# جامعة كركوك

## كلية الهندسة - السنة الأولى - الفصل الدراسي الأول

## كيمياء عامة (د. عمر قبله + د.إسراء)

## المجموعات (A, B, C, D, E, F, G and H)

## محاضرة (11)

## الديناميكا الحرارية Thermodynamics

تهتم الديناميكا الحرارية بدراسة تحولات الطاقة من حيث اشكال وصور انتقالها والقوانين التي تحكم تلك التحولات.

تعتمد دراسة الديناميكا الحرارية على ثلاثة أسس عرفت بالقانون الأول والثاني والثالث للديناميكا الحرارية. وهي معادلات أولية لها أهمية كبيرة في الكيمياء وفي مجالات علمية أخرى واسعة وتنقسم بناء على ذلك إلى:

1- الديناميكا الحرارية الفيزيائية أو العامة وتهتم بقوانين وتحولات الطاقة.
2- الديناميكا الحرارية الهندسية وهي تهتم بالتحول المتبادل للحرارة والشغل في المحركات
3- الديناميكا الحرارية الكيميائية وتختص بدراسة التحولات المتبادلة للطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية وانتقالات الطور.

يمكن تلخيص بعض **المفاهيم الأساسية** للأنظمة الثيرموديناميكية كالتالي:

* **النظام الثيرموديناميكي:** و هو أي جزء من الكون يتم تحديده و دراسته بصورة منفصلة عن البيئة المحيطة.
* **النظام المتجانس:** هو نظام يوجد في طور واحد والنظام غير المتجانس هو نظام يوجد في عدة أطوار.
* **الطور:** وهو جزء من النظام له صفات فيزيائية وكيميائية واضحة ويمكن فصله عن بقية أجزاء النظام بالطرق الميكانيكية.
* **المحتوى الحراري:** هو الطاقة المخزنة في مول من المادة وهو خاصية مميزة للمادة مثل الحجم والكتلة، فمولان من أي مادة لهما ضعف ما للمول الواحد من المحتوى الحراري.

**تنقسم الأنظمة الثيرموديناميكية إلى عدة أنواع:-**

أ- النظام المفتوح Open system: و هونظام يسمح بتبادل المادة والطاقة مع البيئة المحيطة.
ب- النظام المغلق Closed system: وهو نظام لايسمح بتبادل المادة مع البيئة المحيطة ويسمح فقط بتبادل الطاقة مثلا (يكتسب حرارة فتزيد طاقته أويبعث حرارة فتقل طاقته).
ج- النظام المعزول Isolated system: وهو نظام لايسمح بتبادل المادة ولا الطاقة مع البيئة المحيطة.
د- النظام الأديباتي Adibatic system: و هذا النظام لا يسمح بتبادل الحرارة مع البيئة المحيطة.

* أي تغير في طاقة النظام يمكن أن يحسب في شكل شغل. ففي النظام المغلق كما تقدم يمكن أن تكتسب حرارة من البيئة المحيطة فتزيد طاقة النظام أو تنبعث طاقة إلى البيئة فتقل طاقة النظام.

- النظام المعزول طاقته تظل ثابتة وهو نظام من الصعب وجوده في الطبيعة وله أهمية نظرية فقط.
- ويمكن تعريف الطور (phase) بأنه جزء متجانس من النظام له خواص فيزيائية وكيميائية متطابقة، ويمكن فصله ميكانيكيا عن بقية أجزاء النظام. صلب، سائل، عضوي، وغيرعضوي.

* يمكن وصف حالة النظام بأربع خواص تعرف بمتغيرات الحالة (The state variables)

وهي مكونات النظام (n)، درجة الحرارة T، الضغط P و الحجمV ). و بتغيرأي خاصية تتغير حالة النظام. وعند تغير حالة النظام قد تتغير قيم هذه المتغيرات أو بعضها كما هو الحال في قانون الغاز المثالي $PV = nRT$ حيث R الثابت العام للغازات.

وبتحديد ثلاثة من هذه المتغيرات فإن المتغير الرابع يتحدد تلقائيا وبالتالي فإن حالة الغاز تتحدد بتحديد ثلاثة من هذه المتغيرات الأربعة.

**الإتزان الثيرموديناميكي Thermodynamic equilibrium**

في النظام الذي تتوقف فيه كل التغيرات (الماكروسكوبية) مع الزمن وتظل قيمة أي خاصية ثيرموديناميكية عند أي نقطة ثابتة مع الزمن يكون النظام عندها قد بلغ مرحلة الإتزان الثيرموديناميكي ويسمى نظام متزن.

