

---

---

# القسم الثاني:

## الديناميكا الحرارية الكلاسيكية

### *Classical Thermodynamics*

الفصل الثاني :

القانون الأول للديناميكا الحرارية وتطبيقاته

الفصل الثالث :

الإنتروبي ... والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

الفصل الرابع :

القانون الثالث للديناميكا الحرارية والطاقة الحرة



## الفصل الثانى :

### القانون الأول للديناميكا الحرارية وتطبيقاته

- القانون الأول للديناميكا الحرارية
- الطاقة الداخلية
- كمية الحرارة "q" والشغل المبذول "W"
- أ- الشغل المبذول بواسطة النظام
- ب- الشغل المبذول على النظام
- دالة الحالة
- اعتماد q و W على المسار
- المحتوى الحرارى (الإنتالپى)
- التغير فى الإنتالپى ( $\Delta H$ )
- حرارة التفاعل عند حجم ثابت ( $q_v$ )
- حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ( $q_p$ )
- العلاقة بين كميته الحرارة عند حجم ثابت وضغط ثابت ( $q_p$  &  $q_v$ )
- السعة الحرارية (C):
  - 1- السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت  $C_v$
  - 2- السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت  $C_p$

- العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت ( $C_v$ )، وضغط ثابت ( $C_p$ )
- تأثير "جول - طومسون"
- تجربة "جول - طومسون"
- معامل "جول - طومسون"
- مدلولات معامل "جول - طومسون":
- أ- بالنسبة للغازات المثالية
- ب- بالنسبة للغازات الحقيقية
- شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد)
- الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت:
- العملية الأيزوثيرمالية
- التمدد الأيزوثيرمالي
- العملية الأدياباتية
- التمدد الأديباتيكي
- مقارنة بين التمدد الأيزوثيرمالي والتمدد الأديباتيكي
- الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة

## القانون الأول للديناميكا الحرارية First Law of Thermodynamics

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية على أن: "الطاقة لا تبنى ولا تستحدث (تخلق من العدم)، ولكن يمكن أن تتحول من صورة إلى صورة أخرى، أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية".

ويعنى هذا: أن مجموع كل أنواع الطاقات ثابت في أى مجموعة معزولة. ومن ذلك يأتى القول المعروف والقائل بأن طاقة الكون ثابتة، على أساس أن الكون يعتبر نظاما معزولا.

ويعرف القانون الأول للديناميكا الحرارية بـ "قانون بقاء الطاقة"؛ حيث إنه من الممكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى، ولكن لا يمكن لها أن تخلق أو تبنى.

والتجارب التى تثبت أن الطاقة لا تبنى ولا تخلق من عدم، ولكنها تتحول من صورة إلى أخرى كثيرة، ومنها: عند بذل قدر من الطاقة فى ضغط لولب من الصلب، ثم إذابته (وهو مضغوط) فى حمض؛ فقد يبدو أن الطاقة التى بذلت فى ضغط اللولب قد فقدت. ولكن فى الحقيقة إنها اختزنت باللولب. ويؤكد ذلك أن كمية الحرارة التى تنتج من ذوبان اللولب المضغوط، تكون أكبر من تلك التى تنتج عن ذوبان اللولب نفسه وهو غير مضغوط. والفرق بين القيمتين يساوى مقدار الشغل المبذول فى ضغط اللولب (فى هذه الحالة، نجد أن الشغل "المبذول" قد تحول إلى حرارة).

ويمكن التعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية بالصيغة التالية:

$$\Delta E = q - W$$

حيث إن:  $\Delta E$ : هى مقدار التغير فى الطاقة الداخلية للنظام.

$q$ : كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة بواسطة النظام

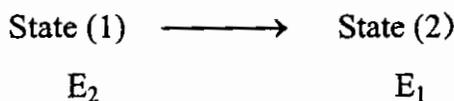
$W$ : الشغل المبذول على أو بواسطة النظام

### الطاقة الداخلية "E" Internal Energy

الطاقة الداخلية لأي نظام معزول تكون قيمة ثابتة، وهي تشمل كل أنواع الطاقات الخاصة بهذا النظام ومكوناته؛ فهي مجموع طاقات التجاذب والتنافر بين الذرات والأيونات وتلك التي تربط الجزيئات، وكذلك طاقات الحركة لجميع أجزاء ذلك النظام. والقيمة الحقيقية الداخلية "E" لأي نظام غير معروفة ولا يمكن حسابها بالضبط.

والديناميكا الحرارية تهتم فقط بدراسة التغيرات في الطاقة الداخلية المصاحبة للتفاعلات أو التغيرات الكيميائية، والتي يمكن قياسها. وكما هو معروف، فإن التفاعلات أو التغيرات الكيميائية يصاحبها كسر للروابط، وإعادة ترتيب للذرات، ينتج عنه تكون مركبات جديدة وهي المواد الناتجة، مما يؤدي إلى تغير في الطاقة الداخلية للنظام (حيث أن المواد الناتجة تكون لها طاقة داخلية تختلف عن طاقة المواد الأصلية).

ويدل الرمز " $\Delta$ " على تغير، وفي الكيمياء الفيزيائية يشير هذا الرمز إلى الفرق بين قيمتي خاصية معينة في الحالتين النهائية والابتدائية. فمثلاً، إذا عبرنا عن الطاقة الداخلية للنظام في الحالة الابتدائية بالرمز ( $E_1$ )، وفي الحالة النهائية بالرمز ( $E_2$ )، بالنسبة للتفاعل التالي:



فإنه يمكن التعبير عن التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ) للنظام بالمعادلة التالية:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

وتتغير طاقة أية مجموعة (نظام) إذا بذلت شغلا أو بذل عليها شغل، أو إذا امتصت حرارة أو انبعث منها (أطلقت) حرارة.

وحيث إنه لا يستطيع خلق الطاقة من العدم أو إفناؤها، فإن الطاقة الداخلية للنظام في الحالة النهائية ( $E_2$ )، لا بد وأن تساوي مجموع الطاقة الداخلية في الحالة

الابتدائية ( $E_1$ )، والطاقة المضافة على شكل حرارة ( $q$ ) أو أي نوع من الشغل ( $W$ )، ويعبر عنها بالصيغة التالية:

$$E_2 = E_1 + (q - W)$$

$$\therefore E_2 - E_1 = \Delta E = q - W$$

وتمثل المعادلة السابقة الصيغة الرياضية للقانون الأول للديناميكا الحرارية. ومن المهم أن ندرك أن  $E_1$  و  $E_2$  كميتان ديناميكيتان حراريتان من مميزات حالة المجموعة.

### كمية الحرارة $q$ والشغل المبذول $-W$

الكميات  $q$  و  $W$  هي كميات متجهة؛ أي لها قيمة واتجاه تمثله، إما إشارة موجبة (+) أو إشارة سالبة (-).

وتعرف " $q$ " بأنها: "كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من النظام، أثناء حدوث التغير الكيميائي".

فإذا كان النظام ماص للحرارة؛ يمتص حرارة من الوسط المحيط، فإن " $q$ " تكون ذات قيمة موجبة، وتأخذ " $q$ " إشارة موجبة ( $q+$ ).

أما إذا كان النظام طارد للحرارة؛ ينبعث منه حرارة إلى الوسط المحيط، فإن " $q$ " تكون ذات قيمة سالبة، وتأخذ " $q$ " إشارة سالبة ( $q-$ ).

