

الكيمياء الفيزيائية

د. زينب وجدي أحمد

المرحلة الثانية / قسم الكيمياء

كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

جامعة بغداد

الخواص العامة للغازات

الهدف الرئيسي لهذا الموضوع هو اعطاء فكرة عامة عن القوانين المستخدمة في موضوع الكيمياء الفيزيائية وخاصة تلك التي تصف المادة في حالتها الغازية والتي تستخدم في دراسة قوانين الدينامية الحرارية. تمتاز المادة في حالتها الغازية بقدرة جزيئاتها على الحركة في جميع الاتجاهات ضمن الحيز الذي تنتشر فيه وهذا ناجم عن ضآلة او انعدام قوى التجاذب بين جزيئات الغاز لا سيما عندما يكون تحت ضغط واطى ودرجة حرارة عالية نسبيا. ومن اهم ماتوفره قوى التجاذب الضعيفة هذه انها تمكن الجزيئات من الحركة السريعة والمستقلة لكل جزئ على حدة مما يؤدي الى جعل السلوك الفيزيائي للغاز مستقلا عن تركيبه الكيميائي لذلك فأن كل جزئ من الغاز يتصرف بشكل مستقل تقريبا .

العوامل المؤثرة على الغازات

يوصف سلوك الغازات وفقا لاربعة متغيرات وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وكمية الغاز لذا سنتعرف على هذه المتغيرات.

ضغط الغاز Gas Pressure

الضغط هو القوة المسلطة على وحدة المساحة

$$P = F/A \dots\dots$$

وعند تسليط قوة مقدارها (1N) على مساحة مقدارها (1m²) فإن الضغط الناتج هو (1 Pascal) أو (1 pa) حيث ان الباسكال هو وحدة قياس الضغط حسب النظام العالمي للوحدات (SI)

$$1pa = 1N/m^2 = 1Nm^{-2} = 10 \text{ dyne cm}^{-2}$$

حيث إن:

$$1N = 10^5 \text{ dyne}, 1m^{-2} = 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$$

$$1\text{pa} = 1\text{kg m.s}^{-2} . \text{m}^{-2} = 1\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$$

ولاتزال الوحدات الأخرى لقياس الضغط شائعة الاستعمال بجانب الوحدات الدولية وكما في الجدول.

$$\text{Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{atm} = 101325\text{Pa}$$

$$\text{atm} = 760 \text{ torr}$$

$$\text{atm} = 760\text{mmHg}$$

حجم الغاز Gas Volume

يعرف حجم الغاز بأنه الحيز الذي تتحرك فيه دقائق الغاز بحرية. إذا كان لدينا مزيج من الغازات (مثل الهواء الذي هو مزيج من عدة غازات) فإن الغازات المختلفة تحتل نفس الحجم في نفس الوقت طالما إن جميع هذه الغازات بإمكانها التحرك بحرية . يقاس حجم الغاز حسب الوحدات الدولية (SI) ب (m^3) وهناك وحدات شائعة الاستعمال مثل اللتر (litre) وأجزائه ml (ملي لتر) و (cm^3) سنتيمتر مكعب حيث إن:

$$1\text{L} = 10^{-3}\text{m}^3 = 10^3\text{ml} = 10^3 \text{ cm}^3 = 1\text{dm}^3$$

درجة الحرارة Temperature

درجة الحرارة هي قياس معدل سرعة الجزيئات، حيث كلما ازدادت درجة الحرارة ازدادت معها سرعة الجزيئات، إن حركة الجزيئات تعتمد على درجة الحرارة، وهناك نوعان تستخدم لقياس درجة الحرارة هي

١- مقياس مئوي (Celsius scale) ويرمز له $t/^\circ\text{C}$ ويعتمد هذا النوع على

الماء بوصفه مادة أساسية حيث تؤخذ نقطتي الانجماد والغليان بوصفهما درجتين قياسيتين. وتقسيم المقياس المئوي إلى (100) درجة بين انجماد الماء (درجة الصفر) ودرجة غليانه (100°C) .

٢- المقياس المطلق لدرجة الحرارة الذي لا يتوقف على طبيعة المادة القياسية وعد الطاقة الحرارية المخزونة داخل الجسم هي نفسها التي يجب أن تحدد مستواه الحراري واعتبر درجة الصفر المطلق هي الدرجة التي تتلاشى عندها كمية الطاقة المخزونة في داخل الجسم وتسمى درجة الحرارة الثيرموديناميكية.

$$T/K = t/^\circ C + 273.15$$

ويجب أن نتذكر إن حركة الجزيئات تتوقف تماماً عند الصفر المطلق ولو إن الوصول إلى هذه الدرجة يعد مستحيلًا حتى الوقت الحاضر. ويسمى مقياس درجة المطلقة بمقياس الثيرموديناميك لدرجة الحرارة.

٣- مقياس فهرنهايت

استخدم فهرنهايت نقطتي تجمد وغيان الماء كأساس للتدرج وقسم المسافة بينهما الـ 180 قسم متساوي كل منها يساوي درجة حرارية على مقياس فهرنهايت وتبدأ درجة تجمد الماء على هذا المقياس بـ 32 درجة والنقطة الثانية هي درجة غليان الماء عند 212 .

$$^\circ C = (^\circ F - 32) \times 5/9$$

كمية المادة

يعبر عن كمية المادة بالمول ويحسب عدد المولات (n) بعدة طرق

$$n = m / M_w$$

$$n = N / N_A$$

$$n = M \cdot V$$

The Gas Laws قوانين الغازات

١- قانون بويل

يمكن أن يعبر عن علاقة ضغط الغاز مع حجمه ودرجة حرارته لكمية معينة من الغاز بالمعادلة

$$P=f(T,V,n)...$$

وينص على إنه (يتناسب حجم كمية ثابتة من الغاز تناسباً عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة).

$$P \propto 1/V$$

$$PV = K \text{ = كمية ثابتة}$$

حيث يمثل P ضغط كتلة معينة من الغاز و V حجم الكتلة نفسها بثبوت درجة الحرارة. K_T ثابت بويل بثبوت درجة الحرارة يمكن كتابته العلاقة بدون الثابت K وكالاتي:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

P_1 هو ضغط كمية محددة من الغاز حجمها V_1 , P_2 ضغط نفس الكمية عندما يكون حجمها V_2 وبثبوت درجة الحرارة

لقد أوضحت التجارب التي أجريت على قانون بويل بأن هذا القانون يمكن تطبيقه على الغازات الحقيقية عند الضغوط الواطئة فقط، لذا يعد قانون بويل مثلاً لقانون يطبق بحالات محددة أو هو أحد القوانين المحددة **Limiting laws**. إن سبب خضوع جميع الغازات الحقيقية لقانون بويل بغض النظر عن تأثير طبيعتها الكيميائية (بشرط أن يكون الضغط واطئاً) يمكن تفسيره بأن معدل فصل دقائق الغاز عن بعضها البعض عند الضغوط الواطئة كبير جداً لذا يقل تأثير بعضها على البعض الآخر مما يجعلها تتصرف بشكل انفرادي ويتسبب هذا في عدم فقدان طاقة الغاز من جراء التمدد والتقلص وهذا ما يحدث في حالة الغاز المثالي والغاز الحقيقي تحت الضغوط الواطئة.

٢- قانون شارل أو قانون غايلوساك 'Charlese law or Gay- Lussacs' law

وينص على الآتي (يتناسب تغير حجم كتلة معينة من الغاز طردياً مع درجة حرارته عند ثبوت الضغط).

لقد وجد إن كل زيادة في الحرارة درجة مئوية واحدة، يزداد حجم الغاز بمقدار $\frac{1}{273.15}$ من حجم الغاز في درجة الصفر المئوي V_0 و V_t الحجم في أي درجة الحرارة أخرى

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$$

حيث إن $V_0 \alpha = \left(1 + \frac{t}{273.15}\right) \alpha$ هو معامل التمدد الحجمي بوحدات الحجم للدرجة الواحدة.

والصيغة الرياضية لقانون شارل

$$\frac{V}{T} = k \text{ كمية ثابتة}$$

K ثابت قانون شارل بثبوت الضغط وعند تغير الغاز من حالة ابتدائية الى حالة نهائية تصبح العلاقة بالشكل

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

إن الصيغة البديلة لقانون شارل هي علاقة ضغط الغاز بدرجة حرارته عند ثبوت الحجم (قانون غي لوساك)

$$P \propto T$$

$$P = T \times \text{كمية ثابتة}$$

وهكذا تكتب الصيغة النهائية لقانون غي لوساك بالشكل نفسه لقانون شارل:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

إن التفسير المنطقي لزيادة الضغط بازدياد درجة الحرارة عند ثبوت الحجم يكمن في إن الزيادة في درجة الحرارة سيؤدي إلى زيادة معدل سرعة دقائق الغاز وان هذه الدقائق ستصطدم بالجدار وان زيادة معدل الاصطدام بالجدار ستؤدي حتماً إلى زيادة ضغط الغاز على جدار الوعاء الذي يحتويه.

٤- قانون افوكادرو Avogadro's Law

ينص هذا القانون على (إن الحجوم المتساوية من الغازات تحتوي على العدد نفسه من الجزيئات إذا قيست تحت الظروف نفسها من ضغط ودرجة حرارة) والصيغة الأخرى (عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز).

ويعبر رياضياً عن قانون افوكادرو بثبوت الضغط ودرجة الحرارة

$$n \propto v$$

إن الكمية الثابتة هي نفسها لجميع الغازات عند درجة حرارة وضغط معين. فإذا كان لدينا الغاز a وحجمه V_a وعدد مولاته n_a وغاز b حجمه V_b وعدد مولاته n_b وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن ما بين الغاز a و b تحدد بالعلاقة

$$\frac{V_1}{n_a} = \frac{V_b}{n_b}$$

لقد وجد أفوكادرو إن الحجم الذي يحتله مول واحد من أي غاز في الظروف القياسية (درجة حرارة وضغط 1bar) يساوي 22.4L (22400cm^3) ويحتوي هذا المول أيضاً على عدد ثابت من الجزيئات يساوي عدد أفوكادرو ويرمز له N_a ويساوي ($N_a = 6.023 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

قانون الغاز المثالي The perfect Gas law or the ideal Gas law

عندما نحاول إيجاد علاقة ما بين المتغيرات المذكورة في القوانين السابقة قانون بويل وقانون شارل وقانون غايولوساك وقانون أفوكادرو نجد بأنه بإمكاننا الحصول على المعادلة الآتية:

$$PV \propto nT$$

إن ثابت التناسب الذي يمكن وضعه في المعادلة السابقة ثم إيجاد تجريبياً ووجد بأنه ثابت لكل الغازات لذا فقد سمي بثابت الغازات (Gas Constant) ويرمز له بالرمز (R).

$$\therefore Pv = nRT$$

تمثل المعادلة بمعادلة الغاز المثالي perfect gas or Ideal gas equation وهي من المعادلات المهمة جداً في الكيمياء الفيزيائية وتستخدم في اشتقاق الكثير من المعادلات الترموديناميكية للغازات كما إنها تستخدم لتحديد خواص الغازات عند ظروف معينة ويمكن أن تعطي نتائج عند تغيير الظروف وكما يأتي:

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

الغاز المثالي وثابت الغاز Ideal Gas and Gas constnt

يعد الغاز مثالياً أو تاماً (Ideal or perfect gas) إذا وافق الشروط:

أ. تخضع العلاقة بين ضغطه وحجمه ودرجة حرارته المعادلة العام للغازات او ما

تعرف بمعادلة الحالة State equation

$$PV = nRT$$

ii. تعتمد طاقة الغاز على درجة حرارته فقط ولا تعتمد على ضغطه أو حجمه.

iii. السعة الحرارية للغاز المثالي يجب أن تكون ثابتة.

توجد حالة الغاز المثالي عندما تسلك الجزيئات سلوكاً أشبه بنقاط كتلة لا تتداخل فيما بينها أي إنها لا تتنافر ولا تتجاذب مع بعضها البعض وان الطاقة الكلية لهذا الغاز تتمثل بالطاقة الحركية وتتناسب مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة وبسبب عدم وجود طاقة كامنة والتي تنشأ من القوى الداخلية بين جزيئات الغاز المثالي، فإن طاقة الغاز لا تتغير عند تغير حجمه أو تغير المسافة بين جزيئاته.

نحسب قيمة R بسهولة باستخدام القانون العام للغازات ويحتل مول واحد من أي غاز حجم (22.4l) في الظروف القياسية (standard temperature and pressure) (STP) وعندها تكون درجة الحرارة مساوية إلى الصفر المئوي وضغط واحد جو

$$R = \frac{PV}{nT} \dots \dots (21 - 1)$$

$$R = \frac{(1 \text{ atm})(22.4L)}{(1 \text{ mole})(273.15k)} = 0.082 \text{ atm L mol}^{-1}k^{-1}$$

وكما نلاحظ إن وحدات R نمثل

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)V}{nT} = \frac{\text{force} \cdot \text{length}}{\text{mol} \cdot k}$$

حيث إن $V/A=L$ أي إن قسمة الحجم/المساحة تعطي الطول (length)

$$\frac{\text{volume}}{\text{Area}} = \text{length}$$

$$R = \text{force} \cdot \text{Length} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot k^{-1}$$

وحاصل ضرب القوة في الطول هو الشغل أو الطاقة، لذا فإن وحدات الثابت R تعتمد على وحدات الطاقة

$$R = \frac{\text{Energy}}{\text{mole} \cdot K} = \text{Energy} \cdot \text{mole}^{-1} K^{-1}$$

وبذلك يمكن الحصول على قيم عددية مختلفة لثابت الغاز R وحسب وحدات الطاقة المستخدمة

i-L. atm

$$R = 0.08205 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$= 0.0831441 \text{ L} \cdot \text{Bar} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$$

وبما إن ضغط 1 جو يمثل 76.0 سم زئبق وكثافة الزئبق = 13.595 غم سم⁻³ بدرجة الصفر المئوي.

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm} * 13.595 \text{ gm cm}^{-3} * 980 \text{ cm s}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1.0132 * 10^6 \text{ gm cm}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.0132 * 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$$

$$\text{Dyne} = \text{gm} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

وحيث إن التحصيل الأرضي $980 \text{ cm s}^{-1} = a$

وبالتالي فإن R تحسب كالآتي، حجم مول واحد من الغاز المثالي في وعاء (22414 m) بالظروف القياسية وان (1m) يساوي (1.00027 cm³) أي الحجم (22414.6 cm³)

$$\therefore R = \frac{1.0132 \times 22414.6}{1 * 273.15} = 8.314 * 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} K^{-1}$$

iii- calary

$$1 \text{ calary} = 4.148 * 10^7 \text{ erg}$$

$$\therefore R = \frac{8.314 * 10^7}{4.184 * 10^7} = 1.987 \text{ calary} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

IV- Joule or K. Joule

$$1 \text{ calary} = 4.187 \text{ Joule}$$

$$\therefore R = 4.184 * 1.987 = 8.314 \text{ Joule} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$= 8.134 * 10^{-3} \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 0.008314 \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

والجدول التالي يبين قيم ثابت الغاز بالوحدات المختلفة.

القيمة العددية والوحدات للثابت R
8.31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹
0.082067 atm L K ⁻¹ mol ⁻¹
1.98719 cal K ⁻¹ mol ⁻¹
8.31441 m ³ pa K ⁻¹ mol ⁻¹
0.0831441 L Bar K ⁻¹ mol ⁻¹

بعض الصيغ الأخرى للمعادلة العامة للغازات المثالية

يمكن الاستفادة من المعادلة العامة للغازات لحساب بعض الخواص الأخرى للغازات مثلاً وزن الغاز (w) ووزنه الجزيئي والكثافة وكالاتي:

$$PV = nRT \dots \dots (1)$$

$$PV = \frac{W}{M} RT \dots \dots (2)$$

M الوزن الجزيئي للغاز

$$\therefore M = \frac{WRT}{PV} \dots \dots (3)$$

ولحساب الكثافة وهي كتلة وحدة الحجم

$$\rho = \frac{W}{V}$$

$$\therefore M = \frac{\rho RT}{P} \rightarrow \rho = \frac{PM}{RT} \dots \dots (4)$$

$$\text{Or } \rho M = PRT \rightarrow P = \frac{\rho RT}{M} \dots (5)$$

ملاحظة: أي كمية مقسومة على عدد المولات n فتعرف بالكمية المولارية مثلاً

الحجم المولي V_m

$$V_m = \frac{V}{n}$$

M الكتلة المولية (الوزن الجزيئي)

$$M = \frac{W}{n}$$

ρ_m الكثافة المولية

$$\rho_m = \frac{\rho}{n} = \frac{gm}{cm^3} / mole = \frac{gm}{mol} * \frac{1}{cm^3} = \frac{M}{V}$$

كذلك ممكن أن تكتب المعادلة العامة للغازات بصيغة التركيز المولي

$$\text{molarity} = \frac{n}{v}$$

$$p = [\text{molarity}]RT$$

$$\text{molarity} = \frac{n}{v}, \quad \text{molality} = \frac{n}{w}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية :

الضغط الكلي لمزيج مؤلف من عدة غازاتهو مجموع ضغوط الغازات المكونة للمزيج فيما لو اشغل كل غاز حجم الاناء بمفرده عند نفس درجة الحرارة .

الضغط الجزئي: هو الضغط الذي يحدثه كل غاز من غازات المزيج فإذا كان P هو الضغط الكلي لمزيج غازي .

هي ضغوط مكونات المزيج الموجودة في نفس الحجم $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$ فيكون

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i$$

وبالتعويض عن الضغط بما يساويه من القانون العام للغازات المثالية

$$P = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_3 \left(\frac{RT}{V} \right) + \dots + n_i \left(\frac{RT}{V} \right)$$

حيث $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ هي عدد مولات مكونات المزيج و V حجم الاناء الذي توجد فيه الغازات جميعا بدرجة T .

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) \frac{RT}{V}$$

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

$$\sum_i n_i = n \text{ وبافتراض ان}$$

n هو العدد الكلي لمولات الغازات التي يتألف منها المزيج الغازي وعند التعامل مع الغاز يفضل استعمال كميات كسر الضغط او كسر الحجم او كسر المول للدلالة على مقداره في المزيج الغازي .

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{n_i \left(\frac{RT}{V} \right)}{n \left(\frac{RT}{V} \right)} = \frac{n_i}{n}$$

$$\frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_i}{n} = \sum_i x_i = 1$$

$$\frac{\sum p_i}{p} = 1 \quad , \quad \frac{\sum v_i}{v} = 1$$

اي ان مجموع الكسور الضغطية او الحجمية او المولية لمكونات مزيج غازي يجب ان يساوي الواحد الصحيح .

قانون كراهام للنفاذ:

توصل كراهام من خلال تجاربه الى ان سرعة نفاذ الغازات خلال الثقوب الصغيرة يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز ومع الكتلة المولية .

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

سرعة نفاذ الغازين = v_1, v_2

كثافة الغازين = ρ_1, ρ_2

الكتلة المولية للغازين = M_1, M_2

وبتطبيق القانون على نفاذ غازي الهيدروجين والاكسجين من خلال ثقوب معينة نتوصل الى

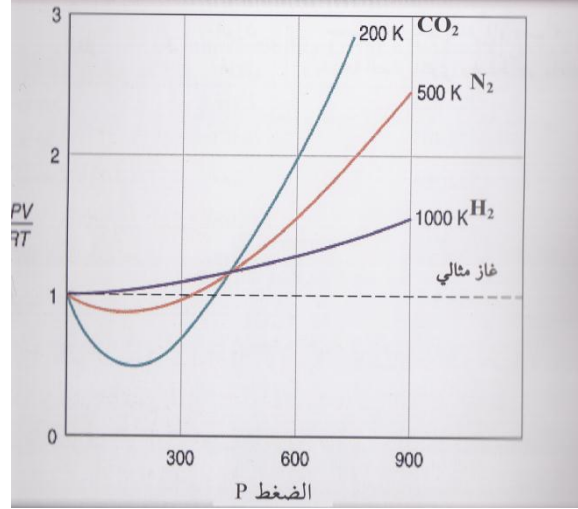
$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{\rho_{O_2}}{\rho_{H_2}}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}}$$

الغازات الحقيقية *The Real Gases*:

تم تعريف الغازات المثالية بانها تلك الغازات التي تطبق عليها المعادلة العامة للغازات لكل الضغوط ودرجة الحرارة. في الحقيقة لا يوجد هناك غاز مثالي فان مكونات الغازات تبدي حيوداً واضحاً عن الصفات المثالية. ان الغازات مثل الهيدروجين والنتروجين وثنائي اوكسيد الكربون لا تنطبق عليها معادلة الغازات المثالية فلذلك تعد غير مثالية او ماتسمى بالغازات الحقيقية *Real gases* .

لاتخضع الغازات الحقيقية بصورة دقيقة لقوانين الغاز المثالي الا عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية. تخضع الغازات الحقيقية وبصورة تقريبية الى قوانين بويل وشارل وغازي لوساك وفرضية افوكادرو بموجب معادلة الحالة لمول واحد من الغاز. ولكن عند زيادة الضغط وهبوط درجة الحرارة يكون الانحراف عن السلوك المثالي واضحاً.

يبين الشكل التالي انحراف غازات النتروجين والهيدروجين بدرجة الصفر المئوي وثاني اوكسيد الكربون بدرجة ٤٠ °م عن السلوك المثالي، علماً بان قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم عند ضغط جو واحد تعد مساوية الى واحد في كل حالة.



يمثل الخط المستقيم المنقط خضوع الغاز لقوانين الغاز المثالي، كما يوضح الشكل بان الغازات الحقيقية تظهر انحرافات ليست قليلة عن السلوك المثالي وبخاصة عند الضغوط العالية، ولكن عندما يكون الضغط اقل من ضغط جوي واحد او ما يساويه فان الانحراف يكون قليلاً.

ولعل احسن وسيلة لتميز الغاز المثالي عن الغاز الحقيقي هو اللجوء الى مايسمى بـ عامل الانضغاطية *The compressibility factor*.

