

الباب الثاني الديناميكا الحرارية

الباب الثاني

" الديناميكا الحرارية "

Thermodynamic

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية ، الطاقة الكهربائية ، الطاقة الميكانيكية ، الطاقة الكيميائية ، الطاقة المغناطيسية ، الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول إلي بعضها وتهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذه الأنواع المختلفة من الطاقة كما تهتم بانتقال الحرارة وكذا الشغل المصاحب لبعض العمليات الكيميائية والفيزيائية .

تعريفات أساسية :

النظام : هو الجزء المراد دراسته من ناحية الديناميكا الحرارية وهو أي تجمع من المواد مفصول عن بقية المواد بواسطة حد فاصل والمواد التي توجد خارج هذا الحد الفاصل هي الوسط المحيط . ويمكن تقسيم الانظمة إلي ما يلي :

- 1- **النظام المفتوح :** وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة والمواد مع الوسط المحيط .
- 2- **النظام المعزول :** وهو الذي لا يسمح بتبادل الطاقة والمواد مع الوسط المحيط .
- 3- **النظام المغلق :** وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط .

حالة النظام : يمكن تحديد حالة اي نظام بأربع متغيرات وهي الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة والتركيب .

خواص النظام :

- 1- **الخواص الشاملة :** وهي التي تعتمد علي كمية المادة الموجودة ومثل ذلك : الحجم - مساحة السطح - الطاقة الذاتية - الكتلة .
- 2- **الخواص المقيدة :** وهي لا تعتمد علي كمية المادة الموجودة ومثل ذلك : درجة الحرارة - الضغط - الكثافة - اللزوجة - الشد السطحي .

القانون الأول للديناميكا الحرارية :

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية علي أن ((الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلي أخرى)) والصيغة الرياضية هي :

$$\Delta E = q - w$$

حيث q = كمية الحرارة لبتي اكتسبها النظام .

w = الشغل المبذول بالنظام .

ΔE = التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

ويمكن أن تكون علي الصورة التالية

$$dE = dq - dw$$

$$dq = dE + dw \quad \text{أو}$$

وتعتمد الطاقة الداخلية علي حالة النظام فقط وبالتالي فإن التغير في الطاقة الداخلية ΔE الذي يحدث عند تحول المادة من حالة الي حالة أخرى لا يعتمد علي المسار الذي يتم به التحول أي أن ΔE لتحول معين تكون ثابتة وتعتمد علي الحالة الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد علي المسار .

الشغل - الحرارة والتغير في الطاقة :

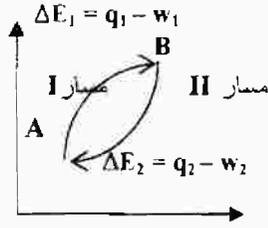
نحن نعلم من القانون الأول أن الفرق بين الحرارة الممتصة والشغل الكلي المبذول بالنظام يساوي الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام أي أن الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام تساوي الفرق بين الحرارة الممتصة والشغل الكلي المبذول بالنظام :

$$\Delta E = q - w \quad \text{أي أن}$$

فإذا فرضنا أن هناك نظام تغير من الحالة A إلي الحالة B بحيث أن مستوي الطاقة في B أعلي من A كما بالرسم فإذا كانت q_1 هي كمية الحرارة المعطاه للنظام وكانت w_1 هي الشغل المبذول بالنظام فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون :

$$\Delta E_1 = E_B - E_A$$

$$= q_1 - w_1$$



وإذا عاد النظام إلى الحالة A مرة أخرى عبر المسار II

$$\Delta E_2 = E_A - E_B = q_2 - w_2 \quad \text{: نجد أن}$$

$$\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

$$A \rightarrow A$$

ومن هنا نستنتج أن الطاقة الداخلية دالة حالة تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا تعتمد على المسار .

مثال:

احسب ΔE للتفاعل :



إذا كانت الحرارة المنطلقة هي 34200 سعر / جم من الخارصين عند درجة حرارة

17 م .

الحل:

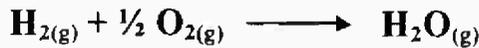
$$q_p = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = q_p - \Delta nRT$$

$$= -34200 - (1 \times 2 \times 290) = -34780 \text{ سعر}$$

مثال:

احسب q_p للتفاعل :



إذا كانت الحرارة المتصاعدة لهذا التفاعل تحت حجم ثابت هي 575.7 سعر عند

درجة حرارة صفر .

الحل:

$$q_v = \Delta E$$

$$q_p = \Delta E + \Delta nRT$$

$$q_p = q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta E = 1 - (1 + \frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}$$

$$q_p = -57507 + (-\frac{1}{2} \times 2 \times 273) = -57780 \text{ سعر}$$

شغل الضغط - حجم :

إذا فرضنا أن لدينا وعاء أسطواناني الشكل مساحة مقطعه A وثبت عليه غشاء عديم الاحتكاك فإذا كان الضغط الواقع علي الغشاء هو P وبما أن الضغط هو قوة علي وحدة مساحات وبذا يكون :

$$f = P.A$$

فإذا حدث وتمدد الغاز الموجود بالوعاء خلال مسافة قدرها dL فإن الشغل المبذول بالغاز علي الوسط المحيط يكون :

$$dw = f \cdot dL$$

$$= PAdL$$

$$dv = AdL \quad \text{وحيث أن}$$

$$dw = Pdv$$

وبالتكامل نجد أن

$$W = \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

$$\Delta E = q - w$$

وبما أن

$$\Delta E = q - \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

المحتوي الحراري (الإنتالبي) :

من المعلوم أن معظم العمليات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت والمحتوي الحراري

يمكن الحصول على رياضياً من المعادلة :

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

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

وبما أن الضغط ثابت $P = 0$

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

$$\Delta H = q_p \quad \text{أو}$$

أي أن التغير في الانتالبي للنظام يساوي الحرارة المعطاة للنظام تحت ضغط ثابت .

السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت :

السعة الحرارية لأي نظام تعرف بأنها كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة حرارة النظام درجة واحدة مئوية .

$$q = \Delta E + P\Delta V \quad \text{ومن القانون الأول فإن}$$

$$\Delta V = 0 \quad \text{وعند حجم ثابت حيث}$$

$$q_v = \Delta E \quad \text{فإن}$$

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad \text{السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي :}$$

أي أن قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند حجم ثابت .

إما إذا اعتبرنا الضغط ثابت فإن

$$C_p = \left(\frac{dq_p}{dT} \right) = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dv}{dT} \right)_P$$

$$H = E + PV \quad \text{وبالنظر الي العلاقة}$$

وعند إجراء التفاصيل لهذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت فإن :

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad \text{وبالتالي فإن}$$

أي أن قيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت هي معدل التغير في الانتالبي مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت .

مما سبق نستنتج أن :

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

الفرق بين السعتين الحراريتين :

$$C_p - C_v = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

$$H = E + PV \quad \text{وبالنسبة للمعادلة}$$

عند إجراء تفاضل لها مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت فإن :

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{dH}{dT} \right)_P$ في معادلة الفرق بين السعتين نجد أن

$$C_p - C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت وعند

$$C_p - C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad \text{حجم ثابت :}$$

قيمة E هي دالة لكل من الحرارة والحجم أي أن :

$$dE = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV$$

وبقسمة طرفي المعادلة السابقة على dT عند ضغط ثابت نجد أن :

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_P = \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{dE}{dT} \right)_P$ في معادلة الفرق بين السعتين

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V + \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \\ &= \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \end{aligned}$$

بإخراج عامل مشترك

$$C_p - C_v = \left(\left(\frac{dE}{dV} \right)_T + P \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

والمقدار $\left(\frac{dV}{dT} \right)_P$ في المعادلة السابقة الشغل المبذول لكل درجة حرارة عند

ثبوت الضغط كما يمثل المقدار $\left(\frac{dE}{dV} \right)_T$ الضغط الداخلي
 زفي الغازات المثالية نجد أن $\left(\frac{dE}{dV} \right)_P$ تساوي الصفر

وبالتالي تصبح المعادلة كما يلي :

$$C_p - C_v = P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

ومن المعلوم أن $PV = RT$

$$P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = R$$

$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

وهذا هو الفرق بين السعة الحرارية تحت ضغط ثابت والسعة الحرارية تحت حجم

ثابت وإذا اعتبرنا أن $H = f(T, P)$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن الحصول علي المعادلة التالية

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{dV}{dT} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_V$$

الطاقة الداخلية للغازات المثالية :

لفهم ذلك نتعرف علي تجربة (جول) حيث كون جهاز من انتفاخان نحاسيان أحدهما مملوء بالهواء تحت ضغط والآخر مفرغ في إناء به ماء ومقلب لتقليب الماء وترموتر لقياس درجة الحرارة عند الوصول الي حالة من الاتزان الحراري نفتح

الصنوبر الموجود بين الانتفاخين ونسجل درجة الحرارة ولقد لاحظ جول أنه لم يحدث أي تغير في درجة الحرارة حيث أن الغاز تمدد ضد الفراغ أي أنه لم يبذل أي شغل وبالتالي تكون قيمة w تساوي الصفر وأيضاً لم يحدث تغير في درجة الحرارة وبالتالي تكون قيمة q تساوي الصفر وبتطبيق القانون الأول $\Delta E = q - w$ نجد أن قيمة $\Delta E = 0$ أي أنه لا يوجد أي تغير في الطاقة الداخلية للغاز المثالي نتيجة للتمدد الحر .

وبما أن الطاقة الداخلية هي دالة في الحجم ودرجة الحرارة فإن :

$$E = f(V, T)$$

$$dE = \left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT = 0$$

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT = 0 \quad \text{أي أن}$$

ومنها نجد

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV = - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT$$

$$\therefore \left(\frac{dE}{dV} \right)_T = - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \left(\frac{dT}{dV} \right)_E$$

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_T = 0$$

أي أن الطاقة الداخلية لا تعتمد على الحجم عند ثبوت درجة الحرارة وهذا يدل على أن طاقة الغاز دالة لدرجة الحرارة فقط .

العمليات الأيزوثيرمالية :

في مثل هذه العمليات تكون درجة الحرارة ثابتة خلال العملية كلها وذلك يؤدي إلى

تُبات الطاقة الداخلية أي أن قيمة $\Delta E = 0$

ومن القانون الأول فإن :

$$\Delta E = q - w$$

$$\therefore \Delta E = 0$$

$$\therefore q = w = \int_{v_1}^{v_2} P dV$$

للحصول علي أقصى شغل في العمليات الايزوميثرمالية نجد أن السعة للغاز المثالي أي أن

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

$$W_{\max} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\max} = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

ومن هذه المعادلة يمكن الحصول علي أقصى شغل في العمليات الايزوميثرمالية لعند من المولات من حجم V_1 إلي حجم V_2 عند ثبوت درجة الحرارة .
وبما أن درجة الحرارة مقدار ثابت (من قانون بويل)

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

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{P_2}{P_1}$$

العمليات الأديباتيكية :

وفي هذه العمليات لا يوجد أي تبادل حراري بين النظام والوسط المحيط أي أن قيمة q تساوي الصفر .

وعند وجود واحد مول من غاز مثالي فإن $q = 0$ ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dE = -w$$

$$= PdV$$

$$dE = C_v dT \quad \text{وحيث أن}$$

$$C_v dT = -PdV$$

وللغاز المثالي نجد أن :

$$P = \frac{RT}{V} \quad (PV = RT)$$

وبالتعويض عن قيمة P نحصل على :

$$C_v dT = -RT \frac{dV}{V}$$

وعند تغير الحجم من V_1 الي V_2 نتيجة لتغير درجة الحرارة من T_1 الي T_2 فإننا نحصل على :

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

$$\frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = - \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{أو}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v} \quad \text{أي أن :}$$

وبما أن العلاقة بين السعتين الحراريتين للغاز المثالي هي :

$$C_p - C_v = R$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_v}{C_p - C_v}}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

$$\gamma = C_p / C_v \quad \text{وحيث}$$

بأخذ مقلوب اللوغاريتم للطرفين فإن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

$$T_2 V_2^{\gamma - 1} = T_1 V_1^{\gamma - 1}$$

وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن

$$T = \frac{PV}{R} \quad (PV = RT).$$

$$\frac{P_2 V_2}{R} (V_2)^{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{R} (V_1)^{\gamma - 1}$$

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

وبالتعويض عن قيمة V وهي تساوي RT/P

$$P_2 \left(\frac{PT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$T_2 P_2^\gamma = T_1 P_1^\gamma$$

شغل التمدد في العملية الإديباتيكية الانعكاسية :

$$w = PdV = - C_v dT$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

وبتكامل المعادلة السابقة نحصل على :

$$w = - C_v (T_2 - T_1) \dots\dots\dots (C_v \text{ بفرض ثبوت})$$

$$w = C_v (T_1 - T_2)$$

$$w = C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore w = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$$

كما يمكن الحصول على أقصى شغل مبذول في التمدد الانعكاسي الأديباتيكي للغاز المثالي من المعادلة التالية :

$$(PV)^\gamma = \text{ثابت}$$

وبإجراء التفاضل للمعادلة السابقة

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

$$\therefore \gamma PdV + VdP = 0$$

$$VdP = -\gamma PdV$$

وبإجراء تفاضل للمعادلة $PV = RT$ نحصل علي

$$PdV + VdP = RdT$$

$$VdP = RdT - PdV$$

وبالتعويض عن قيمة VdP نحصل علي :

$$-\gamma PdV = RdT - PdV$$

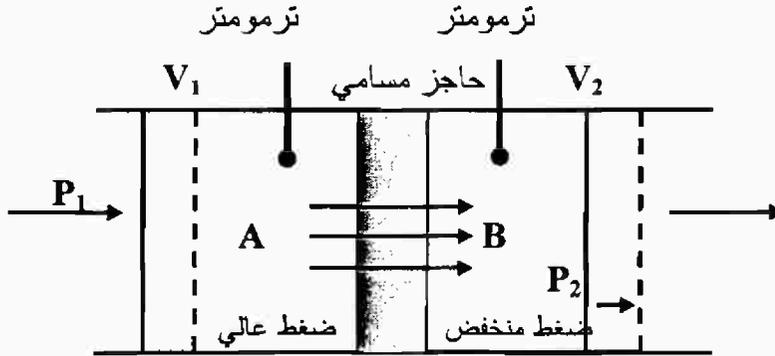
$$PdV (1 - \gamma) = RdT$$

$$PdV = \frac{RdT}{1 - \gamma}$$

$$w_{\max} = \int_{V_2}^{V_1} PdV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{RdT}{1 - \gamma}$$

$$w_{\max} = \frac{R(T_1 - T_2)}{1 - \gamma}$$

تأثير جول وطومسون :