✓ لحدوث الإتزان الثيرموديناميكي يجب حدوث عدة إتزانات أخرى:

1- إتزان حراري: حيث تتساوى درجة الحرارة في جميع أجزاء النظام.

2- إتزان كيميائي: وفيه يجب أن تكون المكونات في حالة إتزان ولا تتغير مع الزمن.

3- إتزان ميكانيكي: و يعني عدم حدوث إنتقال للمواد في النظام إلى البيئة المحيطة أو العكس.

**الخواص الثيرموديناميكية:**

تنقسم إلى مجموعتين:

1- خواص شاملة extensive properties: وهي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة، الحجم، والطاقة والسعة الحرارية..... الخ.

2- الخواص المكثفة أو الضمنية intensive properties: وهي التي تستخدم لتحديد الصفات النوعية (أي لاتعتمد على كمية المادة) مثل درجة الحرارة والكثافة واللزوجة والتوتر السطحي والحرارة النوعية.

**العملية الثيرموديناميكية**

هي التغير الذي يحدث لمتغيرات الحالة للنظام.

* عندما تكون حالة النظام ثابتة أثناء سير العملية اثيرموديناميكية في إتزان تعرف العملية بأنها إنعكاسية أو قابلة للإنعكاس (reversible process) أما إذا حدث إضطراب لحالة إتزان النظام أثناء سير العملية تكون العملية غير إنعكاسية (irreversible process).

* وهناك ثلاث عمليات ثيرموديناميكية أساسية إعتمادا على تغيرات الحالة:

1- عملية آيسوثيرمية: وتكون فيها درجة حرارة النظام ثابتة أثناء سير العملية (يمكن أن تكون طاردة أو ماصة للحرارة).
2- عملية آيزوباريك: وتحدث عنما يكون ضغط النظام ثابت أثناء العملية.
3- عملية آيزوكورك: وتحدث عندما يكون حجم النظام ثابت أثناء العملية
4- العملية الأديباتية: هي العملية التي لايفقد فيها النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية ويحدث هذا عندما يكون النظام معزولا عزلا تاما عن الوسط المحيط لذلك فإن درجة حرارة النظام سوف تزداد إذا كانت العملية ماصة للحرارة أما إذا كانت العملية طاردة للحرارة فإن درجة حرارة النظام سوف تنخفض.
5- العملية الدورية cyclic process: هي العملية التي يعود فيها النظام لحالته الإبتدائية بعد حدوث عدد من التغيرات فيه، ولذلك تكون متغيرات الحالة عند بداية ونهاية العملية كما هي.
6- أي عمليات أخرى يمكن اعتبارها تجميع او دمج للعمليات الأساسية أوبعضها.

**<u>قوانين الديناميكا الحرارية:</u>**

**القانون الصفري للديناميكا:** ينص على أنه إذا وجد جسمان في حالة اتزان حراري مع جسم ثالث فإنهما يكونان في حالة إتزان حراري مع بعضهما البعض. بمعنى أن: $T_A = T_B$ و $T_B = T_C$ فإنه $T_A = T_C$.

**القانون الأول للديناميكا:** ينص على أن الطاقة لا تفنى ولاتستحدث من العدم بل تتحول من صورة إلى أخرى.

**القانون الثاني للديناميكا:** ينص على أنه في أي عملية تلقائية، هناك دائما زيادة في انتروبيا الكون وتتضمن هذه الزيادة تغييرات الإنتروبيا ( $\Delta S$ ) في كل من النظام والوسط المحيط.

ويوضح هذا القانون بدراسة العلاقة بين حدوث انتقال حراري تلقائي او غير تلقائي وتأثير ذلك على الإنتروبي (درجة الفوضى والتشتت للجزيئات في اي نظام).

* (مثلا انتقال الحرارة من الجسم الساخن للبارد عملية تلقائية بينما العكس لايحدث بصورة تلقائية).

**القانون الثالث للديناميكا:** ينص على أن الإنتروبيا لأي مادة بلورية نقية عند درجة الصفر المطلق تساوي صفرا. وتم تعديل نصه لأن الصفر المطلق درجة نظرية لا يتم الوصول اليها بسهولة.

فاصبح نص القانون: تقترب انتروبيا النظام من الصفر عنداقتراب درجة حرارتها من الصفر المطلق.

بمعنى انه كلما زادت طاقة الجزيئات تزداد الانتروبي والعكس.