كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الكيمياء

حساب معدل الطاقة الحركية:

(((تربط العلاقة $12KT=12mV^2=1/2mV^2$ بين النظرية الماكروسكوبية بالنظرية الميكروسكوبية ودرجة الحرارة (T) كمية ماكروسكوبية وبالتالي $12mV^2$ كمية ميكروسكوبية)))

** نقيس متوسط طاقة الحركة للجزيء Kinetic Energy بدلالة قياس درجة الحرارة الكلفنية وتنطبق العلاقة على الذرات و الإلكترونات في الفلزات ولجميع الجسيمات المتحركة عشوائيا مثل البروتون والإلكترون وجسيم ألفا وتتوقف صحة معادلات الغاز المثالي عن التطبيق وتتحول الغازات المعروفة لسوائل في درجات الحرارة المنخفضة وتوجد طاقة سكونRest Energy حسب اينشتاين عند الصفر المطلق

تعريف الصفر كلفن: هو درجة الحرارة التي ينعدم عندها متوسط سرعة حركة جزيئات الغاز وتقابل (°273 -) وعندما تقل درجة الحرارة فإن سرعة حركة الجزيء تقل وتصبح مساوية للصفر عند درجة الصفر كلفن

$$\frac{1}{2}mv^2 = Zero : v = 0$$

الفصل الثالث: الديناميكا الحرارية: Thermodynamics تعريف علم الديناميكا الحرارية:

*هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية التي تختص بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتفاعالت الكيميائية.أو هو الفرع من الكيمياء الذي يختص بدراسة العالقات الكمية بين الحرارة واألشكال المختلفة للطاقة)طاقة وضع حركة نووية كيميائية...(وتهتم بوصف الممادة بدلالة الخواص الفيزيائية V,T,P.

*أو هو علم الديناميكا الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية أو التدفق الحراري المصاحب لتغيرات الأنظمة الكيميائية أو الفيزيائية .

تطبيقات علم الديناميكا الحرارية:-

التطبيقات الهندسية: يستخدم هذا العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربية وأجهزة التبريد والتكييف. ب-التطبيقات الكيميائية: هنالك عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها:

*التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي . وبصورة عامة*التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به .

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية:

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

*المحيط(Surroundings)أو الوسط المحيط: هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة فيشكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي .

^{*} دراسة إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي تلقائيا

^{*} اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبناؤها على أساس نظري فمثال :-يمكن اشتقاق واثباتقوانين التوازن الكيميائي-يمكن اشتقاق قانون هس للمحتوى الحراري والذي يعتبر حالة خاصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية-يمكن اشتقاق معادلة كالبيرون- كالوزيوس المتعلقة بالتوازن بين الأطوار- يمكن اشتقاق معادلة قاعدة الطور أو الصنف

حامعة الاتبار

ا د حمید خالد علی ، ا م د خمیس احمد

كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الكيمياء

- *حدود النظام: هو الغلاف الذي يطوق النظام ويفصله عن الوسط المحيط ويمثل جدران الحاوي للنظام. فمثلا: عند إضافة محلول حمض الهيدوكلوريك إلى محلول هيدوركسيد الصوديوم في كأس زجاجي فأن:
 - * النظام هو محلول الحمض والقاعدة
 - * حدود النظام هي جدران الكأس
 - * المحيط هو باقى الكون حول النظام بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط

أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية:

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع:-

أ-النظام المفتوح(Open System): هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط.

ب-النظام المغلق(Closed System):هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو شغل .

ج-النظام المعزول(Isolated System): هو الذي لا يسمح بانتقال أي من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط

د. النظام المكظوم: هو الذي ال يمكنه تبادل المادة والحرارة مع الوسط المحيط بأي شكل من الأشكال أو بتعبير آخر فإنه يمكن
تبادل أنواع أخرى من الطاقة عدا الحرارة.