ويعرف الشغل " $W$ " بأنه: "الشغل المبذول بواسطة النظام أو على النظام".

### (أ) الشغل المبذول بواسطة النظام:

فإذا كان الشغل مبذولا بواسطة النظام، فإن " $W$ " تأخذ إشارة موجبة ( $W+$ ).

### (ب) الشغل المبذول على النظام:

إذا كان الشغل مبذولا على النظام، فإن " $W$ " تأخذ إشارة سالبة ( $W-$ ).

والحالتان الابتدائية والنهائية لمجموعة مهمتان بالنسبة للديناميكا الحرارية، ويجب التمييز بينهما وبين العملية التي تمر خلالها المجموعة من حالة إلى أخرى. فإذا لم يحدث تغير في الطاقة الداخلية (كما هو الحال في التمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالي)، فإن الشغل المبذول لا بد وأن يساوي الحرارة الممتصة تماما. ففي هذه الحالة، فإن:  $\Delta E = \text{صفر}$ .

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية في هذه الحالة، نجد أن:

$$\Delta E = q - W$$

$$0 = q - W$$

$$\therefore q = W$$

وبصفة عامة، يمكن القول أنه إذا حدث تفاعل كيميائي، ونقصت الطاقة الداخلية للمجموعة (النظام)؛ أي أصبحت ( $E_2$ ) أقل من ( $E_1$ )، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة "q"، وشغل مبذول "W".

وليست هناك علاقة بين الكميتين النسبيتين للحرارة والشغل، ولكن لا بد أن يكون الفرق بينهما ( $q - W$ ) مساويا للتغير في الطاقة الداخلية. ويمكن تحت ظروف خاصة أن تكون قيمة أي من "q" أو "W" أو كليهما مساوية للصفر.

ويمكن كتابة المعادلة السابقة في حالة التغيرات المتناهية في الصغر على الشكل:

$$\Delta E = dq - dw$$

غير أنه يوجد تحفظ مهم، يلزم أخذه في الاعتبار عند استعمال  $dq$  و  $dw$ ، فالتغيرات في الطاقة الداخلية "E"، مثل التغيرات في الضغط والحجم، لا تعتمد إلا على الحالتين الابتدائية والنهائية، دون حساب للخطوات المتخللة. وتعتبر في الرياضيات من نوع التفاضلات التامة، ويمثل تكاملها بالصيغة:

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = E_2 - E_1 = \Delta E$$

ولكن، على النقيض تماما، لا تمثل أى من "q" أو "W" فرقا بين حالتين ابتدائية ونهائية، بل إنها بالأحرى يعودان على عمليات وليس على حالات. وتعتمد قيمتها على الطريقة التى حدث بها التغير. ولذلك، لا يعتبر أى من dq أو dW على الشكل q<sub>1</sub>، q<sub>2</sub> أو W<sub>1</sub> و W<sub>2</sub>، ولكن يكتب تكاملهما ببساطة على الشكل "q" أو "W".

### دالة الحالة State Function

تعرف دالة الحالة بأنها: "تلك الخاصية أو الكمية التى تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير، والحالة النهائية بعد التغير، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذى تم من خلاله التغير".

ومن أمثلتها الطاقة الداخلية "E"، والمحتوى الحرارى (الإنتالبي) "H". أما الكميتان: "q" و "W"، فإن قيمتهما قد تتغير كثيرا بتغير ظروف وخطوات التجربة أو الطريقة التى يتم بها التغير. وبالتالي، فهما لا يعتبران "دالة حالة"، حيث إنهما يعتمدان على المسار والخطوات التى تم من خلالها التغير، ولا يعتمدان على الحالة الابتدائية والحالة النهائية فقط.

### اعتماد q و W على المسار:

كما ذكرنا سابقا، تعتمد قيمة كل من q و W على الطريقة التى يتم بها تغيير حالة النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، بينما يكون الفرق بينهما (W - q) مقدارا ثابتا يساوى (EΔ)، بغض النظر عن الطريقة التى تم من خلالها التغير.

ولتوضيح اعتماد كل من "q" و "W" على الطريقة والمسار، الذى يتم من خلاله التغير (التفاعل)، نشرح المثال التالى:

مثال:

نفرض أنه لدينا ثقل معلق بخيط في سقف حجرة (الحالة الابتدائية) ونريد أن يصل هذا الثقل إلى أرضية الحجرة (الحالة النهائية)، فإنه يمكن إجراء العملية المطلوبة، والانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية من خلال طريقتين مختلفتين (كما هو موضح بالشكل 1)، وهما:

الطريقة الأولى:

تم هذه الطريقة بقطع الخيط المعلق به الثقل في سقف الحجرة، حيث يهبط الثقل ويسقط سقوطاً حراً ويصل إلى أرضية الحجرة (الحالة النهائية). وفي هذه الطريقة، لم يحدث أي شغل ميكانيكي على الجسم أو بواسطة الجسم (الثقل)، ولكن تتغير طاقة الوضع الكامنة في الثقل عند هذا الارتفاع، وتتحوّل إلى طاقة حركية، يندفع بها الجسم نحو الأرض، وعند اصطدامه بسطح الأرض، تتحوّل هذه الطاقة الحركية إلى طاقة حرارية، تظهر على هيئة ارتفاع في درجة حرارة الأرضية عند نقطة الاصطدام.

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة، على النحو التالي:

$$W = 0 \quad , \quad q = -ve$$

$$\Delta E = q - W = -ve$$

الطريقة الثانية:

وتتم هذه الطريقة بربط الثقل بخيط معلق به ثقل آخر (أصغر قليلاً جداً)، بحيث ينزلق الثقل على بكره ببطء شديد، حتى يصل إلى أرضية الحجرة دون أن يحدث اصطدام بها.

وفي هذه الطريقة، نلاحظ أن النظام لم يفقد أو يكتسب حرارة. أما طاقة الوضع التي فقدتها النظام (الثقل) نتيجة تغير موضعه، فقد ظهرت على هيئة شغل بذله الثقل في شد ورفع الثقل الآخر (الأصغر منه). أي أنه في هذه الحالة، قد تم حدوث شغل

بواسطة النظام.

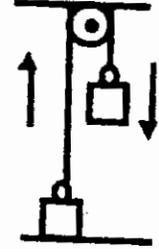
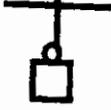
ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة، على النحو التالي:

$$W = +ve \quad , \quad q = 0$$

$$\Delta E = q - W = -ve$$

وكما هو واضح، فإن قيمة كل من  $q$  و  $W$  قد اختلفت في الطريقتين، ولكن الفرق بينهما لم يختلف؛ لأنه يساوي " $\Delta E$ " التي تساوي الفرق  $(E_2 - E_1)$ ، علماً بأن الحالة الابتدائية والحالة النهائية لم تتغير في الطريقتين.

