وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

هيئة التعليم التقنـــي

التخصصات: الهندسية

القسم :الصناعات الكيمياوية

الفرع:تشغيل الوحدات

إسم المادة	باللغة العربية	**الكيمياء الفيزياوية**	السنة الدراسية الاولى	عدد الساعات الاسبوعية			
	باللغة الانكليزية	Physical Chemistry		نظري	عملي	المجموع	عدد الوحدات
لغة التدريس للمادة		العربية		3	3	6	12

أهداف المادة :

دراسة الخواص الفيزياوية والكيمياوية للمواد والقوانين المتعلقة بذلك , ودراسة القوانين الخاصة بتحويل الطاقة الحرارية الى شغل وبالعكس.

المفردات النظرية	
الاسبوع	**تفاصيل المفردات**
الاول	**الغازات وتشمل : خواص الغازات ، النظرية الحركية الجزيئية للغازات مع بيان خواص الغازات بالنظرية الحركية ، تأثير حجم الغاز على ضغطه (قانون بويل) ، تأثير درجة الحرارة على حجم وضغط الغاز (قانون شارل)**
الثاني	**اشتقاق القانون العام للغازات – حساب قيم ثابت الغاز (R)– الكثافة والوزن الجزيئي للغازات – خليط الغازات (قانون دالتون)**
الثالث و الرابع	**إنتشار الغازات (قانون كراهام) – فرضية افوكادرو – الغازات الحقيقية – معادلة فاندرفالز.**
الخامس و السادس	**تعريف الديناميكية الحرارية – الشغل – تعريف المحيط – النظام (المتجانس– غير المتجانس– المفتوح– المعزول) – العملية الايزوثرمية– العملية الادياباتية–التوازن الثرموديناميكي– –الطاقة – الطاقة الداخلية –القانون الاول للثرموداينميك .**
السابع	**العملية العكسية – الشغل الاكبر لعملية تمدد ايزوثرمية عكسية – المحتوى الحراري (الانثالبي) – السعة الحرارية تحت حجم ثابت – السعة الحرارية تحت ضغط ثابت.**
الثامن والتاسع	**العلاقة بين C_p , C_v – السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة – حساب الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت – العمليات الادياباتية.** **العلاقة بين الضغط والحجم في التغير الادياباتي – العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في التغير الادياباتي – العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة في التغير الادياباتي – الشغل المبذول في العملية الادياباتية.**
العاشر الحادي عشر	**الكيمياء الحرارية – تعاريف– التفاعلات الباعثة والماصة للحرارة –حرارة التفاعل بثبوت الضغط والحجم – حرارة التكوين – حرارة المحلول– حرارة الذوبان– حرارة الاحتراق –حساب حرارة التفاعل القياسية(تحت 25 درجة مئوية) – حساب حرارة التفاعل في أعلى من (25 درجة مئوية) – طاقة الاواصر.**
الثاني عشر	**مسائل وتمارين**
الثالث عشر الرابع عشر	**القانون الثاني للثرموداينميك – ويشمل التغيرات التلقائية وغير التلقائية– تعريف القانون الثاني للثرموداينميك – الانتروبي – حساب التغير في الانتروبي للعمليات المختلفة – حساب التغير في الانتروبي في حالة كون السعة الحرارية دالة لدرجة الحرارة – تحويل الحرارة الى شغل)دورة كارنوت)**

	مع حساب كفاءة الدورة.
الخامس عشر السادس عشر	التغير في الانتروبي للعمليات غير الانعكاسية – الانتروبي لخليط من الغازات – الطاقة الحرة –دالة الشغل – مسائل وتمارين
السابع عشر الثامن عشر التاسع عشر	خواص السوائل : الضغط البخاري – اللزوجة – الشد السطحي – معامل الانكسار – الاطوار – قانون جبس – النظام المكون من مركب واحد(الماء)
العشرون	كيمياء السطوح والعامل المساعد العامل المساعد– الاسس العامة لعمل العامل المساعد – الامتزاز وتفسير ظاهرة الامتزاز– امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة– العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز– انواع الامتزاز(كيمياوي ,فيزياوي) خواصها
الحادي والعشرون	حركية التفاعل الكيمياوي مقدمة–العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل–حساب سرعة التفاعل–تفاعلات المرتبة الاولى
الثاني و العشرون	تفاعلات المرتبة الثانية – تفاعلات المرتبة الثالثة – تفاعلات درجة الصفر العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعل ودرجة الحرارة(معادلة ارينيوس)
الثالث والعشرون	مسائل وتمارين
الرابع والعشرون	الكيمياء الكهربائية : الوحدات المستعملة – قانون أوم – التوصيل الاليكتروليتي (مواد صلبة, مواد سائلة) – قوانين فاراداي الاول والثاني المقاومة النوعية – التوصيل النوعي– التوصيل المكافئ– التوصيل المكافئ عند التخفيف النهائي (قانون كولراوش) –درجة وثابت التأين
الخامس والعشرون	خلية التوصيل – هجرة الايونات (أعداد الانتقال) – طريقة هتروف لايجاد عدد الانتقال – الخلايا الفولتائية (عكسية وغير عكسية) – قياس القوة الدافعة الكهربائية
السادس والعشرون السابع والعشرون الثامن والعشرون	الطرق الطيفية: الطبيعة الموجبة والجسيمسة للاشعاع الكهرومغناطيسي – الطيف الكهرومغناطيسي – مصادر الاشعاع – اختيار الطول الموجي – منحنيات التشتت للاطياف – النظرية الرياضية للامتصاص (قانون بيرلامبرت)– اسباب الانحراف عن قانون بيرلامبرت
التاسع والعشرون الثلاثون	الكروموتوغرافيا: تعريفها – اهميتها – تصنيف طرق الكروموتوغرافيا الكروموتوغرافيا الغازية – الاجزاء الرئيسية في الجهاز

المفردات العملية	
الاسبوع	تفاصيل المفردات
الاول	مقدمة عن الموضوع وتشمل تعريف الطلاب بطبيعة العمل في المختبر وتعريفهم بالاجهزة المختلفة التي يستعملونها خلال السنة وكذلك تعليمهم كيفية استعمال الموازين الكهربائية وكيفية كتابة التقارير وتعليمات السلامة والأمان في المختبر وتحضير محاليل مناسبة واختيار دقتها ومعيرتها.
الثاني	تعيين كثافة السائل والوزن النوعي باستعمال Hydrometer, pycnometer
الثالث	ايجاد الوزن الجزيئي قياس الوزن الجزيئي لمادة متطايرة بطريقة فكتور ماير.
الرابع	قياس الوزن الجزيئي (طريقة الارتفاع بدرجة الغليان)
الخامس	أ. ايجاد بياني الانجماد لمادة او اكثر
السادس	قياس معامل الانكسار
السابع	فعالية ايون الهيدروجين (PH meter)–معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية
الثامن	ثابت التوزيع
التاسع	قياس حرارة الاذابة (تعيين حرارة المحلول لحامض عضوي بواسطة اذابته بدرجات حرارية مختلفة
العاشر	قياس حرارة التعادل
الحادي عشر	قياس حرارة المحلول – التكاملية والتفاضلية
الثاني عشر	قياس قوة الشد السطحي أ. استعمال الانابيب الشعرية او استعمال surface tension balance
الثالث عشر	ايجاد منحنى الاذابة المشترك للفينول والماء
الرابع عشر	الامدصاص (امدصاص حامض عضوي بواسطة الكاربون الفعال)
الخامس عشر	امتحان
السادس عشر	اللزوجة – بطريقة اوستولد كويتر او جهاز هوبلر.
السابع عشر	إيجاد بياني الاذابة (طريقة تعين منحنى الطور لنظام يتألف من ثلاث مركبات)
الثامن عشر	ايجاد خطوط الترابط (Tie line)
التاسع عشر	الضغط البخاري
العشرون	التوزيع
الحادي والعشرون	التوازن المتجانس وتحضير محاليل لتفاعل بطئ مع حامض عضوي وكحول للحصول على استر وماء
الثاني و العشرون	التوصيل الكهربائي(تعيين التوصيلية لمحاليل مختلفة الكتروليت قوي والكتروليت ضعيف) وتعيين درجة التأين وثابت التأين
الثالث والعشرون	قياس معدل سرعة التفاعل (الرتبة الاولى)– التحلل المائي لخلات المثيل في وسط حامضي
الرابع والعشرون	قياس معدل سرعة التفاعل (الرتبة الاولى)– التحلل المائي لخلات الاثيل في وسط قاعدي
الخامس والعشرون	تعيين رتبة التفاعل باستخدام طريقة النظر
السادس والعشرون	التسحيح الضوئي
السابع والعشرون	قياس نقطة النهاية لتفاعل كيمياوي من معرفة توصيله المحلول
الثامن والعشرون	التحليل الكيمياوي باستعمال جهاز الكروموتوغرافيا الغازية
التاسع والعشرون	تحقيق قانون بير لامبرت
الثلاثون	امتحان

