Chapitre 1 : Introduction à la Thermodynamique (THD)

الفصل الأول : مقدمة في الثرموديناميك (الديناميكا الحرارية)

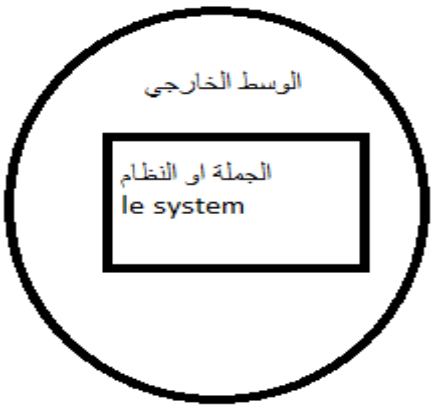
-Notion de système, grandeurs et fonction d'état (application aux gaz parfaits)

1- مفهوم الجملة والكميات و دوال الحالة (تطبيق على الغازات المثالية)

المفاهيم الأساسية للجملة الثرموديناميكية (Système Thermodynamique) تشمل عدة عناصر مهمة تحدد كيفية تبادل الطاقة والكتلة بين النظام وبيئته.

1.1-الجملة الثرموديناميكية Système Thermodynamique

هي كمية محددة من المادة أو منطقة في الفضاء يتم دراستها لمعرفة التغيرات الحرارية والطاقة فيها و يسمى باقي الفضاء بالبيئة الخارجية أو الوسط الخارجي le milieu extérieur. يمكن أن تكون الجملة غازًا في أسطوانة، أو مزيجًا من السوائل، أو حتى مفاعلًا كيميائيًا. هناك ثلاثة أنواع مختلفة من الجمل الثرموديناميكية



الشكل 01 : حدود الجملة (النظام)

- ✓ **الجملة المفتوحة Système ouvert** و هي الجملة التي تتبادل المادة و الطاقة مع الوسط الخارجي مثال: احتراق ورقة في الهواء هنا الجملة هي الورقة و الوسط الخارجي هو الهواء الورقة تأخذ الأكسجين من الهواء و تقدم ثاني أكسيد الكربون و الماء و طاقة بشكل حرارة للوسط الخارجي.

- ✓ **الجملة المغلقة Système fermé** لا يوجد تبادل للمادة مع الوسط الخارجي لكن هناك تبادل للطاقة مثال زجاجة الماء المغلقة في الثلاجة لا تتبادل الماء و لكن تقدم طاقة بشكل زيادة في الحجم.
- ✓ **الجملة المعزولة Système isolé** و هي الجملة التي لا يوجد تبادل بينها و بين الوسط الخارجي سواء في المادة أو الطاقة.

1.2- دوال الحالة fonction d'état : دالة الحالة هي كمية تعتمد قيمتها الجبرية فقط على حالة النظام الأولية و النهائية، وليس على تاريخه أي الطريق الذي سلكه في التحول. ومع ذلك، أثناء تطور النظام الديناميكي الحراري، تعتمد العديد من الكميات ليس فقط على الحالات الأولية والنهائية للنظام، ولكن أيضًا على الطريقة التي يحدث بها التطور أو التحول، و مثال عن دوال الحالة درجة حرارة ماء في القدر، ضغط الغاز في الغرفة.

1.3- الغازات المثالثة les gazes parfaits : الغاز المثالي هو نموذج فيزيائي ثرموديناميك لتصرف المادة في الحالة الغازية. يفرض النموذج عدم وجود تفاعل بين جزيئات الغاز وأن جزيئات الغاز نقطية، لذا فإنه مناسب لوصف غازات ذات كثافة منخفضة، كما ينطبق على الغازات الخاملة مثل الهيليوم والنيون والآرغون التي لا تكوّن جزيئات وتكون ذراتها منفردة.

للغاز المثالي شروط وهي على النحو التالي:

حجم جزيئات الغاز مهملة بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض.

التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة.

حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية.

