كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : الخامسة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

٥

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة الخامسة

* بعض التكاملات الهامة :

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$$

$$\int e^x dx = e^x$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$\int (a+bx)^n dx = \frac{(a+bx)^{n+1}}{b(n+1)}$$

$$\int \frac{dx}{(a+bx)^2} = \frac{1}{b(a-bx)}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$\int \frac{dx}{a^2-x^2} = \frac{1}{2a} \ln \frac{a+x}{a-x}$$

القانون الأول في الترموديناميك :

كما نعلم بأن الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة ، وقد ثبت بأن الحرارة ترتبط بالحركة وهي بالتالي أحد أشكال الطاقة ، وقد اقترح توصيون بأن الحرارة تنشأ من العمل المصروف ، ولقد حصل على فيض عددية لكمية الحرارة التي تنتج من كمية معروفة من العمل .

* لقد دلت تجارب التي أجراها جول بشكل خاص أن يستنتج بأن الطاقة الكلية للكون تبقى ثابتة ، يمثل هذا الاستنتاج نصاً موجزاً للقانون الأول في الترموديناميك . إن كمية العمل والحرارة تقضيان انتقال الطاقة من جملة إلى أخرى .

* إذا كانت لدينا جملتان واقعتان عند درجتي حرارة مختلفتين، فيمكن للحرارة أن تنتقل من إحداهما إلى الأخرى مباشرة، كما أن المادة أيضاً يمكن أن تنتقل من واحدة إلى أخرى. كذلك فإن الطاقة يمكنها أن تنتقل من وكان إلى آخر مع شكل عمل، ولا تشكل عائقاً لانتقال أية أشكال طالما أن الطاقة الكلية للكون ثابتة.

الطاقة وقانون حفظ الطاقة :

إن حركة المادة صفة من صفاتها لا تخلق من العدم ولا تفنى بل تتحول من شكل إلى آخر. وهذا المقياس المحدد لحركة المادة هو ما يعبر عنه بالطاقة. تختلف أشكال الطاقة بسبب اختلاف أشكال حركة المادة.

ويعبر كمياً عن الطاقة باستخدام متحولات توافق شكل الحركة المدروس. فمثلاً يعبر عن طاقة الحركة الانتقالية لكتلة حرة بالكمية $\frac{1}{2}mC^2$ / .

(m الكتلة، C سرعة حركة الجسم)

والطاقة الكهربائية لتيار يعبر عنها بالكمية $q.Ep$.

q : الشحنة الكهربائية، Ep : فرق الكمون

عند تحول شكل من أشكال الطاقة إلى شكل آخر يتم التحول بشكل تناسبي. أي أنه إذا تحولت كمية من الحرارة قدرها 1 cal مثلاً إلى عمل أعطت 4,184 جول دائماً. ولو تحولت كمية من الطاقة الكهربائية قدرها 4,184 J لأعطت 1 cal من الحرارة دائماً، بغض النظر عن ظروف عملية التحول وحجوم الأجسام المشاركة في العملية.

[إذا فهم القانون الأول في الرموز يساعد على أنه في التحولات المختلفة للجمل لا يوجد خلق أو فناء للطاقة وإنما يوجد تحول للطاقة من شكل إلى آخر].

الحرارة والعمل :

* تنتقل الطاقة من جسم إلى آخر بطريقتين رئيسيتين تضم الطريقة الأولى عمليات انتقال الحركة بواسطة تصادمات الصوانية لجزيئات الأجسام المتماسة مع بعض، أي بواسطة النقل الحراري، ويعبر عنه مقياس الحركة المنتقلة بهذه الطريقة بمقياس الحرارة.

- أما الطريقة الثانية فتضم الأشكال المختلفة لانتقال الحرارة المتميزة بالانتظام وبحركة أعداد كبيرة من الوحدات، عند تأثير قوى ما على (ضم عدد كبير من الجزيئات أو الجسيمات)

- مثل رفع الأجسام في حقل الجاذبية الأرضية، وانتقال الشحنات الكهربائية من الأموت العالي إلى الأموت المنخفض في الحقل الكهربائي، وتمدد غاز كائن تحت ضغط منخفض ... الخ.