الحالة الابتدائية  
(A)



الحالة النهائية  
(B)



$$W = 0$$

$$q = -ve$$

$$\Delta E = q - W = x$$

$$W = -ve$$

$$q = 0$$

$$\Delta E = q - W = x$$

شكل (1): رسم تخطيطي يوضح اعتماد كل من  $q$  و  $W$  على المسار الذي تم من خلاله التغير

### المحتوى الحرارى (الإنتالبي) "H" Heat Content (Enthalpy)

في حالة العمليات التي تتم عند حجم ثابت، فإن المحتوى الحرارى للنظام يكون مساوياً لطاقته الداخلية "E"، حيث إنه لا يحدث شغل في مثل هذه العمليات؛ أى إن:

$$PV = 0$$

أما في حالة العمليات التي تتم عند ضغط ثابت، مثل: التفاعلات التي تتم في أنية مفتوحة؛ حيث تكون معرضة للضغط الجوى، وهو ضغط ثابت أو تلك التي تشمل على غازات ناتجة أو متفاعلة، فإن النظام يبذل طاقة على هيئة شغل (PV).

وعلى ذلك، يكون 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 "الإنتالبي"، ويرمز لها بالرمز "H"، والذي يمكن أن يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$H = E + PV$$

والإنتالبي (H) مثله تماما مثل "E"، يعتبر دالة حالة؛ حيث إنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية، بغض النظر عن المسار الذى تم من خلاله التغير.

### التغير فى الإنتالبي $\Delta H$

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

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

ومنها، يمكن الحصول على:

$$\Delta H = q_p$$

ومن المعادلة السابقة، نستنتج أنه يمكن قياس التغير فى الإنتالبي لنظام ما عن طريق قياس حرارة ذلك النظام عند ضغط ثابت.

وطبقا 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 طارد للحرارة.

وبصفة عامة، فإن التفاعلات التي تجرى في المعمل، وتتم في أنية مفتوحة تعتبر تفاعلات تتم تحت ضغط ثابت، وذلك لأنها تتم عند الضغط الجوي، والضغط الجوي ضغط ثابت.

هذا أيضا يعنى أن أى زيادة في (PV) أثناء العملية، يجب أن تقابل بالنقص في القيمة ( $\Delta E$ )؛ أى نقص في الطاقة الداخلية، (بمعنى أن  $E_1 > E_2$ )، وهذا يؤدي بالطبع إلى أن درجة الحرارة النهائية ( $T_2$ ) تقل عنها في حالتها الابتدائية ( $T_1$ )؛ أى إن:  $T_2 < T_1$ . ولكن في حالة غازى الهيليوم والهيدروجين، نلاحظ أن قيمة (PV) تقل عندما يقل الضغط، وهذا يؤدي إلى زيادة في القيمة  $\Delta E$ ؛ بمعنى أن  $E_2$  تكون أكبر من  $E_1$ ، مما يعنى أن  $T_1 < T_2$ .

### مثال:

احسب الشغل المبذول (W)، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجى ثابت مقداره (10 atm.) من (1 L) إلى (2 L).

### الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$V_1 = 1L, V_2 = 2 L, P = 10 \text{ atm.}, W = ?$$

ولحساب الشغل المبذول (W)، نستخدم العلاقة التالية:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

وبالتعويض عن القيم المعطاة في المعادلة السابقة، فإن:

$$W = 10(2 - 1)$$

$$W = 10 L. \text{ atm.}$$

$$W = 10 L. \text{ atm.} \times \frac{1.987 \text{ cal}}{0.0821 L. \text{ atm}}$$

$$W = 242 \text{ cal.}$$

$$W = 242 \text{ cal.}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \quad \text{وحيث إن:}$$

فإن:

$$W = 242 \times 4.184$$

$$\therefore W = 1012.528 \text{ J}$$

### حرارة التفاعل عند حجم ثابت ( $q_v$ )

في كثير من الحالات، يكون الشغل المبذول ( $W$ ) من النوع الذي ينشأ عن

تغيرات الضغط والحجم؛ أي إن:

$$dW = P\Delta V$$

فإذا كان التفاعل يتم عند حجم ثابت، أي إنه لا يكون هناك تغير في الحجم.

أي إن:

$$V_1 = V_2 \quad , \quad \Delta V = 0 \quad , \quad P\Delta V = 0$$

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

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

$$\Delta E = q - 0$$

$$\Delta E = q_v$$

بناء على المعادلة السابقة، فإنه بالنسبة للتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت

(لا يصاحبها حدوث شغل)، فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يظهر على هيئة تغير

حرارى فقط.

فإذا حدث التفاعل الكيميائي عند ثبوت الحجم، ونقصت الطاقة للنظام؛ أي

أصبحت " $E_2$ " أقل من " $E_1$ "، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة

فقط (تفاعل طارد للحرارة).

أما إذا حدث التفاعل الكيميائي عند ثبوت الحجم، وزادت الطاقة للنظام؛ أى أصبحت "E<sub>2</sub>" أكبر من "E<sub>1</sub>"، فإن الطاقة الزائدة تكون عبارة عن حرارة ممتصة من الوسط المحيط بواسطة النظام (تفاعل ماص للحرارة).

### حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q<sub>p</sub>)

في حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنثالبي "H"، والتي يعبر عنها رياضياً:

$$H = E + PV$$

ويجاء التفاضل لهذه المعادلة، فإن:

$$dH = dE + d(PV)$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

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

وبالتعويض عن قيمة  $\Delta E$  في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P$$

$$\Delta H = q + V\Delta P$$

وعند ثبوت الضغط، فإن:

$$\Delta P = 0 \quad \& \quad V\Delta P = 0$$

$$\therefore \Delta H = q_p$$

أى أن الحرارة الممتصة أو المنبعثة في عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوى التغير في المحتوى الحرارى.

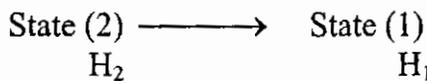
وبالتالى، يمكن تعميم الكلام السابق، كما يلي:

1- فى مسعر ثابت الحجم، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى الطاقة الداخلية "E".

2- في مسعر ثابت الضغط، تكون الحرارة المنطلقة مقياسا للنقص في المحتوى الحرارى "H".

### العلاقة بين كميتى الحرارة عند حجم ثابت وضغط ثابت ( $q_p$ & $q_v$ )

نفرض أنه لدينا نظام محتواه الحرارى في حالته الابتدائية يرمز له بالرمز ( $H_1$ )، وأن هذا النظام يتغير من خلال عملية ديناميكية حرارية إلى حالة جديدة يكون المحتوى الحرارى للنظام عندها هو ( $H_2$ )، طبقا للمعادلة التالية:



يمكن حساب التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) لهذه العملية بالعلاقة التالية:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

(حيث أنه  $P = P_2 = P_1$ ، أى أن الضغط ثابت في هذه الحالة)

$$\Delta H = E_2 + PV_2 - E_1 + PV_1$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1)$$

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

وتمثل المعادلة السابقة العلاقة بين حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ( $q_p$ )، وحرارة

التفاعل عند حجم ثابت ( $q_v$ )، بدلالة كل من الضغط والحجم.

ويمكن كتابة المعادلة السابقة بدلالة كلا من  $q_p$  &  $q_v$ ، على النحو التالى:

$$q_p = q_v + P\Delta V$$

وفي حالة العمليات التى تشتمل على غازات، فإنه يمكن تطبيق المعادلة العامة

للغازات، باعتبار أن الغاز يسلك سلوكا مثاليا:

$$\therefore PV = nRT$$

وحيث إن التغير في الحجم للغاز يكافئه تغير في أعداد جزيئاته، بينما تكون العوامل الأخرى ثابتة، فإنه يمكن التعبير عن المعادلة السابقة:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

وبالتعويض عن قيمة  $P\Delta V$  من المعادلة السابقة، نحصل على العلاقة التالية:

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

حيث إن  $(n\Delta)$  تمثل الفرق بين أعداد جزيئات المواد الناتجة وأعداد جزيئات المواد المتفاعلة، بشرط أن تكون في الحالة الغازية.

$$\therefore \Delta n = n_2 - n_1$$

حيث:  $n_2$  أعداد جزيئات المواد الناتجة في الحالة الغازية.

