

محتوى الفصل الثاني :

- 1- مبدأ حفظ الطاقة
- 2- المبدأ الأول للترموديناميك
- 3- حرارة التفاعل وتحولات النظام
- 4- المسعرية
- 5- المبدأ الثاني للترموديناميك
- 6- تطبيقات

1- مبدأ حفظ الطاقة

في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلة للنظام ثابتة (ثابتا U)
يمكن التعبير عنه رياضياً بالعلاقة الآتية

$$\Delta U = Q + W$$

حيث: Q : كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يحررها
 W : العمل المبدول من النظام أو عملية
 ΔU : هو التغيير في الطاقة الداخلية

2- نصيب المبدأ الأول:

في أي عملية يتم من خلالها انتقال النظام من حالة توازن ابتدائية (A) إلى حالة توازن نهائية (B).
فإن مجموع كميات الحرارة التي يتلقاها النظام لا يتغير بالمسار المتبع خلال تحوله، وإنما يتعلق فقط بالحالة الابتدائية والحالة النهائية. وعلى هذا الأساس يبنى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بصيغته العامة الابتدائية والحالة النهائية

حالات خاصة:

1- عندما يخضع النظام إلى دورة من التحولات المغلقة، فإن التغيير

$$\Delta U = 0$$

2- إذا كان النظام معزولاً، حيث لا تبادل يذكر مع الوسط الخارجي

$$\Delta U = 0$$

3- إذا تم التحويل عند حجم ثابت $dV = 0$ حيث $dW = 0$ فإن $dU = dQ_p$

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_p = m \cdot c_v \Delta T$$

4- في حالة التحويل العكسي أو في الحالة الوحيدة حيث $P_{sys} = P_{ext}$

$$dW = -P dV \Rightarrow dU = dQ_p - P dV$$

$$\therefore \Delta U = Q_p - P \Delta V$$

3- الانتطالبي H :

أغلب التفاعلات الكيميائية تجري عند ضغط ثابت ، فهو الضغط الجوي في هذه الظروف إذا كانت C_p هي الحرارة المتبادلة فإنه يمكن كتابة :

$$\Delta U = C_p + W \Rightarrow \Delta U = C_p - P \cdot \Delta V \Rightarrow C_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$C_p = (U_f - U_i) + P (V_f - V_i) \Rightarrow C_p = (U_f + P \cdot V_f) - (U_i + P \cdot V_i)$$

الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت C_p تمثل تغيير الحالة

تسمى « الانتطالبي » ويرمز لها بالرمز H

$$H = U + P \cdot V \quad \text{و} \quad C_p = H_f - H_i = \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad \text{و} \quad \Delta H = C_p = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \text{ومنه}$$

C_p : السعة الحرارية عند ضغط ثابت ΔH التغيير في الانتطالبي

4- حرارة التفاعل وتحولات النظام

4-1- تحولات الحجم الثابت ($V = \text{const}$)

$$\Delta U = W + Q \quad \text{و} \quad \Delta U = C_v = m \cdot c_v \cdot \Delta T \quad \text{و} \quad W = 0$$

c_v : السعة الحرارية عند حجم ثابت ، ΔU التغيير في الطاق الأبلية

ΔT التغيير في درجة الحرارة ، C_p كمية الحرارة المتبادلة عند حجم ثابت

m : الكتلة

4-2- تحولات الضغط الثابت ($P = \text{const}$)

عند ضغط ثابت حيث $P = P_{ext}$ ثابت

$$\Delta H = C_p = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

4-3- حرارة التفاعل في النظام الأديا بتيكي

النظام لا يتبادل حرارته مع الوسط الخارجي حيث $Q = 0$ ومنه

$$\Delta U = W$$

4-4- العلاقة بين ΔH و ΔU

$$C_p = C_v + \Delta n_g \cdot R \cdot T \quad \text{أو} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

حيث Δn_g هو مقدار التغيير في عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية

لهذه العلاقة تطبيقات كثيرة ، من أجل التفاعلات الأماض خاصة تفاعلات الاحتراق .

تطبيقه :

1 مول من غاز مثالي عند درجة حرارة ابتدائية 298 K يتمدد من ضغط

5 atm إلى ضغط 1 atm في كل من الحالات التالية :

- 1- تمدد إيزوترم وعكوس .
- 2- تمدد إيزوترم وغير عكوس
- 3- تمدد كظوم وعكوس
- 4- تمدد كظوم وغير عكوس .

