الديناميكا الحرارية (الثرموداينمك)

الثرموداينمك هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية وتحولها الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية للاستفادة منها في عمل المحركات .ويهتم بكل الظواهر التي تظهر أو تتعلق بهذه الطاقة مثل عمليات انتقال الحرارة من جسم آخر أو كيفية تخزين هذه الطاقة أو توليدها.

يقوم علم الثرموداينمك على أربعة قوانين كبرى وهي القانون الصفر ي(أو القانون الرابع) والقانون الأول والقانون الثاني والقانون الثالث . ويدرس هذا العلم تحول الطاقة الحرارية إلى عمل ميكانيكي، واستنادا إلى ذلك وضعت الأسس النظرية لعمل الآلات الحرارية كما ساعد ذلك على اختراع الآلة البخارية ومحرك البنزين وطرق رفع كفاءتهم، كما يدرس الثرموداينمك العلاقة بين الحرارة و التفاعل الكيميائي وتطبيقاته .وأخيرا علاقة الحرارة بالكهرباء حيث تساعدنا على توليد الطاقة الكهربائية من عدة وسائل مثل محطات تعمل بالفحم أو بالقوى المائية أو بالطاقة النووية . كل تلك التقنيات تعتمد على تطوير علم الثرموداينمك او الديناميكا الحرارية لغرض رفع كفاءتها .لقد ساهم في تطور هذا العلم عدة علماء ابرزهم رودولف كلوسيوس ووليام ط ومسون وهرمان فون هلمهولتز ، جوزيه كيبس ، وسادي كارنو ، ووليم رانكين وغيرهم.

<u>بعض المصطلحات الثرموداينميكية:</u>

-النظام : System هو كمية ثابتة ومحددة من المادة يراد دراسة سلوكها. وقد يكون النظام حقيقي او مثالي. الحقيقي هو كمية من المادة كغاز محصور بمكبس داخل اسطوانة. اما الثاني فهو نظام نظري لتسهيل المسائل الثرموديناميكة، وهو غير موجود في الطبيعة , أي نظام افتراضي.

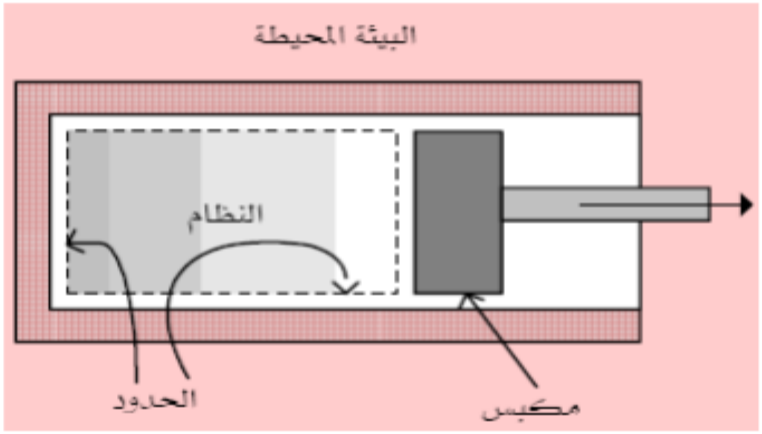
- النظام الحقيقي Real system : هو النظام الذي يستخدم في التجربة أو ألي غرض عملي و من الممكن أن يكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية كسائل في المحرار و الغاز في ألسطوانة و الكرة ألرضية و غالفها الجوي و باختصار أي مادة في الكون هي نظام حقيقي و من مواصفات النظام أن يكون متوازن حراريا .
- النظام المثالي Ideal system : هو النظام الذي ال وجود له أي أنه نظام نظري نتخيله لغرض تسهيل المسائل الثرموداينميكية مثل الغاز المثالي.

-الوسط المحيط Surrounding:- هو كل ما هو خارج النظام او يحيط به وله تأثير مباشر او غير مباشر على النظام ويتبادل معه الطاقة

-حدود النظام System Boundary :- هو سطح مغلق يحدد النظام وقد تكون حقيقية اي مادة ملموسة كالسطح الداخلي للمنطاد الذي يحوي بداخله غاز مضغوط و ال يشترط أن تكون الحدود ثابتة فقد تكون متغيرة فالحجم قد يتمدد أو يتقلص إذا تغيرت درجة الحرارة أو الضغط , ومن الممكن أن تكون الحدود خيالية غير مادية كتلك التي تحدد جزأ من مائع (غاز او سائل) يتدفق في انبوب او مثل حدود الدخان.

-الكون Universe:- هو مجموع النظام والوسط المحيط.

والشكل(1-1)يوضح مخطط للنظام والمحيط والكون.



الشكل (1-1) : مخطط للنظام والمحيط

-الجدار الاديباتيكي Adiabatic Wall :-وهو الجدار الذي لا يسمح بمرور الحرارة خلاله .

-الجدار الداياثيرمي Diathermal Wall:- وهو الجدار الذي يسمح بمرو الحرارة من خلاله .

-الاتصال الحراري Thermal Contact :- وهو يكون بين جسمين إذا كان من الممكن أن يتبادل الطاقة الحرارية بدون بذل شغل.

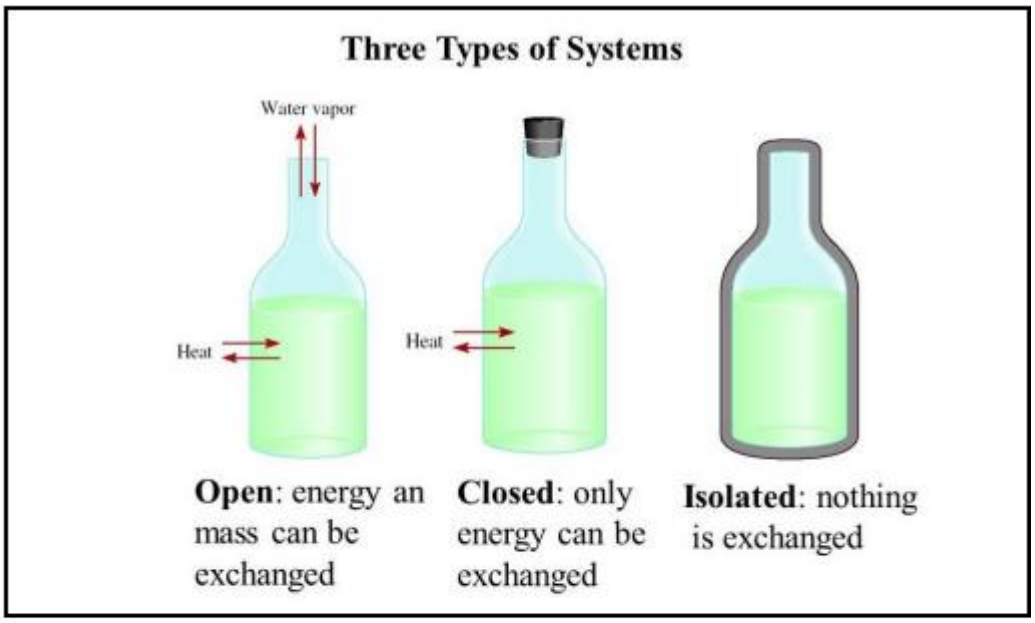
انواع الأنظمة الثرموداينميكية:

1- **النظام المفتوح Open System :-** هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط. مثال على ذلك اناء يحوي على سائل حيث أن الحرارة يمكن أن تنتقل من وإلى النظام بسهولة ، وكذلك بالمكان أن يتبادل ما بداخله من مادة بينه وبين المحيط.

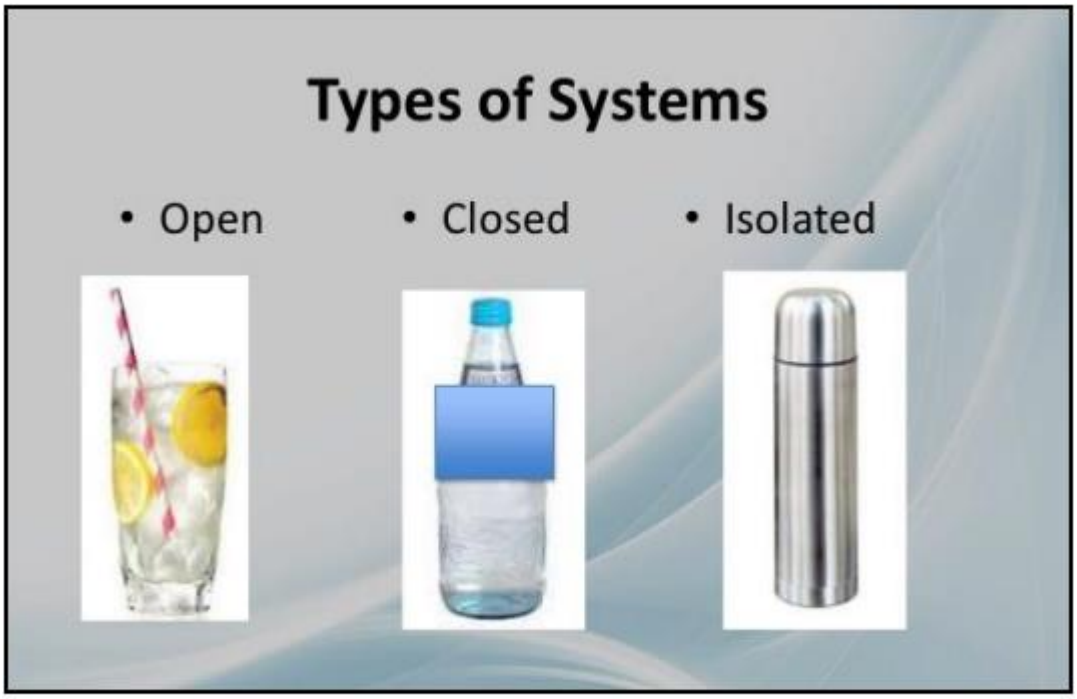
2- **النظام Closed System :-**هو النظام الذي يسمح بتبادل الطاقة بينه وبين المحيط ولكن لا يسمح بتبادل المادة ومثال على ذلك أناء مغلق يحتوي على سائل.