ويقال عن النظام أنه متجانس: إذا كان يحتوي على طور واحد ويقال أنه غير متجانس إذا احتوى على أكثر من طور، يكون الطور غازيا أو سائلا أو صلبا أما في حالة الغازات يكون النظام دائما متجانسا الا ان الغازات قابلة للامتزاج مع بعضها.، وفي حالة السوائل يكون النظام إما متجانس أو غير متجانس حسب قابلية السوائل للامتزاج.

خواص النظام (Properties of a System)يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :-

أ- خواص شاملة (Extensive Properties)) الممتدة أو الخارجية (: هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة ، الحجم ، السعة الحرارية ،الطاقة الداخلية ، الانتروبي ،الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها .

وتوصف أنها انتشارية (خواص مركزة) المكثفة(Intensive)(Properties)داخلية (: هي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط، درجة الحرارة، الكثافة ،التوتر السطحي، القوة الدافعة الكهربية والجهد الكهربي. كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها.

الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

يمكن تقسيمه إلى ثالثة أنواع:-

أ-لاتزان الميكانيكي: (Mechanical Equilibrium)ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن .

ب-الاتزان الكيميائي(Chemical Equilibrium):ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحد تغير في تركيز المادة مع الزمن .

كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الكيمياء

ج-الاتزان الحراري(Thermal Equilibrium):ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية الذي ينص على أنه: إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع بعضيهما.

العمليات الثير موديناميكية:

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

العملية الاديباتية (Adiabatic Process): هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط أي أنq=0.

العملية الايزوثير مالية (Isothermal Process): (هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة) بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية (ΔE=0).

العملية الايزوبارية (Isobaric Process): هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .

العملية الايزوكورية (Isochoric Process): هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

العملية الدائرية (Cyclic Process): هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكل دائري ويرجع لموقعه الاول) أي لا تتغير طاقته الداخلية (أي أن الحالة النهائية مطابقة ومماثلة للحالة الابتدائية للنظام.

ا لطاقة (Energy9) (E):

هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل المادة .ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة (E) والمادة ممثلة بكتلتها (v) كما يلي E = v

أ-الطاقة الحركية: K. E)Kinetic Energy) ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى سرعته v وتساوي K. $E=1/2~m~v^2$:

مثال محلول : أحسب طاقة حركة جسم كتلته60 kg وسرعته 20km / h ؟

K. E = 1/2 m v2 = 1/2 x 60 x[(20 x 1000)/60 x 60]² = 925. 925 J:

ب-الطاقة الوضعية (P.E)(Potential Energy): ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m)و على تسارعه (a)والمسافة التي يقطعها (a) . E = m x a x d) d.

مثال محلول: جسم يتحرك بتسارع يساوي (20 m/s^2) وكتلته تساوي (300 kg)أحسب طاقة وضعه إذا قطع مسافة قدر ها (m) ?

P .E = m x a x d = 300 kg x 20 m/s 2 x10 m= 6000 kg m 2 / s 2 = 6000 J = 6kJ : الحل

حامعة الانبار

ا د حمید خالد علی ، ا م د خمیس احمد

كلية التربية للعلوم الصرفة-قسم الكيمياء

كل صور الطاقة لها الوحدات 2 (Time) 2 (Time) 2 (المسافة) 2 (الزمن) وعليه يمكن أن تكون Mass x (length) 2 (الزمن) وعليه يمكن أن تكون الطاقة بوحدة الارج (Erg)) أو بوحدة الجول (Joule) أو السعر الحراري (2

وحدة الطاقة في النظام (cgs)وهو فرنسي الاصل ويعني (cm. gram. sec)هي الارج ويعرف بأنه مقدار الشغل المبذول عندما تعمل قوة مقدارها واحد داين لمسافة قدرها سم واحد .ويعرف الداين: بانه القوة التي تعطي عجلة مقدارها أحسم كتاته واحد جرام .