$n_1$  أعداد جزيئات المواد المتفاعلة في الحالة الغازية

### مثال:

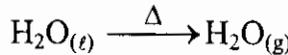
كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوي لتبخير جزئ جرامى واحد من الماء (أى تحويل الماء من الحالة السائلة إلى بخار) هي 9720 cal.

احسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم، علما بأن:

$$R = 1.987 \text{ Cal/mol. } ^\circ\text{K}$$

### الحل:

تحويل جزئ من الماء من سائل إلى بخار، يتم طبقا للمعادلة:



ومن المعلوم أن درجة الحرارة التى يغلى عندها الماء هي  $100^\circ\text{C}$  والتحول يتم عند

الضغط الجوى، والضغط الجوى ضغط ثابت وبالتالي، فإنه تتوفر المعلومات التالية:

$$q_p = \Delta H = 9720 \text{ cal}, \quad T = 100 + 273 = 373^\circ\text{K} ,$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K}, \quad \Delta n = 1 - 0 = 1$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = 9720 - (-1) (1.987) (373)$$

$$\Delta E = 9720 - 738.54$$

$$\Delta E = 8981.46 \text{ cal}$$

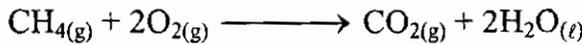
### مثال:

قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند  $(25^\circ\text{C})$ ، ووجد أنها  $(-211.613 \text{ cal})$ .

احسب قيمة  $\Delta H$  لهذا التفاعل، علماً بأن:  $R = 1.987 \text{ Cal/mol. } ^\circ\text{K}$

### الحل:

يحترق غاز الميثان طبقاً للمعادلة التالية:



ومن المعطيات، نجد أن:

$$\Delta E = 211.613 \text{ cal}, \quad T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K},$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K}, \quad \Delta n = 1 - 3 = -2$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

$$\Delta H = -211.613 + (-2) (1.987) (298)$$

$$\Delta H = -211.613 - 1184.253$$

$$\Delta H = 1395.865 \text{ cal}$$

### السعة الحرارية (C) Heat Capacity

تعنى السعة الحرارية لنظام سعته لامتصاص حرارة وتخزين الطاقة. فعندما

يتمص النظام حرارة، فإن جميع جزيئاته وذراته تصبح في حركة كيناتيكية. وهذه تزيد من طاقته الحركية، مما يتسبب في ارتفاع درجة حرارة النظام.

فإذا كانت كمية الحرارة الممتصة "q" بواسطة مادة كتلتها "m"، فإن درجة الحرارة ترتفع من "T<sub>1</sub>" إلى "T<sub>2</sub>". وفي هذه الحالة، فإن السعة الحرارية (C) تعطى بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{m(T_2 - T_1)}$$

وتعرف السعة الحرارية (C) للنظام، بأنها: "الحرارة الممتصة لوحدة الكتلة والتي تسبب ارتفاع درجة حرارة النظام بمقدار درجة واحدة".

وفي حالة ما إذا اعتبرنا أن الكتلة "m" تساوى مول واحد، فإن السعة الحرارية تسمى في هذه الحالة بـ "السعة الحرارية الجزيئية"، والتي تعطى بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{dT}$$

وتعرف السعة الحرارية الجزيئية (Molar heat capacity) بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة واحدة مئوية".

وحدات السعة الحرارية الجزيئية هي cal/mol. °K أو J/mol. °K

### مثال:

احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة (213.5 gm) من الماء من 25°C إلى 100°C، علماً بأن السعة الحرارية الجزيئية للماء هي (18 cal/mol. °K).

### الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$T_1 = 25 + 273 = 298^\circ\text{K},$$

$$T_2 = 100 + 273 = 373^\circ\text{K}$$

$$C = 18 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\text{mass of H}_2\text{O}}{\text{Mol. wt of H}_2\text{O}} = \frac{213.5}{18}, \quad q = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

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

وفي حالة وجود عدد (n) من المولات، فإن:

$$\therefore q = nC(T_2 - T_1)$$

$$q = \frac{213.5}{18} \times 18(373 - 298)$$

$$q = 213.5 \times 75$$

$$q = 16012.5 \text{ cal.}$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية لنظام ما عند ثبوت الحجم أو عند ثبوت الضغط.

### (1) السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت $C_V$

تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد درجة واحدة عند حجم ثابت".

من تعريف السعة الحرارية الجزيئية، فإن:

$$C = \frac{q}{dT}$$

وعند ثبوت الحجم، فإن  $q = q_v$ ، و  $C = C_V$ ، وبالتالي، فإن:

$$C_V = \frac{q_v}{dT}$$

$$q_v = C_V dT$$

وإذا كان التغير يتم من  $T_1$  إلى  $T_2$ ، فإن:

$$q_v = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$q_v = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = q_v \quad \text{وحيث إن:}$$

$$E = C_V(T_2 - T_1)\Delta \quad \text{فإن:}$$

## (2) السعة الحرارية الجزيئية عند ضغط ثابت $C_P$

تعرف بأنها: "كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد درجة واحدة عند ضغط ثابت".

من تعريف السعة الحرارية الجزيئية، فإن:

$$C = \frac{q}{dT}$$

وعند ثبوت الضغط

$$C = C_P \text{ و } q = q_p \quad \text{فإن}$$

$$C_P = q_p/dT \quad \text{وبالتالي، فإن:}$$

$$\therefore q_p = C_P \cdot dT$$

وإذا كان التغير يتم من  $T_1$  إلى  $T_2$ ، فإن:

$$q_p = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$q_p = C_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = q_p \quad \text{وحيث إن:}$$

$$\therefore H = C_P(T_2 - T_1)\Delta \quad \text{فإن:}$$

العلاقة بين السعة الحرارية عند حجم ثابت ( $C_V$ )، وضغط ثابت ( $C_P$ ) لغاز مثالي:  
من تعريف الإنثالبي:

$$H = E + PV$$

ويجاء التفاضل للعلاقة السابقة، نحصل على:

$$dH = dE + d(PV)$$

ويقسمة طرفي المعادلة السابقة على  $dT$ ، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

وحيث إن:

$$\frac{dH}{dT} = C_P \quad \& \quad \frac{dE}{dT} = C_V$$

فإن:

$$C_P = C_V + \frac{d(PV)}{dT}$$

ولكن، وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي، فإن:

$$PV = RT$$

$$\therefore d(PV) = RdT$$

وبالتعويض عن قيمة  $d(PV)$  في المعادلة السابقة:

$$C_P = C_V + \frac{RdT}{dT}$$

$$\therefore C_P = C_V + R$$

أو

$$C_P - C_V = R$$

وهكذا، فإن الفرق بين السعة الحرارية الجزيئية لغاز مثالي عند ضغط ثابت ( $C_P$ )

وعند حجم ثابت ( $C_V$ ) يساوي مقدار ثابت وهو ( $R$ )؛ الثابت العام للغازات.