3- **النظام المعزول Isolated System :-** هو النظام الذي لا يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط مثال على ذلك وعاء (الترمس) المغلقة حيث يكون الحاجز ما بين محتويات القنينة والمحيط من النوع الأديباتيكي.

والأنواع الثلاثة موضحة في الشكل(1-2 a,b)



(a)



الشكل (1-2-b) انواع الانظمة الثرموداينميكية

العملية الانعكاسية Reversible Process

هي العملية التي تكون فيها الإحداثيات الثرموداينميكية **متجانسة** عند إجراء العملية فهي العملية التي يمكن بعد إتمام انجازها إعادة النظام إلى نفس الشروط التي كان عليها قبل إجراء العملية دون ترك أي اثر على المحيط , أو هي العمليات التي تحدث باتجاهين متعاكسين سالكة الطريق نفسه دون تغيير في المؤثرات الخارجية.

تتميز بالصفات التالية:

1-يمكن عكسها في اية لحظة .

2-يكون فيها النظام في درجة حرارة وضغط متوازن.

3-تتم العملية بصورة متناهية في البطء.

4-لا يرافق العملية تبديد بالطاقة (بسبب الاحتكاك أو اللزوجة أو المقاومة(.

5-يتم الحصول فيها على اقصى شغل.

- أي ان العملية الثرموديناميكية تتم مع بقاء النظام في حالة متزنه.

هنالك عمليات عديدة يمكن إجراؤها بشكل معكوس يقترب ولكن لا يصل إلى مثالية العمليات العكسية تماما. مثال على ذلك:

1-الجليد ينصهر إذا امتص كمية معينة من الحرارة ويتحول إلى ماء و الماء الناتج يمكن تحويله إلى جليد اذا سحبت منه نفس الكمية من الحرارة.

2-كل التغيرات الاديباتيكية والايزوثرمية التي تنجز بصورة متناهية في البطء.

3-شحن بعض أنواع المتسعات وتفريغها

4-شحن بعض أنواع الخلايا الكهربائية و تفريغها.

5-حركة البندول الحر في غرفة مفرغة من الهواء و معلق بنقطة ارتكاز خالية من الاحتكاك.

العمليات غير المعكوسة – Irreversible Process

هي العملية التي تكون فيها الإحداثيات الثرموداينميكية **غير متجانسة** عند إجراء العملية. هي العمليات التي تحدث باتجاه واحد ولا يمكن عكسها من دون ترك متغيرات دائمة على المحيط . إن كافة العمليات الطبيعية و التي تجري ذاتيا هي عمليات لا عكسية مثل انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد و هبوب الريح من المناطق ذات الضغط العالي إلى المناطق ذات الضغط الاقل. وتتميز بما يلي:

1-عدم امكانية عكس العملية.

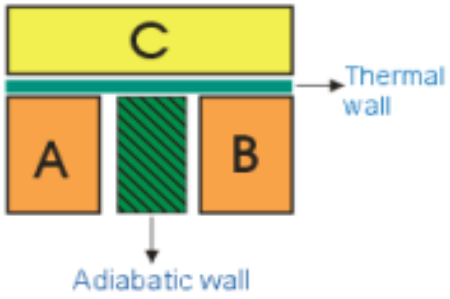
2 -تمر من الحالة الابتدائية الى النهائية في خطوة واحدة, اي انها تتم بسرعة كبيرة.

التمدد الحر- Free Expansion

يمكن توضيح التمدد الحر كما يلي، فإذا تصورنا انه لدينا وعاء بجدران صلبة ومغطاة بعازل حراري، ولنفترض أننا قسمنا الوعاء الى قسمين بحاجز رقيق، بحيث ان احد القسمين يحتوي غازاً والآخر مفرغ من أي مادة. ثم لنفترض ان الحاجز الرقيق انكسر في هذه الحالة يبدأ الغاز بالتدفق من أحد القسمين إلى الآخر ويحدث له ما يسمى بالتمدد الحر. وحيث ان الوعاء معزول حرارياً فإن هذه العملية هي أدياباتيكية، وبذلك فإن.)

القانون الصفري للثرموداينمك- The Zero Law of Thermodynamics

وينص هذا القانون على انه إذا وجد نظامين Aو B معزولين اديباتيكيا وكلاً منهما في حالة اتزان حراري مع نظام ثالث Cفإن ذلك يؤدي إلى أن النظامين يكونان في حالة اتزان حراري مع بعضهما البعض. وهو موضح في الشكل (1-3) ويعتبر هذا القانون الاساس للثرموداينمك المستخدم لقياس الحرارة.



الشكل (3-1) مخطط للقانون الصفري للثرموداينمك

انواع المقاييس الحرارية

يمكن تعريف الحرارة وكمية الحرارة بما يلي:

الحرارة Temperature:-هي مقدار سخونة او برودة الجسم.

كمية الحرارة Heat:-هي الطاقة الحرارية الموجودة في الجسم.

تقاس درجة الحرارة بوحدات قياس ُمختلفة، وتُعتبر وحدات القياس الكلفن، والسيلسيوس، والفهرنهايت أكثرها استخداماً، بحيث أّن الكلفن يستند إلى مفهوم الصفر المطلق، ويُستخدم لقياس درجات الحرارة العلميّة، أّما السيلسيوس فيقيس درجات الحرارة العلميّة والاستهلاكيّة، ويُستخدم في جميع أنحاء العالم، بينما يقتصر استخدام الفهرنهايت على الولايات المتحدة الأمريكيّة وبعض الدول الأخرى.

وتعرف كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة اثناء عملية التحول باسم **الحرارة الكامنة** وتعتمد بشكل مباشر على نوعية المادة وحالتها الابتدائية والنهائية.

1- المقياس المئويCelsius scale

يعتمد هذا التدريج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة وهي **درجة الانصهار** وهي درجة الصفر, ونقطة التحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية وهي **درجة الغليان** للماء وهي درجة 100 .ورمز هذه الوحدة هي ^{o}C.

2- المقياس الفهرنهايتيFahrenheit scale

يعتمد هذا التدريج لقياس درجة الحرارة على نقطة تحول الماء أيضا ولكن تم اعتبار درجة الانصهار هي درجة 32بدلاً من الصفر، ودرجة الغليان للماء وهي درجة 212بدلاً من 100.ورمز هذه الوحدة هيF^{o}

وتستخدم العلاقة التالية لغرض التحويل بين الوحدتين المئوية والفهرنهايتية

$$T(F^\circ) = \frac{9}{5}T(C) + 32$$

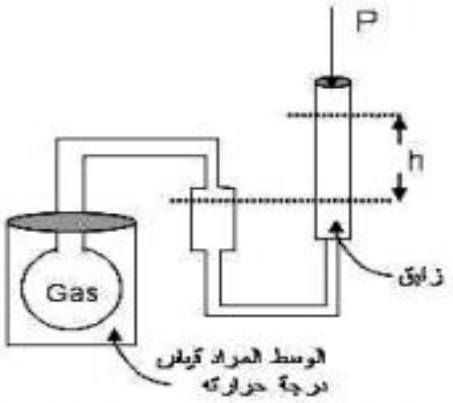
او :

$$T(C) = \frac{5}{9}(T(F^\circ) - 32)$$

3- المقياس المطلقKelvin Scale

مما سبق نجد أن كلا التدريجين اعتمدا على نوع مادة السائل وهو الماء حيث تم اعتبار نقطة الانصهار ونقطة الغليان كأساس للتدريج، وحيث أن هاتين النقطتين تعتمدان على الضغط وعدد من العوامل الأخرى لذا فإننا بحاجة إلى تدريج مطلق لا يعتمد على طبيعة المادة وهذا ما قام به العالم كلفن في تحديد تدريج مطلق لدرجة الحرارة.

قام العالم كلفن باستخدام الثيرمومتر المعتمد على التغير في الضغط Gas thermometer الموضح في الشكل (1-4).



الشكل (4-1) الثيرمومتر المعتمد على الضغط

وعليه فإن العلاقة بين التدريج المئوي والتدريج المطلق هي:

$$T(K^\circ) = T(^\circ C) + 273$$

القانون الأول للثرموديناميك

First law of Thermodynamics and Ideal Gas

كان استنتاج جول الأساسي هو أن قيمة $(\partial U / \partial V)_T$ لجميع الغازات تساوي صفرا ، وتدعى هذه الكمية بالضغط الداخلي لأنها مشتقة الطاقة نسبة إلى الحجم، وبمعنى آخر القوة بوحدة المساحة، أي الضغط. يمتلك الغاز الحقيقي بالمقارنة مع الغاز المثالي ضغطا داخليا لا يمكن إهماله مما يدل على أن هناك قوى تماسك بين جزيئات الغاز الحقيقي ولذلك تعتمد طاقة الغاز الحقيقي على الحجم فضلا عن اعتمادها على درجة الحرارة.

