حيث a كمية ثابتة تعتمد على طبيعة الغاز.

ولما كان الضغط المثالي =الضغط الفعلي (P) + مقدار التصحيح في الضغط (ΔP)

سيكون الضغط المثالي = $(\Delta P+ P)$ اي ان المعادلة تصبح بالشكل

$$(P + \Delta P) = (P + \frac{a}{V^2})$$

حيث P يمثل الضغط الفعلي الملحوظ للغاز ،اي الضغط الذي يسلطه الغاز الحقيقي على جدران الوعاء والذي يمكن قياسه فعلا.

الفصل الثاني

الثيرموديناميك الكيميائي "الديناميكا الحرارية الكيميائية"

" CHEMICAL THERMODYNAMICS

مقدمة

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية، الطاقة الكهربية، الطاقة الميكانيكية، الطاقة الكيميائية، الطاقة المغناطيسية، الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول الى بعضها البعض، وتهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذه الأنواع المختلفة من الطاقة آما تهتم بانتقال الحرارة وكذلك الشغل المصاحب لبعض العمليات الكيميائية والفيزيائية .يتكون مصطلح "Thermodynamics"من مقطعين، هما كلمة : "ثيرمو Thermo" أي الحرارة، وكلمة "ديناميك dynamics" أي المتحرك، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعني الحرارة المتحركة، والتي تتحول من شكل الى آخر، وبالتالي فإن : الثيرموديناميك : علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها، ويهتم بدراسة العلاقات العامة التي تربط الطاقة والشغل ودرجة الحرارة ويهدف نحو تحويل أكبر مقدار من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى طاقة ميكانيكية، بمعنى آخر : تحسين كفاءة المحرك. فيما يلي بعض المفاهيم المهمة في الدينمية الحرارية:

1) النظـام :وهـو ذلـك الجـزء مـن الكـون الـذي يحتـوي علـى كتلـة معينـة مـن المــادة يخضــع لــبعض التغييــرات الكيميائيــة والفيزيائيــة مثــل انــاء التفاعــل ،الماكنة،الخلية الكهربائية .

2) المحـيط : كـل مــايحيط بالنظــام وقـد يكـون النظــام مفصــولا عــن محيطــه بحدود حقيقية او خيالية .

3) الخصـائص الممتدة: Extensive Properities

تلـك الخصـائص التـي تعتمـد علـى كميـة المـادة الموجـودة فـي النظـام مثـل الكتلـة والحجم .

4) الخصـائص المركزة:Intensive Properities

وتعتمـد علـى طبيعـة المـادة او المـواد الموجـودة فـي النظـام ولـيس علـى كميتهـا مثل درجة الحرارة ، معامل الانكسار ،اللزوجة ،الضغط ، الكثافة .

اصناف الأنظمة System's Types

يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة أنواع، وهي :

1) نظام مفتوح ٢) نظام مغلق ٣) نظام معزول

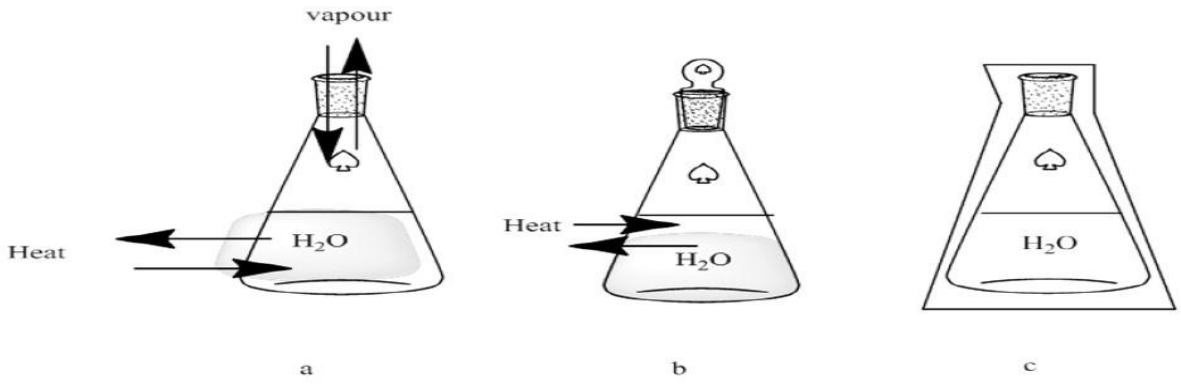
1- النظـام المفتـوح *(Open System)* يكـون النظـام مفتوحـاً إذا كـان يتبـادل المـادة والطاقـة مـع الوسـط المحـيط .ويمثـل لـذلك النظـام بإنـاء معـدني يحتـوي علـى مـاء يغلـي، فإنـه يلاحـظ أن مـادة النظـام، وهـي المـاء، تتصـاعد علـى هيئـة بخـار ينتقـل الـى الوسـط المحـيط مـن حولـه، آمـا أن حـرارة المـاء (طاقـة) تتسـرب الـى الوسـط المحـيط. ويقـال أن هـذا النظـام قـد بـادل كـلاً مـن مادتـه وطاقتـه مـع الوسـط المحـيط .ومـن أمثلـة هـذا النظـام أيضـاً، جميـع التفـاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل، وتجرى في آنية مفتوحة .

