Ministry of high Education and Scientific Research
Southern Technical University
Technological institute of Basra
Department of Chemical industries

Learning package

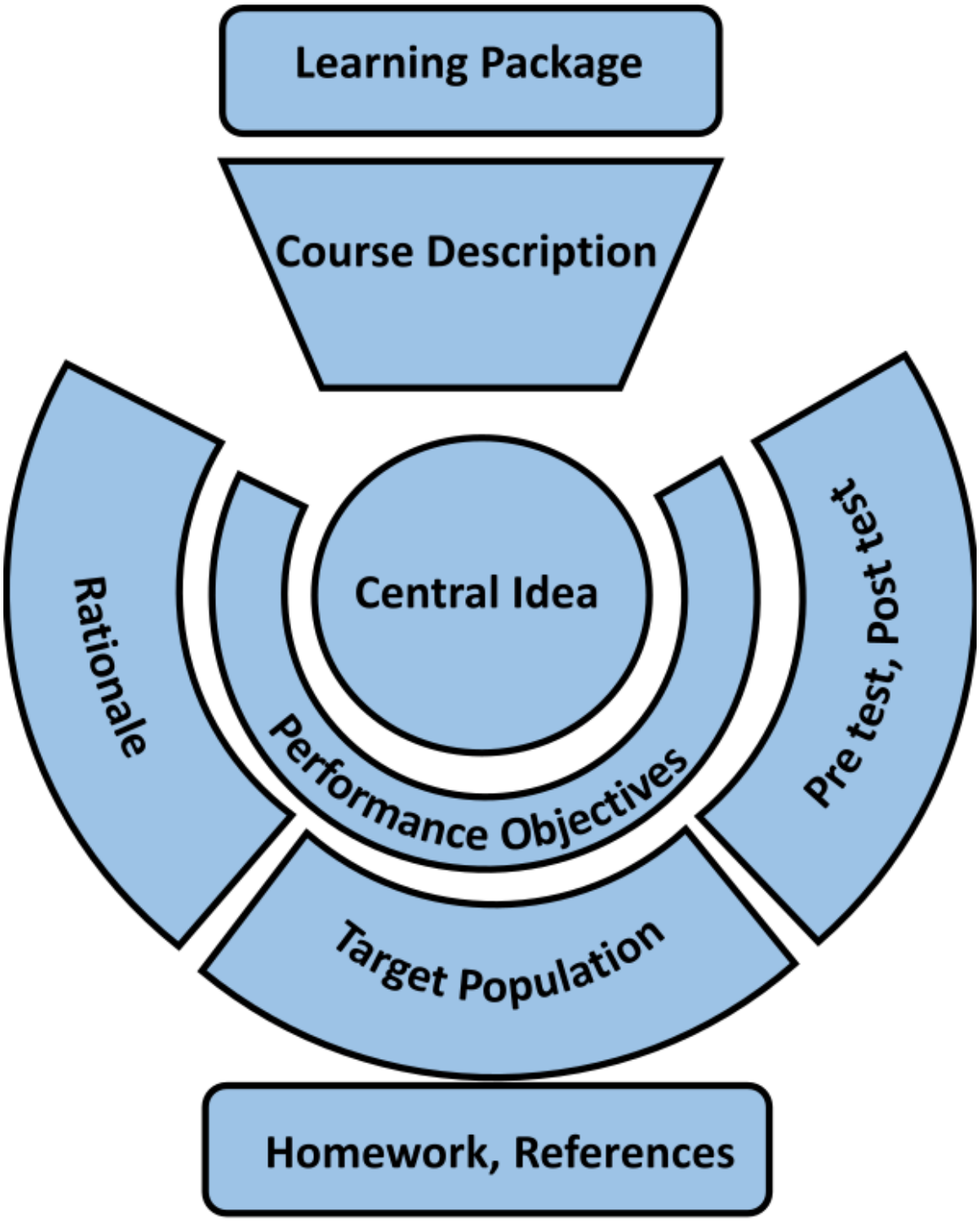
Thermodynamics

For

First year students

By

Amna Majeed Hassan


Learning Package
Course Description
Rationale
Central Idea
Performance Objectives
Pre test, Post test
Target Population
Homework, References

وصف المقرر

1- اسم المقرر:	
ثرموديناميك	
2- رمز المقرر:	
3- الفصل / السنة:	
فصلي	
4- تاريخ إعداد هذا الوصف :	
2025/6/29	
5- أشكال الحضور المتاحة :	
حضوري فقط	
6- عدد الساعات الدراسية (الكلي)/ عدد الوحدات (الكلي):	
75ساعة فصليا /5 ساعة اسبوعياً/ 5وحدات	
7- اسم مسؤول المقرر الدراسي	
الاسم: م.م آمنة مجيد حسن الآيميل : amna.hassan@stu.edu.iq	
8- اهداف المقرر	
1-تعريف المفاهيم الاساسية في الديناميكا الحرارية (النظام،المحيط،الطاقة ،الشغل،الحرارة) 2-شرح القوانين الاربعة الاساسية للديناميكا الحرارية (الصفر،الأول،الثاني،الثالث) 3-التمييز بين الانظمة الحرارية (مفتوحة،مغلقة،معزولة) 4-تطبيق معادلات الاتزان الحراري والطاقة الداخلية والانثالبي والانتروبي. 5-استخدام العلاقات الرياضية لحساب التغيرات في الطاقة ،الشغل،والحرارة في العمليات المختلفة. 6-تحليل دور الديناميكا الحرارية في العمليات الكيميائية،الفيزيائية،والهندسية .	• ..... • ..... • .....

9- استراتيجيات التعليم والتعلم

الاستراتيجية	-1استراتيجية التعليم تخطيط المفهوم التعاوني. -2استراتيجية التعليم العصف الذهني. -3استراتيجية التعليم سلسلة الملاحظات

10- بنية المقرر

الأسبوع	الساعات	مخرجات التعلم المطلوبة	اسم الوحدة او الموضوع	طريقة التعلم	طريقة التقييم
1	5		الغاز ا ت وتشمل: خواص الغاز ا ت ، النظرية الحركية لجزيئية للغازا ت مع بيان خواص الغاز ا ت بالنظرية الحركية ، تأثير حجم الغاز على ضغطه)قانون بويل (، تأثير درجة الحر ا رة على حجم وضغط الغاز)قانون شارل)	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
2	5		اشتقاق القانون العام للغاز ا ت- حساب قيم ثابت الغاز **R**))- الكثافة والوزن الجزيئي للغاز ا ت – خليط الغازا ت)قانون دالتون(.	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
3	5		انتشار الغاز ا ت(قانوف كر ا هم) – فرضية افوكادرو- الغاز ا ت الحقيقية – معادلة فاندرفالز	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
4	5		انتشار الغاز ا ت(قانوف كر ا هم) – فرضية	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير

		افوكادرو– الغاز ا ت الحقيقية – معادلة فاندرفالز			
5	5	تعريف الديناميكية الحر ا رية – الشغل – تعريف المحيط النظا م(المتجانس– غير المتجانس– المفتوح– المعزول)العملية الايزوثرمية– العملية الادياباتية– التوازن الثرموديناميكي – الطاقة – الطاقة الداخلية – القانون الاول للثرموداينميك		نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
6	5	تعريف الديناميكية الحر ا رية – الشغل – تعريف المحيط النظا م(المتجانس- غير المتجانس– المفتوح- المعزول)العملية الايزوثرمية- العملية الادياباتية- التوازن الثرموديناميكي - الطاقة – الطاقة الداخلية – القانون الاول للثرموداينميك		نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
7	5	العملية العكسية – الشغل لاكبر لعملية تمدد ايزوثرمية عكسية – المحتوى الحر ا ري(الانثالبي) – السعة الحر ا رية تحت حجم ثابت – السعة الحر ا رية تحت ضغط ثابت		نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
8	5	العلاقة بين **Cv ، Cp** السعة الحر ا رية دالة لدرجة الحر ا رة– حساب الحر ا رة		نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير

			الممتصة تحت ضغط ثابت– العمليات الاديباتية العلاقة بين الضغط والحجم في التغير الاديباتي – العلاقة بين الضغط ودرجة الحر ا رة في التغير الاديباتي – العلاقة بين الحجم ودرجة الحر ا رة في التغير الاديباتي – الشغل المبذول في العملية الاديباتية		
9	5		العلاقة بين Cp ، Cv السعة الحر ا رية دالة لدرجة الحر ا رة- حساب الحر ا رة الممتصة تحت ضغط ثابت- العمليات الاديباتية العلاقة بين الضغط والحجم في التغير الاديباتي - العلاقة بين الضغط ودرجة الحر ا رة في التغير الاديباتي - العلاقة بين الحجم ودرجة الحر ا رة في التغير الاديباتي - الشغل المبذول في العملية الاديباتية	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
10	5		الكيمياء الحرارية- تعاريف - التفاعلات الباعثة والماصة للحر ا رة- حرارة التفاعل بثبوت الضغط والحجم - حر ا رة التكوين - حرارة المحلول – حرارة الذوبان - حر ا رة الاحتراق حساب حرارة التفاعل القياسية(تحت 25 درجة مئوية) - حساب حر ا رة التفاعل القياسية في اعلى من 25 (درجة مئوية) – طاقة الاواصر	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير

11	5		الكيمياء الحرارية- تعاريف - التفاعلات الباعثة والماصة للحرارة- حرارة التفاعل بثبوت الضغط والحجم - حرارة التكوين - حرارة المحلول – حرارة الذوبان - حرارة الاحتراق حساب حرارة التفاعل القياسية)تحت 25 درجة مئوية(- حساب حرارةالتفاعل القياسية في اعلى من) 25 درجة مئوية) – طاقة الاواصر	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
12	5		مسائل وتمارين	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
13	5		القانون الثاني للثرموداينميك - ويشمل التغيرات التلقائية وغير التلقائية - تعريف القانون الثاني للثرموداينميك – الانتروبي - حساب التغير في الانتروبي للعمليات المختلفة - حساب التغير في الانتروبي في حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة - تحويل الحرارة الى شغل(دورة كارنوت)مع حساب كفاءة الدورة	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير
14	5		القانوف الثاني للثرموداينميك - ويشمل التغيرات التلقائية وغير التلقائية - تعريف القانوف الثاني للثرموداينميك – الانتروبي - حساب التغير في الانتروبي للعمليات المختلفة - حساب التغير في الانتروبي في حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة - تحويل الحرارة الى شغل(دورة كارنوت)مع حساب كفاءة الدورة	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير

15	5		التغير في الانتروبي للعمليات غير الانعكاسية - الانتروبي لخليط من الغاز ا ت - الطاقة الحرة – دالة الشغل – مسائل وتمارين	نظري+ عملي	اختبارات نظرية وعملية وكتابة التقارير

11- تقييم المقرر

توزيع كالتالي: 20 درجة امتحانات نظرية لمنتصف الفصل الاول. 20 درجة امتحانات عملية لمنتصف الفصل الاول .10درجات امتحانات يومية وتقييم مستمر. 50 درجة امتحان نهاية الفصل

12- مصادر التعلم والتدريس

الكتب المقررة المطلوبة (المنهجية أن وجدت)	اساسيات الديناميكا الحرارية المؤلف د.خالد سعد النجار
المراجع الرئيسة (المصادر)	الديناميكا الحرارية الهندسية للدكتور عبد المنعم نصر
الكتب والمراجع الساندة التي يوصى بها (المجلات العلمية، التقارير....)	Journal Thermodynamics ana heat transfer
المراجع الإلكترونية ، مواقع الانترنيت	https://ocw.mit.edu

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

في

الغــازات

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

وحدات مختارة من النظام SI ومعاملات التحويل

الوحدات الاساسية :

الطول	المتر	m
الكتلة	الكيلو غرام	Kg
الزمن	الثانية	S
التيار الكهربائي	الامبير	A

وحدات مشتقة :

1. القوة	نيوتن	$N = Kg\,m^{-2} = J\,m^{-1}$
2. الضغط	باسكال	n/m^2
3. الطاقة	الجول	$J = kg m^2\ \ s^{-2}$

معاملات التحويل :

1 لتر = $m^3\,10^{-3}$

1 جو = $\frac{n}{m^2}\,101.325 = 10^5\ \frac{n}{m^2}$

$273\,k^o = oc^o$

1erg = $10^{-7}\ J$

1 سعرة = $4.184\ J$

1 N= 10^5 داين

الغازات

نظرة عامة:-

الدوافع:-

فهم سلوك الغازات في الطبيعة والتجارب العلمية

الفكرة الرئيسة:-

الغازات هي احدى حالات المادة،وتتميز بأنها تأخذ شكل وحجم الوعاء الذي توضع فيه،وتخضع لسلوك معين يمكن تفسيره من خلالقوانين مثل قانون بويل وقانون شارل

الأهداف السلوكية :-

1-ان يعرف الطالب الغاز وخصائصة الأساسية.
2-ان يميز بين حالات المادة الثلاثاء
3-ان يحل مسائل بسيطة على قوانين الغازات

الأختبارات القبلية:-

1-الغازات لا تتأثر بالحرارة.صحام خطا؟(خطأ)
2-الضغط يزداد كلما زاد حجم الغاز(خطأ)

الغازات

خواص الغازات :

1. الغازات تشغل كل حجم في الاناء الذي توضع فيه .

عند وضع 0.1×10^{-3} كغم من غاز مائي وعاء حجمه 10^{-3} $م^3$ فأن تلك الكمية تملأ الوعاء كله ويحدث نفس الشيء عند وضع تلك الكمية في وعاء اخر حجمه 1000 $م^3$ اذ هذه الخاصية لاتنطبق على المواد الصلبة ...

2. الغازات قابلة للانضغاط بسهولة ...

لو اخذنا مول واحد من النتروجين في درجة 273 درجة مطلقة وضغط جوي واحد ($نيوتن/م^2$) فأنه يشغل حجم قدره 22.400×10^{-3} $م^3$ بينما يشغل حجماً قدره 0.441×10^{-3} $م^3$ في درجة 273 ، 5×10^6 ...

3. معظم الغازات التي لاتتفاعل مع بعضها كيمياوياً جيدة الامتزاج. عند أخذ كمية من غاز CO_2 ووضعها في اناء فوق كمية من غاز البروم (Br) البني بحيث تكون الغازات منفصلين عن بعضهما بواسطة لوح زجاج وبعد رفع اللوح نلاحظ ان اللون البني قد انتشر في كل الحيز علماً بأن كثافة غاز البروم اعلى من كثافة غاز CO_2 ...

4. للغازات كثافات قليلة جداً مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة او الصلبة ...

النظرية الحركية الجزيئية للغازات

يمكن تلخيصها بالنقاط الرئيسية التالية :-

1. يتكون الغاز من دقائق صغيرة تدعى بالجزيئات وهي ذات كتل صغيرة جداً ويفترض انها دقائق كتلية وذات حركة عشوائية مستمرة وبينها مسافات بعيدة ويتخلل هذه الجزيئات نزاع كبير بالنسبة لحجمها ...

2. لما كانت المسافة بين الجزيئات كبيرة فأن بعض الجزيئات مستقل عن البعض الاخر حيث لاتوجد بينها قوى تجاذب او تنافر وبما ان هذه الجزيئات دقائق كتلية فأن قوى الجاذبية الارضية تهمل أيضاً .

3. تتحرك جزيئات الغاز بسرعة كبيرة تقترب من سرعة الصوت وتسير في خط مستقيم الا اذا اصطدمت بجزيئة اخرى وتنحرف بنفس معدل سرعتها اي بدون خسارة في الطاقة التي تحملها الجزيئة اي ان التصادم هو تصادم مرن وان جزيئات الغاز ذات مرونة تامة ..

4. ان معدل الطاقة الحركية لجزيئات الغاز هو مقياس لدرجة حرارة الغاز وتتغير هذه الطاقة بحسب سرعة الجزيئات ولما كانت سرعة الجزيئات مختلفة من موضع لاخر فمن المناسب هنا استعمال معدل السرع للجزيئات كأساس في كافة الحسابات المتعلقة بحساب الطاقة الحركية للجزيئات

تفسير خواص الغازات حسب هذه النظرية ..

1. بسبب كون الجزيئات في حالة حركة مستمرة وسريعة فأن لها قابلية كبيرة على اشغال حجم الاناء الذي توضع فيه . اذا ان كمية صغيرة من الغاز يمكنها التمدد تمدداً لانهائياً في حالة عدم تسليط ضغط عليها ، لكن جدران الاناء الداخلي الذي يحوي الغاز يعرقل تمدد الغاز اللانهائي ...

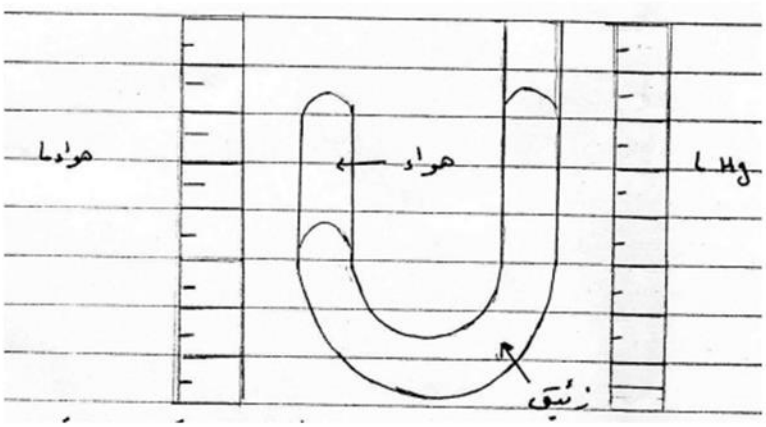
2. نظراً لكون الحجم الذي تتحرك فيه جزيئة الغاز كبير جداً مقارنة مع حجم الجزيئة نفسها فأننا نتوقع (ان تكون قابلية الغاز على الانضغاط) حسب القوة المسلطة عليه .. ولما كانت المسافة بين جزيئات السائل والصلب اقل بكثير مماهي عليه في الحالة الغازية فأن لهذه المواد قابلية انضغاط قليلة جداً او معدومة ..