يعرف الغاز المثالي بدلالة تعبيرات الثرموديناميك (إضافة إلى ما تم ذكره في الفصل الأول والثاني من هذا الكتاب) بأنه:

أ- يخضع لمعادلة الحالة $PV = nRT$

ب-ضغطه الداخلي يجب أن يكون صفرا.

وقد ثبت للغاز المثالي في الفقرات السالفة الذكر أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \qquad \textbf{3-52}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \qquad \textbf{3-53}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \textbf{3-54}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \qquad \textbf{3-55}$$

$$dU = C_V\, dT \qquad \textbf{3-56}$$

$$dH = C_P\, dT \qquad \textbf{3-57}$$

وهذا يعني أن السعة الحرارية للغاز المثالي تعتمد أيضاً على درجة حرارته.

عند اجراء تكامل للمعادلتين (3−56) و (3−57) بين (T_1) و (T_2) يعطي المعادلتين (3−58) و (3-59) على التوالي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T1}^{T2} C_V\, dT \qquad \textbf{3-58}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T1}^{T2} C_V\, dT \qquad \textbf{3-59}$$

(U) ، (H) هما دالتان لدرجة الحرارة (T) فقط للغاز المثالي والعلاقتان المتمثلتان بالمعادلة (3−58) و (3−59) تعملان حتى لو كان الضغط والحجم كميتين غير ثابتتين.

التغير في الحجم والضغط في العمليات بثبوت درجة الحرارة والتمدد ألرجوعي الاديباتيكي (الكظيم):

The change in volume and pressure at constant temperature in the reversible adiabatic expansion

تبقى الطاقة الداخلية للنظام ثابتة في التغيرات أو العمليات بثبوت درجة الحرارة (العملية بثبوت درجة الحرارة هي عملية التماثل بدرجات الحرارة حيث تحدث عندما تكون T = ثابت و dT =0) في هذه العمليات يكون التغير في الطاقة الداخلية نسبة إلى التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة مساويا إلى صفر:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = 0 \quad dT = 0 \qquad \textbf{3-60}$$

في العمليات بثبوت درجة الحرارة وكما ذكر تبقى درجة الحرارة ثابتة، وأما الضغط والحجم فهما متغيران ولأن درجة الحرارة كمية ثابتة فيجب أن تكون: الطاقة الداخلية كمية ثابتة عندئذ dU =0 ولذلك فإن:

$$dU = dQ - PdV = 0 \qquad \textbf{3-61}$$

وبموجب النص الرياضي لقانون الثرموديناميك الأول فان:

$$dU = dQ + dw \qquad \textbf{3-62}$$

ويجب ألا ننسى بأن $dU = 0$ للعملية بثبوت درجة الحرارة ولذلك فأن:

$$dQ = -dW = PdV \qquad \textbf{3-63}$$

من معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad \textbf{3-64}$$

لذلك يمكن كتابة ما يأتي:

$$dQ = -dW = \int_{V1}^{V2} nRT = \frac{dv}{V} \qquad \textbf{3-65}$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \textbf{3-66}$$

وبما أنه للغاز المثالي تكون $\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1V_1}{P_2V_2}$ ولأن درجة الحرارة ثابتة

(أي $\frac{T_1}{T_2} = 1$) ، لذلك فإن:

$$\frac{V_2P_1}{V_1P_2} = 1 \qquad \textbf{3-67}$$

بعد تعويض المعادلة (3–67) (وهي بالحقيقة قانون بويل) في المعادلة (3–66) ينتج ما يأتي:

$$Q = -w = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad \textbf{3–68}$$

يمتلك الضغط (P) في المعادلة (2–68) قيمته عند الموازنة والحجم (V) في المعادلة (3–66) يتغير رجوعياً، أما الشغل (W-) فيمثل أعظم شغل منجز للتمدد أو أقل شغل منجز يحتاجه الغاز للتقلص. تبين المعادلة (3–68) أن الشغل المتطلب لتقلص الغاز من ضغط (10) إلى (100) جو هو بالضبط الشغل نفسه المتطلب لتقليصه من (1) إلى (10) ضغط جو.

تعرف العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) (Adiabatic Process) بأنها العملية التي لا يتم فيها امتصاص أو تحرير حرارة أي أن q تكون ثابتة و dQ = 0.

من قانون الثرموديناميك الأول المعادلة (4–10)، تمثل العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) (dQ = 0) بما يأتي:

$$dU = dw = -pdv \qquad \textbf{3-69}$$

بتعويض قيمة (dU) من المعادلة (3–56) في المعادلة (3–69) نحصل على المعادلتين (3–72) و (3-73) كالأتي:

$$dU = C_V dT \qquad \textbf{3-70}$$

$$dw = C_V dT \qquad \textbf{3-71}$$

$$W = \int_{T1}^{T2} C_V dT \qquad \textbf{3-72}$$

$$C_V dT + pdv = 0 \qquad \textbf{3-73}$$

يؤدي تعويض معادلة الحالة للغاز المثالي في المعادلة (3–73) وتقسيم المعادلة الناتجة على الكمية (T) ثم تكاملها ضمن الحدود (T_1) و (T_2) و (V_1) و (V_2) إلى تكون المعادلة (3–74) وعلى النحو الآتي:

$$C_V dT + nRT \frac{dV}{V} = 0 \qquad \textbf{3-74}$$

$$+ nRT \frac{dT}{T} C_V \frac{dV}{V} = 0 \qquad \textbf{3-75}$$

$$+ nRT \frac{dT}{T} \int_{T1}^{T2} C_V \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} = 0 \qquad \textbf{3-76}$$

$$+ nRT \ln \frac{T_2}{T_1} C_V \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \qquad \textbf{3-77}$$

يجب ملاحظة أن (C_V) في المعادلة (3–77)هي كمية ثابتة وليست بدالة لدرجة الحرارة .

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \qquad \textbf{3-88}$$

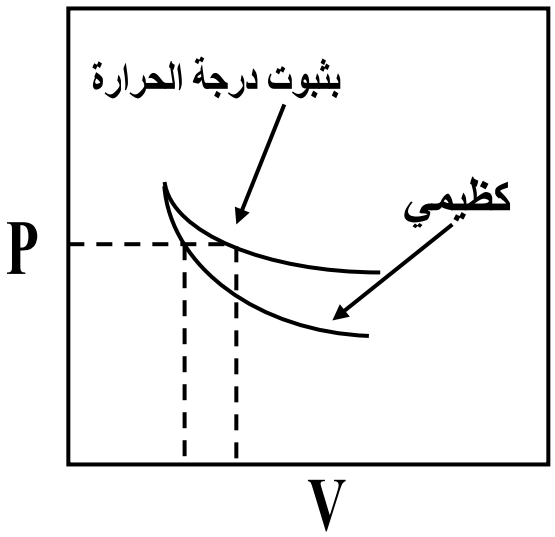
نستنتج من ذلك أن التمدد ألرجوعي ألكظيمي (الاديباتيكي) بثبوت السعة الحرارية (C_V) والتمدد بثبوت درجة الحرارة T للغاز المثالي يخضع للمعادلتين (3–89) و (3–90) على التوالي وأن:

$$PV^{\gamma} = \textbf{كمية ثابتة} \qquad \textbf{3–89}$$

نحن نعلم ان:

PV = **كمية ثابتة** **3-90**

يوضح الشكل البياني (3-15) المعادلتين (3-89) و (3-90) للتمدد ألرجوعي ألكظيمي والتمدد بثبوت درجة الحرارة للغاز المثالي بين التغير في الحجم والضغط خلال العمليتين.



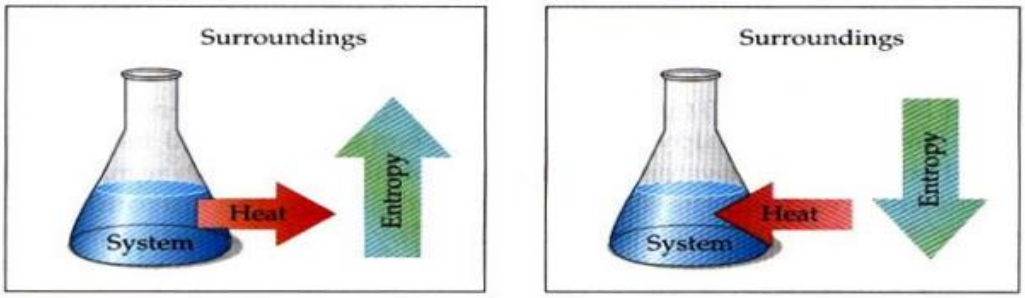
شكل **3**-15 التمدد الاديباتي (ألكظيمي) وبثبوت درجة الحرارة الرجوعيين لغاز المثالي

القانون الثاني في الثيرموداينااميك The Second Law of Thermodynamics

نص القانون الثاني في الثيرموداينااميك وفقا لدالة الأنتروبي:

وينص القانون الثاني وفقا للأنتروبي على" كل تغير تلقائي لا بد وأن ترافقه زيادة في الأنتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن".:

أو بعبارة أخرى: "عندما يتم أي تغير تلقائي في نظام معين تكون هناك زيادة في أنتروبي الكون ".
هو الذي يحدد كون العملية تلقائية أم لا . بمعنى أن التغير الكلي في الأنتروبي(ΔS_t).