المصادر والمراجع

1. الكيمياء الفيزياوية . ترجمة الكاتب دنييال البرتي . الدكتور موريس وهبة ، عيسى مصطفى عيسى ، الدكتور تهاني محمود سالم ، والدكتور احمد محمد عزام .الناشر عالم الكتب ، القاهرة 1968
2. F. Danials. R. A. AL berty . Physical Chemistry 4th edition john wiley and sons . inc 1975
3. Samaul classton and David Lewis . Elements of physical chemistry , second edition Macmillon . Ltd 1965
4. Samual h. maron and jerome b. lando. Fundamental of physical chemistry . macmillan publishing company Inc 1974
5. Cordon . M.Barrow . physical chemistry 3rd edition. Mcgraw hill kogokuskal Ltd 1973.
6. Waller J. moore . physical chemistry. 3rd prontice – hall international . Inc . London. Tokyo . paris
7. G. heald A.G. smith . Applied physical chemistry . macmillan press Ltd 1974
8. A. J. mee. Physical chemistry. Fifth edition william heine monnlid. London 1954

المصادر والمراجع

1. Horace . D. Crock ford . john w. Nouel . H. wallace. Baird . Forrest . w. Getsen. Laboratory manual of physical . Chemistry – second edition . john willey and sons. 1975.
2. F. Daniels. J.W.Williams . poul Rahort A. Alberty. Daniel . Crownwedl. John E. Harriman. Experimental physical chemistry. 7th edition , Mc Graw hill , Kogak aush a Ltd. Tokyo 1970
3. Daniels. Alberty. F.R.A. Physical Chemistry. 4th edition john wiley and sons. Inc.1975

الاسبوع الاول

الغازات

خواص الغازات:

ان دراسة خواص اية مادة تمكننا من معرفة طبيعة تلك المادة و للغازات خواص تميزها من غيرها من حالات و من تلك الخواص :

1- الغازات تشغل كل حجم الاناء الذي يوضع فيه.

2- الغازات قابلة للانضغاط بسهولة .

3- معظم الغازات التي لا يتفاعل بعضها مع بعضها الاخر كيمياويا جيدة الامتزاج.

4- للغازات كثافات قليلة جدا مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة و الصلبة.

النظرية الحركية الجزيئية للغازات (Kinetic- Molecular Theory of gases):

من دراسة خواص الغازات يتبين ان للغازات قابلية على التقلص و التمدد الى درجة كبيرة و تدل هذه الخاصية على ان تغير حجم الغاز الناشئ من تبدل ضغطه و درجة حرارته على ان الغاز يتكون من دقائق صغيرة جدا و متباعدة مقارنة بالحالة السائلة او الصلبة و يتخلل الدقائق فراغ كبير بالنسبة لحجمها و ان هذه الدقائق في حالة حركة دائمة.

الدراسات و التجارب العلمية ادت الى الوصول الى ما يدعى بالنظرية الحركية الجزيئية للغازات و التي يمكن تلخيصها بالنقاط الرئيسية التالية:

1- تتكون الغازات من عدد كبير من الجزيئات المتناهية في الصغر.

2- تفصلها مسافات اكبر من حجم الجزئيات نفسها.

3- حجم الجزيئات مهمل إذا ما قورن بالحيز الذي يشغله وهذا يفسر انخفاض كثافة الغازات .

4- جزيئات الغاز في حركة مستمرة, وعشوائية في جميع الاتجاهات وفي مسارات مستقيمة وبسرعات مختلفة.

5- تصطدم الجزيئات مع بعضها ومع جدار الإناء الحاوي له بتصادم مرن (بدون خسارة في الطاقة)

6- لجزيئات الغاز طاقة حركة نتيجة لحركتها الدائمة والسريعة والعشوائية وتحسب من المعادلة التالية:- $KE = ½\, mv^2$ حيث m تمثل كتلة الجزيئة و v سرعته

7- تتغلب الطاقة الحركية للجزيئات على قوى التجاذب بينها وهي ضعيفة جدا ويمكن إهمالها

و تعمل زيادة درجة الحرارة على زيادة طاقة الغاز الحركية و بالتالي زيادة سرعة جزيئاته:

$$T \propto \frac{1}{2}\, mv^2$$

حيث T درجة الحرارة المطلقة.

و لو فرضنا ان الغاز متكون من مولات عددها n و تحت حجم و درجة حرارة ثابتين فان

$$T \propto \frac{1}{2} n M v^2$$

حيث M كتلة مول واحد من الغاز.

و نتيجة زيادة معدل سرعة الجزيئات تزداد التصادمات و بالتالي تزداد الضغط فاذا .

$$P \propto T$$

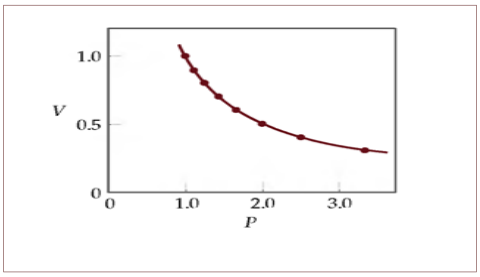
حيث P الضغط المسلط علة جدران الاناء.

و في الصفر المطلق فان الضغط يكون مساويا للصفر اي ان الطاقة الحركية تكون مساوية للصفر .

و من هذا يمكن الاستنتاج بان كل غاز (عدا الهليوم) يتحول الى مواد صلبة او سائلة قبل الوصول الى الصفر المطلق.

علاقة حجم الغاز بالضغط المسلط عليه (Boyle's Law) قانون بويل:

حجم كمية معينة من غاز محفوظ عند درجة حرارة ثابتة يتناسب عكسيا مع الضغط



$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$P\,V = cons\,tant$$

و ان العملية التي تكون فيها درج الحرارة ثابتة تعرف بالعملية الايزو ثرمية Isothermal process .

و عندما يتحول الغاز بعملية ايزوثرمية من الحالة الاولية الى الحالة النهائية فان:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

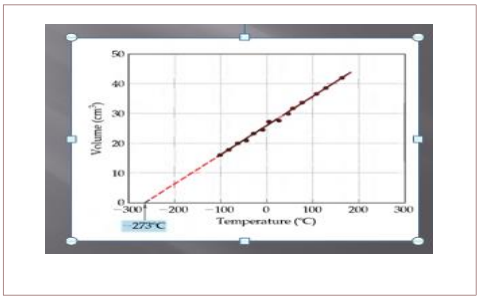
قانون شارل Charles's Law

حجم كمية معينة من الغاز عند ضغط ثابت يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة

$$V \propto T$$

$$V = C\,T$$

$$\frac{V}{T} = C$$



و عندما يتحول الغاز من الحالة الاولية الى الحالة النهائية فان:

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

$$\therefore \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

الأسبوع الثاني

قانون العام للغازات المثالية General law of ideal gas :

عند دمج قانوني بويل و شارل تنتج علاقة بين حجم و ضغط و درجة حرارة الغاز .

من قانون بويل $\boldsymbol{P_1 V_1 = P_2 V_2}$

$$\therefore \quad \boldsymbol{V_1 = \frac{P_2 V_2}{P_1}}$$

و من قانون شارل

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

$$\therefore \quad V_1 = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

و بتعويض V_1 :

$$\frac{P_2 V_2}{P_1} = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

و بصورة عامة

$$\frac{PV}{T} = constant = R$$

$$\therefore \quad PV = RT$$

و في حالة وجود n مول من الغازات فان $PV = nRT$

و هذه المعادلة الاخيرة هي المعادلة العامة للغاز المثالي الذي يخضع خضوعا تاما لقانوني بويل و شارل , اما بالنسبة للغازات غير المثالية (الغازات الحقيقية) فان هذا القانون يعطي قيما تقريبية و خاصة عندما يكون ضغط الغاز قليلا و درجة الحرارة عالية و بعيدا عن منطقة سيل الغاز.

R = ثابت الغاز = 0.082054 Lt . atm / K . Mol

$$= 82.054\ cm^3.\ atm/K\ .\ mol$$

$$= 8.314 J/K\ .\ mol$$

$$= 1.987\ cal/K\ .\ mol$$

فاذا القانون العام للغازات المثالية: "حجم كمية معينة من الغاز V في ضغط P يجب أن يساوى عدد مولات الغاز n في مقدار ثابت (ثابت الغاز) R في درجة الحرارة المطلقة K.

الغاز المثالي هو الغاز (بغض النظر عن نوعه) والذي تنطبق عليه الشروط التالية:

(1) حجم جزيئات الغاز مهملة بالنسبة للوعاء الذي يحتويه أي تحت ضغط منخفض.

(2) التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة.

(3) حركة جزيئات الغاز حركة عشوائية دون مؤثرات خارجية.

لهذا فإن الغازات الموجودة عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط يساوي الضغط الجوي تعتبر غازات تتصرف كغاز مثالي.