3. بما ان المسافة بين جزيئات الغاز كبيرة وان هذه الجزيئات في حالة حركة عشوائية مستمرة وسريعة فأن للغازات قابلية جيدة على امتزاج بعضها ببعضها الاخر حيث ينتشر الغاز وبصورة أنية الى الغاز الاخر في الخليط شريطة الا يتفاعلا بينهما ...

4. لما كانت المسافة بين جزيئات الغاز كبيرة ويتخلل هذه الجزيئات فراغ فاننا نتوقع ان تكون كثافة الغازات قليلة مقارنة مع السوائل والمواد الصلبة والاخرى ...

* **علاقة حجم الغاز بالضغط المسلط عليه (قانون بويل)**

في سنة 1660 اجرى روبرت بويل سلسلة من التجارب وحاول بيان تأثير الضغط على حجم كمية معينة من الهواء في جهاز مماثل بشكل (1) فوضع كمية من الزئبق من خلال النهاية المفتوحة للانبوب لازاحة كمية من الهواء في النهاية المغلقة وقام بقياس ارتفاع كل من الهواء (الهواء L) والزئبق (LHg) وبأضافات كميات مختلفة من الزئبق ينتج تغير في حجم الهواء المحصور .. وهكذا فأن حاصل ضرب الضغط في الحجم كمية ثابتة ..



شكل رقم (1)

نتائج بويل تبين الضغط والحجم للهواء

هواء L × LHg	م LHg	م هواء L
0.0349	0.2913	0.12
0.353	0.353	0.1
0.353	0.4419	0.08
0.353	0.5381	0.06

ومن الجدول يمكن ملاحظة انه كلما ازداد الضغط المسلط على الهواء فأن حجم الهواء يقل اي ان ضغط الغاز يتناسب عكسياً مع حجمه على فرض ان درجة الحرارة ثانية .

$$v \ell \frac{1}{p}$$

$$v = \frac{\text{الثابت}}{p}$$

pv = مقدار ثابت

---- (1)

حيث ان

p. لضغط

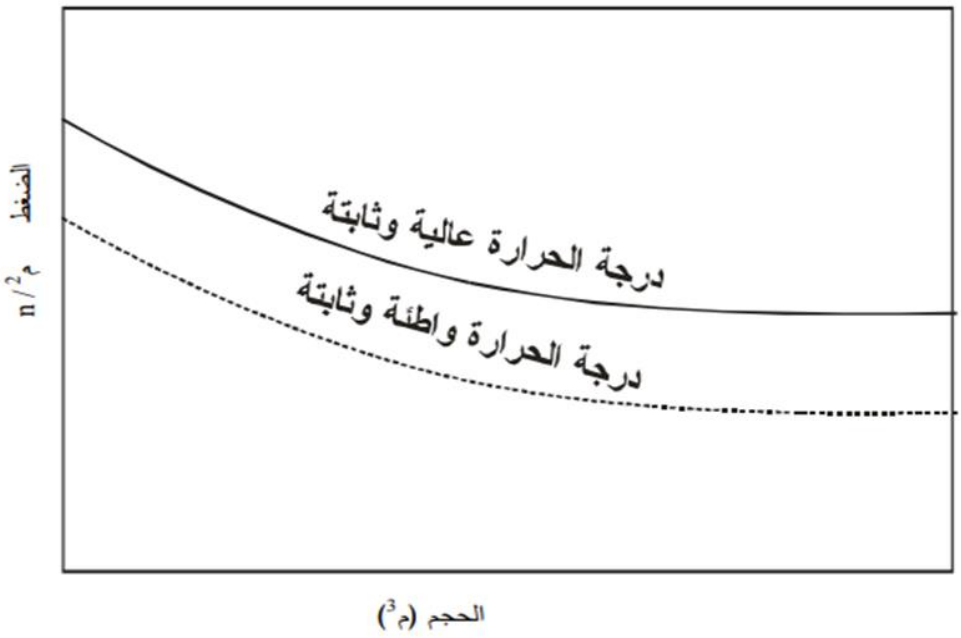
V. حجم كمية معينة من الغاز .

ان قيمة الثابت يعتمد على

1. درجة الحرارة
2. كتلة الغاز
3. طبيعة الغاز

وان قانون بويل ينص : (ان حجم كمية معينة من الغاز تتناسب عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة .

وان العملية التي تكون فيها درجة الحرارة ثابتة تعرف بالعملية ذات درجة الحرارة الثابتة (Isothermal process) وعند رسم العلاقة بين الضغط والحجم لغاز يخضع لقانون بويل فأن العلاقة تكون على شكل منحني قطع مخروطي زائد كما في الشكل (2) وفي درجات حرارية ثابتة ..



شكل (2) غاز يخضع لقانون بويل

وعندما يتحول الغاز بعملية ايزوثرمية من شروط اولية V1, p1 .. الى شروط نهائية V2, P2 فأن

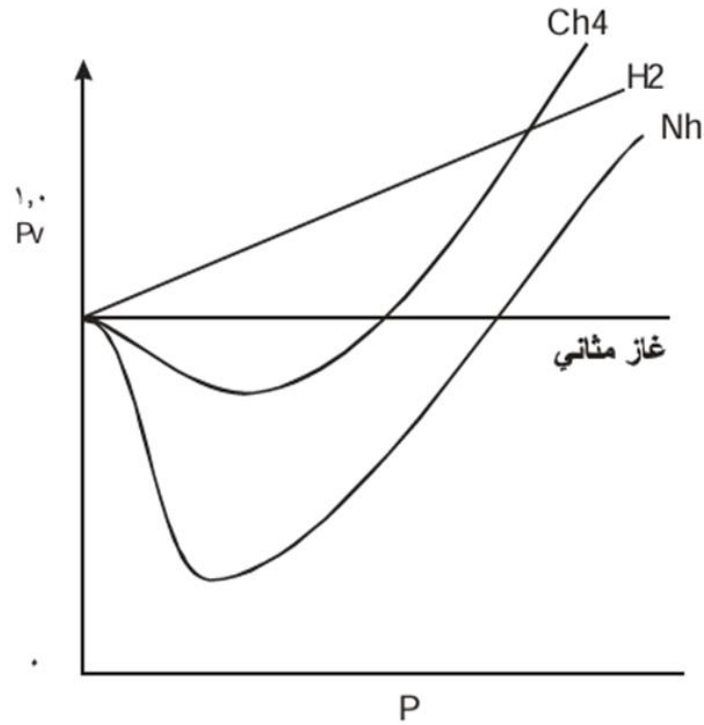
$$P1V1 = P2V2$$

وبما ان حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي كمية ثابتة تحت درجة حرارة ثابتة فلذا عند رسم العلاقة بين PV ، P يجب ان يكون الخط افقي مستقيم وقد وجد رينو وامكات وان الخط السابق ليس افقياً اي ان الغازات لاتخضع خضوعاً تاماً لقانون بويل ..

وان النتائج التي استنتج بويل عليها قانونه غير كافية وان الشكل (3) يبين هذا الاختلاف وان كل خط موجود في الشكل هو تحت درجة حرارة ثابتة وان الغاز الذي يخضع لقانون بويل يعد مثالياً علماً بأن فكرة المثالية هذه هي فكرة نظرية بحتة .

وان الاختلاف عن السلوك المثالي للغازات يعود اما الى

1. زيادة الضغط
2. درجة الحرارة الواطئة
3. سهولة تسييل تلك الغازات .



شكل (٣)

العلاقة بين حاصل ضرب الضغط × الحجم والضغط تحت درجة صفر مئوية لبعض الغازات والاختلاف عن الغاز المثالي .

سلوك الغاز المثالي بالنسبة للحجم ودرجة الحرارة :

ان دراسة تغير حجم الغاز بالنسبة لدرجة الحرارة وتحت ضغط ثابت يدعى بقانون غاي لوساك وفي بعض الاحيان يدعى بقانون شارل وينص القانون على انه :-

تحت ضغط ثابت فأن حجم اي كمية من الغاز تزداد بنسبة $\frac{1}{273}$ من حجمه وتحت ظروف درجة الصفر المئوية ولكل درجة حرارية.

نفرض ان V_O هو حجم كتلة معينة من الغاز تحت O^o م فأن V_T هو حجم الكتلة نفسها تحت حرارة t ^{o}م يكون مساوياً

$$V_t = V_o + t\frac{V_o}{273} \quad \text{---- (3)}$$

فلو فرضنا ان الشروط الاولية للغاز هي V1، t1 فأن

$$V_1 = V_o + t_1\frac{V_o}{273}$$

$$V_1 = V_o\left(1+\frac{t1}{273}\right) \quad \text{---- (4)}$$

والشروط النهائية للغاز V_2 ، t_2 فأن

$$V_2 = V_o + t_2\frac{V_o}{273}$$

$$V_2 = V_o\left(1+\frac{t_2}{273}\right) \quad \text{---- (5)}$$

وبقسمة المعادلة 4 على المعادلة 5 ينتج

$$\frac{V_1}{v2} = \frac{1+\frac{t1}{273}}{1+\frac{t2}{273}}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1+273}{t_2+273} \quad \text{---- (6)}$$

نفرض وجود مقياس جديد لدرجات الحرارة ولكن قيمة الصفر فيه تمثل 273^o اقل من الصفر المئوي وان الدرجة الجديدة (T) نحصل عليها بأضافة (273) الى الدرجة المئوية وهذه الدرجة تدعى بالدرجة المطلقة (k^o) ..

* بالتعويض في معادلة (6) ..

$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{---- (7)}$$

وضرب طرفي المعادلة في $\frac{V_2}{T_1}$

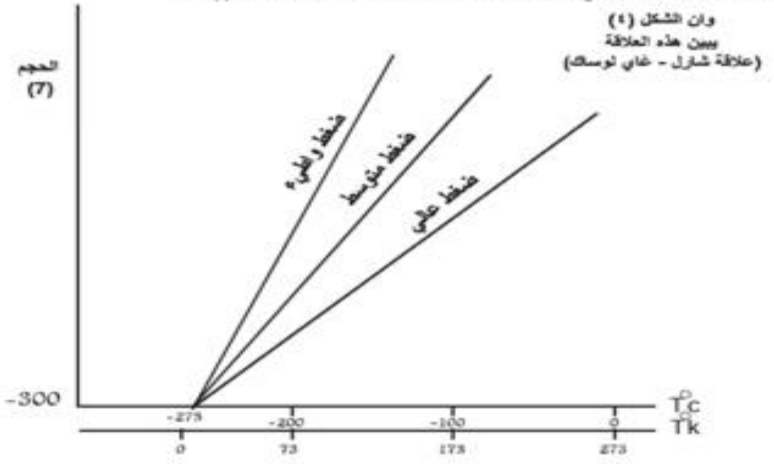
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\boxed{\frac{V}{T} = CONSTANT} \quad \text{---- (8)}$$

وبصورة عامة فأن

ويعرف القانون بالصيغة التالية :-

((ان حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت يتناسب طردياً مع الدرجة المطلقة وان حجم الغاز يكون مساوياً للصفر في درجة الصفر المطلق ($-273C^{O}$))) .



ميل المستقيمات الثلاثة تكون مساوية الى $\frac{V_o}{273}$

الأختبارات البعدية:-

1- على ماذا ينص قانون بويل

2- ما هي خواص الغازات

3- ذا كان لدينا غاز حقيقي عند درجات حرارة منخفضة جدًا، فإن سلوكه

أ) يصبح أقرب للغاز المثالي •

ب) ينحرف بشكل كبير عن الغاز المثالي •

ج) لا يتغير •

د) يتوقف الضغط •

الواجب البيتي:-

1- ما الفروق الرئيسة بين الغاز المثالي والغاز الحقيقي؟ اذكر مثالًا على حالة ينحرف فيها الغاز الحقيقي عن سلوك الغاز المثالي

2- لماذا نستخدم ثابت الغاز العام RRR في معادلة الغاز المثالي؟ وما وحداته في النظام الدولي (SI)؟

3- كيف يمكن أن يؤدي تبريد الغاز تحت درجات منخفضة جدًا إلى انحراف سلوكه عن الغاز المثالي؟ وما السبب الفيزيائي لذلك؟

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

فـــي

اشتقاق القانون العام للغازات

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

اشتقاق االقانون العام للغازات

نظرة عامة

الدوافع:-

طرح سؤال مثير مثلا

لماذا نستطيع التنفس رغم ان الهواء يحتوي على غازات متعددة ؟هل كل الغازات فيه مهمة للتنفس؟

2-عرض فيديو او صورة لتركيبة الهواء الجوي.

الفكرة الرئيسة:-

خليط الغازات هو مزيج من اكثر من غاز دون تفاعل كيميائي بينها،وتتصرف هذه الغازات وفق قوانين فيزيائية مثل قانون دالتون للضغوط الجزيئية.

الأهداف السلوكية:-

1- ان يعرف الطالب خليط الغازات

2-ان يذكر امثله على خليط الغازات من الحياة اليومية (كالهواء الجوي)

3-ان يشرح قانون دالتون للضغوط الجزيئية .

4-ان يحل مسائل تطبيقية على الضغط الكلي والضغوط الجزئية

الأختبارات القبلية:-

1-صح ام خطأ

*الهواء الجوي يتكون من غاز واحد.(خطأ)

*الغازات في خليط الغازات تحتفظ بخصائصها.(صح)

2-ماهو الغاز الذي تعتمد عليه الكائنات الحية في عملية التنفس

المعادلة العامة للغازات

عند دمج قانوني بويل وشاي لوساك نتتج علاقة بين حجم وضغط ودرجة الحرارة للغاز . مثل هذا التغير يدعى بالمعادلة العامة للغازات . نفرض وجود الغاز في حالة اولية حجمه V_1 وضغطه

p_1 ودرجة الحرارة الى T_1 . وعندما يتغير الضغط الى P_2 ودرجة الحرارة T_2 فأن حجمه سيتغير الى V_2 . ويمكن اشتقاق هذه العلاقة على النحو التالي :-

نفرض ان ضغط الغاز يتغير من P_1 الى P_2 وحجمه من V_1 الى V^-_1 وان درجة حرارته بقيت ثابتة عند T_1 فينطبق قانون بويل ..

$$P_1V_1 = P_2\ V^-_1$$

$$V_1^- = \frac{P_1V_1}{P_2} \qquad \text{---- (9)}$$

ونفرض الان ان ضغط الغاز بقي ثابتاً تحت P_2 لكن درجة الحرارة ستتغير من T_1 الى T_2 وحجمه سيتغير من V^-1 الى V_2 وبتطبيق قانون غاي لوساك فأن .

$$\frac{V^-1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_1^- = \frac{T_1V_2}{T_2} \qquad \text{---- (10)}$$

وبالتعويض عن V^-1 من معادلة (9) بالمعادلة (10) ينتج

$$\frac{p_1v_1}{p_2} = \frac{T_1V_2}{T2}$$

نضرب طرفي المعادلة في $\frac{P_2}{T_1}$

$$\frac{P_1V_1}{P_2} \times \frac{P_2}{T_1} = \frac{T_1V_2}{T_2} \times \frac{P_2}{T_1}$$

$$\boxed{\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}} \qquad \text{---- (11)}$$

$$\boxed{\frac{PV}{T} = constant} \qquad \text{---- (12)}$$

المعادلة 12 تمثل المعادلة العامة للغازات المثالية لكمية معينة من الغاز . وان قيمة الثابت في المعادلة (12) يدعى بثابت الغاز (R) وله قيمة ثابتة لكل الغازات..

$$\frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT$$

وفي حالة وجود (n) مول من الغاز فأن :

$$PV = nRT$$ ---- (13)

وهذه المعادلة الاخيرة هي المعالة العامة للغاز المثالي الذي يخضع خضوعاً تاماً لقانوني بويل وغاي لوساك أما بالنسبة للغازات غير المثالية (لغازات الحقيقية) فأن هذا القانون يعطي قيمة تقريبية وخاصة عندما يكون ضغط الغاز قليل ودرجة الحرارة عالية وبعيداً عن منطقة سيل الغاز .

حساب قيمة ثابت الغاز :

يمكن حساب قيمة ثابت الغاز من العلاقة (13) ..

$$R = \frac{PV}{nT}$$

ان لهذا الثابت وحدات الضغط مضروبة بالحجم ومقسومة على عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة .

وان وحدات الضغط عبارة عن وحدات قوة مقسومة على المساحة اي ان الضغط هو القوة المسلطة على وحدة المساحة ...

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}}$$

وحدات المساحة عبارة عن وحدات $(\text{الطول})^2$ فأن ..