العلاقات بين الوحدات

Calorie = 4.18 J, Joule = 10^{7} erg ,Atom. L = 24.23 cal = 101.3 J

السعة الحرارية(Heat Capacity):

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية الالزمةلرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m)درجة منوية واحدة وحدة السعة الحرارية جول (m) (m) واحدة وحدة السعة الحرارية جول (m)

الحرارة النوعية (Specific Heat): تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة ، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة . وحدة الحرارة النوعية جول / جم م (J/g C⁰)

السعة الحرارية المولارية (Molar Heat Capacity) : هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدتها جول / مول، م 0 (1 / 1 /

استخدامات السعة الحرارية

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (q) اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية T1 إلى درجة حرارة نهائية T2

$$q = C (T2 - T1)$$

$$q = C \Delta T$$

بما أن السعة الحرارية = الكتلة xالحرارة النوعية C = m x ρ حيث c = m x ρ الحرارة النوعية للمادة.

 $q = C \Delta T = \rho x m x \Delta T$: كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحسب من العالقة

السعة الحرارية عند حجم ثابت CV وعند ضغط ثابت

السعة الحرارية Cv أي الحرارة المكتسبة عند حجم ثابت تستغل فقط لرفع الطاقة الحركية للجزيئات، بينما الحرارة المكتسبة عند ضغط ثابت Cp تستغل لعمل شغل معين نتيجة لتمدد وانكماش الغاز، إضافة لرفع طاقة حركة الجزيئات ورياضيا يمكن التعبير عنها كالتي Cv = dE / dT, Cp = dH / dT: بالنسبة لغاز مثالي آحادي الذرية فإن الطاقة الحركية الانتقالية هي: (3/2 RT)

$$Cv = d (3/2 RT) / dT = 3/2 R d T/d T = 3/2 R$$

$$Cp = dH/dT = d(E + PV)/dT = dE/dT + d(PV)/dT$$

الكيمياء الفيزيائية السنة الدراسية الثانية

حامعة الانبار

اد حمید خالد علی ، امد خمیس احمد

كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الكيمياء

عند ثبوت الضغط: Cp = d E/ d T + P d V/ d T

بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي فإن:PV = RT

عند ثبوت الضغط: Cp= d E/ d T + R d T/ d T

عند ثبوت الضغط: P d V = R dT

Cp = d E/d T + R d T/d T = Cv + R -----(2)

Cp= Cv+ R

: Work (W) الشغل

يعرف الشغل الميكانيكيMechanical Work : بأنه حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز w ،

$$W = F \Delta L - (1)$$

حيث (W) هو الشغل الناتج من تأثير قوة قدر ها (F) على النظام مسافةقدر ها (L Δ). نفترض أن هناك غاز موجود داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحة سطحه (Δ) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة: عند تمدد الغاز ضد ضغط خارجي (Δ) عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى أعلى ضد ضغط مضاد قدره (Δ) معاكس الاتجاه التغير منجزا شغالا ضد المحيط وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة :

(2) -------- $P = P.A . \Delta L -----$ وبذلك فإن الشغل المنجز نتيجة التمدد هو :(3) ------- $P = P.A . \Delta L ------$ وبما أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لاتجاه القوة ، فأن التغير في الحجم $P = P.A . \Delta L$)يساوي حاصل ضرب مساحة المقطع $P = P.A . \Delta L$) الإزاحة $P = P.A . \Delta L$) مسبوقا بإشارة سالبة :

$$W = -P \Delta V = -P (V2 - V1)$$
 وعليه يكون الشغل المنجز $V = -A \Delta L$

حيث أن :1 V: هو الحجم الابتدائي للغاز ،V2: هو الحجم النهائي للغاز .وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل شغالا على المحيط . تعتمد قيمة الشغل على الضغط الخارجي (P):

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

[.] $W = -P \Delta V$ موجبة فأن الشغل يعطى حسب المعادلة $P \Delta V$.

^{*}إذا كانت قيمة (P)أصغر من ضغط الغاز ، فأن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون (V2>V1 (وعليه تكون قيمة (W)سالبة أي أن النظام أنجز شغال على المحيط .

^{*} إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فأن الغاز ينكمش وتصبح V1 >V2 (وتكون قيمة (W)موجبة ، أي أن المحيط عمل شغالا على النظام .