2- النظـام المغلـق *(Closed System)* يكـون النظـام مغلقـاً إذا كانـت حـدود النظـام تسـمح بتبـادل الطاقـة فقـط علـى شـكل حـرارة وشـغل مـع المحـيط بشـرط

أن لا تتغيركمية المادة في النظام .ويمثل لذلك النظام بماء يغلي موضوع في إناء معدني مغلق بإحكام، ففي هذه الحالة يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب الى الوسط المحيط، بينما الماء (وهو مادة النظام) لا ينتقل الى الوسط المحيط. ويقال إن هذا النظام قد بادل طاقته فقط، دون مادته مع الوسط المحيط .ومن أمثلة هذا النظام أيضاً، جميع التفاعلات الكيميائية التي تتم في المعمل، وتجرى في آنية مغلقة ذات جدار موصل للحرارة: .

3- النظام المعزول *(Isolated System)* يكون النظام معزولاً إذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة أو الطاقة مع المحيط أي أن النظام لا يتأثر أبداً بالمحيط .ويمثل لهذا النظام بالترمس، حيث أنه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب الى الوسط المحيط.

وبني هذا العلم على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة، ولا يمكن خلقها أو فناؤها .ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة، التي تنطوي على امتصاص للحرارة .وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية، وهي : القانون الأول، والقانون الثاني، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أي نموذج أو أي نظرية خاصة بالتركيب الذري أو الجزيئي أو بطبيعة المادة، ولذلك فإن أي تطور يحدث في الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر بأي طريقة على صحة أي نتيجة ديناميكية حرارية



فوائد الثيرموديناميك

علم الثيرموديناميك علم لا يهتم بعامل الزمن في التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما إذا كان تغير كيميائي معين (أو بصورة عامة تغير ما) قابل للحدوث أم لا دون أن يبين

سرعة حدوث هذا التغير .فربما يكون التفاعل تلقائياً ويحدث ببطء شديد كصدأ الحديد مثلاً. وبعض التفاعلات قد يحتاج لحث بسيط لحدوثها كاحتراق الهيدروجين مع الأوكسجين حيث لا يبدأ التفاعل إلا في وجود شرارة وقود .ومن صفات التفاعلات التلقائية أنها غير انعكاسية حيث لا يمكن تفكيك جزيء الماء مثلاً بعد تكوينه.

انواع الطاقة

1) الشغل او ما يُدعى الطاقة الميكانيكية.
2) الطاقة الحرارية .
3) الطاقة الداخلية.
4) الطاقة الكهربائية.
5) الطاقة الكيميائية.

سيتم التركيز على الانواع الثلاثة الاولى.

الشغل Work

يمثل الشغل في الدينمية الحرارية مقدار الطاقة التي يتبادلها النظام والمحيط .

اصطلاح الاشارة:

(W-)الاشارة السالبة تعني ان النظام قد انجز شغلا على المحيط مثل تمدد غاز في داخل اسطوانة مغلقة يؤدي الى دفع مكبسها الى الاعلى.

(W+) الاشارة الموجبة تعني ان المحيط قام بإنجاز شغل على النظام مثل انضغاط غاز في داخل اسطوانة نتيجة قوة خارجية مؤثرة.

الحرارة q :

الحرارة كالشغل تعد نوعا من انواع الطاقة التي يتبادلها النظام والمحيط معا .

تكون q موجبة اذا امتص النظام حرارة من محيطه وارتفعت درجة حرارته.

تكون q سالبة اذا فقد النظام حرارة وانخفضت درجة حرارته.

الطاقه الداخلية (U) : Internal Energy

$$U=U_{trans.}+U_{rot.}+U_{vib.}$$

يتم وصف الطاقة الداخلية لكل نظام بقياس مقدار التغير الحاصل من حالة معينة الى اخرى ΔU لان وصفها بشكل قيمة مطلقة صعبا لتأثرها بعدد كبير من العوامل $\Delta U = U_2 - U_1$

دوال الحالة State Function هي الدوال التي تعتمد في تغيرها على التغير الحاصل في النظام في حالته الابتدائية والنهائية ولا تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام عند هذا التغير مثل ΔU،ΔH،ΔG، ΔS.

دوال المسار Path Function هي التي تعتمد على المسار الذي يسلكه النظام لهذا التغير ولا تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية مثل q،W

القانون الاول للثرموداينمك

يستند القانون الاول للثرموداينمك الى ملاحظة وهي ان الطاقة لا يمكن خلقها ولا افناؤها ولكن يمكن تحويلها من شكل الى اخر ، يعني ان الطاقة الكلية للنظام تبقى محفوظة .يمكن استخدام قانون حفظ الطاقة للانظمة الكيميائية بدلالة الكميات الثلاث وهي الشغل W الذي ينجز والحرارة q التي تتحول والطاقة الداخلية E وهي محتوى الطاقة التي تخزن في النظام .

يعطى القانون الاول للثرموداينمك بالمعادلة

$$\Delta U = q + w$$

التي تعني ان حاصل جمع الحرارة الممتصة من قبل النظام والشغل الكلي المنجز من قبل النظام يكون مساويا للزيادة في الطاقة الداخلية للنظام .او بمعنى اخر يمكن تفسير هذه المعادلة بان الحرارة المجهزة للنظام تستخدم في انجاز شغل من قبل النظام وزيادة الطاقة الداخلية له.

للعمليات المتناهية الصغر ،يكون التغير القليل في dU تكاملا مضبوطا

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

$$dU = dq + dw$$