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة}}{(\text{الطول})^2}$$

وحدات الحجم عبارة عن وحدات $(\text{الطول})^3$

ودرجة الحرارة هي درجات مطلقة فأن قيمة الثابت تكون

$$R = \frac{\frac{\text{القوة}}{(\text{الطول})^2} \times (\text{الطول})^3}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$R = \frac{\text{القوة} \times (\text{الطول})}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

الطاقة = القوة × الطول

$$R = \frac{\text{الطاقة}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

ان وحدات الطاقة تكون بوحدات مختلفة :-

1- لتر – جو 2- ارك او وحدة اكبر هي الجول 3- السعرة

أ. **الطاقة بوحدات لتر – جو :**

وجد عملياً ان ا مول من اي غاز مثالي يشغل حجماً مقداره 22.414 لتر تحت درجة حرارة 273.16 درجة مطلقة فأن قيمة الثابت تكون (تحت ضغط 1 جو)

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.16} = 0.082 \quad \frac{\text{لتر – جو}}{\text{مول . K}}$$

وفي حالة حساب ثابت الغاز بوحدات السنتمتر المكعب – جو

1 لتر= 1000 سم^3

$$R = 82.054 \quad \frac{Cm^3 \cdot Atm}{K^\circ \cdot Mole}$$

ب. الطاقة بوحدات الارك :

الضغط يكون بوحدات $\frac{\text{(داين)}}{\text{سم}^2}$ والحجم بوحدات (سم^3) ولحساب الضغط في وحدات **داين / سم^2** نقول ان الجو الاعتيادي يعادل عمود من الزئبق ارتفاعه 76 سم وكثافته 13.595 **غم / سم^3** في درجة الصفر المئوي

$$p = h\ell g$$

جو 1 $= 76\text{cm} \times 13.595 \frac{gm}{cm^3} \times 980.66 \frac{cm}{\sec^2}$

1جو $= 1.0132 \times 10^6 \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$

داين = $\frac{gm.cm}{\sec^2}$

جو 1 = 1.0132×10^{6} $\frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$

وان الحجم الذي يشغله 1 مول من الغاز المثالي تحت الظروف القياسية (ضغط 1 جو ودرجة 273 k^o) هو 22414 سم^3 (مللتر) وان قيمة الثابت تكون ..

$$R = \frac{PV}{NT}$$

$$R = \frac{1.0132\times10^{6}+22414}{1\times273}$$

$$R = 8.314\times10^{7}\ \frac{\text{ارك}}{K^{O}.\text{مول}}$$

$$R = 8.314\ \frac{\text{جول}}{K^{O}.\text{مول}}$$

الطاقة بوحدات السعرة :

سعرة 1 = 4.184×10^{7} *ارك*

$$R = \frac{8.314\times10^{7}\ \frac{\text{ارك}}{K^{O}.\text{مول}}}{4.184\times10^{-7}\ \frac{\text{ارك}}{\text{سعرة}}}$$

$$R = 1.987\ \frac{\text{سعرة}}{\text{مول}\quad .K^{0}}$$

خليط الغازات : (قانون دالتون للضغوط الجزئية)

ان العلاقة بين الضغط الكلي لخليط الغازات والضغط الجزئي كل غاز في الخليط يمثل قانون دالتون للضغوط الجزئية ..

الضغط الجزئي :

الضغط الذي يبذله الغاز كما لو كان وحده ليشغل كل حجم الخليط وفي نفس الدرجة الحرارية . وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فأن الضغط الكلي لخليط الغازات هو مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له ...

$$P = P1 + P2 + P3 \qquad \text{---- (14)}$$

P ... الضغط الكلي

P1 + P2 + P3 ... الضغط الجزئي للغاز الاول والثاني والثالث وتتبع معظم مخاليط الغازات البسيطة قانون دالتون تحت الضغط الجوي ولكن كثير منها يظهر حيوداً تحت الضغوط العالية تماماً كما تظهر الغازات الحقيقية حيوداً عن القانون العام للغازات المثالية تحت الضغوط العالية ويمكن

استعمال القانون السابق مادام الغاز بعيداً عن منطقة التسييل للغازات المكونة للخليط .. وفي حالة كون الغازات مثالية فيمكن تطبيق المعادلة العامة للغاز المثالي لكل غاز شاغل حجم الاناء (7) بالنسبة للغاز الاول الذي كميته n_1 مول فأن :

الغاز الاول ..... $P_1 V = n_1 RT$

الغاز الثاني ..... $P_2 V = N_2 RT$

الغاز الثالث ..... $P_3 V = N_3 RT$

للغاز i $piv = niRT$

وبجمع المعادلات السابقة .

$(P_1 + P_2 + P_3 + ...Pi)\ v = n_1 + n_2 + n3 + ...ni)\ RT$ ---- (15)

وحسب قانون دالتون

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + ...Pi$$

$n = n_1 + n_2 + n_3 + ...ni$ نعوض

بالتعويض في معادلة 15

$pv = nRT$ ---- (16)

وبقسمة المعادلات السابقة على المعادلة 16

$$\frac{P_1 V}{PV} = \frac{n1\,RT}{nRT}$$

$$P_1 = \frac{n_1}{n} P$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n} P$$

$$P_3 = \frac{n_3}{n} P$$

$$Pi = \frac{ni}{n} p$$

X: **يمثل الكسر المولي** = $\frac{\text{عدد مولات الغاز}}{\text{مجموع مولات الخليط}}$

$$p_1 = x_1 p$$

$$p_2 = x_2 p$$

$$p_3 = x_3 p$$

$pi = xi\ p$ ---- (17)

* الضغط الجزئي :- الكسر المولي × الضغط الكلي

وبالطريقة نفسها لو فرضنا ان الضغط في الاناء ثابت وان درجة الحرارة ثابتة ففي هذه الحالة فأن :-

الحجم الكلي = مجموع الحجوم الجزئية للغازات المكونة للخليط .

الحجم الجزئي :

الحجم الذي يشغله الغاز في حالة وجوده لوحدة تحت درجة حرارية معينة وضغط كلي مساوي للضغط الكلي للخليط ...

* فالغاز الاول كميته n_1 مول فأن حجمه الجزئي V_1 يساوي

الغاز الاول ..... $V_1 = \frac{n_1 RT}{P}$

الغاز الثاني .....

$V_3 = \frac{N_3 RT}{P}$

الغاز الثالث .....

$V_2 = \frac{N_2 RT}{P}$

الغاز i ...

$Vi = \frac{n_i RT}{P}$ ---- (18)

بما ان الحجم الكلي = مجموع الحجوم الجزئية ...

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + ... Vi$$

وبجمع المعادلات السابقة ..

$$V_1 + V_2 + V_3 + ... V_i = (\frac{n_{1+} \ n_{2+} n_3 + ... ni) \ RT}{P}$$

$V = \frac{NRT}{P}$ ---- (19)

وبقسمة المعادلات (18) على معادلة ... (19)

$$\frac{V_i}{V} = \frac{N_i}{n}$$

الكسر المولي = الكسر الحجمي

ان مجموع الكسور المولية = 1

$$\frac{n_1}{n}+\frac{n_2}{n}+\frac{n_3}{n}+....+\frac{n_i}{n}=1$$

$$\sum x_i = 1$$

$$\sum \frac{n_i}{n} = 1$$

الكثافة والوزن الجزيئي للغاز :

المعادلة العامة للغازات ..

$$Pv = nRT$$

$$N = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$n = \frac{w}{M}$$

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

نضرب طرفي المعادلة في $\frac{M}{V}$

$$PV \times \frac{M}{V} = \frac{w}{M} RT \times \frac{M}{V}$$

$$PM = \frac{w}{V} RT$$

ان النسبة بين وزن الغاز على حجمه تمثل كثافة الغاز (δ)

$$M = \frac{\delta}{p} RT$$

الأختبارات البعدية:

اختر الاجابة الصحيحة :

1-اذا زاد الضغط على غاز مثالي وثبتت درجة الحرارة ،فإن الحجم :

أ0يزداد

ب)يقل

ج)لا يتغير

د)يتحول الى سائل

2- ما وحدة الثابت العام للغازات ( ) اذا كانت الوحدات كالاتي:الضغط بوحدة اوتموسفسير،الحجم بوحدة لتر،ودرجة الحرارة بوحدة كلفن؟

أ) j/mol.k

ب) L.atm/mol.k

-اجب عن الاسئلة التالية :

3-احسب حجم 2مول من غاز مثالي عند درجة حرارة 273 كلفن وضغط 1 اوتموسفير

(ثابت الغازات =0.0821

Pv=Nrt

4- ما العلاقة بين الحجم والحرارة في حال ثبوت الضغط والكمية ؟فسر بأستخدام المعادلة العامة للغازات.

الواجب البيتي:

1-اذا كان لديك 5 مولات من غاز مثالي في وعاء حجمه 10 لتر ودرجة حرارته 300 كلفن .احسب الضغط الواقع داخل الوعاء.

2-لماذا تنفجر اطارات السيارات في فصل الصيف ؟اشرح ذلك بأستخدام المعادلة العامة للغازات.

3-ما الفرق بين الغاز المثالي والغاز الحقيقي؟

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

فـــي

انتشار الغازات

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

انتشار الغازات

نظرة عامة

الدوافع:

ربط الظاهرة بحياة الطالب اليومية (مثل :شم رائحة عطر من مسافة).

-طرح السؤال (لماذا تصل رائحة العطر اليك رغم ان الشخص في نهاية الغرفة؟)

الفكرة الرئيسة:

تنتشر الغازات بسبب حركتها العشوائية المستمرة ،وتنتقل من المناطق ذات التركيز العالي الى المناطق ذات التركيز المنخفض وتزداد سرعة الأنتشار بزيادة درجة الحرارة وانخفاض الكتلة المولية.

الأهداف السلوكية:

1-ان يعرف مفهوم انتشار الغازات.

2-يوضح العلاقة بين الكتلة المولية وسرعة الانتشار .

الأختبارات القبلية:

1-ما هو الغاز؟

2-هل الغازات تتحرك؟ كيف تتحرك؟

3- لماذا نشم العطر من مسافة ؟

4-ايهما ينتشر اسرع :غاز الهيليوم ام غاز الاكسجين؟ولماذا؟

5-هل يمكن ان تتغير سرعة انتشار الغاز؟ما العوامل المؤثرة؟

انتشار الغازات (Diffusion of gases)

قانون غراهام :

ان كلمة الانتشار تعني ميل المادة للتمدد وبأنتظام وخلال الفضاء المسموح به فقط والانتشار من اهم خواص الغازات وهذه الصفة تميز بين الغازات من جهة والسوائل والمواد الصلبة من جة اخرى . فالغازات تنتشر وتملىء كل الاناء الذي يشغله الغاز وفي كل الاتجاهات وحتى ضد الجاذبية الارضية ...

التنافذ :

عملية تمدد الغاز خلال الحواجز التنافذية او خلال انابيب ضيقة جداً .

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\delta_2}{\delta_1}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$ ---- (23)

فرضية افوكادرو:

ويتبين من هذه الفرضية العلاقة بين كمية معينة من الغاز معيرة بالمول الغرامي وبين الحجم اللازم لهذه الكمية وتحت ظروف ثابتة من ضغط ودرجة حرارة .

وقد اكتشف افوكادرو بأنه في اية درجة حرارية وضغط معين فأن حجم الغاز V1 يتناسب طردياً مع كمية n بالمول الغرامي ..

(تحت درجة حرارة وضغط ثابت) $(V \alpha n)$

$(V=Kn)$

k: ثابت التناسب ويعتمد على قيمة الضغط ودرجة الحرارة ولو فرضنا وجود غازين مختلفين (A) ، (B) تحت نفس الضغط ودرجة الحرارة فأن المعادلة تكون كالاتي .

VA= KnA

VB= KnB

V_A ، V_B تمثل حجوم الغازين A ، B على التوالي للكميات n_A ، n_B ....

لو نفرض ان $n_A = n_B$

وتحت نفس الضغط ودرجة الحرارة وجد افوكادرو بأن حجوم الغازين تتساوى اي

$V_A = V_B$

* عدد المولات المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على الحجم نفسه عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة ولكن المول الواحد من الغازات المختلفة يحتوى على عدد افوكادرو (6.02×10^{23}) من الجزيئات ...

* الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على عدد متساوي من الجزيئات عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة...

تفسير الفرضية من النظرية الحركية للغازات:

نفرض وجود غازين في أنائين منفصلين وذي حجمين متساويين وتحت درجة حرارة وضغط ثابتين ...

$V_1 = V_2$

$P_1 = P_2$

$T_1 = T_2$

$KE_1 = KE_2$

بما ان درجة الحرارة متساوية وهي دالة لمعدل الطاقة الحركية لذلك فأن معدل الطاقة الحركية للغازين متساوية وبغض النظر عن الاوزان المختلفة لها وبما ان ضغط الغاز هو دالة لعدد التصادمات على سطح الاناء وفي وحدة الزمن وان للغازين السابقين الضغط نفسه فلابد لهذين الغازين ان يحتويا على العدد نفسه من الجزيئات وهذا مايطابق فرضية افوكادرو.

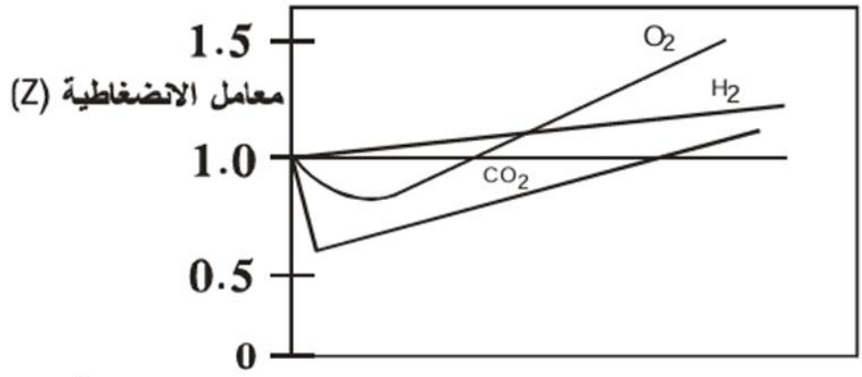
الغازات الحقيقية : من الممكن توضيح سلوك الغازات المثالية بالعلاقة

PV= nRT

ولكن عند زيادة الضغط وتقليل درجات الحرارة فأن المعادلة السابقة تصبح عاجزة عن تمثيل الغاز بصورة صحيحة وهذا الغاز يسمى بالغاز الحقيقة ويمكن تحويل المعادلة السابقة بأضافة حدود اخرى اليها لاستعمالها في حالة الغازات الحقيقة وفي حالة الغازات المثالية فأنها تخضع لقانون بويل والذي ينص على اذ حاصل ضرب الضغط في الحجم كمية ثابتة وهو (22.414×10^{-3}) ^{3}م وتحت كل الضغوط ولكن اتضح ان ناتج الضرب (pv) ليس ثابتاً تماماً وانه يختلف اختلافاً بيناً مع تغير الضغط وحتى تحت الضغط الجوي الاعتيادي فأنه يحيد حيوداً قليلاً عن السلوك المثالي ..

وفي حالة الغاز المثالي فأن قيمة $\frac{PV}{RT} = 1$

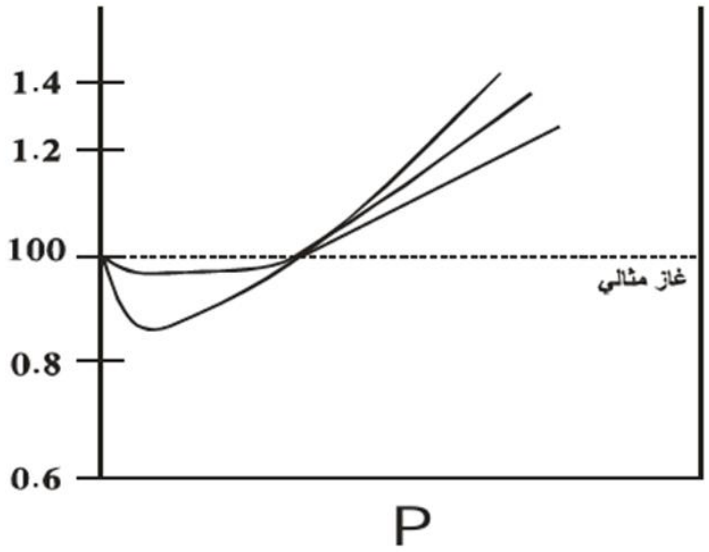
وقيمة هذه النسبة تسمى بمعامل الانضغاطية (Z) وهي تعطي احسن الطرق لبيان الحيود عن الغاز المثالي كما هو موضح في الشكال الاتي :-



$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

(تأثير الضغوط العالية في معامل الانضغاطية (Z) لبعض الغازات عند صفر ^{0}م .)

- وتدل القيمة المنخفضة للمعامل الانضغاطية على ان الغاز اكثر قابلية للانضغاطية من الغاز المثالي وتظهر كل الغازات نهاية صغرى في المنحني البياني الذي يمثل معامل الانضغاطية مقابل الضغط اذا كانت درجة الحرارة منخفضة انخفاضاً كافياً ولايظهر الهيدروجين والهيليوم وهما من الغازات التي لها درجات غليان منخفضة جداً ...



(معامل الانضغاطية (Z) مقابل الضغط لغاز النتروجين تحت درجات حرارة مختلفة ...)

أسالة الغازات :

يمكن اسالة غاز ماعند درجات الحرارة المنخفضة بتأثير الضغط ومن تقليل الحجم وتقريب بعض الجزيئات الى بعضها الاخر حتى تصبح قوة التجاذب التي فيها فعالة ...

غير انه توجد درجة حرارة معينة لايمكن اسالة الغاز عندها اذا زادت درجة الحرارة عنها مهما كان الضغط المؤثر كبير وتسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة واقل ضغط ضروري لاسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة يسمى بالضغط الحرج . ويسمى الحجم الذي يشغله جزيء غرامي لغاز او سائل عند درجة الحرارة الحرجة والضغط بالحجم الحرج ...

*** معادلة فان درفالز :-**

بين فان درفالز سبب الحيود عن السلوط المثالي يعود الى ان المعادلة العامة للغازات أهملت ...

1. اهمال حجم جزيئات الغاز
2. اهمال قوى التجاذب بين الجزيئات .

1- <u>العامل الاول :-</u>

نفرض وجود n من الجزيئات الغرامية في اناء حجمه (V) في هذه الحالة فأن الحجم يكون مساوياً الى (V) في حالة واحدة هو اهمال حجم جزيئات الغاز نفسها ولكن تواجد جزيئات بحجم معين لابد ان يكون هناك حجم مستبعد غير متاح لتحرك الجزيئات خلاله ...

الحجم المستبعد لجزيء غرامي واحد = b

وبما ان عدد الجزيئات الغرامية = n

* الحجم المستبعد لمجموع الجزيئات = nb حيث يطرح من الحجم الكلي ..

. P(v-nb) = nRt

2- <u>العامل الثاني :-</u>

هو ظهور قوى التجاذب بين الجزيئات نتيجة استخدام ضغوط عالية ودرجات حرارة منخفضة بحيث تقترب الجزيئات من بعضها .