(a) (b)

a) When an exothermic reaction occurs in the system ($\Delta H < 0$) , the surroundings gain heat and their entropy increases ($\Delta S_{surr} > 0$) .
b) When an endothermic reaction occurs in the system ($\Delta H > 0$) , the surroundings lose heat and their entropy decreases ($\Delta S_{surr} < 0$)

الطاقة والأنتروبي :

الطاقة لا تفنى وال تستحدث أي تبقى ثابتة حسب قانون حفظ الطاقة خلال التغيرات الكيميائية أو الفيزيائية , بينما تصاحب هذه التغيرات زيادة في قيمة الأنتروبي.

القانون الثاني رياضيا:

التغير في الأنتروبي (ΔS) عبارة عن مجموع التغير في أنتروبي النظام (ΔS_s) والتغير في أنتروبي المحيط (ΔSr) .

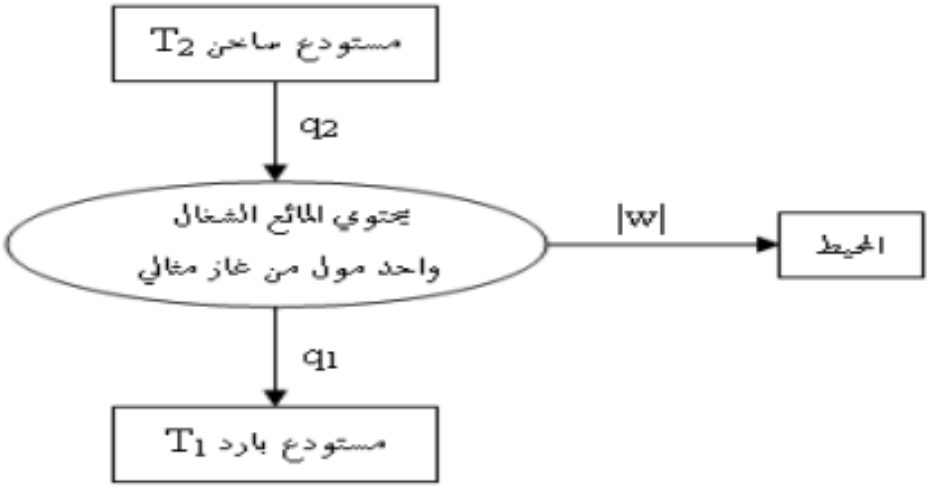
$$\Delta St = \Delta Ss + \Delta Sr$$

وحسب القانون الثاني فإن التغير الكلي في الأنتروبي (ΔS_t) كمية موجبة ألي عملية تلقائية $0 <$
$\Delta St = \Delta S_r + \Delta S_s$, أما عند التوازن : $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r = 0$

وبالتالي عندما ($\Delta S_t = +$) يكون التفاعل تلقائيا.

دورة كارنوت Carnot Cycle

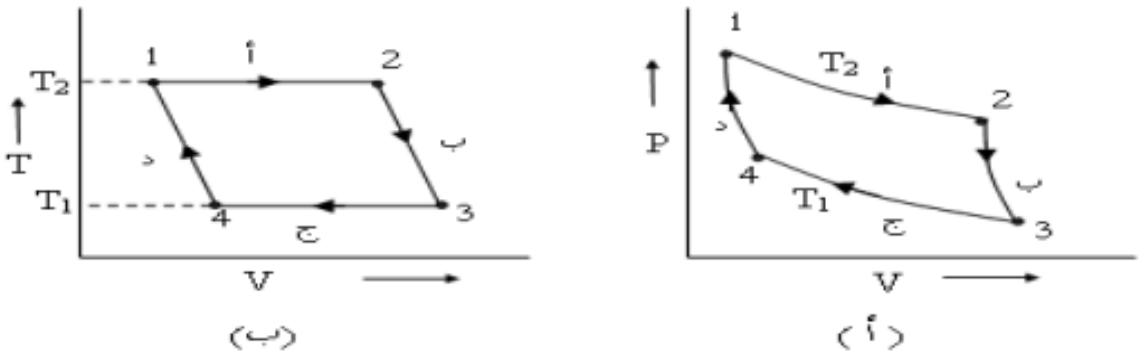
دورات كارنوت هي دورات مثالية فرضت لتشغيل آلة حرارية (تقوم بتحويل الحرارة إلى شغل) أو ثلاجة أومضخة حرارية (دفاية أو سخان). وفي الآلة الحرارية لكارنوت تنتقل الحرارة من مستودع ساخن عند (T_2) وتحول جزئيا شغل, وينقل ما تبقى من الحرارة في مستودع بارد عند درجة حرارة(T_1) كما بالشكل التالي:



آلة كارنوت الحرارية

في هذه الآلة تعود المادة الشغالة (والتي يمكن اعتبارها واحد مول من غاز مثالي) في نهاية قيامها بمهامها إلى حالتها الأولية بحيث تمثل العملية دورة كاملة، وتتم خطوات الدورة بصورة انعكاسية ويمكن تمثيلها في الرسم التالي

(أ) مخطط (P-V) لدورة آلة كارنوت أو (ب) مخطط (T-V) لدورة آلة كارنوت .



(أ) مخطط (P-V) لدورة آلة كارنوت

(ب) مخطط (T-V) لدورة آلة كارنوت .

وتتم دورة ماكينة الحرارة في أربع خطوات :

(أ)تمدد أيزوثيرمالي انعكاسي (Reversible Isothermal Expansion):

يتم خلاله تمدد الغاز من حالة (1) إلى حالة (2) وامتصاصه حرارة (q_2+) من المستودع الساخن عند (T_2) والقيام بعمل شغل (W_{12}) على محيطه وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$W_{12}= -\int_{V1}^{V2} PdV \quad , \quad q_2 = RT_2 \ln \frac{V2}{V1} \quad , \quad \Delta E = 0$$

$$\therefore \ W_{12}= -RT_2 \ln \frac{V2}{V1}$$

(ب) تمدد أديباتي انعكاسي (Reversible Adiabatic Expansion):

يتم خلاله تمدد الغاز من الحالة (2) إلى الحالة (3) دون أن يفقد النظام أو يكتسب حرارة (q=0)بينما يقوم الغاز بعمل شغل (W_{23}) على الوسط المحيط وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$W_{23}= -\int_{V2}^{V3} PdV \quad , \quad q_2 = 0$$

$$\Delta E = W_{23} = -\int_{T2}^{T1} CvdT$$

$$\therefore \ W_{23}= C_v(T_1-T_2)$$

(ج) انضغاط أيزوثيرمالي انعكاسي (Irreversible Isothermal Compression):

وفيه يتحول الغاز من حالة (3) إلى حالة (4). والحرارة الممتصة(q_1) لها قيمة سالبة حيث تسري الحرارة من الغاز إلى المستودع البارد عند (T_1)والشغل على الغاز(W_{34}) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$W_{34}= -\int_{V3}^{V4} PdV \quad , \quad q_1 = RT_1 \ln \frac{V4}{V3} \quad , \quad \Delta E = 0$$

$$\therefore \ W_{34}= -RT_1 \ln \frac{V4}{V3}$$

(د) انضغاط أديباتي انعكاسي (Irreversible Adiabatic Compression):

وفيه يتحول الغاز من حالة (4) إلى الحالة (1) الإبتدائية عند (T_2). وحيث أن النظام معزول حرارياً فإن (q=0) والشغل على الغاز (W_{41}) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$W_{41}= -\int_{V4}^{V1} PdV \quad , \quad q_1 = 0$$

$$\Delta E = -W_{41} = -\int_{T1}^{T2} C_v dT$$

$$\therefore W_{41} = -C_v(T_2 - T_1)$$

وحيث أن الغاز قد عاد في نهاية الدورة لحالته الإبتدائية ، فإنه تبعاً للقانون الأول في الثيرموديناميك

$$\Delta E = 0 = q_1 + q_2 + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$= q_1 + q_2 + w$$

حيث w ترمز إلى محصلة الشغل المبذول على الغاز.أي أن

$$W_{cycle} = w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$W_{cycle} = -RT_2 \ln\frac{V2}{V1} + -RT_1 \ln\frac{V4}{V3}$$

كفاءة الآلة الحرارية (ε): (Efficiency of a heat engine)

تُعرف على أنها تساوي النسبة بين الشغل المبذول على الوسط المحيط إلى الحرارة الممتصة من مستودع الحرارة الساخن عند (T_2) أي أن : $\varepsilon = \frac{-W}{q2} = \frac{q1+q2}{q2}$

وبالتعويض عن قيمة q_1, q_2 نحصل على

$$\varepsilon = \frac{-RT2\ln\frac{V2}{V1} + -RT1\ln\frac{V4}{V3}}{-RT2\ln\frac{V2}{V1}}$$

$$\therefore \varepsilon = \frac{T2-T1}{T2}$$

$$= 1 - \frac{T1}{T2}$$

حيث أن $\frac{V4}{V3} = \frac{V2}{V1}$

وهذه المعادلة تعطينا الكفاءة القصوى لماكينة يمكن تشغيلها بين مستودعي حرارة، كما أنها توضح أن جميع الماكينات الانعكاسية التي تعمل بين درجتي حرارة تتساوى في الكفاءة.

أي أن الحرارة الممتصة من المستودع الساخن مقسومة على درجة حرارته تساوي الحرارة الممتصة من المستودع منخفض الحرارة مقسومة على درجة حرارته.