- يعرف مقياس الحركة المنتقلة بهذه الطريقة بمقياس العمل Work.

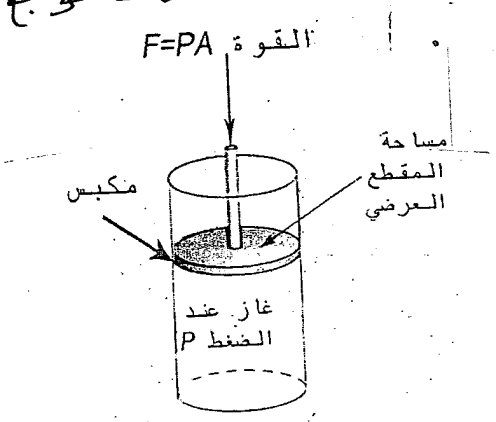
وهكذا الحرارة والعمل يعبران بشكل كمي وكيفي عن شكلين مختلفين لانتقال الحركة من جسم إلى آخر. وانتقال الحركة بين الأجسام المختلفة بجزيئات بشكل مقصد من أشكال الحركة وما الحرارة والعمل الا مقياسان لهذه الحركة المقصدة. لذلك يعبر كل من العمل والحرارة بشكل من أشكال الطاقة.

* الحالات المتوازنة والعكوسية:

يتعامل الترموديناميك بشكل مباشر فقط مع حالات التوازن، حيث تأخذ عندها الخواص الحالة قيماً ثابتة عبر الجملة كلها. وهو يزودنا بمعلومات حول الظروف التي تجعل الحالات غير التوازنية تنتقل باتجاه الحالات التوازنية.

غير أنه لا يخبرنا أي شيء عن الحالات غير التوازنية.

لنفرض على سبيل المثال، أن كمية معينة من الغاز توجد داخل اسطوانة يتحرك في داخلها مكبس بدون احتكاك الشكل (1). فإذا كان المكبس ثابتاً لا يتحرك، فيمكن تعيين حالة الغاز خلال قيم محددة لكل من الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة. لكن إذا ضغطنا الغاز بسرعة، فإن سيمر عبر حالات لا تكون عندها قيم P، T محددة. لهذا نستغير قيم هذه الخاصيات عبر الغاز، فالغاز الموجود بجوار المكبس سيضغط أولاً بمقدار أكبر وسوف يسخن أكثر من الغاز الموجود في أسفل الاسطوانة، لهذا يقال عن مثل هذا الغاز بأنه موجود في حالات غير توازنية.



الشكل (1)

يمكن الحفاظ على الغاز في حالة توازن عند الضغط P بتطبيق قوة خارجية عليه تساوي F

- لا يمكن للترموديناميك أن يعالج مثل هذه الحالات، لكنه يستطيع أن يخبرنا نوع التغير الذي يمكن أن يحدث تلقائياً للوصول إلى حالة التوازن.

- إن مفهوم التوازن هام جداً. فالخاصيات الميكانيكية والخاصيات الكيميائية ودرجة الحرارة يجب أن تكون متماثلة في كل نقطة من نقاط الجملة، ويجب أن لا تتغير مع تغير الزمن.

فالقوة التي تؤثر على الجملة يجب أن تتوازن تماماً مع القوة التي تولدها الجملة، وإلا فإن الحجم سوف يتغير.

في الحالة العاكسة

- إذا أخذنا المجلة الممثلة في الشكل (١) سوف نلاحظ بأنها لكي تكون في حالة توازن، ينبغي على القوة F المطبقة على المكبس أن توازن تماماً الضغط P الذي يولده الغاز. بإذا رمزنا لمساحة سطح المكبس بـ A

$$P.A = F \quad \Leftarrow \quad P = \frac{F}{A}$$

- إذا زدنا الضغط المطبق، على سبيل المثال، بإضافة كتلة ما فوق المكبس فإن الغاز سيضغط وإذا أنقصنا الضغط، برفع الكتلة عنه، فالغاز سوف يتمدد.