$\alpha \frac{n}{V}$ قوى التماسك بين الجزيئات

$\alpha(\frac{n}{V})^2$ قوى التماسك الكلية لمجموع الجزيئات

$$\text{قوة التماسك الكلية} = \frac{an^2}{v^2}$$

a: مقدار ثابت

يضاف هذا الحد الى الضغط (p) لانه يتعاون مع الضغط في زيادة التماسك بين الجزيئات ...

$$(p + \frac{an^2}{v^2})(v - nb) = nRT \qquad \text{---- (24)}$$

الصيغة النهائية المعادلة فان درفالز .

$$b = \frac{T_C R}{8 P_C}$$

درجة الحرارة الحرجة = Tc

$$a = \frac{27 T^2{}_C R^2}{G_4 P_C}$$

الضغط الحرج = PC

مسائل الفصل الاول

1. تحت ضغط 1.0025×10^5 $\frac{n}{م^2}$ وفي 23 $^oم$ فأن كتلة (0.324×10^{-3}) كغم من غاز مثالي يشغل 0.28×10^{-3} $م^3$. ففي اية درجة حرارية يشغل 1×10^{-3} كغم من الغاز نفسه حجماً قدره 0.391×10^{-3} $م^3$ وفي الضغط الجوي الاعتيادي.

$$wt = \frac{.0.324}{1000}\times1000 = 0.324\,gm$$

$$pv = nRT$$

$$1.0025\times10^5\ \frac{N}{m^2}\times0.28\times10^{-3}\,m^3 = \frac{0.324}{M}\times8.314\ \frac{J}{K^O.\text{مول}}\times296K^O$$

$$m = 28.4\ \frac{gm}{\text{مول}}$$

$$wt = 1\times10^{-3}\times10^3 = 1\,gm$$

$$1\times10^5\ \frac{n}{m^2}\times0.391\times10^{-3}\,m^3 = \frac{1}{28.4}\times8.314\ \frac{J}{k^o.\text{مول}}\times T$$

$$T = 135.3K^O$$

2- في 27°م 500 سم³ من غاز الهيدروجين تحت ضغط 100 ملم زئبق و 1000 سم من غاز النتروجين تحت ضغط 600 ملم زئبق . ارسلت الى اناء حجمه لتران ، فماهو الضغط لهما .

(H_2)

لتر $1 = 1000\,cm^3$

قانون بويل ..... $p_1 v_1 = p_2 v_2$

جو $\frac{199}{760} \times \frac{500}{1000}$ لتر $= p_2 \times 2$ لتر

$p_2 = 0.032$ جو

(N_2)

جو $\frac{600}{760} \times \frac{1000}{1000}$ لتر $= P_2 \times 2$ لتر

$p_2 = 0.395$ جو

$pT = 0.032 + 0.395$

$= 0.427$ جو

$= 0.427 * 10^5 \frac{n}{m_2}$

الأختبارات البعدية :-

1-الضغط الكلي لمزيج غازات يساوي:

أ)مجموع الضغوط الجزئية لكل غاز

ب)متوسط الضغوط

ج)اكبر ضغط بين الغازات

د)لا يمكن تحديدة

الاجابة//أ)

2- ينتشر الهيليوم اسرع من الاكسجين لأن(له درجة حرارة اعلى،له كتله مولية اقل،يذوب اسرع،يتفاعل مع الهواء)

3-احسب النسبة بين سرعة انتشار غاز الهيدروجين وغاز الاوكسجين يأستخدام قانون كراهام

الواجب البيتي:-

*اذا كان مزيج غازي ثلاث غازات بضغط 1,1.5,2 فما الضغط الكلي

*باستخدام قانون كراهام احسب نسبة سرعة انتشار غاز الامونيا مقارنه بغاز ثنائي اوكسيد الكاربون ،الكتل المولية لغعاز ثنائي=44،ولغاز الامونيا =17 غرام /مول

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

في

الديناميكا الحرارية

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

الديناميكا الحرارية

نظرة عامة:-

الدوافع:-

1-تعد الديناميكا الحرارية اساسا لفهم كيف تتفاعل الطاقة مع المادة ،وهو امر ضروري للعديد من التطبيقات الهندسية والفيزيائية والكيميائية .

2-توضح قوانين الطبيعة التي تحكم انتقال الحرارة وتحول الطاقة من شكل لآخر.

الفكرة الرئيسة:-

الديناميكا الحرارية تدرس العلاقة بين الحرارة والطاقة والعمل ، من خلال مجموعة من القوانين التي تحدد كيفية انتقال وتحول الطاقة

الأهداف السلوكية:-

1-ان يعرف الطالب الديناميكا الحرارية ومفاهيمها الاساسية (النظام،الوسط،الطاقة،الشغل،الحرارة)

3-ان يميز بين الانظمة (مفتوحة،مغلقة،معزولة)

4-ان يشرح الطالب القوانين الاساسية (الاول والثاني)للديناميكا الحرارية .

الأختبارات القبلية:-

1- ما الفرق بين الحرارة ودرجة الحرارة؟

2- هل يمكن تحويل كل الطاقة الحارية الى شغل؟ولماذا؟

3- ماهو القانون الأول للديناميكا الحرارية؟

الديناميكا الحرارية

احد فروع الكيمياء الفيزياوية ويبحث عن خواص النظام في حالة التوزان . ومن الديناميكا الحرارية يمكن معرفة مدى استمرار التفاعل الكيمياوي قبل الوصول الى حالة التوازن ولاتعتمد الديناميكا الحرارية على التركيب الجزيئي للمواد او على الاسلوب الذي يصل النظام فيه الى حالة التوازن بمعنى اخر انه يتعلق فقط بالحالات الابتدائية والنهائية للنظام فقط ولايعتمد على الحالات الوسطية للوصول الى حالة التوازن النهائية ...

الديناميكا الحرارية تعني :-

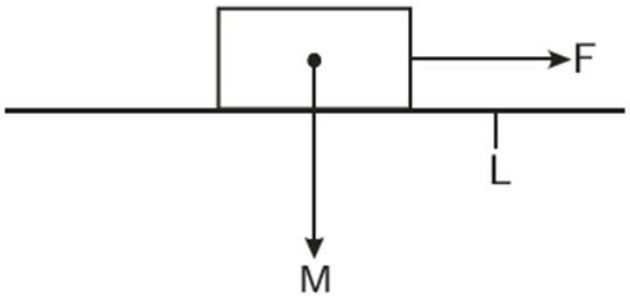
دراسة جريان الحرار ة وبما ان الحرارة هي نوع من الطاقة فان الديناميكا الحرارية تبحث في انتقال الطاقات المختلفة من شكل الى اخر وطرق الوصول والاستفادة من هذا الانتقال

الشغل (W) :-

وعند تسليط قوة على جسم ما وتحريكه مسافة معينة هذا ما يدعى بالشغل ...

وفي حالة تسليط قوة مقدارها (F) على جسم كتلته M وحركته مسافة L فأن الشغل (W) الناتج يكون مساوياً لحاصل ضرب القوة في المسافة كما في شكل (1) اي ان

$$W = F - L$$



الشكل (1)

القوة (F) هي القوة التي تكسب حجم كتلته M تعجيلاً مقداره g ...

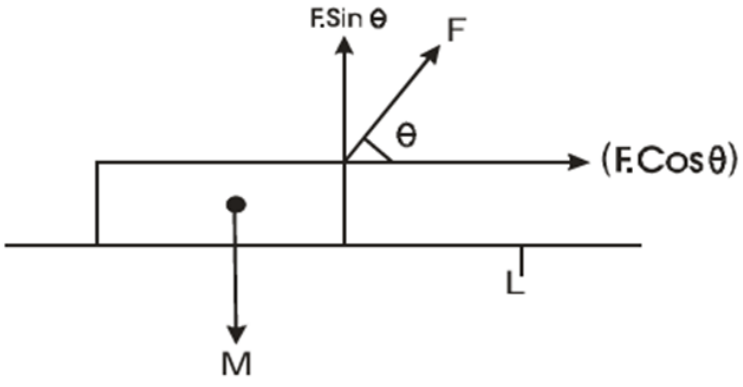
$$F = m.g$$

وهي كمية اتجاهية لان التعجيل الارضي اتجاهي اما اذا كانت القوة المؤثرة مائلة فأنها تتحلل الى مركبتين .

الاولى :- عمودية وهي معاكسة لوزن الجسم وتساوي $F.\sin\theta$

الثانية :- موازية للسطح والتي تسبب في تحريك الجسم المسافة (L).

المركبة الافقية (الموازية) تساوي $F.\cos\theta$



شكل (2) ..

* مقدار الشغل الذي ينجز من العملية يكون ... $W = F . Cos\theta \cdot L$

ويكون بوحدات الجول والذي يعرف على انه الشغل اللازم لتحريك جسم مسافة متر واحد بقوة قدرها نيوتن واحد ...

$$1Joule = 1 \text{نيوتن} \times 1 \text{م}$$

أو الجول :- يعرف الشغل اللازم لتحريك جسم كتلته ا كغم بتعجيل قدره ولمسافة متر واحد.

أما الارك :- يعرف الشغل اللازم لتحريك جسم مسافة سنتمتر واحد بقوة قدرها داين واحد ...

والشغل يكون على عدة أنواع .

1. الشغل الميكانيكي
2. الشغل الكهربائي
3. الشغل التمددي
4. الشغل الانكماشي
5. شغل الجاذبية

ان كل نوع من انواع الشغل عبارة عن حاصل ضرب عاملي الشدة والسعة حيث ان عامل الشدة هو مقياس للقوة او المقاومة المعادلة للقوة ...

وان عامل السعة يمثل مدى سعة القوة او المقاومة المعادلة للقوة عند انجاز العملية التي ينتج منها الشغل ...

نوع الشغل :-

* شغل ميكانيكي جول
* تمدد حجمي جول

* زيادة السطح جول
* شغل كهربائي جول
* شغل الجاذبية جول

عوامل الشدة :-

* القوة نيوتن
* الضغط نيوتن\ $م^2$
* الشد السطحي نيوتن\ م
* تغير الجهد (v) فولت
* الجهد التجاذبي = الارتفاع × الجاذبية

$م^2 \times ^2$ ثا

عوامل السعة :-

* تغير المسافة متر
* تغير الحجم ^{3} متر
* تغير المساحة ^{2} متر
* كمية الكهربائية كولومب
* الكتلة الكيلو غرام

الشغل المبذول بواسطة الغاز : - عند تسليط قوة مقدارها (f) على جسم وتحريكه مسافة صغيرة (dL) فأن الشغل الناتج هو .

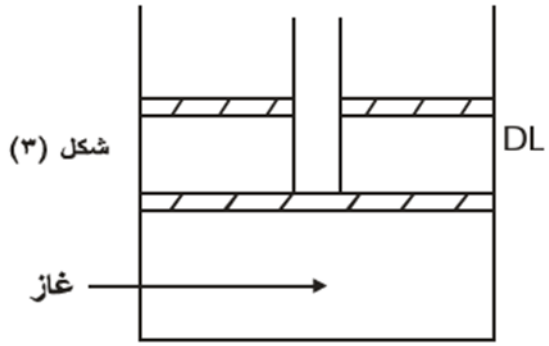
$W= F .dL$ .....(2)

ومن تعريف الضغط : القوة العمودية المسلطة على وحدة المساحة اي ان

$$P = \frac{F}{A}$$

$$\underline{F = P.A}$$

فأنه في حالة وجود مكبس كما هو موضح في الشكل (3) ...



شكل (٣)

فأن القوة المسلطة على المكبس هي (F) وان (A) هي المساحة السطحية العمودية على اتجاه حركة المكبس وان الشغل الناتج من عملية تمدد الغاز داخل الاسطوانة ينتج بالتعويض عن قيمة (F) في المعادلة (2) ..

W = PA DL

حيث ان AdL يمثل الزيادة في حجم الغاز (dv) ....

AdL =dV

* الشغل الناتج يكون

W= PdV

$$w = p\int_{V_1}^{V_2} dv$$

W= PAV

ويأخذ الشغل قيمة موجبة عندما ينجز الشغل من النظام على الوسط المحيط (عملية تمددية) ويأخذ الشغل قيمة سالبة عندما ينجز الشغل على النظام من الوسط المحيط به (عملية انكماشية) ...

بعض التعاريف :

1. النظام :- هو جزء محدد تحدث فيه العملية الكيمياوية والتي يدرس فيها تأثير درجة الحرارة وغيرها من العوامل ...
2. المحيط :- وهي المنطقة التي تقع في خارج حدود النظام وقد تكون هذه الحدود حقيقية او خيالية ويمكن للطاقة ان تنتقل خلالها ...

ولكافة انواع الطاقة وحدات الكتلة مضروبة في وحدة مربع الطول ومقسومة على مربع وحدة الزمن $\frac{\text{الكتلة} \times (\text{الطول})^2}{\text{الزمن}^2}$ ويعبر عن وحدة الطاقة في نظام (سم . غم . ثا) بالارك وهو الشغل الناتج عندما تؤثر قوة مقدارها داين واحد خلال مسافة قدرها سنتمتر واحد حيث ان الارك كمية صغيرة جداً من الطاقة فانه من الملائم استعمال وحدة اكبر هي الجول ويعرف بأنه الشغل اللازم لتحريك جسم كتلته 1 كغم بتعجيل قدره 1م\ ^{2} ثا

ولمسافة متر واحد ... 1 جول = 10^7 ارك

وقد دلت التجارب التي اجراها كل من رمفورد ودافي وجول ان كمية معينة من الشغل تعطي دائماً نفس الكمية من الحرارة وليس العكس ..

وهناك ميل طبيعي لتحويل الطاقات المختلفة الى حرارة فمثلاً الطاقة الكيمياوية تتحول الى حرارة نتيجة التفاعل الكيمياوي والطاقة الكهربائية تتحول الى حرارة نتيجة سريان التيارالكهربائي خلال مقاومة معينة والطاقة الميكانيكية تتحول الى حرارة نتيجة الاحتكاك وغيرها ..

لذلك فمن الملائم التعبير عن وحدة الطاقة بوحدة الحرارة وان وحدة الحرارة الشائعة الاستعمال في الكيمياء الفيزياوية هي السعرة وهو عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء من 14.5^Oم الى 15.5^Oم لذلك تدعى هذه الوحدة ايضاً (سعرة 15^O)

$1 \text{ سعرة} = 4.184 \times 10^7 \text{ ارك}$

$= 4.184 \text{ جول}$

$1 \text{ كيلوسعرة} = 1000 \text{ سعرة}$

وان كمية الطاقة في الكون ثابتة وانه بالرغم من تحويل الطاقة من شكل الى اخر الا انه لايمكن افتاءها او خلقها من العدم . وان اي ظهور في نوع من الطاقة فانه يعني بالضرورة اختفاء طاقة مكافئة لها من انواع اخرى وقد استنتج القانن الاول للثرموداينامیك من قانون حفظ الطاقة من ان الطاقات الكلية للنظام والمحيط تبقى ثابتة بالرغم من تغييرها من شكل لاخر ....

الطاقة الداخلية :-

كمية الطاقة التي تعتمد على الضغط والحجم ودرجة الحرارة وهي تشمل على عدة عوامل معقدة مثل التجاذب بين الجزيئات وحركة الالكترونات والذرات والجزيئات ويصحب التغيرات الكيمياوية اعادة ترتيب الذرات مما يؤدي الى تغير في الطاقة الداخلية . وان تغير طاقة النظام من الحالة (A) الى

الحالة (B) يعتمد فقط على الشروط الابتدائية والنهائية ولايعتمد على المسارات الوسطية لتغير الحالة ومن الشروط الابتدائية الى الشروط النهائية . ويدل الرمز Δ دائماً على تغير وفي الكيمياء الفيزيائية يشير هذا الرمز الى الفرق بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية ...

مثلاً اذا عبرنا عن الطاقة الداخلية في الحالة الابتدائية بالرمز (u_A) وفي الحالة النهائية بالرمز (u_B) بالنسبة للتفاعل ...

$$\text{STate(1)} \longrightarrow \text{STate(2)}$$

فأن الفرق في الطاقة الداخلية ($\Delta \mathbf{U}$) يكون مساوياً الى ...

$$\Delta \mathbf{U} = u_B - u_A$$

واذا كان حدوث التفاعل مصحوباً بخروج حرارة يدعى التفاعل باعث للحرارة وفي هذه الحالة تأخذ $\Delta \mathbf{U}$ اشارة موجبة . واذا تغيرت درجة حرارة النظام من T_1 الى T_2 فأنه يمكن ايجاد التغير في الطاقة الداخلية للنظام كما يأتي ...

$$\Delta \mathbf{U} = \int_{T_1}^{T_2} Cv\,dT$$

حيث ان ..

$\Delta \mathbf{U}$ = التغير في الطاقة الداخلية

Cv = السعة الحرارية تحت حجم ثابت

T_1 ، T_2 = درجات الحرارة المطلقة في الحالة الابتدائية والنهائية اذا كانت عدد المولات = n

$$\Delta \mathbf{U} = ncv\Delta T$$

*** العلاقة بين الطاقة الداخلية والشغل والحرارة ...**

*** <u>القانون الاول للثرموداينامیك</u> :-**

عندما يتغير النظام من حالى الى اخرى فأنه في هذه الحالة ينجز النظام نوعاُ من الشغل كالشغل الديناميكي التمددي . شغل كهربائي او غيرها . واذا تم هذا الشغل بواسطة النظام كما في تمدد الغاز فأن قيمة الشغل تكون موجبة . واذا تم الشغل على النظام كما في انكماش الغاز فأن قيمة الشغل تكون سالبة وفي هذه الحالة فأن النظام يمتص او يطلق كمية من الحرارة من هذا التغير في حالة النظام وهذه الكمية من الحرارة يرمز لها بالرمز (q) ففي حالى امتصاص النظام لهذه الكمية من الحرارة فأن قيمة هذه الحرارة تكون موجبة وفي حالة انبعاث الحرارة من النظام الى المحيط فأن قيمة الحرارة (q) تكون سالبة .

