التوابع الترموديناميكية

التوابع الترموديناميكية

تابع العمل W:

في علم الميكانيك نعلم أن العمل هو عبارة عن جداء القوة المطبقة على الجسم بمقدار الانتقال.
مثلاً يكون العمل اللازم لرفع ثقلاً كتلته كيلو غرام واحد ضد الجاذبية الأرضية يساوي:

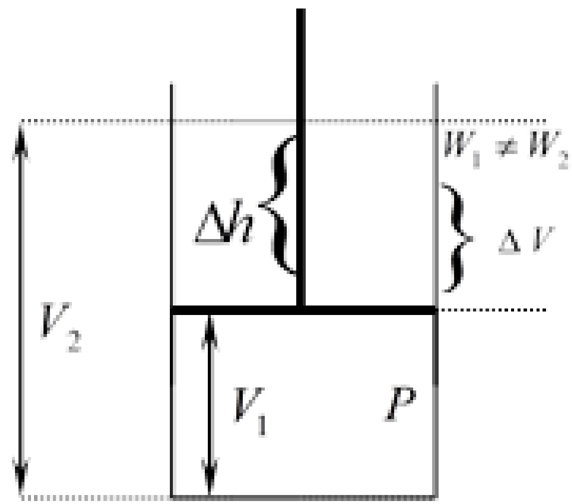
$$W = m \cdot g \cdot \int_{r_1}^{r_2} dr = m \cdot g \cdot (r_2 - r_1)$$

$$W = 9.8\, m/\sec^2 \times 1Kg \times 1m = 9.8\ kg \cdot m^2/\sec^2$$

$$= 9.8\ J$$

وفي علم الترموديناميك فإن العمل الناتج مثلاً من أجل تمدد مول واحد من غاز داخل مكبس من الحجم V_1 إلى V_2 يساوي:

$$W = P \cdot (V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V$$



يمكن كتابة علاقة العمل لغاز مثالي في مكبس بدلالة المسافة كما في الشكل:

$$W(J) = P \cdot \Delta V = \frac{F(N)}{A(m^2)} \times \Delta V(m^3) = F(N) \times \Delta h(m)$$

تكون قيمة العمل أعظمية من أجل جملة تقوم بعملية تمدد لغاز مثالي متساوي الدرجة.

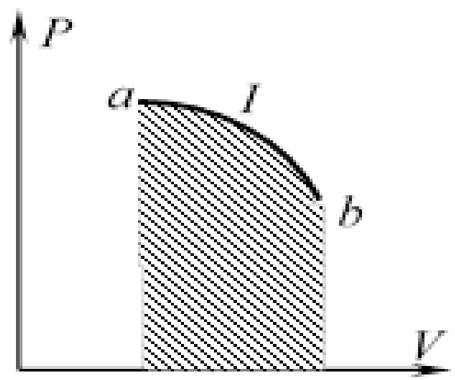
وتكون قيمة العمل معدومة من أجل تمدد لغاز مثالي في الفراغ أي أن الضغط الخارجي يساوي الصفر أي أن العمل منجز يعتمد على الضغط الخارجي.

بالطبع إذا ازداد الضغط الخارجي باستمرار فمن البديهي أن الغاز داخل المكبس يزداد ضغطه ، والعكس صحيح بالتالي تعطى العلاقة الرياضية للعمل الأعظمي لتمدد غاز بالعلاقة:

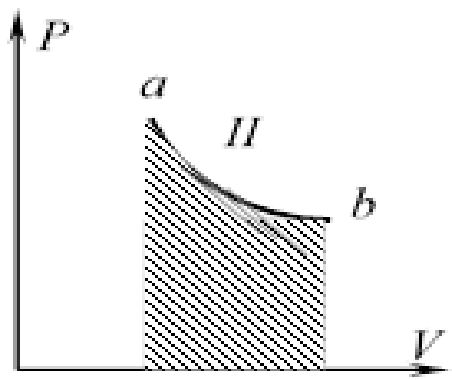
$$W = -\int_1^2 dw = -\int_1^2 P\,dV$$

فإذا سلكت الجملة الطريق I فإن العمل المنجز يساوي إلى المساحة الواقعة تحت الخط البياني I.

أو إذا سلكت الجملة الطريق II طريق العودة فإن العمل المنجز يساوي إلى المساحة الواقعة تحت الخط البياني II.



$$W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$



$$W_2 = \int_{V_2}^{V_1} PdV$$

نلاحظ من الشكلين أن قيمة العمل المنجز في الطريق الأول يختلف عن الطريق الثاني أي أن العمل يتعلق بالطريق المسلوك $W_1 \neq W_2$.