فالغاز المثالي هو غاز افتراضي لتسهيل التعامل مع الكثير من المتغيرات في المواضيع التي تتناولها الديناميكا الحرارية. والفرضيات أو الشروط الثلاثة هي التي تجعل الغاز الحقيقي إذا وجد في هذه الظروف يتصرف كغاز مثالي.

$$P.V = n.\ R\ .\ T$$

R : هو ثابت الغازات المثالية و يساوي $8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ أو $0,082\ l.atm.\ mol^{-1}.\ K^{-1}$

p: الضغط

V: الحجم المولي

T: درجة الحرارة بالكلفن

n : عدد المولات (أو أجزاء المول).

في هذه المعادلة التي تسمى معادلة حالة الغازات المثالية، يعتمد كل متغير من الحالة (الضغط أو الحجم أو درجة الحرارة) على المتغيرين الآخرين

1.4- الوحدات

غالبية الوحدات في النظام الدولي [S. I] المستخدمة في هذا المحور هي ما يلي:

- الوقت: بالثواني (s)
- درجة الحرارة: بالدرجات كلفن[K]
- الضغط: بالباسكال [Pa]أو[N/m^2]

1 Pa = 1 N/m^2 ; 1atm = 1,013bar = 1,01310^5 Pa = 760 Torr = 76 cmHg

1bar = 10^5 Pa = 750 Torr

- الطاقة: بالجول [J] و

1calorie = 4,184 Joules

- الطاقة: بالواط [W] و 1W = 1 J/s

<u>مثال:</u>

إذا كان مولًا واحدا من الغاز يشغل حجمًا قدره 22.4 لترًا في الظروف العادية أي عند درجة حرارة صفر مؤوية T = 0 °C و ضغط P = 1atm احسب قيمة ثابت الغاز المثالي:R

1- عندما يقاس الضغط بـ (atm) والحجم باللتر ..(l)

2- عندما يقاس الضغط بـ (سم زئبق) والحجم بـ لتر.

3- عندما يقاس الضغط بـ (atm) والحجم بـ.(cm^3)

4- في النظام الدولي.

<u>الحل:</u>

R= **0,082 l.atm mol^{-1} K^{-1} -1**

$$R = 62{,}31\ CmHg\ mol^{-1}\ K^{-1} \quad -2$$

$$R = 82 atmCm\ mol^{-1}\ K^{-1} \quad -3$$

$$R = 8{,}314\ J.mole^{-1}.K^{-1} \quad -4$$

$R = 8{,}314\ J.mole^{-1}.K^{-1}/4{,}18 = 1{,}92 \approx$ **2 cal. mole^{-1}.K^{-1}**

1.5- رسوم تخطيطية لتطورات جملة (النظام)

يتم تمثيل الاختلافات في حالة النظام بعد التحول في مخططات مختلفة مما يجعل من الممكن متابعة تطور النظام. لذلك نستخدم المخططات التالية: مخطط **كلابيرون** (P,V) diagramme de Clapeyron أو مخطط آماقاط (PV, P) d'Amagat و غيرها من المخططات.