*** نص القانون :-** (يكون مجموع كل انواع الطاقة ثابت في اي مجموعة معزولة) ....

او بمعنى اخر (يمكن انا تحول الطاقة من نوع الى اخر ولكن لايمكن خلقها او افنائها) ويعتبر القانون الاول للثرموداينامیك هو تعبير جزئي من قانون بقاء الطاقة الذي ينص على ان (الطاقة لاتفنى ولاتستحدث) . او ان الطاقات الكلية للنظام والمحيط تبقى ثابتة بالرغم من تغييرها من شكل الى اخر ...

* **الصيغة الرياضية للقانون اول للثرموداينامیك** :-

نفرض q هي كمية من الحرارة التي يكتسبها كمية معينة من الغاز لكي ترتفع درجة حرارته بمقدار dT ويزداد حجمه بمقدار dV ...

تنقسم كمية الحرارة q التي اكتسبها الغاز الى جزئين .

الجزء الاول : يستخدم لزيادة الطاقة الداخلية للغاز ونرمز لها بالرمز ΔU .

الجزء الثاني : سيحول الى شغل والذي يرمز له بالرمز w . وحسب القانون الاول للثرموداينامیك من ان كمية الطاقة ثابت لايتغير فانه يجب ان تكون كمية الحرارة q مساوية الى التغير في الطاقة الداخلية للنظام ΔU معبر عنها وحدات الحرارة مضافاً اليها الشغل الخارجي المبذول w ومعبر عنها بوحدات الحرارة ...

$$q = \Delta u + w$$

$$-\Delta u = -q + w$$

بضرب المعادلة في (1-) ...

$$\Delta u = q - w$$

* الصيغة الرياضية للقانون الاول للثرموداينامیك حيث كل الحدود الثلاثة التي تحتويها المعادلة يمكن ان تأخذ اشارة موجبة او سالبة وذلك تبعاً للظروف ...

الأختبارات البعدية:

عرف مايأتي:

1-النظام،

2-المحيط

3-القانون الأول للديناميكا الحرارية

مسألة:

1-اذا امتص نظام 500جول من الحرارة وانتج 200 جول من الشغل ،فكم مقدار التغير في الطاقة الداخلية للنظام؟

$\Delta u=Q-W$

2-لماذا لا يمكن تحويل كل كمية الحرارة الى شغل وفقا للديناميكا الحرارية؟

الواجب البيتي:

1-نظام حراري استقبل 800 جول من الحرارة وادى شغل مقداره 300 جول .

*احسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام

*هل زادت ام نقصت الطاقة الداخلية ؟ولماذا؟

2- ما الفرق بين العملية الاديباتيكية والعملية متساوية درجة الحرارة ؟

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

فـــي

العمليات العكسية (الانعكاسية)

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

العمليات العكسية(الأنعكاسية)

نظرة عامة

الدوافع:

طرح سؤال:ما الفرق بين العملية التي يمكن عكسها والتي لا يمكن عكسها ؟
توضيح اهمية الموضوع:العمليات الانعكاسية هي مفتاح فهم الكفاءة الحرارية وتصميم الالات الحرارية.

الفكرة الرئيسة:

العمليات العكسية في الديناميكا الحرارية تستخدم لتمييز بين العمليات المثالية التي يمكن عكسها بالكامل دون فقد للطاقة،وبين العمليات الحقيقية التي ينتج عنها دائما شكل من اشكال الفقد(مثل الاحتكاك اوالحرارة)مما يجعلها غير قابلة للأنعكاس التام.

الأهداف السلوكية:

-ان يعرف الطالب العملية الانعكاسية والعكسية ،وان يميز بينهما في نظام حراري.
-ان يعرف الطالب مفهوم المحتوى الحراري
-ان يذكر الطالب الفرق بين التفاعل الباعث والممتص للحرارة

الأختبارات القبلية:

-هل كل العمليات يمكن عكسها؟اذكر مثالا
-ما الفرق بين النظام الحقيقي والمثالي في الديناميكا الحرارية؟
-ما اهمية الطاقة في التفاعلات الكيميائية ؟
-اذكر مثالا لتاعل يولد حرارة

العمليات العكسية (الانعكاسية) : -

في حالة وجود نظام ما في حالة معينة (A) فأنه يمكن تحويله الى حالي اخرى B وتحت مختلف الظروف . وفي كل حالة فان تغير الطاقة يكون محدداً اما الحرارة والشغل فتكون قيمها محددة او غير محددة . ومن دراسة الديناميكا الحرارية فأنه يمكننا ان نجعل التغير بطيئاً بحيث تبقى درجة الحرارة والضغط للنظام في حالة توازن مع محيطه ان مثل هذه العملية تنتج هذا التغير تدعى

بالعملية العكسية ويمكننا عكس العملية تماماً وفي اية مرحلة من مراحل تغير حالة النظام من A الى B . وان هذه الحالة وان تبدو مثالية ولايمكن تحقيقها بسهولة الا ان ذلك لايؤثر باي حال من الاحوال في الاستنتاجات التي يمكن ان نستخلصها من هذه العملية المثالية ...

ان الشغل المنجز من عملية تمدد النظام العكسية تكون مساوية الى حاصل ضرب الضغط الخارجي في زيادة الحجم ...

$$W = P\Delta V$$

ومن السلوك المهم في العمليات العكسية هو ثبوت درجة الحرارة اي انها عمليات ايزوثرمية وان الشغل اللازم لتحويل الحالة في العملية العكسية يدعى بالشغل الاكبر ...

ويمكن تعريف العملية العكسية :- العملية التي يمكن عكسها في اية لحظة بأحداث تغيرات متناهية في الصفر في درجة الحرارة او الضغط او اية متغيرات اخرى بحيث يبقى النظام والمحيط في حالة اتزان ...

الشغل الاكبر لعملية ايزوثرمية تمددية للغاز :-

نفرض وجود غاز ماداخل اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك والوزن وموضوعة في حوض درجة حرارته ثابتة T فاذا انخفض الضغط الخارجي بكمية صغيرة dp فان الغاز يتمدد بكمية صغيرة dv وعند هذا التمدد فأن ضغط الغاز في الاسطوانة يقل حتى يتساوى مع الضغط الخارجي لتعود حالة التوازن الى ماكانت عليه قبل انخفاض الضغط الخارجي ، عندئذ يتوقف المكبس عند الصعود واذا انخفض الضغط مرة ثانية ، فأن حجم الغاز يزداد مرة ثانية بمقدار dv وهكذا لعمليات متتالية ، وفي كل عملية صغيرة من تمدد الغاز فأن الشغل المبذول يكون مساوياً لحاصل ضرب الضغط الخارجي في الزيادة الصغيرة في الحجم ...

$$W=pdv$$

نفرض V_1 : الحجم الابتدائي للغاز

نفرض V_2 : والحجم النهائي للغاز

ولحساب الشغل الاكبر ...

$$W_{MAX} = W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} pdv$$

لو نفرض ان الغاز مثالي السلوك ...

$$pv = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

وبالتعويض

$$W_{MAX} = W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}$$

n = عدد المولات مقدار ثابت

R = ثابت الغاز مقدار ثابت

$$W_{MAX} = W_{rev} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v}$$

$$\text{الاكبر } W = W \text{ العكسي} = nRTLn \frac{V_2}{V_1}$$

L_n : تمثل اللوغارتم الطبيعي ....

وعند تحويل اللوغارتم الطبيعي L_n الى لوغارتم للاساس 15 فأن الشغل الاكبر يكون ...

$$\text{الاكبر } W - W \text{ العكسي} = 2.303\ nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

بما ان العملية تتم تحت درجة حرارة ثابتة فأن ...

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{P_2}$$

وبالتعويض في المعادلتين السابقتين ينتج ...

$$\text{الاكبر } W = W \text{ العكسي} = nRT Ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W \text{ الاكبر} = \text{w العكسي} = 2.303\ nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

*** المحتوى الحراري (الانثالبي) :**

ان العمليات التي تتم تحت ضغط ثابت هي اكثر شيوعاً في الكيمياء الفيزياوية من العمليات التي تحدث عن حجم ثابت لان منظم العمليات تتم في اوعية مفتوحة (انظمة مفتوحة) وفي حالة كون الشغل المنجز هو حاصل ضرب الضغط في تغير الحجم وان الضغط ثابت فأن القانون الاول للثرموداينامیك يكون بالشكل التالي...

$$\Delta u = q - p\Delta v$$

Δu : التغير في الطاقة الداخلية ...

Δv : التغير في الحجم ...

$$u_2 - u_1 = q - p(v_2 - v_1)$$

$$q = (u_2 + pv_2) - (u_1 + pv_1) \quad \cdots\cdots\cdots \quad (10)$$

وان العلاقة $(u + pv)$ تمثل المحتوى الحراري (الانثالبي) وان المحتوى الحراري مثل الطاقة الداخلية لايعتمد على حالة النظام ...

نرمز للمحتوى الحراري بالرمز H حيث ان...

$$H = u + pv$$

بالتعويض في المعادلة 10 نحصل ...

$$q = H_2 - H \ = \Delta H$$

في العمليات التي تحدث تحت حجم ثابت فأن فرق الحجم يكون مساوياً الى الصفر ...

$$\Delta V = 0$$

* المعادلة تصبح بالشكل الاتي ... $\Delta u = q_v$

اي ان الحرارة الممتصة في عملية تحت حجم ثابت q_V تكون مساوية للزيادة في الطاقة الداخلية لذلك النظام . وبما ان الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت q_p هي ....

$$q_p = \Delta u + p\Delta v$$

بالتعويض عن Δu ... $q_p = q_v + p\Delta v$

اي ان الحرارة الممتصة بعملية تحت ضغط ثابت تزيد بمقدار الشغل عن العملية نفسها التي تحدث تحت حجم ثابت ويعود هذا الاختلاف اى ان النظام تحت الحجم الثابت لايقوم بأنجاز اي شغل ميكانيكي خارجي لعمليات التمدد والانكماش ...

وفي حالة اتمام العملية تحت ضغط ثابت فأن تغير الحجم سينجز شغلاً مقداره $p\Delta v$ فضلاً عن تغير في الطاقة الداخلية للنظام ...

وفي حالة اتمام العملية بدون تغير في حجم النظام فأن

$$p\Delta v = 0$$

وان ...

$$q_p = q_v$$

ولايقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات التي تحدث في النظام من فيزياوية وكيمياوية بل يتعداه الى رفع درجة حرارة النظام ...

فتعرف (السعة الحرارية للنظام) :- بأنها الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة ...

وبما ان السعة الحرارية c تتغير تبعاً لتغير درجة الحرارة لذلك يمكن تعريف السعة الحرارية بأنها دالة لتغير الحرارة الممتصة بالنسبة لتغير درجة الحرارة ...

$$c = \frac{dq}{dT}$$

وان الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت (q_v) لذا فأن السعة الحرارية تحت حجم ثابت c_v تكون مساوية لـ

$$CV = \frac{dqv}{dT} = \left(\frac{du}{dT}\right)_V$$

حيث يمثل $\left(\frac{du}{dT}\right)$ تغير الطاقة الداخلية للنظام تبعاً لتغير درجة الحرارة وتحت حجم ثابت ...

$$\int_{u_1}^{u_2} du = \int_{T_1}^{T_2} CVdT$$

$$\Delta u = cv\Delta T$$

اذا كانت عدد المولات = n مول ...

$$\Delta u = ncv\Delta T$$

وعن الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت (q_p) يمكن تعريف السعة الحرارية تحت الضغط الثابت ... c_p

$$c_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} cpdT$$

$$\Delta H = cp\Delta T$$

اذا كانت عدد المولات = n

$$\Delta H = nc_p\Delta T$$

وان قيمة السعة الحرارية تحت الضغط الثابت تكون اكبر من قيمة السعة الحرارية تحت الحجم الثابت ...

الأختبارات البعدية:-

1-ما الفرق بين العملية العكسية وغير العكسية من حيث الطاقة والانتروبي؟
2-وضح كيف تؤثر العمليات غير العكسية على كفاءة الانظمة الحرارية مثل المحرك الحراري.

الواجب البيتي:-

1-اشرح شروط حدوث عملية انعكاسية واذكر مثالا عمليا من الحياة الواقعية (حتى لو كان تقريبيا)
2- عرف الانثالبي مع ذكر وحداته في النظام الدولي.
3- ح العلاقة بين الانثالبي والطاقة الداخلية والضغط والحجم.
4-ما الفرق بين التغير في الانثالبي عند الضغط الثابت والحجم الثابت؟
5-مسألة:
غاز مثالي يتبع المعادلة العامة للغازات تم تسخينه من 300 ك الى 600 ك عند ضغط ثابت .اذا كان عدد المولات **n=1 ,Cp=5/2R**
احسب التغير في النثالبي.

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

في

العلاقة بينCV و CP

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

العلاقة بينCV و CP

نظرة عامة

الدوافع:

فهم السعة الحرارية للغازات في ظروف مختلفة اساسي لفهم الديناميكا الحرارية.
يساعد في التمييز بين العمليات المختلفة:الايزوثرمية،الاديباتية وغيرها

الفكرة الرئيسة:

توضيح العلاقة بين السعة الحرارية بثبوت الحجم والسعة الحرارية بثبوت الضغط ،وربط ذلك بالعمليات الاديباتية حيث لا يتم تبادل حراري،مما يوضح الفروق في الخواص الحرارية للغازات.

الأهداف السلوكية:

1-يعرف كل من **cv, co** ويشرح الفرق بينهما.
2-cp-cv=R يوضح العلاقة الرياضية (للغازات المثالية)
3-يستخدم القوانين لحساب كلاهما للغازات المثالية.
4-يقدر اهمية الديناميكا الحرارية في التطبيقات الصناعية والهندسية.

الأختبارات القبلية:

1- ما تعريف السعة الحرارية ؟
2-ماذا يعني ان العملية اديباتية ؟
3- ما الفرق بين الضغط الثابت والحجم الثابت في نظام؟

* العلاقة بين C_V ، C_p :- نتبع الاسلوب البسيط التالي من المعادلة

$$q_p = q_v + p\Delta v$$

نفرض ان سلوك الغاز مثالياً . ومن المعادلة العامة للغازات المثالية فأن ..

$$p\Delta v = nR\Delta T$$

$$q_p = q_v + nR\Delta T$$

وبقسمة طرفي المعادلة على ΔT ..

$$\frac{q_p}{\Delta T} = \frac{q_v}{\Delta T} + \frac{nR\Delta T}{\Delta T}$$

$$c_p = \frac{q_p}{\Delta T}$$

$$c_V = \frac{q_v}{\Delta T}$$

بالتعويض ينتج ...

$$c_p = c_v + n\,R$$

اذا كانت عدد المولات = 1

$$C_P - C_V = R$$

وقد وجد ان قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت للغاز المثالي تكون ثابتة وهي ..

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

والسعة الحرارية تحت ضغط ثابت للغاز المثالي ايضاً ..

$$C = \frac{5}{2} R$$

وان النسبة بين السعة الحرارية تحت ضغط ثابت والسعة الحرارية تحت حجم ثابت هي ...

$$\delta = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\delta = \frac{\frac{5}{2} R}{\frac{3}{2} R}$$

$$\delta = 1.67$$

ولحساب السعة الحرارية الممتصة عند رفع درجة حرارة الغاز فمن الملائم التعبير عن السعةالحرارية المولية تحت ضغط ثابتكدالة لدرجة الحرارة ...

$$cp = a + bT + cT^2$$

حيث CP = السعة الحرارية المولية تحت ضغط ثابت

T = درجة الحرارة

a,b,c = الثوابت تعتمد على طبيعة الغاز

وان هذه المعادلة تكون صحيحة في حدود درجات حرارية بين 300– 1500 درجة مطلقة ...

ولحساب الحرارة الممتصة لكل مول من الغاز تحت ضغط ثابت عندما ترفع درجة حرارة الغاز من درجة (T_1) الى درجة (T_2) وان الحرارة الممتصة في هذه الحالة عبارة عن فرق الانثالبي ...

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + CT^2) dT$$

وبأجراء التكامل نحصل ...

$$q_p = \Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^{\,2} - T_1^2) + \frac{C}{3}\ (T_2^{\,3} - T^3{}_1)$$

العمليات الاديباتيكية (ثابتة كمية الحرارة): –

ان العمليات التي لاتتضمن انتقال حرارة من النظام واليه بمعنى اخر معزولة حرارياً عن الوسط المحيط بها وتدعى بالعمليات الاديباتيكية اما الاختلاف بين العمليات الايزوثرمية (ثابتة درجة

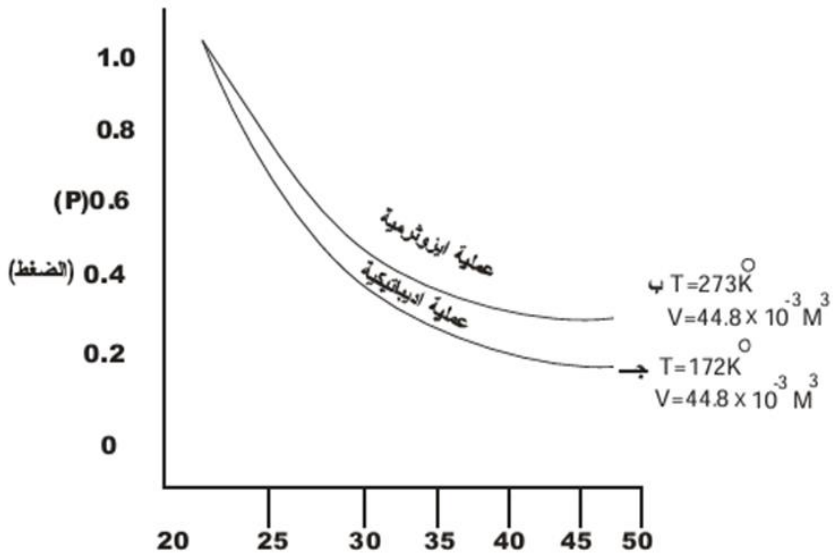
الحرارة) عن العمليات الاديباتيكية (ثابتة كمية الحرارة) فيمكن تفسيره بأن في العمليات الايزوثرمية تكون درجة الحرارة ثابتة وان النظام يتبادل الحرارة مع محيطه للمحافظة على ثبوت درجة الحرارة ...
اما في العمليات الاديباتيكية فأن النظام لايتبادل الحرارة عن محيطه لذلك فأن درجة حرارة النظام سوف تتغير ففي حالة تمدد الغاز اديبايكياً فأن النظام ينجز شغلاً خارجياً وبما ان النظام معزول عن محيطه فأن الطاقة الضرورية لانجاز الشغل تاتي من الطاقة الحركية للجزيئات ولذلك تقل هذه الطاقة ....

