

محاضرات في الديناميكا الحرارية

المحور الثاني: الديناميك الحرارية

II. 1 المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية:

*تعريف الجملة أو النظام: هو جزء من الكون الذي يحدث فيه التغير الكيميائي أو الفيزيائي أو هو الجزء المحدد من المادة التي توجه إليه الدراسة .

* الوسط المحيط: هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي .

* حدود النظام: هو الغلاف الذي يطوق النظام ويفصله عن الوسط المحيط ويمثل جدران الحاوي للنظام.

فمثلاً: عند إضافة محلول حمض الهيدروكلوريك إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم في كأس زجاجي فإن * النظام هو محلول الحمض والقاعدة * حدود النظام هي جدران الكأس * المحيط هو باقي الكون حول النظام بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط

II. 2 أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية:

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع :

- أ - النظام المفتوح: هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط .
- ب - النظام المغلق : هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو شغل .
- ج - النظام المعزول : هو الذي لا يسمح بانتقال أي من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط
- د. النظام الكظوم: هو الذي لا يمكنه تبادل المادة والحرارة مع الوسط المحيط بأي شكل من الأشكال أو بتعبير آخر فإنه يمكن تبادل أنواع أخرى من الطاقة عدا الحرارة.

1. خواص النظام

يحدد النظام بعدد من المتغيرات المحددة و الممتدة :

متغيرات محددة: هي المتغيرات التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام . مثل : الضغط درجة الحرارة , الكثافة , التوتر السطحي , القوة الدافعة الكهربائية والجهد الكهربائي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها .

متغيرات ممتدة: هي المتغيرات التي تزداد بازدياد كمية المادة الموجودة في النظام. مثل : الكتلة , الحجم , السعة الحرارية , الطاقة الداخلية , الانتروبي , الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها .

الديناميكي الحراري :

2. الاتزان

يمكن تقسيمه إلى ثلاث أنواع :

- أ - **الاتزان الميكانيكي** : يحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن .
- ب - **الاتزان الكيميائي** : يحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن .
- ج - **الاتزان الحراري** : يحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية الذي ينص على أنه : إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

3. التحولات التيرموديناميكية:

هي العمليات المصحوبة بتغيير في قيمة مقدار أو أكثر ثرموديناميكي مثل الضغط، التركيز، درجة الحرارة، الطاقة الداخلية، الانتروبي.... يحدث التغير في حالة النظام عند ظروف مختلفة، نلخصها في الآتي :

- التحول الأديباتيكي** : هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط أي أن $Q=0$.
- التحول الأيزوثيرم**: هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية) i.e $\Delta E=0$.
- التحول الأيزوبار** : هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .
- التحول الأيزوكور** : هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

4. مفهوم درجة الحرارة و الحرارة:

- تميز درجة الحرارة حالة الجسم عند لمسه فيظهر لنا بارد، دافئ أو ساخن. و ترافق أزيداد درجة الحرارة تغيرات في الحالة الفيزيائية للأجسام.
- و تعتبر الحرارة أحد أهم الطرق التي نقيس بها التغير في الطاقة.
- يجب أن نميز بين درجة الحرارة و الطاقة الحرارية، فدرجة الحرارة هي مقياس حرارة جسم ما. أما الطاقة الحرارية هي كمية الطاقة المخزنة داخل جسم معين.

5. وحدات الطاقة :

- يعتبر الجول وحدة الطاقة حسب النظام العالمي للوحدات (S.I. units),
- وحدة السعر (calorie) , والسعر: هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة. ولتحويل من الجول الى سعر أو العكس نستخدم العلاقة:

$$1\text{cal} = 4.18 \text{ joules}$$

السعة الحرارية:

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة

الطاقة (E) :

هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل الجملة.

ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة E والمادة ممثلة بكتلتها m كما يلي :

$$E=w=F \cdot d=m \cdot a \cdot d= m \cdot d \cdot (v/t) = m \cdot v \cdot (d/t) = m \cdot v \cdot v= m \cdot v^2$$

أي أن الطاقة تساوي حاصل ضرب كتلة المادة في مربع سرعة هذه المادة , وهي تشابه معادلة أينشتاين Einstein التي حدد فيها أن طاقة الجسم الذي يتكون منه الضوء والمسمى

بالفوتون (E) تساوي حاصل ضرب كتلته في مربع سرعته التي تساوي سرعة الضوء c .

$$E = m \cdot c^2$$

من الناحية الميكانيكية تقسم الطاقة لنوعان :

أ - الطاقة الحركية (Ec) ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m)

$$Ec = 1/2 m v^2 \text{ وتساوي } v \text{ وعلى سرعته}$$

ب - الطاقة الوضعية

ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى تسارعه (a) والمسافة التي يقطعها (d)

$$Ep = m \cdot a \cdot d$$

السعة الحرارية

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها m درجة مئوية واحدة. وحدة السعة الحرارية جول / م

$$(J / C^{\circ})$$

$$(. m)$$

الحرارة النوعية

تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة , أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة الحرارة النوعية جول / جم م (J / g C[°])

السعة الحرارية المولارية

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدتها جول / مول م[°], (J / mol C[°]) بالنسبة للماء : السعة الحرارية المولارية هي السعة الحرارية لعدد 18 جرام من

$$18 \times 4.18 = 75.3 \text{ J / mol وتساوي}$$

كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحسب من العلاقة :

$$Q = C \Delta T = \rho \cdot m \cdot \Delta T$$

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) وعند ضغط ثابت (C_p)

السعة الحرارية C_v أي الحرارة المكتسبة عند حجم ثابت تستغل فقط لرفع الطاقة الحركية للجزيئات، بينما الحرارة المكتسبة عند ضغط ثابت C_p تستغل لعمل شغل معين نتيجة لتمدد وانكماش الغاز، إضافة لرفع طاقة حركة الجزيئات .

وربما يمكن التعبير عنها كالآتي :

$$C_v = dE/dT, \quad C_p = dH/dT$$

$$C_p = dH/dT = d(E+PV)/dT = d(E)/dT + d(PV)/dT$$

عند ثبوت الضغط: $C_p = d(E)/dT + PdV/dT$
بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي فإن: $PV = RT$

$$C_p = d(E)/dT + PdV/dT \quad :$$
$$C_p = d(E)/dT + RdT/dT \quad :$$

$$C_p = C_v + R$$

6. الغاز المثالي:

غاز المثالي عبارة عن نموذج مبسط للحالة الغازية للمادة ويسمى بالغاز الكامل وهو عبارة عن غاز عند ضغط منخفض جدا، عبارة عن مجموعة من الذرات أو الجزيئات المتماثلة المستقلة عن بعضها البعض مهملة الأبعاد (نقطية) ذات حجم مهمل أمام الحجم الكلي لاتمارس أي تفاعلات بينها (لاتجاذب ولا تتنافر) وخاضعة لحركة جزيئية مستمرة وعشوائية ، والتصادمات فيما بينها تصادمات مرنة .

تحقق قانون الغازات المثالية: $PV = n.R.T$:

أ- مفهوم الضغط

الضغط هو قوة يتم تطبيقها عمليا على سطح جسم ما . و هو القوة التي يؤثر بها الغاز على جدران الجسم الذي يحتويه . وحدة الضغط الدولية "باسكال" وتناسب واحد "نيوتن" على متر مربع $1Pa = 1 N/ m^2$ يعطى الضغط بالعلاقة التالية:

$$P = F/S$$

ب -الغاز المثالي أو الكامل:

الغاز المثالي هو غاز مفترض ولاوجود له في الطبيعة يخضع لمعادلة الحالة تماما من حيث العلاقة

$$pv = nRT$$

P : ضغط الغاز (Pa)

V : حجم الغاز ($3m$)

n : عدد المولات الغاز (مول)

R : ثابت الغازات العام (joule/mol.K)