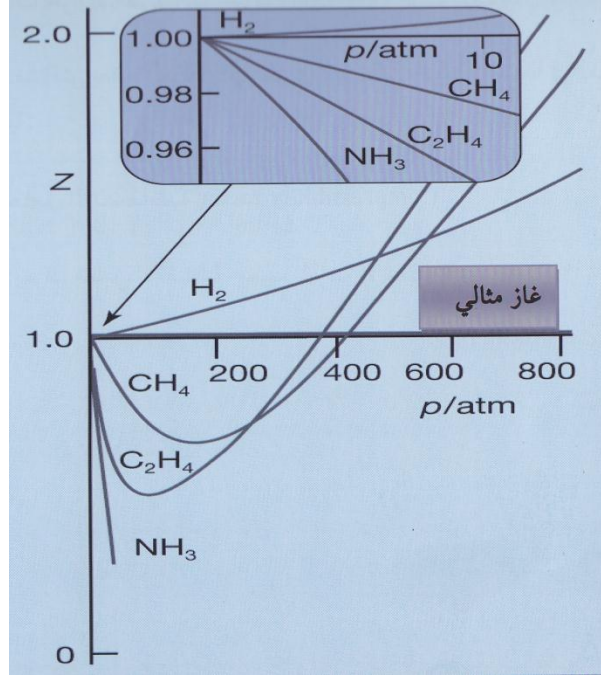
معامل الانضغاطية *The compressibility factor* :

يعرف معامل الانضغاطية حسب المعادلة التالية:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

V: الحجم المولي للغاز، ويكون هذا العامل مساوياً الى واحد في الغازات المثالية، وان الحيود عن هذا الرقم هو المقياس للانحراف عن السلوك المثالي.

ان الحيود عن الخواص المثالية تحدده درجة الحرارة والضغط. ويوضح الشكل التالي العلاقة ما بين معامل الانضغاطية والضغط لمجموعة من الغازات:



ان الحيوذ الايجابي كما يحدث لغاز الهيدروجين يعزى الى تغلب قوى التنافر القائمة بين جزيئات الغاز على قوى التجاذب الموجودة، في حين ان الحيوذ السلبي يعزى الى تغلب قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات الغاز على قوى التنافر التي تنشأ بين الجزيئات كما في غازي الامونيا والميثان.

معادلة فان ديرفالنز : Vander Vals Equation

تعتبر معادلة فاندرفال من اكثر المعادلات سهولة وشهرة للغاز الحقيقي .وهي اول محاولة لتعديل معادلة الغاز المثالي لتمثيل سلوك الغازات الحقيقية .ف عند اشتقاق معادلة الحالة للغاز المثالي استند الى فرضية وهي ان الغاز المثالي يتصف بصفتين هما:

١- تتكون جزيئاته من جسيمات لاجم لها وتمثل كنفاط هندسية.

٢- تنعدم قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاته.

ولكن في الواقع الغازات الحقيقية تحت ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة يمكن تحويلها الى سوائل وهذا يدل على وجود خاصية التماسك بين الجزيئات ويدل على ان الجزيئات نفسها لها حجم محدد.

تصف معادلة فان ديرفالنز حالة الغازات غير المثالية مع الاخذ بنظر الاعتبار الحقيقتين السابقتين، وعليه فان الغازات الحقيقية لاتتبع المعادلة العامة للغازات الا تحت شروط خاصة وهذا يعزى الى عاملين هما:

١- توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لايمكن اهمالها وخاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية.

٢- تمتلك جزيئات الغاز الحقيقي حجماً وخصوصاً عندما يكون الغاز تحت ضغط عالي حيث يكون حجم الجزيئات محسوساً بالنسبة الى حجم الوعاء الذي يحتويه الغاز.

لذلك صار من الضروري تعديل المعادلة $PV=nRT$ بحيث تأخذ بنظر الاعتبار حجم الجزيئات وقوى التجاذب بين جزيئات الغاز وتصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$(P + \Delta P)(V - \Delta V) = RT$$

حيث ΔP يمثل مقدار التصحيح في الضغط الناتج من قوى التجاذب بين جزيئات الغاز، و ΔV يمثل مقدار التصحيح في الحجم الناتج من اخذ حجم جزيئات الغاز بنظر الاعتبار.

معادلة فان درفال هي:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \dots\dots\dots \text{لمول واحد}$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{لـ } n \text{ من المولات}$$

تصحيح الضغط:

إن أي جزيئة من جزيئات الغاز تكون محاطة بعدد من الجزيئات من كل الجهات وبالتساوي وبذلك تكون قوى التجاذب متعادلة (أي تكون محصلة القوى مساوية صفراً) حيث تصبح الجزيئة حرة الحركة، وعندما تكون الجزيئة قريبة من جدران الإناء تخضع تلك الجزيئة لقوى جذب تجذبها نحو الداخل بعيداً عن جدران الإناء مما يقلل من الضغط المسلط على الجدران.

وان الضغط الفعلي لجدران الإناء يكون اقل من الضغط المثالي (الضغط الذي يسلطه الغاز لو لم يكن هناك تجاذب بين الجزيئات -أي عندما يسلك الغاز سلوكاً مثالياً-).

وللحصول على الضغط المثالي وجب تصحيح الضغط الفعلي P بإضافة المقدار ΔP والذي يتناسب مع قوة السحب نحو الداخل والتي تسلطها الجزيئات الداخلية للغاز على الجزيئات القريبة من جدران الإناء، حيث يعتمد مقدار التصحيح بالضغط على عاملين هما:

١- عدد جزيئات الغاز أي كثافة الغاز ρ .

٢- عدد ضربات الجزيئات على وحدة السطح الداخلي للوعاء في وحدة الزمن وهذا بدوره أيضاً يعتمد على كثافة الغاز.

$$\Delta P \propto \rho \propto \rho$$

$$\Delta P \propto \rho^2$$

وبما إن ρ تتناسب عكسياً مع الحجم:

$$\rho \propto \frac{1}{V}$$

أي إن:

$$\Delta P \propto \frac{1}{V^2}$$

$$\Delta P = \frac{a}{V^2}$$

حيث a كمية ثابتة تعتمد على طبيعة الغاز.

ولما كان الضغط المثالي = الضغط الفعلي (P) + مقدار التصحيح في الضغط (ΔP)

سيكون الضغط المثالي $(P + \Delta P)$ أي ان المعادلة تصبح بالشكل

$$(P + \Delta P) = \left(P + \frac{a}{V^2}\right)$$

حيث P يمثل الضغط الفعلي الملحوظ للغاز، أي الضغط الذي يسلطه الغاز الحقيقي على جدران الوعاء والذي يمكن قياسه فعلاً.

تصحيح الحجم:

نظراً لإهمال حجم جزيئات الغاز المثالي، لذا فإن الحجم المتوفر لحركة الجسيمات هو حجم الوعاء الذي يحتوي الغاز بأكمله، بينما تمتلك جزيئات الغاز الحقيقي حجماً معيناً، لذا فإن الحجم المتوفر لحركة جزيئات الغاز يكون أقل من حجم الوعاء بمقدار الحيز الذي تشغله تلك الجزيئات، وبذلك يصحح الحجم وفقاً للفرضية التالية:

نفرض ان الجزيئة للغاز الحقيقي عبارة عن كرة نصف قطرها r

$$x = \frac{4}{3} \pi r^3 = (\text{حجم الكرة})$$

وعند تقارب جزيئتين من بعضهما البعض وفي لحظة التصادم تكون المسافة بين مركزي الجزيئتين (مركزي الكرتين) مساوية الى $(2r)$ وفي اثناء التصادم ستحرم أي من الجزيئتين الجزيئة الاخرى من الحركة ضمن الحجم الكروي نصف قطره

(2r) وهذا الحجم يدعى بـ (حجم كرة التأثير) ويرمز له بالرمز S، أي ان نصف قطر كرة التأثير يساوي قطر الجزيئة الواحدة .

$$8x = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = S = \text{ان حجم كرة التأثير للجزيئة الواحدة}$$

نفرض حجم الكرة = X أي ان

$$S = 8X$$

إذا اعتبرنا حجم الوعاء هو (V)، وكان في البداية مفرغ تماما، وسمحنا بدخول الجزيئات واحدة بعد الأخرى.

فان الحجم المتوفر للجزيئة الأولى = V

الحجم المتوفر للجزيئة الثانية = V-S

الحجم المتوفر للجزيئة الثالثة = V-2S

الحجم المتوفر للجزيئة N = V-(N-1)S

إذن معدل الحجم المتوفر لكل جزيئة يساوي

$$= \frac{V + (V - S) + (V - 2S) + (V - 3S) + \dots + V - (N - 1)S}{N}$$

ونتيجة حل هذه المتسلسلة:

$$= V - \frac{NS}{2} + \frac{S}{2}$$

ولما كان عدد الجزيئات N كبير جدا مقارنة مع حجم كرة التأثير (S) فإن $\frac{S}{2}$ يمكن

اهماله وعليه يصبح معدل الحجم المتوفر لكل جزيئة $V - \frac{NS}{2}$

ولما كان : $S = 8x$

يصبح الحجم المتوفر لكل جزيئة $(V - \Delta V) = (V - 4NX)$

$$(V - \Delta V) = (V - b)$$

$$4NX = \Delta V = b$$

وهذا يمثل مقدار التصحيح في الحجم الذي يعطي مقدار الحجم غير المتوفر لحركة الجزيئات والذي يساوي اربع امثال الحجم الكلي للجزيئات .

وعليه تصبح المعادلة بعد اجراء التصحيحين في الضغط والحجم بالنسبة لمول واحد من الغاز :

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = R T$$

او لعدد n من المولات

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nR T$$

وتدعى هذه المعادلة بمعادلة فاندرفال للحالة حيث a و b ثابتان يدعيان ثوابت فاندرفال وعندما يكون الحجم المولي كبيرا فان كل من $\frac{a}{V^2}$ و b يمكن اهمالها وحينئذ تختزل معادلة فاندرفال الى معادلة الغاز المثالي.

الفصل الثاني

النظرية الحركية للغازات

النظرية الحركية للغازات : *Kinetic Theory of Gases*

تفسر النظرية الحركية للغازات الخواص العيانية للغازات *Macroscopic properties of gases* مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة، بحيث تؤخذ بنظر الاعتبار المكونات الجزيئية والحركية لمكونات الغازات.

بصورة عامة فإن هذه النظرية لا تفسر الضغط بأنه ناتج من التناثر بين الجزيئات الساكنة للغاز، بل نتيجة التصادمات الحاصلة بين الجزيئات التي تتحرك بسرعة مختلفة داخل محتوى الغاز.

تسمى النظرية الحركية بأسماء أخرى حيث تسمى النظرية الجزيئية الحركية *Kinetic Molecular Theory* وتسمى كذلك بنظرية التصادم *Collision Theory*.

لغرض فهم سلوك الغازات وضعت بعض الافتراضات التي تؤلف بمجموعها الاطار العام لانموذج النظرية ولعل أهم تلك الافتراضات هي التي سنشير إليها في الفقرات الآتية :

١- يتكون اي غاز من عدد كبير من الدقائق الصغيرة التي تدعى (جزيئات). وتكون أبعاد الجزيئة الواحدة صغيرة جداً مقارنة بالمسافات الكبيرة التي تفصل الجزيئات عن بعضها البعض.

٢- تكون جزيئات الغاز في حالة حركة مستمرة في جميع الاتجاهات لذا فان جزيئات الغاز تمتلك طاقة حركية وتتجم عن هذه الحركة تصادمات بين جزيئات الغاز من ناحية ومع جدران الإناء الذي يحتويها من ناحية أخرى وتكون تلك الاصطدامات مرنة أي لا يترتب على ذلك فقدان الجزيئات لأي مقدار من طاقتها.

٣- تنعدم التأثيرات المتبادلة (قوى التجاذب والتنافر) بين جزيئات الغاز لذا بإمكان جزيئات الغاز الحركة بحرية تامة وإشغال الحيز الذي توجد فيه الجزيئات من خلال عمليات التقلص أو التمدد التي تمارسها الجزيئات.

٤- تتناسب درجة الحرارة تناسباً طردياً مع معدل الطاقة الحركية للجزيئات. وتكون الطاقة الحركية الناتجة عن الحركة الانتقالية لمول واحد من الدقائق تساوي $3/2RT$.

تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات:

تكون حركة الجزيئات الغازية في الفضاء الذي تنتشر فيه الجزيئات كمية غير اتجاهية، فهي توصف عادة بالانطلاق $Speed$ ويمكن تحليل الانطلاق الى مركباتها العمودية والافقية وهذه المركبات هي كميات اتجاهية وتدعى بالسرعة في الاتجاهات x, y, z وتكون هذه الانطلاقات لجزيئات الغاز الواحد بدرجة حرارة معينة متباينة لذا يحسن التعامل مع ما يسمى بمتوسط الانطلاق \bar{v} أو مع متوسط مربع الانطلاق \bar{v}^2 والخط فوق \bar{v} أو فوق \bar{v}^2 يدل على "المتوسط" في المفهوم الرياضي.

وبما إن درجة الحرارة تتناسب تناسباً طردياً مع معدل الطاقة الحركية للجزيئات فإن:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = KT$$

ولاشتقاق المعادلة العامة للغازات المثالية حسب النظرية الحركية نفترض جزيئة كتلتها m تسير بسرعة خطية v

ومن الناحية الرياضية يحدد موقع الجزيئة نسبة إلى نظام الإحداثيات الديكارتية، حيث تستعمل x, y, z والتي تعطي الموقع في الزمن:

$$\frac{dx}{dt} = v_x, \quad \frac{dy}{dt} = v_y, \quad \frac{dz}{dt} = v_z$$

ويكون متوسط مربع الانطلاق \bar{v}^2 لجزيئات الغاز مساوياً الى مجموع متوسط مربع السرعة للجزيئات في الاتجاهات الثلاث المتعامدة والتي يتم عادة تحليل الانطلاق اليها:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \dots \dots \dots (2.1)$$

حيث \bar{v}_x^2 هو متوسط السرعة في اتجاه المحور x ، \bar{v}_y^2 هو متوسط السرعة في اتجاه المحور y ، \bar{v}_z^2 هو متوسط السرعة في اتجاه المحور z .

لنتصور الآن إناء مكعب الشكل طول ضلعه l ويحتوي على جزيئات غاز تبلغ كتلة كل منها m وسرعتها باتجاه المحور x هي v_x . إن القوة التي تضرب بها الجزيئة وجه المكعب A (عند سيرها باتجاه محاذ للمحور x) تتمثل بزخم الجزيئة الذي يقدر بـ mv_x .

وعلى افتراض إن الاصطدام مرنة حسب افتراضات النظرية الحركية الجزيئية للغازات فإن الجزيئة تترد عقب الاصطدام بوجه المكعب بسرعة تساوي سرعتها قبل الاصطدام ولكن في الاتجاه المعاكس، فتكون سرعتها في الارتداد $-v_x$ ويبلغ زخمها $-mv_x$. وبذلك فإن التغير في الزخم من جراء إحداث اصطدام واحدة بالوجه A هو:

$$mv_x - (-mv_x) = 2mv_x \dots \dots \dots (2.2)$$

ولكي تصطم جزيئة ما بالجدار اصطداماً واحداً عليها أن تقطع مسافة طول ضلع المكعب والتي تساوي l وإنها سوف تقطع المسافة نفسها بعد حدوث الاصطدام وبذلك سوف تصبح المسافة المقطوعة خلال اصطدام واحد $2l$. أي ان عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة الواحدة مع وجه المكعب في الثانية الواحدة $v_x/2l$ فالتغير الكلي بالزخم من جراء الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة الواحدة في وحدة الزمن هو:

$$(2mv_x)\left(\frac{v_x}{2l}\right) = \frac{mv_x^2}{l} \dots \dots \dots (2.3)$$

وتغير الزخم هذا كما هو معلوم يمثل القوة (F) التي تسلطها الجزيئة الواحدة على وجه المكعب، أي ان:

$$F = \frac{mv_x^2}{l} \dots \dots \dots (2.4)$$

ومن تعريف الضغط (القوة المسلطة على وحدة المساحة) (l^2) وعليه فإن الضغط (P) الذي ينجم عن اصطدامات الجزيئة الواحدة مع وجه المكعب في وحدة الزمن هو:

$$P = \frac{F}{l^2} \dots \dots \dots (2.5)$$

وبعد التعويض عن القوة بما يساويها يكون الضغط مساوياً:

$$P = \frac{mv_x^2}{l \cdot l^2} \dots \dots \dots (2.6)$$

$$P = \frac{mv_x^2}{l^3} \dots \dots \dots (2.7)$$

$$P = \frac{m v_x^2}{V} \dots \dots \dots (2.8)$$

حيث v_x يمثل حجم المكعب V .

أما الضغط الكلي الناتج عن اصطدام جميع جزيئات الغاز الموجودة داخل المكعب فهو معطى بـ:

$$P = \sum_i^N \frac{(m v_x^2)_i}{V} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N (v_x^2)_i \dots \dots \dots (2.9)$$

$$P = \frac{mN}{V} (\bar{v}_x^2) = \frac{Nm}{V} (\bar{v}_x^2) \dots \dots \dots (2.10)$$

حيث N هو العدد الكلي لجزيئات الغاز الموجودة داخل المكعب و \bar{v}_x^2 هو متوسط مربع السرعة باتجاه محاذ للمحور x .

ولما كان:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \dots \dots \dots (2.11)$$

وبافتراض إن:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \dots \dots \dots (2.12)$$

$$\bar{v}^2 = 3 \bar{v}_x^2 \dots \dots \dots (2.13)$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.14)$$

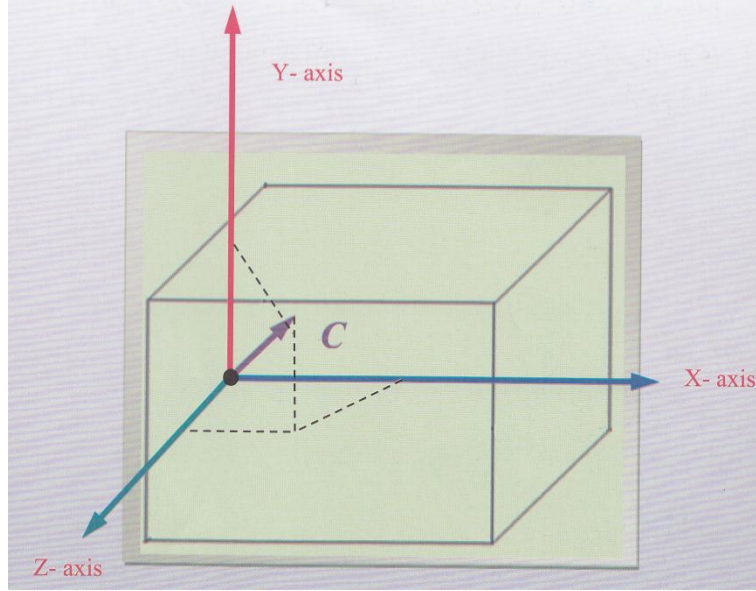
وعند تعويض هذه المعادلة في المعادلة (٢.١٣) ينتج:

$$P = \frac{Nm}{V} \left(\frac{1}{3} \bar{v}^2 \right) = \frac{1}{3V} Nm \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.15)$$

وبذلك يكون:

$$PV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.16)$$

حيث تدعى هذه المعادلة بمعادلة النظرية الحركية الجزيئية للغازات، وتفسر هذه المعادلة الطبيعة النظرية للضغط بموجب الافتراضات التي تضمنتها النظرية الحركية الجزيئية للغازات.



مثال: احسب الكثافة بالكيلو غرام للمتر المكعب لغاز تحت ضغط 10^5 N/m^2 اذا كان الجذر التربيعي لمتوسط مربع الانطلاقة مساوياً $3 \times 10^2 \text{ m/s}$.

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{u}^2$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = (3 \times 10^2)^2 = 9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{3P}{\bar{u}^2} = \frac{(3 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2})}{(9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2})} = \frac{3 \times (10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})}{(9 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2})} \\ &= 3.33 \text{ kg m}^{-3} \end{aligned}$$

العلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة:

تقدر الطاقة الحركية ϵ لجزيئة واحدة من الغاز بالمقدار $\frac{1}{2} m\bar{v}^2$ وهي كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

$$\epsilon = \frac{1}{2} m\bar{v}^2 \dots \dots \dots (2.17)$$

والاستفادة من هذا المفهوم تساعد على تحويل المعادلة (٢.١٦) الى الصيغة التالية بعد ضرب وقسمة المعادلة على ٢ :

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right) = \frac{2}{3} N\epsilon \dots \dots \dots (2.18)$$

ويمثل المقدار $\left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right)$ الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئة واحدة والتي نرسم لها بالرمز ϵ ، اما الطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز تمثل عادة بـ E حيث:

$$E = N_A \epsilon \dots \dots \dots (2.19)$$

حيث N_A ثابت افوكادرو.

وعند ادخال ثابت افوكادرو على المعادلة (٢.١٨) على النحو:

$$PV = \frac{2N}{3N_A} \cdot N_A \epsilon = \frac{2}{3} nE \dots \dots \dots (2.20)$$

حيث $n = \frac{N}{N_A}$ عدد مولات الغاز .

وعند مقارنة هذه المعادلة مع المعادلة العامة للغازات المثالية $PV=nRT$ ، يكون بالامكان الحصول على

$$nRT = \frac{2}{3} nE \dots \dots \dots (2.21)$$

$$E = \frac{3}{2RT} \dots \dots \dots (2.22)$$

وبذلك تكون الطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز تمثل بـ:

$$E = \frac{3}{2} RT \dots \dots \dots (2.23)$$

** العلاقة (2.23) تؤكد لنا إن الطاقة الانتقالية لا تعتمد على الضغط، حيث R الثابت العام للغازات.

يمكن الحصول على معدل الطاقة الحركية لكل جزيئة من قسمة المعادلة (2.23) على عدد افوكادرو N_A :

$$\frac{E}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} KT = \varepsilon \dots \dots \dots (2.24)$$

حيث $K = \frac{R}{N_A}$ ويسمى ثابت بولتزمان ويساوي $1.3806 \times 10^{-23} J/K$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} KT \dots \dots \dots (2.25)$$

والطاقة الحركية لجزيئة واحدة ε من غاز بدرجة $25^\circ C$ تبلغ:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{3}{2} (1.3806 \times 10^{-23} J/K) (298K) \\ &= 6.17 \times 10^{-21} J \end{aligned}$$

إن معدل الطاقة الحركية الانتقالية E يمكن تحليله إلى مركبات تسمى درجات الحرية الانتقالية الثلاث نسبة إلى السرعة الموازية للإحداثيات الفراغية، ويكون معدل الطاقة الحركية للدرجة الواحدة من الحرية الانتقالية لمول واحد من الجزيئات مساوياً $(1/2RT)$.

السرعة الجزيئية *Molecular Speed* :

بالرجوع للعلاقة (2.16) وإعادة ترتيبها بالشكل التالي:

$$\bar{v}^2 = 3P \frac{V}{Nm} \dots \dots \dots (2.26)$$

ومن المعادلة العامة للغازات حيث $P = \frac{RT}{V}$ وبالتعويض في بقيمة الضغط في المعادلة أعلاه ينتج:

$$\bar{u}^2 = 3 \frac{RT}{V} \frac{V}{N_A m} \dots \dots \dots (2.27)$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{N_A m} \dots \dots \dots (2.28)$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{M} \dots \dots \dots (2.29)$$

$$M = N_A m$$

و M هي الكتلة المولية او الوزن الجزيئي للغاز.