وبما ان الطاقة الحركية للجزيئات هي دالة لدرجة الحرارة فأن درجة الحرارة سوف تقل ...

وبنفس الاستنتاج يتبين في حالة انكماش الغاز اديباتيكياً فأن درجة حرارة الغازسوف تزداد ...

فعندما يتمدد مول واحد من غاز الهيليوم عن النقطة (أ) حيث يشغل حجماً مقداره 22.4×10^{-3} م^3 تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة الصفر المئوي الى النقطة (ب) وفي عملية ايزوثرمية فأنه يشغل حجماً مقداره 44.8×10^{-3} م^3 وفي الدرجة الحرارية نفسها ...

اما اذا اريد للغاز ان يتمدد الى حجم 44.8×10^{-3} م^3 وعند النقطة (ج) اديباتيكياً فأن درجة حرارته سوف تقل الى $172\ K^O$ ويصبح ضغطه $0.33\times10^5\ \frac{N}{م^2}$ ....



وبما ان المساحة اسفل المنحني تمثل الشغل المبذول في تمدد الغاز ومن الشكل يكون الشغل المبذول في تمدد الغاز ايزوثرمياً والممثل بالمساحة في اسفل المنحني (أ ب) اكبر من الشغل المبذول من التمدد الاديباتيكي والممثل بالمساحة اسفل المنحني (أج) وهذ مايدل على ان الحرارة

الممتصةمن الوسطالمحيط في التمدد الايزوثرمي تمد الغاز ببكمية كافية من الطاقة لانجاز الشغل اما الطاقة اللازمة للشغل المبذول في التمدد الاديباتيكي فلا تاتي الا من تبريد الغاز نفسه ...

وللتمثيل الرياضي لهذه العملية يتبين ان الحرارة الممتصة (q) تكون مساوية للصفر ..

وان القانون الاول للثرموداينامك يكون بالشكل التالي ...

$$\Delta u = -w$$

وفي حالة تغير الضغط والحجم لغاز مثالي اديباتيكياً من حالة ابتدائية p_1 ، v_1

الى حالة نهائية p_2 ، v_2 فأن ...

$$p_1 v^{\partial}{}_1 = p_2 v^{\partial}{}_2$$

حيث δ هي النسبة بين السعة الحرارية للغاز تحت ضغط ثابت الى السعة الحرارية للغاز تحت حجم ثابت ...

$$\delta = \frac{cp}{cv}$$

ومن المعادلة السابقة فأن ...

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\delta} \quad \text{---- (23)}$$

وبضرب طرفي المعادلة في $\frac{v_2}{v_1}$

$$\frac{p_2}{p_1} \times \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\delta} \times \frac{v_2}{v_1}$$

$$\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\delta - 1} \quad \text{---- (24)}$$

وفي حالة وجود مول واحد من الغاز فأن المعادلة العامة للغازات هي ..

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

وبالتعويض في المعادلة 24 ...

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\delta - 1}$$

---- (25)

ومن المعادلة 23 ...

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\delta}$$

بقسة الاسس على δ ...

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\delta}} = \frac{V_1}{V_2}$$

ومن المعادلة 25 ...

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\delta-1}$$

بقسمة الاسس على $(\delta-1)$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\delta-1}} = \frac{V_1}{V_2}$$

وبالتعويض ...

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\delta-1}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\delta}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}}$$

وبضرب الاسس في $(\delta-1)$

الشغل المبذول في العملية الاديباتيكية :

$$W = \frac{R}{\delta-1}(T_1 - T_2)$$ ---- (27)

W= الشغل المبذول

R= ثابت الغاز

$\frac{CP}{CV} = \delta$

T_1 = درجة الحرارة الابتدائية

T_2 = درجة الحرارة النهائية

مسائل الفصل الثاني

1. أ- احسب الشغل المنجز الناتج من تمدد مولين من غاز الهيدروجين وفي عملية ثابتة درجة الحرارة من حجم (15×10^{-3}) م^3 الى حجم (50×10^{-3}) م^3 وتحت ضغط ثابت قدره ضغط جوي واحد وفي درجة 25^{O} م ..

الحل :

$$W = P\Delta V$$

$$W = 10^5 \frac{N}{M^2}(50\times10^{-3} - 15\times10^{-3})\, M^3$$

$$W = 35\times10^2 \ J$$

ب- احسب الشغل المنجز للغاز السابق اذا كانت العملية ثابتة درجة الحرارة وانعكاسية ؟ .

الحل :

$$W_{\text{الاكبر}} = 2.303 nRT\, Log\frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{الاكبر}} = 2.303\times 2\times 8.314\times 298\, Log\frac{50\times10^{-3}}{15\times10^{-3}}$$

$$W_{\text{الاكبر}} = 5965.8\, J$$

2 – تمدد غاز ما ضد الضغط المسلط عليه والذي يعتمد على حجم الغاز في اي مرحلة من مراحل التمدد حسب العلاقة التالية $p = \frac{1.0\times10^6}{v}$ نيوتن / م^2 وفي حالة التمدد من حجم

(1.0×10^{-2}) م^3 الى حجم (0.10 م^3) مما سبب تغيراً في الطاقة الداخلية مقداره 4184 جول فما هي الحرارة التي يمتصها الغاز خلال هذه العملية ؟.

الحل :

$$\Delta u = q - w$$
$$4184 = q - \frac{1\times10^{5}}{0.1}(0.1-1\times10^{-2})$$
$$4184 = q - 10^{7}(0.1-0.01)$$
$$4184 = q - 10^{7}\times0.09$$
$$q = 904184\ J$$

الأختبارات البعدية:-

1- احسب قيمة $(\boldsymbol{Cp})$ اذا علمت ان

Cv=20.8 J/mol.K,R=8.31 J/mol.K

2-وضح لماذا تكون

Cp> Cv

دائما للغازات المثالية.

الواجب البيتي:-

1- ناقش كيف يمكن استخدام العمليات الاديباتية في تصميم المحركات الحرارية .قدم مثالا عمليا مع اهمية الفرق بين سي بي و سي في في هذا السياق.

2- غاز مثالي احادي الذرة (الهيليوم)حجمه الابتدائي 1 لتر وضغطه الابتدائي 2 اوتموسفير خضع لملية اديباتية حتى اصبح الضغط النهائي 1 اوتموسفير علما ان

Cp/Cv=5/3ɣ

R=8.31

المطلوب:احسب الحجم النهائي ،ودرجة الحارة الابتدائية اذا علمت ان كمية الغاز 1 مول ،احسب درجة الحرارة النهائية بعد العملية الاديباتية ،احسب الشغل المبذول اثناء العملية.

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

في

الكيمياء الحرارية

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

الكيمياء الحرارية

نظرة عامة

الدوافع:-

اثارة اهتمام الطلبة وتشويقهم للموضوع من خلال ذلك:
*هل تعلم ان حرارة احتراق شمعة صغيرة يمكن ان تسخن كوب ماء
*هل تساءلت يوما لماذا نشعر بالدفيء عند احتراق الخشب؟
*الكيمياء ليست فقط معادلات ،بل طاقة تتحرر وتتحول ،فلنفهم كيف ولماذا .

الفكرة الرئيسة:-

الكيمياء الحرارية تدرس التغيرات في الطاقة الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية والعمليات الفيزيائية ،وتتيح لنا فهم كيف تتحول الطاقة وتستخدم في حياتنا اليومية.

الأهداف السلوكية:-

1-يعرف مفهوم الكيمياء الحرارية وحرارة التفاعل.
2-يفرق بين التفاعل الماص والباعث للحرارة .
3- يحسب التغير في المحتوى الحراري من خلال معادلات معطاة

الأختبارات القبلية:-

1-ماذا نعني بالطاقة الكيميائية؟
2-اذكر مثالا على تفاعل ينتج حرارة.
3-ما الفرق بين الطاقة الكهربائية والطاقة الحرارية؟
4- هل جميع التفاعلات تنتج حرارة ؟فسر.

الكيمياء الحرارية

ان كلمة كيمياء حرارية تعني الحرارة المصحوبة بتفاعل كيمياوي وان قوانين الكيمياء الحرارية هي تطبيق لقانون حفظ الطاقة (القانون الاول للثرموداينامك) ..

وان اختلاف المواد الداخلة في التفاعل والخارجة منه يعني اختلافاً في الطاقة الداخلية وان الطاقة الكلية لنواتج التفاعل تختلف عن الطاقة الكلية للمتفاعلات مما يؤدي الى امتصاص او انبعاث حرارة لموازنة الطاقات الكلية للمتفاعلات والنواتج في معادلة التفاعل ...

ففي حالة انبعاث حرارة فأن العملية تسمي بالعملية الباعثة للحرارة (عملية اكسوثرمية) وفي حالة امتصاص حرارة فأن العملية تسمي بالعملية الماصة للحرارة (عملية ايزوثرمية) وبما ان معظم المتفاعلات تتم تحت ضغط ثابت فأن التغير الحراري (q_p) تحت الضغط الثابت يكون مساوياً للزيادة او النقصان في المحتوى الحراري (ΔH) ..

وهذه الكمية من الحرارة تشير الى حرارة التفاعل والتي تمثل الفرق في المحتوى الحراري لنواتج التفاعل والمتفاعلات تحت ضغط ثابت وتحت درجة حرارية معينة ...

وان الرموز (S) ، (L) ، (g) تمثل حالة المادة فيما اذا كانت صلبة او سائلة او غازية على التوالي ...

وان التفاعلات التي تحدث في محاليل مائية يرمز لها بالرمز (a_q) .. كما في المعادلة التالية :-

$$Hcl\,aq + NaoH\,aq = Nacl\,aq + H_2O \quad \Delta H^O = -57.3\,KJ$$

وان االاشارة السالبة لـ ΔH تعني الانخفاض في المحتوى الحراري اي ان المحتوى الحراري للنواتج اقل من المحتوى الحراري للمتفاعلات وتحت درجة معينة بذلك يكون التفاعل مصحوباً بأنبعاث حرارة ويسمى التفاعل بالتفاعلات الباعثة ...

وان هذه الزيارة في المحتوى الحراري تأتي من امتصاص التفاعل للحرارة وان هذه التفاعلات التي تقوم بأمتصاص الحرارة من المحيط الخارجي لها تسمى بالتفاعلات الاندوثرمية ...

حرارة التفاعل عند ثبوت الضغط والحجم :

ان العلاقة بين حرارة التفاعل وتحت ضغط وحجم ثابتين تمثل بالعلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta u + p\Delta v$$

ΔV :- يمثل الزيادة في الحجم عند حدوث التفاعل تحت ضغط ثابت وان $(p\Delta v)$ يمثل الشغل لخارجي المنجز بواسطة النظام ...

1. في حالة كون العملية متكونة من مواد صلبة او سائلة فقط فأن الزيادة في الحجم Δv تكون قليلة جداً مقاربة للصفر ويمكن اهمالها ...

$$\Delta v = 0$$
$$\Delta H = \Delta u \ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

أو

$$q_p = q_v$$

ΔH : حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت

Δu : حرارة التفاعل تحت حجم ثابت

2. في حالة وجود مواد غازية فأن التغير في الحجم يكون كبير وفي هذه الحالة فأن الاختلاف بين ΔH ، Δu يمكن حسابه ...

اذا كأن

n_A : عدد مولات الغازات المتفاعلة

n_B : عدد مولات الغازات الناتجة

$$\Delta n = n_B - n_A$$

$$\Delta v = v\Delta n$$
$$\Delta H = \Delta u + pv\Delta n$$

اذا كان (V) يمثل حجم مول واحد من اي غاز تحت درجة حرارة وضغط معنيين فأن ...

ولو نفرض ان سلوك الغاز مثالي ...

مول n = 1

$pv = RT$ ---- (2)

$\Delta H = \Delta u + \Delta n\, RT$

3. اذا كانت عدد مولات الغازات المتفاعلة = عدد مولات الغازات الناتجة

$\Delta n = 0$

$\Delta H = \Delta u$

مثال :-

عند حرق مول واحد من سائل البنزين حرقاً تاماً وبوجود الاوكسجين لتكوين الماء السائل وغاز CO_2 .. وجد ان ΔH مساوية ا. (-3277.74) KJ وتحت 18^0م .. احسب حرارة التفاعل تحت حجم ثابت ...

الحل:

$$C_6H_6(L) + 7\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 3H_2O(L) + 6CO_2(g)$$

$\Delta H^0 = -3277.74KJ$

$\Delta n = n_B - n_A$

$\Delta n = 6 - 7.5$

$= -1.5$ مول

$T = 18 + 273$

$= 291K^0$

$\Delta H = \Delta u + \Delta n\, RT$

$-3277.74 \times 1000 = \Delta u + (-1.5)(8.314)(291)$

$\Delta u = -3.274 \times 10^3\, KJ$

وكمثال على التفاعلات التي يكون فيها المتفاعلات والنواتج في حالة سائلة صلبة هي :-

$$AL_{(S)} + Fe_2O_3(s) \longrightarrow AL_2O_{3\ (S)} + 2Fe_{(s)}$$

والتفاعلات التي يكون فيها عدد مولات الغازات متساوية على جانبي معادلة التفاعل هي :-

$$C_{(S)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow CO_{2\ (g)}$$

حرارة التكوين:- وهي الزياد في المحتوى الحراري عندما يتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الاساسية وفي حالاتها المستقرة وفي درجة الحرارة والضغط الاعتياديين ويستعمل الرمز ($\Delta H^O F$) لحرارة تكوين مركب من عناصره المكونة له تحت ضغط ثابت وهو يمثل الفرق بين المحتوى الحراري للمركب ، والمحتوى الحراري للعناصر التي تكونه .. ويتغير هذا المحتوى الحراري للعناصر بتغير حالتها الفيزياوية ..

ويعتبر المحتوى الحراري للعناصر مساوية للصفر في الضغط الجوي الاعتيادي وعند درجة حرارة التفاعل وللصور الاساسية القياسية للعناصر فقط ...

ولحساب حرارة التفاعل ΔH من المعادلة الاتية ..

$$\Delta H^O = \sum {}_P \Delta H^O{}_F - \sum {}_R \Delta H^O{}_F$$

حيث تشير العلاقة $\sum \Delta H^O{}_F$ الى المجموع الجبري لحرارات التكوين

ΔH^0 : حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت

R : مواد متفاعلة Reactants

P : مواد ناتجة Products

مثال

لو اريد حساب حرارة الاحتراق للميثان وحسب المعادلة التالية

$$cH_{4\ (g)} + 2O_{2\ (g)} = CO_{2\ (g)} + 2H_2O_{(L)}$$

علماً ان حرارات التكوين القياسية للمواد تكون كالاتي ...

$\Delta H^O f\ CH_4 = -74.89 KJ$

$\Delta H^O f\ CO_2 = -393.29 KJ$

$\Delta H^O f\ H_2O = -286.18 KJ$

وبتطبيق المعادلة (3) ....

$$\Delta H^O = \sum {}_P \Delta H^O{}_F - \sum {}_R \Delta H^O{}_F$$

$$\Delta H^O = \{(-393.29 + (2 \times -286.18)\} - \{(-74.89)\}$$

$$\Delta H^O = -890.77\,KJ$$

علماً ان حرارة التكوين لغاز الاوكسجين اعتبر مساوياً للصفر ...

مثال

لو اريد حساب حرارة التكوين لـ (AL_2CL_6) ومن التفاعل الكيمياوي التالي

$$AL_2CL_{6\ (S)} + 6Na \longrightarrow 2AL_{\ (S)} + 6NacI_{\ (s)} \qquad \Delta H^O = -1071.94\,KJ$$

علماً ان حرارة التكوين لـ ($NacI = -410.99\ kJ$) ...

$$\Delta H^O = \sum {}_P \Delta H^O{}_F - \sum {}_R \Delta H^O{}_F$$

$$-1071.94 = (6 \times -410.99) - \Delta H_{F^0}\ AL_2CL_6$$

$$\Delta H_{F^0}\ AL_2CL_6 = -1394KJ$$

القياسات المسعرية :-

تستعمل المساعر في قياس المتغيرات الحرارية التي تصحب التفاعلات الكيمياوية ..

وفي النوع الاكثر شيوعاً يسمح للتفاعل بالحدوث في غرفة تفاعل محاطة بكمية موزونة من الماء في وعاء معزول ويقاس الارتفاع في درجة الحرارة بواسطة المحرار ...

ان اكثر التفاعلات ملائمة للقياس هي التي تسير بسرعة اذ تكون الاخطاء الناتجة من التبريد اقل مايمكن وكذلك التفاعلات التي تسير حتى التمام ...

ويجب تحريك الماء في المسعر تحريكاً كاملاً لضمان تساوي درجة الحرارة في المسعر كله وكذلك يجب ان يكون تبخر الماء قليلاً ...

حرارة الاحتراق :- من المعروف ان المركبات العضوية تتكون من الكربون والهيدروجين بصورة رئيسية ويمكن لهذه المواد ان تحترق بوجود الاكسجين لتكوين غاز CO_2 والماء كنواتج رئيسية وان التغير الحراري نتيجة هذا الاحتراق الكامل لمول واحد او غرام واحد من المادة يدعى بحرارة الاحتراق.