خليط الغازات Gas mixture (قانون دالتون):

ان العلاقة بين الضغط الكلي لخليط الغازات و الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط يمثل بقانون دالتون Dalton للضغوط الجزئية.

و ان الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط يعرف بان الضغط الذي يبذله الغاز كما لو كان وحده ليشغل كل حجم الخليط و في نفس الدرجة الحرارية .

فان حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية (الضغط الكلي لخليط الغازات هو مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له) .

$$P = P_1 + P_2 + \cdots$$

و لإيجاد الكسر المولي لأي غاز في الخليط :

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{P_i}{P}$$

من هذا يتضح بان الضغط الجزئي للغاز يساوي الضغط الكلي للخليط في الكسر المولي لذلك الغاز.

و لإيجاد الحجم الكلي : $V = V_1 + V_2 + \cdots$

الكسر المولي تكون مساوية للكسر الحجمي و مجموع الكسور المولية يساوي واحد اي مجموع الكسور الحجمية يساوي واحد .

$$\sum X_i = \sum V_i = 1$$

الكثافة و الوزن الجزيئي للغاز The density and molecular weight of a gas :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{W}{M}$$

$$\therefore \ PV = \frac{W}{M}RT$$

$$\therefore \ PM = \frac{W}{V}RT$$

$$\therefore \ PM = \rho RT$$

$$\therefore \ M = \frac{\rho}{P}RT$$

خليط من الغازات المثالية Mixture of ideal gases :

في حالة وجود الغازات الثلاثة معا فان الضغط الكلي حسب قانون دالتون :

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

يمكن تطبيق المعادلة العامة للغاز المثالي لكل غاز شاغل حجم الاناء:

$$P_1V = n_1RT$$
$$P_2V = n_2RT$$
$$P_3V = n_3RT$$

و للغاز الكلي:

$$PV = nRT$$

و بقسمة اية معادلة للغازات الثلاثة على المعادلة الاخيرة:

$$\frac{P_1V}{PV} = \frac{n_1RT}{nRT}$$

$$\therefore \quad P_1 = \frac{n_i}{n}P$$

$$\therefore P_1 = X_1P$$

اسئلة على الغازات المثالية

1- 560 cm^3 من ثاني اوكسيد الكاربون وزنه 1 gm في درجة الحرارة و الضغط معينين و غاز اخر وزنه 1.5 gm يشغل حجما مقداره 880 cm^3 و في نفس الدرجة الحرارية و الضغط . اوجد الوزن الجزيئي لهذا الغاز المجهول؟

2- 10 Lit من غاز الاوكسجين في اسطوانة تحت ضغط 100 atm و اريد مليء اسطوانات صغيرة , حجم كل منهما 0.4 Lit و تحت ضغط 20 atm , احسب:

أ- نسبة الاوكسجين المستعملة لهذه العملية من اسطوانة ذات سعة 10 Lit ؟
ب- كم اسطوانة صغيرة تكفي لهذه العملية؟
على فرض ان درجة الحرارة ثابتة و ان الغاز يسلك سلوكا مثاليا؟

3- اناء حجمه 500cm^3 يحتوي على غاز A الذي يسلط ضغطا مقداره 76 mmHg في صفر درجة مئوية و اناء اخر حجمه 800 cm^3 من غاز B الذي يسلط ضغطا قدره 152 mmHg , ربط الانائين , فما هو الضغط الكلي للنظام تحت صفر درجة مئوية؟

4- خليط متكون من 0.15 gm من الهيدروجين و 0.7 gm من النتروجين و 0.34 gm من الامونيا تحت ضغط كلي مقداره 1 atm و تحت 27^0C احسب:

أ- الكسر المولي لكل غاز .
ب- الضغط الجزيئي لكل غاز.
ج- الحجم الكلي.

5- ما درجة حرارة الاثيلين C_2H_4 في درجات المئوية و الذي كثافته في 740 mmHg مساوية لتلك التي لغاز النتروجين تحت 50^0C و ضغط 783 mmHg ؟

انتشار الغازات Diffusion of gases (قانون كراهام):

الغازات تنتشر وتملئ كل الاناء الذي يشغله الغاز و في كل الاتجاهات و حتى ضد الجاذبية الارضية .

ان عملية انتشار الغاز خلال الحواجز التنافذية او خلال انابيب ضيقة جدا تدعى بالتنافذ effusion و يمكننا ان نطلق على الغاز بان سهل النضوح و ان معدل انتشار الغاز او التنافذ يعتمد على كثافة الغاز و هذه العلاقة تدعى بقانون كراهام في الانتشار و ينص على ان معدل الانتشار او التنافذ للغاز يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافته بثبوت درجة الحرارة و الضغط.

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

و بما ان كثافة الغاز تتناسب طرديا مع الوزن الجزيئي لذلك الغاز فان:

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

ان الوقت اللازم لهذا الحجم من الغاز للمرور خلال الثقب تتناسب تناسبا عكسيا مع معدل الانتشار او التنافذ لذلك الغاز :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{D_1}{D_2}$$

و بالتعويض

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

فرضية افوكادرو Avogadro's hypothesis :

يتبين من هذه الفرضية العلاقة بين كمية الغاز معبرة بالمول الغرامي و بين الحجم اللازم لهذه الكمية و تحت ظروف ثابتة من الضغط و درجة الحرارة و قد اكتشف بان في اية درجة حرارية و ضغط معينين فان حجم الغاز تتناسب طرديا مع كمية الغاز بالمول الغرامي .

اي ان عدد مولات المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على الحجم نفسه عند تساوي الضغط و درجة الحرارة .

و لكن المول الواحد من الغازات المختلفة يحتوي على عدد افوكادرو 6.02×10^{23})(من الجزيئات.

فاذا يمكن تبديل مصطلح عدد المولات بالجزيئات فان فرضية افوكادرو تنص على:

(الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على عدد متساوي من الجزيئات عند تساوي الضغط و درجة الحرارة).

الغازات الحقيقية Real gases :

قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

و لكن عند زيادة الضغط و تقليل درجة الحرارة فان المعادلة السابقة تصبح عاجزة عن تمثيل الغاز بصورة صحيحة و هذا الغاز يسمى بالغاز الحقيقي و يمكن تحويل المعادلة السابقة بإضافة حدود اخرى اليها لاستعمالها في حالة الغازات الحقيقية .

الغازات المثالية تخضع لقانون بويل و الذى ينص على انه حاصل ضرب الضغط في الحجم كمية ثابتة و هو $22.414 \times 10^{-3}\ m^3$ و تحت كل الضغوط و لكن نلاحظ بان القيمة ليست ثابتة في الغازات الحقيقية .

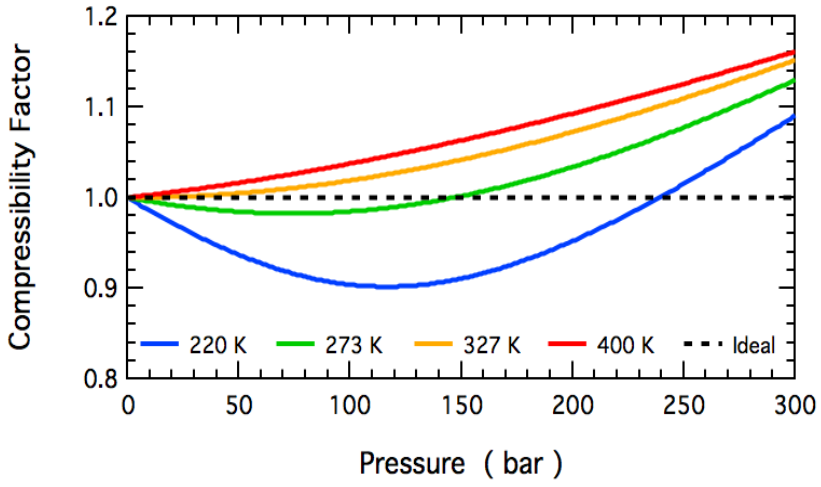
في الغاز المثالي :

$$\frac{PV}{nRT} = 1$$

و قيمة هذه النسبة تسمى بمعامل الانضغاطية compressibility factor (Z) فاذا للغازات الحقيقية :

$$\frac{PV}{nRT} = Z$$

$$\therefore \quad PV = ZnRT$$



إسالة الغازات :

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. و العامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لايمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

و قيمة Z يعتمد على طبيعة الغاز اي على ضغطه و درجة حرارته و ظروفه الحرجة.

