

## الفصل 2: أساسيات الترموديناميك الكيميائي

2.....	تمهيد	1
2.....	مقدمة حول علم الترموديناميك	1.1
2.....	كيفية دراسة الترموديناميك	1.2
2.....	الجملة الترموديناميكية (SYSTEME THERMODYNAMIQUE)	2
3.....	حالات الجملة: مقادير الحالة (VARIABLES D'ETAT)	3
4.....	دالة الحالة (FONCTION D'ETAT)	4
4.....	الخواص الرياضية لدالة حالة	4.1.1
6.....	التحولات الترموميكانيكية THERMOMECHANIQUE	5
6.....	التحولات العكوسة والتحولات اللاعكوسة	5.1
6.....	التحولات العكوسة (المتوازنة) Transformation réversible	5.1.1
6.....	التحولات اللاعكوسة (اللامتوازنة) Transformation irréversible	5.1.2
7.....	الحرارة والعمل	6
7.....	العمل WORK (EN) W	6.1
8.....	حساب العمل في التحول العكوس (Transformation réversible)	6.1.1
10.....	حساب العمل في التحول الا عكوس (Transformation irréversible)	6.1.2
11.....	الحرارة Q CHALEUR	6.2
12.....	المبدأ الصفري PRINCIPE ZERO	6.3
12.....	العوامل المؤثرة على التبادل الحراري	6.4
12.....	علاقة كمية الحرارة Q عندما تتغير درجة الحرارة $\Delta T$	6.4.1
13.....	علاقة كمية الحرارة Q عندما بتغير الحالة الفيزيائية	6.4.2

## الفصل 2: أساسيات الترموديناميك الكيميائي

### 1 تمهيد

#### 1.1 مقدمة حول علم الترموديناميك

هو علم يندرج ضمن علوم الفيزياء، وهو يعنى بدراسة قوانين التبادل الطاقي أثناء التغيرات الحاصلة على الأجسام المادية. يهتم علم الترموديناميك<sup>(1)</sup> بما يلي:

- دراسة خواص الجمل المادية وحالاتها.
- التحولات الفيزيائية والكيميائية والتحويلات الفيزيائية-الكيميائية.
- التبادلات الطاوية التي ترافق هاته التحولات.

من بين العلوم المشتقة من الترموديناميك، علم الترموديناميك الكيميائي (Thermodynamique chimique)، حيث يعتبر من فروع الكيمياء الفيزيائية (Chimie physique)، ويختص بدراسة التبادلات الطاوية التي تحدث أثناء تغير حالة المادة وأثناء التفاعلات الكيميائية. تكمن أهمية دراسة هذا العلم في التمكن من التنبؤ من الحالة النهائية للجمل الداخلة في بعض العمليات (Procédés). يهتم الترموديناميك الكيميائي بدراسة ما يلي:

- الأثر الحراري الذي تخلفه مختلف التحولات.
- توازن المحاليل: دراسة تكوين خلائط المواد وخصائصها.
- التوازن الكيميائي: دراسة توازن التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها.

#### 1.2 كيفية دراسة الترموديناميك

تتم دراسة الترموديناميك بطريقتين:

- الطريقة التجريبية: تعتمد على قياس مقادير ترموديناميكية كدرجة الحرارة والضغط.
- الطريقة الرياضية: باستعمال علاقات رياضية.

**ملاحظة:** يمكن تلخيص كل التبادلات الطاوية إلى عمل (Travail) وحرارة (Chaleur).

## 2 الجمل الترموديناميكية (Système thermodynamique)

هي جسم مادي أو مجموعة من أجسام مادية حدودها قد تكون طبيعية أو اصطلاحية، تفصل هاته الحدود بين النظام (Système) وبين المحيط أو الوسط الخارجي (Milieu extérieur). تدرس الجمل الترموديناميكية من الناحية الماكروسكوبية أو العيانية

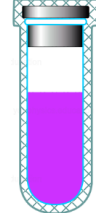
<sup>1</sup> Thermodynamique (Fr) ; Thermodynamic (En)

(Macroscopique) عن طريق دراسة الظواهر الميكانيكية (القوة، الضغط، العمل)، وعن طريق دراسة الظواهر الحرارية (كمية الحرارة). يتميز كل نظام من الناحية الماكروسكوبية بمقادير إحصائية (الحجم، الضغط، درجة الحرارة) تسمى بمقادير الحالة (Variables d'état). يمكن أن نقسم الأنظمة إلى:

الجملة المفتوحة (Système ouvert): هي الجملة التي تتبادل المادة والطاقة مع الوسط الخارجي.