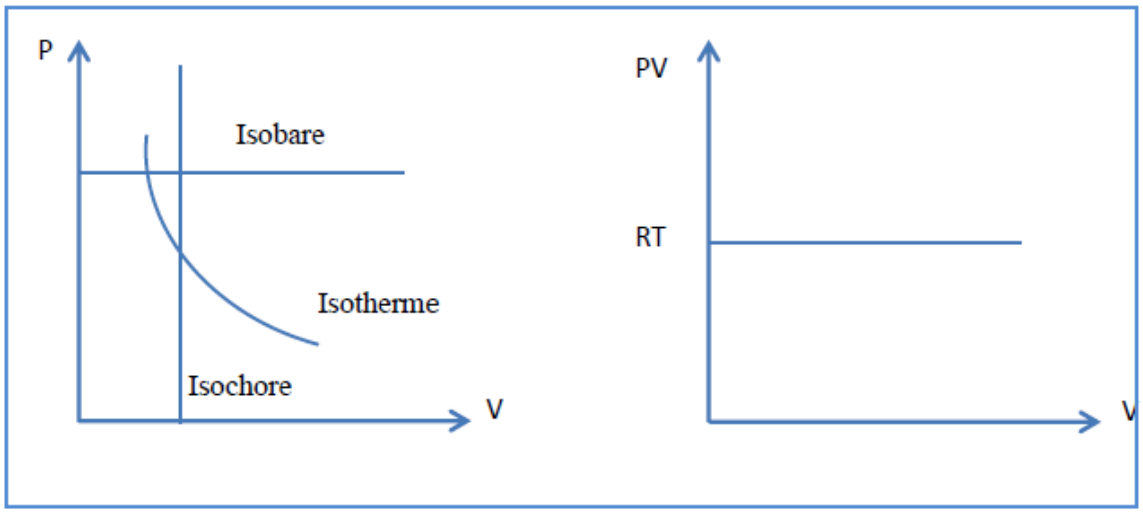


Diagramme de Clapeyron Diagramme d'Amagat

1.6- خليط الغازات والضغوط الجزئية:

نأخذ بعين الاعتبار خليطًا من عدة غازات، موجود في حجم V، موضوع عند درجة حرارة T و يتعرض لضغط P. نلاحظ عدد مولات الغاز i.

للحصول على خليط غاز مثالي: $PV = nRT$ (1)

$\mathbf{n = \sum n_i}$ ، n_i : هو عدد مولات الغاز i ، من أجل غاز i يكون $\mathbf{P_i\ V = n_i\ RT}$ (2)

بقسمة العلاقتين (1) على (2) نجد $\mathbf{x_i = n_i / n = P_i / P}$ ، x_i هو الكسر المولي $\mathbf{P_i = x_i\ P}$

$\mathbf{\sum P_i = P}$ مجموع الضغوط الجزئية لنظام يساوي الضغط الكلي له و $\sum x_i = 1$

مثلا: إذا كان لدينا خليط من ثلاث غازات هي الاكسجين O_2 و النيتروجين N_2 و ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، $\mathbf{P\ total} = P(O_2) + P(N_2) + P(CO_2) = \sum \mathbf{P_i}$

إدا كان : $x(O_2) = 60\ \%\ ,\ x(N_2) = 10\ \%\ ,\ x(CO_2) = 30\ \%\ ,\ \sum x_i = 100\%$

$$x(O_2) = 0\ ,6\ \ ,\ x(N_2) = 0,1\ ,\ x(CO_2) = 0,3\ ,\ \sum x_i = 1$$

2- المبدأ الأول للثرموديناميك 1er principe de la Thermodynamique (THD)

2.1-كمية الحرارة La quantité de chaleur Q :

الطاقة دالة لحالة فيزيائية تتواجد بعدة أشكال مختلفة منها: الكيميائية و الكهربائية و المغناطيسية و النووية ...إلخ... يمكن أن تتحول لكمية من الحرارة ولها نفس وحدة الطاقة فيعبر عنها بالجول أو الكالوري cal (1 cal= 4,18 J) و لها قيمة جبرية موجبة **(+)** في حالة ما إذا اكتسبت الجملة هذه الحرارة أو سالبة **(-)** في حالة ما إذا فقدت الجملة هذه الحرارة .

و لحساب التغير في كمية الحرارة **لمول واحد** من الجملة عند ضغط ثابت $dQ = C_p\ dT\ (\text{à } P = Cte)$ و عند حجم ثابت $dQ = C_v dT\ (\text{à } V = Cte)$ ومعلوم أنه عندما لا يكون هناك تغير في درجة حرارة الجملة أي $dQ=0\ (\text{à } T = Cte)$ التغير في كمية الحرارة معدوم.

C_p: السعة الحرارية عند ضغط ثابت وC_v: السعة الحرارية عند حجم ثابت، ويعبر عنها بـ $j.\ mol^{-1}.k^{-1}$ ، وهي قيمة تبين مدى قابلية جسم ما لتخزين الطاقة الحرارية. حيث ترمز C لقيمة الطاقة الحرارية Q التي يجب إمداد جسم أو جملة أو نظام ما بها لرفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

2.2- العمل le Travail (W)

العمل عبارة عن طاقة يتم التعبير عنها بالجول . [J] أو الكالوري [cal] .

