

الدوال الديناميكية الحرارية

1- الطاقة الداخلية للنظام: هي احدى دوال الحالة في الديناميك الحراري ويرمز لها بالحرف U وتشمل الطاقة الانتقالية والاهتزازية والدورانية والطاقة الالكترونية ولا يمكن أن تساوي الطاقة الداخلية صفرا. وتعرف على انها الاستطاعة على انجاز شغل.

س/// هل يمكن قياس الطاقة الداخلية؟

الجواب//// لا يمكن ذلك لأن الطاقة الموجودة في النظام تكون عديدة طاقة الاواصر والطاقة الحركية للجزيئات وطاقة التجاذب بين الالكترونات والبروتونات وطاقة التجاذب بين الجزيئات.

س/// ماذا نقصد بالتغير في الطاقة الداخلية؟

الجواب//// أن التغير في الطاقة الداخلية يرمز له ΔU ويعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام ولا يعتمد على المسار الذي تم به التغير ويمكن أن يساوي صفر كما في العمليات الايزوثيرمية.

س/// الى ماذا يعزى التغير في الطاقة الداخلية؟

الجواب//// تتغير الطاقة لأي نظام اذا أنجز النظام شغلا أو تم انجاز شغل على النظام أي عندما يمتص أو يبعث طاقة خارجية.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$U_2 > U_1 \Rightarrow \Delta U = +$ اكتساب النظام طاقة من المحيط

$U_2 < U_1 \Rightarrow \Delta U = -$ فقدان النظام طاقة تنساب الى المحيط

$U_2 = U_1 \Rightarrow \Delta U = 0$ العملية ايزوثيرمية

س/// الى ماذا تؤدي الزيادة في الطاقة الداخلية؟

الجواب/// تؤدي الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام الى :

1- تغير طور المادة المكونة للنظام كحدوث الذوبان أو التبخر. 2- ارتفاع درجة حرارة النظام

3- حدوث تفاعل كيميائي في الأنظمة الكيميائية اذا كانت الزيادة في الطاقة الداخلية كافية لكسر الاواصر الكيميائية وتكوين اواصر جديدة.

س//// الى ماذا يؤدي انخفاض الطاقة الداخلية لنظام ما؟

الجواب//// 1- تغير في الطور كحدوث الانجماد والتكاثف. 2- انخفاض درجة حرارة النظام

::::: ماذا نعني بـ q : يقصد بها كمية الحرارة او المنبعثة من قبل النظام

س/// ما علاقة q بحجم النظام وضغط النظام؟

الجواب/// يوجد نوعين من كمية الحرارة الممتصة من قبل النظام أو المنبعثة من النظام q وهما:

1- اذا كان النظام تحت ضغط ثابت فإن q تسمى q_p وهي تمثل ΔH .

2- اذا كان النظام تحت حجم ثابت فإن q تسمى q_v وهي تمثل ΔU .

س//// هل يمكن اعتبار q و w دوال حالة ولماذا؟

الجواب//// لا يمكن اعتبار الحرارة والشغل دوال حالة لأنهما يعتمدان على المسار الذي يسلكه النظام وليس على الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

2- الانتالبي (المحتوى الحراري) :::: ويرمز له بالرمز H ويعرف على انه الطاقة

المختزنة في مول من المادة وهو خاصية مميزة للمادة تماما كالكتلة والحجم (شاملة :: ذكرت في المحاضرة الأولى) فكل مادة لها كمية محددة من الانتالبي. يمكن حساب مقدار التغير في الانتالبي ΔH بأخذ الفرق ما بين انتالبي الحالة الابتدائية وانتالبي الحالة النهائية.

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

H_1 انتالبي الحالة الابتدائية

H_2 انتالبي الحالة النهائية

من قيم التغير في الانتالبي يمكن معرفة نوع التفاعل باعث للحرارة أو ماص للحرارة

اذا كانت $H_2 > H_1$

ΔH تكون موجبة

اذا كانت $H_2 < H_1$

ΔH تكون سالبة

$$H_1 = H_2$$

$$\Delta H = 0$$

وحدات الانتالبي هي $J.mol^{-1}$ أو $kJ.mol^{-1}$

3- الطاقة الحرة

:: ويرمز له بالرمز G يمكن حساب مقدار التغير في الطاقة الحرة ΔG بأخذ الفرق ما بين الطاقة الحرة للحالة الابتدائية والطاقة الحرة للحالة النهائية.