احسب :

- أ- درجة الحرارة النهائية للغاز
- ب- التغير في الطاقة الداخلية للغاز
- ج- العمل المنجز من طرف الغاز
- د- كمية الحرارة المتبادلة

هـ- التغير في إنتالبي الغاز : تعطى $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$c_p = \frac{5R}{2}, \quad c_v = \frac{3R}{2}$$

الحل :

(أ) تمدد إيزوترم وعكوس

3- حساب T_2 : النظام إيزوترم $\Rightarrow T_1 = T_2 = 298 \text{ K}$

ب- حساب ΔU : $\Delta U = 0$ $\Rightarrow T = \text{ثابت}$

ج- حساب W

$$W = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \# \text{ العمل عكوس}$$

د- نظام إيزوترم $\Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$ $\Rightarrow P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$

$$W = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_1}{P_2} = -1 \times 8,31 \times 298 \ln \frac{5}{1}$$

$$\Rightarrow W = -3985 \text{ J}$$

هـ- حساب q

لدينا $\Delta U = 0$ $\Rightarrow \Delta U = q + W$ $\Rightarrow q = -W = 3985 \text{ J}$

و- حساب ΔH

إيزوترم $(\Delta T = 0)$ $\Rightarrow \Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T$

$$\Rightarrow \Delta H = 0$$

② تمدد ایزو ترم و عكوس غير عكوس

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$$

پ - حساب T_2 بماتان النظام ايزو ترم

$$\Delta U = n c_p \Delta T$$

$$\Delta T = 0$$

ن - حساب ΔU

$$\Rightarrow \Delta H = 0$$

$$W = -P_2 (V_2 - V_1) = -P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

ا - حساب W

$$W = -P_2 nRT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

$$W = -1981 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + W$$

$$\Delta U = 0$$

س - حساب q

$$\Rightarrow q + W = 0 \Rightarrow q = -W$$

$$W = 1981 \text{ J}$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T$$

$$\Delta T = 0$$

ايزو ترم

د - حساب ΔH

$$\Rightarrow \Delta H = 0$$

③ تمدد كظوم و عكوس

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_2 = 298 \cdot 5^{0,4}$$

پ - حساب T_2 لدينا

$$\Rightarrow T_2 = 156,5 \text{ K}$$

$$\Delta U = c_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

ن - حساب ΔU

$$\Delta U = \frac{3}{2} \times 8,31 (156,5 - 298) \Rightarrow \Delta U = -1764 \text{ J}$$

ا - حساب W

$$\Delta U = q + W$$

$$\Delta U = W \Rightarrow$$

$c_p = 0$ نظام كظوم

$$W = -1764 \text{ J}$$

$$\Delta H = n c_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R (156,5 - 298)$$

س - حساب ΔH

$$\Delta H = \frac{5}{2} \times 8,31 (156,5 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta H = -2940 \text{ J.mol}^{-1}$$

١٠) تمدد كظوم وغير عكوس

نظام كظوم $q=0$

- P حساب T_2

$$\Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = w$$

$$C_V (T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{nT_2}{P_2} - \frac{nT_1}{P_1} \right)$$

$$w = -P_2 (V_2 - V_1) \times \Delta$$

$$\frac{3R}{2} (T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \cdot \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{3.4 T_1}{5} = \frac{3.4 \times 298}{5} \Rightarrow T_2 = 202.4 K$$

- حساب ΔU

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = \frac{3R}{2} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = \frac{3 \times 8.31}{2} (202.4 - 298)$$

$$\Delta U = -1184 J$$

السظام كظوم $q=0$

- حساب q

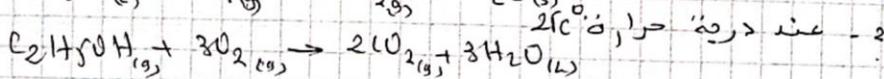
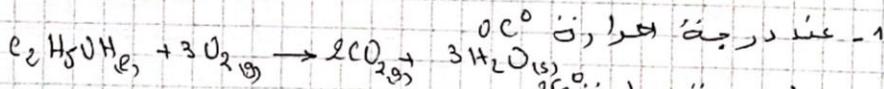
$$\Delta H = C_P (T_2 - T_1) = \frac{5R}{2} (202.4 - 298)$$

- حساب ΔH

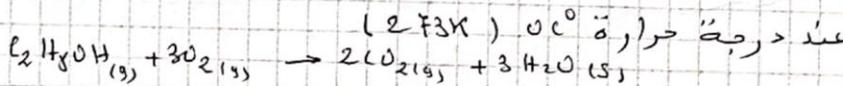
$$\Rightarrow \Delta H = -1981.10 J$$

تصبيح:

أحسبه الفرق بين كمية الحرارة عند ضغط ثابت وكمية الحرارة عند حجم ثابت في الحالتين الاتيين:



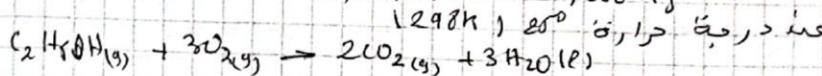
الكل:



$$\Delta H - \Delta U = \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T \quad \Delta n_{(g)} = \sum n_{(g)}(prod) - \sum n_{(g)}(rea)$$

$$\Delta n_{(g)} = 2 - 3 = -1 mol \Rightarrow \Delta n_{(g)}(273) = -1$$

$$\therefore \Delta H - \Delta U = -1 \times 8.31 \times 273 = -2,268 KJ$$



$$\Delta n_{(g)} = 2 - 4 = -2 mol \Rightarrow \Delta n_{(g)}(298K) = -2 mol$$

$$\Delta H - \Delta U = (-2) \times 8.31 \times 298 = -4,952 KJ$$

المبدأ الثاني للترموديناميك

للمبدأ الثاني أهمية كبيرة عند دراسة التحولات المختلفة،
لأنه يمكن من معرفته إمكانية أو عدم إمكانية حدوث القول المأثور
لذا يسمى مبدأ النضور أو مبدأ «دكانو»

1- نص المبدأ الثاني

يوجد تابع حالة S يُعرف بالإنتروبي.

S عبارة عن تابع حالة (تفاعل تام ذو خاصية جمعية) 1
ويُعطى بـ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ خلال تحول عكسي يُعطى تغييراً إنتروبي

$$dS = dS_{int} + dS_{ext} \quad \text{بالشكل}$$

↑ ↑
داخلي خارجي

$$dS_{int} = 0 \quad \text{إذا كان عكسي}$$

$$dS_{ext} < 0 \quad \text{لا عكسي}$$

$$dS_{ext} = \frac{\delta Q_{ext}}{T} \quad \text{لأن}$$

2- تقييم تغير الإنتروبي في بعض الحالات البسيطة

يُعطى تغير الإنتروبي لجهة تتحول من الحالة الابتدائية (أ)
إلى الحالة النهائية (ب) بالعلاقة التالية

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \Delta S = \int_A^B dS$$

3- تغير درجة الحرارة لمركب بدون تحول حالة

حساب ΔS عند تسخين n مول من مادة A سعة الحرارة المولية C_p

خلال تحول عكسي تحت ضغط ثابت من T_1 إلى T_2

$$nA(w) \xrightarrow{\Delta S} nA(w)$$

(ب) (أ) على الحالة الفيزيائية

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

إذا كان C_p متغيراً بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 نعوضه في C_p بعبارة ونجرب ما النكامل

إذا كان C_p ثابتاً بين الدرجتين T_1 و T_2 نكتب

$$\Delta S = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

بنفس الطريقة خلال تغير درجة الحرارة لتحول عكوس
نفت حجم ثابت (أي C_v ثابت) يكوناً

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n C_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_v \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ن- تعدد عكوس متساوي الدرجة ($T_1 = T_2$) لغاز كامل $V_2 > V_1$

$\Delta U = 0$ نسبة ΔS يجب معرفة Q_{rev}

$$\Delta U = Q_{rev} + W = 0 \Rightarrow Q_{rev} = -W$$

$$Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ملخص: (ملفص)

- تحولت الحجم الثابت

- تحول الضغط الثابت

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

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

$$\Delta S = n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

- تحول درجة الحرارة الثابتة

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0, \Delta S = 0$$

- تحول كحجوم

- تحويلات الأنثروبين للأجسام الصلبة والسائلة

بما أن الضغط لا يؤثر على الجسم المسألة الصلبة فالشغير

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

الأنثروبين من الحالة (1) إلى الحالة (2) كالتالي

طريقة ١

احسبه مقدار التغير في الإنتروبي وقيمة العمل لعملية الضغط
غاز طرفه متساوية اللزجة من الحالة الابتدائية $P_1 = 1,05 \text{ atm}$, $T_1 = 15^\circ\text{C}$,
 $V_1 = 0,03 \text{ m}^3$ إلى الحالة النهائية $P_2 = 4,2 \text{ atm}$. $M = 28 \text{ g/mole}$.

