التنبؤ بذاتية وتلقائية حدوث العديد من التفاعلات الكيميائية؛ أى التوقع مسبقا بإمكانية حدوث تفاعل ما غير معلوم عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة، وذلك بدراسة العلاقة بين الكميات الديناميكا الحرارية، وربط هذه الكميات بالتغيرات الكيميائية المختلفة.
- 3- حساب ثابت الاتزان لتفاعلات معروفة أو نظرية لم يسبق أن تحققت بالتجربة العملية، وبالتالي تحديد الاتجاه والمدى الذي يمكن لتفاعل ما أن يسير إليه.
- 4- دراسة تحول الطاقة من شكل إلى آخر، ومن جزء من أجزاء النظام إلى آخر.

### بعض التعاريف العامة

#### درجة الحرارة "t" Temperature

هى مقياس للطاقة الداخلية النوعية، يشير إلى انتقال الحرارة من جسم أو إليه إذا التصق بجسم آخر.

#### الطاقة الداخلية النوعية (u) Specific internal energy

هى متوسط الطاقة الداخلية لجزيئات وحدة الكتل. ويعبر عنها رياضيا بالعلاقة:

$$u = \frac{E}{m}$$

حيث E: هي الطاقة الداخلية للنظام، "m": هي كتلة مادة النظام.

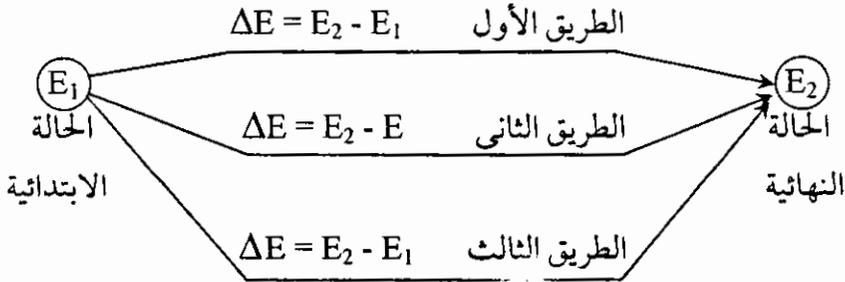
### درجة الحرارة المطلقة (T) Absolute Temperature

هي درجة الحرارة المثوية (t) مضافا إليها قيمة الصفر المطلق:

$$T(k) = t(^{\circ}C) + 273$$

### دالة الحالة State function

تعرف دالة الحالة بأنها: "الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية (قبل التغير)، والحالة النهائية (بعد التغير)، ولا تعتمد على الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير"، ومن أمثلتها: " $\Delta E$ ".

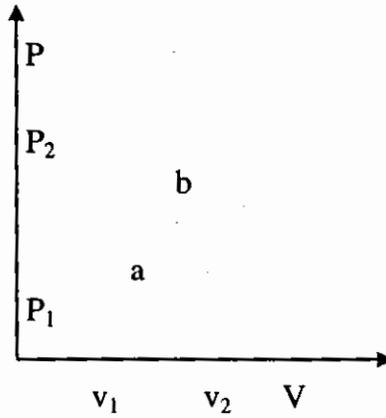


شكل (1): رسم تخطيطي يوضح عدم اعتماد  $\Delta E$  على المسار

ويوضح الشكل السابق (الشكل 1) أن التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) للتغير المذكور يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية، بغض النظر عن المسار الذي تم من خلاله التغير.

## دالة المسار Path Function

تعرف دالة المسار بأنها: "الكمية التي تعتمد على المسار الذي تم من خلاله التغير". ومن أمثلتها: كمية الحرارة " $q\delta$ " والشغل المبذول " $w\delta$ ".  
وكما هو موضح من الشكل (1)، فإن قيمة الشغل ( $P\Delta V$ ) تختلف باختلاف المسار. فإذا تم التغير عن طريق المسار (a) كانت قيمة الشغل ( $P\Delta V$ ) تختلف ما إذا تم التغير عن طريق المسار (b). وذلك لأن المساحة تحت المنحنى (a) تختلف عنها تحت المنحنى (b).



شكل (1): رسم تخطيطي يوضح اعتماد الشغل على ( $P\Delta V$ ) المسار.

## العوامل الديناميكية الحرارية Thermodynamic parameters

يقصد بالعوامل الديناميكية الحرارية كل من: التغير في الأنتروبي ( $\Delta S$ )، والتغير في الطاقة الحرة لـ "جيبس" ( $\Delta G$ )، والتغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ).  
وسوف نتكلم عن هذه العوامل بشئ من التفصيل:

## (1) الإنثالبي (المحتوى الحرارى) Enthalpy H

الإنثالبي (H) دالة تختص بالتفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت وتشتمل على غازات ناتجة أو متفاعلة. ويجب ملاحظة أن التفاعلات التي تتم في آنية مفتوحة تعد من التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، لأنها تكون معرضة للضغط الجوى؛ وهو ضغط ثابت. ففي مثل هذه الحالات، فإن النظام يبذل طاقة على هيئة شغل (PV). فإذا كان التفاعل يصاحبه انبعاث غاز - مثلاً - فإن هذا الغاز يستهلك جزء من الطاقة أثناء حركته، ولا بد من إضافته عند حساب الطاقة الكلية.