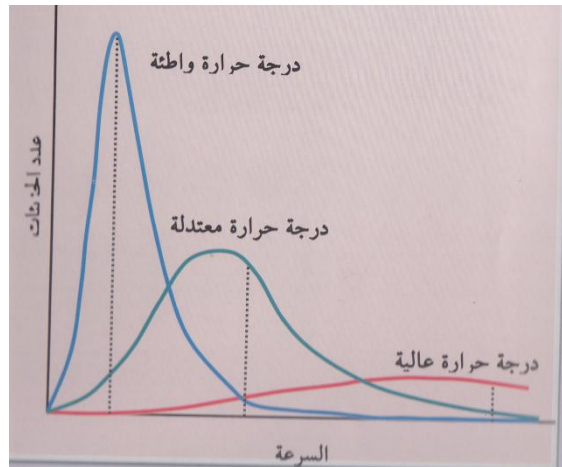
وعند ثبوت درجة الحرارة :

$$\bar{u}^2 = \frac{\text{constant}}{M} \dots \dots \dots (2.30)$$

$$\bar{u} = (\bar{u}^2)^{1/2} = \frac{\text{constant}}{M^{1/2}} \dots \dots \dots (2.31)$$

وتتفق هذه المعادلة مع مضمون قانون كراهام، حيث تبين إن متوسط الانطلاقه لجزيئات الغاز بدرجة حرارة ثابتة تتناسب مع الجذر التربيعي للكتلة المولية.

ويمثل الشكل التالي منحنيات توزيع السرعة الجزيئية للغاز بدرجات حرارية مختلفة.



حيث نلاحظ:

- ١- إن قمة المنحني تحيد نحو اليمين كلما ازدادت درجة الحرارة المطلقة وهذا يعني إن متوسط السرعة يزداد بازدياد درجة الحرارة.
- ٢- الشكل غير المتناظر للمنحنيات يعود إلى إن أقل قيمة متوقعة للسرعة تساوي صفر في حين إن أعلى قيمة لها تساوي ما لانهاية.
- ٣- إن المساحات تحت المنحني متساوية للجميع، ويعود ذلك الى ثبات العدد الكلي للجزيئات.

قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات:

١- قانون بويل:

يمكن ان يفسر قانون بويل بسهولة عند تطبيق فرضيات النظرية الحركية للغازات ان ضغط الغاز يعتمد على عدد المرات التي تضرب فيها دقائق الغاز سطح الوعاء الذي يحتويها لكل ثانية. فاذا قمنا بضغط الغاز في حجم صغير فان الدقائق ستتحصر في هذا الحجم الصغير وبذلك تزداد عدد المرات التي تضرب بها الدقائق جدار الوعاء عند المقارنة بالحالة الاولى قبل الانضغاط. وهذا مايفسر تناسب الضغط عكسياً مع الحجم وهذا ماجاء به قانون بويل.

$$PV = Constant \dots \dots \dots (2.32)$$

بثبوت درجة الحرارة

وحسب الفرضية الرابعة للنظرية الحركية للغازات والتي تشير الى ان الطاقة لعدد N من الجزيئات تتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة:

$$\frac{1}{2}Nm\bar{u}^2 \propto T \dots \dots \dots (2.33)$$

$$\frac{1}{2}Nm\bar{u}^2 = KT \dots \dots \dots (2.34)$$

وبضرب البسط والمقام للطرف الايسر من المعادلة بالمقدار 3 نحصل على:

$$\frac{3}{2}\left(\frac{1}{2}Nm\bar{u}^2\right) = KT \dots \dots \dots (2.35)$$

$$\left(\frac{1}{3}Nm\bar{v}^2\right) = \frac{2}{3}KT \dots \dots \dots (2.36)$$

ومن النظرية الحركية للغازات، حيث:

$$PV = \left(\frac{1}{3}Nm\bar{v}^2\right) \dots \dots \dots (2.37)$$

إذا كانت درجة الحرارة ثابتة، وهذا هو قانون بويل

٢- قانون شارل:

تنص فرضيات النظرية الحركية للغازات بأن زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة معدل الطاقة الحركية لدقائق الغاز. فاذا اردنا تسريع حركة دقائق الغاز بشرط بقاء الضغط ثابتاً فإن هذا يحتم ان تكون الدقائق متباعدة اكثر من بعضها البعض لذا فان الزيادة في سرعة تصادم الدقائق مع سطح جدار الوعاء الذي يحتويها يجب ان يعادل بزيادة المساحة التي تتحرك بها الدقائق وهذا يعني زيادة حجم الغاز. وهذا ماينص عليه قانون شارل حيث ان حجم كتلة محددة من الغاز تتناسب طردياً مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط:

وباعادة كتابة المعادلة السابقة على النحو التالي:

$$V = \frac{2}{3} \left(\frac{K}{P}\right) T \dots \dots \dots (2.38)$$

وبثبوت الضغط فإن:

$$V \propto T \dots \dots \dots (2.39)$$

$$V = Constant \times T \dots \dots \dots (2.40)$$

٣- قانون أفوكادرو:

ينص هذا القانون على ان الحجم المتساوية لغازين او اكثر تحت ظروف متشابهة من درجة الحرارة والضغط تحوي نفس العدد من الجزيئات ، ويمكن استنتاج ذلك على الوجه الاتي:

بالنسبة لاي غازين ١,٢ ، يمكن اعادة كتابة معادلة النظرية الحركية للغازات كما يلي:

$$P_1V_1 = \left(\frac{1}{3}N_1m_1\bar{u}_1^2\right) \dots \dots \dots (2.41)$$

$$P_2V_2 = \left(\frac{1}{3}N_2m_2\bar{u}_2^2\right) \dots \dots \dots (2.42)$$

وإذا تساوى الضغط والحجم لكلا الغازين :

$$P_1V_1 = P_2V_2 \dots \dots \dots (2.43)$$

$$\left(\frac{1}{3}N_1m_1\bar{u}_1^2\right) = \left(\frac{1}{3}N_2m_2\bar{u}_2^2\right) \dots \dots \dots (2.44)$$

وإذا كان الغازين في نفس الدرجة الحرارية فإن متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئة يكون نفس:

$$\left(\frac{1}{2}m_1\bar{u}_1^2\right) = \left(\frac{1}{2}m_2\bar{u}_2^2\right) \dots \dots \dots (2.45)$$

أي ان $N_1=N_2$ وهذا هو قانون أفوكادرو

٤- قانون كراهام للانتشار:

$$PV = \left(\frac{1}{3}Nm\bar{u}^2\right) \dots \dots \dots (2.46)$$

وبصيغة المعادلة بشكل آخر:

$$\bar{u}^2 = \frac{3PV}{Nm} \dots \dots \dots (2.47)$$

حيث ρ كثافة الغاز

$$\rho = \frac{Nm}{V} \dots \dots \dots (2.48)$$

وبذلك تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\bar{u}^2 = \frac{3P}{\rho} \dots \dots \dots (2.49)$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \dots \dots \dots (2.50)$$

وبثبوت الضغط:

$$\bar{u} \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}} \dots \dots \dots (2.51)$$

وهذا يتفق مع مضمون قانون كراهام للانتشار.

وعلى افتراض ان الغازين بحجم ثابت وضغط ثابت عندئذ يكون:

$$\left(\frac{1}{3} N_1 m_1 \bar{u}_1^2\right) = \left(\frac{1}{3} N_2 m_2 \bar{u}_2^2\right) \dots \dots \dots (2.52)$$

$$\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2} = \frac{N_2 m_2}{N_1 m_1} \dots \dots \dots (2.53)$$

$$\frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \sqrt{\frac{N_2 m_2}{N_1 m_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \dots \dots \dots (2.54)$$

وإذا كان $N_A = N_I = N_2$

وبثبوت درجة الحرارة والضغط يكون للغازين نفس الحجم المولاري، عندئذ:

$$\frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \dots \dots \dots (2.55)$$

٥- قانون دالتون للضغوط الجزئية:

على افتراض ان N_1 يمثل عدد جزيئات الغاز الذي كتلته تمثل بـ m_1 وسرعته v_1 ويشغل حجماً مقداره V وعليه فإن الضغط المسلط من قبل هذه الجزيئات يعبر عنه بالشكل التالي:

$$P_1 = \frac{1}{3} \frac{N_1 m_1 \bar{v}_1^2}{V} \dots \dots \dots (2.56)$$

بينما يكون الضغط لغاز اخر:

$$P_2 = \frac{1}{3} \frac{N_2 m_2 \bar{v}_2^2}{V} \dots \dots \dots (2.57)$$

وبنفس الطريقة بالنسبة لغاز ثالث:

$$P_3 = \frac{1}{3} \frac{N_3 m_3 \bar{v}_3^2}{V} \dots \dots \dots (2.58)$$

وعند مزج هذه الغازات الثلاثة بإناء واحد حجمه V وعند درجة حرارة معينة، يكون الضغط الكلي للخليط مساوياً:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \dots \dots \dots (2.59)$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{N_1 m_1 \bar{v}_1^2}{V} + \frac{1}{3} \frac{N_2 m_2 \bar{v}_2^2}{V} + \frac{1}{3} \frac{N_3 m_3 \bar{v}_3^2}{V} \dots (2.60)$$

وهذا ما يتضمنه قانون دالتون للضغوط الجزئية.

نظرية التصادم *Collision Theory* :

لقد كان تحقيق علاقة رياضية تربط ضغط ودرجة حرارة غاز بالكميات الجزيئية المختلفة من أهم انجازات النظرية الحركية الجزيئية للغازات. واستخدمت النظرية الحركية الجزيئية للغازات كذلك في دراسة الاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات الغازية بهدف التوصل الى فهم التأثيرات المتبادلة التي تحدث بين الجزيئات. هناك ثلاثة جوانب هامة لتلك التأثيرات تهتم هذه الدراسة وهي:

- ١- عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة الغازية الواحدة في وحدة الزمن.
 - ٢- العدد الكلي للاصطدامات التي تحدث بين جزيئات الغاز في وحدة الحجم في وحدة الزمن .
 - ٣- المسافة التي تقطعها الجزيئات خلال اصطداماتها مع بعضها البعض.
- هنالك نوعان من التصادم:

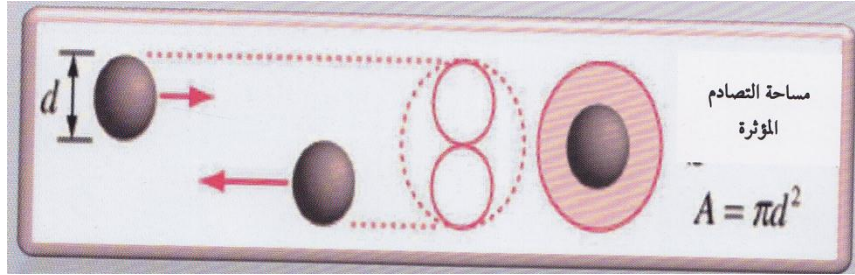
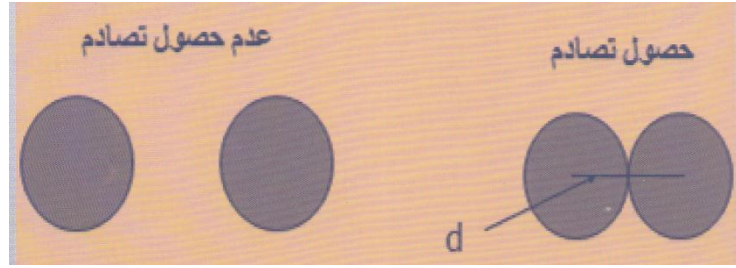
١- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة (تعود للغاز نفسه).

٢- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المختلفة (تعود لغازات مختلفة).

ولغرض دراسة هذه الجوانب نتصور جزيئات الغاز على هيئة كرات صلبة. ونتصور ان الغاز يشتمل على نوعين من الجزيئات احدهما A والاخر B وان كلا النوعين موجودان في وعاء بنفس درجة الحرارة. نفترض ان متوسط انطلاقه جزيئات A هو \bar{u}_A وان جزيئات B ثابتة في مواقعها، وهذا افتراض اولي سيتم التخلص منه فيما بعد. يلاحظ من الشكل ان حدوث اصطدامة بين جزيئة A المتحركة وجزيئة B الثابتة يستلزم كون المسافة الفاصلة بين مركزي الجزيئتين بقدر d_{AB} حيث :

$$d_{AB} = d_A + d_B / 2$$

نفترض وجود كرة يبلغ قطرها d_{AB} تحيط بمركز الجزيئة A بحيث يكون d_{AB} مساويا الى نصف مجموع قطري الجزيئات A و b معا. وان حجم هذه الكرة يبلغ $\pi d_{AB}^2 \bar{u}_A$.



وتحدث الاصطدامات بين الجزيئة A و B اذا كان مركز الجزيئة B واقعا داخل الحجم $\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A$ واذا كان N_B يمثل العدد الكلي لجزيئات B في الوعاء والذي يكون حجمه V ، وبذلك يكون عدد جزيئات هذا الغاز في وحدة الحجم مساوياً $\frac{N_B}{V}$ وسيكون عدد مراكز جزيئات B التي تكتسحها الجزيئة A هو $\frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B}{V}$ وهذا يمثل ايضاً عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة A في الثانية الواحدة ويرمز له بالرمز Z_A :

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B}{V} \dots \dots \dots (2.61)$$

Z_A : تردد الاصطدامات $Collision Frequency$. ووحدته (s^{-1}) .

واذا كان العدد الكلي لجزيئات A في وحدة الحجم $\frac{N_A}{V}$ ، وبذلك يكون العدد الكلي للاصطدامات التي تحدث بين جزيئات A و B في وحدة الحجم وفي وحدة الزمن هو Z_{AB} :

$$Z_{AB} = Z_A \left(\frac{N_A}{V} \right) \dots \dots \dots (2.62)$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B N_A}{V^2} \dots \dots \dots (2.63)$$

Z_{AB} : عدد التصادم *Collision Number* . ووحدته $(m^{-3}s^{-1})$.

وفي حالة احتواء الحجم V على جزيئات A فقط ، يكون العدد الكلي للاصطدامات في وحدة الحجم وفي وحدة الزمن (Z_{AA}) :

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \frac{\pi d_{AA}^2 \bar{v}_A N_A^2}{V^2} \dots \dots \dots (2.64)$$

يدخل عامل $1/2$ في المعادلة اعلاه لغرض احتساب الاصطدامات التي تحدث بين جزيئتين متشابهتين مرة واحدة اي لغرض تفادي احتساب عدد الاصطدامات لاكثر من مرة واحدة .

اذا احتوى الوعاء على جزيئات A و B وهما في حالة حركة واصطدام، فلا بد من الاستعانة بمتوسط الانطلاقة لكل من جزيئات A و B وهي \bar{v}_A و \bar{v}_B على التوالي، فيكون متوسط الانطلاقة النسبية لأي جزيئة مساوياً الى \bar{v}_{AB} حيث:

$$\bar{v}_{AB} = (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} \dots \dots \dots (2.65)$$

وباعتماد متوسط الانطلاقة النسبية \bar{v}_{AB} لاحتساب Z_{AB} و Z_A من المعادلتين (2.61) و (2.63) على التوالي ينتج:

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} N_B}{V} \dots \dots \dots (2.66)$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} N_B N_A}{V^2} \dots \dots \dots (2.67)$$

واذا وجدت جزيئات من نوع A فقط في داخل الاناء الذي يبلغ حجمه V يصبح متوسط الانطلاقة النسبية:

$$\bar{v}_{AA} = (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} = \sqrt{2} \bar{v}_A \dots \dots \dots (2.68)$$

وبذلك يجب استبدال \bar{v}_A في المعادلة (2.64) بالمقدار $\sqrt{2} \bar{v}_A$ فيصبح عدد التصادم Z_{AA} :

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\pi d_{AA}^2 \bar{v}_A N_A^2}{V^2} \dots \dots \dots (2.69)$$

ويجوز الاكتفاء بـ d_A^2 بدلا من d_{AA}^2 اختصارا.

الجزئية	σ / nm^2
الكلور	0.93
البنزين	0.88
ثاني اوكسيد الكربون	0.52
الميثان	0.46
النروجين	0.43
الاوكسجين	0.40
الاركون	0.36
الهيدروجين	0.27
الهيليوم	0.21

مثال/ اناء حجمه (1m^3) يحتوي على مزيج من غازي النتروجين والاوكسجين بدرجة 300K ويبلغ الضغط الجزئي للنتروجين في الاناء 8KPa في حين يقدر الضغط الجزئي للاوكسجين في نفس الاناء بـ 21KPa فاذا كان قطر التصادم للنتروجين 3.74×10^{-10} وللأوكسجين 3.57×10^{-10} احسب:

ا- معدل عدد الاصطدامات الجزيئية لكل من النتروجين والاوكسجين في الثانية الواحدة Z_A .

ب- معدل عدد الاصطدامات في وحدة الحجم في وحدة الزمن Z_{AB} .

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$N = \frac{N_A PV}{RT}$$

$$N_{N_2} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times 8000 \text{Pa} \times 1 \text{m}^3}{8.314 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 300 \text{K}} = 1.93 \times 10^{24}$$

$$N_{O_2} = 5.07 \times 10^{24}$$

$$\bar{v}_A = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

$$\bar{v}_{N_2} = \left(\frac{8 \times 8.314 \times 300}{3.14 \times 28 \times 10^{-3}}\right)^{1/2} = 476.39 \text{ ms}^{-1}$$

$$\bar{v}_{O_2} = 445.63 \text{ ms}^{-1}$$

$$Z_A = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B}{V}$$

$$Z_{N_2} = \pi \frac{\left(\frac{3.74 + 3.57}{2} \times 10^{-10} \text{ m}\right)^2 \times 476.39 \text{ ms}^{-1} \times 5.07 \times 10^{24}}{1 \text{ m}^3}$$

$$= 8.066 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{O_2} = 1.15 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{AB} = \frac{\pi d_{AB}^2 \bar{v}_A N_B N_A}{V^2}$$

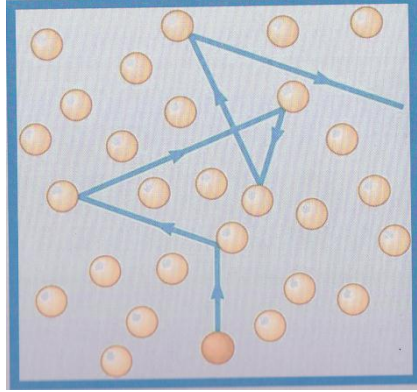
$$Z_{AB}$$

$$= \frac{3.14 (3.66 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 476.39 \text{ ms}^{-1} \times 5.07 \times 10^{24} \times 1.93 \times 10^{24}}{(1 \text{ m}^3)^2}$$

$$= 5.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

متوسط المسار الحر : *The Mean Free Path*

يعرف متوسط المسار الحر بأنه متوسط المسافة التي تقطعها الجزيئة بين اصطدامين متتاليين، ويرمز له بالرمز λ .



إذا كان تردد تصادم الجزيئة يساوي Z فإنها ستستغرق زمناً يساوي $1/Z$ من أول تصادم لها حتى آخر تصادم وستكون المسافة التي قطعتها تساوي $(\bar{v}) \cdot \frac{1}{Z}$.

وعليه فإن متوسط المسار الحر للجزيئة يساوي:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} \dots \dots \dots (2.70)$$

$$Z_A = \frac{\sqrt{2}\pi d_A^2 \bar{v}_A N_A}{V}$$

$$\lambda = \frac{\bar{v}_A}{(\sqrt{2})\pi d_A^2 \bar{v}_A N_A / V} \dots \dots \dots (2.71)$$

$$\lambda = \frac{V}{(\sqrt{2})\pi d_A^2 N_A} \dots \dots \dots (2.72)$$

حيث تبين المعادلة الاخيرة وجود تناسب طردي ما بين قيمة متوسط المسار الحر وحجم الوعاء وتناسب عكسي مع عدد الجزيئات N_A وكذلك مربع قطر الجزيئة d_A^2 .

ان مقارنة قيمة متوسط المسار الحر بقطر الجزيئة يوضح بأن المسافة البينية بين جزيئات الغاز كبيرة جداً.

، حيث ان:

$$\lambda \gg d$$

مثال/ اذا كان قطر التصادم للاوكسجين الحزئي هو $3.57 \times 10^{-10} m$ ، احسب متوسط المسار الحر للاوكسجين بدرجة $300 K$ وضغط $101325 Pa$.

$$PV = nRT$$

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{\sqrt{2}\pi (3.57 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 101325 \text{ Pa}} \\ &= 7.22 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

لزوجة الغازات

تكون هذه الخاصية عامة لكل الموائع (الغازات والسوائل) وهي قياس للمقاومة الاحتكاكية ، يعني ان طبقات المائع في حركتها تقاوم بعضها البعض .

تنتج اللزوجة عن التأثير المستعرض لطبقة واحدة من المائع بحركتها فوق الاخرى .

الاختلاف في منشأ لزوجة السوائل والغازات :

- ١- السوائل : في حالة السوائل هناك قوى تلاحق وتجاذب قوية بين الجزيئات المختلفة فعندما تتحرك طبقة ما اسرع من طبقة ثانية ، ونظرا لوجود قوى تجاذب قوية يحدث هناك تباطؤ للطبقة الاسرع او سيكون هناك مقاومة لزجة .
- ٢- الغازات : في حالة الغازات تنتج اللزوجة بسبب قفزات الجزيئات من طبقة الى اخرى ، بعبارة اخرى ،انتقال الزخم من الجزيئات في احدى الطبقات الى الجزيئات في الطبقات الاخرى وتكون هذه مسؤولة عن اللزوجة في حالة الغازات حيث تنقل جزيئات الطبقة الاسرع الزخم الى جزيئات الطبقة الابطأ وتحاول زيادة زخمها وبالعكس من الابطأ الى الاسرع ينتج النقصان في الزخم بتكوين مقاومة لزجة .