- لنفرض الآن أننا زدنا القوة F بمقدار لامتناهي في الصغر dF، سيطبع الضغط المؤثر على سطح المكبس في هذه الحالة أكبر من ضغط الغاز بمقدار لامتناهي في الصغر (أي P+dP)، وبالتالي، فإن الغاز سوف ينضغط. يمكن أن نجعل المقدار dP صغيراً بالقدر الذي نريده. وبهذا سنستطيع أن نحافظ على الغاز في حالة توازن في جميع المراحل خلال الضغط البطيء جداً للغاز. يقال عن مثل هذه العملية بأنها عملية عكوسة

- وإذا أنقصنا الضغط إلى القيمة P-dP، فإن الغاز عندئذ سوف يتمدد ببطء شديد، أي سيتمدد بشكل عكوس، تلعب العمليات العكوسة دوراً هاماً جداً في البراهين والمناقشات الترموديناميكية، ولابد أن نشير بالإشارة إلى أن جميع العمليات التي حدثت في الطبيعة هي في واقع الأمر عمليات غير عكوسية، وعلماً أنها لا تجري ببطء شديد، لابد أن يكون هناك انحراف عن حالة التوازن.

* مفهوم الطاقة، الحرارة والعمل:

لنفرض أننا أضفنا إلى جملة ما، كالغاز المحصور داخل اسطوانة في الشكل السابق، كمية من الحرارة Q، فإذا لم نفعل أي شيء آخر للجملة سوى ذلك فإن الطاقة الداخلية لهذه الجملة سوف تزداد بمقدار يساوي كمية الحرارة المكتسبة، أي أن:

$$\Delta U = Q \qquad \text{(لا يوجد عمل منجز)}$$

إن الزيادة في الطاقة الداخلية للجملة تعني زيادة طاقة الجزيئات المكونة لها.

- لنفرض أن الجملة لم تتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي، وعوضاً عن ذلك أنجزنا عملاً W وذلك بإضافة كتلة ما فوق سطح المكبس، في هذه الحالة سترتفع الجملة طاقة داخلية، تساوي تماماً كمية العمل المنجزة عليها.

$$\Delta U = W \qquad \text{(دون انتقال حرارة)}$$

وبشكل عام اذا اعطينا المجلة حرارة q، وأنجزنا عملاً في الوقت نفسه على المجلة w، فإن طاقتها الداخلية سوف تزداد بالمقدار:

$\Delta U = q$ (الحرارة التي امتصتها المجلة) $+ w$ (العمل المنجز على المجلة)

$$\Delta U = q + w$$

يعبر هذا النص عن القانون الأول في الترموديناميك.

ويمكن فهم هذا القانون بملاحظة أن مجموعة من الجزيئات، اذا امتصت مقداراً من الحرارة، فيمكن أن تحتفظ بجزء من هذه الحرارة داخلياً. ويمكن أن تنجز مقداراً من العمل على الوسط الخارجي. والعمل الذي تنجزه المجلة $(w-)$

$q = \Delta U - w$ (الحرارة التي امتصتها المجلة)

- تكون الحرارة q موجبة $(q>0)$ اذا المجلة امتصت حرارة من الوسط الخارجي وهو يؤدي الى زيادة طاقة الجزيئات.
- $(q<0)$ اذا انطلقت الحرارة من المجلة الى الوسط الخارجي (ناشرة للحرارة) تتناقص طاقة الداخلية.
- $(w>0)$ اذا أُنجز العمل على المجلة. $[dv<0]$ (تقلص) يؤدي الى زيادة الطاقة المجلة
- $(w<0)$ اذا أنجزت المجلة عملاً على الوسط الخارجي $[dv>0]$ (تمدد) يؤدي الى تناقص طاقة المجلة.
- تقاس الطاقة الداخلية بواحدة $(J = kg.m^2.s^{-2})$ في الجملة الدولية (SI).