هذه العملية اديباتيكية والنظام معزول حرارياً بمعنى أن $q = 0$ والهدف هو تعيين التغير في درجة الحرارة حيث يسمح للغاز الموجود في منطقة الضغط العالي A بالمرور خلال الحاجز المسامي إلي المنطقة B ذات الضغط المنخفض وعند ذلك

تقاس درجة الحرارة مباشرة وإذا فرضنا أن الغاز قبل التمدد له T_1, V_1, P_1 فإذا كان الشغل المبذول على الغاز قبل التمدد $P_1 V_1$ فإن الشغل المبذول بالغاز $P_2 V_2$ وبذا يكون الشغل الكلي :

$$w = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

وبما أن العملية أديباتيكية فإن $q = 0$ ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E = q - w$$

$$\therefore E_2 - E_1 = -w = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

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

$$H_2 = H_1 \quad \Delta H = 0$$

أي أن المحتوى الحراري للنظام يبقي ثابتاً أثناء تمدده خلال الحاجز المساحي :

القانون الثاني للديناميكا الحرارية :

من القانون الأول للديناميكا الحرارية علمنا أنه إذا كان هناك جسمان أحدهما ساخن والآخر أقل منه في درجة الحرارة فإذا فقد أحد الأجسام كمية من الحرارة فلا بد من أن يكتسب الجسم نفس هذه الكمية ولم يحدد القانون الأول أي الجسمين يفقد الحرارة وأيهما يكتسبها .

أما القانون الثاني فإنه يلخص العلاقات بين اكتساب وفقدان الحرارة وبين الشغل الذي يبذل خلال التحويلات المختلفة كما يمكننا من تحديد أي العمليات يمكن حدوثه .

* وهناك بعض العمليات التي تحدث في الطبيعة تلقائياً ومنها :

- 1- إنسياب الماء من أعلى الجبل إلي أسفل الوادي .
- 2- مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي إلي الجهد المنخفض .
- 3- إنتقال الحرارة من الجسم الساخن إلي الجسم البارد .
- 4- تمدد الغازات من الضغط العالي إلي الضغط المنخفض .

5- تكون رواسب من كلوريد الفضة عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة .

وهذه العمليات السابقة تسمى بالعمليات التلقائية . أي لها قوة دفع تلقائية .
* ويمكن إجراء عكس هذه العمليات ولكن يلزم عمل شغل أو جهد خارجي وفي هذه الحالة تسمى عمليات غير تلقائية وكل العمليات التي تحدث في الطبيعة تميل إلى أن تكون تلقائية وفي اتجاه واحد يوصل إلى الاتزان .

أما العمليات الانعكاسية فهي التي يستمد النظام فيها أثناء تغيره في حالة من الاتزان ويكون فيها التغير بطيئاً جداً ولقد وجد أن

العمليات الغير عكسية $w >$ العمليات العكسية w

العمليات الغير عكسية $q >$ العمليات العكسية q

أي أن النظام في التغيرات الانعكاسية يمتص أقصى كمية حرارة ممكنة من الوسط المحيط ويبذل كذلك أقصى شغل ممكن على الوسط المحيط

ويمكن التعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية كما يلي :

" من المستحيل استخدام عملية دورانية لنقل حرارة من جسم بارد إلى جسم أسخن منه بدون تغيير كمية من الشغل إلى حرارة في نفس الوقت " .

وهناك تعبير آخر هو :

" من المستحيل تصميم آلة تستطيع نقل حرارة بعملية دائرية من مستودع عند درجة

حرارة منخفضة إلى آخر عند درجة حرارة مرتفعة بدون أن يبذل شغل على الآلة " .

ويمكن تمثيل القانون الثاني للديناميكا الحرارية بدورة كارنوت :

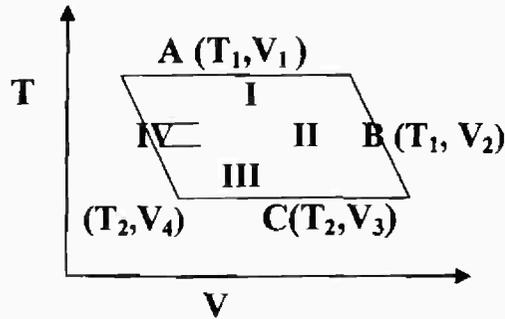
دورة كارنوت :

تتكون دورة كارنوت من مجموعة من العمليات تبدأ بكمية معينة من غاز مثالي عدد

مولاته n وعند T_1 وحجم V_1 ، وتنتهي هذه العمليات بإعادة نفس الكمية من الغاز

إلى نفس الظروف الأولية .

وتتضمن دورة كارنوت عمليات متتابعة من العمليات ثابتة الحرارة (إيزوثيرمالية)
 وعمليات أديباتيكية كما بالشكل التالي :



حيث AB تمثل عملية تمدد انعكاسي تحت ثبوت درجة الحرارة عند T_1
 (الخطوة I) أي أن : $E = 0$

$$q_1 = w_1 = nRT_1 \ln (V_2 / V_1)$$

و BC تمثل عملية تمدد انعكاسي إديباتيكي إلي درجة حرارة أقل من T_2
 (الخطوة II) أي أن : $q_2 = 0$

$$E_2 = -w_2 = C_2 (T_2 - T_1)$$

و CD تمثل عملية انكماش عكسي تحت ثبوت درجة الحرارة عند T_2
 (الخطوة III) أي أن : $E_3 = 0$

$$q_3 = w_3 = nRT_2 \ln (V_4 / V_3)$$

و DA تمثل عملية انكماش انعكاسي إديباتيكي إلي درجة الحرارة الأولية T_1
 (الخطوة IV) أي أن : $q_4 = 0$

$$E_4 = -w_4 = C_2 (T_1 - T_2)$$

ومن الواضح أن :

$$w_2 + w_4 = C_v (T_2 - T_1) + C_v (T_1 - T_2) = 0$$

وفي التمدد الأديباتيكي نجد أن :

$$T_1 / T_2 = (V_f / V_i) R / C_v$$

$$= (V_3 / V_2) R / C_v$$

$$= (V_4 / V_1) R / C_v$$

$$(T_1 / T_2) C_v / R = V_3 / V_2 = V_4 / V_1$$

$$(V_4 / V_3) = (V_1 / V_2)$$

وفي الخطوة الثالثة نجد أن :

$$w_4 = nRT_2 \ln (V_4 / V_3)$$

وبالتعويض نحصل علي :

$$w_3 = nRT_2 \ln (V_1 / V_2)$$

$$= - nRT_2 \ln (V_2 / V_1)$$

ويكون الشغل للدورة كلها

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$w_2 + w_4 = 0 \quad \text{وبما أن}$$

$$\therefore w = w_1 + w_3$$

$$= nRT_1 \ln (V_2 / V_1) - nRT_2 \ln (V_2 / V_1)$$

$$= nR(T_1 - T_2) \ln (V_2 / V_1)$$

كما يمكن ايجاد التغير الكلي في الطاقة في العملية الدائرية كاملة كما يلي :

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4$$

$$\Delta E = (q_2 - w_1) - w_2 - (q_1 + w_3) - w_4$$

$$= q_2 - q_1 - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4)$$

$$\Delta E = q_2 - q_1 - w_m$$

حيث w_m هو الشغل الكلي التام في العملية الدائرية وبما أن مجموع الطاقات الداخلية

في عملية دائرية يساوي صفر .

وبذلك يكون الشغل الكلي يساوي :

$$w_m = q_2 - q_1$$

ويتضح من ذلك أن جزء من الحرارة الممتصة من خزان حراري ساخن يمكن أن

يتحول إلي شغل .