عندما تجري جزيئات الغاز باتجاه معين (على امتداد المحور x مثلا) فان طبقات الغاز المتحركة في ذلك الاتجاه تسلط على بعضها البعض قوة تقدر قيمتها ب :

$$f = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{v} \lambda \frac{dV}{dy}$$

حيث λ هو متوسط المسار الحر و $\frac{dV}{dy}$ هو انحدار السرعة باتجاه المحور y العمودي على اتجاه جريان جزيئات الغاز ، و \bar{v} هو متوسط الانطلاق . وتتناسب القوة f بصورة مباشرة مع انحدار السرعة وفق العلاقة :

$$f = \eta \frac{dV}{dy}$$

حيث η هو معامل اللزوجة ، ويربط المعادلتين السابقتين اعلاه نحصل على :

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \bar{v} \lambda$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{حيث :}$$

$$\lambda = \frac{V}{(\sqrt{2}) \pi d_A^2 N_A}$$

ويلاحظ من المعادلة ان قيمة η لا تعتمد على ضغط الغاز ، كما ترتفع بارتفاع درجة الحرارة (لان \bar{v} تشتمل على \sqrt{T}) بعكس السوائل التي تقل لزوجتها مع ازدياد درجة الحرارة . وهكذا نجد ان النظرية الحركية الجزيئية للغازات ساعدت على فهم اللزوجة الغازية وايجاد العلاقات الرياضية المناسبة التي تساعد على احتساب قيمتها بصورة كمية .

توزيع السرعة الجزيئية

ان جزيئات الغاز لا تتحرك بنفس السرعة لانها غالباً ماتصطدم ببعضها البعض ونتيجة لهذا تتبادل الجزيئات بالزخم ومن ثم تتغير السرعة التي تسير بها الجزيئية . وينتج عن التصادم اعادة توزيع كلا من الطاقة والسرعة .

لقد بين كل من مكسويل وبولتزمان باستخدامهما نظرية الاحتمالات ان توزيع السرعة الجزيئية يعتمد على درجة الحرارة والوزن الجزيئي للغازات ولمعرفة هذا التوزيع

ينبغي معرفة النسبة بين عدد الجزيئات الموجودة في وحدة حجمية صغيرة dN والعدد الكلي للجزيئات N أي dN/N للجزيئات التي تتمتع بسرعة في الاتجاه x والتي تتراوح بين v_x إلى $v_x + dv_x$ واستناداً إلى توزيع بولتزمان نحصل على :

$$\frac{dN/N}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-1/2mv_x^2/kT} \dots \dots \dots (2.73)$$

تدعى هذه المعادلة بمعادلة بولتزمان لتوزيع السرعة الجزيئية باتجاه محور واحد. أما بالنسبة لمعادلة توزيع السرعة الجزيئية على ثلاثة محاور، فتكون بالشكل التالي:

$$\frac{dN/N}{dv_x} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-1/2\frac{mu^2}{kT}} u^2 \dots \dots \dots (2.74)$$

وتدعى هذه المعادلة بمعادلة ماكسويل وبولتزمان لتوزيع الانطلاقات الجزيئية فهي مصاغة بدلالة الانطلاقة وتتناول حركة الجزيئات في جميع الاتجاهات.

ولإيجاد متوسط مربع الانطلاقة \bar{u}^2 يتم من خلال:

$$\bar{u}^2 = \int_{u=0}^{u=\infty} u^2 \frac{dN}{N} \dots \dots \dots (2.75)$$

$$\bar{u}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \dots \dots \dots (2.76)$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M} \dots \dots \dots (2.77)$$

ولإيجاد متوسط الانطلاقة يتم من خلال العلاقة الرياضية التالية:

$$\bar{u} = \int_{u=0}^{u=\infty} u \frac{dN}{N} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (2.78)$$

ولإيجاد الانطلاقة الأكثر احتمالاً والتي يرمز لها بالرمز α :

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (2.79)$$

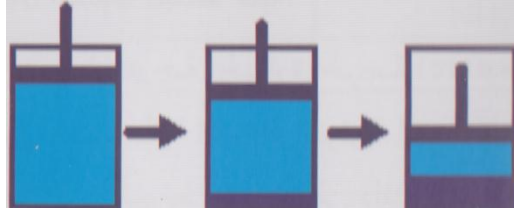
حيث m كتلة الجزيئة الواحدة من الغاز و M الكتلة المولية او الوزن الجزيئي للغاز والعلاقة التي تربط المقادير الثلاثة \bar{v}^2 و \bar{v} و α تكون على النحو التالي :

$$\alpha : \bar{v} : \bar{v}^2 = 1 : 0.92 : 0.82$$

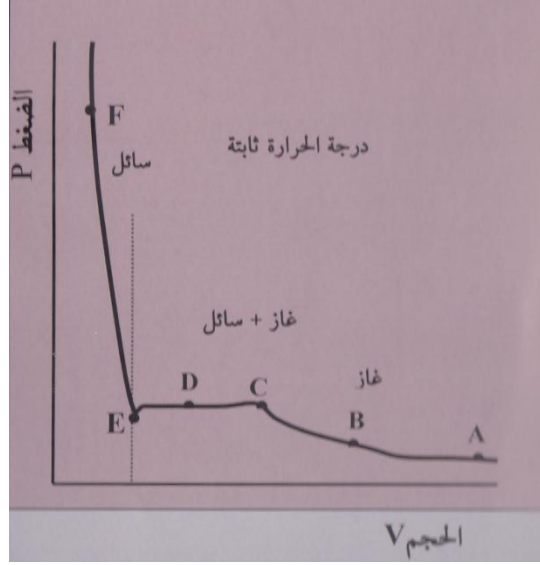
تكاثف الغازات و الدرجة الحرجة *Critical Point*:

يمكن تسييل الغازات عند تقليل درجة الحرارة وزيادة الضغط ومن ناحية اخرى فان لدرجة الحرارة سيادة اكثر من الضغط والسبب يعود الى ان لكل غاز درجة حرارية لا يمكن فوقها اسالة الغاز مهما استخدم من ضغط عالي .ان هذه الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها اسالة الغاز تعرف بدرجة الحرارة الحرجة والضغط اللازم لاسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة يعرف بالضغط الحرج والحجم المشغول من قبل مول واحد من الغاز في هذهالدرجة الحرارية الحرجة وتحت الضغط الحرج يعرف بالحجم الحرج.

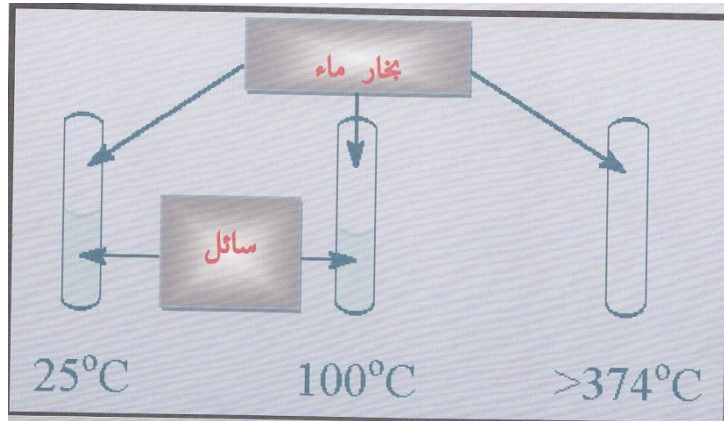
تعرف درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج والحجم الحرج للغاز بالثوابت الحرجة للغاز.



كما يبين الشكل التالي مخطط التماثل الحراري لتسييل الغازات:



تسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة *Critical Temperature* وتعرف بأنها " الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها تحويل البخار الى سائل مهما كان الضغط المسلط على ذلك الغاز"، الشكل التالي يوضح انبوبة اختبار تحتوي على الماء عند درجات حرارية مختلفة، ويتضح في الانبوبة ذات درجة الحرارة 347°C والتي تكون اعلى من الدرجة الحرارية الحرجة، لا يوجد سائل الماء وانما يوجد بخار الماء فقط:



ويوضح الجدول التالي الدرجة الحرارية الحرجة لبعض المواد:

المادة	درجة الحرارة الحرجة (°C)
NH ₃	132
O ₂	-119
CO ₂	31.2
H ₂ O	374

ان الضغط الحرج *Critical Pressure* يمثل الضغط البخاري للمادة عند الدرجة الحرارية الحرجة. ويبين الجدول التالي قيم الضغط الحرج لبعض المواد المعروفة:

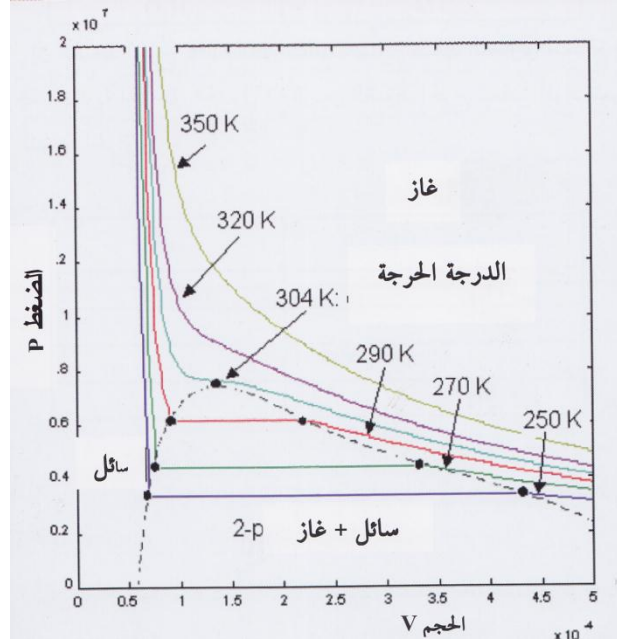
المادة	الضغط الحرج (atm)
NH ₃	111.5
O ₂	49.7
CO ₂	73.0
H ₂ O	217.7

يوضح الشكل التالي التماثل الحراري (ثبوت درجة الحرارة) لنموذج غاز ثاني اوكسيد الكربون بدرجات حرارية مختلفة حيث يلاحظ انه بدرجة $350K$ ان الشكل المنحني من نوع "هايبربول" وتحصل النتيجة نفسها عند $320K$ لكن هنا مع بعض الانحراف عن الشكل المتوقع. اما بدرجة $304 K$ نلاحظ انحراف كبير عن سلوك الغاز المثالي حيث يبقى هذا المنحني افقيا لمسافة قصيرة وعند النقطة x ظهر نقصان كبير في الحجم نتيجة لتغير قليل في الضغط. وفي النقطة x يلاحظ للمرة الاولى تكوين سائل، وكلما قلت درجات الحرارة نلاحظ بان الاجزاء الافقية من المنحنيات تبدو واضحة اكثر.

ان النقطة x تدعى بنقطة الانعطاف او الانقلاب (*Inflection point*) واذا ازدادت درجة الحرارة فوق $304K$ فان المنحنيات تصبح مماثلة للمنحنيات التي تتبع قانون بويل. وقد وجد بان اسالة غاز CO_2 لاتحدث الا بدرجة اقل من $304K$ وهذه الدرجة تدعى بالدرجة الحرجة.

$$(\partial P / \partial V)_T = 0 \dots \dots \dots (2.81)$$

$$(\partial P^2 / \partial V^2)_T = 0 \dots \dots \dots (2.82)$$



درجة الحرارة الحرجة: وهي الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها اسالة الغاز مهما كان الضغط المسلط عليه كبيرا.

ان القيم المناظرة للضغط والحجم ودرجة الحرارة عند النقطة x تمثل كل من الضغط الحرج P_c والحجم الحرج V_c ودرجة الحرارة الحرجة T_c على التوالي. وعليه فالضغط الحرج هو الضغط اللازم لتسليطه على الغاز عند الدرجة الحرجة لاسالته، والحجم الحرج هو الحجم الخاص بالغاز تحت الضغط الحرج والدرجة الحرجة.

هنالك ثلاثة نتائج يمكن استخلاصها من تجربة اسالة غاز CO_2 من قبل العالم اندروز:

- ١- ليس هنالك تمييز طبيعي بين حالي المادة الغازية والسائلة عند النقطة x ، و CO_2 يوجد بالحالة الحرجة، وانه ضمن المنطقة المقببة يوجد CO_2 بالحالة الغازية والسائلة. وفي المنطقة الى اليسار يوجد السائل فقط اما المنطقة الى اليمين فتحتوي على CO_2 بالحالة الغازية فقط.
- ٢- تحت الدرجة الحرجة يمكن اسالة الغاز بتسليط الضغط عليه.

ان كثافة البخار والسائل تصبح واحدة عند الدرجة الحرجة، وعند هذه الدرجة يختفي الحد الفاصل بين السائل والبخار وتصبح انضغاطية البخار مالا نهائية.

التيرموديناميك الكيميائي "الديناميكا الحرارية الكيميائية"

" CHEMICAL THERMODYNAMICS "

مقدمة

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 الى بعضها البعض، وتهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذه الأنواع المختلفة من الطاقة أما تهتم بانتقال الحرارة وكذلك الشغل المصاحب لبعض العمليات الكيميائية والفيزيائية . يتكون مصطلح

"Thermodynamics" من مقطعين، هما كلمة : "ثيرمو Thermo" أي الحرارة، وكلمة "ديناميك dynamics" أي المتحرك، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعني الحرارة المتحركة، والتي تتحول من شكل الى آخر، وبالتالي فإن : التيرموديناميك : علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها، ويهتم بدراسة العلاقات العامة التي تربط الطاقة والشغل ودرجة الحرارة ويهدف نحو تحويل أكبر مقدار من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى طاقة ميكانيكية، بمعنى آخر : تحسين كفاءة المحرك. فيما يلي بعض المفاهيم المهمة في الدينامية الحرارية:

(١) **النظام** : وهو ذلك الجزء من الكون الذي يحتوي على كتلة معينة من المادة يخضع لبعض التغيرات الكيميائية والفيزيائية مثل اناء التفاعل، الماكينة، الخلية الكهربائية .

(٢) **المحيط** : كل ما يحيط بالنظام وقد يكون النظام مفصولا عن محيطه بحدود حقيقية او خيالية .

(٣) الخصائص الممتدة: Extensive Properties

تلك الخصائص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم .

٤) الخصائص المركزة: Intensive Properties

وتعتمد على طبيعة المادة او المواد الموجودة في النظام وليس على كميتها مثل درجة الحرارة ، معامل الانكسار ، اللزوجة ، الضغط ، الكثافة .

اصناف الأنظمة System's Types

يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة أنواع، وهي :

١) نظام مفتوح ٢) نظام مغلق ٣) نظام معزول

١) النظام المفتوح (*Open System*): ويكون النظام مفتوحاً إذا كان يتبادل المادة والطاقة مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بإناء معدني يحتوي على ماء يغلي، فإنه يلاحظ أن مادة النظام، وهي الماء، تتصاعد على هيئة بخار ينتقل الى الوسط المحيط من حوله، أما أن حرارة الماء (طاقة) تتسرب الى الوسط المحيط. ويقال أن هذا النظام قد بادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط المحيط . ومن أمثلة هذا النظام أيضاً، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل، وتجرى في أنية مفتوحة .

٢) النظام المغلق (*Closed System*): ويكون النظام مغلقاً إذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط على شكل حرارة وشغل مع المحيط بشرط أن لا تتغير كمية المادة في النظام . ويمثل لذلك النظام بماء يغلي موضوع في إناء معدني مغلق بإحكام، ففي هذه الحالة يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب الى الوسط المحيط، بينما الماء (وهو مادة النظام) لا ينتقل الى الوسط المحيط. ويقال إن هذا النظام قد بادل طاقته فقط، دون مادته مع الوسط المحيط . ومن أمثلة هذا النظام أيضاً، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل، وتجرى في أنية مغلقة ذات جدار موصل للحرارة: .

٣) النظام المعزول (*Isolated System*): ويكون النظام معزولاً إذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة أو الطاقة مع المحيط أي أن النظام لا يتأثر أبداً بالمحيط . ويمثل لهذا النظام بالترمس، حيث أنه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب الى الوسط المحيط.

وبني هذا العلم على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة، ولا يمكن خلقها أو فناؤها. ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة، التي تنطوي على امتصاص للحرارة. وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية، وهي : القانون الأول، والقانون الثاني، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أي نموذج أو أي نظرية خاصة بالتركيب الذري أو الجزيئي أو بطبيعة المادة، ولذلك فإن أي تطور يحدث في الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر بأي طريقة على صحة أي نتيجة ديناميكية حرارية

فوائد الثيرموديناميك

يجيب علم الثيرموديناميك على أسئلة مهمة مثل

• لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية؟

• لماذا تحدث بعض التفاعلات تلقائياً حتى اكتمالها، والبعض الآخر تتم جزئياً، وتفاعلات أخرى لا تحدث أبداً عند نفس الظروف؟

• ما هي تغيرات الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواءً في التفاعلات نفسها أو في الوسط المحيط بها؟

وعلم الثيرموديناميك علم لا يهتم بعامل الزمن في التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما إذا أن تغير كيميائي معين (أو بصورة عامة تغير ما) قابل للحدوث أم لا دون أن يبين سرعة حدوث هذا التغير. فربما يكون التفاعل تلقائياً ويحدث ببطء شديد كصدأ الحديد مثلاً. وبعض التفاعلات قد يحتاج لحدث بسيط لحدوثها كاحتراق الهيدروجين مع الأوكسجين حيث لا يبدأ التفاعل إلا في وجود شرارة وقود. ومن صفات التفاعلات التلقائية أنها غير انعكاسية حيث لا يمكن تفكيك جزيء الماء مثلاً بعد تكوينه

انواع الطاقة

(١) الشغل او مايدعى الطاقة الميكانيكية.

(٢) الطاقة الحرارية .

(٣) الطاقة الداخلية.

- ٤) الطاقة الكهربائية.
٥) الطاقة الكيميائية.

سيتم التركيز على الانواع الثلاثة الاولى.

الشغل Work

يمثل الشغل في الدينامية الحرارية مقدار الطاقة التي يتبادلها النظام والمحيط .

اصطلاح الاشارة:

(-W) الاشارة السالبة تعني ان النظام قد انجز شغلا على المحيط مثل تمدد غاز في داخل اسطوانة مغلقة يؤدي الى دفع مكبسه الى الاعلى.

(+W) الاشارة الموجبة تعني ان المحيط قام بانجاز شغل على النظام مثل انضغاط غاز في داخل اسطوانة نتيجة قوة خارجية مؤثرة.

الحرارة q :

الحرارة كالشغل تعد نوعا من انواع الطاقة التي يتبادلها النظام والمحيط معا .

تكون q موجبة اذا امتص النظام حرارة من محيطه وارتفعت درجة حرارته.

تكون q سالبة اذا فقد النظام حرارة وانخفضت درجة حرارته .

الطاقة الداخلية (U) : Internal Energy

$$U = U_{\text{trans.}} + U_{\text{rot.}} + U_{\text{vib.}}$$

يتم وصف الطاقة الداخلية لكل نظام بقياس مقدار التغير الحاصل من حالة معينة الى اخرى ΔU لان وصفها بشكل قيمة مطلقة صعبا لتأثرها بعدد كبير من

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{العوامل}$$

دوال الحالة State Function هي الدوال التي تعتمد في تغييرها على التغير الحاصل في النظام في حالته الابتدائية والنهائية ولا تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام عند هذا التغير مثل $\Delta U, \Delta H, \Delta G, \Delta S$.

دوال المسار Path Function هي التي تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام لهذا التغير ولا تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية مثل q, W

التفاضلات التامة وغير التامة والمشتقات الجزئية

Exact and Unexact Differentials and Partial Derivatives

E دالة حالة لاعتمادها على حالة النظام الابتدائية والنهائية فيصح ان تكامل هذه الدالة جمع المقادير المتناهية في الصغر للتغيرات الحاصلة ويمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية :

$$\Delta U = \int_{ui}^{uf} dU = Uf - Ui$$

في حين لا نستطيع عمل هذا التكامل مع دالة مسار مثل w, q لاعتماد التغير الحاصل فيهما على المسار ولذلك يميز التفاضل بالرمز d ولا نستطيع ان نكتب ΔW او Δq لان الشغل والحرارة دالتا مسار وليستا دالتا حالة

$$\int dw$$

التفاضل الجزئي

يتعلق التفاضل الجزئي بدوال تعتمد على متغيرات كثيرة فإذا كانت $Z=F(x,y)$

فلكي يكون تفاضلها تاما يجب ان تحقق مايلي $Z=F(x,y)$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

ان العلاقة (∂) تستخدم للمشتقة الجزئية Partial derivative بدلا من (d) وهذه الدالة تكون متغيرة لمتغيرات كثيرة حيث

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y , \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

ولكي تكون Z دالة حالة يجب ان تحقق الآتي :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad \text{وبهذا يكون}$$

ومثل هذه المعادلات والعلاقات شائعة في الدينامية الحرارية وهناك شرط اخر يمكن

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)x = 1$$

ان يحقق التفاضلات التامة
مثال (١) : برهن ان الضغط دالة حالة للغاز المثالي .

القانون الاول للثرموداينمك

يستند القانون الاول للثرموداينمك الى ملاحظة وهي ان الطاقة لا يمكن خلقها ولا افناؤها ولكن يمكن تحويلها من شكل الى اخر ، يعني ان الطاقة الكلية للنظام تبقى محفوظة . يمكن استخدام قانون حفظ الطاقة للانظمة الكيميائية بدلالة الكميات الثلاث وهي الشغل W الذي ينجز والحرارة q التي تتحول والطاقة الداخلية E وهي محتوى الطاقة التي تخزن في النظام .

يعطى القانون الاول للثرموداينمك بالمعادلة

$$\Delta U = q + w$$

التي تعني ان حاصل جمع الحرارة الممتصة من قبل النظام والشغل الكلي المنجز من قبل النظام يكون مساويا للزيادة في الطاقة الداخلية للنظام . او بمعنى اخر يمكن تفسير هذه المعادلة بان الحرارة المجهزة للنظام تستخدم في انجاز شغل من قبل النظام وزيادة الطاقة الداخلية له .

للمعاملات المتناهية الصغر ، يكون التغير القليل في dU تكاملا مضبوطا

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$dU = dq + dw$$

عمليات الديناميكا الحرارية Thermodynamic Processes

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة الى أخرى، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية (process). وفي الحقيقة فإن العمليات التي تتم بصاحبها تغير

في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة. وبناءً على هذه التغيرات يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية إلى

(١) عملية أيزوثيرمية isothermal process : وهي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير. ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة. وهكذا، فإن $(dT = 0)$ في حالة العملية الأيزوثيرمية.

(٢) عملية ادياباتيكية adiabatic process : وهي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من المحيط إلى النظام أو من النظام إلى المحيط، ويمكن الوصول إلى ذلك بوضع النظام في إناء معزول (insulated container) وهكذا، فإن $(dq = 0)$ في حالة العملية الأدياباتيكية .

(٣) عملية أيزوبارية isobaric process وهي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط. ومن أمثلتها جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة، والتي تكون معرضة للضغط الجوي الثابت وهكذا، فإن $(dp = 0)$ في حالة العملية الأيزوبارية.

(٤) عملية ايزوكورية isochoric process وهي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم. ومن أمثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل أو تمدد. وهكذا، فإن $(dv = 0)$ ، في حالة العملية الأيزوكورية.

