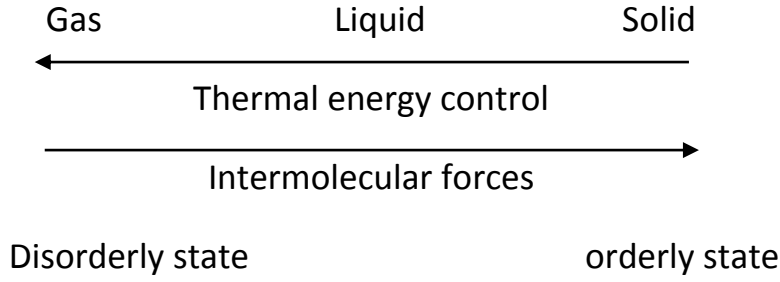


حالات المادة

للمادة الثلاثة أشكال، الصلبة والسائلة والغازية والفرق فيما بينها يعتمد على القوى الداخلية ما بين الجزيئات intermolecular forces والطاقة الحرارية التي تخضع لها المادة عند التحول من شكل لآخر.



الحالة الغازية

تمتلك الجزيئات molecules أو الذرات atoms الغازية (غاز مثالي ideal gas) طاقة حركية عالية ينتج عنها ضعف في قوى الترابط الداخلية ما بين الجزيئات. تتميز المادة في الحالة الغازية بأنها تأخذ شكل الوعاء الموجود فيه، قابلة للانضغاط، عديمة اللون وبعض الغازات ملونة مثل غاز الكلور أخضر وغاز البروم أحمر.

من أجل الغاز المثالي أو الافتراضي (ideal gas) الذي يوصف بعلاقات بسيطة وتكون قوى التأثير المتبادل بين جزيئاته صغيرة إلى درجة يمكن إهمالها دون أن يؤثر ذلك على صحة النتائج الناجمة عن هذه الفرضية. وأن حجم جزيئاته مهمل بالنسبة إلى حجم الوعاء الذي يشغله الغاز المثالي.

تمثل معادلة الغاز المثالي بالعلاقة البسيطة التالية:

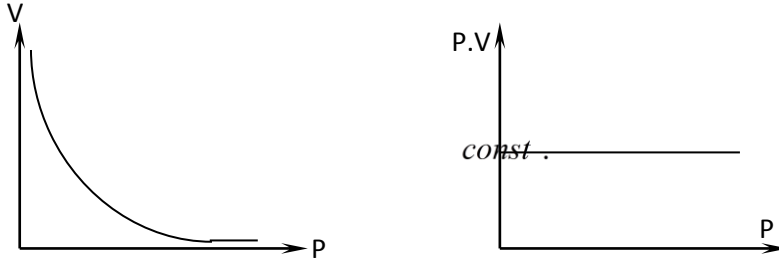
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

حيث P ضغط الغاز. و V حجم الغاز. و R ثابت الغاز العام. و T درجة الحرارة ومقدرة بسلم كلفن (273+C⁰). و n عدد مولات الغاز.

من هذا القانون يمكن استنتاج علاقات متعددة:

قانون بويل *Boyl's Law* : عند ثبات درجة الحرارة T

$$P \cdot V = \text{const.}$$



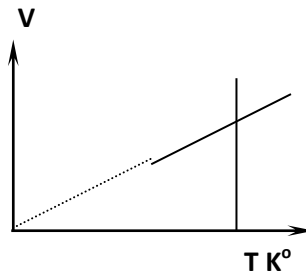
مثال:

يحتوي مكبس على غازٍ ما ضغطه الابتدائي 20 atm. عُرض إلى قوة ضاغطة فأصبح حجمه مساوي إلى 1/5 من حجمه الابتدائي، أحسب الضغط النهائي داخل المكبس.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \times V_1}{V_2} = \frac{20 \times V_1}{\frac{V_1}{5}} = 100 \text{ atm}$$

قانون شارل *Charle's Law* : عند ثبات الضغط

$$\frac{V}{T} = \text{const.}$$



مثال:

يحتوي بالون على غاز الهليوم حجمه 22.4 لتر عند ضغط واحد وحرارة $15C^0$. عُرض لأشعة الشمس فازداد حجمه بمقدار 1.312 لتر، فكم أصبحت درجة حرارة البالون مقدراً بالدرجة المئوية.