والجول عبارة عن الطاقة التي تنجزها قوة تساوي نيوتناً واحداً $(N = kg.m.s^{-2})$ عند انتقالها مسافة متراً واحداً.

- الحريرة كما ذكرنا سابقاً تساوي $(4,184\,J)$.
- طيف الطاقة الداخلية غير محدد، لهذا فإننا نتعامل فقط مع تغير الطاقة ΔU. وغالباً ما نستخدم في الترموديناميك تغير الطاقة.
- الطاقة الداخلية تابع حالة U للمجلة، وهذا يعني أنها تتعلق فقط على حالة المجلة ولا تتعلق على كيفية الوصول الى الحالة الخاصة الموجودة فيها.

وقد وجدنا أن الانتقال من حالة الى أخرى يمكن تحقيقه مثلاً (بانتقاله من درجة 25° الى 26°) إما باضافة حرارة، أو انجاز عمل أو عليهما معاً.

أيهما كانت الوسيلة المتبعة لاحداث ارتفاع في درجة الحرارة فإن المجموع $q+w$ يكون دائماً نفسه. أي أننا لا نتعلق على الطريق المسلوك التي مرت به المجلة. ويبين المثال السابق أن q و w ليسا تابعي حالة لأن التغير عنهما اجراؤه بتوزيع متنوع للطاقة بين الحرارة والعمل، فقط المجموع $q+w$ هو الذي يبقى ثابتاً.

- U تابع حالة تفاضلي تام، تكاملاته بين U_1 و U_2 وقيمته $U_2 - U_1 = \Delta U$ حيث $\int_{U_1}^{U_2} dU$

- أما الحرارة والعمل فهما تكاملات لمقادير تفاضلية غير تامين، يرمز لهما: δQ ، δW

أي هما غير محددين بقيمات عام العملية التي حدثت خلالها التغير من الحالة 1 إلى 2.

$\int_1^2 \delta Q$ ، $\int_1^2 \delta W$

لذلك نلاحظ أن الكتب $Q_2 - Q_1 = \Delta Q$ و $W_2 - W_1 = \Delta W$ فالكميات ΔQ ، ΔW ليس لهما معنى

... فالخاصيات تتعلقان بالمسار وليس بالحالة، ولا يكون لهما معنى عندما نتبع الجملة في حالة معينة، أما تابع U تابع الطاقة الداخلية له معنى لأنه يرتبط بحالة معينة

* الطاقة الداخلية للمادة غالباً ما تتألف من عدة مساهمات للطاقة

1- الطاقة الحركية لمجموع الجزيئات المستقلة.

2- الطاقة الكامنة التي تنشأ عن التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات.

2- الطاقة الحركية والطاقة الكامنة للنوى والإلكترونات داخل الجزيئات المستقلة.

طبيعة العمل: كما ذكرنا سابقاً توجد أشكال مختلفة للعمل الذي يمكن أن تقوم به الجملة، أو أن يبذل عليها.

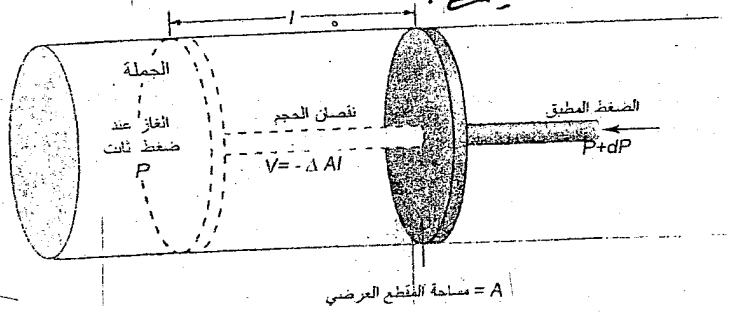
إن أبسط طريقة لإنجاز العمل، هي إحداث انضغاط (تقلص) في الجملة بتأثير قوى خارجية

لنفرض أننا وضعنا أسطوانة في داخلها غاز أو سائل، موجود عند ضغط ثابت P.