- معنى ذلك أن الكفاءة دائماً أقل من الواحد الصحيح من العلاقة التالية: $\varepsilon = 1 - \frac{T1}{T2}$

- الكفاءة = صفر عندما $T_1=T_2$ أي أن الماكينة لن تنجز شغل خلال الدورة،
- والكفاءة 100% كلما اقتربت T_1 من الصفر المطلق.
- عندما $T_1=0$ فإن $T_2=\infty$ وهذا مستحيل الحدوث لأنه لا يمكن تحقيق أي من الحالتين حتى تصبح $\varepsilon=1$ وهذه النتيجة تؤكد مرة أخرى أن كفاءة الآلة يجب أن تظل دائماً أقل من الواحد كما أنه لا يمكن تحويل كل الحرارة الممتصة عند درجة حرارة عالية إلى شغل ولكن يمكن تحويل جزء منها.
- كفاءة الآلة في دورة كارنوت لا تعتمد على المادة الشغالة أو العاملة المستخدمة بل تعتمد على الفرق بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما وكلما كان الفرق كبير بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما كلما كانت الكفاءة أعلى.

أهمية آلة كارنوت :

1 – تعميق فهم الآلات الحرارية عمليا ونظريا .

2 – تساعد في تحديد كيفية زيادة فعالية الآلات الحرارية .

مثال:

إذا كان الماء يغلي عند درجة حرارة 255 °C ، 100°C عند الضغط (50 atm) ، (1atm) على التوالي .فاحسبي كفاءة الآلة البخارية إذا كانت درجة حرارة المكثف تساوي 40 °C عندما:

(أ) تعمل الآلة عند درجة حرارة 255 °C وضغط (50atm)،

(ب) تعمل الآلة عند درجة حرارة 100 °C وضغط (1atm) ،

(ج) احسبي كمية الحرارة التي يمكن أخذها من المصدر الحراري لينتج شغل قدره (1000J)في كل حالة.

الحـــــــــــل:

(أ) $\varepsilon=1-\frac{T1}{T2}$

$T_1=273+40=313k$

$T_2=273+255=528k$

$\varepsilon=1-\frac{313}{528}=1-0.582=0.42$

(ب) $T_1=273+40=313k$

$T_2=273+100=373k$

$\varepsilon=1-\frac{313}{373}=1-0.839=0.16$

(ج) $\varepsilon = \frac{W}{q1}$

من(أ) $q_1 = \frac{1000}{0.42} = 2393.3J$

من (ب) $q_1 = \frac{1000}{0.16} = 6211.2\ J$

ويتضح أن كفاءة الآلة تعتمد بشكل أساسي على الفرق بين درجتي الحرارة للمصدر والمكثف.

الكيمياء الكهربائية

ما هي الكيمياء الكهربائية؟

الكيمياء الكهربائية بالإنجليزيّة (Electrochemistry) :هي فرع من فروع الكيمياء، والذي يهتم بدراسة الكهرباء ومدى ارتباطها بالتفاعلات والتغييرات الكيميائية التي تحدث تلقائيًا، وتقوم بإنتاج الطاقة الكهربائية، ويتم استخدام بعض هذه التفاعلات في البطاريات، وخلايا الوقود لإنتاج الطاقة الكهربائية، وعلاوة على ذلك يمكن استخدام التيار الكهربائي لإحداث العديد من التفاعلات الكيميائية التي لا تحدث بشكل تلقائي في عملية تسمى التحليل الكهربائي (بالإنجليزيّة : electrolysis)، والتي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى طاقة كيميائية ليتم تخزينها في نواتج التفاعل ، وتستخدم هذه العملية في تكرير المعادن، والطلاء الكهربائي، وإنتاج الهيدروجين والأكسجين من الماء، كما يمكن توليد الكهرباء عن طريق حركات الإلكترونات من عنصر إلى آخر في تفاعل يُعرف باسم تفاعل الأكسدة والاختزال.

طرق إنتاج الكيمياء الكهربائية

استنادا لما سبق تمت معرفة التفاعلات الكيميائية التي تنطوي على إدخال أو توليد التيارات الكهربائية تسمى التفاعلات الكهروكيميائية، وتمّ تصنيف طرق إنتاج الكيمياء الكهربائية إلى فئتين:

- طريقة التحليل الكهربائي.
- تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، عن طريق تفاعلات الأكسدة والاختزال التلقائية.

كيفية إنتاج الكيمياء الكهربائية

يمكن إنتاج الكهرباء من خلال التفاعلات الكيميائية، وذلك عندما تنتقل الإلكترونات من عنصر إلى آخر في أنواع معينة من التفاعلات وذلك مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال، وفي الواقع عادةً ما تتعامل الكيمياء الكهربائية مع التفاعلات الكلية عندما تحدث تفاعلات الأكسدة والاختزال المتعددة في وقت واحد، ومتصلة عبر بعضها بتيار كهربائي خارجي ووجود الالكتروليت المناسب (بالإنجليزيّة (electrolyte):وهو عبارة عن محلول مائي يحتوي على أيونات حرة، وبالتالي فإنّ الكيمياء الكهربية تهتم بالظواهر الكيميائية التي تتضمن تفكك الشحنات ونقلها والذي

يحدث بشكل متجانس أو غير متجانس بين الأنواع الكيميائية المختلفة.

ما هي الخلية الكهروكيميائية

تعدّ الخلية الكهروكيميائية (بالإنجليزيّة (Electrochemical Cell):بأنّها أحد مصادر التيار الكهربائي الذي ينتج الكهرباء، ويكون بفعل تفاعل كيميائي تتحول فيه الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، ولا بدّ من معرفة بأنّه العملية الكيميائية التلقائية هي العملية التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها دون الحاجة لمصدر طاقة خارجي، وفي مثل هذه العملية تتناقص طاقة جيبس الحرة للنظام، وفي مقابل ذلك تكون العملية العكسية ممكنة حيث يحدث تفاعل كيميائي غير تلقائي عن طريق إمداده بالطاقة الخارجية، ويتم إجراء هذه التفاعلات في معدات تسمى الخلية الكهروكيميائية.

أنواع الخلية الكهروكيميائية

الخلية الكهروكيميائية تقسم إلى نوعين أساسيين، كما يلي:

A. الخلية الجلفانية

الخلية الجلفانية (بالإنجليزيّة (Galvanic Cell):وتقوم بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، أي يمكن الحصول على الكهرباء بحدوث تفاعل الأكسدة والاختزال، وتحدث الأكسدة والاختزال في نصفين منفصلين، ويتكون كل نصف من محلول الكتروليتي يحتوي على أيون حر، وموصل معدني يعمل كقطب كهربائي، وفي الواقع يتسمى النصف الذي يحتوي على القطب والمحلول الكهرلي باسم نصف الخلية (بالإنجليزيّة .(half cells):ومن أشهر الأمثلة على الخلايا الجلفانية هي خلية دانيال وهي خلية كلفانية يستخدم فيها الزنك والنحاس لحدوث تفاعل الأكسدة والاختزال، كما يلي:

$$Zn\ (s) + Cu^{+2}\ (aq) \rightarrow Zn^{+2} + Cu\ (s)$$

نصف الأكسدة : $Zn\ (s) \rightarrow Zn^{+2} + 2e$

نصف الاختزال : $Cu^{+2}\ (aq) + 2e\text{-} \rightarrow Cu\ (s)$

B. خلية التحليل الكهربائي (الخلية الالكتروليتية)

خلية التحليل الكهربائي (بالإنجليزيّة The electrolytic cell): تقوم بتحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية، وذلك عن طريق غمس الأقطاب الكهربائية في محلول كهرلي يحتوي على الكاتيونات والأنيونات، وبعدها يتم إمداد التيار، وتتحرك الأيونات نحو أقطاب ذات قطبية معاكسة ويحدث الاختزال والأكسدة في وقت واحد.

ومن الأمثلة على التحليل الكهربائي هو تحليل لكلوريد الصوديوم المُذاب، حيث يتم إذابة كلوريد الصوديوم (فوق 801 درجة مئوية)، ويتم إدخال قطبين في المحلول، ومن ثمّ يتم تمرير تيار كهربائي عبر المحلول، وبالتالي فإنّ التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند الأقطاب الكهربائية هو:

- ينتقل أيون الصوديوم إلى القطب السالب، حيث يكتسب أيون الصوديوم إلكترونًا واحدًا ويتحول إلى الصوديوم $Na^+ + e^- \rightarrow Na$
- تنتقل أيونات الكلوريد نحو القطب الموجب، حيث تفقد إلكترونًا واحدًا وتتأكسد إلى غاز الكلور $Cl^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 + e^-$
- والتفاعل العام هو تحليل كلوريد الصوديوم: $2\ NaCl \rightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$

الإلكتروليتات والأقطاب الكهروكيميائية

تلعب الإلكتروليتات والأقطاب الكهربائية دورًا أساسيًا في الكيمياء الكهربائية. الإلكتروليتات هي مواد موصلة للكهرباء عند إذابتها في الماء أو ذوبانها. من ناحية أخرى ، فإن الأقطاب الكهربائية هي موصلات تنقل الإلكترونات إلى أو من إلكتروليت. إنها تسهل تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال. تصنع الأقطاب الكهربائية من مواد مختلفة ، مثل المعادن وأكاسيد المعادن والكربون. لكل نوع من الأقطاب الكهربائية خصائص فريدة تؤثر على كيفية عملها في الخلايا الكهروكيميائية. يعد فهم آليات وعمليات الإلكتروليت والأقطاب الكهربائية أمرًا بالغ الأهمية لتصميم الأنظمة الكهروكيميائية وتحسينها.