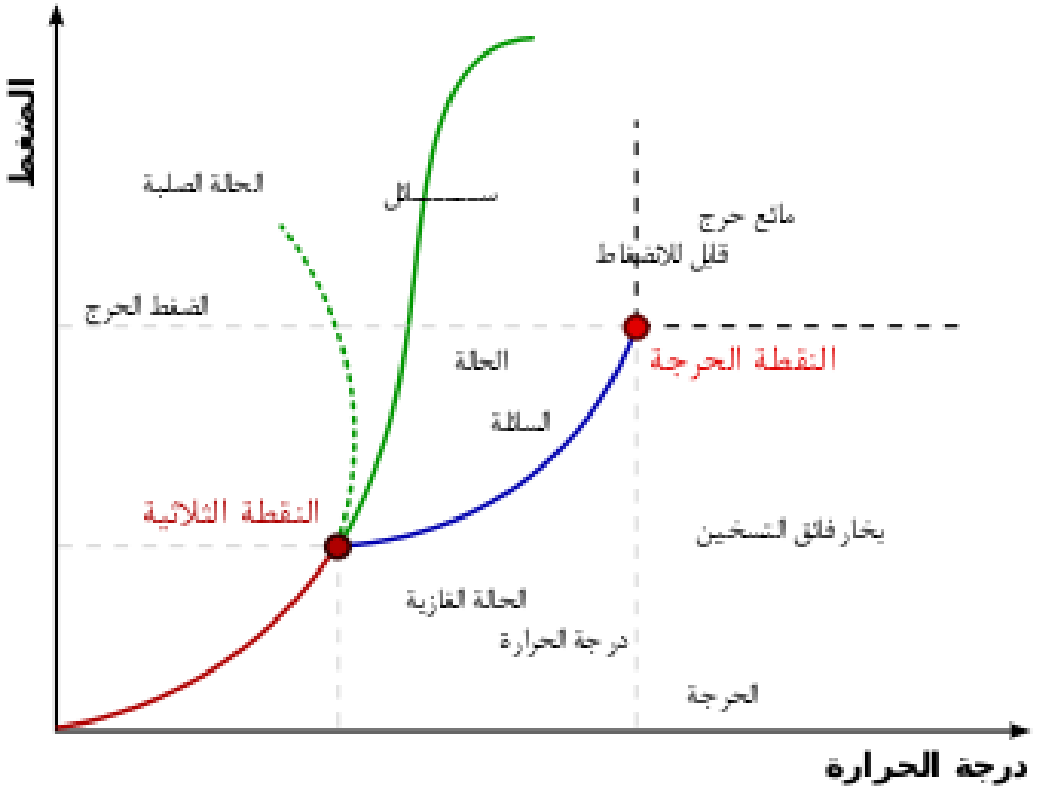
$$Z = f(P_r\ ,\ T_r)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c}$$

النقطة الحرجة (critical point) حسب المفهوم العلمي في الكيمياء الفيزياوية هي النقطة من الضغط و درجة الحرارة التي لا يوجد فيها فواصل واضحة بين حالات المادة.

درجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature) هي درجة الحرارة التي عندها تتساوى خواص السائل مع خواص بخاره حيث يضيع السطح الفاصل بينهما.

درجة الحرارة الحرجة التي فوقها لا يمكن أن توجد الحالة السائلة للمادة مهما كان الضغط المطبق عليها، وتكون المادة في حالة بين الحالة السائلة والحالة الغازية، بدون سطح فاصل بينهما.



اوجد العالم فان درفال Vander walls معادلة لانحراف عن السلوك المثالي اي الغازات الحقيقية:

لواحد مول $\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=nRT$

عندما $n \neq 1$ $\left(P+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$

$$P_c=\frac{a}{27\,b^2} \qquad T_c=\frac{8\,a}{27\,R\,b}$$

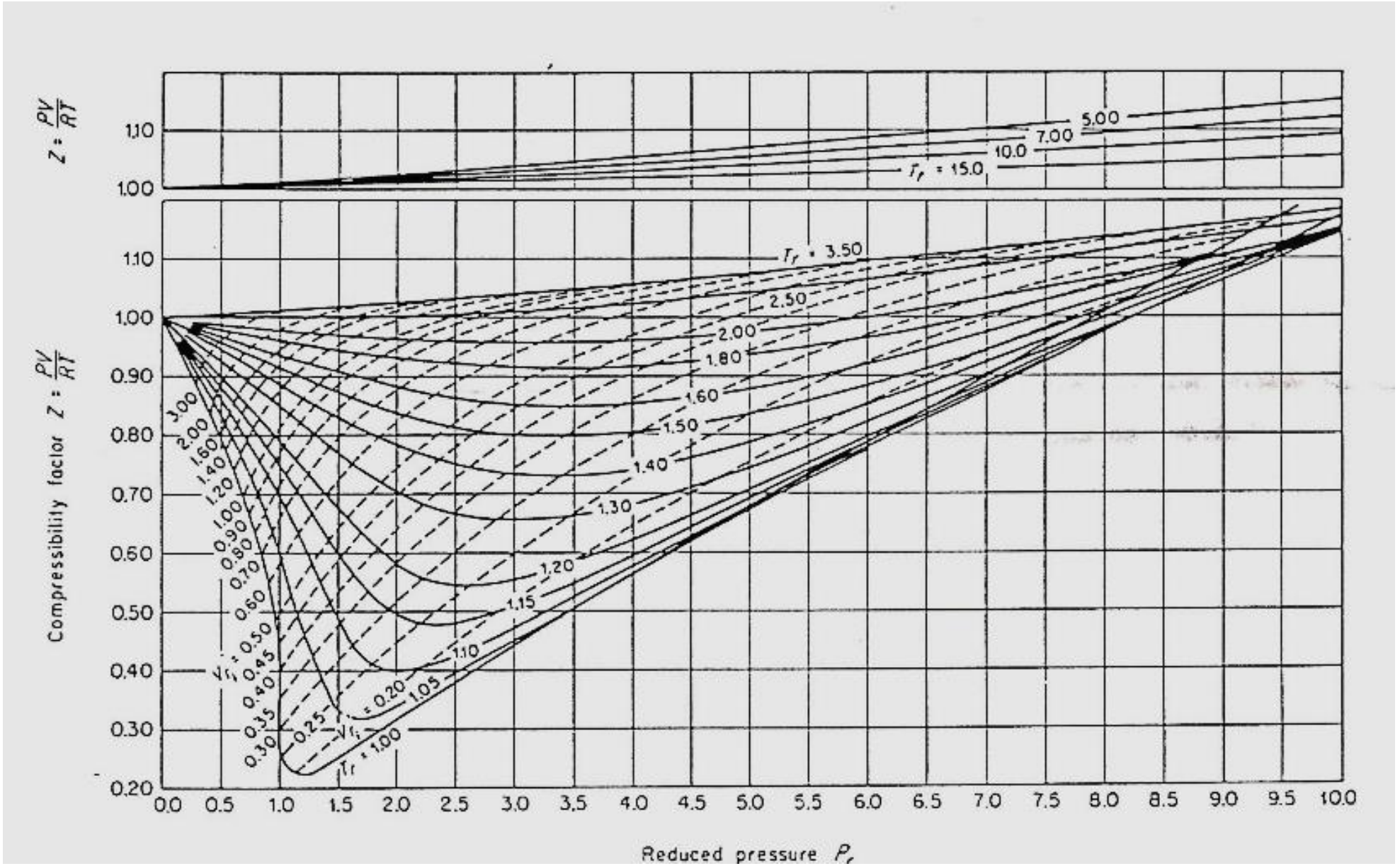
$$a=\frac{27\;T_c^2\;R^2}{64\;\;P_c} \qquad b=\frac{T_c\;R}{8\;\;P_c}$$

Table 3-3. Critical Values for Some Gases
(Courtesy of Fischer & Porter)

Gas	Mol. Wt.	Formula	T_c (°F)	P_c (psia)	T_c (°C)	P_c (kPa)
Acetic Acid	60	CH_3COOH	1071	840	595	5792
Acetylene	26	C_2H_2	556	911	309	6280
Air	(29)	———	239	547	133	3770
Ammonia	17	NH_3	730	1640	405	11310
Argon	40	A	272	705	151	4860
Benzene	78	C_6H_6	1011	702	562	4840
Butane	58	C_4H_{10}	765	551	425	3800
Carbon Dioxide	44	CO_2	548	1072	304	7390
Carbon Monoxide	28	CO	239	507	133	3500
Carbon Tetrachloride	154	CCl_4	1001	661	556	4560
Chlorine	71	Cl_2	751	1118	417	7709
Cyclohexane	84	C_6H_{12}	997	594	554	4100
Decane	142	$C_{10}H_{22}$	1115	312	619	2150
Ethane	30	C_2H_6	550	708	305	4880
Ethanol	46	C_2H_5OH	929	927	516	6390
Ethyl Chloride	64.5	C_2H_5Cl	829	764	460	5270
Ethyl Ether	74	$C_4H_{10}O$	839	522	466	3600
Ethylene	28	C_2H_4	509	748	283	5160
Helium*	4	He	(24)	(151)	(13.3)	(1050)
Heptane	100	C_7H_{16}	972	377	540	2600
Hexane	86	C_6H_{14}	914	436	508	3010
Hydrogen*	2	H_2	(74)	(306)	(41)	(2110)
Hydrogen Chloride	36.5	HCl	584	1200	324	8270
Hydrogen Cyanide	27	HCN	822	735	457	5070
Methane	16	CH_4	343	673	191	4640
Methanol	32	CH_3OH	924	1450	513	10000
Methyl Chloride	50.5	CH_3Cl	749	967	416	6670
Neon*	20	Ne	(95)	(498)	(52)	(3430)
Nitric Oxide	30	NO	323	955	179	6590
Nitrogen	28	N_2	227	492	126	3390
Nonane	128	C_9H_{20}	1072	336	596	2320
Octane	114	C_8H_{18}	1025	362	569	2500
Oxygen	32	O_2	278	730	154	5030
Pentane	72	C_5H_{12}	847	486	470	3350
Propane	44	C_3H_8	666	617	370	4250
Propanol	76	C_3H_7OH	914	779	508	5370
Propylene	42	C_3H_6	658	662	365	4562
Sulfur Dioxide	64	SO_2	775	1142	430	7870
Sulfur Trioxide	80	SO_3	885	1228	491	8470
Toluene	92	C_6H_7CH	1069	612	594	4220
Water	18	H_2O	1165	3206	647	22100

*Pseudo-critical values shown.