$$T_2 = \frac{V_2 \times T_1}{V_1}$$

$$V_2 = 22.4 + 1.32 = 23.72 \text{ l}$$

$$T_1 = 373.15 + 15 = 288 \text{ K}^0$$

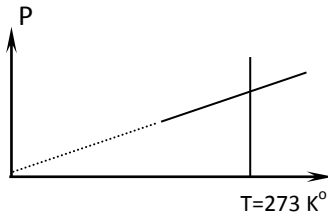
$$T_2 = \frac{23.72 \times 288}{22.4} = 304.97 \text{ K}^0$$

$$t_2 = 304.97 - 273.15 = 31.88 \text{ C}^0$$

قانون أمونتونس: *Amontons's Law*

عند ثبات الحجم:

$$\frac{P}{T} = \text{const.}$$



مثال:

أحسب مقدار زيادة كلاً من حجم وضغط مول واحد من غاز الهيدروجين في الشرطين النظاميين عندما ترتفع درجة حرارته إلى 10 درجات مئوية.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 \times T_2}{T_1} = \frac{22.4 \times (273.15 + 10)}{0 + 273.15} = 23.219 \text{ l}$$

$$\Rightarrow \Delta V = 23.219 - 22.4 = 0.819 \text{ l}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \times T_2}{T_1} = \frac{76 \times (273.15 + 10)}{0 + 273.15} = 78.78 \text{ cm.Hg}$$

$$\Rightarrow \Delta P = 78.78 - 76 = 0.82 \text{ cm.Hg}$$

مثال:

وعاء معدني محكم الإغلاق يحتوي غاز الكربون في الشرطين النظاميين محاط بحمام ثلجي. أحسب ضغط هذا الغاز إذا ذاب الثلج وسخن الماء للدرجة 100 مئوية. باستخدام العلاقة نجد:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \times T_2}{T_1} = \frac{1 \times (0 + 273.15)}{100 + 273.15} = 1.366 \text{ atm}$$

مثال:

يبلغ ضغط داخل عجلة سيارة 39.5 lib/in² عند الدرجة 15 مئوية. بعد قيادة ثلاث ساعات، أحسب الضغط داخل العجلة علماً بأن درجة الحرارة النهائية 90 مئوية.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \times T_2}{T_1} = \frac{39.5 \times (90 + 273.15)}{15 + 273.15} = 49.8 \text{ lib / in}^2$$

قانون أفوكادرو: Avogadro's Law

وضع هذا العالم العلاقة الرياضية التي تربط بين حجم وعدد جزيئات الغاز الحقيقية وينص هذا القانون:

" عند نفس الدرجة من الحرارة والضغط فإن الحجم المتساوية من جميع الغازات تحتوي على نفس العدد من الجزيئات الحقيقية "

إذا يتناسب حجم أي غاز طرداً مع عدد الجزيئات الحقيقية: $V \propto n$

$$V = nK \Rightarrow \frac{V}{n} = K$$

حيث أن K ثابت يتعلق فقط بدرجة الحرارة والضغط ولا يتعلق بطبيعة الغاز.

بفرض أن حالة الغاز الأولى V_1, n_1 والحالة الثانية V_2, n_2 إذاً:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

مثال:

يحتوي بالون حجمه 5 لتر على 6.1 غرام من غاز النيتروجين. ما هي كتلة الغاز الواجب إضافته ليصبح حجم البالون 11 لتر عند نفس الدرجة من الحرارة والضغط. باستخدام العلاقة السابقة نجد:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad n_1 = \frac{6.1}{28} = 0.22 \text{ mol} \quad n_2 = \frac{V_2 \times n_1}{V_1} = \frac{11 \times 0.22}{5} = 0.48 \text{ mol}$$
$$0.48 - 0.22 = 0.26 \text{ mol}$$
$$0.26 \times 28 = 7.3 \text{ g}$$

قيم ووحدات الثابت العام للغازات R:

من أجل مول واحد من غاز في الشروط النظامية أي: الحجم 22.4 لتر، ودرجة الحرارة صفر مئوي أو 273.15 كلفن، والضغط واحد جو، فإن قيمة R تساوي:

$$R = \frac{P.V}{T}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}^\circ} = 8.21 \times 10^{-2} \text{ atm.l} / \text{mol.K}^\circ$$

وإذا قدرنا الحجم بالسـم³ والضغط بالديـنة/سـم² فإن كل واحد جو يساوي:

$$P = 1 \text{ atom.} = 76 \text{ cmHg} = 76 \times 13.595 \times 980.66 \approx 1.013238 \times 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

$$R = \frac{1.013238 \times 10^6 \text{ dyn} / \text{cm}^2 \times 22400 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}^\circ} \approx 8.314 \times 10^7 \text{ dyn.cm} / \text{mol.K}^\circ$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ erg} / \text{mol.K}^\circ$$

وبما أن كل 4.184×10^7 إرعة تعادل حريرة واحدة إذاً

كل 8.314×10^7 إرعة تعادل R حريرة

$$\Rightarrow R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ cal} / \text{mol.K}^\circ$$