T : درجة الحرارة المطلقة K)

ج - الشروط الواجب توفرها في الغاز لكي يعتبر مثاليا هي:

- حجم الجزيئات صغير جدا ولذا يهمل بالنسبة لحجم الإناء الحاوي له،
 - التصادم بين الجزيئات مرن (élastique) وعند التصادم تنتقل الطاقة من جزيئة الى اخرى اي ان معدل الطاقة الكلية لدقائق الغاز يكون ثابت.
 - انعدام قوة التجاذب بين الجزيئات اي ان $(E_p=0)$.
 - تكون في حالة حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية
- تتبع قوانين الغازات المثالية، علاقات رياضية بسيطة، تعبر عن الارتباط الوثيق بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات الغرامية (المولات)

1 - قانون بويل ماريوت: loi de Boyle Mariotte

وجد العالم بويل، عام (1660) ، والعالم ماريوت عام (1679) ، بالاعتماد على التجربة، وباستعمال غازات مختلفة، أن حجم كمية معينة ($m = \text{const.}$) من غاز متواجد في حيز ما، يتناقص بزيادة الضغط عليه في درجة حرارة معينة، وقد صيغت نتائج التجارب بقانون، عرف بقانون بويل- ماريوت، وهو ينص:

عند ثبات درجة الحرارة ($T=\text{cte}$) يتناسب حجم مقدار معين من الغاز مع الضغط الواقع عليه تناسبا عكسيا

$$(P \propto 1/V)$$

$$\text{cte} = PV = P_2 V_2 = P_1 V_1$$

2 - قانون غاي لوساك: loi de Gay Lussac

وجد العالم غاي لوساك، عام (1902) ، تغيرات كبيرة في ضغط الغازات لدى تسخينها في حجم ثابت، وتوصل، بعد دراسات وتجارب حول هذه التغيرات، إلى القانون التالي، الذي يعرف باسمه، وهوينص:

عند ثبات الحجم ($P \propto T$) يتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة ($T=\text{cte}$).

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 = \text{const}$$

3 - قانون شارل :

وجد العالم شارل، عام (1787) ، تغيرات كبيرة في حجوم الغازات، لدى تسخينها تحت ضغط ثابت، وتوصل، بعد دراسات وتجارب حول هذه التغيرات، إلى القانون التالي الذي يعرف باسمه، وهو ينص:

عند ثبات الضغط ($V \propto T$) يتناسب حجم كتلة محددة من غاز طرديا مع درجة الحرارة الموجود عليها
($P = \text{cte}$).

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = \text{const}$$

الشغل (W)

- يعرف الشغل الميكانيكي بأنه حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز (w).

$$F \Delta L = W$$

وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة S :

$$P = F / S , \quad F = P.S$$

وبذلك فإن الشغل المنجز نتيجة التمدد هو :

$$W = P.S . \Delta L \quad \text{وعليه يكون الشغل المنجز:}$$

حيث أن : V_1 : هو الحجم الابتدائي للغاز , V_2 : هو الحجم النهائي للغاز .
و

وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل

شغلا على المحيط . تعتمد قيمة الشغل على الضغط الخارجي (P) :

* إذا كانت قيمة (P) تساوي الصفر , أي أن الغاز يتمدد ضد الفراغ , فإن الشغل يساوي صفر .

* إذا كانت قيمة (P) موجبة فإن الشغل يعطى حسب المعادلة $W = - P \Delta V$.

* إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز , فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$)

وعليه تكون قيمة (W) سالبة أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط .

* إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فإن الغاز ينكمش وتصبح ($V_2 < V_1$) وتكون قيمة

(W) موجبة , أي أن المحيط عمل شغلا على النظام .

دوال الحالة, والتفاضلات التامة

إن دوال الديناميكا الحرارية هي الطاقة الداخلية, المحتوى الحراري, الإنتروبي, الطاقة الحرة تعتبر جميعها دوال حالة
* دالة الحالة

هي الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعد التغير, بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير.