Gas	Formula	MW	Density **	Freezing Temp	Boiling Temp	Critical Temp	Critical Pressure	Critical Density	Thermal Conductivity **	Dynamic Viscosity **
			kg/m^3	Deg K	Deg. K	Deg. K	x 10^5 Pa	kg/m^3	(mW/m.K)	µP
Acetylene	C_2H_2	26.04	1.173	192.44(melt) 189 (subl.)	189.04	308.36	61.39	230.41	21.3	10.22
Air		29	1.293	59.15	78.67	132.45	37.7	316.56	24.1	181
Ammonia	Nh_4	17	0.77	83.84	87.32	150.1	112.8	235.29	24.2	10.13
Argon	Ar	39.95	1.783	84	87	151	48.98	531	16.2	223
n-Butane	C_4H_{10}	58.1	2.672	134.9	272.69	425.22	37.97	227.95	13.77	69.02
Carbon Dioxide	CO_2	44	1.977	194,7 sublimes	**	304	74	460	14.5	147
Carbon Monoxide	CO	28.01	1.25	68.19	81.74	132.96	34.99	270.27	24.6	177.5
Chlorine	Cl_2	70.9	3.214	172.16	239.16	417.19	77.1	571.43	8.034	123
Ethane	C_2H_6	30.07	1.356	90.39	184.59	305.06	48.8	203	21.18	93.76
Ethylene	C_2H_4	28.05	1.26	104.04	169.45	282.2	50.4	214.13	17.97	93.76
Helium	He	4.03	0.178	1.89	4.26	5.24	2.3	69.93	146	187
Hydrochloric Acid	HCl	36.5	1.639	159	188	324	83.1	450.45	13.43	134
Hydrogen	H_2	2.02	0.09	14	20.4	33.23	13	31.4	168.4	88
Hydrogen Sulphide	H_2S	34.1	1.538	187.7	212.8	373.57	89.63	346.02	12.65	11.71
Methane	CH_4	16	0.716	90.71	111.7	190.6	46.04	161.58	30.01	103.3
Methyl Chloride	CH_3Cl	50.5	2.308	175.49	248.97	416.29	66.8	352.86	179.2	100.4
Natural Gas		19.5	0.862							
Neon	Ne		0.902	24.59	27.13	44	26.53	483.79	46.11	297
Nitric Oxide	NO	30	1.389	112.19	121.42	180.19	64.8	518.13	23.69	178
Nitrogen	N_2	28	1.25				33.9	311	24.3	174
Nitrous Oxide	N_2O	44	1.978	182.37	184.71	309.61	72.45	451.67	15.52	134.9
Oxygen	O_2	32	1.429	54	90	154	50.4	430	24.4	200
Propane	C_3H_8	44.1	2.019	85.56	231.15	369.86	42.49	220.36	15.91	75.98
Sulphur Dioxide	SO_2	64.1	2.927	200.04	263.17	430.79	78.84	524.93	8.42	117.9


Compressibility factor $Z = \frac{PV}{RT}$
$Z = \frac{PV}{RT}$
1.10
1.00
T_r = 15.0
10.0
7.00
5.00
1.10
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
T_r = 3.50
2.50
2.00
1.80
1.60
1.50
1.40
1.30
1.20
1.15
1.10
1.05
T_r = 1.00
V_r = 0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
0.45
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90
1.00
1.20
1.40
1.60
2.00
3.00
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 9.5 10.0
Reduced pressure P_r

اسئلة على الغازات الحقيقية

1- احسب ضغط الامونيا المتولد من مولين و الذي يشغل حجما مقداره 5 lit و تحت درجة 27^0C بطريقتين معادلة فاندرفالز و معادلة الغاز المثالي؟

2- احسب الوزن الجزيئي لغاز يزن 0.574 gm شاغلا حجما قدره 548 lit تحت 22^oC و ضغط 740 mmHg ؟

3- احسب حجم الخزان اللازم لخزن 250 kg من غاز النيتروجين تحت ضغط قدره 8.68 atm و درجة حرارية قدرها 25^oC باستعمال :

أ- القانون العام للغاز المثالي. ب- معامل الانضغاطية.

4- أ- باستعمال معادلة فاندرفالز احسب الضغط المسلط على 100 gm من غاز CO_2 الموجودة في اناء حجمه 5 lit و في درجة 40^oC ؟

ب- قارن تلك القيمة مع القيمة المحسوبة في حالة كون الغاز مثاليا؟

5- تحت 0^oC و ضغط 100 atm , احسب وزن الاوكسجين اللازم لملئ اسطوانة سعتها 100 lit منه مستعملا طريقة العامل Z ؟

الاسبوع الخامس و السادس

ديناميكا الحرارية

Thermodynamic

وهو فرع من فروع الكيمياء الفيزياوية و يبحث عن خواص النظام في حالة التوازن اي تتعلق فقط بالحالات الابتدائية و النهائية للنظام و لا تعتمد على الحالات الوسطية للوصول الى حالة التوازن النهائية . و تعني كلمة الديناميكا الحرارية بانها دراسة جريان الحرارة , و بما ان الحرارة نوع من انواع الطاقة فان الديناميكا الحرارية تبحث في انتقال الطاقات المختلفة من شكل الى اخر و طرق الوصول و الاستفادة من هذا الانتقال.

و ممكن تعريفها بانها هو دراسة العلاقات بين الطاقة الحرارية والشغل وخواص المادة، ويدرس التحول المتبادل بين الطاقة الحرارية والشغل – ومكائن التحويل، حيث تستعمل الموائع باعتبارها وسطاً عاملاً .وإن هذا العلم لا يدخل في بناء المادة أو تركيبها الداخلي.

الشغل work :

يعرف الشغل الميكانيكي (Mechanical Work) بأنه حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز (w) .

$$W = F \,.\, \Delta L$$

حيث (W) هو الشغل الناتج من تأثير قوة قدرها (F) على النظام مسافة قدرها (Δ L) .

مثال : تمدد غاز موجود داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحة سطحه (A) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة .

شكل يوضح تمدد الغاز ضد ضغط خارجي (P) :

عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى أعلى ضد ضغط مضاد قدره (P) معاكس لاتجاه التغير منجزا شغلا ضد المحيط . وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة :

$$P = \frac{F}{A} \qquad \therefore \quad F = P \,.\, A$$

وعليه يكون الشغل المنجز نتيجة للتمدد هو :

$$W = P \,.\, A \,.\, \Delta L$$

وبما أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لاتجاه القوة ، فأن التغير في الحجم (Δ V) يساوي حاصل ضرب مساحة المقطع (A) في الإزاحة (Δ L) مسبوقا بإشارة سالبة :

$$\Delta V = -A \,.\, \Delta L$$

وعليه يكون الشغل المنجز :