وإذا قدرنا الحجم بالمتر المكعب والضغط بوحدة نيوتن/ م²:

$$1.013238 \times 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 1.013238 \times 10^6 \times \frac{10^{-5} \text{ N}}{10^{-4} \text{ m}^2} = 1.013238 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \text{ (pascal)}$$

$$R = \frac{101323.8 (\text{Pa} = \text{Nm}^{-2}) \times 22.4 \times 10^{-3} (\text{m}^3)}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}^\circ} = 8.314 \frac{\text{N} \times \text{m}}{\text{mol} \times \text{K}^\circ} = 8.314 \text{ J} / \text{mol.K}^\circ$$

علم الترموديناميك

الجمل الترموديناميكية:

الجملة: هي الوحدة الرئيسية في علم الترموديناميك حيث تتكون من حيز أو جزء من الفراغ تحتوي على كمية من المادة. ويمكن أن تكون الجملة مفتوحة أو مغلقة أو معزولة.
الجملة المفتوحة: وهي الجملة التي تتبادل الطاقة والمادة معاً مع الوسط الخارجي تؤدي لتغيرات داخل الجملة المدروسة.

الجملة المغلقة: وهي الجملة التي تتبادل الطاقة دون المادة مع الوسط الخارجي.

الجملة المعزولة: وهي الجملة التي لا تتبادل الطاقة أو المادة مع الوسط الخارجي. أي تحول للطاقة كاختفاء جزء منها ومن ثم ظهوره بشكل آخر حسب مبدأ مصونية الطاقة.
إن العمل والطاقة هما مظهران لشيء واحد يمكن أن يتحول أحدهما إلى الآخر. ومن المعروف أن الطاقة مرتبطة بالمادة عن طريق الطاقة الحركية أو الكامنة. والحرارة هي شكل من أشكال الطاقة فيمكن للعمل أن يتحول إلى حرارة أو العكس.

إذا يدرس هذا العلم العلاقة بين درجة الحرارة والضغط والحجم والطاقة.

يناقش هذا العلم :

١ . انتقالات وتغيرات الطاقة التي تحدث داخل الجملة أو مع الجملة نفسها ووسطها الخارجي.

٢ . تبدلات الطاقة المرافقة للتحويلات الفيزيائية والكيميائية وعلاقة هذه التحويلات بالشروط

التجريبية.

٣ . شروط وإمكانية حدوث التحويلات التلقائية.

أشكال الطاقة:

لكل جسم مادي طاقة تتجلى بقدرته على القيام بعمل وتأخذ هذه الطاقة أشكالاً متعددة منها:
١. طاقة حركية E_K تتبع كل من T ومركز ثقل الجسم والتي يمكن أن تكون انتقالية أو دورانية أو اهتزازية.

٢. طاقة كامنة E_p والتي تُعزى إلى وجود الجسم في حقل قوى تؤثر فيه.
إن مجموع هاتين الطاقتين تمثل الطاقة الميكانيكية للجسم وتجدر الإشارة إلى أن تغيرات الطاقة الميكانيكية معدوم أي أنه يمكن أن تتحول الطاقة الحركية إلى كامنة أو العكس. مثال رفع ثقل بعكس الجاذبية الأرضية.

$$\Delta E_K + \Delta E_p = 0$$

٣. إضافة إلى الطاقة الميكانيكية هنالك طاقة تتعلق بالتأثيرات الداخلية بين المكونات الجلمة، والتي تعتمد على الكتلة ودرجة الحرارة والروابط الكيميائية بين الذرات في الجزيئة أو بين الجزيئات نفسها، وتُدعى بالطاقة الداخلية U تظهر هذه الطاقة عند التحولات الفيزيائية أو الكيميائية مثل تحطم روابط وتشكل روابط أخرى إذا يمكن أن تتحول الطاقة الكيميائية إلى كهربائية (أبيض كهربائية) أو إلى حرارية (تفاعل حمض مع أساس) أو حرارة (احتراق الفحم) أو إلى طاقة ميكانيكية وحرارية وضوئية كما يحدث في اشتعال مزيج من الكيروسين مع الهواء بوجود شرارة كهربائية. إذا فهي تتبع الأفعال المتبادلة بين الجزيئات وبالتالي تتعلق بالمسافات ما بين الجزيئات أي أنها تتبع كل من الحجم ودرجة الحرارة $U=f(V,T)$.