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

$G_2 > G_1 \rightarrow \Delta G = +$ غير تلقائي

$G_2 < G_1 \rightarrow \Delta G = -$ تلقائي

$G_2 = G_1 \rightarrow \Delta G = 0$ اتزان

4- العشوائية

ويمكن حساب مقدار التغير في العشوائية بأخذ الفرق بين العشوائية للحالة الابتدائية والحالة النهائية

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

$S_2 > S_1 \Rightarrow \Delta S = +$ وتمثل درجة عالية من الانتظام للنظام (عشوائية عالية)

$S_2 < S_1 \Rightarrow \Delta S = -$ عشوائية قليلة

$$S_2 = S_1 \Rightarrow \Delta S = 0$$

س2-32: ما هو تعريف القانون الاول للديناميك الحراري؟

الجواب: يمكن التعبير عنه بعدة اشكال منها:

1. الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم.
2. عند اختفاء نوع معين من الطاقة فإنها تتحول او تنتقل الى كميته مكافئة لنوع اخر من الطاقة.

س2-33: ما هي الصيغة الرياضية للقانون الاول؟

الجواب: إذا كان لدينا نظام يتبادل الطاقة q مع محيطه وطاقته الداخلية الابتدائية تساوي U_1 وطاقته الداخلية النهائية U_2 فان تبادل الطاقة سيكون بحالتين:

1. إذا انجز المحيط الخارجي شغلاً على النظام فان النظام سيكتسب كمية من الطاقة على شكل حرارة q فان الطاقة الداخلية النهائية للنظام U_2 تصبح:

$$U_2 = U_1 + q + w$$

وبترتيب المعادلة نحصل على:

$$U_2 - U_1 = q + w$$

اذن:

$$\Delta U = q + w$$

هذه المعادلة تمثل الصيغة الرياضية الاولى للقانون الاول للديناميك الحراري

2. إذا انجز النظام شغلاً على المحيط الخارجي فان النظام سيخسر كمية من الطاقة على شكل حرارة q فان الطاقة الداخلية النهائية للنظام U_2 تصبح:

وبترتيب المعادلة نحصل على:

$$U_2 = U_1 + q - w$$

$$U_2 - U_1 = q - w$$

اذن:

$$\Delta U = q - w$$

هذه المعادلة تمثل الصيغة الرياضية الثانية للقانون الاول للديناميك الحراري

- ان الصيغة الرياضية الاولى والثانية للقانون الاول للديناميك الحراري تبين ان تغير الطاقة الداخلية ينتج من تبادل الشغل والحرارة بين النظام والمحيط.
- ملاحظة:

1. بعض المراجع تكتب القانون الاول للديناميك الحراري بالصيغة الاولى وبعضها تكتب الصيغة الثانية، يمكن استخدام اي من الصيغتين اعلاه في

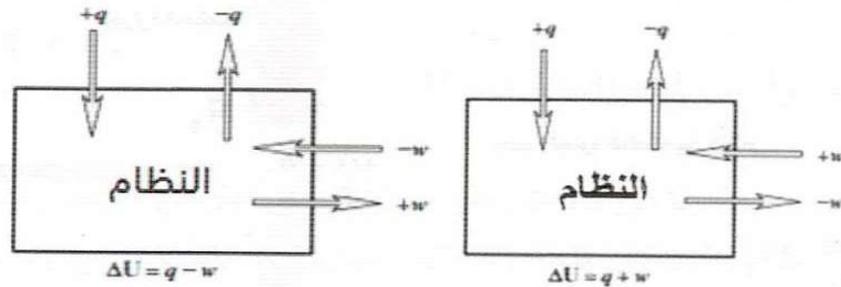
المسائل الحسابية لان كل منهما يعطي للشغل المبذول من قبل النظام والشغل المبذول على النظام اشارة مختلفة.