وبناء على ما سبق، فإن المحتوى الحرارى للنظام - عند ثبوت الضغط - يكافئ الطاقة الداخلية للنظام (E)، بالإضافة إلى الطاقة المبذولة على هيئة شغل (PV)، وهكذا، تتحدد الطاقة الكلية للنظام بحاصل الجمع (E + PV)، وتعرف هذه الكمية بـ "المحتوى الحرارى" أو "الإنثالبي"، ويرمز لها بالرمز "H"، والذي يمكن أن يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$H = E + PV$$

التغير فى الإنثالبي  $\Delta H$ 

التغير فى الإنثالبي هو الفرق بين المحتوى الحرارى لنظام ما فى حالته النهائية ( $H_2$ )، وحالته الابتدائية ( $H_1$ )، والذي تمثله المعادلة:

$$\begin{array}{ccc} \text{State (1)} & \longrightarrow & \text{State (2)} \\ H_1 & & H_2 \\ \Delta H = H_2 - H_1 \end{array}$$

وطبقاً للمعادلة السابقة، فإنه إذا كانت  $H_1 < H_2$ ، فإن قيمة ( $\Delta H$ ) تكون موجبة، ويكون التفاعل ماص للحرارة. أما إذا كانت  $H_1 > H_2$ ، فإن قيمة ( $\Delta H$ ) تكون سالبة، ويكون التفاعل طارداً للحرارة.

وكما ذكرنا، فإن التغيير في الإنشالي ( $\Delta H$ ) مثله تماما مثل التغيير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ )، يعتبر دالة حالة، حيث إنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية، بغض النظر عن المسار الذي تم من خلاله التغيير.

## (2) الإنتروبي "S" Entropy

هي دالة تستخدم مقياسا للعشوائية أو عدم الانتظام (Disorder) في النظام. وتكون قيمة الإنتروبي كبيرة عندما يكون النظام أقل ترتيبا أو قليل الانتظام أو ذا فوضى شديدة، في حين تكون قيمة الإنتروبي صغيرة عندما يكون النظام أكثر ترتيبا أو أكثر نظاما (قليل الفوضى).

وبذلك، تعد دالة الإنتروبي معيارا لتلقائية التفاعلات، فأى تفاعل تلقائي في نظام معزول، يجب أن يصاحبه زيادة في الإنتروبي. ويمكن الاستفادة من دالة الإنتروبي ( $\Delta S$ ) في التنبؤ بمدى إمكانية أو تلقائية حدوث تفاعل ما على النحو التالي:

1- إذا كانت  $\Delta S < 0$ ، أى أنها موجبة، فإن العملية تكون تلقائية، ويميل التفاعل للسير في الاتجاه الطردى.

2- إذا كانت  $\Delta S = 0$ ، فإن العملية أو التفاعل يكون في حالة اتزان (لا تحدث أى عملية تلقائية).

3- إذا كانت  $\Delta S > 0$ ، أى أنها سالبة، فإن العملية تكون غير تلقائية، ويميل التفاعل إلى السير في الاتجاه العكسى.

ويمكن التعبير عن الإنتروبي رياضيا بالعلاقة التالية:

$$\Delta S = \frac{\delta q}{T}$$

حيث  $q\delta$  هي كمية الحرارة،  $T$  درجة الحرارة المطلقة (كلفن)

**(3) الطاقة الحرة لـ "جيبس" Gibbs Free Energy (G)**

يمكن تعريف الطاقة الحرة لـ "جيبس" (G) بالعلاقة التالية:

$$G = H - TS$$

ويمكن التعبير عن التغير في الطاقة الحرة لـ "جيبس"  $\Delta G$ ، بالعلاقة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

**استخدام  $\Delta G$  للتنبؤ بتلقائية تفاعل ما**

يمكن الاستفادة من دالة "جيبس"  $\Delta G$  في التنبؤ بتلقائية تفاعل أو عملية ما، على النحو التالي:

1- إذا كانت  $\Delta G < 0$ ، أي أنها موجبة، فإن العملية تكون غير تلقائية، ويميل التفاعل للسير في الاتجاه العكسى.

2- إذا كانت  $\Delta G = 0$ ، فإن العملية أو التفاعل يكون في حالة اتزان (لا يسير التفاعل في أى اتجاه؛ أى لا تحدث أى عملية).

3- إذا كانت  $\Delta G > 0$ ، أي أنها سالبة، فإن العملية تكون تلقائية، ويميل التفاعل للسير في الاتجاه الطردى.

**الظروف القياسية Standard conditons**

الظروف القياسية هي ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة يتم عندها التفاعل، حيث تكون درجة الحرارة هي الصفر المئوى ( $t = 0^\circ\text{C}$ )، ويكون الضغط هو ضغط جوى واحد ( $P = 1 \text{ atm}$ ).

واليا، أتفق على أن تكون درجة الحرارة ثابتة كشرط لتحقيق الظروف القياسية.

وقد اتفق أيضا على اعتبار أن التغير في الإنثالبي لأى عنصر في حالته القياسية ( $\Delta H^\circ$ ) يساوى الصفر.