- أو هي الدالة الترموديناميكية التي لا تتعلق قيمتها بالطريق الذي يسلكه النظام عند الانتقال من حالة ابتدائية (أولية) إلى حالة نهائية ونذكر منها: ΔH , ΔE , ΔS , ΔG ,

ولا تعد W , Q دوال حالة لأن قيمتها تتعلق بالطرق الذي يسلكه النظام في تحول ما, وقيمتها تتغير كثير بتغير ظروف التجربة.

وبما أن الدوال السابقة تمثل تغيرات فإنه ليس من المهم قياس قيمتها المطلقة ولا يمكن قياسها ولكن قياس التغير.

خواص دوال الحالة:

- دالة الحالة هي تلك التي يكون لها قيمة وحيدة, محددة بالنسبة لحالة معينة للنظام.

- لا تعتمد على طرق التغير في تلك الحالة ولكنها تعتمد على الحالة الابتدائية, والحالة النهائية للنظام.

- التغير في متغير حالة أو دالة حالة هو عبارة عن القيمة في الحالة النهائية مطروحا منها القيمة في الحالة الابتدائية, بصرف النظر عن الطريقة , أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.
- دوال الحالة تفاضلات تامة.

قاعدة الاشارات في الديناميكا الحرارية

أولاً: بالنسبة للشغل :

- *إذا كانت قيمة الشغل موجبة أي أن $W > 0$ معناه أن النظام يبذل شغل على الوسط المحيط.
- *أما إذا كانت قيمة الشغل سالبة أي أن $W < 0$ معناه أن الوسط المحيط يبذل شغل على النظام .

ثانياً: بالنسبة لكمية الحرارة (Q)

- إذا كانت Q قيمتها موجبة هذا معناه أن النظام يمتص حرارة من الوسط المحيط أي أن $Q > 0$ (أضيفت حرارة إلى النظام).
- إذا كانت Q قيمتها سالبة هذا معناه أن النظام تنطلق حرارة من النظام أي أن $Q < 0$ (انطلقت (انزعت حرارة من النظام).

قد اتفق على أن تكون قاعدة الإشارة لكمية الحرارة عكس المستخدمة في حالة الشغل .

حالات خاصة للتحويلات الديناميك الحرارية

أ- التحول عند حجم ثابت (V=const)

عند الحجم الثابت فإن $(\Delta V = 0)$ في هذه الحالة لا يكون تبادل للعمل مع الوسط الخارجي و بتالي فإن الشغل $w=0$

$$\Delta U = Q_v \text{ ومن ثم فإن المعادلة } \Delta U = U_2 - U_1 = Q - P\Delta V$$

حيث أن Q_v : حرارة التفاعل عند ثبوت الحجم , وهذا يعني أن التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) يكون مساوياً لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة (Q).

ب - التحول عند درجة حرارة ثابتة:

تكون درجة حرارة النظام ثابتة أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى, أي أن $(\Delta T = 0)$. التغير في الطاقة الداخلية يساوي صفراً" $(\Delta U = 0)$ وتؤول المعادلة $\Delta U = Q - P\Delta V = 0$

عند ثبوت درجة الحرارة إلى $Q = -w = P\Delta V$ وهذا يعني أن الشغل المنجز يكون مساوياً لكمية الحرارة.

ج- التحول عند ضغط ثابت (P=const)

و حدوث تغير ملحوظ في الحجم نتيجة اشتراك بعض المواد الغازية سواء كانت متفاعلة أو ناتجة أو كلاهما, بالتالي لا يمكن إهمال الحد ($P\Delta V$) في المعادلة $\Delta U = Q - P\Delta V$

فإذا افترضنا أن: U_R طاقة المواد المتفاعلة و U_P طاقة المواد الناتجة . V_P : حجم الغازات الناتجة و V_R حجم الغازات المتفاعلة.