٤. الطاقة الكلية: وهي مجموع الطاقات السابقة:

$$E_{tot} = E_K + E_p + U$$

وعندما تخضع الجلمة إلى تحول ما (فيزيائي أو كيميائي) فإن طاقتها الكلية تتغير بمقدار:

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_K + \Delta E_p + \Delta U$$

وبما أن تغير الطاقة الميكانيكية يساوي الصفر فإن:

$$\Delta E_K + \Delta E_p = 0$$

$$\Delta E_{tot} = \Delta U$$

المبدأ الأول في الترموديناميك

وهو مبدأ انحفاظ الطاقة، يمكن أن تتحول الطاقة بأشكالها المتعددة من شكل إلى آخر، (تتحول الطاقة الكامنة إلى حركية والعكس صحيح، والطاقة الداخلية إلى حرارية أو ضوئية أو حركية).
وأنها لا يمكن للطاقة أن تبنى أو تُخلق من عدم. من أجل جملة ترموديناميكية ما تمتلك طاقة داخلية ابتدائية U_1 ، أضفنا لهذه الجملة كمية من الحرارة مقدارها q فقامت الجملة بعمل للوسط الخارجي قدرة w (إشارة العمل سالبة)، عندئذٍ سوف تنتهي الجملة إلى وضع جديد ذات طاقة داخلية U_2 ، وفقاً لقانون انحفاظ الطاقة نجد:

$$U_2 - U_1 = q - w$$

$$\Delta U = q - w$$

مثال:

تبلغ الطاقة الداخلية لجملة ترموديناميكية $U_1 = 100 \text{ cal}$ امتصت الجملة كمية من الحرارة قدرها 600 كالوري/مول. اعطت الجملة عملاً للوسط الخارجي قدرة 450 كالوري المطلوب:

١. احسب تغير الطاقة الداخلية للجملة؟

٢. احسب تغير طاقة المحيط؟

٣. ماهي قيمة الطاقة الداخلية بوضعها الجديد؟

$$\Delta U_{sys} = q - W = 600 - 450 = 150 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{sys} + \Delta E_{surr} = 0 \Rightarrow \Delta U_{surr} = -150 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{sys} = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 = U_1 + \Delta U_{sys}$$

$$U_2 = 100 + 150 = 250 \text{ cal.}$$

التوابع الترموديناميكية

تابع العمل W :

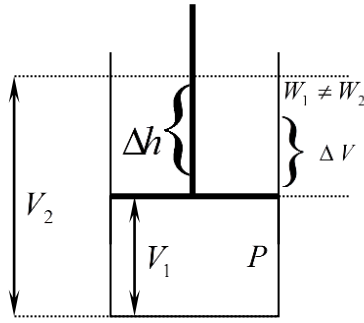
في علم الميكانيك نعلم أن العمل هو عبارة عن جداء القوة المطبقة على الجسم بمقدار الانتقال.
مثلاً يكون العمل اللازم لرفع ثقلاً كتلته كيلو غرام واحد ضد الجاذبية الأرضية يساوي:

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

$$W = 9.8 \text{ m/sec}^2 \times 1 \text{ Kg} \times 1 \text{ m} = 9.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{sec}^2 \\ = 9.8 \text{ J}$$

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:

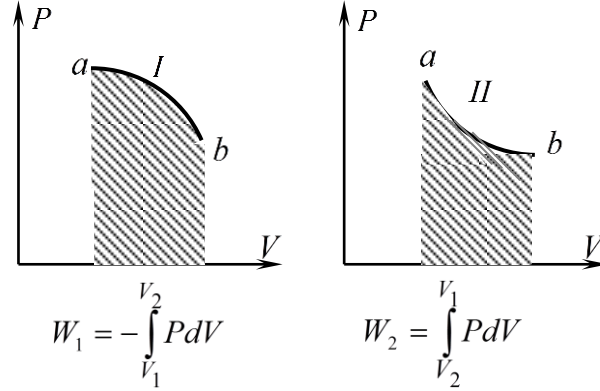
$$W(J) = P \cdot \Delta V = \frac{F(N)}{A(m^2)} \times \Delta V(m^3) = F(N) \times \Delta h(m)$$

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.

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



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 (إشارة سالبة) والعكس صحيح.

مثال:

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

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

$$W = 0.5 \times 1.013 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2 \times 500 \text{ Cm}^3$$

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

مثال :

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

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

مثال:

مول واحد من الماء بحالة توازن مع بخاره عند الدرجة 100°C 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: $Q = 9720 \text{ cal / mol}$

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 يعطى V_2 حجم مول واحد من بخار الماء عند لدرجة 100°C وضغط 1 atm. بقانون الغازات العام إذا اعتبرناه غاز مثالي:

$$PV = nRT \Rightarrow$$

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

بالتالي يكون العمل المنجز:

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