(٥) عملية مغلقة (دائرية) cyclic process هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات)، ثم يعود أخيراً إلى حالته الابتدائية مرة أخرى. وبالنسبة للعملية المغلقة (cyclic process) فإن $(dU = 0, dH = 0)$: حيث dH : التغير في الإنثالبي، في حين dU : هي التغير في الطاقة الداخلية.

العمليات العكسية (العكوسة) الرجوعية وغير الرجوعية

Reversible and Irreversible Processes

تعد العملية الرجوعية هي تلك العملية التي يمكن عكسها بأية لحظة وفي أية مرحلة بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في إحدى القوى الخارجية المؤثرة.

مثال ذلك عملية تبخر سائل :

الحالة الأولى : وجود بخار ماء في اسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) وهذه الاسطوانة موضوعة في حمام حراري وهذا النظام في توازن حراري مع محيطه.

الحالة الثانية : إذا رفعت درجة حرارة الحمام الحراري بمقدار متناه في الصغر فان كمية من السائل سوف تتبخر وتؤدي الى زيادة ضغط بخار السائل بمقدار متناه في الصغر يؤدي بدوره الى دفع مكبس الاسطوانة الى اعلى لموازنة الضغط الجوي ويبقى بخار السائل ثابتا في داخل الاسطوانة وذلك بانسياب جزء من الحرارة من المستودع لتجهيز الطاقة اللازمة للتبخر وللمحافظة على درجة الحرارة.

ان عملية تبخر السائل داخل الاسطوانة والقيام بشغل خارجي عملية رجوعية وذلك لاننا نتمكن من عكسها في اية لحظة باحداث تغيرات متلاشية في درجة الحرارة (خفض درجة الحرارة) او الضغط (زيادة الضغط) وفي كل مرة سترجع المجموعة (النظام والمحيط) الى حالة التوازن . ان الشغل المنجز في هذه العملية يساوي حاصل ضرب الضغط الخارجي المساوي لضغط بخار السائل في داخل الاسطوانة في الزيادة في الحجم اي :

$$W = P\Delta V$$

وعلى افتراض ان بخار السائل سيتصرف مثاليا فان الزيادة في حجمه يمكن حسابها من المعادلة العامة للغازات (يمكن اهمال حجم السائل) الذي سيكون لمول واحد مساويا

$$W = P\Delta V = RT$$

من هذه المعادلة يمكن حساب مقدار الشغل المنجز في عملية تبخر اي سائل عكسيا (رجوعيا) عند درجة غليانه (تبخر السائل +W) و (تكثيف البخار -W).

Gas Expantion

تمدد غاز

ان مقدار الشغل المنجز من خلال النظام يعتمد على القوى المقاومة فكلما كانت هذه القوى عالية كان الشغل المنجز بواسطة النظام اكبر مما هو عليه . مثال تمدد غاز في داخل اسطوانة تحت تأثير الضغط الخارجي (P_{ex}) من خلال تمدد الحجم بمقدار (dv) والشغل المنجز خلال هذه العملية يساوي $P_{ex} dv$ وعندما يكون الضغط الخارجي $P_{ex} = 0$ (يعني تمدد الغاز الى الفراغ) سيكون $P dv=0$ وعندما نزيد الضغط سيبدل النظام شغلا يكافئ الزيادة في الضغط الى ان يساوي الضغط

المسلط الضغط نفسه في هذه الحالة سنصل الى حالة التوازن ولا يكون هنالك احتمال في تغير الحجم.

اذا استمرت الزيادة في الضغط سيكون الضغط الخارجي اكبر من ضغط الغاز ويبدأ الحجم بالنقصان وفي هذه الحالة سيبدأ المحيط شغلا على النظام . من هذا نحصل على انه:

نحصل على شغل اعظم بزيادة الضغط الخارجي بمقدار متناه في الصغر على ضغط الغاز داخل الاسطوانة وهنا نستبدل P_{ex} ب P_{gas} .

ان الشغل المنجز بواسطة النظام على المحيط لتغيير حجم الغاز من الحجم الأولي (V_1) الى الحجم النهائي (V_2) = مجموع الخطوات اللازمة لهذا التغير وبالمعنى الرياضي يساوي تكامل حاصل ضرب ضغط الغاز في مقدار التغير في الحجم .

$$W_{max} = W_{rev.} = \int_{V_1}^{V_2} P_{gas} dV$$

W_{max} الشغل الاعظم خلال عملية عكسية (Reversible Process)

P_{gas} = ضغط الغاز (عبارة عن دالة للحجم) ليس ثابتا لان P_{gas} سينخفض بارتفاع مكبس الاسطوانة الى الاعلى ويزداد بانخفاضه الى اسفل.

Reversible Isothermal Expansion of Gas

يتمدد الغاز بثبوت درجة الحرارة اذا وضع النظام متوازنا والمستودع الحراري بوجود منظم حراري . الشغل الاعظم المنجز عند ثبوت درجة الحرارة يعبر عنه بالمعادلة الاتية :

$$W_{max} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$PV = nRT \quad , \quad P = nRT/V$$

$$W_{max} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

بثبوت درجة الحرارة :

$$W_{max} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

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

كتابة المعادلة باللوغارتم الاعتيادي بدلا عن اللوغارتم الطبيعي .

$$W_{max} = 2.3 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

في حالة تمدد الغاز يكون $V_1 < V_2$ وهذا يؤدي الى ان تكون قيمة W_{max} (+ve) اي ان النظام يبذل شغلا (تمدد الغاز) واذا كانت $V_2 < V_1$ فستكون W_{max} (-ve) اي ان المحيط هو الذي ينجز شغلا على حساب النظام (انضغاط الغاز)

من الممكن ان يستبدل V ب P حسب علاقة بويل بثبوت درجة الحرارة $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$W_{max} = 2.3 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

بعض الامور المهمة التي تخص القانون الاول 1st law of thermodynamic

١ - ان اي عملية تجري دون تغير بالحجم تعني ان $dv = 0$ ومنها ان الشغل (ضغط-حجم) = صفر منها يصبح التغير بالطاقة الداخلية مساويا الى كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة من النظام . أي ان :

$$U = q_v \Delta$$

٢- تمدد غاز ضد فراغ $P=0$ ومنها $W=0$ وبهذا سيكون $U=q\Delta$

٣- عندما تكون العملية تحت ضغط خارجي ثابت

$$W = P_{ex} V \Delta$$

$$W = P_{ex}(V_2 - V_1)$$

والقانون الاول سيكتب بالشكل التالي:

$$U \Delta = q + p \Delta v$$

٤- عندما يتغير ضغط الغاز وحجمه فإن الشغل يساوي المساحة تحت المنحني البياني عندما يرسم p مقابل v

مثال ١ : يخضع الغاز المثالي للتمدد العكسي عند ثبوت درجة الحرارة من الحجم البدائي V_1 الى الحجم النهائي ($10 V_1$) عندئذ تتجز 10000 سعرة من الشغل. كان الضغط الابتدائي 10 جو (ا) احسب V_1 (ب) اذا كان هنالك 2 مول من الغاز فكم ستكون درجة حرارته .

الانثالبي (المحتوى الحراري) Enthalpy

يمكن كتابة القانون الاول للثرموداينميك لعملية فيها شغل ضغط - حجم Pdv ينجز :

$$dU = q + w$$

$$dU = q + PdV$$

عند ثبوت الحجم $dV = 0$

$$dU = q$$

$$\Delta U = q - \Delta(PV) \quad \text{لتغير ملحوظ}$$

ولان اغلب التفاعلات الكيمياوية تجري تحت ضغط خارجي ثابت هو الضغط الجوي ويصعب قياس q_v .

$$U_2 - U_1 = q_p - (PV_2 - PV_1) \quad \text{بثبوت الضغط}$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p$$

يسمى هذا المقدار $(E + PV)$ بالانثالبي ويرمز له H او المحتوى الحراري

$$H_2 - H_1 = q_p$$

$$\Delta H = q_p \quad \text{ولتغير متناهي في الصغر}$$

$$dH = q_p$$

$$H = U + PV$$

اذن يعرف المحتوى الحراري بالمعادلة

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

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

اذن يمكننا الاستنتاج بأن الحرارة الممتصة او المتحررة من النظام تساوي التغير في الطاقة الداخلية لعملية تحدث في حجم ثابت

$$\Delta U = q_v$$

وان الحرارة الممتصة او المنبعثة من النظام يساوي التغير في المحتوى الحراري للنظام لعملية تحدث تحت ضغط ثابت :

$$\Delta U = q_p$$

السعة الحرارية Heat Capacity

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة مئوية واحدة ويرمز لها C .

q هي كمية الحرارة وهي دالة مسار لذا لا تكون قيمة السعة الحرارية

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

محددة مالم تحدد الظروف المحيطة من حجم وضغط ويرمز لها بثبوت الحجم Cv

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad dq_v = dU \quad \text{وبما ان}$$

الوحدات المستخدمة لـ C هي cal/mol.deg

وعند حجم ثابت لا ينجز النظام شغلا و تستعمل الحرارة المضافة في رفع درجة حرارته وتساوي Cv معدل تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة .

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad \text{اما في حالة ثبوت الضغط}$$

$$dq_p = dH \quad \text{و بما انه بثبوت الضغط اذن}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

اي أن السعة الحرارية بثبوت الضغط تساوي معدل التغير الحاصل في المحتوى الحراري مع زيادة درجة الحرارة

$$\text{اذن سيكون} \quad dU = C_v dT \quad \text{و}$$

$$dH = C_p dT$$

العلاقة بين C_p و C_v

تكون C_p عادة اكبر من C_v وبالنسبة لغاز مثالي

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$H = U + PV$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_v - C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T} \right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

اي ان الطاقة الداخلية عبارة عن دالة للتغير الحاصل في الحجم ودرجة الحرارة $U = f(v, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

وبالقسمة على dT وبثبوت الضغط نحصل على :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

وبتعويض المعادلة (٢) في المعادلة (١) نحصل على

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{للغاز المثالي}$$

وعليه سيصبح الحد الاول للطرف الايمن مساويا للصفر

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$PV = RT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \quad \text{ولمول واحد من غاز مثالي}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = P \left(\frac{R}{P}\right)$$

$$C_p - C_v = R$$

لمول واحد من غاز بثبوت الحجم فإن كمية الحرارة المضافة اليه تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية عند ارتفاع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة ولكن عند ثبوت الضغط سيعمل الغاز شغلا مقداره $P \Delta V$ لرفع درجة حرارة الغاز درجة مئوية واحدة حتى يتم تزويد النظام بالكمية نفسها من الحرارة عند ثبوت الحجم لذلك يكون الفرق بين C_p ، C_v مساويا ل R الثابت العام للغازات .

التمدد الكظيم (الاديباتي) العكسي للغاز: Reversible Adiabatic Expansion

تعرف العملية الاديباتية بانها تلك العملية التي لا يسمح بها تبادل الحرارة بين النظام ومحيطه وفي هذه الحالة تكون:

$$dq = 0$$

وبتعويض هذه القيمة في القانون الاول للثرموداينميك ينتج

$$dU = - dw$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{ولعملية عكسية يعرف الشغل بالمعادلة الاتية :}$$

في حالة التمدد بثبوت درجة الحرارة تكون درجة الحرارة ثابتة لذلك يمكن ربط P للغاز مباشرة مع الحجم ،اما بالنسبة للعملية الاديباتية حيث ان درجة الحرارة وضغط وحجم الغاز تتغير جميعها وستكون حينئذ كيفية حساب الشغل ببساطة للعملية الاديباتية هو بحساب التغير بالطاقة الداخلية كمايلي :

$$dU = C_v dT$$

$$-W = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

وعلى افتراض ان C_v لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

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

وهذا يعني ان الشغل المنجز خلال العملية الاديباتية يتناسب طرديا مع الفرق في درجات الحرارة

$$C_v dT = -Pdv$$

لمول واحد من غاز مثالي $P = RT/V$

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

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

وعند اخذ التكامل

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

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

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

حيث $\gamma = C_p/C_v$

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

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

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

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \quad \text{بضرب الطرفين } \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \text{ ينتج}$$

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

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

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

وهكذا فان علاقة الضغط بالحجم في العملية الاديباتية تخضع للمعادلة

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

في حين كانت العلاقة بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة خاضعة لقانون بويل الذي صيغ رياضيا على النحو $pv = \text{constant}$ ولما كان المقدار γ اكبر من الواحد الصحيح (لان C_p اكبر من C_v دوما) لذا فان الزيادة في الحجم بالنسبة الى زيادة معينة في الضغط تكون اقل في العملية الاديباتية قياسا بالزيادة التي تحصل عند ثبوت درجة الحرارة . ان حقيقة كون الحجم الذي يرافق تغير الضغط اصغر في العملية الاديباتية ناجمة عن التبريد الذي يرافق التمدد الاديباتي في حين يصل الغاز الى اقصى تمدده بسبب الحرارة التي يمتصها من الحمام الحراري المحيط بحيث لا تعاني درجة الحرارة بالمحصلة من اي تغير .

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

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

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

ملاحظات على العمليات التي تحدث بثبوت درجة الحرارة والعمليات الاديباتية (العكسية وغير العكسية)

$$W = P_{ex} dV$$

ا- يحسب الشغل المنجز دائما بواسطة العلاقة

$$P_{ex} = \text{الضغط الخارجي المسلط على النظام}$$

ب- للعمليات العكسية يستبدل الضغط الخارجي بالضغط الداخلي الذي يسلطه الغاز من خلال عملية التمدد ويحسب الشغل المنجز في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

ج- الشغل المنجز خلال العملية غير العكسية يكون اقل بكثير من الشغل المنجز في العملية العكسية وذلك بسبب ان الضغط الخارجي يكون اقل من الضغط الداخلي للغاز

د- عند ثبوت درجة الحرارة فان الشغل المنجز في نظام يساوي كمية الحرارة الممتصة ($dU=0$)

وعليه فان $W=q$

هـ- في العملية الاديباتية لا يمتص النظام حرارة ولا تنبعث منه حرارة لذلك فان ($q=0$) ومنها يكون مقدار التغير بالطاقة الداخلية مساويا للشغل المنجز بواسطة المحيط على النظام $dU=-W$

UΔ	Q	W	نوع الشغل
تمدد معاكس للفراغ			
0	0	0	ا-ثبوت درجة الحرارة
0	0	0	ب-اديباتي
تمدد معاكس لضغط خارجي			
0	$P_{ex} \Delta V$	$P_{ex} \Delta V$	ا-ثبوت درجة الحرارة
$P_{ex} \Delta V$	0	$P_{ex} \Delta V$	ب-اديباتي
تمدد عكسي			
0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	ا-ثبوت درجة الحرارة
$C_v(\Delta T)$	0	$C_v(\Delta T)$	ب-اديباتي

حساب ΔU ، ΔH عند تغير السعات الحرارية مع درجات الحرارة :

$$dU = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

1- عندما لا تتغير C_v مع درجة الحرارة :

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$$

وعندما تتغير C_v مع درجة الحرارة فيجب حينذاك ادخالها في التكامل حيث تتغير

$$C_v = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

حيث α, β, γ ثوابت ، وعند اجراء التكامل تكون كما يلي

$$dU = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$$

$$dU = \alpha(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

وبالنسبة ل C_p اذا كانت لا تعتمد على درجات الحرارة تحسب كما يلي :

$$dH = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

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

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1)$$

اما اذا كانت C_p تعتمد على درجة الحرارة تحسب ΔH كما يلي :

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$dH = \alpha(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

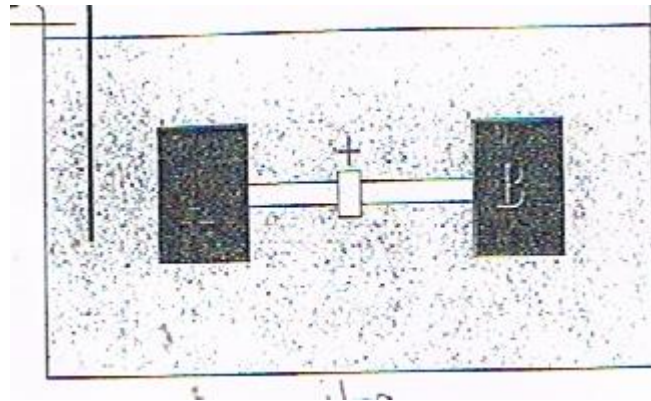
مثال : احسب شغل التمدد لمول واحد من الغاز المثالي بدرجة حرارة ابتدائية C° 25 يتغير الضغط من 5 الى 1 جو تحت (١) ظروف بثبوت الحرارة (٢) ظروف اديباتيكية (علما ان

$$C_v = \frac{5}{2} R \frac{cal}{mol.deg} , C_p = \frac{7}{2} R \frac{cal}{mol.deg}$$

اعتماد الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري لغاز مثالي على الضغط والحجم لعملية
 تجري بثبوت درجة الحرارة The Dependence of H and U of an Ideal
 Gas on Pressure and Volume in an isothermal process

تجربة جول - Joule- Experiment

لقد أجرى جول (Joule) تجربة مهمة لبيان تأثير التغير في الضغط والحجم في مقدار التغير في الطاقة الداخلية للغازات المثالية عند ثبوت درجة الحرارة. الشكل التالي يوضح الجهاز الذي استخدمه جول في تجربته. ويتكون الجهاز من إناءين متصلين معاً بصمام ومغمورين في حمام مائي درجة حرارته ثابتة ومعزول عزلاً تاماً عن المحيط وملئ الإناء الأول بغاز مثالي تحت ضغط معين وفرغ الثاني فإذا فتح الصمام اندفع الغاز من الإناء الأول إلى الإناء الثاني حيث يبرد الإناء الأول بسبب تمدد الغاز ويسخن الإناء الثاني بسبب انضغاط الغاز فيه وعند وصول المجموعة إلى التوازن يصبح الضغطان متساويين في الإناءين وبتعادل تأثير التسخين وتأثير التبريد أي لا يحصل تغير في درجة الحرارة ($dT=0$). ولا يمكن هناك انبعاث أو امتصاص للحرارة في المجموعة ككل أي ($dq=0$) ولا يكون هنالك أي شغل خارجي ضد المحيط حيث إن الحجم الكلي للمجموعة في إناءيهما يبقى بغير تغيير أي ($dW=0$) ومنه.



شكل جهاز تجربة جول

$$dU = dq - dw \quad 3.49$$

$$dU = 0 - 0 = 0 \dots\dots\dots 3.50$$

وبمعنى آخر لا تعتمد الطاقة الداخلية لغاز مثالي على التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة فتصبح المعادلة على الشكل الآتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dv = 0$$

ولما كان $dV=0$ كان:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \dots\dots\dots (3-52)$$

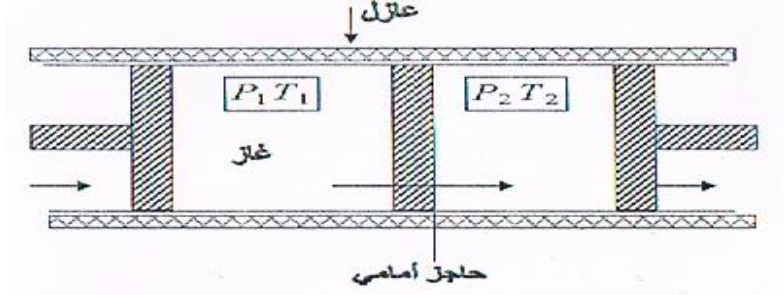
وبإدراكنا للعلاقة العامة للغاز المثالي $PV = nRT$ يمكن استنتاج إن مقدار تغيير الطاقة الداخلية مع الضغط بثبوت درجة الحرارة يساوي صفر. كذلك:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right) = 0 \dots\dots\dots (3-53)$$

٢- تجربة جول وثومسون Joule and Thompson experiment

بطريقة متطورة فحصت التأثيرات السابقة من قبل جول وثومسون وكما هو مبين في الشكل الاتي يسري الغاز بمعدل مستقر خلال الحاجز المسامي لنظام $dq=0$ والشغل لدفع الغاز خلال الحاجز المسامي يحسب على فرض إن الغاز يضغط في الحاجز المسامي إلى حجم يمكن إهماله ($\bar{\delta}$) وبهذا يصبح الشغل المنجز الكلي عبارة عن شغل الانضغاط مطروحاً منه الشغل المنجز عند تمدد الغاز نحو الجهة الثانية.

$$W = P_1(V_1 - \bar{\delta}) - P_2(V_2 - \bar{\delta}) \quad (3-54)$$



لتجربة جول وثومسون

ولأن $\bar{\delta} \rightarrow 0$ لذلك فإن المعادلة (3-54) تصبح كالآتي:

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2 \dots (3-55)$$

إذا كان الغاز على جهتي الحاجز المسامي يعد غازاً مثالياً عندئذ $W=0$ وبما إن:

$$W + q = \Delta U \quad q = 0$$

ينتج من ذلك ما يأتي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 = 0 \quad (3-56)$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad (3-57)$$

وعند ثبوت الضغط يمكن إعادة كتابة المعادلات كما يأتي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 \quad (3-58)$$

ويتضح الآن بأن $\Delta H = 0$ أيضاً، وبمعنى آخر تتم تجربة جول وثومسون بثبوت المحتوى الحراري.

يعرف كذلك معامل جول وثومسون بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي.

أما درجة اختلاف معامل جول وثومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز. لا تتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفرًا كما هو الحال للكمية $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ وإن اغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول وثومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.

الكيمياء الفيزيائية

د. زينب وجدي

المرحلة الثانية / قسم الكيمياء

كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

جامعة بغداد

القانون الثاني في الدينامية الحرارية

يحدث في هذا الكون بعض العمليات بشكل تلقائي ولايها الاخر هكذا ، فالجسم الساخن يبرد تلقائيا ولا يسخن الجسم البارد مطلقا، والغاز يتمدد من المكان المملؤ به الى المكان الفارغ ولا يحدث العكس مالم توجد قوة خارجية تؤثر في ذلك .

تعرف العملية التلقائية بأنها " : العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير من أي عامل خارجي)". (وليس من الضروري أن تكون هذه العمليات سريعة لأن السرعة ليست شرطاً مهماً في تحديد التلقائية). "والتفاعل الذي يحدث عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط أو التآيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (spontaneous reaction)، أما إذا كان لا يحدث عند تلك الظروف فيسمى تفاعلاً غير تلقائياً (non spontaneous).

تسير العمليات الكيميائية نحو التوازن ، وبصورة عامة تسير جميع النظم في اتجاه حالة التوازن .