وبقسمة طرفي المعادلة الخاصة بالشغل الكلي علي q_2 نجد أن

$$\frac{w_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \epsilon$$

و ϵ تمثل الكفاءة الترموديناميكية لدورة كارنوت . ويتضح من هذه المعادلة أن كفاءة الآلة تقل دائماً عن الواحد الصحيح حيث تكون q_1 أقل من q_2 وهذا يثبت أنه لا توجد آلة يمكن تصميمها بحيث تتمكن من تحويل كل الطاقة الحرارية المعطاة لها إلي شغل.

دورة كارنوت للغازات المثالية :

إذا كان لدينا مول واحد من غاز مثالي في دورة كارنوت بين درجتَي حرارة T_2, T_1 فإننا نجد ما يلي :

$$\Delta E_1 = q_2 - w_1 \quad \text{* الخطوة الأولى وفيها}$$

$$\therefore \Delta E_1 = 0, w_1 = q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta E_1 = -w_2 \quad \text{* الخطوة الثانية وفيها}$$

$$\therefore \Delta E_1 = -w_2 = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

$$\Delta E_3 = -q_1 - w_3 \quad \text{* الخطوة الثالثة وفيها}$$

$$\Delta E_3 = 0, w_3 = -q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$\Delta E_4 = -w_4 \quad \text{* الخطوة الرابعة وفيها}$$

$$\Delta E_4 = -w_4 = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

ويكون مجموع الطاقات الداخلية للدورة كاملة = صفر

ويمكن إيجاد الشغل الكلي w المبذول كما يلي :

$$w = q_2 - q_1$$

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

وفي هذه العملية نجد أن

q_1 هي كمية الحرارة العائدة الي الخزان البارد

q_2 هي كمية الحرارة الممتصة من الخزان الساخن

أي أن كمية الحرارة الممتصة بالنظام هي $q_2 - q_1$

$$w = q_2 - q_1$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

ويمكن باستخدام المعادلات السابقة وهي

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$$

وبقسمة المعادلة الأولى علي الثانية

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

أو

وبالتعويض في معادلة الشغل :

$$w = q_2 - q_1 = RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$= R (T_2 - T_1) \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\epsilon = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{RT_2 \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$\epsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ونستنتج من المعادلة السابقة أن كفاءة دورة كارنوت أقل من الواحد الصحيح ، حيث أنه لكي تصل الكفاءة الي الواحد الصحيح فإن T_1 لابد أن تساوي الصفر . ولذلك فلا توجد آلة لها كفاءة بنسبة 100% أي أنه لا يمكن تحويل الحرارة كلها إلي شغل بنسبة 100% في عملية دائرية .

الانتروبي :

ذكرنا أن القانون الأول للديناميكا الحرارية افترض الطاقة الداخلية E للنظام وعرفت بأنها دالة الحالة للنظام . والقانون الثاني يتطلب تعريف دالة جديدة (S) تسمى الانتروبي . فإذا كتبت المعادلة :

$$\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}$$

علي الصورة الآتية

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0$$

فإنه يتضح أن هذه المعادلة هي التكامل الخطي للمقدار $\frac{dq}{T}$ وواضح أيضاً منها أنه أنه مهما تعددت خطوات إتمام دورة كاملة فإن

$$\sum \frac{q}{T} = 0$$

وأن المقدار السابق يعتمد فقط علي حالة النظام أي علي حالته الابتدائية والنهائية وهنا يمكن القول أن :

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ عكسية}$$

ويحسب التغير في الانتروبي ΔS بإجراء تكامل المعادلة السابقة :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} \quad \text{عكسية}$$

ومع الأخذ في الاعتبار أن dq كمية انعكاسية

تغير الانتروبي أثناء العمليات الانعكاسية :

إن إنتقال الحرارة من جسم إلي آخر عند درجة حرارة أقل قليلاً جداً من درجة الأولى تعتبر عملية إنعكاسية ، ويمكن عكس هذه العملية بتعبير درجة حرارة أحد الأجسام السابقة تغييراً طفيفاً ومن أمثلة ذلك تحول المادة الصلبة إلي سائلة عند درجة انصهارها وكذلك تحول السائل إلي بخار عند درجة غليانه ، إذ يمكن جعل العمليات السابقة انعكاسية بتغيير متناهي في الصغر في درجة الحرارة وطالما كانت درجة الحرارة ثابتة في التغيرات السابقة فإنه يمكن حساب التغير ΔS بسهولة من المعادلة.

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

وكما يلي

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q}{T} \quad \text{عكسية}$$

الطريقة العامة

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dq = dE + PdV$$

$$dq = C_v dT + PdV$$

بقسمة المعادلة السابقة علي T

$$\frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

وهناك الحالات الآتية :

1- التغير الانعكاسي عند ثبوت درجة الحرارة لكل مول هو :

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

2- التغير الانعكاسي عند ثبوت الحجم

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

3- التغير الأدياباتيكي

$$dq = 0$$

$$\Delta S = 0$$

التغير في الانتروبي أثناء العمليات غير الانعكاسية :

طبقاً للقانون الثاني ، فإنه لا يمكن أن توجد وسيلة أو آلة أكثر كفاءة من تلك التي تتم بها الدورة بصورة انعكاسية إذا كانت الدورة تتم بين درجتين حرارة مختلفتين . كما يمكن أن نستبعد أن تكون كفاءة الآلة التي تعمل بطريقة انعكاسية لأن في هذا خطأ منطقي ومعني هذا أن كفاءة الآلة في العمليات الغير انعكاسية أقل من مثيلتها الانعكاسية ، وبما أن في العمليات الانعكاسية :

$$w = q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

في العمليات غير الانعكاسية

$$w < q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

ولكن من القانون الأول

$$w = q_1 + q_2$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0$$

حيث أن التساوي هنا يحدث للعمليات الانعكاسية فقط في دورة كارنوت وبما أن

$\Delta S = 0$ في دورة كاملة فعلي ذلك يمكن استنتاج أن $\Delta S \geq \int \frac{dq}{T}$ ومن المعادلة السابقة يتضح أنه عزل النظام حرارياً عن الوسط المحيط $dq=0$ ومن ثم فإن :

$$\Delta S > 0$$

ولنفترض الآن أن غازاً مثالياً يتمدد من حجم أصلي V_1 إلى حجم نهائي V_2 عند درجة حرارة ثابتة نجد أن :

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (\text{للسوسط})$$

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{للنظام})$$

$$\Delta S = \Delta S (\text{للنظام}) + \Delta S (\text{للسوسط}) \quad (\text{الكليّة})$$

$$= R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{q}{T} > 0$$

ومعني هذا التغير الذي يطرأ على النظام عموماً لا بد أن يكون كمية موجبة
تغير الحالة :

1- الانصهار : يتم تغير عند درجة حرارة ثابتة ومن ثم

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

حيث ΔH_s تمثل الحرارة الكامنة للانصهار

2- التبخر : يتم التحول من سائل إلى بخار عند درجة الغليان

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

حيث ΔH_v هي الحرارة الكامنة للتصعيد .

3- تغير درجة الحرارة عند ضغط ثابت :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{dH}{T}$$

$$\Delta S = C_P \frac{dT}{T} = C_P \text{Ln} \left(\frac{T_2}{T} \right)$$

تغير الانتروبي عند خلط الغازات :

إذا تم خلط مجموعة غازات عند نفس الضغط ودرجة الحرارة فإن كلا منهما ينتشر في الآخر حتي يصبح الوسط متجانساً طالما لم يكن هناك تفاعل بينهما .

