الديناميك الحراري Thermodynamic

ما المقصود بالديناميك الحراري ؟

الجواب :هو العلم الذي يهتم بدراسة التغيرات في الطاقة التي تصاحب اي تحول كيميائي او فيزيائي ، ويتكون المصطلح Thermodynamicمن مقطعين Thermo وتعني حرارة و dynamic تعني سريان وعليه مصطلح الديناميك الحراري يقصد به سريان الحرارة . تعتمد دراسة الديناميك الحراري على ثلاث قوانين القانون الاول والثاني والثالث بالاضافة الى القانون الصفري.

يتسم الديناميك الحراري بالصفات التالية:

1. دراسة الديناميك الحراري تنصب على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام بغض النظر عن الخطوات الوسط بين الحالتين اي بغض النظر عن مسلك التفاعل .

2. يتعامل الديناميك الحراري مع الصفات العيانية وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وثابت التوازن و العلاقات الرياضية التي تربط بينها .

3. يتضح من خلال هذه الدراسة امكانية حدوث التفاعل او عدم حدوثه.

4. لا يهتم بطبيعة المادة الجزيئية هل هي ايون او جزيئة متعادلة أي لا يهتم بالتركيب الجزيئي .

5. لا يهتم بالاجابة عن الزمن اللازم الذي يستغرقه التفاعل او الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان .

6.لا يهتم بدراسة ميكانيكية التفاعل

حالات المادة:

1-الحالة الصلبة 2- الحالة السائلة 3- الحالة الغازية

1- الحالة الصلبة

أ/ قوة الترابط بين الجزيئات تكون عالية.

ب/ بسبب قوة الترابط العالية بين الجزيئات تكون المسافات البينية قصيرة.

ج/ يكون لها شكل ثابت وحجم ثابت.

2- الحالة السائلة

أ/ تكون المسافات البينية بين الجزيئات أكبر مما في الحالة الصلبة.

ب/ يكون لها حجم ثابت وشكل متغير.

3- الحالة الغازية

أ/ تكون المسافات البينية بين الجزيئات أكبر مما في الحالة السائلة. ب/ ليس لها حجم ثابت و لا شكل ثابت.

ملاحظة: 1- عند تسخين المادة في الحالة الصلبة تزداد الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي الى كسر قوة الترابط ما بين الجزيئات وتكون حرية أكبر في الحركة.

2- في الحالة الغازية تزداد الطاقة الحركية للجزيئات وتضعف قوة التجاذب وتزداد المسافات البينية أكثر مما في الحالة السائلة.

<u>قبل البدء في دراسة موضوع الديناميك الحراري لا بد من التطرق إلى بعض المصطلحات المهمة والتي غالبا ما ترد ضمن هذه الدراسة:</u>

1. **الحرارة** : هي نوع من انواع الطاقة التي يتبادلها النظام والمحيط من خلال الحدود الفاصلة بينهما ، وتكون مصاحبة لمعظم التغيرات الفيزيائية والكيميائية ويتم انتقالها من خلال الحدود الفاصلة بين النظام والمحيط نتيجة الاختلاف في درجات الحرارة . تعتمد الطاقة الحرارية على

1. سرعة الجزيئات 2.حجمها 3. كتلتها 4. عددها

ويرمز الى كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة في الأنظمة الثرموديناميكية بـــــــ q

2. **الطاقة: (Energy)** هي القدرة على القيام بشغل ، ويمكن أن تأخذ الطاقة اشكال متعددة مثل : الطاقة الحركية ، الطاقة الكامنة ، الطاقة الحرارية ، الطاقة الكهربائية ، الطاقة لكيميائية ، الطاقة النووية

3.درجة الحرارة : تعرف على أنها مقياس للطاقة الحرارية التي تمتلكها جزيئات المادة و لا تعتمد على سرعة الجزيئات وحجمها وكتلتها وعددها .

أنواع المقاييس التي تستخدم لقياس درجة الحرارة ::

تقاس درجة الحرارة بأكثر من مقياس وهي

1/ المقياس المئوي (السيليزي): أن تسمية هذا المقياس بالسليزي نسبة الى العالم السويدي Anders Celsies الذي وضعه في عام 1742 يعتمد هذا المقياس على درجة انجماد وانصهار الماء وتعتبر درجة انجماد الماء 0 °C وغليانه 100 °C درجتين قياسيتين وبين الدرجتين يوجد 100 جزء و كل جزء يسمى درجة سيليزية.