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

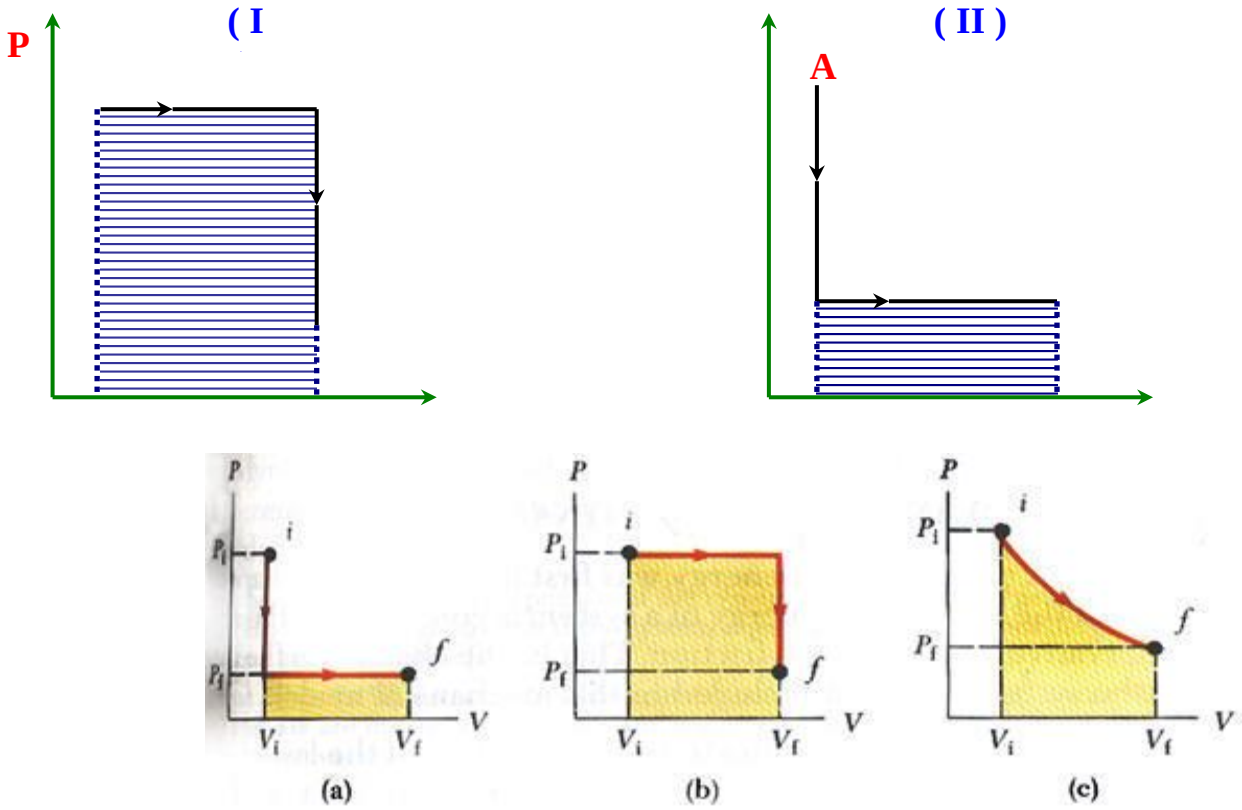
حيث V_1 تساوي الحجم الابتدائي للغاز ، V_2 تساوي الحجم النهائي للغاز .

وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل شغلا 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 .

- إذا كانت قيمة (P) موجبة فأن الشغل يعطى حسب المعادلة .
- إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز، فأن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون($V_2 > V_1$) وعليه تكون قيمة (W) سالبة أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط .
- إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فأن الغاز ينكمش وتصبح (V2 < V1) وتكون قيمة (W) موجبة ، أي أن المحيط عمل شغلا على النظام .

رسم بياني يوضح إعتماد الشغل على مسار التغير



مثال : إذا تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة (25º C) من الحجم 2 لتر إلى الحجم 5 لترات عند ضغط ثابت ، أحسب الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز :

أ - ضد الفراغ ب - ضد ضغط ثابت مقداره ثلاث جو .

الحل : أ - بما أن الضغط المضاد يساوي صفر وحسب معادلة الشغل :

$$W = - P (V_2 - V_1) = 0 (5 - 2) = \text{Zero}$$

ب - عندما يكون الضغط المضاد يساوي ثلاث جو :

$$W = - P (V_2 - V_1) = - 3 (5 - 2) = - 9 \text{ atm. L}$$

$$= -9 \text{ atm. L} \times 101.3 = 911.7 \text{ J}$$

مثال : إذا علمت أن التغيرات الكيميائية التالية تحدث عند ضغط ثابت :

1 - $Sn_{(s)} + 2\,F_{2(g)} \rightarrow SnF_{4(s)}$

2 - $AgNO_{3\,(aq)} + NaCl_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3\,(aq)}$

3 - $C_{(s)} + O_2\,(g) \rightarrow CO_{2\,(g)}$

4 - $SiI_{4\,(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2\,I_{2\,(g)}$

حدد في كل حالة هل الشغل يعمل من : قبل النظام على المحيط : المحيط على النظام أو أن كمية الشغل قليلة ويمكن إهمالها .

الحل : 1 - في الحالة الأولى يقل حجم النظام لذلك فأن الشغل يعمل على النظام من قبل المحيط .

2 - يمكن إهمال الشغل لأنه لا توجد مواد غازية متفاعلة أو ناتجة .

3 - التغير في الحجم يساوي تقريبا صفر ، لتساوي عدد المولات الغازية في النواتج والمتفاعلات وعليه يمكن إهمال الشغل أو كميته تساوي الصفر .

4 - هنالك تمدد ، لذلك فأن النظام يعمل شغلا على المحيط .

مثال : أحسب الطاقة بوحدة السعر الحراري المطلوبة لزيادة حجم مادة بمقدار $1.0\ cm^3$ والتي تكون معاكسة لضغط قدره واحد جو ؟

الحل : الشغل المبذول عندما تتمدد المادة يحسب من المعادلة : $W = P\,\Delta V$

$P = 1.0\ atm. = 1.013 \times 10^6\ dynes / cm^2 \qquad \Delta V = 1.0\ cm^3$

$W = 1.013 \times 10^6 \times 1 = 1.013 \times 10^6\ dynes / c^2m\ (\ erg\ )$

لتحويل الوحدة إلى السعر الحراري نقسم على 4.2×10^7

$W = 1.013 \times 10^6 / 4.2 \times 10^7 = 0.0242\ cal$

مثال : أحسب الشغل المبذول عندما تذوب 50 جرام من الحديد في حمض الهيدروكلوريك عندما يجرى التفاعل : أ - في إناء مغلق ب - في إناء مفتوح

الحل : معادلة التفاعل : $Fe_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow FeCl_{2\,(aq)} + H_{2\,(g)}$

واحد مول من الغاز ينتج من تفاعل واحد مول من الحديد وعند إهمال الحجم الأصلي للنظام:

$$P\,\Delta V = PV = n\,RT$$

أ - عندما يكون الإناء مغلق لا يتمدد الغاز $W = - P\,\Delta V = 0$

ب - عندما يكون الإناء مفتوح $W = - P\,\Delta V = - n_{H2}\,RT$

عدد مولات الهيدروجين = عدد مولات الحديد = $50 / 56 = 0.89$ مول

$R = 8.314\ J / K\,mol$, $T = 298\ K$

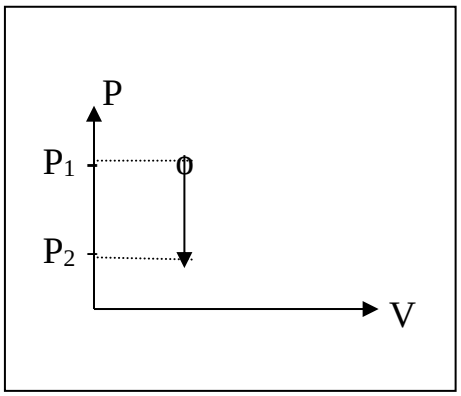
$W = 0.89 \times 8.314 \times 298 = 2.2\ K\,J$

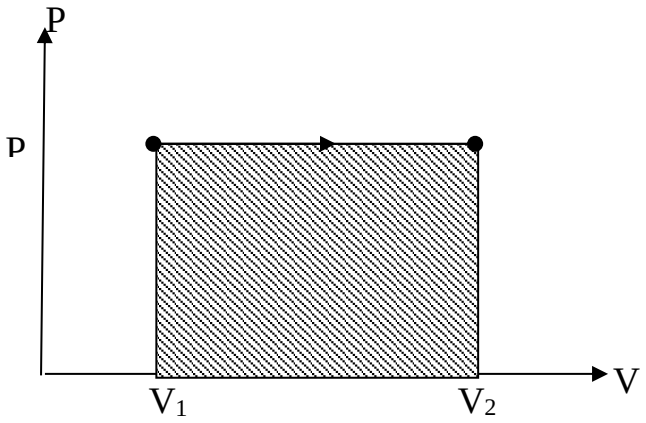
الشغل المبذول عند ثبوت الحجم : $(\Delta V = 0)$

- $W = P\,\Delta V = 0$

الشغل المبذول عند ثبوت الضغط :

- $W = P\,(V_2 - V_1)$





بعض التعاريف المهمة:

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) : هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي.

بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط قسمت الأنظمة إلى ثلاث أنواع :

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

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

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

خواص النظام (Properties of a System)

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :

ا- خواص شاملة (Extensive Properties) وهي 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 .

ب- خواص مركزة (Intensive Properties) وهي 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 ثلاث أنواع :

أ - الاتزان 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 يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن .

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 نظام ثالث فأن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

يحدث التغير في حالة النظام عند ظروف مختلفة ، نلخصها في الأتي :
العملية الاديباتيكية (Adiabatic Process) وهي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط .

العملية الأيزوثيرمية (Isothermal Process) هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية) .

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

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

العملية الدائرية (Cyclic Process) هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكل دائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية) .

الطاقة energy :

ان طاقة الجسم تعرف بانها قابلية الجسم لانجاز شغل و هذه الطاقة تكون على عدة اشكال :

- الطاقة الحركية kinetic energy نتيجة لحركة الجسم .
- الطاقة الكامنة potential energy نتيجة لموضع الجسم.
- الطاقة الحرارية thermal energy .
- طاقة كهربائية electrical energy .
- طاقة كيمياوية chemical energy .

و ان لكافة انواع الطاقة وحدات الكتلة مضروبة في وحدة مربع الطول و مقسومة على مربع وحدة الزمن.

$$\frac{mass \times area}{time^2}$$

و هناك ميل طبيعي لتحويل الطاقات , بعض الامثلة :

- الطاقة الكيمياوية الى الطاقة الحرارية نتيجة التفاعل الكيمياوي.
- الطاقة الكهربائية الى الطاقة الحرارية نتيجة سريان التيار الكهربائي خلال مقاومة.
- الطاقة الميكانيكية الى الطاقة الحرارية نتيجة الاحتكاك.

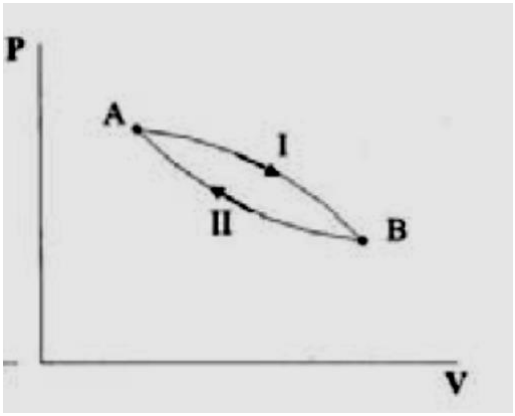
ان وحدات الطاقة هي:

$$calory = 4.18\,J$$
$$Joule = 10^7$$

و لقد بينت التجارب بان كمية معينة من الشغل تعطي دائما الكمية نفسها من الحرارة و ليس العكس.
و وجد ايضا بان كمية الطاقة في الكون ثابتة .
و قد استنتج القانون الاول للثرموداينمك من قانون حفظ الطاقة من ان الطاقات الكلية للنظام و المحيط يبقى ثابتا بالرغم من تغيرها من شكل لاخر.

الطاقة الداخلية internal energy (U):

اذا تحول نظام من حالة A الى حالة B ثم بالعكس من B الى A اي ان النظام عاد الى حالته الاصلية فان حسب القانون الاول للثرموداينامیك التغير الكلي لطاقات المسار الاول هي نفسها للمسار الثاني و اذا لم يتساو فان حركة مستقرة غير اعتيادية في حركة الالكترونات و الذرات مثلا تكون واضحة في النظام.



و ان زيادة الطاقة نتيجة تغير المسار من حالة A الى حالة B هي ΔU و ان :

$$\Delta U = U_B - U_A$$

الطاقة الداخلية عبارة عن كمية الطاقة التي تعتمد على الضغط , الحجم و درجة الحرارة و التي تشتمل على عدة عوامل معقدة مثل التجاذب بين الجزيئات و حركة الالكترونات و الذرات و الجزيئات وان الطاقة الداخلية للنظام تعتمد على درجة الحرارة و الحجم لذلك النظام . و ان تغير الطاقة الداخلية للغاز عندما تتغير درجة الحرارة من T_1 الى T_2 تكون مساوية لـ :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} Cv \ dT$$

حيث ان Cv السعة الحرارية تحت حجم ثابت.

العلاقة بين الطاقة الداخلية , الشغل و الحرارة (القانون الاول للثرموداينميك):

العملية	اتجاه	الشغل	الحرارة
تمدد	من النظام الى المحيط	سالب	موجب (امتصاص)
انكماش	من المحيط الى النظام	موجب	سالب (انبعاث)

$$\Delta U = Q - W$$

و بما ان حسب قانون الاول الطاقة الداخلية للنظام قبل اجراء العملية و بعدها مساوية اي ان :

$$U_2 = U_1$$
$$\therefore \Delta U = 0$$

اي ان الشغل الممتص يساوي الحرارة الممتصة:

$$\therefore \quad Q = W$$

و هذه المعادلة صحيحة عندما العملية تكون تحت درجة حرارية ثابتة (ايزوثيرم).

العمليات العكسية reversible process :

يطلق على العملية انها عكسية عند بقاء خواص ذلك النظام في كل لحظة متجانس خلال العملية. ان العمليات العكسية هي غير حقيقة ولكنها عملية مثالية. وتكون العمليات الحقيقة دائماً غير عكسية. ان فكرة العملية العكسية ذات فائدة كبيرة جداً ومن الممكن مقارنتها بمضامين اخرى مثل الغازات المثالية والاسلاك العديمة الوزن والبكرات العديمة الوزن في الميكانيك.

ولو اخذنا مثال على وضع سائل في اسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن و الاحتكاك ثم وضعنا في مستودع كبير عند درجة غليان السائل.

فان الشغل المبذول من النظام :

$$W = P \,.\, \Delta V$$

و من السلوك المهم في العمليات العكسية هو ثبوت درجة الحرارة اي انها عمليات ايزوثرمية , و ان الشغل اللازم لتحويل الحالة في هذه العملية يدعى بالشغل الاكبر maximum work .

فان يمكن ان تعرف العملية العكسية بانها العملية التي يمكن عكسها في اية لحظة باحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة او الضغط او اية متغيرات اخرى.

و في حالة عودة النظام الى الحالة الاصلية التي كان عليها فان هذه العملية التي تتضمن سلسلة من التغييرات تنتهي باعادة النظام الى حالته الاصلية تسمى بالدورة (cycle) و ان الدورة العكسية هي التي تتم بتاثير تغيرات متناهية في الصغر بحيث يكون النظام و المحيط في اية لحظة في حالة توازن دائما.

الشغل الاكبر لعملية ايزوثرمية تمددية للغاز:

maximum work in isothermal expansion of a gas:

لنفرض وجود غاز ما داخل اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك و الوزن و موضوعة في حوض درجة حرارته ثابتة (T) , فاذا انخفض الضغط الخارجي بكمية صغيرة (dP) فان الغاز يتمدد بكمية صغيرة (dV) و عند هذا التمدد فان ضغط الغاز في الاسطوانة يقل حتى يتساوى مع الضغط الخارجي لتعود حالة التوازن الى ما كانت عليه قبل انخفاض الضغط الخارجي , و عند ئذ يتوقف المكبس عن الصعود . و اذا انخفض الضغط مرة ثانية فان حجم الغاز يزداد مرة ثانية بمقدار (dV) و هكذا لعمليات متتالية , و في كل عملية صغيرة من تمدد الغاز فان الشغل المبذول يكون مساويا لحاصل ضرب الضغط الخارجي في الزيادة الصغيرة في الحجم:

$$W = P \,.\, dV$$

و بعد اشتقاق المعادلات فان:

$$W_{max.} = W_{rev.} = n\,R\,T\ \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{max.} = W_{rev.} = n\,R\,T\ \ln\frac{P_1}{P_2}$$

الانثالبية (enthalpy) :

عندما تكون الشغل المنجز تحت ضغط ثابت فان:

$$H = U + PV$$

يعرف الانثالبي : Enthalpy بانه دالة حالة ثرموديناميكية تمثل كمية الحرارة الممتصة او المتحررة المقاسة بثبوت الضغط ويرمز لها بالرمز H وللتغير بالرمز ΔH . تسمى محصلة الحرارة المنبعثة والممتصة لتفاعل معين تحت ضغط ثابت بحرارة التفاعل .

ملاحظة : قيم التغير في الانثالبية تخبرنا هل ان التفاعل الكيميائي باعث للحرارة ام ماص لها.

$$\Delta Hr = H_{Products} - H_{Reacts}$$

تغير ΔH موجب الإشارة : فيكون تفاعل يمتص الحرارة ،endothermic

تغير ΔH سالب الإشارة : فيكون تفاعل طارد للحرارة ،exothermic

التفاعل ماص للحرارة : هو التفاعل الذي يصاحبه امتصاص حرارة من المحيط وقيمة التغير الانثالبي له (ΔHr) موجبة اي اكبر من صفر.
التفاعل الباعث للحرارة : هو التفاعل الذي يصاحبه تحرر حرارة الى المحيط وقيمة التغير الانثالبي له (ΔHr)سالبة اي اقل من صفر.

لا يمكن قياس الإنثالبي الكلي H لنظام. ولكننا نستخدم التغير في الإنثالبي ΔH وهي كمية يمكن قياسها والاستفادة بها أكثر من تعيين قدرها المطلق.