والتغير الكلي ΔH للمخلوط يساوي مجموع التغير من ΔS_1 للغاز الأول و ΔS_2 للغاز الآخر ويمكن حساب ΔS_1 للغاز الأول إذا تغير ضغطه من ضغط ابتدائي P إلي ضغط جزئي P_1 في الخليط .

$$\Delta S_1 = X_1 R \text{Ln} \left(\frac{P}{P_1} \right)$$

حيث X_1 هي الكسر الجزئي للغاز الأول وبالنسبة للغاز الثاني نجد أن

$$\Delta S_2 = X_2 R \text{Ln} \left(\frac{P}{P_2} \right)$$

حيث X_2 هي الكسر الجزئي للغاز الثاني P_2 الضغط الجزئي للغاز الثاني

ويمكن حساب الضغط الجزئي للغاز في المخلوط كما يلي :

$$P_1 = X_1 P$$

$$P_2 = X_2 P$$

$$X_1 + X_2 = 1 \quad \text{وحيث أن}$$

ومجموع التغير ΔS لجرام جزئي واحد من الغازين يجمع ΔS_1 ، ΔS_2 ،

$$\Delta \bar{S} = X_1 R \text{Ln} \left(\frac{P}{X_1 P} \right) + X_2 R \text{Ln} \left(\frac{P}{X_2 P} \right)$$

$$\Delta \bar{S} = - R (X_1 \text{Ln} X_1 + X_2 \text{Ln} X_2)$$

$$X_1 < 1 , X_2 < 1 \quad \text{وهذا المقدار موجب لأن}$$

آلات التبريد :

اتضح مما سبق انه يمكن تحويل كمية من الحرارة الي شغل بالعمل في دورة كاملة إذا أخذنا في الاعتبار إن جزءاً من هذه الحرارة في مستودع درجة حرارته منخفضة . فإذا عكسنا الدورة أي دورة كارنوت فإننا نجد انه من الممكن ان تمتص كمية من الحرارة من مستودع بارد وتنقل إلي مستودع ساخن بالرغم من أن هذا يتطلب بالضرورة بذل شغل خارجي .

وتتطبق جميع المعادلات المذكورة في دورة كارنوت علي دورة التبريد مع تغير الإشارة فإذا افترضنا أن المستودع البارد عند T_1 الساخن عند T_2 ، وان كمية الحرارة q_1 أخذت من المستودع البارد ، ثم الي المستودع الساخن عند T_2 وذلك عن طريق شغل خارجي w فإن :

$$q_2 = \frac{T_2 w}{T_1 - T_2}$$

$$q_1 = \frac{T_1 w}{T_1 - T_2} \quad \text{وكذلك}$$

$$q_2 = q_1 + w \quad \text{حيث أن}$$

وكمية الحرارة q لها أهمية خاصة في عملية التبريد إذ أنها تساوي كمية الحرارة الممتصة أو المستخلصة من داخل الثلجة ، وبا أن q_2 هي كمية الحرارة التي أعطيت للوسط الخارجي بعد بذل شغل w بواسطة مضخة خاصة ، فإنه من الواضح أن q_2 اكبر بكثير من الشغل w تحت الظروف الانعكاسية السابقة ويمكن أن نستنتج أنه يمكن تدفئة المنزل بحيث تصبح الحرارة من الخارج آلية عن طريق مضخات حرارية تعمل في دورة متشابهة لدورة التبريد وتكون تكاليف هذه العملية أقل من تكاليف التدفئة الكهربائية عن طريق تسخين مقاومات أو ما شابه ذلك والسبب كما ذكرنا هو ان

$$q_2 = q + w \quad \text{المجموع الجبري هو :}$$

الطاقة الحرة :

نفرض أن نظاماً في حالة اتزان عند درجة حرارة ثابتة ومن القانون الأول

$$dE = dq - dW$$

وللتغير عند ثبوت درجة الحرارة نجد أن

$$dq = TdS$$

وبالتعويض في معادلة تغير الطاقة

$$dE = Tds - dW$$

ومعني ذلك أن أي تغير طفيف في طاقة النظام يحقق المعادلة السابقة فإن النظام فسي حالة إتزان .

وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة فإن

$$TdS = d(TS)$$

وعلي ذلك تصبح المعادلة

$$dE = TdS - dW$$

كالآتي

$$d (E - TS) = - dW$$

ومن الملاحظ في العمليات التلقائية التي تتسم بأنها غير منعكسة أن الشغل المبذول علي النظام لا بد وأن يكون أكبر من الشغل الانعكاسي ولكن من المعلوم أن معظم التفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة ولذا يلزم دراسة الاتزان عند هذه الظروف .

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

وبالتعويض عن قيمة dE نجد أن

$$dH = TdS + dW + PdV + VdP$$

وتحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن

$$d (H - TS) = PdV + dW$$

وهنا تعرف دالة جديدة تسمى الطاقة الحرة G :

$$G = H - TS$$

وبتفاضل المعادلة السابقة :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

وتحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = - TdS$$

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

فإذا تغيرت حالة نظام ما عند ثبوت درجة حرارته فإن :

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

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

أستنتاجات :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$= dq + VdP$$

$$= TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

عند ثبوت درجة الحرارة

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V$$

ولنفرض الآن حالة الاتزان الكيميائي التالي بين الغازات المثالية



وللتفاعل السابق توجد طاقة حرة ΔG يمكن حسابها من حرارة التفاعل ΔH أو طاقة

تكوين قياسية ΔG° تقاس بمعلومية ΔH° كما يلي :

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_2^\circ - \sum \Delta G_1^\circ$$

فإذا ما تغيرت حالة غاز مثالي بطريقة انعكاسية عند ثبوت درجة حرارته فإن :
 $dG = VdP$

$$= nRT \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = nRT \operatorname{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

وفي التفاعل (P) نجد أن المواد الداخلة والناجمة من التفاعل كلها غازات مثالية كل منها عند ضغط جزئي P_i في المخلوط فإذا ما أريد تعيينها في حالة قياسية حتى يمكن تعيين $\Delta G'$ وعلي هذا فيجب أن تؤل حالة الغازات من حالتها الأصلية إلى الحالة القياسية أي من ضغط جزئي P_i إلى الضغط الجوي $P = 1$ وبالعكس وحساب الطاقة اللازمة لهذا التعديل وإضافتها إلى طاقة التفاعل فإذا بدأنا بالمواد المتفاعلة عند ضغط يساوي 1 جو فإن الضغط عند الاتزان يساوي الضغط الجزئي P_i وبتطبيق المعادلة الآتية :

$$\Delta G = nRT \operatorname{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

نجد أن

$$a A (P_A = 1) \longrightarrow a A (P_A) : \Delta G = a RT \operatorname{Ln} P_A$$

$$b B (P_B = 1) \longrightarrow b B (P_B) : \Delta G = b RT \operatorname{Ln} P_B$$

$$c C (P_C = 1) \longrightarrow c C (P_C) : \Delta G = c RT \operatorname{Ln} 1/P_C$$

$$d D (P_D = 1) \longrightarrow d D (P_D) : \Delta G = d RT \operatorname{Ln} 1/P_D$$

وعلي ذلك فإن الطاقة الحرة القياسية

$$\Delta G' = \Delta G + a RT \operatorname{Ln} P_A + b RT \operatorname{Ln} P_B + c RT \operatorname{Ln} 1/P_C + d RT \operatorname{Ln} 1/P_D$$

$$= \Delta G + RT \operatorname{Ln} P_A^a \cdot P_B^b + RT \operatorname{Ln} 1/P_C^c P_D^d$$