ان القانون الاول في الدينامية الحرارية لم يناقش العمليات اللاتلقائية وانما نص فقط على ان الطاقة تبقى محفوظة داخل الانظمة حتى اذا تغيرت من شكل الى اخر.اي ان القانون الاول اهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها من شكل لآخر في حين يختص القانون الثاني بدراسة حالات التوازن التي يطمح لها النظام.

الصيغة العامة للقانون الثاني في الدينامية الحرارية

الصيغة الاولى لكلفن (Kelvin) :

من المستحيل اجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول الى شغل دون نقل حرارة في الوقت نفسه من مستودع حار الى مستودع بارد.

الصيغة الثانية لكلاسيوس (Clausius):

من المستحيل ان تنتقل حرارة من مستودع بارد الى مستودع حار دون ان تحول في الوقت نفسه كمية من الشغل الى حرارة.

ان الدوال التي استخدمت في القانون الاول الترموديناميكي هي U, H وهي دوال ترمو ديناميكية لا يعتمد عليها لتفسير سير العمليات التلقائية في الكون الى التوازن.

لذلك سندخل دوال جديدة للحصول على التفسير الكيميائي لحالة الاتزان ، ومنها دالة الانتروبي .

دالة الانتروبي

الانتروبي والذي يرمز له بالرمز (S) هو : مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى - العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام. أو باختصار : الانتروبي هو مقياس للعشوائية (مقياس لعدم الإنتظام).

الأنثروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام)، لذا فإنه يقاس التغير فيه (ΔS) لأي عملية يتم فيها تغيير النظام من حالته الابتدائية إلى حالته النهائية

$$S_f: \text{أنثروبي النظام في الحالة النهائية, } S_i: \text{أنثروبي النظام في الحالة الابتدائية} \quad \Delta S = S_f - S_i$$

إذا افترضنا أن كمية من الحرارة مقدارها (q) تمتص من قبل نظام مكون من قطعة ثلج (حيث يلاحظ أن التركيب البلوري للثلج والذي تحتل فيه جزيئات الماء مواقع منتظمة في الشبكة البلورية يتحطم تدريجياً، وتصبح جزيئات الماء أقل انتظاماً نتيجة لذوبانها أي تزداد درجة الفوضى أو العشوائية في النظام. وإذا كانت كمية الحرارة قد امتصت من قبل النظام عند درجة الحرارة المطلقة (T) فإن مقدار التغير في أنثروبي النظام يعطى حسب المعادلة

$$\oint dS = 0$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

حيث ان :

T درجة الحرارة المطلقة

dq_{rev} : المقدار المتناهي في الصغر من الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة T

$$S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{من العلاقة التالية :}$$

اي ان مقدار التغير في الانثروبي مساويا الى حاصل قسمة كمية الحرارة الممتصة في عملية عكسية على درجة الحرارة . وعندما تكون q ممتصة من قبل النظام تكون موجبة فتكون قيمة الانثروبي موجبة . بينما تكون قيمة الانثروبي سالبة عندما تنبعث كمية من الحرارة من النظام .

- وحدات الانثروبي جول/مول . كلفن

- ان دالة الانثروبي دالة لحالة لذلك يكون التغير في هذه الدالة لعملية دورية مساويا صفر اي ان

$$\oint \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

- لعملية عكسية اديباتكية يكون $dS = 0$

- لعملية تلقائية $dS > 0$

اي ان العمليات التلقائية تسير باتجاه زيادة الانثروبي .

حساب التغير في الانثروبي عند تسخين النظام

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

ان التغير في الانثروبي لاي عملية يعرف بالمعادلة الاتية:

$$S_{T2} - S_{T1} = \Delta S = \int_{T1}^{T2} \frac{dq_{rev}}{T}$$

عند ارتفاع درجة الحرارة من T_1 الى T_2

$$dq = nC dT$$

حيث n عدد المولات و C حرارة النوعية

وبتعويض هذه المعادلة في المعادلة التي تسبقها نحصل على :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$$

وبالتكامل وعلى افتراض عدم تغير السعة الحرارية مع درجات الحرارة نجد ان

$$\Delta S = n C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

عند ثبوت الضغط

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

وعند ثبوت الحجم

وعند حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة يجب عندها اخذ التكامل بصورة كاملة للمقدار غير المعادلة

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$$

$$C = a + b T + c T^2$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} (a + b T + c T^2) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \left[\int_{T_1}^{T_2} a \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} b T \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} c T^2 \frac{dT}{T} \right]$$

مثال ١: احسب مقدار التغير في الانتروبي عند تسخين 2مول من غاز الهيليوم عند ضغط (1 atm) من درجة حرارة 27°C الى درجة حرارة 117°C.

مثال ٢: احسب الزيادة في الانتروبي لمول واحد من غاز الميثان عندما ترتفع درجة الحرارة من 300K الى 1000K اذا علمت ان $C_p(\text{CH}_4) = 23.6 + 6.78 \times 10^{-3} T - 29.3 \times 10^{-5} T^2$

التغير في الانتروبي الناتج من تغير الطور

يحدث التغير في الطور عند درجة حرارة ثابتة يكون فيها طوران في حالة توازن . فاذا كانت العملية رجوعه فعندها تكون الحرارة الممتصة مساوية لمقدار الحرارة الكامنة للانتقال (ΔH_{tr}) ودرجة الحرارة مساوية للدرجة التي يحدث عندها الانتقال .

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{tr}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

Vap=Vaporization التبخر

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{sub}}{T}$$

Sub=sublimation التسامي

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{fus}}{T}$$

Fus=fusion الانصهار

التغير في الانتروبي للغازات المثالية

$$dU = C_v dT$$

مقدار التغير بالطاقة الداخلية

$$dq = T dS$$

ومن تعريف الانتروبي

وبتعويض هاتين العلاقتين في القانون الاول للدينامية الحرارية نحصل على:

$$dU = dq - dw$$

من القانون الاول في الترموديناميك

$$C_v dT = T dS - PdV$$

حيث ان $dw = pdv$

$$p = \frac{RT}{v} \quad \text{لمول واحد}$$

للغاز المثالي :

بالتعويض عن p يكون لدينا :

$$C_v dT = T dS - RT \frac{dv}{v}$$

بالقسمة على T يكون

$$C_v \frac{dT}{T} = \frac{T dS}{T} - \frac{RT}{T} \frac{dv}{v}$$

$$C_v \frac{dT}{T} = dS - R \frac{dv}{v}$$

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

تبين هذه المعادلة ان الانتروبي دالة لدرجة الحرارة T والحجم v.

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

اي ان :

عند تكامل المعادلة الاخيرة بين حدود درجة الحرارة T_1 و T_2 والحجم V_1 نحصل على مقدار التغير الحاصل في الانتروبي:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} Cv \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

على فرض Cv لا تعتمد على T :

$$\Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

مثال : احسب مقدار التغير في الانتروبي الحاصل من تمدد غاز تمددا رجوعيا (عكسيا) بثبوت درجة الحرارة من حجم 10L الى حجم 100L عند درجة حرارة 300K و ($P_1 = 1 \text{ atm}$).

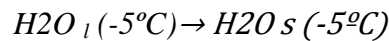
التغير في الانتروبي للعمليات غير الرجوعية :

ان التغير في الانتروبي لمثل هذه العمليات يمكن توضيحه بالشكل التالي :

الانتروبي دالة حالة اي انها لا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام للتغير من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية . لذلك اذا حدثت عملية غير عكسية تغير فيها النظام من حالة معينة الى اخرى واستطعنا خلال مسارات اخرى تجري بصورة عكسية من نقل النظام من الحالة نفسها الى الحالة الاخرى امكننا ان نحسب التغير في الانتروبي من العلاقة التالية:

$$\Delta S_{\text{irr}} = \sum \Delta S_{\text{rev}}$$

مثال : انجماد الماء في درجة حرارة اوطأ من درجة انجماده عملية غير عكسية .



$$\Delta S = ?$$

التغير في الأنثروبي لمزيج من الغازات المثالية:

عند مزج (n_1) مول من غاز حجمه (v_1) لتر مع (n_2) مول من غاز حجمه (v_2) لتر، يمكن حساب مقدار التغير في الأنثروبي عند ثبوت T و P وعدم حصول تفاعل كيميائي كآلاتي:
 s_1, s_2 أنثروبي الغازين الأول والثاني على التوالي.

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

ومادامت قيمة كل من x_1, x_2 أقل من الواحد (لأنها كسر مولي) فإن القيمة اللوغارتمية لها سالبة وعند ضربها بالقيمة السالبة ($-R$) تصبح ΔS قيمة موجبة وهذا يؤكد كون عملية مزج غازين تتم بصورة تلقائية.

مثال/ مزج 3 mol من غاز النيتروجين مع 5 mol من غاز الهيدروجين عند ضغط 1 atm ودرجة 25 °C ، افترض ان سلوك هذين الغازين سلوكاً مثالياً، احسب انثروبي المزج.

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2}} = \frac{3}{3 + 5} = 0.375$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{5}{5 + 3} = 0.625$$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$= -8.314(3 \times \ln 0.375 + 5 \times \ln 0.625) = 5.2925 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

دورة كارنوت The Carnot Cycle

تعد الخطوة التي قام بها العالم الفرنسي الشاب سادي كارنوت Sadi Carnot عام ١٨٢٥ من أهم الخطوات باتجاه القانون الثاني للترموديناميك حيث قام بتفسير آلية عمل الماكينة البخارية التي تم تصميمها من قبل المهندس الأسكتلندي جيمس واط James Watt (١٧٣٦ - ١٨١٩). إن أول ظهور للماكينة البخارية كان بإسطوانة واحدة مع مكبس حيث يقوم البخار المتولد عنه دخوله الإسطوانة بتحريك المكبس باتجاه الخارج وبعد أن يتم تبريد الإسطوانة يتحرك المكبس بالاتجاه المعاكس (إلى الداخل).

هنالك فقدان كبير بالحرارة بمثل هذا النوع من المكائن حيث لم تتعد كفاءتها هذا النوع ١%. إن الابتكار العظيم للعالم واط هو استخدام إسطوانتين مربوطتين مع بعضهما حيث تكون أحدهما بدرجة حرارة البخار وتبقى الأخرى باردة، وبهذه الطريقة تم زيادة كفاءة الماكينة إلى حوالي ١٨%.

لقد كانت مساهمة كارنوت النظرية كبيرة جداً حيث أوضح بأن الشغل المنجز من قبل الماكينة يعتمد على انتقال الحرارة من درجة حرارة عالية (T_h) إلى درجة حرارة واطئة (T_c). ثم التعبير عن نوع مثالي للماكينة حيث يتم استخدام رجوعية تامة وبذلك تكون كفاءة الماكينة في حالتها العظمى عندما تعمل بين درجتين حراريتين مختلفتين.

إذا افترضنا إن مول واحد من غاز مثالي داخل إسطوانة مزودة بمكبس وتحت ضغط ابتدائي P_1 وحجم ابتدائي V_1 ودرجة حرارة ابتدائية T_h . الشكل ٥-١١ يمثل رسم الضغط مقابل الحجم لدورة كارنوت حيث تجري أربعة عمليات رجوعية بالنظام:

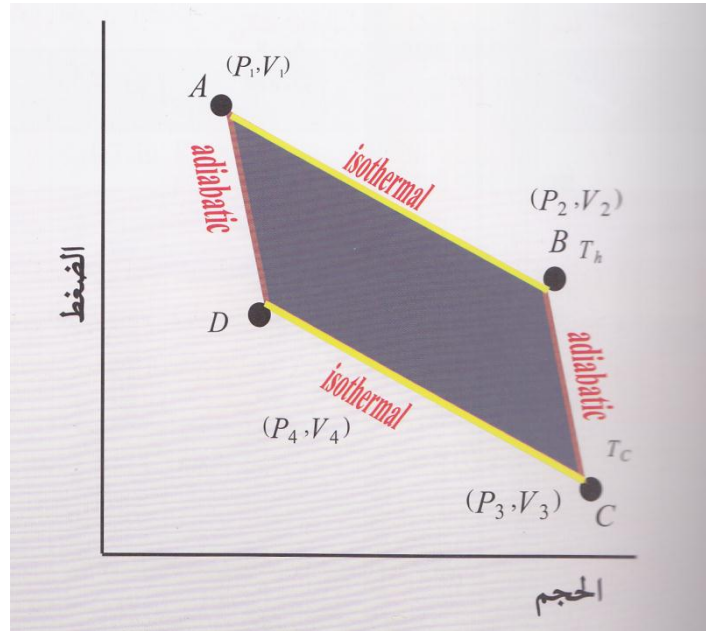
الخطوة الأولى: يجري التحول من الحالة A إلى الحالة B عبر عملية تمدد للغاز بتمائل حراري Isothermal Expansion حيث يتم تغيير الضغط والحجم إلى P_2 و V_2 على التوالي مع بقاء درجة الحرارة ثابتة (T_h)، حيث يمكننا أن نتخيل بأن الإسطوانة مغمورة بسائل درجة حرارته تساوي T_h .

الخطوة الثانية: تتضمن حصول تمدد أديباتيكي (دون انتقال حرارة من وإلى النظام) ويمكن لهذه العملية أن تحصل بإحاطة الإسطوانة بمواد عازلة. بما إن الغاز سينجز شغلاً خلال عملية

التمدد ولا يوجد هنالك تغيير بدرجة الحرارة، لذلك فإن درجة الحرارة يجب أن تنخفض إلى T_c ويتغير الضغط والحجم إلى P_3 و V_3 على التوالي.

الخطوة الثالثة: يتم انضغاط الغاز بعملية التماثل الحراري Isothermal Compression وعند درجة الحرارة T_c ليصبح الضغط والحجم P_4 و V_4 على التوالي.

الخطوة الرابعة: وتتضمن إنجاز شغل على النظام وعدم السماح بتغيير في كمية الحرارة، و يحصل ذلك بارتفاع درجة الحرارة من T_c إلى T_h ويعود الضغط والحجم إلى حالتها الأولى P_1 و V_1 على التوالي.



مخطط دورة كارنوت

حساب الشغل والطاقة الداخلية وكمية الحرارة لدورة كارنوت:

١. الخطوة الأولى: (A→B)

وهي خطوة تمدد الغاز بعملية رجوعية وبتماثل حراري (أيزوثيرمي) Reversible Isothermal Expansion عند درجة حرارة T_h وعليه فإن التغير بالطاقة الداخلية يساوي صفر.

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$$

$$W_{A \rightarrow B} = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وبتطبيق القانون الأول للدينامية الحرارية (قانون حفظ الطاقة):

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B}$$

وعليه فإن:

$$q_{A \rightarrow B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

٢. الخطوة الثانية: (B→C)

تتضمن هذه الخطوة عملية تمدد رجوعي أديباتيكي Reversible Adiabatic Expansion يضمن حصول العملية الأديباتيكية. بما إن العملية أديباتيكية فإن:

$$q_{A \rightarrow B} = 0$$

وكما أوضحنا سابقاً، إنه بالعمليات الأديباتيكية يكون التغير بالطاقة الداخلية لمول واحد من الغاز وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta U = C_v(T_c - T_h)$$

لذلك فإن التغير بالطاقة الداخلية بالخطوة (B→C) سيكون كما يأتي:

$$W_{(B \rightarrow C)} = C_v(T_c - T_h)$$

٣. الخطوة الثالثة: (C→D)

وتتضمن هذه الخطوة وضع الإسطوانة في حمام حراري درجة حرارته T_c وضغط الغاز رجوعياً حتى يصبح حجمه V_4 وضغطه P_4 . بما إن العملية هي عملية تماثل حراري أيزوثيرمية فإن:

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = 0$$

والشغل المنجز على النظام يساوي:

$$W_{C \rightarrow D} = -RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

إن قيمة الشغل موجبة وذلك لأن $V_3 > V_4$. وحسب القانون الأول للثرموديناميك فإن:

$$q_{C \rightarrow D} = -RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

٤. الخطوة الرابعة: (D→A):

يتم ضغط الغاز رجوعياً وبعملية أديباتيكية لذلك فإن قيم q ستكون صفر:

$$q_{D \rightarrow A} = 0$$

$$\Delta U_{(D \rightarrow A)} = C_v (T_h - T_c)$$

$$W_{(D \rightarrow A)} = C_v (T_h - T_c)$$

$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

$$= 0 + C_v(T_c - T_h) + 0 + C_v(T_h - T_c) = 0$$

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

وحيث ان W_2 و W_4 متساويتان عددياً ومختلفتان بالاشارة فأنهما يلغيان بعضهما البعض وبذلك يكون الشغل الكلي المنجز خلال الدورة يساوي:

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_3$$

$$= -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + (-RT_c \ln \frac{V_4}{V_3})$$

الماكنة الحرارية والمضخة الحرارية

الفرق ما بين الماكنة الحرارية Thermal Engine والمضخة الحرارية Thermal Pump الماكنة الحرارية تنتج شغلاً من انتقال الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد. والمضخة الحرارية هي ماكنة حرارية تعمل بالعكس ويتم فيها تحويل الحرارة من جسم بارد إلى جسم حار بعد أن يتم بذل شغل عليها.

كفاءة الماكنة Efficiency of Engine

تعرف كفاءة الماكنة حسب المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{W_{\text{max}}}{q_h}$$

حيث تمثل ε كفاية الماكنة.

نرى من المعادلة اعلاه بأنه كلما كان الشغل المنجز من قبل النظام أكبر بالنسبة للحرارة المجهزة له من قبل الخزان الحار (Hot Reservoir) كلما كانت الكفاءة عالية بالنسبة للماكنة. بإمكاننا أن نحسب كفاءة المكائن وذلك باستخدام التحولات الحرارية فقط وبذلك يحسب الشغل المنجز من قبل الماكنة بحساب الفرق بين الحرارة المجهزة للنظام بواسطة الخزان الحار والحرارة العائدة للخزان البارد:

$$\varepsilon = \frac{q_h - q_c}{q_h} = 1 - \frac{q_c}{q_h}$$

القانون الثاني للثرموديناميك يفرض بأن كل المكائن رجوعية لها نفس الكفاية بغض النظر عن تركيبها أو بنيتها.

وكفاءة ماكنة كارنوت تحسب وفق المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

علل: لا توجد ماكنة تكون كفاءتها 100% .

ج: لان ذلك يتطلب مستودع حراري درجة حرارته صفر مطلقه (T_c) ومن المستحيل الوصول الى تلك الدرجة.

مثال/ ماكنة كارنوت تعمل بين درجة حرارة 500°C و 0°C باستعمال مول واحد من غاز مثالي احادي الذرة وكان الحجم الابتدائي 0.01 m^3 والحجم النهائي 0.1 m^3 احسب كل من ΔU , W , q , V_4 , V_3 لكل خطوة ثم احسب q , W , ΔU الكلية.

الخطوة الاولى

$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 8.314 \times 773 \times \ln(0.1/0.01) = -14.8 \text{ KJ}$$

$$q = 14.8 \text{ KJ}$$

الخطوة الثانية:

$$q_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = nC_V(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (273 - 773) = -6.24 \text{ KJ}$$

$$W_2 = -6.24 \text{ KJ}$$

الخطوة الثالثة

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{273}{773} = \left(\frac{0.1}{V_3}\right)^{1.67-1}$$

$$V_3 = 0.43 \text{ m}^3$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \Leftrightarrow \frac{773}{273} = \left(\frac{V_4}{0.1}\right)^{1.67-1}$$

$$V_4 = 0.045 \text{ m}^3$$

$$W_3 = -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} = -1 \times 8.314 \times 273 \times \ln(0.045 / 0.43) = 5.13 \text{ KJ}$$

$$q = -5.138 \text{ KJ}$$

الخطوة الرابعة

$$q_4 = 0$$

$$\Delta U_4 = nC_V(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (773 - 273) = 6.24 \text{ KJ}$$

$$W_2 = 6.24 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 - 6.24 + 0 + 6.24 = 0$$

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= -14.8 + (-6.24) + 5.138 + 6.24 = -9.662 \text{ KJ}$$

$$\varepsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times 100 = \frac{773 - 273}{773} \times 100 = 64.68\%$$

ربط القانون الاول بالقانون الثاني في الدينامية الحرارية

$$dU = \underline{d}q - \underline{d}w$$

$$C_V dT = T dS - P dV$$

بالقسمة على T

$$T dS = C_V dT + P dV$$

$$+ R \ln \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{وعند اخذ التكامل يصبح}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{عند ثبوت الحجم}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{عند ثبوت درجة الحرارة}$$

وباستخدام العلاقة $C_p - C_V = R$ و $V = RT/P$ والتعويض عنهما في المعادلة*:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = (C_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \left[\frac{RT_2}{P_2} / \frac{RT_1}{P_1} \right]$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

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

$$\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{عند ثبوت } T$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{عند ثبوت } P$$

القانون الثالث في الدينامية الحرارية:

لكل مادة انتروبي محدد القيمة ، ولكن بدرجة الصفر المطلق يمكن ان يصبح الانتروبي صفرا، وهو يصبح كذلك فعلا في مادة تامة البلورية . المواد الصلبة تامة النقاوة التي تصل في الصفر المطلق (0K) الى اقصى حالات النظام بحيث يختفي اي اثر لما يسمى بعدم الانتظام اي ان $S=0$ عند الصفر المطلق.

قاندنا القانون الاول لمفهوم الطاقة الداخلية في حين افادنا القانون الثاني الى مفهوم الانتروبي . اما القانون الثالث فلم يأت بمفهوم جديد ولا يوجد دليل قاطع لهذا القانون لاستحالة الوصول لدرجة الصفر المطلق ، بل ان بعض العلماء يترددون بتسميته بقانون في الدينامية الحرارية .

يمكن ايجاد الانتروبي لاية مادة في درجة الحرارة T وضغط معين باستخدام العلاقة :

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{Cp}{T} dT = \int_0^T Cp \ln T$$

$$S_T = \int_0^T Cp \ln T \quad \text{وعند } T=0 \text{ يكون } S=0 \text{ و عليه فان}$$

اي ان اهمية القانون الثالث تحقق امكانية استخدامه لحساب القيم المطلقة للانتروبي للمواد النقية من القياسات المختبرية فقط .

وهذه القيم المطلقة للانتروبي موجودة عادة في جداول عند درجات حرارة معينة وتستخدم لحساب مقدار التغير في الانتروبي المصاحب للتفاعلات الكيميائية.

$$\Delta S_r^0 = \sum_p \Delta S - \sum_R \Delta S$$

القانون الصفري في الدينامية الحرارية:

اذا اخذنا ثلاثة مجاميع A و B و C وكان A في توازن حراري مع C وكان B في توازن مع C فإن A, B يكونان في توازن حراري ايضا.

دالات الطاقة الحرة:

Gibbs Free Energy

طاقة جيبس الحرة: (G)

دالة ثرموديناميكية جديدة ابتدعها العالم Gibbs وتصف حالة النظام عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة .

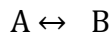
وتكتب العلاقة الرياضية لها وبالنسبة الى تغير ملحوظ في قيمة G كالاتي:

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

حيث ΔH يمثل مقدار التغير في المحتوى الحراري للتفاعل

ΔS يمثل مقدار التغير في الانتروبي للتفاعل

وهذه العلاقة مهمة لحساب مقدار التغير في قيمة اي من هذه الدوال الثلاثة من معرفة التغير في الدالتين الاخرتين عند ثبوت درجة الحرارة .



لتفاعل :

يستفاد من دالة طاقة جيبس الحرة لمعرفة حدوث التفاعل كيميائيا او فيزيائيا او الانتقال من حالة A الى حالة B

$$\Delta G = -(ve)$$

يسير التفاعل من اليسار الى اليمين تلقائيا

$$\Delta G = 0$$

حالة اتزان

$$\Delta G = +(ve)$$

من اليمين الى اليسار

تدلنا ΔH ان كانت سالبة ان التفاعل باعث للحرارة وان كانت موجبة فان التفاعل ماص للحرارة ولكن لا تخبرنا عن امكانية حدوث التفاعل او عدمه والاعتقاد خاطيء بان كل تفاعل يولد حرارة يجري تلقائيا .

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

ان المعادلة :

تعطينا ان هناك مؤشرين هما الانتالبي والانتروبي يعملان معا ليحددوا امكانية حدوث التفاعل ام لا وليس عامل الانتالبي لوحده او عامل الانتروبي لوحده.

ان انخفاض المحتوى الحراري ($\Delta H < 0$) وزيادة الانتروبي ($\Delta S > 0$) في ان واحد سيعملان على حدوث التفاعل تلقائيا ($\Delta G < 0$) ولكن هذا الاحتمال يقع ضمن اربعة احتمالات يمكن وقوعها حسب الجدول الاتي:

H	S	G	
-	+	-	التفاعل تلقائي
+	-	+	التفاعل لن يحدث ابدا
-	-	$G < 0$	عندما تكون T منخفضة
+	+	$G < 0$	عندما تكون T مرتفعة

اي ان ΔH و ΔS ودرجة الحرارة يعملان سوياً لحدوث التفاعل تلقائياً ام لا .

تغيرات طاقة جيبس الحرة مع الضغط ودرجة الحرارة:

$$G = H - TS$$

التعريف الرياضي لدالة جيبس (G)

$$H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = du + pdv + vdp - TdS - SdT$$

من القانون الاول الترموديناميكي

$$du + pdv = dq + TdS$$

بالتعويض

$$dG = TdS + vdp - TdS - SdT$$

$$dG = vdp - SdT$$

بالتفاضل بالنسبة ل T مع بقاء الضغط ثابتاً :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

اما عند التفاضل بالنسبة الى الضغط مع ثبوت T

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$dG = Vdp \quad \text{ويمكن كتابتها :}$$

$$\int_{G1}^{G2} dG = \int_{P1}^{P2} VdP \quad \text{وبالتكامل :}$$

$$V = nRT / p \quad \text{وللغاز المثالي:}$$

$$G2 - G1 = \Delta G = \int_{p1}^{p2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \int_{p1}^{p2} \frac{dp}{p}$$

$$\Delta G = nRT \ln p2/p1$$

$$W_{max} = -nRT \ln p2/p1 \quad \text{هذه العلاقة تشبه تماما العلاقة:}$$

$$\Delta G = W_{max}$$

طاقة هلمهولتز الحرة : Helmholtz Free Energy(A)

تصف هذه الدالة حالة النظام عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة ويرمز لها بالرمز A وتعرف رياضيا بالعلاقة التالية :

$$A = U - TS$$

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

ولتغير ملحوظ بثبوت T

$$dA = dU - TdS$$

ولتغير متناه في الصغر

$$dU = q + W$$

$$q = TdS$$

وباستخدام القانون الاول الترموديناميكي

$$dA = TdS + W_{rev} - TdS$$

$$dA = W_{rev}$$

تعني هذه المعادلة ان التغير في A (dA) يساوي الشغل الاعظم الذي ينجزه النظام.

تغيرات طاقة هلمهولتز الحرة مع درجة الحرارة :

$$A=U-TS$$

$$dA=dU-TdS-SdT$$

$$dU-TdS=-dW=-PdV$$

$$dA=-PdV-SdT$$

$$dA=-SdT$$

بثبوت الحجم

وبتفاضل هذه المعادلة بثبوت الحجم ونسبة الى dT :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S$$

وبتفاضل نسبة الى dV وبثبوت T:

$$(\partial A/\partial V)_T = -P$$

$$dA=-PdV$$

ويمكن كتابتها :

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{ وبالتكامل}$$

$$P=nRT/V$$

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = \int_{V_1}^{V_2} nRT dV/V$$

$$A_2-A_1=\Delta A=-nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وهذه العلاقة تشبه تماما علاقة الشغل الاعظم المنجز بثبوت درجة الحرارة.

علاقات ماكسويل Maxwell Relations:

اشتقاق العلاقات الرياضية بين الكميات الديناميكية الحرارية المختلفة مع الأخذ بنظر الاعتبار العمليات العكسية المتضمنة على شغل ضغط- حجم في أنظمة مغلقة فيها تفاعلات كيميائية.
القانون الأول:

$$dU = dq - dW$$

القانون الثاني:

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

بربط المعادلتين نحصل على:

$$dU = TdS - PdV$$

حيث إن:

$$dW = PdV$$

وتسمى هذه المعادلة بالعلاقة التفاضلية للطاقة الداخلية (U).

ويمكن الحصول على العلاقات التفاضلية لـ A, G, H من تعاريفها وكما مبين أدناه:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

وبما إن:

$$dU = TdS - PdV$$

وبتعويضها بالمعادلة السابقة:

$$dH = TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

.....

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

.....

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

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

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

$$dG = VdP - SdT$$

وبذلك تكون لدينا المعادلات النهائية الأربع التالية:

$$dU = TdS - PdV \dots\dots (1)$$

$$dH = TdS + VdP \dots\dots (2)$$

$$dA = -PdV - SdT \dots\dots (3)$$

$$dG = VdP - SdT \dots\dots (4)$$

تسمى هذه المعادلات الأربعة أحياناً بالمعادلات الأساسية للديناميكة الحرارية ومن الممكن أن تكتب بالتعبير الرياضي للتفاضل التام وكما مبين أدناه:

$$Z = f(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

إذا كان dz في المعادلة أعلاه تفاضلاً تاماً ويمثل بواسطة:

$$dz = Mdx + Ndy$$

كان تفاضلها المتعارض (cross- derivative) متساوياً، أي بمعنى آخر

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

وبتطبيق هذه العلاقة على المعادلات من (١-٤) تنتج علاقات ماكسويل

$$1. \text{ علاقة ماكسويل للطاقة الداخلية} \dots \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v$$

$$2. \text{ علاقة ماكسويل للأنتالبي} \dots \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$3. \text{ علاقة ماكسويل لدالة هلمهولتز الحرة} \dots \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$4. \text{ علاقة ماكسويل لدالة طاقة كيبس الحرة} \dots \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

مثال/ مول من غاز مثالي بدرجة 27°C يتمدد عند ثبوت درجة الحرارة وبصورة عكسية من 10atm إلى 1atm احسب كل من:

$$\Delta S, \Delta A, \Delta G, \Delta H, \Delta U, W, q$$

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -1 * (8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}) (300k) \ln \frac{10}{1}$$

$$W = -5746 J / mol$$

بما إن درجة الحرارة ثابتة فإن كل من $\Delta H=0$, $\Delta U=0$, أي إن:

$$q=-W, q=5746J/mol$$

$$\Delta G = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -1 * (8.314 J \cdot mol^{-1}) (3000) \ln \frac{10}{1}$$

$$\Delta G = -5746 J / mol$$

$$\Delta A = W = -5746 J / mol$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5746 J \cdot mol^{-1}}{300k} = 19.14 J / mol \cdot k$$

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

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

$$= \frac{0 - (-5746 J / mol)}{300k}$$

$$= \frac{+5746}{300} = 19.14 J k^{-1} mol^{-1}$$

مثال/ مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة تحت ضغط 1atm بدرجة حرارة 273k تمدد أديباتيكياً ضد ضغط خارجي مقداره 0.315 حتى تضاعف حجمه، احسب:
 أ. مقدار الشغل المنجز.
 ب. درجة الحرارة النهائية بعد التمدد الأديباتيكي.
 ج. التغير في الطاقة الداخلية للغاز.

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = 1 * (8.314) (273) / 1 \times 10^5$$

$$V_1 = 0.0227 m^3 \cdot mol^{-1}$$

$$W = -P_{ext} (2V_1 - V_1)$$

$$= -(0.315 \times 10^5 Pa) (0.0227 m^3 \cdot mol^{-1})$$

$$W = -715.4 J / mol$$

بما إن العملية أديباتيكية، $q=0$ ، وعليه فإن:

$$\Delta U = W = -715.4 J/mol$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

بما إن الغاز أحادي الذرة فإن:

$$C_v = \frac{3}{2} * 8.314 \Leftrightarrow C_v = \frac{3}{2} R$$

$$-715.4 = \frac{3}{2} * 8.314 \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{-715.4}{\frac{3}{2} * 8.314} = -57.4 K$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 273 + (-57.4) = 215.8 K$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = C_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} * 8.314 (215.8 - 273)$$

$$= -57.2 J / mol$$

بما إن درجة الحرارة ثابتة ولدينا السلوك المثالي لكل من الغازين فيترتب على ذلك:

$$\Delta H = 0, \Delta V = 0$$

اعتماد طاقة كيبس على درجة الحرارة :Energy Dependence of The Gibbs free on the temperature

ان تغير طاقة كيبس مع درجة الحرارة هي احدى العمليات الكيميائية المهمة

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$G = H - TS$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G - H}{T}$$

ويمكن اعادة كتابة هذه المعادلة بالشكل التالي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P = \frac{-H}{T^2}$$

ومن تفاضل G/T مع T وبثبوت P نحصل على معادلة على الشكل التالي:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

وبمقارنة هذه المعادلة بالمعادلة السابقة ينتج:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

تسمى هذه المعادلة بمعادلة كيبس-هلمهولتز وتطبق على التغيرات التي تحصل في الزخم كيميائية كانت او فيزيائية، وبذلك يمكن اعادة صياغة المعادلة للحالة الابتدائية والنهائية للنظام،

$$\Delta G = G_f - G_i \text{ حيث}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

ويمكن كتابتها للمواد المتفاعلة والناجمة في حالتها القياسية على الشكل التالي:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) \right]_P = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$$

الجهد الكيميائي للغاز المثالي : Chemical potential of an ideal gas

يكون الغاز في حالته القياسية عندما يكون تحت ضغط 1atm ودرجة 0°C وتعتمد طاقة كيبس على ضغط الغاز من خلال المعادلة الآتية:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

وعند الظروف القياسية P_1 يساوي 1 atm و G_1 تساوي G° وعندها يمكن ان تستبدل بـ P_2 الرمز العام P حيث الطاقة الحرة لمول واحد من غاز مثالي تساوي $G_m(P)$ ، وبذلك تصبح المعادلة على الشكل التالي:

$$G_m(P) - G^\circ = nRT \ln P$$

$$G_m(P) = G^\circ + nRT \ln P$$

ويرمز لطاقة كيبس المولارية بالرمز μ ويدعى بالجهد الكيميائي chemical potential وبذلك تصبح المعادلة:

$$\mu(P) = \mu^\circ + nRT \ln P$$

في الانظمة الميكانيكية يمكن التنبؤ بسير العمليات التلقائية من قياس الجهد الذي تبذله الجزيئات من حولها وهذا ما يحدث ايضاً للتفاعل الكيميائي. ان الطاقة الحرة المولارية تلعب الدور الذي يلعبه الجهد في الانظمة الميكانيكية اذا جرت العمليات في هذه الانظمة بثبوت الضغط ودرجة الحرارة.

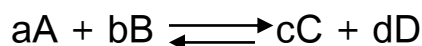
الكيمياء الفيزيائية
المرحلة الثانية / قسم الكيمياء
د. زينب وجدي أحمد
كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم
جامعة بغداد

الاتزان الكيميائي

العلاقة الرياضية بين K_p و K_c :

يمكن استبدال الكتل الفعالة بالفاعلية او التركيز او الضغط لايجاد ثابت الاتزان تبعاً لنوعية التفاعل الذي يحصل فيه الاتزان مما يؤدي الى الحصول على تعابير مختلفة لثابت الاتزان.

ان ثابت التوازن الثرموديناميكي K_{ther} ويعبر عنه في بعض الاحيان K_a هو ثابت حقيقي بالنسبة للتفاعلات التي تحصل عند درجة حرارة ثابتة ان ثابت التوازن K يمكن ان يكون K_p أو K_c وفي هذه الحالة لا يستخرج ثابت التوازن بالاعتماد على قيمة معامل الفعالية والتي تعتمد اساساً على الضغوط الجزيئية للغازات الداخلة في التفاعل، ولايجاد العلاقة بين K_p و K_c نفترض التفاعل التالي:



وعند العودة للقانون العام للغازات المثالية:

$$PV=nRT$$

وبتعبير اخر:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$
$$= [A]RT$$

وبتطبيق قانون ثابت الاتزان الخاص بالضغط K_p نحصل على الاتي:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$
$$= \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}}$$

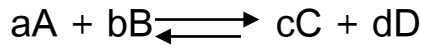
$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn : الفرق بين مجموع مولات المواد الناتجة ومجموع مولات المواد المتفاعلة للغازات.

طاقة كيبس والاتزان الكيميائي:

تعرف طاقة كيبس بانها الدالة المختصة بمعالجة حالة الاتزان التي تتحرك نحوها العملية التي يتضمنها التفاعل الكيميائي، وتسمى عادة بطاقة كيبس الحرة. يمكن من خلال قيمة ΔG الكلية الاستدلال على اتجاه التفاعل الكيميائي، فاذا كانت قيمتها سالبة فذلك يعني ان التفاعل يسير باتجاه تكوين النواتج، وفي حالة كون قيمتها موجبة فأن ذلك يعني ان التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس. ولدراسة علاقة كيبس بالاتزان الكيميائي، نأخذ التفاعل الاتي:



وعليه فأن التغير بطاقة كيبس عند أي درجة حرارية للتفاعل يعبر عنها بالمعادلة:

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

ان التفاعل الكيميائي يحدث تلقائياً في البداية بين المواد المتفاعلة ويكون التفاعل مصحوباً بنقصان في دالة كيبس الحرة حتى يصل الى حالة الاتزان (عند ثبوت درجة الحرارة والضغط) ثم بعد ذلك يبدأ التفاعل العكسي الذي يصبح تلقائياً بعد هذه النقطة مصحوباً بزيادة في دالة كيبس عند بقاء نفس الظروف.

حيث يعبر عن G_P و G_R عن طاقة كيبس للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة على التوالي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

حيث a تمثل الفعالية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فأن:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

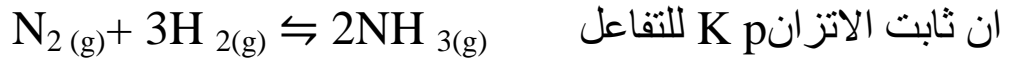
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ - RT \ln K_{aq}$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

وتسمى هذه المعادلة الاخيرة بمعادلة فان ت هوف Vant Hoff Equation وهي من المعادلات الترموديناميكية المهمة.

مثال :



هو 1.64×10^{-4} عند درجة $400^\circ C$ و 0.144×10^{-4} عند $500^\circ C$ احسب متوسط حرارة التكوين لمول واحد من الامونيا من عناصره في هذا المدى من درجات الحرارة .

$$T_1 = 400^\circ C = 400 + 273 = 673 \text{ K}$$

$$T_2 = 500^\circ C = 500 + 273 = 773 \text{ K}$$

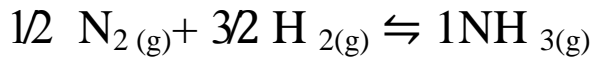
$$(K_p)_1 = 1.64 \times 10^{-4}$$

$$(K_p)_2 = 0.144 \times 10^{-4}$$

$$\ln \frac{KP_2}{KP_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\Delta H^\circ = -25140 \text{ cal}$$

$$\Delta H^\circ_f = \frac{\Delta H_f}{2} = \frac{-25140}{2} = -12570 \text{ cal}$$



التوازن ما بين طورين (معاداة كلايرون):

ان العلاقة بين المتغيرات في اتزان ما بين اطوار الانظمة احادية التكوين مثلا السائل والبخار ، والصلب والبخار ، والصلب والسائل ، والتوازن بين الاطوار البلورية ، يمكن الحصول من العلاقة الديناميكية الحرارية وهي تعرف بمعادلة كلايرون . نأخذ نظام متوازن ذي طورين على النحو :

$$A \rightleftharpoons B$$

يمكن كتابة العلاقة

$$dG_A = V_A dp - S_A dT \text{ للطور A}$$

$$dG_B = V_B dp - S_B dT \text{ للطور B}$$

$$dG_A = dG_B \quad \text{وبما ان الطورين في حالة اتزان اي ان:}$$

$$V_B dp - S_B dT = V_A dp - S_A dT$$

$$V_B dp - V_A dp = S_B dT - S_A dT$$

$$dp (V_B - V_A) = dT (S_B - S_A)$$

بإعادة ترتيب المعادلة:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{SB-SA}{VB-VA} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ΔS : تغير الانتروبي في النظام ذي الطورين عندما يتحول مول واحد من الطور A الى مول واحد من الطور B.
 ΔV : التغير في الحجم المولي للنظام . و VA و VB يمثلان الحجم المولي للطورين A,B .

ولما كان $\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$ وبإدخال قيمة ΔS في المعادلة

$$\frac{dP}{dT} = \frac{SB-SA}{VB-VA} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(VB-VA)} \quad \text{ينتج}$$

هذه المعادلة تمثل تغير التوازن في نظام متوازن ذي طورين بتأثير درجة الحرارة .

معادلة كلازيوس كلايرون :

ان معادلة كلايرون يمكن وضعها بشكل اكثر ملائمة للتطبيق لاتزان التبخر والتسامي التي يكون فيها احد الطورين غازيا . $\Delta V = V_g - V_l$. بما ان الحجم المشغول في الحالة الغازية يكون اكبر بكثير منه في الحالة السائلة بمعنى اخر $V_g \gg V_l$ و عليه يمكن اهمال V_l وندئذ يمكن كتابة معادلة

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_v} \quad \text{كلايرون بالصيغة الاتية :}$$

وبافتراض ان بخار السائل يسلك سلوك الغاز المثالي فإنه : $V_v = RT/P$ بالتعويض

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\left(\frac{RT}{P}\right)} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

تكامل معادلة كلازيوس كلابيرون:

١- التكامل بحدود

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_v}{R} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

اما اذا تم التكامل بشكل عام

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{R} \frac{1}{T} + \text{constant}$$

مثال : يبلغ معدل حرارة تبخر الماء في المدى الحراري من 90°C الى 100°C 542 cal/g . احسب ضغط بخار الماء بدرجة 90°C اذا كان ضغط بخار الماء 76 cm Hg بدرجة 100°C .

$$P_1 = ? \text{ cm Hg}, T_1 = 90 + 273 = 363 \text{ K}$$

$$P_2 = 76 \text{ cm Hg}, T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$\Delta H_v = 54 \times 18 = 972 \text{ cal/mol}$$

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

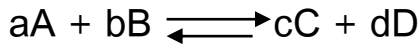
$$\ln \frac{76}{P_1} = \frac{972}{1.987} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373} \right)$$

$$P_1 = 52.9 \text{ cm Hg}$$

العلاقة الرياضية بين K_p و K_c :

يمكن استبدال الكتل الفعالة بالفاعلية او التركيز او الضغط لايجاد ثابت الاتزان تبعاً لنوعية التفاعل الذي يحصل فيه الاتزان مما يؤدي الى الحصول على تعابير مختلفة لثابت الاتزان.

ان ثابت التوازن الترموديناميكي K_{ther} ويعبر عنه في بعض الاحيان K_a هو ثابت حقيقي بالنسبة للتفاعلات التي تحصل عند درجة حرارة ثابتة ان ثابت التوازن K يمكن ان يكون K_p أو K_c وفي هذه الحالة لا يستخرج ثابت التوازن بالاعتماد على قيمة معامل الفعالية والتي تعتمد اساساً على الضغوط الجزئية للغازات الداخلة في التفاعل، ولايجاد العلاقة بين K_p و K_c نفترض التفاعل التالي:



وعند العودة للقانون العام للغازات المثالية:

$$PV=nRT$$

وبتعبير اخر:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$
$$= [A]RT$$

وبتطبيق قانون ثابت الاتزان الخاص بالضغط K_p نحصل على الاتي:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$
$$= \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}}$$

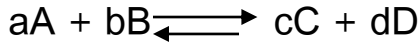
$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn : الفرق بين مجموع مولات المواد الناتجة ومجموع مولات المواد المتفاعلة للغازات.

طاقة كيبس والاتزان الكيميائي:

تعرف طاقة كيبس بانها الدالة المختصة بمعالجة حالة الاتزان التي تتحرك نحوها العملية التي يتضمنها التفاعل الكيميائي، وتسمى عادة بطاقة كيبس الحرة. يمكن من خلال قيمة ΔG الكلية الاستدلال على اتجاه التفاعل الكيميائي، فاذا كانت قيمتها سالبة فذلك يعني ان التفاعل يسير باتجاه تكوين النواتج، وفي حالة كون قيمتها موجبة فأن ذلك يعني ان التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس. ولدراسة علاقة كيبس بالاتزان الكيميائي، نأخذ التفاعل الاتي:



وعليه فأن التغير بطاقة كيبس عند أي درجة حرارية للتفاعل يعبر عنها بالمعادلة:

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

ان التفاعل الكيميائي يحدث تلقائياً في البداية بين المواد المتفاعلة ويكون التفاعل مصحوباً بنقصان في دالة كيبس الحرة حتى يصل الى حالة الاتزان (عند ثبوت درجة الحرارة والضغط) ثم بعد ذلك يبدأ التفاعل العكسي الذي يصبح تلقائياً بعد هذه النقطة مصحوباً بزيادة في دالة كيبس عند بقاء نفس الظروف. حيث يعبر عن G_P و G_R عن طاقة كيبس للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة على التوالي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

حيث a تمثل الفعالية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فأن:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

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

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ - RT \ln K_{aq}$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

وتسمى هذه المعادلة الاخيرة بمعادلة فان ت هوف Vant Hoff Equation وهي من المعادلات الترموديناميكية المهمة.