ويعتبر التغير في الإنثالبي ΔH لنظام هو الشغل الغير ميكانيكي الذي نمد به النظام أو كمية الحرارة التي نعطيها للنظام.

وعند ثبات الضغط تكون ΔH مساوية للتغير في الطاقة الداخلية ΔU للنظام بالإضافة إلى كمية الشغل التي يؤديها النظام ويعطيها إلى الوسط المحيط وهذا يعني أنه خلال تفاعل كيميائي يكون التغير في الإنثالبي مساويا لكمية الحرارة التي ينشرها النظام (أو كمية الحرارة التي يمتصها النظام) في الوسط المحيط.

السعة الحرارية heat capacity :

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الجسم درجة مئوية واحدة .و بما ان توجد حرارة ممتصة تحت حجم ثابت او تحت ضغط ثابت لذا توجد نوعين من السعة الحرارية C_p , C_v و العلاقة بينهما :

$$C_p - C_v = R$$

هذه العلاقة صحيحة في حالة الغاز مثالي.

$$C_v = \frac{3}{2}R \qquad C_p = \frac{5}{2}R$$

و ان النسبة بين C_p , C_v :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.67$$

و لحساب السعة الحرارية الممتصة عند رفع درجة الحرارة للغاز :

$$C_p = a + bT + cT^2$$

العمليات الاديباتيكية Adiabatic process :

في الديناميكا الحرارية، العملية الأديباتيكية أو اللاتبادلية هو الإجراء الديناميكي الحراري التي لا يوجد فيها تبادل حراري بين المنظومة والوسط المحيط. أي أنه معزول حراريا أي $Q=0$ فان قانون الاول للثرموداينميك يصبح:

$$\Delta U = -W$$

و في حالة تغير الضغط و الجم لغاز مثالي اديباتيكيا من الحالة البدائية الى الحالة النهائية فان:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \qquad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

مسائل محلولة

1- صمام اسطوانة تحتوي على (15 Lit) من غاز مثالي في (10 atm.) و (25^oC) انفتح الى الجو حيث الضغط الجوي (760 mmHg) و (25^0C) . فكم الشغل المنجز في هذه العملية في حالة :
أ- عملية ثابتة درجة الحرارة .
ب- عملية ثابتة كمية الحرارة.

2- ما هو اكبر شغل تحصل عليه من عملية تمدد عكسية ثابتة درجة الحرارة لمول واحد من غاز مثالي في صفر درجة مئوية و من حجم اولي قدره ($2.24 \times 10^{-3}\ m^3$) الى حجم نهائي ($22.4 \times 10^{-3}\ m^3$) ؟

3- غاز تحت ضغط مقداره $2 \times 10^5\ N/m^2$ و درجة 25^oC ملء اسطوانات حجم كل منها $0.35\ m^3$ و ضغط $1.5 \times 10^6\ N/m^2$, احسب درجة حرارة الغاز في الاسطوانة.

4- خزان يحتوي على 20 Lit من غاز النيتروجين المضغوط في 10 atm. و 25^oC . احسب اعلى شغل تحصل عليه عندما يسمح للغاز بالتمدد الى ضغط جوي واحد عندما تكون العملية ثابتة درجة الحرارة و عندما تكون ثابتة كمية الحرارة.

الاسبوع الحادي عشر
الكيمياء الحرارية

الكيمياء الحرارية :

كلمة كيمياء الحرارية تعني الحرارة المصحوبة بتفاعل كيمياوي , و ان الطاقة الكلية لنواتج التفاعل تختلف عن الطاقة الكلية للمتفاعلات اي ان التفاعل باعث للحرارة (عملية اكسوثرمية exothermic process) او ماص للحرارة (عملية اندوثرمية endothermic process).

و بما ان معظم التفاعلات تتم تحت ضغط ثابت فان التغير الحراري Q_p تحت الضغط الثابت يكون مساويا للزيادة او النقصان في المحتوى الحراري (الانثالبي) ΔH و هذه الكمية من الحرارة تشير الى حرارة التفاعل heat of reaction والتي تمثل الفرق في المحتوى الحراري (الانثالبي) لنواتج التفاعل و المتفاعلات تحت ضغط ثابت و تحت درجة حرارية معينة.

مثلا : $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.296\ KJ$

وهذا يعني ان التفاعل باعث للحرارة لان المحتوى الحراري للنواتج اقل من المحتوى الحراري للمتفاعلات و تحت درجة معينة.

حرارة التفاعل عند ثبوت الضغط و الحجم:

قانون الاول للثرموداينامیك:

$$H = U + P\Delta V$$

ΔV يمثل الزيادة في الحجم عند حدوث التفاعل تحت ضغط ثابت و $P\Delta V$ يمثل الشغل الخارجي المنجز بوساطة النظام .

اذا كانت المواد صلبة و سائلة فان ΔV يساوي صفرا اما اذا كانت مواد غازية فان التغيير في الحجم تكون كبيرا , و اذا كان V يمثل حجم مول واحد من اي غاز و تحت درجة حرارة و ضغط معينين فان الزيادة في الحجم ΔV من التفاعل تكون مساوية لـ $V\ \Delta n$:

$$\therefore \qquad \Delta H = \Delta U + P\ V\ \Delta n$$

و لو فرضنا سلوك غاز مثالي :

$$\Delta H = \Delta U + R\ T\ \Delta n$$

و هذه المعادلة تمثل العلاقة بين حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت و حرارة التفاعل تحت حجم ثابت بمعرفة عدد مولات الغازات الناتجة و المتفاعلة و درجة حرارة التفاعل.

مثال:

عند حرق مول واحد من سائل البنزين حرقا تاما و بوجود الاوكسجين لتكوين الماء السائل و غاز ثاني اوكسيد الكاربون , وجد ان $\Delta H = 3277.74\ Kj$ و تحت درجة 18^oC . احسب حرارة التفاعل تحت حجم ثابت و تحت درجة الحرارية نفسها ؟

$$C_6H_{6\,(L)} + 7\frac{1}{2}\ O_{2\,(g)} \rightarrow 3H_2O_{\ (L)} + 6CO_{2\ (g)}$$

$$\Delta H = \Delta U + R\ T\ \Delta n$$

$$-3277.74 \times 1000 = \Delta U + [8.314(18 + 273)(6 - 7.5)]$$

$$\therefore \qquad \Delta U = -3274110.9\ J$$

حرارة التكوين *heat of formation* :

و هي الزيادة في المحتوى الحراري عندما يتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الاساسية و في حالاتها المستقرة و في درجة الحرارة و الضغط الاعتياديين و يرمز له ΔH_f^o .

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_f^o = -397.689\ Kjoule$$

و لحساب تغيير المحتوى الحراري :

$$\Delta H = \sum_P \Delta H_f^o - \sum_R \Delta H_f^o$$

حرارة الاحتراق *heat of combustion* :

حرارة الاحتراق للمادة هي التغير الحراري نتيجة الاحتراق الكامل لمول واحد او غرام واحد من المادة و يرمز لها ΔH_c فمثلا حرارة احتراق البنتان:

$$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta H_c = -3536.149\ Kjoule$$

حرارة المحلول *heat of solution* :

ان تكامل حرارة المحلول هي تغير في المحتوى الحراري لمحلول يتكون من مول واحد من المذاب في n مول من المذيب .

و ان حرارة المحاليل تكون مساوية تقريبا لحرارة انصهار المواد الصلبة المذابة في مذيب متجانس كيمياويا.

ملاحظة: محتوى الحراري لتكوين الماء يهمل بشرط ان تكون عدد مولاته متساوية على جانبي المعادلة الكيمياوية المتوازنة.

مثال1:

احسب الحرارة التكاملية لمحلول يتكون من مول واحد من كلوريد الهيدروجين في 200 مول من الماء؟

$$HCL_{(g)} + 200\ H_2O_{(l)} \rightarrow HCL\ in\ 200H_2O$$

$$\Delta H = \Delta H_f^o HCL\ in\ 200\ H_2O - \Delta H_f^o HCL_{(g)} = -166.515 - (-92.312)$$
$$= -74.203\ Kjoule$$

مثال 2 :

احسب حرارة تكامل التخفيف اللازمة لاضافة 195 مول من الماء الى مول واحد من كلوريد الهايدروجين الموجودة في خمس مولات من الماء؟

$$HCL\ in\ 5H_2O + 195H_2O \rightarrow HCL\ in\ 200\ H_2O$$

$$\Delta H = \Delta H_f^o HCL\ in\ 200\ H_2O - \Delta H_f^o HCL\ in\ 5\ H_2O$$
$$= -166.515 - (-156.356) = -10.159\ Kjoule$$

طاقات الاواصر *Bond energies* :

و هي الطاقة اللازمة لفصم الاصرة الموجودة في مركب ما و انتاج الذرات .