فإذا كان الضغط في حالة الاتزان ثابت ودرجة الحرارة ثابتة فإنه عند الاتزان نجد أن

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

حيث K_p هي ثابتة الأتزان بالنسبة للضغط للتفاعل (P)

معادلة كلايرون :

هذه المعادلة توضح العلاقة بين تغير الضغط التجاري وتغير درجة الحرارة . فعند تحول السائل إلي بخار في حالة الاتزان نجد أن :



$$dG_{(V)} = -S_{(V)}dT + V_{(V)}dP$$

$$dG_{(L)} = -S_{(L)}dT + V_{(L)}dP$$

وبفرض أن كلاً من البخار والسائل عند ضغط ودرجة حرارة واحدة وبطرح المعادلتين السابقتين

$$d\Delta G = -\Delta SdT + \Delta VdP$$

$$\Delta S = S_{(V)} - S_{(L)}$$

$$\Delta V = V_{(V)} - V_{(L)}$$

وعند الاتزان نعلم أن $\Delta G = 0$

$$\Delta SdT = \Delta VdP$$

ومنها نجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ولكن تحت نفس الظروف $\Delta S = \Delta H/T$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{T\Delta V}$$

والمعادلة السابقة تسمى معادلة كلايرون وهي من المعادلات الهامة إذ يمكن تطبيقها ليس فقط يف حالات الاتزان بين السائل وبخاره بل في حالات الاتزان .



وفي حالة الاتزان نجد أن :



ونجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

وبالنسبة للبخار :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV}$$

ومن القانون العام للغازات نجد أن :

$$V = nRT/P$$

$$\therefore \frac{dP}{PdT} = \frac{P\Delta H}{nRT^2}$$

$$\frac{dP}{PdV} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

وتعرف المعادلة السابقة بمعادلة كلاوزيوس - كلايرون . وهي صحيحة تقريباً بالنسبة للتغيرات الخاصة بالتبخر والتسامي فإذا ما اعتبرنا أن ΔH لا تعتمد علي الضغط فإنه يمكن فصل المتغيرات في المعادلة السابقة وإجراء التكامل

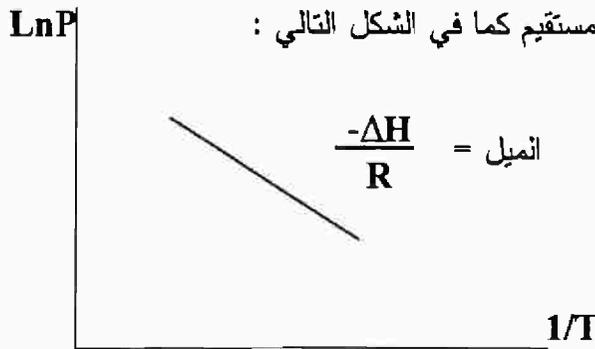
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

وواضح من المعادلة السابقة تبين تغير الضغط التجاري المشبع عند الاتزان بتغير درجة الحرارة وإذا ما أُجري التكامل دون نهايات فإن :

$$\ln P = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{ثابت}$$

وعلي هذا فإن العلاقة البيانية بين اللوغاريتم الطبيعي للضغط البخاري ومقلوب درجة الحرارة المطلقة هي خط مستقيم كما في الشكل التالي :



شكل (12) يبين العلاقة بين $\ln P$ ومقلوب درجة الحرارة المطلقة

تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان :

سبق أن علمنا أن

$$G = H - TS$$

وبالقسمة علي T

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة تحت ضغط جزئي ثابت نجد أن

$$\left(\frac{dG/T}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH/T}{dT} \right)_P - \left(\frac{dS}{dT} \right)_P$$

$$= - \frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{d\Delta G/T}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{T^2}$$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن إثبات أن :

$$\Delta G' = -RT \ln K_p$$

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H'}{RT^2}$$

ولكن

ويمكن إجراء تكامل للمعادلة السابقة كالآتي :

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H'}{RT^2} dT$$

القانون الثالث للديناميكا الحرارية :

إن انتقال النظام من حالة نظامية إلى حالة لا نظامية يجعل قيمة الانتروبي تزداد والعكس صحيح ومن المعروف أن أحسن ترتيب منظم هو الشبكة البلورية المتماثلة عند درجة الصفر المطلق حيث تكون قيمة الانتروبي بها صغيرة جداً . حيث أن البلورة منتظمة وتامة الانتظام لأن الذرات تكون بها في وضع ثابت ومحدد .

* وينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية علي أن :

" الانتروبي لبلورة نقية متبلورة بنظام كامل لمادة ما عند درجة الصفر المطلق يساوي

صفر "

وهذا القانون يمكننا من حساب القيم المطلقة للأنتروبي للمواد النقية من القيم الحرارية فقط . وطبقاً للقانون الثالث للديناميكا الحرارية فإن قيمة الانتروبي تكون صفر للمادة المتبلورة المثالية عند درجة الصفر المطلق وبارتفاع درجة الحرارة تمتص الجزيئات

كمية من الحرارة وبذا تزداد طاقتها وبالتالي تزداد الحركات غير النظامية بها وبذلك يمكن حساب الانتروبي عند أي درجة حرارة أعلى من قياسات السعة الحرارية وحرارات التحول من صورة بلورية الي أخرى كما يلي :

$$dE = dq - PdV \quad \text{من القانون الأول}$$

$$dq = dE + PdV$$

$$dq = C_v \cdot dT + RT \frac{dV}{V} \quad \text{بالقسمة علي T}$$

$$dq/T = C_v dT/T + RT \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \text{بالتكامل}$$

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{ويمكن أيضاً استنتاج العلاقة}$$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

ويمكن حساب الانتروبي عند حجم ثابت وذلك حيث أن قيمة $R \ln \frac{V_2}{V_1}$ تساوي الصفر.

وبذلك تكون قيمة الانتروبي هي

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

كما يمكن أيضاً حساب الانتروبي عند ضغط ثابت وذلك حيث أن قيمة $R \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

تساوي الصفر وبذلك تكون قيمة الانتروبي هي :

دالة الشغل والطاقة الحرة :

يوجد دالتين في الديناميكا الحرارية هما الطاقة الحرارية (ΔS) ودالة الشغل (A)

أولاً : دالة الشغل (A)

ويمكن ايجادها من العلاقة :

$$A = E - TS$$

وهذه القيمة لدالة الشغل تعتمد علي حالة النظام الديناميكي الحاري وليس علي حالته السابقة .

وبفرض أن هناك تغير ثابت في درجة الحرارة (ايزوثيرمالي) عند درجة حرارة (T) من حالة ابتدائية (1) الي حالة نهائية (2) نجد أن :

$$A_1 = E_1 - TS_1$$

$$A_2 = E_2 - TS_2$$

ب طرح المعادلة الثانية من الأولى نحصل علي :

$$\Delta A = A_2 - A_1 = (E_2 - E_1) - T (S_2 - S_1)$$

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S$$

حيث ΔA هي قيمة التغير في دالة الشغل

وحيث أن قيمة الأنتروبي سابقاً هي :

$$\Delta S = q / T$$

وبالتعويض عن قيمة الانتروبي في معادلة التغير في دالة الشغل نحصل علي :

$$\Delta A = \Delta E - q$$

وتبعاً للقانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta A = q - w - q = -w$$

$$- \Delta A = w_{\max}$$

أي أن سالب قيمة التغير في دالة الشغل يساوي أقصى شغل في أي عملية ديناميكية حرارية عند درجة حرارة ثابتة

ثانياً : دالة الطاقة الحرة (G)

ويمكن إيجادها من العلاقة

$$G = H - TS$$

فإذا فرضنا أن هناك نظام يعمل عند درجة حرارة ثابتة (T) وتغير هذا النظام من الحالة الابتدائية (1) الي الحالة النهائية (2) نجد أن :

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

وبطرح المعادلة الثانية من الأولى تحصل علي :

$$\Delta G = G_1 - G_2 = (H_2 - H_1) - T (S_2 - S_1)$$

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

وبما أن

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

$$\Delta G = \Delta H + P \Delta V - T \Delta S$$

وحيث أن دالة الشغل تساوي

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S$$

$$\therefore \Delta G = \Delta A + P \Delta V$$

$$\Delta G = -w_{\max} + P \Delta V$$

$$\therefore -\Delta G = w_{\max} - P \Delta V$$

$$= \text{الشغل الفعلي}$$

وهذا يدل على أن قيمة الطاقة الحرة السالبة تساوي الشغل الفعلي لأي عملية عند ضغط ثابت أو درجة حرارة ثابتة .