2. إذا استخدمت الصيغة الاولى للقانون الاول للديناميك الحراري فان اشارة الشغل المبذول من قبل النظام على المحيط (تمدد) ستكون سالبة (-W) اما اشارة الشغل المبذول من قبل المحيط على النظام (انضغاط) ستكون موجبة (+W):

3. إذا استخدمت الصيغة الثانية للقانون الاول للديناميك الحراري فان اشارة الشغل المبذول من قبل النظام على المحيط ستكون موجبة (+W) اما اشارة الشغل المبذول من قبل المحيط على النظام ستكون سالبة (-W):

*ملاحظة : سنستخدم الصيغة الاولى للقانون الاول في المسائل الحسابية الموجودة

ضمن الكتاب وهي: $\Delta U = q + w$



ويمكن توضيح ذلك بمخطط اخر:

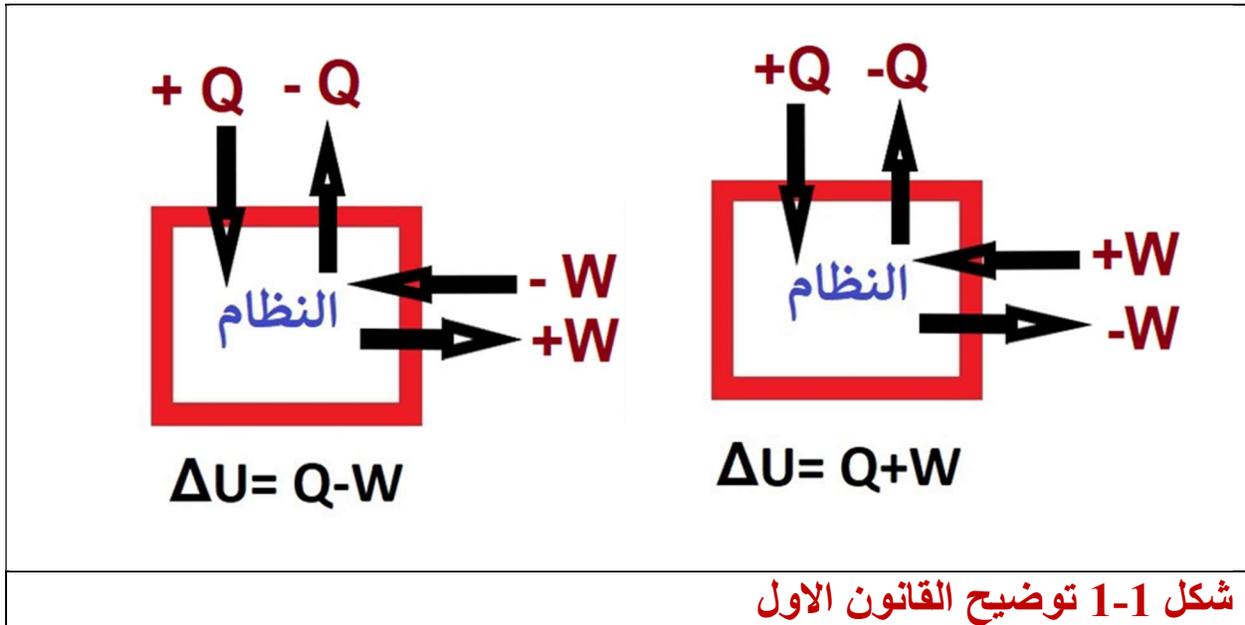


$$\Delta U = q - W$$



$$\Delta U = q + W$$

شكل 2-7: توضيح القانون الاول



اشتقاق العلاقة التي تستخدم في حساب المحتوى الحراري (الانثالي) الذي يصاحب العمليات الكيميائية التي تجرى تحت الضغط الثابت

$$W = - P\Delta V \text{-----1}$$

وفقا للقانون الاول للديناميك الحراري

$$u = q + w$$

بأعادة ترتيب المعادلة أعلاه نحصل على

$$q = u - w \text{-----2}$$

بتعويض معادلة 1 في معادلة 2 نحصل على

$$q = u - (-P\Delta V) \rightarrow q = u + P\Delta V$$

بما أن المعادلة تحت ضغط ثابت يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل التالي

$$q_p = u + P\Delta V \text{-----3}$$

وبما أن الحرارة (q) بثبوت الضغط = الانتالبي يمكن كتابة المعادلة 3 بالشكل الاتي

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

وعند حدوث تغير في الانتالبي (H) والطاقة الداخلية (u) تصبح المعادلة أعلاه بالشكل التالي:

$$H_2 - H_1 = (u_2 - u_1) + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta u + P\Delta V \text{-----4}$$

$$\Delta H - \Delta u = + P\Delta V \text{-----5}$$

• في الحالة الصلبة لا يكون هناك تغير في الحجم (التغير صغير)
ولذلك ($\Delta V = 0$)