علاقة تروتون الوصفية: Empirical Troutons Relationship

في عام ١٨٨٤ وضع العالم الفيزيائي الأيرلندي فريدلج توماس تروتون (١٨٦٣-١٩٢٢) المعادلة الآتية:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = 88 JK^{-1} \dots\dots(23)$$

يمكن باستخدام هذه المعادلة من حساب انثالبية التبخر للسائل عند معرفة درجة غليانه.

تسمى أحياناً بقاعدة تروتون Troutons rule وتتص قاعدة تورتون على: (أنثروبي التبخر لمعظم السوائل لها نفس القيمة وتتراوح ما بين ٨٧-٨٨ جول. كلفن^{-١} مول^{-١}).

ويعبر عنها كذلك بالمعادلة الآتية:

$$\Delta \bar{S}_{vap} = 10.5R \dots\dots\dots(24)$$

تطبيق معادلة تروتون على معظم السوائل التي ترتبط جزيئاتها بقوى التجاذب الاعتيادية، أما السوائل التي يكون لها قوى أخرى لتماسك جزيئاتها إضافة إلى القوى الاعتيادية فإن درجة غليانها ستكون عالية ولا يمكن أن تطبق معادلة تروتون عليها. فالكحولات والماء والأمونيا وغيرها من السوائل لها عزوم مزدوجات قطب كبيرة وهذه تضيف طاقة أخرى لفصل الجزيئات عند تحويلها إلى الطور البخاري. أضف إلى ذلك إن بعض السوائل الأخرى مثل الهيليوم والهيدروجين والذين يغليان بدرجة حرارة واطئة جداً (أعلى بقليل من الصفر المطلق) فإنها أيضاً تظهر حيوداً كبيراً عن معادلة تروتون. حامض الخليك والأحماض الكاربوكسيلية الأخرى كذلك تظهر حيوداً عن المعادلة وذلك لأن بخارها يحتوي على جزيئات مزدوجة.

الجدول الآتي يوضح انثاليات التبخر وانتروبي التبخر ودرجة الغليان لبعض السوائل المعروفة.

المادة	درجة الغليان / كلفن	انثالية التبخر / جول مول ⁻¹	انتروبي التبخر جول / كلفن ⁻¹ مول ⁻¹
He	4.20	84	19.60
H ₂	20.38	904	44.35
N ₂	77.33	1777	72.13
O ₂	90.18	6820	75.60
H ₂ O	373.15	40656	108.95
SO ₂	263.13	24916	94.68
CH ₄	111.16	8180	73.26
C ₂ H ₆	184.52	14715	79.75
CH ₃ OH	337.85	32270	164.39
C ₆ H ₆	352.25	30760	87.07
C ₇ H ₈	383.77	33480	87.19
CH ₃ COOH	391.42	24350	61.92

إتزانات الأطوار

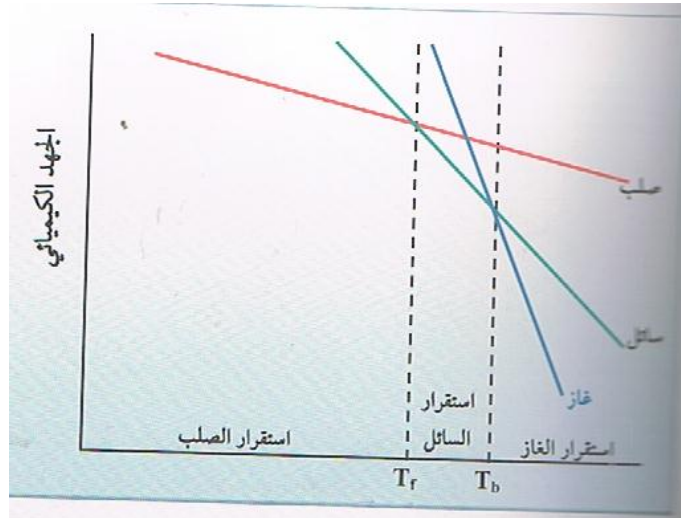
Phase Equilibriums

يعرف الطور بأنه ذلك الجزء من النظام الذي يتصف بالتجانس كيميائياً وفيزيائياً، وينفصل عن باقي الأجزاء المتجانسة الأخرى من النظام بواسطة حدود سطحية واضحة.

أستقرارية الأطوار Stability of Phases

عندما تكون المادة في حالة اتزان فإن الجهد الكيميائي لعينة من هذه المادة يكون مشابهاً لجميع الأجزاء.

وفي الشكل ١ والذي يعبر عن التغير في الجهد الكيميائي بتغير درجة الحرارة، نلاحظ إن الطور الذي يكون الجهد الكيميائي فيه أقل هو الأكثر استقراراً في درجة حرارة معينة إذا كان الجهد الكيميائي للطور السائل $\mu(L)$ عند درجة حرارة وضغط معينين مثلاً أقل من الجهد الكيميائي للطور الصلب $\mu(s)$ والطور الغازي (البخاري) $\mu(g)$ ليكون بذلك الطور السائل هو الأكثر استقراراً وعند انخفاض درجة الحرارة سيرتفع $\mu(L)$ فوق $\mu(s)$ (لاحظ الشكل ١) وبذلك يكون الطور الصلب هو الأكثر استقراراً والعملية الطبيعية لذلك هي عملية التجمد ويحصل العكس عند ارتفاع درجة يتحول الطور السائل إلى الطور الغازي (البخاري) بصورة تلقائية.



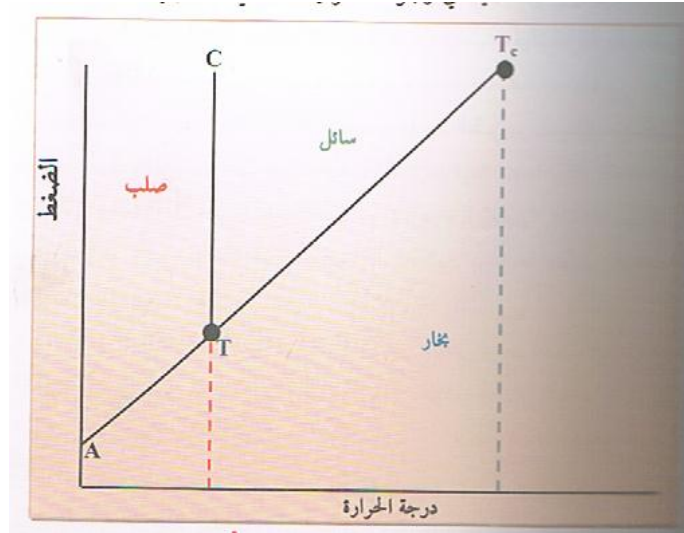
شكل ١ تغير الجهد الكيميائي مع درجة الحرارة للطور الغازي والسائل والصلب

من النتائج التي تم الحصول عليها من القانون الثاني للثرموديناميك هو إنه عند الاتزان فإن الجهد الكيميائي للمادة هو نفسه في جميع أجزاء المادة وبغض النظر عن عدد الأطوار الموجودة، لذا فإن الجهد الكيميائي للطور السائل والجهد الكيميائي للطور الصلب متساويان عند الاتزان بين الطورين وكذلك في مناطق الطور المختلفة.

التوازن في الأطوار: Equilibrium in Phases

يعني المفهوم العام للاتزان عدم حصول تغير في النظام وفي لغة الثرموديناميك يعني عدم تغير خصائص المادة مع الزمن علماً بأن وجود حالة الاتزان العام لا يمكن التوصل إليه بسبب التغيرات المستمرة سواء في النظام أو في المحيط ولغرض فهم التوازن في الأطوار. دعنا نقوم بدراسة حالة التوازن في نظام بسيط يتكون من مكون واحد.

يمثل الشكل (٢) رسماً لبيان الأطوار السائل والصلب والبخار وتمثل النقطة (T) **النقطة الثلاثية** أي وجود الأطوار الثلاثة في حالة اتزان.



شكل (٢) رسم بياني الاطوار

ويمثل الخط ($T-T_c$) الإتزان بين الطورين الغازي والسائل والخط $T-C$ يمثل خط الإتزان بين الطورين السائل والصلب ويمثل الخط $T-A$ خط الإتزان بين الطورين الغازي والصلب.

حدود الطور Phase boundaries

إن رسم الطور Phase diagram لأي مادة يوضح مناطق الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن تتواجد عندها الأطوار المختلفة في حالة اتزان. إن الخطوط أو المنحنيات الموضحة بالشكل (2) تفصل مناطق الأطوار بعضها عن البعض الآخر وتسمى حدود الطور Phase boundaries. إن هذه الخطوط أو المنحنيات تمثل قيم الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن يتواجد بها كل طورين في حالة اتزان. هنالك عدة خطوط أو منحنيات بالشكل (2) وهي $T-T_c$ و $T-A$ و $T-C$.

الخط أو المنحني $T-T_c$ هو الحد الفاصل ما بين الطورين السائل والبخار حيث يتواجد الطوران وعلى طول الخط بحالة اتزان فيما بينهما، وكل نقطة من نقاط هذا الخط أو المنحني تمثل ضغطاً معيناً ودرجة حرارة محددة يتواجد عندهما الطوران في حالة اتزان هذا المنحني أو الخط بمنحني أو خط الضغط البخاري.

الخط أو المنحني $T-A$ يمثل الخط أو المنحني التالي وهو الخط أو المنحني الفاصل ما بين الطورين الصلب والبخار، وعلى طول الخط أو المنحني يتواجد الطوران في حالة إتزان.

الخط أو المنحني $T-C$ يمثل خط أو منحني الإتزان ما بين الطورين الصلب والسائل. هنالك أهمية خاصة لميل المستقيم $T-C$ ، فإذا كان الميل سالباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام الماء) فهذا يعني إن نقطة انصهار الثلج تنخفض عند زيادة الضغط، وهذا ما معروف بالنسبة للماء حيث إنه يتمدد عند التجمد، أما إذا كان الميل موجباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام ثاني أكسيد الكربون) فهذا يعني إن زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة ارتفاع درجة الانصهار وهذه هي الخاصية العامة لجميع السوائل (عدا الماء) حيث إن حجمها يقلص عندما تتجمد.

لا يمكن بأي حال من الأحوال الوصول إلى درجة الغليان عندما يتم تسخين السائل في إناء محكم الإغلاق ولذلك فإن الضغط البخاري يرتفع كلما ارتفعت درجة الحرارة

ونتيجة لذلك فإن كثافة البخار المتكون تزداد كلما ازداد الضغط البخاري. وكثافة السائل تقل كذلك في نفس الوقت نتيجة لتمدد السائل بارتفاع درجة الحرارة ويستمر ذلك (ازدياد كثافة البخار ونقصان كثافة السائل) إلى أن يتم تساوي الكثافتين، حيث يزال الفاصل ما بين السوائل والبخار وبذلك لا يمكن التمييز ما بين البخار والسائل، ويحصل ذلك عند درجة الحرارة الحرجة T_c Critical Temperature. تتمثل النقطة الحرجة بالنقطة T_c الموضحة بالشكل (٢)، إن الضغط الناتج عند النقطة الحرجة يسمى بالضغط الحرج Critical Pressure ويرمز له بالرمز P_c . عند الدرجة الحرجة وفوقها يتكون طور واحد ومتماثل يسمى السائل الحرج الخارق Super-critical ويملاً الإناء حيث لا يبقى أي وجود للطور السائل.

ان كل من الخطوط الثلاثة ($T-C, T-A, T-T_c$) تتقاطع في النقطة T وهذه النقطة تسمى النقطة الثلاثية Triple Point. وفي هذه النقطة تكون الأطوار الثلاثة، (الصلب والسائل والبخار) في حالة اتزان. وتكون هنالك قيمة محددة للضغط ودرجة الحرارة ولا يمكن تغيير أي منهما ولو بمقدار صغير جداً وفي حالة حصول التغير فإن أحد هذه الأطوار سيختفي.

قاعدة الاطوار Phases rule

تنص على ان: (عدد درجات الحرية (F) Number of Freedom وعدد الاطوار Number of Phases (P) وعدد المكونات (C) Number of Components) في نظام موجود في حالة اتزان تام ترتبط بالعلاقة الآتية:

$$F = C - P + 2$$

عدد درجات الحرية Degree of Freedom

وهي عدد العوامل المتغيرة كدرجة الحرارة والضغط والتركيز التي يجب تعيينها لتعريف النظام تماماً. فاذا اخذنا طوراً غازياً (بخار الماء) فلأجل تعريفه نحتاج الى عامل الضغط ودرجة الحرارة، لذلك يكون للنظام درجتا حرية. اما اذا كان هناك

طوران في حالة اتزان عند درجة حرارة ثابتة كان للنظام درجة حرية واحدة. وإذا كان عدد المتغيرات المتحكممة بالنظام مساوياً (1) سمي النظام بأنه احادي المتغيرات univariance او انه يمتلك درجة واحدة من الحرية، وإذا كان عدد المتغيرات (2) سمي النظام ثنائي المتغيرات Bivariance او انه يمتلك درجتين من درجات الحرية المسموح بها.

عدد المكونات: Number of Component

يمكن تعريف عدد المكونات بأنه أقل عدد من المواد الكيميائية القابلة للتغير بصورة مستقلة والموجودة في أطوار النظام المختلفة. فمثلاً في نظام السائل وبخاره والذي يوجد فيه طوران هما الطور السائل والطور البخاري فإن هذا النظام يحتوي على مكون واحد بينما في حالة نظام المحلول الذي يحتوي على مذاب وبخار المذيب فإن النظام له طوران وكذلك مكونان.

عدد الأطوار: Phases numbers

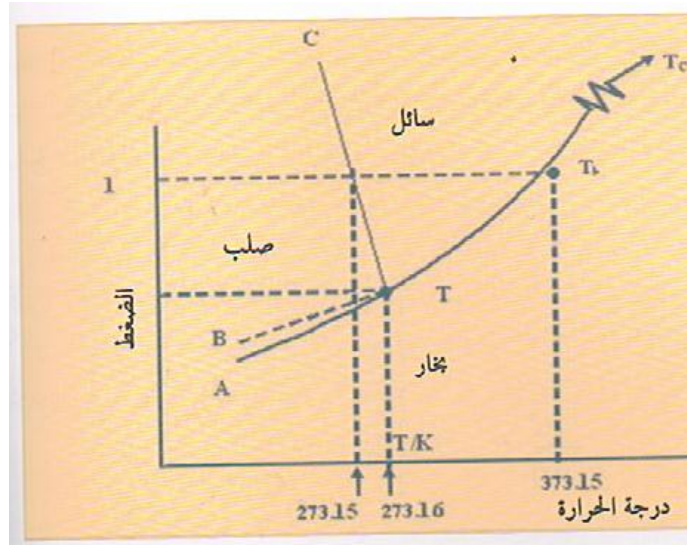
يوصف النظام بأنه متجانس Homogenous system إذا كان النظام يتكون من طور واحد فقط، أما النظام الذي يتكون من أكثر من طور فيسمى نظام غير متجانس Heterogeneous system. ولتوضيح كيفية التعرف وبصورة صحيحة على عدد الأطوار دعنا نتفحص الأمثلة التوضيحية الآتية:

1. الثلج يمثل طوراً واحداً إذا كان على شكل قطع صغيرة أو كبيرة، ولكن في حالة وجود عدد من الأشكال البلورية المختلفة من الثلج لا يمكن عدّها طوراً واحداً ولكن كل شكل بلوري منها يمثل طوراً واحداً.
2. وجود ملح الطعام في الماء يمثل طوراً واحداً متجانساً بالرغم من احتوائه على أيون الصوديوم وأيون الكلوريد والماء.
3. وجود خليط كل من الغازات او السوائل أو المحاليل المتجانسة للمواد الصلبة تامة الامتزاج تعد طوراً واحداً.

مخطط الأطوار لنظام الماء: Phase diagrams of Water System

الشكل (٣) يمثل مخطط الأطوار لنظام الماء المنحني $T-T_c$ يمثل الخط البخاري للماء وهو يمثل الحد ما بين الطورين السائل والبخار وفي نهايته يصل إلى درجة الحرارة الحرجة T_c . الدرجة الحرجة للماء تكون عند 647.30 كلفن وتحت ضغط 218.3 جو حيث يوجد عندها طور واحد ومماثل ويسمى السائل الحرج الخارق Super Critical حيث لا توجد أي حدود مابين الطورين السائل والبخار.

المنحني $T-A$ يمثل منحني تسامي الثلج وهو يفصل مابين الطور الصلب والطور البخاري.



شكل (3) مخطط الاطوار لنظام الماء

يمثل امتداد المنحني $T-T_c$ إلى النقطة B (المنحني $T-B$) منحني الحالة شبه المستقرة metastable بين الماء فوق المبرد (المبرد الخارق) Super cooled water وبخاره، وهو أقل استقراراً من المنحني $T-A$ حيث إن الماء السائل يوجد بدرجة حرارية 271.15 كلفن (-2م)، وإذا ما تم إلقاء بلورات ثلج صغيرة في هذا النظام فإن السائل فائق التبريد سيتجمد وينخفض ضغطه البخاري إلى حد المنحني $T-A$ (يتحول من الحالة الأقل استقراراً إلى الحالة الأكثر استقراراً). في عملية التبريد

الخارق Super cooled Process يتم تبريد الماء إلى درجة حرارة تصل إلى ٩.٤ كلفن بدون أن يتجمد. اكتشفت هذه العملية لأول مرة من قبل العالم فهرنهايت (١٦٨٦-١٧٣٦) وذلك عام ١٧٢٤.

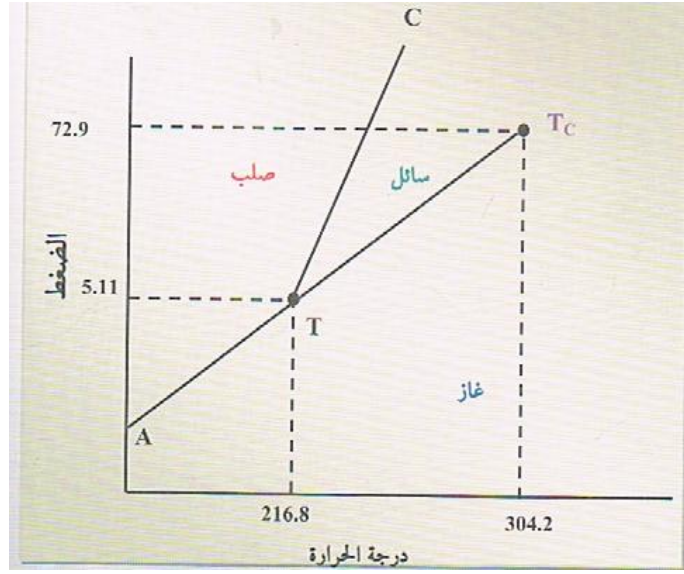
المنحنى T-C يمثل منحنى اتزان صلب- سائل ويوضح كيفية تغير نقطة انصهار الصلب بتغير الضغط. إن ميل هذا المنحنى سالباً في نظام الماء وهذا يوضح بأن نقطة الانصهار للثلج تنخفض بزيادة الضغط وهذا ما تفسره حقيقة إن الماء السائل يشغل حجماً أقل من الثلج الصلب. وعند امتداد المستقيم T-C إلى الأعلى وعند الضغوط العالية جداً يتكون الثلج بأشكال بلورية مختلفة وتسمى بظاهرة الأشكال المتعددة Polymorphism.

منحنى الأطوار لنظام ثاني أوكسيد الكربون

Phase Diagram for Carbon Dioxide system

عندما نتفحص الشكل (4) الذي يمثل رسم الطور لثاني أوكسيد الكربون بصورة دقيقة نلاحظ اختلافاً واضحاً بينه وبين الشكل (3) ونقاط الاختلاف تكمن في:

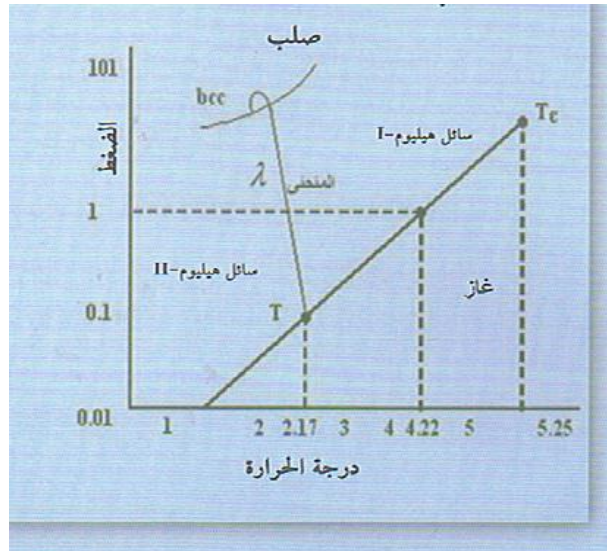
١. إن النقطة الثلاثية (T) تقع في منطقة ضغط مرتفع عن تلك الموجودة في رسم الطور لنظام (ثلج- ماء- بخار) حيث إنها تكون في ضغط ٥.١١ جو ودرجة حرارة ٢١٦.١٦ كلفن وهذا يعني إن ثاني أوكسيد الكربون الصلب يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة (يتسامى)، وفي حالة واحدة فقط يمكنه المرور بالحالة السائلة عندما يكون الضغط أكثر من ٥.١١ جو.
٢. المنحنى الذي يكون فيه الطور الصلب مع الطور السائل في حالة اتزان (T-C) يميل نحو اليمين أي إن ميل المنحنى موجباً، وهذا يعني إن الزيادة في الضغط ترفع درجة انصهار ثاني أوكسيد الكربون الصلب.



الشكل (4) مخطط الأطوار لنظام ثاني أكسيد الكربون

منحنى الأطوار لنظام الهيليوم: phase diagram of helium system

يمثل الشكل (5) منحنى الأطوار لنظام الهيليوم:



الشكل (5) يمثل مخطط الأطوار لنظام الهيليوم.

و يلاحظ إن الهيليوم يتصرف بصورة غير اعتيادية حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جداً، ويتميز مخطط الأطوار لهذا النظام بالآتي:
 ١. لا يتواجد الطور الصلب والطور الغازي في حالة اتزان إطلاقاً.

٢. للهيليوم النقي منحنى اتزان مابين طورين سائلين (سائل- سائل) ويسمى هذا الخط بخط λ (lambda line) وان الهيليوم (He-I) يتصرف كسائل اعتيادي. بينما السائل الآخر وهو هيليوم (He-II) ويسمى السائل الخارق Super fluid ويسمى كذلك لأنه ينساب بدون لزوجة.
٣. هنالك شكلان بلوريان من صلب الهيليوم وهي الربط المغلف السداسي Hexagonal closed packing ويرمز له بالرمز (Hcp) والشكل البلوري الآخر هو المكعب مركزي الجسم Body- centered cubic ويرمز له بالرمز (bcc).