تأثير الضغط درجة الحرارة من الطاقة الحرة :

بما أن الطاقة الحرة هي :

$$G = H - TS$$

$$H = E + PV$$

$$\therefore G = E + PV - TS$$

وبتفاضل المعادلة السابقة

$$dG = dE + PdV - VdP - TdS - SdT$$

وبما أن الانتروبي

$$dS = dq / T$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dq = dE + dw$$

$$dq = dE + PdV$$

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

$$TdS = dE + pdV$$

وبالتعويض عن قيمة TdS في معادلة dG نحصل على :

$$dG = dE + PdV + VdP - dE - PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

وعند ثبوت الضغط أي أن $dP=0$ تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$dG = - SdT$$

أي ان معدل تغير الطاقة الحرة مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط يساوي سالب الانتروبي .

وعند ثبوت درجة الحرارة أي ان $dT=0$ تصبح المعادلة كما يلي :

$$dG = VdP$$

أي أن معدل تغير الطاقة الحرة مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة يساوي الحجم .

حساب التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي عند ثبوت درجة الحرارة :

$$dG = VdP$$

وبتكامل المعادلة السابقة بين P_1 ضغط أولي ، P_2 ضغط نهائي

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

ومن المعادلة العامة للغازات المثالية

$$PV = RT$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} RTdP/P$$

$$\Delta G = RT \int_{P_1}^{P_2} dP/P$$

$$\Delta G = RT \ln (P_2/P_1)$$

وفي حالة تغير الحجم تكون المعادلة السابقة كما يلي :

$$\Delta G = RT \ln (V_1/V_2)$$

معادلة جيبس - هلمهولتز :

$$dG = SdT \quad \text{عند ثبوت الضغط}$$

ومن تعريف الانتروبي

$$- \Delta S = -(S_2 - S_1)$$

$$= - \left[- \left(\frac{dG_2}{dT} \right)_P + \left(\frac{dG_1}{dT} \right)_P \right]$$

$$- \Delta S = \left[\left(\frac{dG_2}{dT} \right)_P + \left(\frac{dG_1}{dT} \right)_P \right]$$

$$- \Delta S = \Delta \left[\frac{dG}{dT} \right]_P$$

وبالتعويض بهذه القيمة في المعادلة :

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

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\Delta \left(\frac{dG}{dT} \right)_P \right]$$

وهذه هي معادلة جيبس - هلمهولتز التي تبين العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة والتغير في المحتوى الحراري عند ثبوت الضغط .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) عند تبخير 100 جم من البنزين (وزنه الجزيئي 78) عند ضغط واحد جو وعند درجة غليان قدها 80.2 م . كانت حرارة التبخير اللازمة تساوي 394.6 جول . إحسب $\Delta E, \Delta H, q, w$

الحل

هذه العملية تكون غير عكسية وعلي ذلك فإن :

$$w = P\Delta V = nRT = \frac{g}{M} RT$$

حيث g هي عدد الجرامات و M الوزن الجزيئي بالتعويض عن مختلف القيم نحصل علي :

$$w = \frac{100}{78} \times 8.314 \times (273.16 + 80.2) .$$

$$= 3766.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

أما حرارة الامتصاص q فنحصل عليها كما يلي :

$$q = 100 \times 394.6 = 39460 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وحيث أن التبخير قد تم عند درجة حرارة ثابتة فإن :

$$\Delta H = q = 39460 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

أما ΔU وهي مقدار التغير في الطاقة الداخلية P تتكون قيمتها كما يلي :

$$\Delta E = q - w = 39460 - 3766.5$$

$$= 35693.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال (2) إحسب كمية الشغل المبذول من مول واحد من غاز مثالي تحت الضغط P وعند درجة حرارة مطلقة T وذلك بتمدد الغاز المذكور نتيجة لإرتفاع في درجة الحرارة مقدارها $1K$ أي درجة واحدة مطلقة بفرض أن الضغط سيظل ثابتاً .

الحل

حيث أن الغاز مثالي فإن :

$$PV = RT \quad V = RT/P, \quad n = 1$$

مثال (3)

إذا كانت حرارة التبخير للماء عند 423.16 درجة مطلقة تساوي 2109.2 JK⁻¹ mol⁻¹ فأحسب الفرق في الطاقة الداخلية ، عند تبخير واحد كيلو جرام من الماء عند 423.16 درجة مطلقة ، بحيث أن الغاز الناتج يكون مثالياً .

الحل

حسب القانون الأول للديناميكا الحرارية

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

فعند ثبوت الضغط يمكن التعبير عن القانون الأول كما يلي :

$$\Delta E = q - P(V_g - V_L)$$

حيث g ترمز إلي الغاز ، L ترمز إلي السائل . وحيث أن حجم واحد مول من الماء في الحالة التجارية أكبر بكثير بالنسبة لقيمه في الحالة السائلة ولهذا يمكننا إهمال V_L أي :

$$\Delta E = q - PV_g = q - nRT$$

وبالتعويض عن القيم المعروفة نحصل علي :

$$\Delta E = 2109.2 \times 10^3 - (1000 / 18) \times 8.314 \times 423.16$$

$$= 1913 \times 10^3 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$$

مثال (4)

في تفاعل معزول . تم ضغط 2 مول من غاز مثالي عند درجة K300 درجة مطلقة إلي ربرع الحجم الأولي . فأحسب درجة الحرارة التي يصل إليها الغاز بعد الضغط ، إذا علمت أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ثبوت الحجم C_v تساوي 12.5 JK⁻¹mol⁻¹

الحل

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma - 1)} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right)}$$

علمت أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ثبوت الحجم C_V تساوي $12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

الحل

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma - 1)} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\left(\frac{C_P - C_V}{C_V} \right)}$$

وهذه العلاقة هي التي تربط الحجم بدرجة الحرارة المطلقة حيث V_2, V_1, T_2, T_1 تعبر عن القيم الأولية والنهائية لدرجات الحرارة والحجوم علي التوالي :

$$C_P = C_V = R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبالتعويض عن مختلف القيم في العلاقة السابقة فإن :

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{8.314}{12.5} = 0.665$$

وبما أن $T_1 = 300$ و $\frac{V_1}{V_2} = 4$ فإن قيمة T_2 تكون :

$$\frac{300}{T_2} = \left(\frac{1}{4} \right)^{0.665}$$

$$T_2 = 754 \text{ K}$$

مثال (5)

عند عدد واحد مول من غاز عدد اديباتيكي (معزول) من ضغط أولي قيمته 99.99 كيلو نيوتن لكل م² نهائي قدره 66.66 كيلو نيوتن لكل م². فاحسب (أ) قيمة الشغل (ب) كمية الحرارة الناتجة (ج) درجة الحرارة النهائية. علماً بأن السعة الحرارية تساوي 20.93 جول لكل درجة مطلقة لكل مول.