ميكانيكا وعمليات الاقطاب

الإلكتروليتات هي مواد موصلة للكهرباء عند إذابتها في الماء أو ذوبانها. الأقطاب الكهروكيميائية هي الأجهزة التي تسهل التفاعلات الكهروكيميائية من خلال السماح للإلكترونات

بالتدفق بين قطب كهربائي وإلكتروليت. يعد القطب الكهربي بحكم التعريف نقطة يدخل فيها التيار ويخرج منه الإلكتروليت. عندما يغادر التيار الأقطاب ، يُعرف بالكاثود ، وعندما يدخل التيار ، يُعرف باسم الأنود.

مواد القطب والكهرباء

تتكون الأقطاب الكهربائية من مواد موصلة مثل المعادن أو الكربون يمكنها نقل الإلكترونات. يجب أن يكون القطب موصلًا كهربائيًا جيدًا ، لذا فهو عادةً معدن. يؤثر نوع المادة المستخدمة في القطب على التوصيل وفعالية التفاعل. بعض الأقطاب الكهربائية الخاملة شائعة الاستخدام تشمل الجرافيت (الكربون) والبلاتين والذهب والروديوم. تتضمن بعض الأقطاب التفاعلية الشائعة الاستخدام النحاس والزنك والرصاص والفضة.

عمليات الاقطاب

عندما يتلامس قطب كهربائي مع إلكتروليت ، يمكن لإمكانات القطب إما جذب أو طرد الإلكترونات من الإلكتروليت. يمكن أن يتسبب هذا في حدوث تفاعلات الأكسدة أو الاختزال ، مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات وتوليد تيار كهربائي. القطب الكهربائي هو معدن يعمل سطحه كموقع يتم فيه إنشاء توازن الأكسدة والاختزال بين المعدن وما يوجد في المحلول. يمكن أن يكون القطب إما أنود أو كاثود.

يستقبل الأنود تيارًا أو إلكترونات من خليط الإلكتروليت ، وبالتالي يتأكسد. عندما تقترب الذرات أو الجزيئات بدرجة كافية من سطح القطب ، فإن المحلول الذي يوضع فيه القطب الكهربي يتبرع بالإلكترونات. هذا يتسبب في أن تصبح الذرات / الجزيئات أيونات موجبة.

يحدث العكس مع الكاثود. هنا يتم إطلاق الإلكترونات من القطب ويتم تقليل المحلول المحيط بها.

بعض انواع الاقطاب:

1. **قطب الهيدروجين القياسي**

القطب الكهربي القياسي للهيدروجين (SHE) هو قطب يستخدمه العلماء كمرجع في جميع التفاعلات المحتملة نصف الخلية. قيمة جهد القطب القياسي هي صفر ، والتي تشكل الأساس الذي يحتاجه المرء لحساب جهود الخلية باستخدام أقطاب كهربائية مختلفة أو تركيزات مختلفة.

2. أقطاب كهربائية في البطاريات

يمكن استخدام الأقطاب الكهربائية في مجموعة متنوعة من التطبيقات ، مثل البطاريات وخلايا الوقود وأجهزة الاستشعار. في البطاريات ، تمرر الأقطاب الكهربائية الطاقة من وإلى الإلكتروليت لتشغيل الجهاز المستقطب الذي يتصلون به. تنطلق هذه الطاقة من البطارية عبر القطب الموجب السالب الشحنة وتنتقل عبر الجهاز. ثم يعود عبر الكاثود موجب الشحنة ، وبالتالي ينخفض الطاقة المخزنة من خلال الاختزال.

3. الأقطاب الكهربائية في التحليل الكهربائي

التحليل الكهربائي هو عملية تستخدم لتمييز مادة ما إلى مكوناتها أو عناصرها الأصلية. يتم غمر الأقطاب الكهربائية وفصلها عن بعد. يمر تيار بينهما عبر المنحل بالكهرباء ويتصل بمصدر الطاقة ، الذي يكمل الدائرة الكهربائية. أثناء التحليل الكهربائي ، تنجذب الأنيونات إلى القطب الموجب (الأنود) ، حيث تفقد الإلكترونات لتكوين الذرات أو الجزيئات. نقول أنه يتم تفريغ الأنيونات. حدثت الأكسدة عند الأنود. تتدفق الإلكترونات إلى الطرف الموجب للبطارية ، ثم إلى الطرف السالب قبل دخول الإلكتروليت من خلال الكاثود. عند القطب السالب (الكاثود) ، تنجذب إليه الكاتيونات الموجودة في الإلكتروليت ، حيث تتلقى / تكتسب إلكترونات لتكوين ذرات أو جزيئات أيضًا. يتم تفريغ الكاتيونات. حدث التخفيض عند الكاثود.

في الختام ، فإن فهم آليات وعمليات الأقطاب الكهربائية أمر بالغ الأهمية في تطوير تقنيات جديدة وتحسين التقنيات الموجودة. تلعب الأقطاب الكهربائية دورًا حيويًا في العديد من مجالات العلوم والتكنولوجيا ، من البطاريات إلى التحليل الكهربائي إلى أجهزة الاستشعار. باستخدام مواد وتصميم القطب الصحيح ، يمكننا إنشاء تفاعلات كهروكيميائية أكثر كفاءة وفعالية.

القوة الدافعة الكهربائية

تُعرَّف القوة الدافعة الكهربائية على أنّها جهد كهربائي يَنتُج بسبب خلية تحليل كهربائي أو تغيُّر في المجال المغناطيسي، ويُطلق عليها أحياناً اسم الجهد بالإنجليزية: (Voltage)، ويرمز لها بـالرمز(emf) ، أو الرمز(E) ، حيث تُساوي مقدار الطاقة مقسوماً على وحدة الشحنة الكهربائية الناتجة عن مصدر الطاقة، أيّ أنّها تُساوي جول لكلّ كولوم؛ فالقوة الدافعة الكهربائية ليست قوة بالمعنى الحرفي، وغالباً ما تُقاس بوحدة الفولت، وفي نظام الوحدات العالمي يُعبّر عنها بوحدة إرج لكلّ كولوم، حيث إنّ الإرج يساوي جول$\times 10^{7}$، ويُمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية من خلال المعادلة الآتية:

القوة الدافعة الكهربائية= فرق الجهد في الخلية+(التيار×المقاومة الداخلية في الخلية)

الفرق بين القوة الدافعة الكهربائية وفرق الجهد الكهربائي

يُمكن التفريق بين القوة الدافعة الكهربائية وفرق الجهد الكهربائي عن طريق ما يأتي:

القوة الدافعة الكهربائية	فرق الجهد الكهربائي
تُعرَّف على أنّها الشُغل المبذول مقسوماً على وحدة الشحنة.	يُعرَّف على أنّه الطاقة التي تتبدّد مع مرور وحدة الشحنة عبر المكونات في الدائرة الكهربائية.
تبقى ثابتة.	مُتغيّر.
يتسبّب بها كلّ من المجالين المغناطيسي والكهربائي.	يتسبّب به المجال الكهربائي فقط.
يُرمز له بالرمز (E).	يُرمز له بالرمز (V).

الفرق بين القوة الدافعة الكهربائية والفولتية الطرفية

يُمكن التفريق بين القوة الدافعة الكهربائية والفولتية الطرفية عن طريق ما يأتي:

القوة الدافعة الكهربائية	الفولتية الطرفية
تُمثّل أكبر فرق جهد يُمكن أن تُقدّمه البطارية عندما يكون التيار الكهربائي مقطوعاً.	يُعرَّف على أنّه فرق الجهد بين طرفي الجهد في الدارة المغلقة.
تُقاس بجهاز (potentiometer).	يُقاس بجهاز (Voltmeter).

صيغة: القوة الدافعة الكهربية لبطارية

القوة الدافعة الكهربية ε لبطارية جهدها الطرفي V تُعطى بالمعادلة $\varepsilon=V+Ir$, حيث: I هو شدة التيار في البطارية، r هو المقاومة الداخلية للبطارية.

نتناول الآن مثالًا على إيجاد القوة الدافعة الكهربية لبطارية.

مثال ١: تحديد القوة الدافعة الكهربية لبطارية

تُزوَّد دائرة بالقدرة بواسطة بطارية جهدها الطرفي يساوي 2.5 V. تحتوي الدائرة على مقاومة قيمتها 3.5 Ω، والمقاومة الداخلية للبطارية تساوي 0.65 Ω. ما مقدار القوة الدافعة الكهربية للبطارية؟ اكتب إجابتك لأقرب منزلة عشرية.

الحل

القوة الدافعة الكهربية ε تُعطى بالمعادلة $\varepsilon=V+Ir$, حيث: V هو الجهد الطرفي للبطارية، r هو المقاومة الداخلية للبطارية، I هو شدة التيار في الدائرة.

بالتعويض بالقيم المعلومة في هذه المعادلة، نحصل على: $\varepsilon=2.5+0.65I$.

نلاحظ أن I غير مُعطاة، ولذلك لن نتمكَّن بعدُ من تحديد ε.

لعلنا نتذكَّر أن الجهد الطرفي يُعطى بالمعادلة: $V=IR$.

يمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة لجعل I في طرف بمفردها، لنحصل على.$I=VR$:

بالتعويض بالقيم المعلومة في هذه المعادلة، نحصل على$I=2.53.5=2.53.5.V\Omega A$:

يمكن التعويض بقيمة I في $\varepsilon=2.5+0.65I$:لنحصل على.$\varepsilon=2.5+0.65\times2.53.5$:

بتقريب قيمة ε لأقرب منزلة عشرية، نحصل على.$\varepsilon=3.0V$

نتناول الآن مثالًا على إيجاد المقاومة الداخلية للبطارية.

مثال ٢: إيجاد المقاومة الداخلية للبطارية

بطارية قوتها الدافعة الكهربية تساوي 4.50 V موصَّلة بدائرة بها مقاومة قيمتها.2.75 Ω شدة التيار المار في الدائرة.1.36 A ما المقاومة الداخلية للبطارية؟ أوجد الإجابة لأقرب منزلتين عشريتين.

الحل

القوة الدافعة الكهربية ε للبطارية تُعطى بالمعادلة, $\varepsilon=V+Ir$:حيث V هو الجهد الطرفي للبطارية، r هو المقاومة الداخلية للبطارية، I هو شدة التيار في الدائرة.

يمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة، لجعل r في طرف بمفردها، كالآتي

. $\varepsilon=V+Ir$

$\varepsilon-V=Ir$

$\varepsilon-V/I=r$

$r=\varepsilon-V/I.$

بالتعويض بالقيم المعلومة في هذه المعادلة، نحصل على.$r=4.50-V1.36$:

نلاحظ أن V غير مُعطاة، إذن لن نتمكَّن من إيجاد r بعدُ.

ولكننا نتذكَّر أن الجهد الطرفي يُعطى بالمعادلة.$V=IR$:

بالتعويض بالقيم المعلومة في هذه المعادلة، نحصل على$V=1.36\times2.75=3.74.A\Omega V$:

بالتعويض بقيمة V ،نحصل على $r=4.50-3.741.36$, وبتقريب قيمة r لأقرب منزلتين عشريتين، نحصل على $r=0.56\Omega$.

جهد القطب (E)

جهد القطب : هو الجهد الكهربائي الناشئ عن تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يتم في القطب . ويكون هذا الجهد الكهربائي ، جهد أكسدة في حالة حدوث تفاعل الأكسدة وجهد اختزال في تفاعل الاختزال ، وقيمة هذين الجهدين للقطب الواحد متساوية مع اختلاف الإشارة

فرق جهد الخلية الكهروكيميائية (Δ E)

هل يمكن قياس الجهد الكهربائي في الأقطاب المنفردة ؟

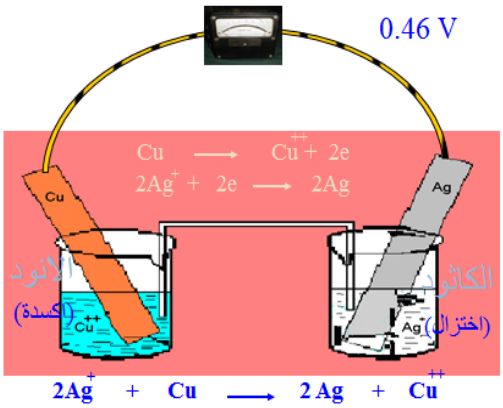
جهد القطب قيمة فيزيائية مطلقة لا يمكن قياسها للقطب الواحد ، ولكن إذا تم توصيل قطبين ببعضهما فبالإمكان قياس فرق الجهد بين القطبين . يعرف فرق الجهد هذا بفرق جهد الخلية الكهروكيميائية الذي يمكن أن نرمز له بالحرف E أيضاً (ويسمى جهد الخلية)

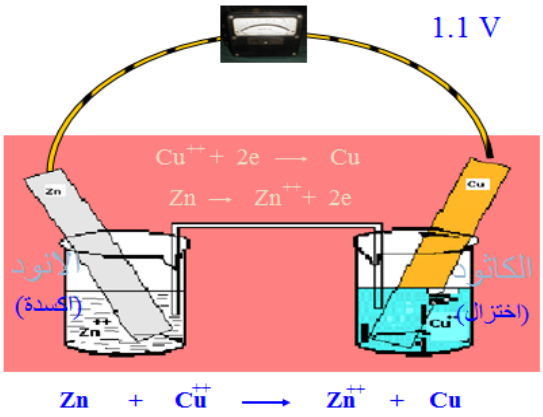
العوامل المؤثرة في قيمة فرق جهد الخلية

1- طبيعة المواد (نوع الأقطاب المكونة للخلية) .
2- تركيز المحاليل في الخلية .
3- ضغط الغاز في حالة وجوده .
4- درجة الحرارة

اولا- طبيعة المواد (نوع الأقطاب المكونة للخلية) .

بلا شك تختلف المواد في قابليتها للتفاعل الكيميائي سواءً أكسدة أو اختزال ، وفرق جهد الخلية الكهروكيميائية يعتمد على قوة نصفي التفاعل اللذان يتمان في الخلية ، فكلما ازدادت قابلية مادة الانود لعملية الأكسدة وقابلية مادة الكاثود لعملية الاختزال زاد فرق جهد الخلية لذا فإننا نجد تفاوتاً في قيمة فرق الجهد الناتج باختلاف نوع الأقطاب المكونة للخلية.





ثانياً: تركيز المحاليل في الخلية

تتأثر قيمة فرق جهد الخلية الكهروكيميائية بتركيز المحلولين الموجودين في القطبين ، وهذا أمر واضح فكما عرفنا فإن الجهد المتولد في الخلية يعتمد عل قوة تفاعل الأكسدة و الاختزال اللذان يتمان في الخلية ، وقوة نصفي التفاعل بدورهما يتأثران بتركيز المحلولين المكونين للخلية .

جهد القطب القياسي وفرق جهد الخلية القياسي E

يعرف فرق جهد الخلية الكهروكيميائية عند الظروف القياسية بفرق جهد الخلية القياسي ، كما تعرف جهود الأقطاب عند هذه الظروف بجهود الأقطاب القياسية ، والظروف القياسية للخلايا هي : تركيز 1 مولار للمحاليل و ضغط جوي واحد للغازات عند 25 درجة مئوية .

كيفية تعيين جهود الأقطاب القياسية .

لا يوجد قطب معروف الجهد ، ولغرض تحديد جهود الأقطاب القياسية تم اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود الأقطاب الأخرى وتم الاتفاق على اعطاء قطب الهيدروجين القياسي جهد افتراضي يساوي الصفر ، وعليه فإذا أردنا تحديد جهد أي قطب ما علينا الا توصيله بقطب الهيدروجين عند الظروف القياسية . فيكون فرق الجهد المسجل على الفولتميتر في الخلية مساوياً لجهد القطب المجهول وذلك لان جهد قطب الهيدروجين يساوي صفر ، ويكون هذا الجهد المعين للقطب جهد أكسدة إذا كان التفاعل الذي يتم فيه تفاعل أكسدة ، وجهد اختزال إذا كان التفاعل الذي يتم في القطب تفاعل اختزال . وبهذه الطريقة تم تحديد الجهد الكهربائي لكل الأقطاب المعروفة . ورتبت في جدول كجهود أكسدة أو اختزال .

السلسلة الكهروكيميائية

السلسلة الكهروكيميائية عبارة عن جدول يضم جهود الأقطاب القياسية لكثير من العناصر والمواد مرتبة كجهود أكسدة أو اختزال تم تحديدها نسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي .

(القطب)	جهد الاختزال (E^0)
الفلور	+ 2.87 فولت
الفضة	+ 0.80 فولت
النحاس	+ 0.34 فولت
الهيدروجين	صفر
الحديد	-0.44 فولت
الخارصين	- 0.76 فولت
الليثيوم	-3.05 فولت

العناصر والمواد ذات جهد القطب الموجب (التي تعلوا عنصر الهيدروجين في المتسلسلة) مواد ذات قابلية لعملية الاختزال (عوامل أكسدة) اي تصلح لتكون قطب كاثود (قطب ايمن) أما العناصر والمواد التي تقع أسفل عنصر الهيدروجين مواد ذات قابلية لعملية الأكسدة (عوامل اختزال) اي تصلح لتكون قطب انود قطب ايسر .

التعبير عن الخلية

- يكتب الانود على اليسار والكاثود الى اليمين واذا كان بينهما جسر ملحي فيوضع بينهما خطين متوازيين عموديين || وفي حالة وجود حاجز مسامي فيوضع خط عمودي واحد |

$$Zn/ZnSO_4(aq.,1M) \| CuSO_4(aq.,1M) / Cu$$

حساب جهد الخلية الكهروكيميائية القياسي

يمكن حساب جهد الخلية الكهروكيميائية القياسي من العلاقة :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{An} + E^{\circ}_{Ca}$$

(انود) (كاثود)

احسب جهد الخلية الكهروكيميائية الممثلة في التفاعل التالي :

$$Zn + Cu \longrightarrow Zn + Cu$$

علماً بأن جهد اختزال القطب القياسي للخارصين (-0.76) وللنحاس (0.34) فولت ؟ بما ان جهد اختزال النحاس أكبر من جهد اختزال الخارصين لذا فان الكاثود النحاس والانود هو الخارصين وهذا صحيح لو نظرنا الى معادلة الخلية فتحول الخارصين من فلز الخارصين الى ايون الخارصين وتحول ايون ا لنحاس الى فلز النحاس.