يؤثر هذا الضغط على المكبس مولداً داخل الأسطوانة، ولكي نحافظ على حالة توازن هذه في الجملة، يجب أن نطبق على المكبس قوة F، نربط مع الضغط بالعلاقة

$F = P.A$

إذا فرضنا أننا زدنا القوة بمقدار متناهي في الصغر dF، فإن المكبس سينتقل ببطء شديد والعملية في هذه الشروط عملية انعكاسية.



إذا تحرك المكبس نحو اليسار مسافة l، فإن العمل المكوس W_{rev} المنجز على الجملة يساوي

$$w_{rev} = F.l = P.A.l$$

- يعبر الجداء $A.l$ عن الحجم الذي يمسحه المكبس خلال انتقاله ، هذا يعني بأن حجم الغاز سيتناقص ΔV - وبالتالي العمل المنجز على الجملة :

$$\boxed{w_{rev} = -P.\Delta V}$$

- إن هذه الأمثلة أعطت لنا مقدار موجب لأن ضغط الغاز و ΔV سالب.
- إذا تمدد الغاز بحيث ΔV موجباً ، والعمل المنجز على الجملة سالباً ، هذا يعني بأن الغاز قد أنجز مقدار ما موجباً من العمل على الوسط الخارجي.

* مثال: لنفرض أن لدينا تفاعلاً كيميائياً يجري داخل زجاجة تتصل مع أنبوب شعري مساحة مقطعه العرضي تساوي $2.5\ mm.m^2$ بأنبوب مفتوح على الجو الخارجي $(P = 101325\ Pa)$ لقد أدى التفاعل إلى حدوث ارتفاع شعري يساوي $2.4\ cm$ احسب العمل الذي تنجزه جملة هذا التفاعل.

الحل: نحسب مقدار الزيادة في الحجم

$$\Delta V = 2.5\times10^{-6} \times 2.4\times10^{-2} = 6.0\times10^{-8}\ m^3$$

يكتب العمل الذي تنجزه الجملة استناداً إلى مضلع الأشكال $-w$ ، وهذا العمل يساوي $P.\Delta V$

$$-w = P.\Delta V = 1,01325\times10^{5} \times 6.0\times10^{-8} = 6,1\times10^{-3}\ J$$

$$w = -6,1\times10^{-3}\ J$$ عمل تنجزه الجملة

* إذا كان الضغط P يتغير خلال تغير الحجم فعندها يجب أن نحسب العمل المنجز بإجراء تكامل من أجل تغير للحجم ابتداء من القيمة V_1 إلى القيمة V_2 .

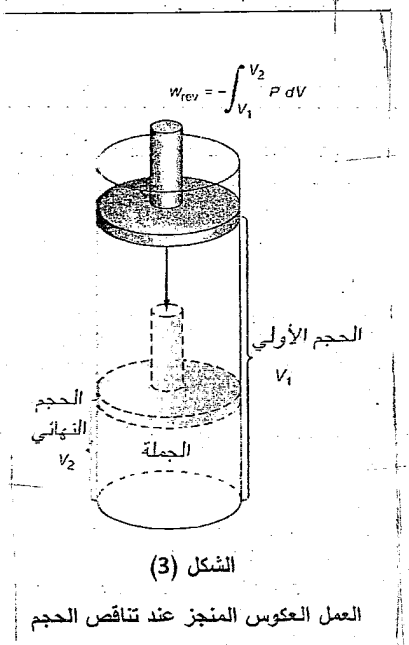
بأن العمل العكوس المنجز على الجملة يساوي