وحيث ان القياسات الكاملة والسريعة هي التفاعلات الوحيدة التي تصلح للقياسات الكيمياوية الحرارية لذا كانت حرارة الاحتراق من اكثر البيانات الكيمياوية شيوعاً . وان حرارة الاحتراق مفيدة جداً في حساب قيم كيمياوية حرارية اخرى فمثلاً القيمة الحرارية للغازات والسوائل والمواد الصلبة

الهيدروكربونية التي تستعمل كوقود وان حرارة احتراق الدهن والكاربوهيدرات والبروتينات اهمية كبيرة لان هذه الحرارة تمثل كمية الطاقة الحرارية التي تجهز الجسم من ذلك الغذاء ...

حرارة المحلول :- عند اذابة مذاب مافي مذيب فأن كمية من الحرارة تنطلق او تمتص من هذه العملية .

وبصورة عامة فأن حرارة الحلول تعتمد على التراكيز النهائية له ...

تكامل حرارة المحلول :- هي التغير في المحتوى الحراري لمحلول يتكون من مول واحد من المذاب n مول من المذيب ...

المعادلة التالية تبين هذه العملية ...

$$HCL + 5H_2O_{(L)} \longrightarrow HCL\ in\ 5H_2O$$

وان حرارة التكامل . حرارة التخفيف وحرارة التفاعل تحسب من حرارات التكوين للمحلول ...

وان المحتوى الحراري لتكوين الماء يهمل في هذا النوع من الحسابات بشرط ان تكون عدد مولاته متساوية على جانبي المعادلة الكيمياوية المتوازنة ...

مثال (1)

احسب الحرارة التكاملية لمحلول يتكون من مول واحد من كلوريد الهيدروجين في 200 مول من الماء ...

$$HCL(g) + 200\,H_2O(L) \longrightarrow HCL\ in\ 200\,H_2O$$

$$\Delta H^O 298 = \sum {}_P \Delta H^0\, f - \sum {}_R \Delta H^0\, f$$

$$\Delta H^O 298 = -166.515 - (-92.312)$$

$$= -74.203 KJ$$

عدد مولات الماء متساوية على طرفي المعادلة الكيمياوية لذلك تم اهمال حرارة التكوين له ...

مثال (2)

احسب حرارة تكامل التخفيف اللازمة لاضافة 195 مول من الماء الى مول واحد من كلوريد الهيدروجين الموجود في خمسة مولات من الماء ...

$$HCL \quad in\, 5H_2O + 195\, H_2O \longrightarrow HCL \;\; in\, 200\, H_2O$$

$$\Delta H^O 298 = \sum {}_P \Delta H^O F - \sum {}_R \Delta H^O F$$

$$\Delta H^O 298 = \Delta H^O F\, HCL\, in 200 H_2O - \Delta H^O F\, HCL\, in 5\, H_2O$$

$$= -166.515 - (-156.356)$$

$$= -10.159 KJ$$

قوانين الكيمياء الحرارية :- ان حسابات حرارات التفاعل والتكوين تعتمد على قوانين حفظ الطاقة او القانون الاول للثرموداينامیك ...

1- **قانون لافوازية ولابلاس:** كمية الحرارة الممتصة لتحليل المركب الى عناصره الاساسية مساوية للحرارة المنطلقة عند تكوينه وتحت نفس الظروف او ان
حرارة تحلل المركب تكون مساوية الى حرارة تكوينه ولكن بعكس الاشارة .
اذ اهمية هذا القانون تتخلص بأمكانية عكس المعادلة الكيمياوية الحرارية بشرط ان تتغير اشارة الحرارة وان القيمة العددية للحرارة تبقى ثابتة كما في المعادلة الاتية ...

$$S_{(S)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow SO_{2\,(g)} \quad \Delta H^O = -296.8 KJ$$

$$SO_{2\,(g)} \longrightarrow S_{(S)} + O_{2\,(g)} \quad \Delta H^O = 296.8 KJ$$

2- **قانون هيس (G.H.Hess)** :

محصلة التغير الحراري في التفاعل الكيمياوي هي نفسها فيما اذا حدث التفاعل الكيمياوي في مرحلة واحدة او في عدة مراحل ...
وهذا يعني بأن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت تعتمد فقط على الحالات الابتدائية والنهائية فقط . وان اهمية قانون هيس هي امكانية اضافة او طرح المعادلات الكيمياوية الحرارية مثل المعادلات الجبرية الاعتيادية .. وتستعمل هذه الطريقة للحصول على حرارة التفاعل للمركب لايمكن حسابها بصورة مباشرة ...
والتفاعلات التالية تبين مراحل هذه العملية ...

$$S_{(S)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow SO_{2\ (g)} \quad \Delta H^O = -296.89\,KJ$$

$$SO_{2\ (g)} + \tfrac{1}{2} O_{2\ (g)} \longrightarrow SO_{3\ (g)} \quad \Delta H^O = -98.28\,KJ$$

$$SO_{3\ (g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_{4\ (L)} \quad \Delta H^O = -130.29\,KJ$$

$$H_{2\ (g)} + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H^O = -285.85\,KJ \quad \text{بالجمع}$$

$$S_{(S)} + 2O_{2\ (g)} + H_{2\ (g)} \longrightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta H^O = -811.32\,KJ$$

أعتماد حرارة التفاعل على درجة الحرارة :

من المعروف ان حرارات تكوين المركبات موضوعة على شكل جداول وتحت $298\,k^o$ وان حرارة التفاعل تحت هذه الدرجة تكون مساوية لـ

$$\Delta H^O 298 = \sum{}_P \Delta H^O F - \sum{}_R \Delta H^O f$$

ولحساب حرارة التفاعل تحت درجة حرارية تختلف

عن الدرجة القياسية $298\,K^O$ ولنفرض T (T اكبر من $298\,K^O$) ...

1- اذا كانت السعات الحرارية للنواتج والمتفاعلات لاتعتمد على درجات الحرارة ...

$$\Delta H^O T_2 = \Delta H^O 298 + \Delta CP(T_2 - T_1) \qquad \text{---- (4)}$$

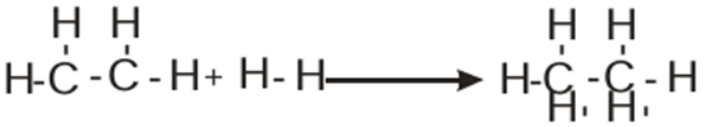
ΔCP ... مجموع السعات الحرارية للنواتج – مجموع السعات الحرارية للمتفاعلات :

2- في حالة اعتماد السعة الحرارية للنواتج والمتفاعلات على درجة الحرارة..

$$\Delta H^O T_2 = \Delta H^O 298 + \Delta a\,(T_2 - T_1) + \tfrac{\Delta b}{2}\,(T^2{}_2 - T^2{}_1) + \tfrac{\Delta c}{3}\,(T^3{}_2 - T^3{}_1) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

طاقة الاواصر :

وهي الطاقة اللازمة لفهم الاصرة الموجودة في مركب ما وانتاج الذرات .. وان طاقات الاواصر الموجودة بين ذرتين هي نفسها لهما كانت الاواصر الاخرى لهاتين الذرتين .. ويمكن تقدير حرارة تفاعل بجمع طاقات الاصرة للاواصر التي تنفصم وطرح طاقات الاصرة للاواصر التي تتكون نتيجة التفاعل الكيمياوي من المجموع الكلي للطاقات كما في هدرجة الاثيلين ...



حيث H-H ، C=C وتتكون C-C وكذلك $2C-H$

$$431.7+606.68-(336.8+2\times821.7)=-121.3\frac{KJ}{\text{مول}}$$
$$H-H \quad C=C \qquad C-C \qquad C-H$$

اسئلة الفصل الثالث

1- احسب حرارة التكوين ΔH^0F في درجة 25^Oم من حرارات الاحتراق القياسية للهيدروجين والكربون والميثان والتي تساوي (285.8-) ، (393.5-) ، $\frac{KJ}{\text{مول}}$ (890.4-) على التوالي ...

الحل :

$$1-2H_{2\ (g)}+o_{2\ (g)}\longrightarrow 2H_2O \quad \Delta H^O=2\times-285.8KJ$$
$$2-C_{(S)}+o_{2\ (g)}\longrightarrow CO_{2\ (g)} \qquad \Delta H^O=-393.5KJ$$
$$3-CH_{4\ (g)}+2o_{2\ (g)}\longrightarrow CO_{2\ (g)}+2H_2O_{(L)} \quad \Delta H^O=-890.41KJ$$

تقلب المعادلة (3) ...

$$4-CO_{2\ (g)}+2H_2O_{(L)}\longrightarrow CH_{4(g)}+2O_{2(g)} \quad \Delta H^0=890.41$$

لجمع المعادلات 1,2,4

$$2H_{2\ (g)}+C_{(S)}\longrightarrow CH_{4(g)}$$

2. احسب المحتوى الحراري لتكوين $pcl_{5\ (S)}$ وقد أعطيت حرارات التفاعل لكل من التفاعلين التاليين تحت 25^{O}م ..

الحل :

$$2P_{(S)} + 3CL_{2(g)} \longrightarrow 2pcl_{3\ (L)} \quad \Delta H^{O} = -635.1312J$$

$$pcl_{3\ (L)} + CL_{2\ (g)} \longrightarrow pcl_{5\ (S)} \quad \Delta H^{O} = -137.277J$$

$$\Delta H^{O} = \sum{}_{P} \Delta H^{O}{}_{F} - \sum{}_{R} \Delta H^{O}{}_{F}$$

$$-635.1312 = 2\Delta H^{O}{}_{F}\ pcl_{3\ (L)} - \text{صفر}$$

$$2\Delta H^{O}{}_{F}\ pcl_{3\ (L)} = \frac{-6351312}{2} = -317.565\,J$$

$$\Delta H^{O} = \sum{}_{P} \Delta H^{O}{}_{F} - \sum{}_{R} \Delta H^{O}{}_{F}$$

$$-137.277 = \Delta H^{O}{}_{F}\ pcl_{5} - (-317.565)$$

$$\Delta H^{O}{}_{F}\ pcl_{5} = -454.842J$$

الأختبارات البعدية:-

1- عرف الكيمياء الحرارية وحرارة التفاعل .

2-علل/احتراق الخشب يعتبر تفاعلا طاردا للحرارة .

صنف التفاعلات التالية الى تفاعلات باعثة وماصة للحرارة:

$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$ $\Delta H=-890$ Kj

$Ba(oh)_2+NH_4Cl=BaCl_2+NH_3+H_2O$ $\Delta H=+20$ Kj

3-احسب المحتوى الحراري الكلية للتفاعل التالي

$N_2+3H_2=2NH_3$

طاقة الروابط

$N\equiv N$ =945 Kj/mol

H-H=436 kj/mol

N-H= 391Kj/mol

الاجابة :

الطاقة االممتصه- الطاقة المنطلقة $=\Delta H$

$\Delta H=2253-2346=-93$ KJ(تفاعل باعث)

الواجب البيتي:

ΔH احسب للتفاعل التالي باستخدام حرارة التكوين القياسية

المعادلة:

$C_2H_6+7/2O_2=2CO_2+3H_2O$

معطى:

$\Delta HF^{\circ}(C_2H_6)=-84.7$ KJ/MOL

$\Delta HF^{\circ}(CO_2)=-393.5$ KJ/MOL

$\Delta HF^{\circ}(H_2O)=-285.8$ KJ/MOL

وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي
الجامعـة التقنيـة الجنوبيـة
المعهـد التكنولوجـي بصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

حقيبـــة تعليميـــة

في

التغيرات التلقائية و غير التلقائية

آمنة مجيد حسن
ماجستير في علوم الكيمياء
2025

الفئة المستهدفة:-

المرحلـة الأولـى
المعهـد التقنـي التكنزلوجي في البصـرة
قسـم تقنيات الصناعات الكيميائية

التغيرات التلقائية وغير التلقائية

نظرة عامة

الدوافع:

اثارة الفضول وجذب انتباه الطلاب:

*لماذا يصدأالحديد دون تدخل الأنسان بينما يتحلل البلاستيك بهذه السهولة؟

*هل كل تفاعل كيميائي يمكن ان يحدث من تلقاء نفسه؟

الفكرة الرئيسة:

بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تحدث تلقائيا دون تدخل خارجي ،بينما تحتاج تغيرات اخرى الى مدخلات الطاقة او ظروف خاصة لتحدث ، ويمكن التنبؤ بذلك ياستخدام مفهومي الانثالبي والانتروبي وحساب التغير في الطاقة الحرة.

الأهداف السلوكية:

1- ان يعرف الطالب مفهوم التغير التلقائي وغير التلقائي

2- ان يميز بين التغير التلقائي وغير التلقائي من خلال الامثلة؟

3-يستخدم قانون جيبس لتحديد ما اذا كان التفاعل تلقائيا

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

4-ان يحلل اثر الانثالبي والانتروبي في حدوث التغيرات

الأختبارات القبلية:

1-ما المقصود بالتفاعل الكيميائي؟

2-هل التفاعل دائما يحتاج الى طاقة ليحدث؟

3-اعط مثالا على تغير يحدث من تلقاء نفسه.

4-ما الفرق بين التغير الفيزيائي والكيميائي ؟

5-هل جميع التغيرات تكون مفيدة؟

التغيرات التلقائية وغير التلقائية

من الشائع حدوث بعض العمليات تلقائياً وهذا واضح من التغيرات التي تحدث في النظام وبصورة تلقائية فسقوط الماء من المرتفعات والتفاعلات الكيمياوية تسير نحو التوازن وسريان الحرارة من الاجسام ذات درجات الحرارة العالية الى الاجسام ذات الدرجات الحرارية المنخفضة.

كل هذه العمليات يمكن ان تحدث بصورة تلقائية . ومن هذه العمليات يمكن الحصول على شغل معين فالماء الساقط من المرتفعات يمكن ان يسير عجلة مائية والتفاعلات الكيمياوية يمكن ان تعطي تياراً كهربائياً وكذلك استعمال مستودعات ذات درجات حرارية مختلفة كان تكون مرتفعة وواطئة لتسير المكائن الحرارية وبما انه يمكن الحصول على شغل من التغيرات التلقائية اي ان النظام يفقد من سعته لكي يتمكن من انجاز هذا الشغل..

وان العمليات التلقائية هذه لايمكن عكسها فالماء لايمكن صعوده الى المرتفعات وفي عملية تلقائية.. ولكن من الممكن القيام بهذا العمل لتجهيز النظام بطاقة خارجية من المحيط وهذه العملية تدعى بالعملية غير التلقائية وكامثلة اخرى على العمليات غير التلقائية هي عملية شحن البطارية وانتقال الحرارة من مستودع ذي درجة حرارية واطئة الى مستودع ذي درجة حرارية عالية كما في عملية التجميد ...

القانون الثاني للثرموداينامك :- ان القانون الاول للثرموداينامك لايذكر شيئاً عما اذا كان من الممكن حدوث عملية ما ام لا . فلو انه يمكن تحويل الشغل تحويلاً كلياً الى حرارة الا ان هذا لايعني انه يمكن تحويل الحرارة تحويلاً تاماً الى شغل ...

اما القانون الثاني فأنه يعطي معلومات عن القيود التي يخضع لها تحويل الحرارة الى شغل كما انه يختص بمعرفة امكانية حدوث عملية ما من عدم حدوثها ...

صيغة كلدسيوس للقانون الثاني :- انه من المستحيل استعمال العمليات الدائرية لنقل الحرارة من جسم ذي درجة حرارية واطئة الى جسم أخر درجة حرارته عالية بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة وفي نفس الوقت ..

وان مثل هذه الصياغة للقانون الثاني لايمكن تطبيقها مباشرة في الاجابة عن السؤال فيما اذا كان من الممكن حدوث تفاعل كيمياوي معين او عملية فيزياوية معينة تلقائياً ام لا لذلك يلزم تقديم دالة ثرموداينامكية جديدة لهذا الغرض وهذه الدالة هي الانتروبي ويرمز لها بالرمز (S) ..

الانتروبي (S) :- وهي دالة ثرموداينامكية لبيان حالة النظام الدالة التفاضلية للانتروبي (ds) تعرف كالاتي ...

بالنسبة للعمليات العكسية فأن دالة الانتروبي تكون مساوية للحرارة الممتصة من الوسط المحيط في عملية عكسية مقسومة على درجة الحرارة المطلقة ... وان تغير الانتروبي من حالة ابتدائية (اولية) ...

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

الى حالة نهائية (ثانوية) لايعتمد على المسار الذي يتم فيه التغير . وان تكامل المعادلة يكون ...

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dq\,rev}{T}$$

وان مشتقة الانتروبي (ds) تكون اما اكبر من $\frac{dq}{T}$ أو تساويها ولكل عملية

$$ds \geq \frac{dq}{T}$$

اي ان هناك نوعين من التغيرات

1- فالعمليات التي تكون فيها مشتقة الانتروبي اكبر من $\frac{dq}{T}$ هي تغيرات غير عكسية .

2- اما تلك التي تكون فيها مشتقة الانتروبي مساوية لـ $\frac{dq}{T}$ فانها تكون تغيرات عكسية . اي انه في العمليات التلقائية فأن تغير الانتروبي يكون اكبر من الكمية $\frac{dq}{T}$ ...

$$ds > \frac{dq}{T}$$

حسب القانون الثاني للثرموداينامك يمكن استخدام الانتروبي كمقياس كمي لمدى الوصول لهذه الحالة التوازنية ...

نفرض ان نظاماً معزولاً حرارياً عن المحيط الخارجي بحيث لاتفقد او تكتسب اي كمية من الحرارة خلال النظام فأذا اجريت العملية عكسياً فأن ..

$$ds = 0$$

واذا لم تتم العملية عكسياً فان كمية الحرارة الممتصة تكون مساوية للصفر وان $ds > 0$ وكلما كانت العملية قريبة من العملية العكسية فان ds تقترب من الصفر وكذلك يمكن ان تعد الزيادة في الانتروبي التي تصحب عملية ما مقياساً لقرب النظام من حالة التوازن وحسب هذا الرأي فأن الانتروبي تكون مقياساً لعدم انتظامية النظام فكلما كانت الجزيئات في نظام ما موزعة بشكل غير منتظم (عشوائي) فأن الانتروبي تكون كبيرة وكلما زادت الانتروبي لنظام معين قلت قدرته على التغير التلقائي ...