2/ المقياس المطلق: سمي بهذا الاسم نسبة إلى الفيزيائي البريطاني اللورد كلفن. استخدم درجة الصفر المطلق في عام 1848 وتوصل الى انه يساوي (-273 °C) حسب المقياس المئوي وفي عام 1954 تم تعيين النقطة الثلاثية للماء (صفر مئوي) التي تمثل النقطة الثانية لمقياس الكلفن وتم تحديد حرارتها حسب المقياس المئوي بـ 273 °C

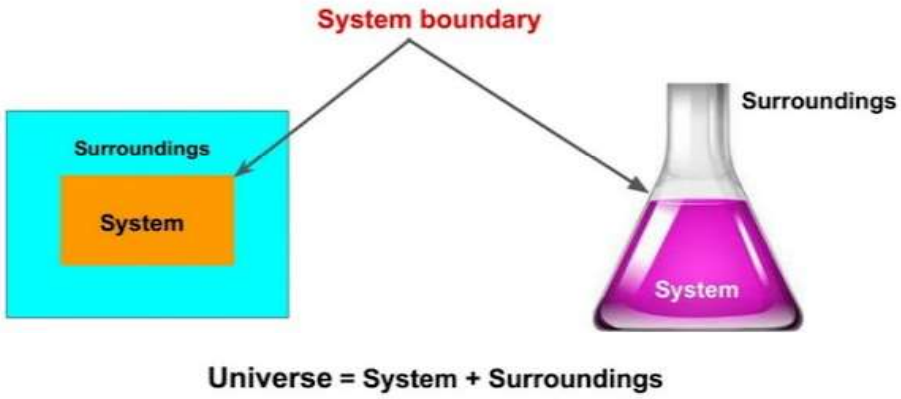
3/ المقياس الفهرنهايتي: أن تسمية هذا المقياس بالفهرنهايتي تعود الى العالم الالماني Daniel Gabraiel Fahrenheitيعتمد هذا المقياس على مزيج من الماء والثلج وكلوريد الأمونيوم وتعتبر درجة انجماد الماء في هذه الحالة (32°F) وغليانه (212°F) درجتين قياسيتين وبين الدرجتين يوجد 180 جزء كل جزء يسمى درجة فهرنهايتية (°F) ، حيث أن (1°F) تعادل 5/9درجة سيليزية وكل درجة سليزية تعادل 9/5 من الدرجة الفهرنهايتية .

مفاهيم أساسية في الديناميك الحراري:

النظام (System) :هو ذلك الجزء من الكون الذي نقوم بدراسته ثرموديناميكيا ويتكون من كمية او كميات محددة يفصلها عن باقي اجزاء الكون (المحيط) حدود و يخضع النظام لبعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية ويمكن أن نعتبر إناء التفاعل والماكنة والخلية الكهربائية انظمة يمكن دراستها

المحيط (Surrounding) :هو كل ما يحيط بالنظام ويفصله عن النظام حدود فاصلةboundary .

حدود النظام: هو الغلاف الذي يطوق النظام ويفصله عن الوسط المحيط ويمثل جدران الحاوي للنظام. فمثلا: عند إضافة محلول حامض الهيدوكلوريك إلى محلول هيدوركسيد الصوديوم في كأس زجاجي فأن النظام هو محلول الحامض والقاعدة أما حدود النظام هي جدران الكأس وأما المحيط فهو باقي الكون حول النظام بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط.



شكل (1) النظام والمحيط وحدود النظام

انواع النظام :

1/ النظام المفتوح(Open System) هو النظام الذي يتبادل المادة والطاقة مع المحيط الخارجي.

يعتبر وجود كمية من الماء في كأس مفتوح مثال على هذا النوع من الانظمة حيث يتبخر الماء تدريجيا و بالتالي ينتقل الى المحيط بينما يأخذ الماء الحرارة اللازمة للتبخر من المحيط وبهذه الطريقة يتم تبادل المادة والطاقة بين النظام والمحيط . يعتبر النظام المكون من كمية من الخارصين وحامض الهيدروكلوريك في اناء مفتوح مثال لنظام مفتوح حيث ينتقل غاز الهيدروجين الناتج والحرارة المنبعثة من التفاعل الى المحيط.

2/ النظام المغلق :(Closed System)