مثال:

ثلاث مولات من غاز مثالي السعة الحرارية الجزيئية له عند حجم ثابت هي  $5 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K}$ . فإذا زاد الضغط من  $10 \text{ atm}$  عند الصفر المئوي إلى  $20 \text{ atm}$  عند  $50^\circ\text{C}$ . احسب  $\Delta E$  و  $\Delta H$  لذلك التغير، علماً بأن:  $R = 2 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K}$

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$\begin{aligned} n &= 3 \text{ moles,} & C_V &= 5 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K, } P_1 = \text{atm} \\ T_1 &= 0 + 273 = 273^\circ\text{K,} & P_2 &= 20 \text{ atm,} \\ T_2 &= 50 + 273 = 323^\circ\text{K,} & R &= 2 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

حساب  $\Delta E$

بالتعويض من القيم السابقة، في المعادلة التالية:

$$\begin{aligned} \Delta E &= nC_V dT = nC_V(T_2 - T_1) \\ \Delta E &= 3 \times 5(323 - 273) = 3 \times 5 \times 50 \\ \Delta E &= 750 \text{ cal.} \end{aligned}$$

حساب  $\Delta H$

بالتعويض من القيم السابقة، في المعادلة التالية:

$$\Delta H = nC_p dT = nC_p(T_2 - T_1)$$

ولكن:

$$C_p = C_V + R$$

وبالتعويض عن قيمة  $C_p$  في المعادلة السابقة:

$$\begin{aligned} \Delta H &= n(C_V + R)(T_2 - T_1) \\ \Delta H &= 3(5 + 2)(323 - 273) \\ \Delta H &= 3 \times 7 \times 50 \\ \Delta H &= 1050 \text{ cal.} \end{aligned}$$

مثال:

احسب الارتفاع في درجة حرارة جزئ جرامى واحد من الهيليوم عندما ضغط أدياباتيكيًا من (44.8 L) إلى (22.4 L)، عند درجة الصفر المئوى، علما بأن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت للهيليوم هي (3.0 cal/mol).

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$T_1 = 0 + 273 = 273^\circ\text{K}, \quad n = 1, \quad V_1 = 44.8 \text{ L},$$

$$V_2 = 22.4 \text{ L}, \quad C_V = 3.0 \text{ cal/mol.}, \quad T_2 = ?$$

بالنسبة للعملية الأديباتيكية، فإن:

$$dq = 0$$

$$\Delta E = q - W$$

وحيث أن

$$\therefore \Delta E = -W$$

ولكن:

$$W = R \ln V_2/V_1$$

$$\Delta E = C_V \ln T_2/T_1$$

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

وبالتعويض عن القيم المعطاة، في المعادلة السابقة:

$$3 \times 2.303 \log \frac{T_2}{273} = -1.987 \times 2.303 \log \frac{22.4}{44.8}$$

$$T_2 = 432.4^\circ\text{K}$$

$$t_2 = T_2 - 273 = 432.4 - 273.0$$

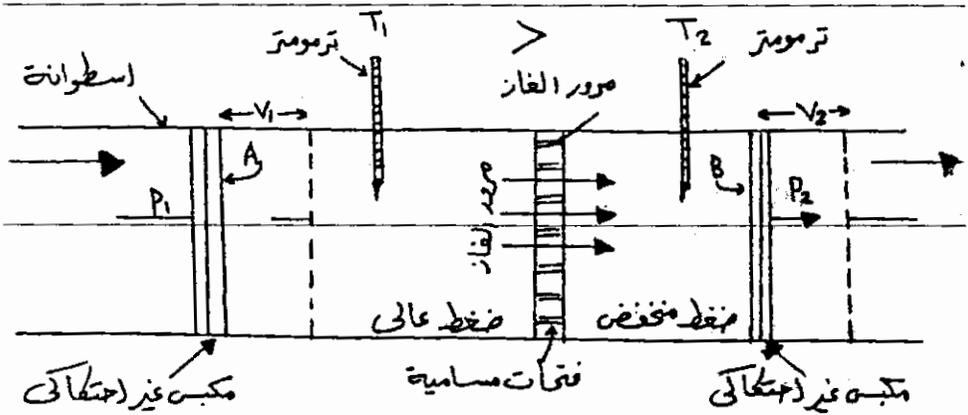
$$t_2 = 159.4^\circ\text{C}$$

## تأثير جول - طومسون Joule - Thomson Effect

لاحظ العالمان "جول" و "طومسون" أنه عندما يندفع غاز مضغوط من خلال سداد مسامي (فتحات مسامية) إلى منطقة ذات ضغط منخفض، فإن الغاز يبرد نسبياً. وتعرف ظاهرة انخفاض درجة الحرارة عندما يسمح لغاز بالتمدد أدياباتيكيًا من منطقة ذات ضغط مرتفع إلى منطقة ذات ضغط منخفض باسم "تأثير جول - طومسون".

## جربة جول - طومسون Joule - Thomson Experiment

الجهاز المستخدم بواسطة العالمان "جول" و "طومسون" لقياس التغير في درجة الحرارة المصاحب لتمدد حجم معين من غاز موضح بالشكل (2). وهو عبارة عن أنبوبة معزولة مزودة بسداد مسامي في وسطها، وكذلك مزودة بمكبسين: (A) و (B)، على الجانبين.



شكل (2): الجهاز المستخدم في تجربة جول - طومسون.

والآن، نفرض أن حجم الغاز ( $V_1$ ) عند الضغط ( $P_1$ ) قد دفع خلال السداد المسامي من خلال حركة المكبس "A". وفي هذه الحالة، فإن الغاز في الجزء الأيمن من هذه الحجرة (الأنبوبة) سوف يتمدد إلى الحجم ( $V_2$ ) ويصبح الضغط ( $P_2$ )، وذلك من

خلال حركة المكبس (B) إلى الخارج. والفرق في درجة الحرارة يتم حسابه من خلال أخذ قرأتى الترمومترين، كما هو موضح بالشكل السابق.

وقد وجد "جول" و "طومسون" أن معظم الغازات يتم تبريدها (تنخذه درجة حرارتها) عندما تتمدد، باستثناء غازى الهيدروجين والهيليوم، حيث أنهم يسخنان (ترتفع درجة حرارتها) بدلا من أن تبرد (تنخفض).

ويمكن شرح وتوضيح ما حدث على النحو التالى:

$$P_1 V_1 = \text{الشغل المبذول على الغاز عند المكبس "A"}$$

$$P_2 V_2 = \text{الشغل المبذول بواسطة الغاز عند المكبس "B"}$$

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = \text{الشغل النهائى المبذول بواسطة الغاز}$$

وحيث أن العملية الحادثة هي عملية أدياباتيكية (أى إنها تتم دون انتقال للحرارة  $dq$ ) وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E = dq - W$$

$$\therefore \Delta E = -W = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$E_2 - E_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، نحصل على:

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$\therefore H_2 = H_1$$

$$\therefore H_2 - H_1 = 0$$

$$\Delta H = 0$$

وهذا يعنى أن العملية التى تتم فى تجربة "جول - طومسون" تحدث عند ثبوت الإنثالبي؛ أى إن الإنثالبي فى الحالة الابتدائية ( $H_1$ ) والإنثالبي فى الحالة النهائية ( $H_2$ ) هى نفسها ثابتة لم تتغير أثناء إجراء تجربة "جول - طومسون".