إذا اعتبرنا أن الغاز في المكبس يخضع لقانون غاز كامل إذا:

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

بالتعويض في العلاقة التكاملية وعند شروط ثبات درجة الحرارة (تحول متساوي الدرجة) نجد:

$$W = -\int_1^2 dW_{\max} = -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$W_{\max} = -nRT \ln\frac{V_2}{V_1}$$

ملاحظة: عند تمدد الغاز داخل المكبس $V_2>V_1$ وأن لغارتم نسبة الحجمين موجب بالتالي العمل المنجز من الجملة متناقصة (اشارة سالبة) والعكس صحيح.

مثال:

يتمدد غاز بمقدار 0.5 لتر عند ضغط ثابت 0.5 جو عند درجة حرارة $25C^0$. أحسب العمل المنجز بوحدة الإرغة وبوحدة الجول.

$$1atm = 1.013 \times 10^6 dyn/cm^2$$

$$W = 0.5 \times 1.013 \times 10^6 dyn/cm^2) \times 500 \quad Cm^3$$

$$W = 2.53 \times 10^8 erg = 25.3 \ J$$

مثال :

أحسب العمل المنجر عند تمدد مولين من غاز مثالي من 10 لتر إلى 100 لتر عند الدرجة 300 كلفن.

$$W = -2 \times 1.987 \times 300 \times 2.3 \times \log \frac{100}{10} = -2745.6 cal.$$

مثال:

مول واحد من الماء بحالة توازن مع بخاره عند الدرجة 100^0C وضغط $1\ atm.$ خلال عملية التبخر تم امتصاص كمية من الحرارة تساوي 9720 cal. احسب كل من قيم Q, ΔE, and W؟

كمية الحرارة الممتصة تساوي حرارة التبخر: Q=9720 cal./mol

تعطى علاقة العمل المنجز عند ثبات الضغط أي عند الضغط الجوي بالعلاقة:

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

V_1 حجم مول واحد من الماء المقطر عند درجة الغليان وضغط واحد جو يساوي 0.018 لتر .يعطي V_2 حجم مول واحد من بخار الماء عند لدرجة 100^0C وضغط $1\ atm.$ بقانون الغازات العام إذا اعتبرناه غاز مثالي:

$$PV = nRT \Rightarrow$$

$$V_2 = \frac{1 \times 0.082 \times 373}{1} = 30.6\,liters$$

بالتالي يكون العمل المنجز:

$$W_{\max} = -(1mole)(1.9872\,cal/mole)(398.15K)\ln\frac{30.6}{0.018} = -5883\,cal.$$

تابع الطاقة الداخلية E :

وهو تابع لدرجة الحرارة و للحجم $E = f(T,V)$ إن الطاقة الداخلية لا تتعلق بالطريق المسلوك أي أن تفاضل تابع الطاقة الداخلية الترموديناميكي تام .

إذا امتصت الجملة كمية من الحرارة q و قدمت بعمل w فإن تغير الطاقة الداخلية تساوي:

$$\Delta E = q - W$$

$$\Delta E = q - P \cdot \Delta V$$

عند ثبات الضغط: $$q_P = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

تسمى q_P بالمحتوى الحراري أو الانتالبية ويرمز لها بـ $\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$

عند ثبات الحجم: $$q_V = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

وبما أن الحجم ثابت $\Delta V = 0$ فإن: $$q_V = \Delta E$$

تابع المحتوى الحراري أو الانتالبية H :

لا يتعلق تابع المحتوى الحراري بالطريق المسلوك فهو تابع ترموديناميكي تفاضله الرياضي تام.

$$q = \Delta E + W$$

$$q = (E_B - E_A) + P \cdot (V_2 - V_1)$$

$$q_p = (E_B + P \cdot V_2) - (E_A + P \cdot V_1)$$

$$q_p = H_B - H_A = \Delta H$$

$$H = E + P \cdot V$$

تأخذ ΔH قيمة موجبة عندما تمتص الجملة كمية من الحرارة.

تأخذ ΔH قيمة سالبة عندما تنشر الجملة كمية من الحرارة.

من أجل المواد الصلبة أو السائلة حيث أن ΔV مساوية للصفر أي عند ثبات الحجم:

$$\Delta H \approx \Delta E$$

تابع الأنتروبية S :

وهي معيار لعدم التناظر للجملة عند التحول الترموديناميكي. إن أنتروبية المواد الغازية أكبر من أنتروبية الجمل السائلة والصلبة التي تميل إلى أن تكون معدومة في درجة الصفر المئوي (جيدة الانتظام).