الجملة المغلقة (Système fermé): هي الجملة التي تتبادل الطاقة ولا تتبادل المادة مع الوسط الخارجي.

الجملة المعزولة (Système isolé): هي الجملة التي لا تتبادل المادة ولا الطاقة مع الوسط الخارجي.



نظام مفتوح (Système ouvert)

نظام مغلق (Système fermé)

نظام معزول (Système isolé)

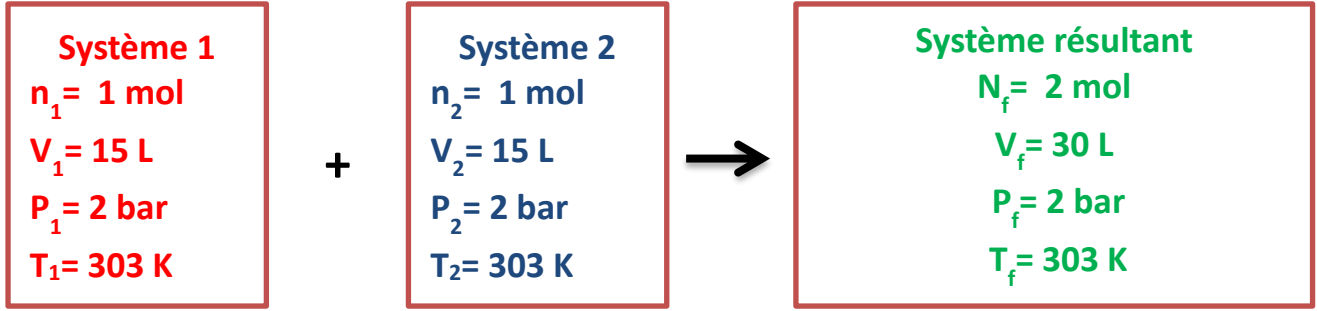
### 3 حالات الجملة: مقادير الحالة (Variables d'état)

توصف الحالة الترموديناميكية للجملة من خلال مجموعة من المقادير الترموديناميكية التي تتغير بتغير حالتها فهي دليل على أن هنالك تحول ما، فنقول مثلا أن حجم 1 mol من غاز مثالي يساوي 22,4 L عند ضغط P=1 atm ودرجة حرارة T=273,15 K. هاته المقادير تدعى بمقادير الحالة (Variables d'état) وترتبط فيما بينها بعلاقة رياضية:

$$PV = nRT$$

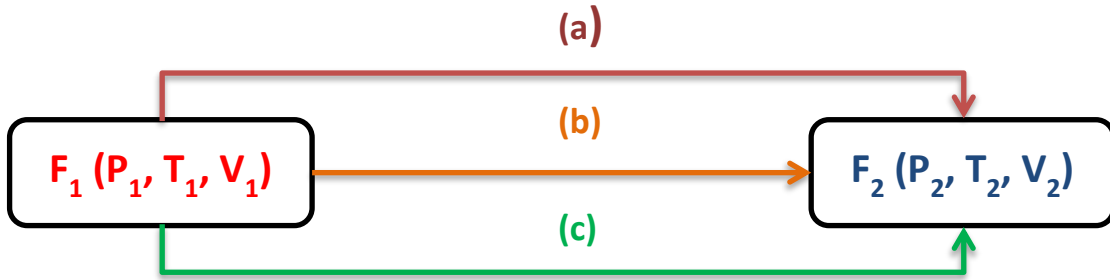
تنقسم مقادير الحالة إلى قسمين:

- مقادير شديدة (Grandeurs intensives): هي مقادير لا تتعلق بكمية المادة للجملة مثل: الضغط P، درجة الحرارة T، التركيز C، الكتلة الحجمية ρ، وهي مقادير غير تجميعية أي نوعية (Qualitative).
- مقادير سعوية (Grandeurs extensives): هي مقادير تتعلق بكمية المادة للجملة مثل: الكتلة m، كمية المادة n، الحجم V، وهي تعتبر مقادير تجميعية أي كمية (Quantitative).



#### 4 دالة الحالة (Fonction d'état)

يمكن أن يتحقق تحولا ترموديناميكيا لجملة مادية من حالة ابتدائية 1 إلى حالة نهائية 2 عبر عدة طرق (a)، (b) و (c).