هذا أيضا يعنى أن أى زيادة في (PV) أثناء العملية، يجب أن تقابل بالنقص في القيمة ( $\Delta E$ )؛ أى نقص في الطاقة الداخلية، (بمعنى أن  $E_1 > E_2$ )، وهذا يؤدي بالطبع إلى أن درجة الحرارة النهائية ( $T_2$ ) تقل عنها في حالتها الابتدائية ( $T_1$ )؛ أى إن:  $T_2 < T_1$ . ولكن في حالة غازى الهيليوم والهيدروجين، نلاحظ أن قيمة (PV) تقل عندما يقل الضغط، وهذا يؤدي إلى زيادة في القيمة  $\Delta E$ ؛ بمعنى أن  $E_2$  تكون أكبر من  $E_1$ ، مما يعنى أن  $T_1 < T_2$ .

### معامل "جول - طومسون"

يعرف معامل "جول - طومسون"، بأنه: "التغير في درجة الحرارة الناشئ عن نقص الضغط عند ثبات الإنتالبي، عندما يتمدد الغاز من خلال السداد المسامى". أو "هو معدل التغير في درجة الحرارة بتغير الضغط الذى يشاهد عند مرور الغاز من ضغط عالى إلى ضغط منخفض".

ويرمز لمعامل "جول - طومسون" بالرمز " $\mu$ "، ويعبر عنه رياضيا، على النحو

التالى:

$$\mu = \frac{dT}{dP}$$

فإذا كانت قيمة " $\mu$ " موجبة، فإن الغاز يبرد أثناء التمدد أما إذا كانت قيمة " $\mu$ "

سالبة، فهذا يعنى أن الغاز يسخن أثناء التمدد.

### بالنسبة للغازات المثالية:

نجد أن:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_T = 0$$

وبالتعويض عن هذه القيم في المعادلة السابقة، فإن

$$\mu = 0$$

وبناء على ذلك، يكون معامل "جول - طومسون" للغاز المثالي يساوى الصفر. بمعنى أن تمدد الغاز المثالي خلال حاجز مسامي لا يتبعه أى تغير فى درجة الحرارة.

### بالنسبة للغازات الحقيقية:

أوضحت تجارب "جول" و "طومسون" على الغازات الحقيقية، أنه باقتراب الغاز من السلوك المثالي، فإن تأثير "جول - طومسون" يكون قليل الأهمية، حيث لا يوجد تجاذب بين جزيئات الغاز المثالي. فالغاز لا يبذل شغلا على الوسط المحيط، وكذا لا يعطى النظام حرارة أو يأخذ حرارة من الوسط المحيط.

### شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد)

فى الفيزياء، يعرف الشغل الميكانيكى بأنه القوة مضروبة فى المسافة؛ أى القوة التى تعمل خلال المسافة.

أما فى الديناميكا الحرارية، فإن نوع الشغل الوحيد المقترح هو الشغل المبذول فى التمدد (أو الانكماش) للغازات. وهذا الشغل يعرف بشغل (الضغط - الحجم) أو شغل (PV) أو شغل التمدد.

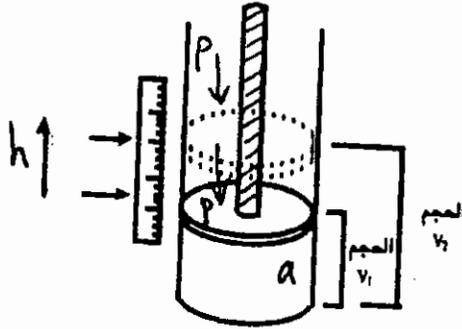
ويمكن دراسة الشغل من هذا النوع عند حالتين، وهما: عند الضغط الخارجى الثابت والضغط الخارجى المتغير.

### الشغل المبذول عند ضغط خارجى ثابت:

يمكن استنتاج الشغل المبذول بواسطة النظام، عندما يتمدد ضد ضغط خارجى ثابت على النحو التالى:

نفرض أنه لدينا غاز موجود فى أسطوانة مساحة مقطعها هى  $a \text{ cm}^2$ ، وأن هذه الأسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك يؤثر عليه ضغط خارجى ثابت  $P(\text{dyne/cm}^2)$ ، كما هو موضح بالشكل (3).

وتكون القوة الكلية المؤثرة على المكبس  $(F) \text{ Pa} = (\text{dyne})$



شكل (3): الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت

وإذا افترضنا أن الغاز الموجود داخل الأسطوانة يتمدد بينما الضغط الخارجي ثابت، فإن المكبس سوف يرتفع مسافة قدرها  $(h \text{ cm})$ .

ويكون الشغل المبذول ضد الضغط الخارجي = القوة  $\times$  مسافة الارتفاع

$$dW = F \cdot h$$

$$dW = P \cdot ah$$

$$ah = dV \quad \text{ولكن:}$$

حيث  $(dV)$  تمثل مقدار الزيادة في حجم الغاز نتيجة تمدده، فإن:

$$dW = P \cdot dV$$

وبذلك، فإن الشغل الكلي المبذول بواسطة الغاز نتيجة تمدده من الحجم  $V_1$  إلى

الحجم النهائي  $(V_2)$ ، يمكن الحصول عليه بتكامل العلاقة السابقة بين النهايتين  $V_1$  و  $V_2$ :

$$\int dW = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

فإذا كان هذا الشغل  $(W)$  هو الوحيد المبذول بواسطة هذا النظام، وبالتعويض

عن قيمته في معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية، نحصل على:

$$\Delta E = q - W$$

$$\Delta E = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

وهكذا، ومن خلال المعادلات السابقة، فإنه يمكن تعيين قيم كل من الشغل (W) وكمية الحرارة (q)، والتغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta E$ ).

### حالات خاصة:

#### (1) عند الحجم الثابت

عندما لا يحدث تغير في الحجم (ثبوت الحجم):

فإن:

$$V_1 = V_2 = V$$

$$\therefore dV = 0$$

$$\therefore W = PdV = 0$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في معادلة القانون الأول:

$$\Delta E = q - PdV$$

$$\Delta E = q - 0$$

$$\Delta E = q_v$$

أى إنه، وعند ثبوت الحجم، فإن كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة تساوى مقدار التغير في الطاقة الداخلية الذى يصاحب حدوث التفاعل أو التغير الكيميائى.

#### (2) عندما يكون الضغط المعاكس يساوى الصفر:

عندما يتمدد الغاز ضد ضغط خارجى يساوى صفرا، فإنه في هذه الحالة لا يكون

هناك شغلا مبدولا بواسطة النظام أو عليه. وفي هذه الحالة، فإن:

$$W = 0$$

$$\therefore \Delta E = q$$

ويسمى التمدد الحادث في هذه الحالة باسم "التمدد الحر"

(3) عندما يكون الضغط المعاكس ثابتاً:

عندما يكون الضغط ثابتاً، فإن:

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} \Delta V$$

$$W = P(V_2 - V_1)$$

$$\therefore \Delta E = q - P(V_2 - V_1)$$

(4) عندما يكون الضغط المعاكس متغيراً

إذا كان الضغط (P) متغيراً، فإنه يجب أن يكون معروفاً كدالة للحجم؛ بمعنى أن

المعادلة التالية، يمكن تكاملها:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

فإذا لم يكن لدينا نتائج عملية، فإن التكامل يمكن أن يتم بالرسم، وذلك برسم

العلاقة بين (P) و (V)، وحساب المساحة الموجودة تحت المنحنى. وعندما نعرف قيمة

(W)، فإنه يمكن استخدامها لتقدير قيم كل من  $\Delta E$  و q.