في حالة المواد الصلبة لا يكون هناك تغير في الحجم أي أن

$$V_1 = V_2 \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow P \Delta V = 0$$

$$\Delta H - \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

في حالة المواد السائلة يكون التغير في الحجم قليل ويمكن إهماله وأيضا نحصل على

$$\Delta H = \Delta U$$

أما في حالة الغازات ولكون لها القدرة على التمدد والانضغاط

$$V_1 \neq V_2 \Rightarrow \Delta V \neq 0 \Rightarrow P \Delta V \neq 0$$

قيمة المقدار $P \Delta V$ تعتمد على قيمة ΔV

تكون $\Delta H \neq \Delta U$ ولكن تساوي $\Delta H - \Delta U = P \Delta V$

أما في التفاعلات الغازية التي يحدث فيها تغير في عدد المولات نطبق المعادلة العامة للغازات على المواد المتفاعلة والنتيجة



الضغط ثابت وكذلك R ودرجة الحرارة

$$P V_A = n_A R T \quad \text{للمواد المتفاعلة}$$

$$P V_B = n_B R T \quad \text{للمواد الناتجة}$$

وبطرح المعادلتين نحصل على

$$(P V_B - P V_A) = (n_B R T - n_A R T)$$

وبأعادة ترتيب المعادلة نحصل على

$$P(V_B - V_A) = RT(n_B - n_A)$$

$$\therefore P \Delta V = \Delta n R T \text{----1}$$

$$\Delta H - \Delta U = P \Delta V \text{-----2}$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n R T \text{----3}$$

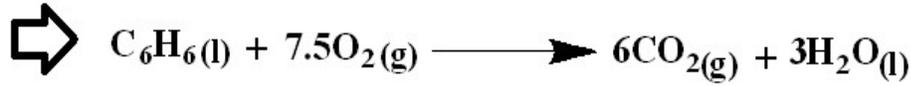
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT \text{ ----4}$$

ملاحظة: إعادة ترتيب معادلة 2 و 4 ينتج علاقات حساب Δu

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)}RT$$

س//// إذا كانت الحرارة المصاحبة لأحترق مول واحد من البنزين تساوي -3264.3kJ عند حجم ثابت ودرجة حرارة 298K احسب التغير في الانثالبي للتفاعل إذا علمت أن البنزين يحترق بوجود الاوكسجين حسب المعادلة

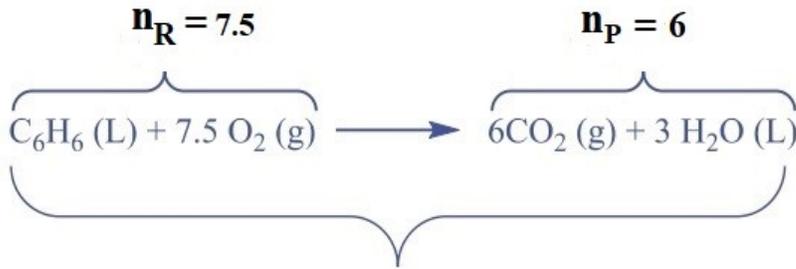


الجواب////

كمية الحرارة عند حجم ثابت q_v تعبر عن ΔU

$$q_v = \Delta U \Rightarrow \Delta U = -3264.3 \times 10^3 \text{ J}$$

ولحساب التغير في عدد مولات الغازات



$$\Delta n = n_p - n_R = 6 - 7.5 = -1.5$$

ولحساب التغير في الانثالبي نتبع العلاقة

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT$$

$$\Delta H = (-3264.3 \times 10^3 \text{ J}) + (-1.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/mol.K}) \times (298 \text{ K})$$

$$\Delta H = -3268016.358 \text{ J}$$

$$\Delta H = -3268.016 \text{ kJ}$$