$$\Delta U = U_P - U_R = W + Q_p \text{ وبالتالي فإن}$$

$$W = -P(V_P - V_R) \text{ علماً أن}$$

$$Q_p = \Delta U + P(V_P - V_R) = (U_P + pV_P) - (U_R + pV_R)$$

التابع $U + pV$ الذي يرمز له ب H هو تابع الأنثروبي و هو تابع حالة حيث:

$$Q_p = (U_p + pV_p) + (U_R + pV_R) = H_p - H_R = \Delta H$$

H_R انثالبي المواد المتفاعلة. H_p : انثالبي المواد الناتجة ووحدة الإنثالبي H هي وحدة الطاقة لأن PV , E , وبما أن E , P , V تابع للحالة فإن H تابع للحالة.

دالة الإنثالبي :

يعرف الفرق بين مستوى طاقة وضع المواد الناتجة وطاقة وضع المواد المتفاعلة بحرارة التفاعل الكيميائي ويرمز له بالرمز (H) وعليه فعندما تكون قيمة حرارة التفاعل موجبة يكون التفاعل ماص للحرارة ، أما القيمة السالبة فتعني أن طارد للحرارة التفاعل.

$$\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{reactants})$$

التغير في الإنثالبي بالنسبة لنظام يعتبر مقياساً عند ضغط ثابت للتغير في طاقة وضع النظام. ومن الضروري في دراستنا هذه أن نختبر التغيرات في الإنثالبي التي تصاحب ما يعرف بالعمليات التلقائية

بعض أنواع الإنثالبي:

انثالبي التكوين القياسي: (ΔH_f°)

عرف بأنه التغير في الإنثالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية , و لحرارات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل، وللاغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفراً لجميع العناصر البسيطة في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الإنثالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه. وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري لأي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذا التفاعل والناتجة منه، ولولا اكتملت حرارات تكوين جميع المركبات الكيميائية لأمكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالآتي:

$$\Delta H^\circ (\text{التفاعل}) = \sum nH^\circ (\text{النواتج}) - \sum nH^\circ (\text{المتفاعلات})$$

القانون الأول في التيرموديناميك

هناك عدد من النصوص المختلفة تعبر جميعها عن نتيجة مهمة جداً وهي حصيلة تجارب لا يمكن حصرها تتعلق بتغيرات الطاقة المرافقة لتغيرات الحالة:

نص هلمهولتز (Helmholtz)

" عندما تختفي كمية من شكل معين من الطاقة فإنه لابد وأن تنتج كمية مكافئة لها بشكل آخر "

نص كلاوسيوس (Clausius) "يبقى المقدار الكلي لطاقة النظام ومحيطه ثابتاً (Clausius) على

الرغم من أنه يمكن أن يتحول من شكل إلى آخر".

"الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلى أخرى"

*الطاقة الكلية لنظام معزول تبقى دائماً ثابتة، أي أن التغير في الطاقة الداخلية للنظام = كمية الحرارة الممتصة بالنظام مطروحاً منها الشغل الذي يبذله النظام.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + w$$

وهذا هو التعبير الرياضي للقانون الأول في الديناميكا الحرارية كما أنها صيغة قانون حفظ الطاقة. هذه العلاقة صحيحة

بالنسبة لجميع التغيرات في الحالة التي تتضمن حرارة وشغل كما يجب الحرص على الإشارات أثناء التعامل بهذه العلاقة .

إذا حدث تغير متناهي في الصغر للنظام فإن الصيغة

$$dU = \partial Q + \partial w \text{ هي للقانون الأول}$$

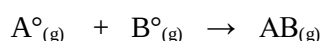
$\partial w, \partial q$ لا يعتبران معاملين تفاضليين لدوال حالة نظام.