$$w_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P.\Delta V$$

وفي هذا المثال $(V_2 < V_1)$ أي أننا بضغط الغاز فالعمل يكون موجباً

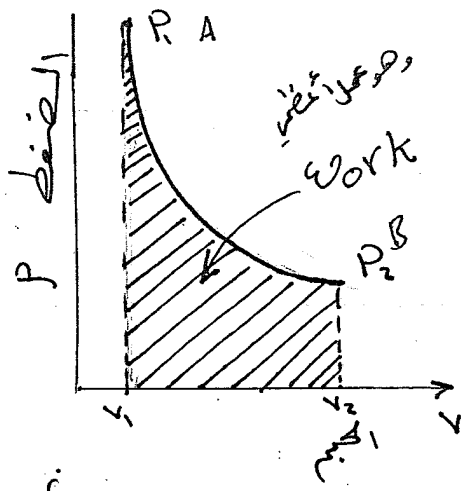
$$w_{rev} = -P\int_{V_1}^{V_2} dV = -P\,(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

إن العمل المنجز ليس تابع حالة وإنه يرتبط مع العملية الجارية وليس مع الحالتين البدائية والنهائية للجملة



الشكل (3)

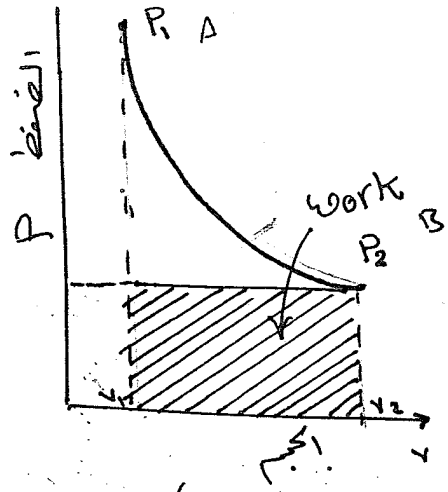
العمل العكوس المنجز عند تناقص الحجم



$$w = -\int P_{ex}\, dV$$

$$w_{rev} = -\int P dV$$

عمل عند عكوس



$$w = -\int P_{ex}\, dV$$

$$w_{irr} = -P_{ex}(V_2 - V_1) \quad \text{أو} \quad w_{irrev} = -P_{ex}\,\Delta V$$

عمل التمدد غير العكوس

- يمكن رسم مسار التمدد العكوس للغاز من الحجم V_1 إلى الحجم V_2.
- ويمكن أيضاً رسم مسار العملية غير العكوسة، في هذه الحالة ستنجز المجلس عملاً أقل مما في الشكلين السابقين

مثال: لنفرض أننا ضغطنا على الماء عند درجة حرارة ثابتة في أسطوانة يتحرك داخلها مكبس بدون احتكاك، ولكي يتحقق التوازن يجب أن تكون قيمة الضغط المطبق فوق المكبس تساوي $(101325\,Pa)(1\,atm)$. لنفرض الآن أننا أنقصنا الضغط الخارجي بمقدار لامتناهي في الصغر، لهذا حدوث عمل عند عكوس يقاوم المكبس حجماً يساوي $2.0\,L$، فما هو العمل الذي تنجزه المجلس.

الحل:

$$\Delta V = 2.0\,L$$

$$-w_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) \quad \leftarrow \text{عملية عكوسة}$$

$$-w_{rev} = P\,\Delta V$$

$$-w_{rev} = 101325 \times 2.0 \times 10^{-3} = 202.7\ Pa \cdot m^3$$

$$-w_{rev} = 202.7\ J$$

في كثير من الأحيان نعبر عن القانون الأول في الترموديناميك من خلال تغيرات عنصرية في المقادير الداخلة فيه، أي:

$$dU = \delta q + \delta w$$

كتفاضل جزئي، وإذا كان العمل المنجز يقتصر على العمل فقط PV، وكان الضغط ثابتاً وتغير الحجم بالمقدار dV نجد العلاقة السابقة

$$dU = \delta q - P dV$$

مكتبة A to Z