الحل

(ب) بما أن التمدد تم بعملية معزولة فإن قيمة $q = 0$ صفر

(ج) من القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p}$$

وبالتعويض عن الضغط الأولي والنهائي وكذلك R, T_1, C_p يمكن حساب T_2

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{66.66 \times 10^3}{99.99 \times 10^3} \right)^{\frac{-8.314}{20.93}}$$

$$T_2 = 253.8 \text{ K}$$

(أ) يمكن إيجاد قيمة الشغل كما يلي :

$$\Delta E = -w = C_v (T_2 - T_1)$$

$$= (C_p - R) (T_2 - T_1)$$

$$w = - (20.93 - 8.314) (253.8 - 298.16)$$

$$= 560.2 \text{ جول}$$

مثال (6)

وجد أن كمية الطاقة الحرارية التي يحتاجها واحد مول من الماء لكي يتبخر عند

درجة 373.16 مطلقة وضغط جوي واحد تساوي 9.71 كيلو جول فأوجد :

أ - التغير في المحتوى الحراري ΔH وكذلك الفرق في الطاقة الداخلية ΔE

ب - التغير في المحتوى الحراري ΔH والفرق في الطاقة الداخلية ΔE ، عندما

يتكثف مول واحد من بخار الماء عند درجة 373.16 درجة مطلقة وتحت ضغط

جوي مقداره واحد جو .

الحل

(أ) بما أن عملية التبخر تمت عند ضغط ثابت فإن

$$\Delta H = q_p = 9.71 \text{ KJ}$$

وبما أن حجم الماء قبل التبخر هو 18 مل والذي يمكن إهماله مقارنة بحجم البخار الناتج وقدره 22400 مل تقريباً . فيمكن إيجاد الشغل كما يلي :

$$w = P\Delta V = P (V_g - V_L) = PV_g = RT$$

$$= 8.314 \times 373.16 = 3102.5 \text{ جول}$$

وقيمة ΔE تساوي :

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = 9710 - 3102.5$$

$$= 6607.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(ب) حيث أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم فإن قيم ΔH , ΔE لا بد أن تكون مساوية للقيم الناتجة في الحالة (أ) ما عدا تغير الإشارة لأن عملية التكثيف عكس عملية التبخر أي أن :

$$\Delta H = - 9.71 \text{ KJ}$$

$$\Delta E = - 6607.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال (7)

لدينا مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة ، حدثت له عملية تمدد عكسية عند الظروف القياسية بحيث أصبح الحجم النهائي مضاعفاً . وكان الفرق في المحتوى الحراري ΔH يساوي 2090 جول ومقدار حرارة التمدد يساوي 1672 جول . فأوجد درجة الحرارة النهائية والضغط النهائي ، الفرق في الطاقة الداخلية ΔE ثم الشغل الناتج .

الحل

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

يمكن التعويض عن قيمة C_p بـ $5R/2$ وعند ذلك تصبح ΔT هي

$$\Delta H = 2090 = \left(\frac{5 \times 8.314}{2} \right) \times \Delta T$$

$$\Delta T = 100.5 \text{ } ^\circ\text{C} .$$

وعليه فإن درجة الحرارة النهائية تساوي :

$$T_2 = 100.5 + 273.16 = 373.66 \text{ K}$$

وتكون قيمة ΔE كما يلي :

$$\Delta E = C_v \Delta T = \frac{3R}{2} \times 100.5$$

$$= \frac{5 \times 8.314}{2} \times 100.5 = 1253.3 \text{ جول}$$

وتكون قيمة الشغل w كما يلي :

$$w = q - \Delta E$$

$$= 1672 - 1253.3 = 418.7 \text{ جول}$$

أما قيمة الضغط النهائي فيمكن إيجادها بإستعمال القانون العام للغازات :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$P_2 = \frac{5 \times 8.314}{2} \times \frac{1}{2} = 0.69 \text{ جول}$$

مثال (8)

المعادلة التالية $C_p = 27.2 + 0.0038 T$. تمثل السعة الحرارية لغاز الهيدروجين بالـجول لكل درجة مطلقة لكل مول . أوجد مقدار التغير في الأنثروبي . إذا تم تسخين مول واحد من الغاز من 200K الي 500K ؟

الحل

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T \\ &= (27.2 + 0.0038 T) \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

وحيث أن قيم T_2, T_1 هما 500 K , 200 K علي التوالي . لذا يمكن تجزئة التكامل كما يلي :

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{27.2}{T} T + \int_{T_1}^{T_2} 0.0038 dT \\ &= 27.2 \times 2.303 \text{ Log } 500/200 + 0.0038 (500 - 200) \\ &= 24.93 + 1.14 = 26.07 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

مثال (9)

أوجد مقدار التغير في الأنتروبي ΔS لكل من :

(أ) تحويل الثلج في درجة الصفر المئوي الي الماء عند نفس الدرجة .

(ب) تحويل الماء عند 100 درجة مئوية إلي بخارة عند نفس الدرجة .

علماً بأن الحرارة اللازمة لإنصهار الثلج وتبخر الماء هي 80 , 580 سعر لكل

جرام أي حوالي 334 , 2424 كيلو جول لكل كيلو جرام علي التوالي .

الحل

نري أن كلتا الحالتين تمت دون تغير في درجة الحرارة وعلي ذلك فإن :

$$\Delta S = q / T$$

$$\Delta S = 334 / 273.16 = 1.22 \text{ KJ}^{-1} \text{ g}^{-1} \quad (أ)$$

$$= 0.293 \text{ Cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

ويستخدم الوزن الجزيئي للماء عند استخراج الناتج لكل مول :

$$\Delta S = 1.22 \times 18 = 21.96 \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.27 \text{ Cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\Delta S = 2424/373.1 = 6.5 \text{ KJ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$= 1.55 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 117 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 27.9 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

" الأسئلة "

- 1- إشرح القانون الأول للديناميكا الحرارية ؟
- 2- بين بالتفصيل العلاقة بين الشغل - الحرارة والتغير في الطاقة ؟
- 3- أثبت العلاقة التالية :
$$\Delta E = q \int_{V_1}^{V_2} - P dV$$
- 4- تكلم عن السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت ؟
- 5- أستنتج العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت ؟
- 6- إثبت أن الطاقة الداخلية في الغازات لا تعتمد علي الحجم عند ثبوت درجة الحرارة .
- 7- إستنتج أن $W_{max} = 2.303 nRT \text{ Log } P_1/P_2$
- 8- تكلم بالتفصيل عن تأثير جول - طوسون . مع الرسم ؟
- 9- أشرح القانون الثاني للديناميكا الحرارية ؟
- 10- بين بالتفصيل والشرح والرسم دورة كارنوت ؟
- 11- وضح كيفية تغير الأنتروبي أثناء العمليات الإنعكاسية ؟
- 12- وضح كيفية تغير الأنتروبي أثناء العمليات الغير إنعكاسية ؟
- 13- وضح كيفية تغير الأنتروبي عند خلط الغازات ؟
- 14- إستنتج معادلة كلايرون ؟
- 15- وضح تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان ؟
- 16- إشرح القانون الثالث للديناميكا الحرارية ؟
- 17- إشرح معادلة جيبس - هلمهولتز ؟