الحل: حساب تغير الإنتروبي

$$\Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$P_2 \cdot V_2 = n R T_2 \Rightarrow V_2 = \frac{n R T_2}{P_2}$$

$$P_1 \cdot V_1 = n R T_1 \Rightarrow V_1 = \frac{n R T_1}{P_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{T_2/P_2}{T_1/P_1}$$

\Rightarrow

$$\Delta S = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

حسب عدد المولات بالاعتماد على قانون الغازات

$$P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{1,05 \times 0,03 \times 10^3}{8,314 (273 + 15)}$$

$$n = 1,334 \text{ moles}$$

$$\Delta S = 1,334 \times 8,314 \ln \frac{1,05}{4,2} = -15,37 \text{ J/K}$$

$$Q = T \Delta S = 288 (-15,37)$$

$$Q = -4426,56 \text{ J}$$

$$\Delta T = 0$$

$$W = -Q = 4426,56 \text{ J}$$

طريقة (د)

يُضغَع n مول من غاز مثالي إلى تحول من الحالة A إلى الحالة B .

أعطِ عبارة تُعَيِّر الأنتروبي للغاز بدلالة:

1- درجة الحرارة والحجم

2- درجة الحرارة والضغط

3- الحجم والضغط

الحل: 1- تُعطى عبارة تُعَيِّر الأنتروبي كالتالي:

$$ds = \frac{du - dw}{T} \Rightarrow ds = c_v \frac{dT}{T} + p \frac{dv}{T} = c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}$$

$$c_p - c_v = n \cdot R \quad \text{لدينا قانون ماير}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1}$$

$$ds = \left(\frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \right) \frac{dT}{T} + n \cdot R \frac{dv}{v} \Rightarrow ds = n \cdot R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dv}{v} \right) \quad \text{--- (1)}$$

$$\Delta S_{AB} = n \cdot R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right) \quad \text{بالمكاملة نجد أن}$$

2- بدلالة T و P

لدينا من عبارة قانون الغازات الكاملة

$$PV = n \cdot R \cdot T$$

بإدخال \ln في الطرفين

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

نعوض dV/V في عبارة ds (العلاقة 1)

$$ds = n \cdot R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \Rightarrow ds = \left(\frac{n \cdot R}{\gamma - 1} + nR \right) \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$ds = \left(\frac{n \cdot R \gamma}{\gamma - 1} \right) \frac{dT}{T} - n \cdot R \frac{dP}{P} \Rightarrow n \cdot R \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

$$\Delta S_{AB} = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A} - \ln \frac{P_B}{P_A} \right) \quad \text{بالمكاملة نجد أن}$$

3- عبارة تغيير الانتروبيا للغاز خلال الحجم والضغط

لدينا $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$\Rightarrow \ln p + \ln V = \ln nR + \ln T$
بالاشتقاق نجد أن:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

نعوض عن $\frac{dT}{T}$ في العلاقة (1)

$$ds = n \cdot R \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \right) + \frac{dV}{V} \right)$$

$$ds = \frac{n \cdot R}{\gamma-1} \frac{dp}{p} + \left(\frac{n \cdot R}{\gamma-1} + nR \right) \frac{dV}{V}$$

$$ds = \frac{n \cdot R}{\gamma-1} \frac{dp}{p} + \frac{n \cdot R \gamma}{\gamma-1} \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$ds = \frac{n \cdot R}{\gamma-1} \left(\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$$

بالمكاملة نجد أن:

$$\Delta S_{AB} = \frac{n \cdot R}{\gamma-1} \left(\ln \frac{P_B}{P_A} + \gamma \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$$

تطبيقه

تحتوى أسطوانة عمودية مزودة بجكيس متحرك على كمية m من الغاز فيها

وكتلة $0,5 \text{ kg}$ تحت ضغط قدره $P_1 = 1 \text{ atm}$ ودرجة حرارة $T_1 = 270 \text{ K}$

أجيب الضغط النهائي للغاز وتغير الانتروبيا عند انضغاط الغاز بطريقة

مساوية الدرجة، إذا علمت أن قيمته الهندسائي $\gamma = 1,63, 9 \text{ KJ}$

الحل: نعلم أن العمل يساوي $w = - \int_{V_1}^{V_2} p dy = -n \cdot R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$w = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{T_2/P_2}{T_1/P_1} = -n R T \ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{m}{M} R \cdot T \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$-\frac{m \cdot w}{m \cdot R \cdot T} = \ln \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow \exp \left(\frac{m \cdot w}{m \cdot R \cdot T} \right) = \frac{P_1}{P_2}$$

$$P_2 = P_1 \exp \left(\frac{m \cdot w}{m \cdot R \cdot T} \right) = 1 \exp \left(\frac{29 \times 63,9 \times 10^3}{0,5 \times 10^3 \times 8,31 \times 270} \right) = 5,21 \text{ atm}$$

$$\Delta S = m C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot R \ln \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{m}{M} R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = \frac{0,5 \times 10^3}{29} \times 8,31 \ln \frac{1}{5,21} = 236,48 \text{ J-K}^{-1}$$