

الثيرموديناميك 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 : الثيرموديناميك : 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 سواء 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 أو ما يدعى الطاقة الميكانيكية.

(٢) الطاقة الحرارية .

(٣) الطاقة الداخلية.

٤) الطاقة الكهربائية.

٥) الطاقة الكيميائية.

سيتم التركيز على الأنواع الثلاثة الأولى.

الشغل Work

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

اصطلاح الإشارة:

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

(+W) الإشارة 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 تغيرها 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 ماييلي $Z=F(x,y)$

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

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 الاتي :

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

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

وبهذا يكون

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

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)x = 1 \quad \text{ان يحقق التفاضلات التامة}$$

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 للأنظمة 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.

للعمليات 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 يصاحبها تغير

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

(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 الى النظام أو من النظام الى 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 الى 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 اية مرحلة باحداث تغيرات متناهية في الصغر في احدى القوى الخارجية المؤثرة.

مثال ذلك عملية تبخر سائل :

الحالة الاولى : 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

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

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

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 (V_2) عندئذ تتجز 10000 سعرة من الشغل. كان الضغط الابتدائي 10 جو (ا) احسب V_2 (ب) اذا كان هنالك 2 مول من الغاز فكم ستكون درجة حرارته .