ولهذا فأن الانتروبي للبخار تكون اكبر من تلك التي للسائل الذي يكون في حالة توازن معه ، وان الانتروبي للسائل تكون اكبر من تلك التي للصلب وفي درجة الانصهار ..

اذ جزيئات الغاز تكون اكثر عشوائية من تلك التي للسائل وان جزيئات السائل تكون اكثر عشوائية من تلك التي للمادة الصلبة ...

حساب التغير في الانتروبي :

1- ان انصهار المادة الصلبة في درجة الانصهار وتبخر السائل في ضغط جزئي ثابت مساو لضغط بخاره مثالان للعمليات العكسية ذات الدرجة الحرارية الثابتة ولحساب التغير في الانتروبي ...

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq\,rev}{T} \quad \text{.....} \mathbf{1}$$

q_{rev} : الحرارة الممتصة في عملية عكسية ، وعند ثبوت درجة الحرارة والضغط فان...

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{.....} 2$$

ΔH : التغير في المحتوى الحراري .

مثال:- ان الهكسان يغلي في درجة 68.7^{o}م وحرارة تبخره تحت ضغط ثابت هي $28852.864 \frac{J}{مول}$ احسب التغير في الانتروبي ..

الحل:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$
$$= \frac{28852864}{(68.7+273)}$$
$$= 84.41 \frac{J}{K^O . \text{مول}}$$

2- عند تغير درجة الحرارة وتحت ضغط ثابت وفي عملية عكسية فأن حساب التغير في الانتروبي يمكن حسابها كالاتي ...

الحل :

$$ds = \frac{cp\,dT}{T}$$
$$\int_{S_1}^{S_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CP dT}{T}$$
$$\Delta S = cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

وبتكامل المعادلة .....

$$\boxed{\Delta S = 2.303 cp \log \frac{T_2}{T_1}} \quad \text{.....3}$$

3- وفي حالة اتمام عملية التسخين تحت حجم ثابت وبعملية عكسية فأن ...

الحل :

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CV dT}{T}$$
$$\Delta S = CV \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\Delta S = 2.303 cv \log \frac{T_2}{T_1}} \quad \text{.....4}$$

اذا كانت السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة ....

$$cp = a + bT + cT^2$$
$$\int_{S_1}^{S_2} ds = \int_{T1}^{T2} \frac{(a+bT+cT^{-2})dT}{T}$$

$$\boxed{\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{C}{2}(T^2{}_2 - T^2{}_1)} \quad \text{.....5}$$

مثال : – احسب الزيادة في الانتروبي لغاز الاوكسجين عندما يسخن مول واحد منه وتحت ضغط ثابت من 25^{o}م الى 600^{o}م علماً ان ..

$$CP = 25.874 + 12.979\times10^{-3}T - 38.618\times10^{-7}T^{2}$$

$$\Delta S = a\ln\frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{C}{2}(T^{2}{}_2 - T^{2}{}_1)$$

$$\Delta S = 25.874\ln\frac{873}{298} + 12.979\times10^{-3}(873-298) - \frac{38.618\times10^{-7}}{2}$$

$$(873^2 - 298^2)$$

$$\Delta S = 33.766\frac{J}{K^{o}.\text{مول}}$$

وفي حالة تغير درجة الحرارة او الحجم لمول واحد من اي غاز مثالي وفي عملية عكسية فأن ...

$$dq = du + pdv$$

$$dq = cvdT + \frac{RT}{V}dv$$

وبقسمة طرفي المعادلة على T ...

$$\int\frac{dq}{T} = \int\frac{cvdT}{T} + \int\frac{Rdv}{v}$$

$$\boxed{\Delta s = cv\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots 6$$

وفي حالة ثبوت درجة الحرارة فأن ...

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = 0$$

$$\boxed{\Delta s = R\ln\frac{v_2}{v_1}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots 7$$

تحويل الحرارة الى شغل (دورة كارنوت) : –

يمكن استخدام فكرة الانتروبي لاستنتاج العلاقة بين الحرارة التي تمد بها الة حرارية والشغل الاقصى الذي تبذله الالة ومثل هذه الالة تؤدي عملية دائرية ... وهي عملية دائرية مثالية تتكون من اربع خطوات ..

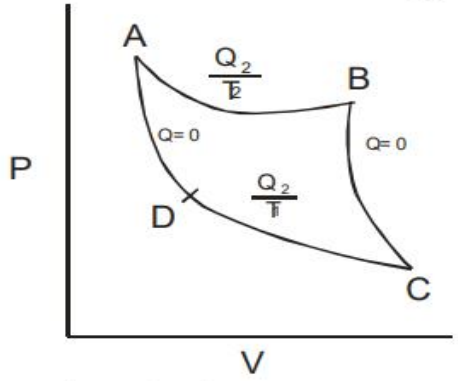
1– عملية تمددية عكسية ثابتة درجة الحرارة عند T_2

2– عملية تمددية عكسية اديباتيكية تتغير درجة الحرارة من T_2 الى T_1

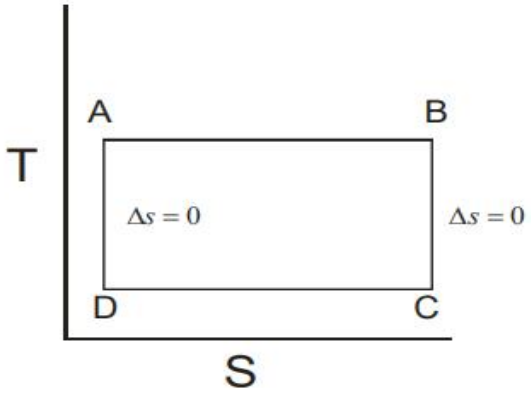
3– عملية انكماشية عكسية ثابتة درجة الحرارة عند T_1

4– عملية انكماشية عكسية اديباتيكية تتغير درجة الحرارة من T_1 الى T_2

وكذلك الحجم والضغط الاصليين ...



وفي هذه الدورة تنتقل الحرارة من مستودع عند درجة حرارة T_2 الى مستودع اخر عند درجة حرارة اقل T_1 ..



وبما ان الغاز يعود الى حالته الاصلية من ضغط ودرجة حرارة وحجم فأن كل من Δu ، ΔS ، ΔH تساوي صفر اي ان ...

$$\boxed{\Delta S = 0 = \frac{q_2}{T_2} + \frac{q1}{T_1}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots 8$$

حيث ان q_2 = الحرارة الممتصة من المستودع ذي الدرجة الحرارية T_2 في عملية تمدد ايزوثرمية ...

q_1 = الحرارة الممتصة من المستودع في عملية انكماشية وتحت درجة حرارة ثابتة ..

وبتطبيق القانون الاول للثرمو داينامك ...

$$\Delta u = q - w$$

وان كمية الحرارة عبارة عن q_1 ، q_2 فأن ....

$$\Delta u = 0 = q_1 + q_2 - w$$

$$w = q_1 + q_2 \quad .....(9)$$

بالتعويض عن q_1 من المعادلة (8) في المعادلة (9) ينتج ....

$$\boxed{W_{MAX} = \frac{q(T_2 - T_1)}{T_2}} \quad .....10$$

W_{MAX} : الشغل الاكبر لان العملية عكسية ...

الكفاءة : كمية الحرارة الممتصة في درجة حرارة عالية التي تتحول الى شغل ...

$$\text{الكفاءة} = \frac{W}{q_2}$$

$$= \frac{q_1 + q_2}{q_2}$$

أما

$$\boxed{\text{الكفاءة} = 1 + \frac{q_1}{q_2}} \quad .....11$$

أو

$$\text{الكفاءة} = \frac{\frac{q2\ (T2 - T1)}{T2}}{q_2}$$

$$= \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\boxed{\text{الكفاءة} = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad .....12$$

مثال :-

ماقيمة اكبر شغل يمكن الحصول عليه من 4184 جول من الحرارة اذا اعطيت لغلاية ماء عند درجة 100^{o}م اذا كان المكثف عند 20^{o}م . واذا رفعت درجة حرارة الغلاية الى 150^{o}م بأستعمال بخار فوق التسخين وتحت ضغط معين فكم تبلغ الزيادة في الشغل الذي يمكن الحصول عليها ؟

الحل :

$$W_{MAX} = \frac{q_2(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$= \frac{4184(373-293)}{373}$$

$$= 897.372J$$

$$W_{MAX(2)} = \frac{4184(423-293)}{423}$$

$$= 1285.864J$$

الزيادة في الشغل $= 1285.864 - 897.372$

$$= 388.492J$$

التغير في الانتروبي نتيجة للتغيرات غير العكسية :

لايمكن حساب التغير في الانتروبي في العمليات غير العكسية بصورة مباشرة .. ولكن يمكننا ذلك بأجراء العملية نفسها وبصورة عكسية اي بالانتقال من الحالة الاولية التي يكون عليها النظام الى الحالة النهائية التي يصل اليها النظام وفي العملية غير العكسية وذلك بتقسيم المسار الى سلسلة من التغيرات العكسية الصغيرة ثم نحسب قيمة فرق الانتروبي لكل عملية عكسية ...

مثال

أنجماد الماء في درجة (10- ^{o}م) هو عملية غير عكسية ولكن انجاز العملية بسلسلة من العمليات العكسية توضح فيما يلي :-

$$H_2O_{(L)}\ at -10^{o}c \longrightarrow H_2O_{(S)}\ at -10^{o}c$$

وهي عملية غير عكسية ويمكن تجزئتها الى عملية عكسية هي ....

$$1-H_2O_{(L)}\ at\ -10^o c \longrightarrow H_2O_{\ (L)}\ at\ -O^o c$$

$$\Delta s_1 = cp \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$CP_{\ (L)} = 4.184 \frac{J}{gm.k^0} \times 18 \frac{gm}{\text{مول}}$$

$$\Delta s_1 = 4.184 \times 18 \ln \frac{273}{263}$$

$$2-H_2O_{(L)}\ at\ 0^o c \longrightarrow H_2O_{\ (S)}\ at\ 0^o c$$

$$\Delta s_2 = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$q_{rev} = -333.465\ \frac{J}{gm} \times 18\ \frac{gm}{\text{مول}}$$

$$3-H_2O_{(s)}\ at\ 0^o c \longrightarrow H_2O_{\ (S)}\ at\ -\ 10^o c$$

$$\Delta s_3 = cp\ \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$CP_{\ (S)} = 2.05\ \frac{J}{gm.K} \times 18\ \frac{gm}{\text{مول}}$$

$$\Delta s_3 = 2.05 \times 18 \ln \frac{263}{273}$$

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3$$

$$\Delta s = 4.184 \times 18 \ln \frac{273}{263} + \frac{-333465 \times 18}{273} + 2.05 \times 18 \ln \frac{263}{273}$$

$$\Delta s = 2.803 - 22.008 - 1.381$$

$$\Delta s = -20.586 \frac{J}{K^O . \text{مول}}$$

الانتروبي لخليط الغازات المثالية

في حالة وجود غازين مثاليين تحت الدرجة الحرارية والضغط نفسهما . وفي حالة تماس بعضهما مع البعض الاخر فأنهما سينتشران بصورة تلقائية بينهما حتى يصلا الى حالة التجانس وبما انه لايوجد اي تفاعل بين جزيئات الغازين المثاليين فأنه لايحدث تغير في الطاقة عند عملية المزج .. وان عملية المزج تحدث تلقائياً بسبب تغير الانتروبي .. وان تغير الانتروبي يكون نتيجة تمدد الغازين في عملية ايزوثرمية (ثابتة درجة الحرارة) من حجمه الابتدائي الى حجمه النهائي بعد حدوث عملية المزج ....

وان التغير في الانتروبي للغازين يمكن حسابه .

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_2}$$

$$\Delta S_{mix} = n_1 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_1+v_2}{v_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{v_1}{v_1+v_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{v_2}{v_1+v_2}$$

$$\Delta S_{mix} = R(n_1 \ln \frac{1}{X_1} + n_2 \ln \frac{1}{X_2})$$

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

وان الانتروبي لهذه العملية تكون موجبة لان كلا من X_1 ، X_2 اقل من الواحد ...

مثال-

احسب التغير في الانتروبي نتيجة مزج مول واحد من الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد مع مول واحد من النتروجين وتحت الضغط نفسه ودرجة الحرارة ...

$$\Delta S_{\max} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

$$X_1 = \frac{1}{1+1}$$

$$X_2 = 0.5$$

$$\Delta S_{mix} = -8.314(1\times\ln 0.5 + 1\times\ln 0.5$$

$$= 11.548 \frac{J}{K^O.\text{مول}}$$

الطاقة الحرة :

الطاقة الحرة ودالة الشغل الاكبر ...

من المعروف ان الانتروبي هي خاصية مهمة في الثرموداينامیك وهي دالة لحالة النظام .

ومن الاكثر ملائمة وللاغراض العملية وصف دالة جديدة بدلاً من الانتروبي لبيان شروط العمليات الذاتية وهذه الدالات هي (F) ، (A) حيث (F) يمثل الطاقة الحرة و (A) يمثل دالة الشغل وتعرف هذه الدالتين بالمعادلتين التاليتين ....

$$\longrightarrow \boxed{\Delta A = \Delta u - T\Delta S}$$

$$\longrightarrow \boxed{\Delta F = \Delta H - T\Delta S}$$

وبما ان .....

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$$q = T\Delta s$$

$$\Delta A = \Delta u - q$$

$$\Delta u = q - w$$

$$\Delta A = q - w - q$$

بالتعويض

$$W = -\Delta A$$

$$\Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

شروط التغير التلقائي وعملية التوازن

في حالة كون

$$Tds \geq dq$$

وان القانون الاول للثرموداينامیك ينص على ان

$$dq = du + pdv$$

فأن

$$Tds \geq du + pdv$$

العملية غير عكسية اي عملية ذاتية ، وفي حالة كون الاشارة تساوي فأن :

$$Tds = du + pdv$$

فأن ذلك يشير الى ان العملية هي عملية عكسية وان النظام يكون في حالة توازن ...

اذا اريد حدوث اي عملية فيزياوية او كيمياوية ذاتياً وتحت درجة حرارية وضغط ثابتين فأن الزيادة في الطاقة الحرة يجب ان تكون دائماً اقل من الصفر اي ان الاشارة سالبة وللعمليات التي تحدث عكسياً وتحت الشروط نفسها فأنه لايحدث اي تغيير في الطاقة الحرة وان النظام يكون في حالة توازن وان ..

$$\Delta f = 0$$

مثال

في عملية ثابتة درجة الحرارة وعكسية تمدد مل واحد من غاز مثالي تحت 27^{o}م من ضغط 10 جو الى ضغط مقداره جو واحد احسب :- $q, w, \Delta s, \Delta u, \Delta H$ ...

الحل :

$$W = nRT\ Ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= 1 \times 8.314 \times 300 Ln\frac{10}{1}$$

$$W = 5744.632J$$

$$\Delta u = nCV\Delta T$$

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta u = 0$$

$$\Delta H = nCP\Delta T$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta U = q - w$$

$$0 = q - 5744.632$$

$$q = 5744.632J$$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{5744632}{300}$$

$$\Delta S = 19.149\frac{J}{K^{O}}$$

مسائل الفصل الرابع

1- ماكنة بخارية تعمل بين درجات 140^{o}م ، 30^{o}م فما اقل كمية من الحرارة يجب ان تسحب من المستودع ذي الدرجة الحرارية العالية لكي يتم الحصول على 1000 جول من الشغل

الحل :

$$W_{MAX} = \frac{q_2(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$T_2 = 140 + 273 = 413K^0$$

$$T_1 = 30 + 273 = 303K^0$$

$$1000 = \frac{q_2(413-303)}{413}$$

$$q_2 = 3754.5J$$

2- قارن بين الكفاءات الحرارية لماكنة الحرارة التي تعمل بـ (أ) بخار وبين 130^{o}م ، 40^{o}م ، (ب) بخار زئبق بين 380^{o}م ، 50^{o}م .

الحل:

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{40+273}{130+273}$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{313}{403}$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - 0.776$$

$$\text{الكفاءة} = 0.223 \times 100\%$$

$$\text{الكفاءة} = 22.3\%$$

$$\text{الكفاءة} = 1 - \frac{50+273}{380+273}$$

$$= 1 - \frac{323}{653}$$

$$= 0.505 \times 100\%$$

$$= 50.5\%$$

الأختبارات البعدية:

1- عرف التغير التلقائي وغير التقائي مع مثال لكل منهما.

2-ما العوامل التي تؤثر في حدوث التغير التلقائي ؟

3- احسب ΔG للتفاعل التتالي

عند 298 **K**

***ΔH=-120 KJ/MOL**

***ΔS=+250 J/MOL**

الحل:

ΔG=ΔH-TΔS

=-120-(298×0.250)=-120-74.5=-194.5 KJ تفاعل تلقائي

4-صنف التغيرات التالية الى تلقائية وغبر تلقائية :

أ-احتراق الخشب

ب-انصهار الجليد عند 10 م

ج- تجميع غاز الاوكسجين والهيدروجين لتكوين الماء (بدون طاقة خارجية)

5-ناقش:لماذا لا تعتبر جميع التغيرات التلقائية مفيدة للبشر ؟

الواجب البيتي:

1-ابحث عن ثلاث تغيرات تلقائية تحدث في الطبيعة وفسر لماذا تعد تلقائية .

2-استخدم العلاقة التالية

ΔG=ΔH-TΔS

لتحديد ما اذا كان التفاعل تلقائيا ام لا :

ΔH=+80 KJ/MOL

ΔS= +300 J/MOL

T=500K

الحل:

=-70 **KJ** التفاعل تلقائي