إن المقادير التي لا تتعلق بتغيرها بالطريق المتبع بل بالحالة الابتدائية والحالة النهائية فقط، تدعى مقادير حالة (Variables d'état) ونسعى الدوال المتعلقة بها بدوال حالة (Fonctions d'état).

#### 4.1.1 الخواص الرياضية لدالة حالة

1- إذا كانت  $f(x, y)$  دالة حالة تتعلق بالمتغيرين  $x$  و  $y$  فإن التفاضل  $df$  هو تفاضل تام، أي:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (1)$$

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$  هو التفاضل الجزئي ل  $f$  عندما يتغير  $x$  حيث  $y$  ثابت.

$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$  هو التفاضل الجزئي ل  $f$  عندما يتغير حيث  $x$  ثابت.

2- المشتقات المتقاطعة متساوية، أي:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \quad (2)$$

- إذا تحقق الشرط (2) فإن  $f$  دالة حالة.

3- التغير في دالة الحالة  $\Delta f$  (التغير الطفيف (finie)) لا يتعلق بالطريق المتبع وإنما بالحالة الابتدائية والنهائية للجملّة، أي:

$$\Delta f = \int_{\text{état 2}}^{\text{état 1}} df(x, y) = f_2(x, y) - f_1(x, y)$$

4- في حالة التحول الحلقي: أي يعيد الجملّة للحالة الابتدائية فإن:

$$\Delta f = \int_{\text{état 2}}^{\text{état 1}} df(x, y) = 0$$

### مثال

برهن أن حجم غاز مثالي هو عبارة عن دالة حالة. تعطى الدالة:

$$V(T, P) = \frac{nRT}{P}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

من أجل ذلك يجب التحقق من أن:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

$$(1) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{nR}{P^2} \quad (*)$$

$$(2) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nR}{P^2} \quad (**)$$

نلاحظ أن (\*) يساوي (\*\*) منه فإن حجم غاز مثالي هو عبارة عن دالة حالة.

## 5 التحولات الترموميكانيكية Thermomécanique

إذا تغيرت حالة الجملة S من الحالة 1 في اللحظة  $t_1$  إلى الحالة 2 في اللحظة  $t_2$  نقول أنها تحولت (transformé). في الترموديناميك ندرس التحولات التي يحدث فيها تبادل الطاقة الحرارية Q مع الطاقة الميكانيكية W. الجدول التالي يلخص أنواع التحولات الترموميكانيكية:

التحول الذي يتم عند ثبات درجة الحرارة $T = C^{te}$	إيزوترمي	Isotherme
التحول الذي يتم عند ثبات الضغط $P = C^{te}$	إيزوباري	Isobare
التحول الذي يتم عند ثبات الحجم $V = C^{st}$	إيزوكوري	Isochore
التحول الذي يتم من دون تبادل الحرارة Q مع الوسط الخارجي	أدياباتيك	Adiabatique

هاته التحولات يمكن أن تتم بطريقة عكوسة (Réversible) أو بطريقة غير عكوسة (Irréversible).

### 5.1 التحولات العكوسة والتحويلات اللاعكوسة

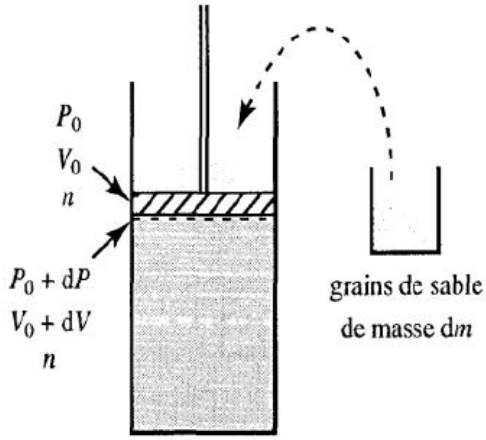
#### 5.1.1 التحولات العكوسة (المتوازنة) Transformation réversible

نقول عن تفاعل أنه عكوس أو متوازن إذا أمكن أن يتحقق التحول العكسي عبر نفس الطريق الذي سلكه خلال تحوله المباشر، أي يمكن حدوثه في الاتجاهين. تتم التحولات العكوسة بفعل مجرب وهي لا تلقائية.