• الطاقة الرابطة (طاقة التشكل):

وهي واحدة من أهم الطرق لقياس حرارة التفاعل , تعتمد على طاقات الروابط وتستعمل هذه الطريقة أساساً للتفاعلات الغازية حيث

تتميز هذه المواد بالروابط التساهمية, وتعتمد هذه الطريقة على فرضين أساسيين:

- طاقات كل الروابط المعينة متماثلة في نفس المركب أي أن الأربع روابط (C-H) في الميثان متماثلة تماماً.
- طاقات الروابط لا تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة (C-H) مثلاً متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي إشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي إشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة ,
- الطاقة الرابطة المشتركة A-B هي الطاقة المتحررة أثناء تشكيل هذه الرابطة انطلاقاً من الدرتين A-B المفترض أنهما حرتين في الحالة الغازية.
- بالتعريف, ان طاقة الرابطة المشتركة مساوية الى التغير في الانتالبي الا لازم لاجراء التفاعل التالي:



الجدول التالي يعطي قيم الانتالبي لبعض الروابط:

الرابطة	H-H	C-H	C-C	C=C	O-O	O=O	C-O
$\Delta H(Kj/mol)$	-104	-99	-83	-147	-33	-118	-84

من خلال هذا الجدول نلاحظ أن الطاقة الروابط دوماً سالبة, وهذا يعني أن الدرات المأخوذة في الحالة الغازية ترتبط فيما بينها محررة دائماً كمية كبيرة من الطاقة ($\Delta H < 0(Kj/mol)$).

• طاقة التفكك:

طاقة التفكك هي الطاقة اللازمة لكسر الطاقة الرابطة (طاقة التشكل),

$$\Delta H \text{ (التفكك)} = \Delta H \text{ (الربط)}$$

2.11 المبدأ الثاني للديناميك الحرارية:

أن المبدأ الأول للديناميك الحرارية ينص على التكافؤ بين أشكال المختلفة للطاقة و انخفاضها , ولا يمكن التنبأ باتجاه تحول النظام و تطوره. في العلوم الكيميائية, من المهم معرفة خصائص تطور تفاعل كيميائي حتى نتوقع امكانية حدوثه و امكانية توازنه. و لمعرفة هذه الخصائص يتطلب ادخال مبدأ ثاني للتمييز بين التحولات العكوسة و التحولات الغير عكوسة.

نص المبدأ الثاني:

✓ حسب مفهوم كلاوسيوس (Clausius) , أن انتقال الحرارة من الوسط البارد الى الوسط الساخن لن يحدث تلقائياً أو بدون

تعويض, أي أن هذا التحول غير ممكن الا اذا كان مرتبط بتعديل يحدث في الوسط الخارجي.

✓ حسب بلانك: " لا يمكن تركيب آلة تعمل على خطوات لتحويل الحرارة إلى شغل بدون أن تفقد جزءاً" من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية

- ✓ **حسب كلفن:** من المستحيل استعمال العملية الدائرية لنقل الحرارة من مستودع حراري وتحويل هذه الحرارة الى شغل وبدون نقل كمية معينة من الحرارة من جسم ذي درجة حرارة عالية الى جسم ذي درجة حرارة منخفضة وبنفس الوقت.
- ✓ من أجل أي نظام كان مفتوحا , مغلقا أو معزولا و مهما كانت طبيعة تحوله عكوس أو غير عكوس يمكن تمييز حالته بتابع حالة يطلق عليه اسم الأنتروبي و يرمز له بالرمز S ووحدته $J.mol^{-1}K^{-1}$ و تغير النظام من الحالة A ذات الأنتروبي SA الى الحالة B ذات الأنتروبي SB يؤدي الى تغير في الأنتروبي ΔS_{system} حيث :

$$\Delta S_{system} = S_B - S_A = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{créée}$$

$$dS_{sys} = dq/T$$

مع:

ΔS_{system} : (نظام ΔS) تغير في أنتروبي النظام الحاصل خلال تطوره من A إلى B يكون موجبا، سالبا أو معدوما

$\Delta S_{échangée}$: (متبادلة ΔS) أنتروبي المتبادلة مع الوسط الخارجي

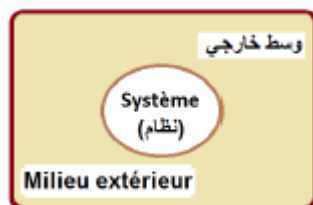
$\Delta S_{créée}$: (مستحدثة ΔS) أنتروبي المستحدثة و تكون موجبة أو معدومة دوما. ($\Delta S_{créée} \geq 0$)

dS_{sys} : التغير الصغير الحاصل للأنتروبي أثناء تحول عنصري (متناهي الصغر)

dQ : كمية الحرارة العنصرية (متناهية الصغر) المتبادلة عند درجة حرارة T, بين النظام و الوسط الخارجي أثناء التحول.