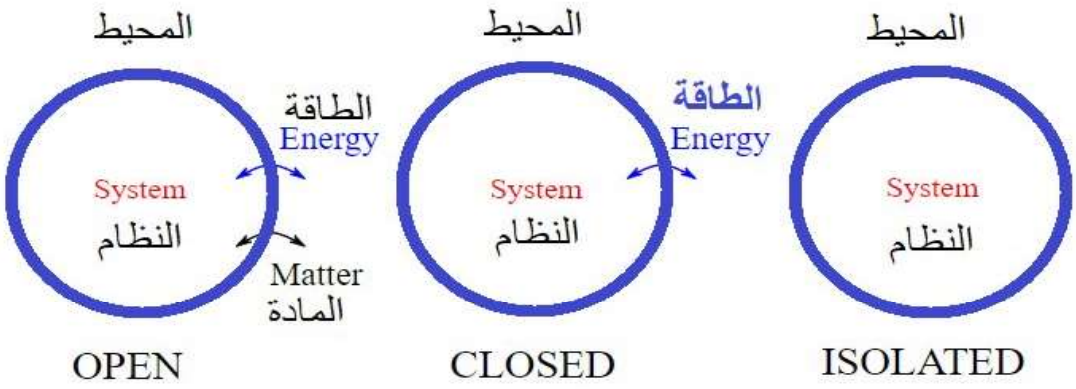
هو النظام الذي يتبادل الطاقة فقط مع المحيط الخارجي

اذا اخذنا نظام مكون من كمية من الماء ملامسة لبخارها في اناء مغلق تماما ولكنه غير معزول (اي لا تحيط بالاناء اي مادة عازلة للحرارة) ، فان هذا النظام يستطيع تبادل الحرارة مع المحيط لانه غير معزول ولكنه لا يستطيع تبادل المادة لكون الاناء مغلق.

3/ النظام المعزول:(Isolated system)

هو النظام الذي لا يتبادل المادة والطاقة مع المحيط الخارجي. يعتبر وجود كمية من الماء في كأس مغلق محاط بمادة عازلة مثال على هذا النوع من الأنظمة ، بما أن الاناء مغلق حيث لا يكون هناك مجال للمادة (الماء) أن تتســـرب خارج الاناء ونظرا لكون الاناء معزول فلا يمكن للنظام تبادل الحرارة مع المحيط .تعتبر كمية من الماء الساخن في ثرمس مثال لنظام معزول.

شكل (2) أنواع الأنظمة الثرموديناميكية



مخطط(1) أنواع الأنظمة الثرموديناميكية

خصائص النظام

للانظمة نوعين مختلفين من الخصائص هما:

1/ الخواص المركزة(Intensive properties)

هي الخواص التي لا تعتمد على كمية وحجم المادة ، اي عند قسمة حجم معين من مادة الى اجزاء صغيرة فان كل جزء من هذه الأجزاء يبقى محافظ على الخواص الموجودة في المادة الأصلية قبل تقسيمها . مثل اللون ، درجة الحرارة ، الكثافة ، معامل الانكسار ، درجة الغليان ، درجة الانصهار ، درجة الانجماد . مثال: اذا اخذنا 5 غرام من الماء او اخذنا 50 كيلو غرام من الماء كل منهما ينجمد بدرجة الصفر المئوي ويغلي عند 100 مئوي ، اي ان درجة الانجماد والغليان للماء لم تتغير مع تغير كمية الماء . مثال : اذا وضعنا ماء ساخن في وعاء كبير وله درجة حرارة معينة وعند سحب حجم معين من الماء ووضعناه في وعاء صغير فان درجة الحرارة ستكون واحدة في الوعاء الكبير والصغير . لذلك تعتبر درجة الانجماد والغليان والانصهار من الصفات المركزة.

2/الخواص الممتدة (Extensive properties): هي الخواص التي تعتمد على كمية وحجم المادة. اي ان عند قسمة حجم معين من مادة الى اجزاء صغيرة فان كل جزء من هذه الأجزاء لا يبقى محافظ على الخواص الموجودة في المادة الاصلية قبل تقسيمها. مثل الكتلة والحجم والطاقة . مثال: اذا اخذنا 5 غرام من الماء و 50 كيلو غرام من الماء كل منهما له حجم مختلف عن الاخر لذلك يعتبر الحجم خاصية ممتدة.

خواص مركزة: لا تعتمد على كمية المادة	خواص شاملة تعتمد على كمية المادة
الحرارة	**السعة الحرارية**
الكثافة	**الطاقة الحرة**
درجة الغليان	**الانتروبي**
درجة الانجماد	**الانثالبي**
الضغط	**الحجم**
اللزوجة	**الكتلة**
الشد السطحي	**عدد المولات**
الحرارة النوعية	

الفرق بين دالة الحالة ودالة المسار: دالة الحالة: هي متغير لنظام معين ومقدار التغير فيها يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ولا يعتمد على الطريق الذي تم به تغير النظام من الحالة الابتدائية الى النهائية مثل ΔH و ΔG و ΔS و ΔU.

دالة المسار : هي الدالة التي تعتمد على الطريق او المسار الذي تم به تغير حالة النظام من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية مثل الشغل حيث أن الشغل يساوي القوة في الازاحة.

س / ماذا نقصد بالعمليات في الديناميك الحراري وما هي أنواعها ؟

ج : نقصد بالعملية الطريق أو المسار الذي بواسطته يتغير النظام من حالة الى اخرى ، توجد انواع متعددة من العمليات في الديناميك الحراري .