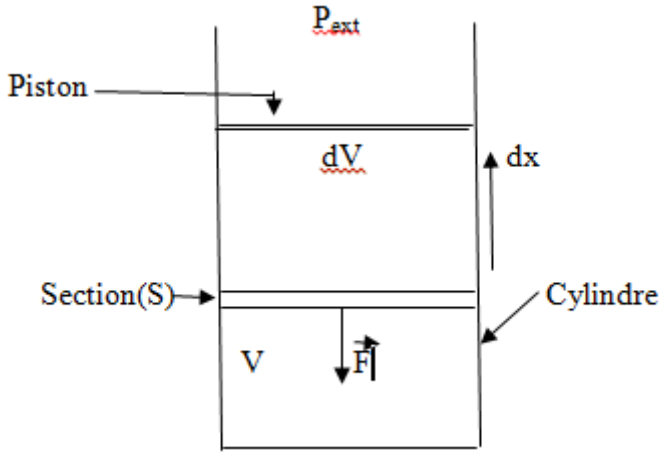
على المستوى المجهري؛ إنها طاقة يتم تبادلها بطريقة منظمة (بفضل الإزاحة بواسطة مكبس،

مثال على المكبس الذي يعطي اتجاه معين للذرات).

هذه ليست وظيفة الدولة.

غالبًا ما ينتج العمل عن اختلاف في حجم نظام قابل للتشوه (غير صلب)، على سبيل المثال. حالة تحريك المكبس. ثم نتحدث عن العمل المحدد بواسطة:

عمل قوى الضغط: عمل قوى الضغط هو شكل من أشكال الطاقة التي تحدث بشكل متكرر أثناء التفاعلات الكيميائية (انظر الشكل 2)



<u>الشكل 02:</u> مبدأ قوى الضغط على اسطوانة المكبس

عندما نسلط ضغط بقوة (F) على مساحة (s) لمكبس فإن الضغط يساوي $p = F/S$ إذن العمل المقدم من المكبس هو القوق F في الإنتقال (dx)

$$dW = F.dx = P.S.dx = P.S.\frac{dV}{S} = P.dV$$

و عليه فإن عمل الجملة يعرف ب **$dW = -P.dV$**

2.3. نص المبدأ الأول للثرموديناميك

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية، والمعروف أيضًا بمبدأ حفظ الطاقة، على ما يلي:

- يتم الحفاظ على طاقة النظام أثناء تحولات النظام.
- طاقة النظام تتحول من شكل لشكل آخر للطاقة
- تظل طاقة النظام أو الجملة المعزولة ثابتة($\Delta U = 0$) .
- يمكن أن تختلف طاقة النظام غير المعزول نتيجة تبادل الطاقة بشكل عمل أو حرارة (Q, W) مع الوسط الخارجي.

- ثم يتطور النظام من حالة التوازن الأولي (1) إلى حالة توازن نهائية أخرى (2): نقول أن لقد شهد النظام التحول.إن تغير الطاقة الداخلية للنظام أثناء التحول يساوي المجموع الجبريمن الطاقات المتبادلة W + Q .
- وبالتالي فإن الطاقة الداخلية للنظام تختلف أثناء التحول بين الحالة (1) والحالة (2):

$$\Delta \mathbf{U} = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = \mathbf{W} + \mathbf{Q}$$

المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

المجموع الجبري للشغل (W) والحرارة (Q) المتبادلة بين النظام والبيئة الخارجية هو يساوي التغير (ΔU)في طاقته الداخلية.

وهذا الاختلاف مستقل عن طبيعة التحولات، أي عن المسار الذي يتبعه هذا تحويل.

يعتمد هذا الاختلاف فقط على الحالة الأولية (1) والحالة النهائية (2).

وبعبارة أخرى فإن الطاقة الداخلية هي دالة حالة، وتغيرها لا يعتمد على المسار الذي تتبعه تحويل.