- بما أن الأنتروبي تابع حالة فان تغيره أثناء دورة يكون معدوم: $\Delta S_{cycle} = 0$ وبالتالي التغير في الأنتروبي لا يعتمد على المسار المتبع سواء كان التحول عكوس أو غير عكوس. وبنص القانون الثاني وفقا للأنتروبي على " كل تغير تلقائي لا بد وأن ترافقه زيادة في الأنتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن
- أما اذا اعتبرنا التغير في الأنتروبي للجملة (نظام+ الوسط الخارجي) أثناء التحول فتمكننا كتابة:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{mil. extér} \geq 0$$



- ❖ في حالة $\Delta S_{system} < 0$ (أي نقصان في أنتروبي النظام) فان ذلك تقابله بالضرورة زيادة في أنتروبي الوسط الخارجي أي $\Delta S_{mil. extér} > 0$
- ❖ من جهة أخرى , اذا كان التحول عكوسا فان: $\Delta S_{total} = 0$
- ❖ أما اذا كان التحول غير عكوس فان: $\Delta S_{total} > 0$

➤ حالة نظام معزول يخضع الى تحول

- حالة تحول عكوس: يكون تغير الأنتروبي المستحدثة معدوما ($\Delta S_{créée} = 0$) مما يعني أن: $\Delta S_{sys} = \Delta S_{éch}$
- حالة تحول غير عكوس: يكون تغير الأنتروبي موجب ($\Delta S > 0$) وبالتالي $\Delta S_{éch} = Q/T$
- عند خضوع نظام الى تحول حلقي فان: $\Delta S_{cycle} = 0$ وبالتالي: $\Delta S_{éch} = \Delta S_{créée}$

التغير الأنتروبي عند التحولات العكوسة

- تحول عند تبادل الحرارة:

عرفنا فيما سبق أن التغير في كمية الحرارة عند ضغط ثابت $Q\delta = m.C_p.dT$ و نعلم أن

$$dS = Q\delta/T$$

وبتالي $dS = m.C_p.dT/T$ اذا اعتبرنا أن الحرارة النوعية ثابتة في مجال درجة الحرارة $T_1 < T < T_2$ فان التغير في الأنثروبي ΔS يساوي

$$\Delta S = m.C_p.Ln(T_f/T_i) \quad \bullet$$

• تحول عكوس المتساوي درجة الحرارة:

عرفنا فيما سبق أن التغير في الطاقة الداخلية لجملة معينة تخضع الى تحول تحت درجة حرارة ثابتة يكون معدوم ($\Delta U=0$)

$$\Delta U = W + Q = 0$$

$$Q = -W = n.R.T.Ln(V_f/V_i) = n.R.T.Ln(P_i/P_f)$$

وعليه تعطى عبارة الأنثروبي بالعلاقة :

$$\Delta S_{sys} = (Q_{rev}/T) = nR.Ln(V_2/V_1) = nR.Ln(P_1/P_2)$$

• تحول تحت ضغط ثابت:

$$dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n.C_p.dT}{T}$$

في حالة C_p ثابتة (لا تتعلق بـ T):

$$\Delta S = n.C_p.Ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

• تحول تحت حجم ثابت :

نفس الحالة السابقة و يكفي استبدال C_p بـ C_v :

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

$$\Delta S = n.C_v.Ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (C_v \text{ ثابتة})$$

• تحول العكوس الكظوم:

في هذه الحالة لا يوجد أي تبادل للحرارة مع الوسط الخارجي $Q=0$ و منه $\Delta S_{sys}=0$