1. العمليات الايزوثرمية Isothermal process هي العمليات التي تتم بثبوت درجة الحرارة اي أن درجة الحرارة الابتدائية (T1) مساوية الى درجة الحرارة النهائية (T2) وبذلك تكون ΔT تساوي صفر .

2. العمليات الاديباتيكية Adiabatic process هي العمليات التي تتم في نظام معزول حراريا عن المحيط الخارجي اي ليس له القابلية على تبادل الطاقة مع المحيط الخارجي وتكون درجة الحرارة الابتدائية (T1)لا تساوي درجة الحرارة النهائية (T2) أي أن ΔT لا تساوي صفر .

3. العمليات الايزوبارية Isobaric process

هي العمليات التي تتم عند ثبوت الضغط ومن امثلتها جميع التفاعلات التي تتم في وعاء مفتوح وتكـون معرضة للضغط الجوي (الثابت) وهـكـذا تكـون dP=0 في هذه العمليات .

4. **العمليات الأيزوكورية Isochoric process** هي العمليات التي تتم عند ثبوت الحجم ومن امثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل dv = 0 في هذه العمليات.

5. العمليات الدورية Cyclic process

هي العمليات التي يمر فيها النظام بعدد من المتغيرات ثم يعود الى حالته الابتدائية مرة اخرى وتكون قيمة كل من dH و dU مساوية للصفر .

نظام اديباتيكي	نظام ايزوثيرمي
1- ينجز شغل	1- ينجز شغل
2- يخسر جزء من طاقته الداخلية	2- يخسرجزء من طاقته الداخلية
3- لاتعوض الطاقة المصروفة لأن النظام معزول.	3- تعوض الطاقة المصروفة لأنه نظام غير معزول.

6.العمليات العكسية Reversible process

هي العمليات التي تتم ببطئ متناه في الصغر والتي يمكن عكس اتجاهها بتغير في درجة الحرارة أو الضغط او أي متغيرات اخرى أي العودة الحالة الأولية.

7. العمليات غير العكسية Irreversible process هي العمليات التي تتحول من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية بخطوة واحدة ولا يمكن عكس اتجاهها باحداث تغير في اي متغير من المتغيرات .

أمثلة على العمليات القابلة للعكس (العمليات العكسية)

تشمل العمليات التي عادة ما تكون قابلة للعكس ما يلي:

أ/ حركة خالية من الاحتكاك ب/ ضغط أو تمدد مقيد

ج/ تدفق التيار الكهربائي من خلال مقاومة صفرية . د/ مزج عينتين من نفس المادة في نفس الحالة.

وتشمل العمليات غير العكسية ما يلي:

أ/ حركة مع احتكاك ب/ التمدد غير المقيد

ج/ تدفق التيار الكهربائي من خلال مقاومة غير صفرية.

د/ الخلط بين المادة ذات التكوين أو الحالة المختلفة.

س/ من بين التحولات الثلاثة التالية ماهو التحول الذي يقترب من الاجراء الذي يحقق شروط العمليات الانعكاسية؟

1- احتراق الميثان 2- تسخين الماء الموجود في وعاء تحت النار

3- التبخر الطبيعي للماء تحت درجة الحرارة العادية.

8.العمليات التلقائية Spontaneous process هي العمليات التي يمكن حدوثها تحت الظروف الاعتيادية دون استخدام اية عوامل مساعدة خارجية . مثل : أ/ تمدد الغاز من منطقة الضغط العالي الى منطقة الضغط الواطيء .

ب/ انتشار المذاب خلال المذيب من مناطق التركيز العالي الى مناطق التركيز الواطيء.

ج/ تشكل السحب في السماء د/ تدفق المياه من النهر نحو البحر.

هـ / تدفق الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم البارد.

ز/ ذوبان الجليد في درجة حرارة الغرفة.

9. العمليات غير التلقائية No spontaneous process هي العمليات التي لا يمكن حدوثها تحت الظروف الاعتيادية وتتم بمساعدة عوامل خارجية.

أ/ تدفق المياه من البحر إلى النهر ب/ تدفق الحرارة من الجسم البارد إلى الجسم الأكثر سخونة

د/ فصل خليط من الغازات.

هـ/ ذوبان الجليد عند درجة حرارة صفرية أي عند درجة حرارة أقل من 0 درجة مئوية.

الحالة القياسية التفاعل أو النظام

يقصد بالحالة القياسية اذا كان التفاعل أو النظام بدرجة حرارة صفر سيليزي (273 كلفن وضغط 1جو (760 mmHg)وحجم مول واحد من الغاز في الحالة القياسية يساوي 22.414 لتر