يعتمد تابع الأنتروبية على كل من درجة الحرارة وكمية الحرارة بالعلاقة التالية من أجل التحول العكوس:

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

ومن أجل التحولات التلقائية:

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

وبالتالي من خلال تغير قيم الأنتروبية يمكن تحديد جريان التحول الترموديناميكي. فإذا كانت $\Delta S = 0$ فإن التحول قد بلغ وضع التوازن. وعندما تكون $\Delta S > 0$ يعني أن التحول تلقائي.

تابع الطاقة الحرة:

وهو العمل الأعظمي المفيد الذي تقدمه الجملة لدى التفاعل أو التحول الترموديناميكي عند درجة حرارة ثابتة.

وعند ثبات الضغط إلى جانب درجة الحرارة يُسمى عندئذٍ هذا التابع بتابع جيبس $G = H - T \cdot S$

وعند ثبات الحجم إلى جانب درجة الحرارة يُسمى عندئذٍ هذا التابع بتابع هلمهولتز $F = E - T \cdot S$

من ناحية ثانية إن الفرق بين التابعين يساوي إلى قيمة العمل المنجز لدى التحول الترموديناميكي:

$$G - F = H - E$$

$$G - F = E + PV - E$$

$$G - F = P \cdot V$$

عند التوازن يكون تغير تابع جيبس معدوماً $\Delta G = 0$. ومن أجل التحولات التلقائية عند ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة تكون $\Delta G < 0$ أي سالبة.

وتجدر الإشارة إلى أن التوابع السابقة هي توابع حالة أي يُعبر عنها بالتفاضل التام dG , dF من أجل التحولات اللامتناهية في الصغر.

ملاحظة: تعطى المشتقات الجزئية لتوابع الطاقة الداخلية و الانتالبية بالشكل:

$$H = f(P,T)$$

$$dH = (\frac{\delta H}{\delta T})_P dT + (\frac{\delta H}{\delta P})_T dP$$

$$E = f(V,T)$$

$$dE = (\frac{\delta E}{\delta T})_V dT + (\frac{\delta E}{\delta V})_T dV$$

السعة الحرارية والحرارة النوعية:

الحرارة النوعية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غرام من مادة درجة مئوية واحدة.

السعة الحرارية تحت حجم ثابت C_V وهي المشتق الجزئي للطاقة الداخلية بالنسبة لدرجة الحرارة عند حجم ثابت:

$$C_V = (\frac{\delta E}{\delta T})_V \quad (1)$$

السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_P وهي المشتق الجزئي للانتالبية بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت:

$$C_P = (\frac{\delta H}{\delta T})_P \quad (2)$$

إذا كانت كمية المادة مول واحد فيكون ($\overline{C}_P , \overline{C}_V$) السعة الحرارية المولية، وبالتالي:

$$C_V = n.\overline{C}_V$$
$$C_P = n.\overline{C}_P$$

من العلاقة (1) و (2) وعلاقات المشتق التام لتابعي الانتالبية والطاقة الداخلية نجد:

$$dE = C_V dT$$
$$dH = C_P dT$$

بتكامل طرفي العلاقتين السابقتين على اعتبار أن السعات الحرارية مستقلة عن درجة الحرارة نجد:

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = \overline{C}_V \int_{T_1}^{T_2} dT \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \overline{C}_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = n.\overline{C}_V (T_2 - T_1)$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \overline{C}_P \int_{T_1}^{T_2} dT \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \overline{C}_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n.\overline{C}_P (T_2 - T_1)$$

ملاحظة: إن قيمة C_V و C_P لغاز أحادي الذرة (غاز نادر):

$$\overline{C}_V = \frac{3}{2}.R \qquad \qquad \overline{C}_P = \frac{5}{2}.R$$

وقيمة C_V و C_P لغاز ثنائي الذرة:

$$\overline{C}_V = \frac{5}{2}.R \qquad \qquad \overline{C}_P = \frac{7}{2}.R$$

مسألة:

أحسب $\Delta E \, , \Delta H$ التي ترافق تسخين سبعة غرامات من الآزوت من الدرجة25 إلى 100 مئوية.

غاز ثنائي الذرة.

$$\overline{C}_V = \frac{5}{2}.R$$

$$\overline{C}_P = \frac{7}{2}.R$$

$$n = \frac{7}{28} = 0.25\,mol$$

$$\Delta H = n.\overline{C}_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = n.\overline{C}_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \frac{7}{2} \times 1.987 \times 0.25 \times (373 - 298) = 130.39\, cal.$$

$$= 545.6\, Joul.$$

$$\Delta E = \frac{5}{2} \times 1.987 \times 0.25 \times (373 - 298) = 93.14\, cal.$$

$$= 389.72\, Joul.$$