$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e$ تاكسد 0.76+ volt انود

$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$ أختزال 0.34+ volt كاثود

$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu$ 1.00 volt

بالجمع للجهدين نحصل على جهد الخلية القياسي ويساوي 1.00 فولت

قياس جهود الاقطاب والخلايا الغير القياسية (معادلة نيرنست)

استطاع نيرنست التوصل إلى علاقة رياضية تربط بين جهد الخلية الكهر وكيميائية وتركيز المحاليل فيها أي الخلايا الغير القياسية وفي درجات الحرارة المختلفة أي قياس جهود الخلايا التي تكون فعاليتها لا تساوي واحد وصيغت في القانون التالي :

$$E = Eo - \frac{RT}{nF} \ln[\text{نواتج}]/[\text{متفاعلات}]$$

حيث R الثابت العام للغازات =8.314 جول/مول.مطلقة ، Tدرجة الحرارة المطلقة ، nعدد الالكترونات المتبادلة في تفاعل الاكسدة والاختزال ،Fالفراداي = 96500 كولوم وفي درجة 25 مْ أي 298 مطلقة فيكون الحد0.0592 = F RT2.303/ F ثابت فارادي = 96487 كولوم/ مكافئ . وعند التعويض بهذه القيم في المعادلة السابقة عند 298 درجة مطلقة نحصل على العلاقة في االمعادلة التالية :

$$E = E - \frac{0.0592}{n} \ln[\text{نوا}]/[\text{متفا}]$$

مثال: احسب الجهد الكهربائي في خلية دانيال عندما يكون تركيز أيونات الخارصين 0.001 مولار، وتركيز أيونات النحاس 1مولار عند 25درجة مئوية .

$$E = E - \frac{0.0592}{n} \ln[\text{نوا}]/[\text{متفا}]$$

$$E = E_o - 0.0592/2 \ln 0.001/1$$

$$= 1.1 + 0.089 = 1.19 \text{ V}$$

جهد الخلية وحالة التوازن

عند الاستمرار في التفريغ الكهربائي للخلية الفولتائية يبدا جهدها بالانخفاض الى ان يصبح صفر وعندئذ يصبح التفاعل العام للخلية في حالة توازن وحاصل التفاعل = ثابت التوازن وبالتعويض في معادلة نيرنست نحصل على مايلي في أي درجة حرارة

$$E^\circ = \frac{2.303RT}{nF} \ln K$$

وعند 25 م تصبح :

$$E^\circ = \frac{0.0592}{n} \ln K$$

جهد الخلية والطاقة الحرة

تدرس الطاقة الحرة حالة النظام فيما اذا كان تلقائيا ام لا وعندما يصل الى حالة الاتزان فيكون التعبير الرياضي لثابت الاتزان وعلاقته بالطاقة الحرة القياسية بالشكل الاتي

$\Delta G = 2.303RT\ln K$ --------- (1)

$E^o = 2.303RT / nF \ln k$ -- ------- (2)

بقسمة معادلة 1 على 2 وبالتبسيط نحصل على

$\Delta G = - n FE$

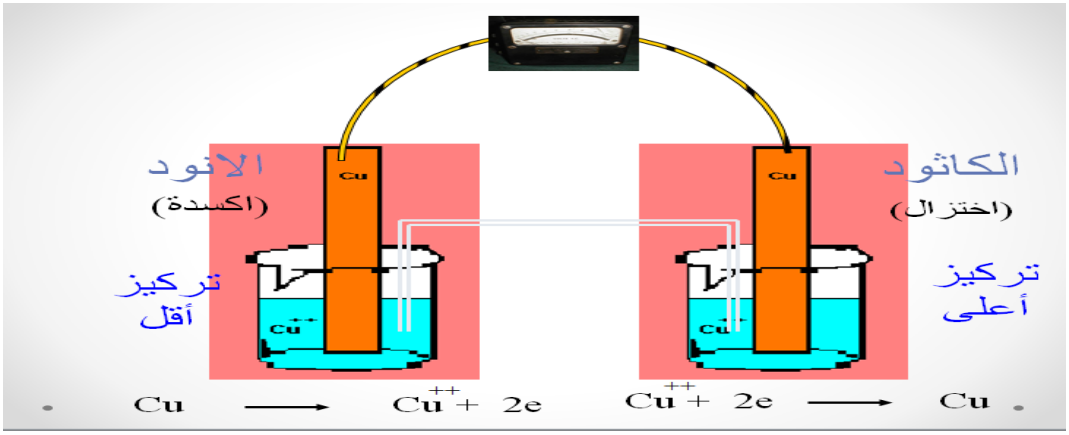
وان وحدة الـ ΔG^o يجب ان تكون بالجول

ويمكن استخدام العلاقة اعلاة في جميع درجات الحرارة

$\Delta G = - n FE$

خلايا التركيز

خلايا التركيز خلايا تتألف من قطبين متشابهين يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة لاختلاف تركيز المحلولين الموجودين في القطبين ، ويكون سريان التيار في اتجاه يمي ل إلى مساواة التركيز في المحلولين .



خلية أوكسيد الزئبق أو (أوكسيد الفضة)

وهي تلك الخلايا المستخدمة في الاجهزه الحساسة والدقيقة مثل الكاميرات والساعات اليدوية واجهزة السمع وبعض الحاسبات اهم مميزاتها:

1)صغيرة الحجم 2)ثبوت جهدها 3)تعمل في محيط قاعدي

***الانود** يتكون من الخارصين اما **الكاثود** فيتكون من الفولاذ و HgO

المادة الالكتروليتية عبارة عن عجينة من KOH الحاوية على اوكسيد الزئبق HgO

تفاعلاتها

الانود $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e$

الكاثود $HgO + H_2O + 2e \rightarrow Hg + 2OH^-$

التفاعل العام $Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$

البطارية الجافة:

تستخدم في اجهزة الراديو والمسجل والحاسبة مثل خلية النور العراقية وتتكون من الانود يتكون من اناء الخارصين اما الكاثود فيتكون من قضيب من الكرافيت . المادة الالكتروليتية وهي عبارة عن عجينة تتكون من كلوريد الخارصين وكلوريد الامونيوم وثنائي اوكسيد المنغنيز ومسحوق الكاربون وقليل من الماء توضع في اناء الخارصين التفاعلات معقدة وتعتمد على سرعة التفريغ فاذا كان التفريغ بطئ تحصل التفاعلات التالية:

عند الانود (تاكسد)

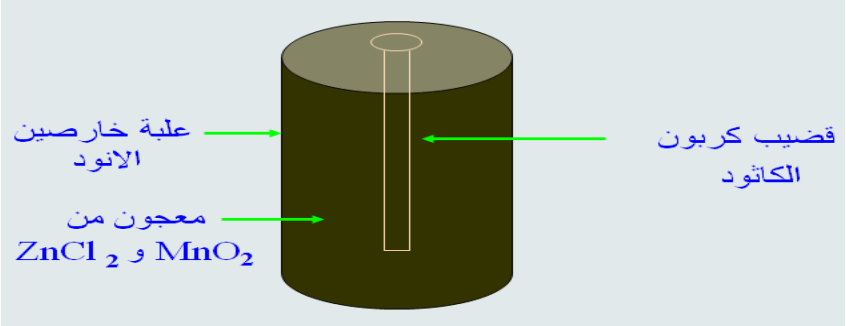
$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$$

عند الكاثود (اختزال)

$$2MnO_2 + Zn^{++} + 2e^{-} \longrightarrow ZnMn_2O_4$$

التفاعل العام

$$Zn + 2MnO_2 \longrightarrow ZnMn_2O_4$$



نضيدة الخزن الرصاصية

تستعمل في تشغيل السيارة مثل نضيدة بابل العراقية وتتكون بطارية السيارة من ست خلايا متصلة مع بعضها على التوالي بحيث يتصل الانود للخلية بكاثود الخلية الأخرى، وتنتج كل خلية 2 فولت فيكون مجموع ما

تنتجه البطارية كاملة 12فولت تتألف نضيدة الخزن الرصاصية من قطبين الانود من رصاص اسفنجي (Pb) تمتلئ به الصفائح الشبكية الرصاصية الكاثود عبارة عن ثنائي اوكسيد الرصاص (PbO2)تمتلئ به الصفائح الشبكية الرصاصيةالمحلول الالكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك كثافته عند شحن النضيدة تتراوح بين 1.2-1.3 gm/ml نتيجة الاستعمال يستهلك جزء من حامض الكبريتيك

التفاعل العام:

$$Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

عند الانود (تاكسد)

$$Pb + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_4 + 2e^- + H^+$$

عند الكاثود (اختزال)

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

خلية الوقود

تستعمل هذه الخلية في السفن الفضائية مثل سفينة ابولو

1- تستخدم الوقود بتحويل تفاعله مباشرة الى طاقة كهربائية دون اللجوء الى تحويله الى حرارية ثم الى كهربائية
2- تعمل في وسط قاعدي مؤلف من 25% ماء و75% هيدروكسيد البوتاسيوم
3- تعمل عند درجة 200 مْ للمحافظة على سيولة المادة الالكتروليتية

4- غير قابلة للشحن

5- يستعمل فيها غاز سهل الاكسدة على الانود مثل غاز H2 وغاز الاوكسجين على الكاثود

- الانود $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$
- الكاثود $1/2\ O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$
- التفاعل العام $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$

- حيث يكثف بخار الماء الناتج ويضاف الى خزان ماء الشرب لرواد الفضاء في السفينة