القانون الأول للديناميكا الحرارية هو كما يلي: **"خلال أي تحول لنظام غير معزول، فإن التغير في طاقته الداخلية يساوي كمية الطاقة المتبادلة مع البيئة الخارجية عن طريق النقل الحراري (الحرارة Q) والنقل الميكانيكي(عملW)".**

3. <u>الكيمياء الحرارية (الإنثالبي وحرارة التفاعل)</u>

3. Thermochimie (enthalpie et chaleur de réaction)

تسمى دراسة تغيرات الحرارة في التفاعالت الكيميائية بالكيمياء الحرارية. والكيمياء الحرارية فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية المهمة، وهي جزء من الديناميكا الحرارية **Thermochimie** و تهتم ب:

- دراسة التغيرات الحرارية المرافقة للتفاعالت الكيميائية والتحوالت الفيزيائية.
- ايجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وحرارة التفاعل عند ضغط ثابت.

وتقسم التفاعالت الكيميائية الى قسمين :

- تفاعلات طاردة للحرارة (ناشرة للحرارة) réaction **Exothermique**

وهي تلك التفاعالت التي يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة. مثال: اتحاد غاز الهيدروجين H_2 وغاز النيتروجين N_2 لتكوين غاز النشادر وفق المعادلة $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) + \Delta H$

انثالبي التفاعل موجب $(\Delta\ H > 0)$

- تفاعلات ماصة للحرارة réaction **Endothermique**

وهي تلك التفاعالت التي يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة من الوسط الخارجي. مثال : اتحاد غاز الأكسجين O_2 مع غاز النيتروجين N_2 لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين

$N_2(g) + 3\ O_2(g) + \Delta H \longrightarrow 2NO_2(g)$ انثالبي التفاعل سالب $(\Delta H < 0)$

يوجد نوعان من التجارب الحرارية، النوع الأول يتم تحت حجم ثابت والنوع الثاني يتم تحت ضغط ثابت. وبصورة عامة تقاس كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة من التفاعل الكيميائي بواسطة المسعر. ان الناحية المميزة للمسعر هي انه يعمل تحت ظروف الحجم الثابت وبذلك فان كمية الحرارة المنبعثة هي مقياس للطاقة الداخلية. ΔU ان الكيميائيين يهتمون عادة بقيم ΔH وذلك لأن التفاعلات الكيميائية تتم عادة تحت ضغط ثابت. وعندما يتم ايجاد ΔU في مسعر التفجير فانه يصبح بالإمكان الحصول على ΔH من المعادلة التالية: $\Delta H = \Delta U + \Delta n.\ R.\ T$

حيث Δn تمثل عدد مولات النواتج الغازية ناقصاً عدد مولات المواد المتفاعلة الغازية. حيث تنطبق هذه المعادلة بشرط الأخذ بعين الإعتبار ان الغازات مثالية، اي ان: $P.\ \Delta V = \Delta n.\ R.\ T$

<u>مثال</u>: يحترق كحول الإيثانول تحت حجم ثابت وينتج عن احتراقه $-\ 1364{,}34\ K\ J\ .\ mol^{-1}$ ، عند $52°C$ ما هي قيمة ΔH لتفاعل الاحتراق التالي:

$C_2 H_5 OH (l) + 3 O_2(g) \longrightarrow 2CO_2 (g) + 3 H_2O (l)$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n .R.T$ $\Delta n = 2-3 = -1$

$\Delta H = - 1364{,}34 \text{ k J. mol}^{-1} + (-1) (8{,}314 \text{ x } 10^{-3} \text{ KJ. Mol}^{-1}) (298 \text{ °k})$

$= \mathbf{-1366{,}81 \text{ KJ.mol}^{-1}}$

و هي تمثل كمية الحرارة المنبعثة من احتراق الايثانول تحت ضغط ثابت à P = cte

3.1- حساب حرارة التفاعل بطرائق غير مباشرة:

3.1.1- لقد لاحظ كل من لافوازيه ولابلاس عام 1780 ان الحرارة الممتصة عند تفكك المركب يجب ان تساوي الحرارة المنبعثة عند تكوين نفس المركب من عناصره تحت نفس الظروف. ان هذه النتيجة تتفق تماماً مع القانون الأول في الثرموديناميك، إذ لا يمكن استحداث أو خلق طاقة حرارية عند تكوين المركب من عناصره ثم تفكيكه او العكس. لذا فعند كتابة التفاعل الكيميائي بصورة معكوسة فإن ΔH تنعكس ايضا، أي أن حرارة تفكك المركب تساوي حرارة تكوينه ولكن بعكس الإشارة، **فمثلا** تفاعل تكوين غاز SO_2 من عناصره:

$S (s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2 (g)$ $\Delta H^0_{298} = -70{,}96 \text{ Kcal}$

$SO_2 (g) \longrightarrow S (s) + O_2(g)$ $\Delta H^0_{298} = +70{,}96 \text{ Kcal}$

مثال آخر

$H_2 (g) + ½ O_2(g) \longrightarrow HO_2 (l)$ $\Delta H^0_{298} = -68{,}3 \text{ Kcal}$

$HO_2 (l) \longrightarrow H_2 (g) + ½ O_2(g)$ $\Delta H^0_{298} = +63{,}3 \text{ Kcal}$

إن قانون لافوازيه ولابلاس لا يقتصر على التفاعلات التي تتضمن تكوين المركب من عناصره وانما يتعداها لتشمل جميع أنواع التفاعلات، لذا فان:

$CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ ΔH^0_{298} = -0, 68 Kcal

$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ ΔH^0_{298} = +0, 68 Kcal

3.1.2- قانون هيس : بعد ذلك اكتشف العالم **هنري هيس Henri Hess** عام 1840 القانون الثاني في الكيمياء الحرارية والذي ينص على ان الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي معين تحت ضغط ثابت تكون نفسها فيما اذا تم التفاعل بخطوة واحدة او اكثر ولا تعتمد على خطوات التفاعل. وهذا يعني أن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت أو تحت حجم ثابت تعتمد على الحالات الإبتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد على الحالات الوسطية التي يتضمنها التفاعل. وبذلك تتجلى أهمية قانون هيس في إمكانية جمع او طرح المعادلات الكيميائية جبرياً والحصول على حرارة التفاعلات التي لا يمكن حسابها بصورة مباشرة.

فمثلا من الناحية العملية لا يمكن حساب كمية الحرارة المنبعثة عند احتراق الكاربون في كمية محددة من الأكسجين لإنتاج غاز أول أكسيد الكاربون، وذلك لأن الناتج سيكون عبارة عن مزيج غير محدد من غازي أول أكسيد الكاربون و ثاني أكسيد الكاربون. إلا أنه يمكن قياس حرارة تفاعل حرق الكاربون الكامل في زيادة من الأكسجين وكذلك حرارة تفاعل حرق اول أكسيد الكاربون إلى ثاني أكسيد الكاربون مباشرة. وبترتيب وجمع التفاعلين ممكن أن نحصل على حرارة احتراق الكاربون إلى أول أوكسيد الكاربون:

$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ ΔH^0_{298} = -393, 509 KJ.mol^{-1}

$CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + ½\ O_2(g)$ ΔH^0_{298} = + 282, 984 KJ.mol^{-1}

$C(s) + ½\ O_2(g) \longrightarrow CO(g)$ ΔH^0_{298} = -110, 525 KJ.mol^{-1}

<u>مثال 2 :</u> هو حساب حرارة تكوين حامض الكبريتيك وحسب المعادلة التالية:

$S(s) + 2O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l)$ $\Delta H = ?$

حيث من الواضح أنه لا يمكن خلط الهيدروجين بالأكسجين والكبريت في مسعر لتكوين حامض الكبريتيك مباشرة، ولكن يمكن اختيار تفاعلات حقيقية نستطيع حساب حرارة تفاعلاتها، وبجمعها تعطينا التفاعل المطلوب:

$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$ $\quad \Delta H = -296,893\ KJ.mol^{-1}$

$SO_2(g) + ½\ O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$ $\quad \Delta H = -98,282\ KJ.mol^{-1}$

$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$ $\quad \Delta H = -130,29\ KJ.mol^{-1}$

$H_2(g) + ½\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H = -285,851\ KJ.mol^{-1}$

$S(s) + 2\ O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l)$ $\quad \Delta H = -811,32\ KJ.mol^{-1}$

3.1.3- حرارة التكوين .....

.....

.....

4-2ème Principe de la THD : entropie et enthalpie libre.

4- المبدأ الثاني للثرموديناميك : الأنتروبي والإنثالبي الحر.

.....