### مثال:

احسب الشغل المبذول (W)، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت

مقداره (10 atm.) من (1 L) إلى (2 L).

### الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$V_1 = 1L, V_2 = 2L, P = 10 \text{ atm.}, W = ?$$

ولحساب الشغل المبذول (W)، نستخدم العلاقة التالية:

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

وبالتعويض عن القيم المعطاة في المعادلة السابقة، فإن:

$$W = 10(2 - 1)$$

$$W = 10 \text{ L. atm.}$$

$$W = 10 \text{ L. atm.} \times \frac{1.987 \text{ cal}}{0.0821 \text{ L. atm}}$$

$$W = 242 \text{ cal.}$$

$$\text{cal} = 4.184 \text{ J l} \quad \text{وحيث إن:}$$

فإن:

$$W = 242 \times 4.184$$

$$\therefore W = 1012.528 \text{ J}$$

### العملية الأيزوثيرمالية Isothermal process

كما ذكرنا من قبل، فإن العملية الأيزوثيرمالية هي العملية التي تتم بينما تظل درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير.

وحيث إن الطاقة الذاتية لغاز مثالي تختلف باختلاف الحرارة فقط، فإن ثبات الحرارة يعنى ثبات الطاقة.

وهكذا، يمكن القول بأنه في حالة العملية الأيزوثيرمالية، فإن:

$$\Delta E = 0$$

### التمدد الأيزوثيرمالي Isothermal expansion

فعند دراسة التمدد الديناميكي الأيزوثيرمالي لغاز مثالي، وطبقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = q - W$$

وحيث أن  $dE = 0$ ، بالنسبة للتمدد الأيزوثيرمالي، فإن:

$$0 = q - W$$

$$\therefore q = W$$

$$q = PdV$$

وحيث أن الحرارة تبقى ثابتة أثناء التمدد الأيزوثيرمالي، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$PV = \text{ثابت}$$

### العملية الأدياباتية Adiabatic process

كما ذكرنا من قبل، فإن العملية الأدياباتية هي العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام. وفي هذه الحالة، فإن:

$$dq = 0 \quad \& \quad q = \text{ثابت} \quad (1)$$

### التمدد الأدياباتية Adiabatic expansion

فعند دراسة التمدد الديناميكي الأدياباتية لغاز مثالي، وطبقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = dq - PdV \quad (2)$$

وبالتعويض عن قيمة  $dq$  من معادلة (1)، فإن:

$$dE = 0 - PdV$$

$$dE = -PdV \quad (3)$$

ولكن، ومن تعريف السعة الحرارية عند حجم ثابت ( $C_V$ )، فإن:

$$C_V = \frac{dE}{dT} \quad (4)$$

$$dE = C_V.dT \quad (5)$$

وبالنسبة لعدد ( $n$ ) من جزيئات الغاز، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$dE = nC_V.dT \quad (6)$$

ومن المعادلتين (3) و (6)، فإننا نحصل على:

$$nC_V \cdot dT = - PdV \quad (7)$$

ولكن، وبالنسبة للغاز المثالي، فإن:

$$PV = nRT, \quad P = \frac{nRT}{V}$$

أى إن:

$$PdV = nRT \frac{dV}{V} \quad (8)$$

وبالتعويض عن قيمة (PdV) من المعادلة (8) في المعادلة (7)، نحصل على:

$$nC_V \cdot dT = - nRT \frac{dV}{V} \quad (9)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، فإنها تؤول إلى:

$$\frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

وبإجراء التكامل للمعادلة السابقة، فعندما تتغير الحرارة من  $T_1$  إلى  $T_2$ ،

فإن الحجم يتغير أيضا من  $V_1$  إلى  $V_2$ :

$$\frac{C_V}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

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

ويمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$\left( \ln \frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V/R} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

وبأخذ عكس اللوغاريتم، فإن:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v/R}$$

والمعادلة السابقة، يمكن وضعها على الصورة التالية:

$$V_1 T_1^{C_v/R} = V_2 T_2^{C_v/R}$$

وبمعلومية أن:

$$PV = nRT \quad , \quad C_p - C_v = R$$

فإنه يمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة التالية (بعد إجراء إعادة الترتيب):

$$P_1 V_1^{C_p/C_v} = P_2 V_2^{C_p/C_v}$$

وبالتعويض عن  $\gamma = C_p/C_v$ ، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

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

أى إن:

$$PV^\gamma = \text{ثابت}$$

### مثال:

ضغط (2) مول من غاز الهيدروجين أدياباتيكيًا عند الظروف القياسية إلى حجم يساوى (10 L). فإذا كانت " $\gamma$ " للهيدروجين تساوى 1.41. أوجد الضغط النهائى للغاز.

### الحل:

الظروف القياسية، يكون عندها حجم المول الواحد من الغاز يساوى (22.4 L)، ويكون الضغط هو ضغط جوى واحد، وتكون درجة الحرارة هى الصفر المئوى.

وبناء على ما سبق، ومن المعطيات، نجد أن:

$$P_1 = 1 \text{ atm}, \quad T_1 = 0 + 273 = 273^\circ\text{K},$$

$$V_1 = 2 \times 22.4 = 44.8\text{L}, \quad V_2 = 10\text{L}, \quad P_2 = ?$$

وبالنسبة للعملية الأدياباتيكية، فإن:

$$PV^\gamma = \text{ثابت}$$

أى إن:

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

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

وبالتعويض عن القيم المعطاة في المعادلة السابقة:

$$P_2 = 1 \times \left( \frac{44.8}{10} \right)^{1.41}$$

$$\therefore P_2 = 8.3 \text{ atm.}$$

### مقارنة بين التمدد الأيزوثيرمالي والتمدد الأدياباتيكي:

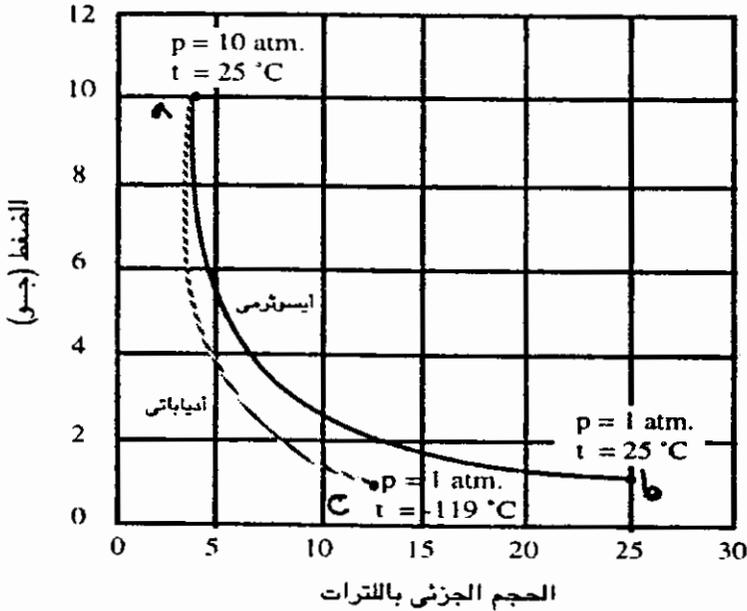
يوضح قانون بويل العلاقة بين (الضغط - الحجم) لغاز مثالي عند ظروف مرتبة درجة الحرارة الثابتة. وهذه العلاقة تشبه العلاقة التي حصل عليها في حالة التمدد الأدياباتيكي:

$$PV = \text{ثابت} \longrightarrow \text{تمدد أيزوثيرمالي}$$

$$PV^\gamma = \text{ثابت} \longrightarrow \text{تمدد أدياباتيكي}$$

ويمكن مناقشة الفرق بين التمدد الأيزوثيرمالي والتمدد الأدياباتيكي، بأنه في حالة التمدد الأيزوثيرمالي تكون درجة حرارة النظام ثابتة، أما في حالة التمدد الأدياباتيكي فإن درجة الحرارة تتغير. ويمكن تفسير ذلك بأنه في حالة التمدد الأيزوثيرمالي، تستهلك الحرارة الممتصة في عمليات تمدد الغاز (حدوث شغل)، ولهذا تظل درجة الحرارة ثابتة. أما في حالة التمدد الأدياباتيكي، فإن النظام يكون معزول، وتستهلك الحرارة (في الطاقة الداخلية) في حدوث الشغل، وتبعاً لذلك تقل درجة الحرارة.

ويوضح الشكل (4) تلك العلاقات، حيث نلاحظ أن منحني العمليات الأديباتيكية يقل عن منحني العمليات الايزوثيرمالية.



شكل (4): التمدد الايزوثيرمالي والتمدد الأديباتيكي لغاز مثالي

فكما هو واضح من الشكل السابق، عندما يتمدد جزئى جرامى من غاز ما تمددا أديباتيكيًا إلى حجم أكبر وضغط أقل، يصبح الحجم أقل مما لو تمدد الغاز تمددا ثابت درجة الحرارة إلى الضغط نفسه، لأن الشغل الخارجى المبذول في التمدد الأديباتيكي يبرد الغاز؛ مما يؤدي إلى انكماش حجمه.

فعندما يتمدد جزئى جرامى من الهيليوم عند النقطة "a"، حيث يشغل حجما قدره (22.4 Litres) تحت ضغط (1 . atm) وعند درجة (0°C)، تمددا ثابت درجة الحرارة إلى النقطة "b"، فإنه يشغل حجما قدره (44.8 Liters) تحت ضغط (0.5 . atm)، وعند درجة الحرارة نفسها، أى (0°C).

أما إذا تمدد الجزئ الجرامى من الهيليوم تمدا أدياباتيكيًا من النقطة "a" في طريقه إلى النقطة "c"، فإنه يشغل حجمًا قدره (33.6 Liters) تحت ضغط (0.5 . atm)، وتهبط درجة حرارته إلى ( $-66^{\circ}\text{C}$ ).

وإذا سمح لغاز بالتمدد إلى أبعد من ذلك حتى يصير حجمه (44.8 Litres) عند النقطة "c"، فإن درجة حرارته تهبط إلى ( $-101^{\circ}\text{C}$ )، ويصبح ضغطه (0.32 . atm). ويكون الشغل المبذول في تمدد الغاز تمدد ثابت درجة الحرارة، وتمثله المساحة التي تحت المنحنى "ab"، أكبر من الشغل المبذول في التمدد الأدياباتيكي، والذي تمثله المساحة التي تحت المنحنى "ac"؛ مما يدل على أن الحرارة الممتصة من الوسط المحيط في التمدد ثابت درجة الحرارة تمد الغاز بكمية زائدة من الطاقة لأداء شغل. أما الطاقة اللازمة للشغل المبذول في التمدد الأدياباتيكي، فلا تأتي إلا من تبريد الغاز نفسه.

### الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة

يعد الشغل الأقصى الذى يحدثه تمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالى من القيم المهمة في الكيمياء النظرية.

فلو تخيلنا وجود غاز داخل أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك، وأن هذه الأسطوانة موضوعة في حوض درجة حرارته ثابتة (Thermostat) وهى T. فإذا خفض الضغط الخارجى بكمية صغيرة (dp)، فإن الغاز يتمدد بكمية صغيرة هى (dV)، وبهذا التمدد ينقص ضغط الغاز داخل الأسطوانة حتى يتساوى مع الضغط الخارجى، وعندئذ يتوقف المكبس عن الارتفاع. وإذا خفض الضغط الخارجى مرة أخرى، فإن الغاز سوف يتمدد ثانية حيث يزيد الحجم بمقدار (dV). وهكذا، فإنه بخفض الضغط الخارجى بكميات صغيرة متتالية، فإن الحجم يتمدد بكميات مقابلة صغيرة.

وفي كل تمدد صغير يكون الشغل المبذول مساويا لحاصل ضرب قيمة الضغط الخارجى "P"، ومقدار التغير في الحجم (dV). فإذا فرضنا أن الحجم الابتدائى للغاز

هو ( $V_1$ )، وأن الحجم النهائي هو ( $2V$ )، فبذلك يكون الشغل الكلى المبذول نتيجة للتمدد من الحجم الابتدائي ( $V_1$ ) إلى الحجم النهائي ( $V_2$ ) مساويا لمجموع مقادير الشغل المبذول من التمددات الصغيرة. ويمكن الحصول على الشغل الأقصى " $W_{\max}$ " عن طريق التكامل التالى:

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

ولا يمكن اختزان طاقة كافية لعكس العملية بضغط الغاز ثانية وإرجاع المجموعة لحالتها الأصلية، إلا إذا كان الشغل المبذول هو الشغل الأقصى. وعند الظروف التى يبذل فيها الشغل الأقصى، يمكن الاستعاضة عن الضغط الخارجى أو الضغط المقاوم بالضغط الداخلى، حيث إن الأثنين لا يختلفان أبداً إلا بكمية متناهية فى الصفر " $dp$ "، وبذلك تكون المجموعة - عمليا - فى حالة اتزان دائماً؛ أى إن العملية تكون انعكاسية.

فإذا كانت كمية الغاز هى جزئى جرامى واحد من غاز مثالى، فإن:

$$PV = RT$$

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

وبضرب طرفى المعادلة السابقة فى ( $dV$ )، نحصل على:

$$PdV = RT \frac{dV}{V}$$

ويجاء التكامل لطرفى المعادلة السابقة، فإن:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\therefore PdV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

أو

$$W_{\max} = 2.303 RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

والشغل الأقصى المبذول عندما يتمدد غاز يساوى الشغل الأدنى اللازم لضغط الغاز ثانية، ويمكن حساب الأخير بمجرد استبدال حدى التكامل بعضهما ببعض، واستعمال الحجم الأصغر كحد أعلى. وفي التكاملات يعود الحد الأعلى دائما إلى الحالة النهائية والحد الأدنى إلى الحالة الابتدائية. وعندئذ تتكفل العلامات (الموجبة والسالبة) بنفسها، ويكون معنى القيمة السالبة للرمز (W) في حالة الانضغاط أن الوسط المحيط قد بذل شغلا على الغاز.

ويمكن حساب الشغل الأقصى لجزئ جرامى من غاز باستخدام الضغوط، بدلا من الحجم، حيث يمكن تطبيق قانون بويل، والذي ينص على أن:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\therefore \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

وبالتالى، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$W_{\max} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\max} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$