#### 5.1.2 التحولات اللاعكوسة (اللامتوازنة) Transformation irréversible

إن التحولات الطبيعية جملها تلقائية وتتم بطريقة لا عكوسة وتتطور في اتجاه بلوغ استقرار جديد، حيث يتحول النظام من الحالة الابتدائية إلى النهائية بعد المرور بمرحلة أو عدة مراحل دون الرجوع إلى الحالة الأصلية (الابتدائية).

مثال: نضع  $n \text{ mol}$  من غاز مثالي داخل أسطوانة مزودة بمكبس متحرك تحت تأثير الضغط الجوي في الحالة الابتدائية  $P_i = P_0$ .



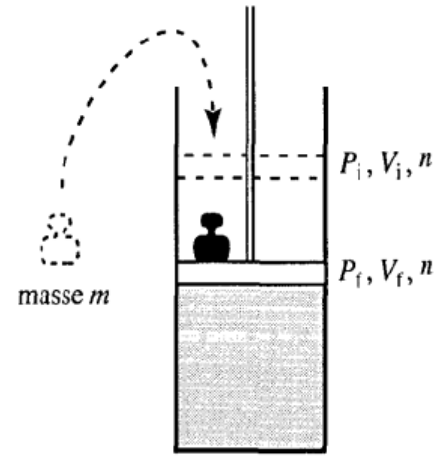
تحويل عكوس Transformation réversible

عند إضافة حبة رمل كتلتها  $dm$ ، فإن التغيرات جد صغيرة (عنصرية)، حيث أن مقادير الحالة جد متقاربة:

$$P_1 = P_0 + dP \Rightarrow P_1 \cong P_0$$

$$V_1 = V_0 - dV \Rightarrow V_1 \cong V_0$$

إذا نزعنا حبة الرمل ذي الكتلة  $dm$  فإن الجملة تعود لحالتها الابتدائية: نظام الانضغاط يعتبر عكوسا في هاته الحالة.



تحويل لا عكوس Transformation irréversible

عند إضافة جملة كتلتها  $m$  على المكبس فإنه ينتقل فجأة مسافة  $L$  في مرحلة واحدة. مقادير الحالة مختلفة بين الحالتين الابتدائية والنهائية:

$$\Delta P = P_f - P_i > 0$$

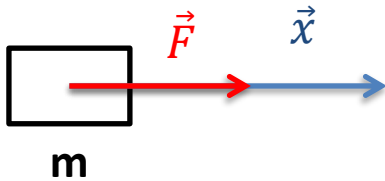
$$\Delta V = V_f - V_i < 0$$

نظام الانضغاط يعتبر لاعكوسا في هاته الحالة

## 6 الحرارة والعمل

### 6.1 العمل W (En) Work

اصطلاحا، العمل الميكانيكي هو الجداء السلمي لشعاع القوة  $\vec{F}$  مع شعاع الانتقال  $\vec{x}$  لدينا:

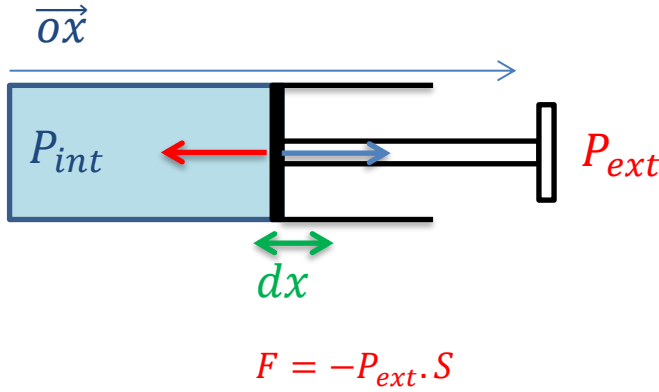


$$W = \vec{F} \cdot \vec{x} = F \cdot x \cdot \cos 0^\circ$$

ومن أجل انتقالات عنصرية  $dx$  يكون لدينا:

$$\delta W = F \cdot dx$$

نعتبر مكبس متحرك مساحته  $S$  مهملة ويتحرك دون احتكاك داخل إطار أسطوانتي يحتوي على  $n \text{ mol}$  من غاز مثالي.



$P_{ext}$ : الضغط الخارجي

$P_{int}$ : ضغط الغاز

عندما ينتقل المكبس مسافة  $dx$  يصبح العمل العنصري:

$$\delta W = F \cdot dx$$

$F$ : القوة المطبقة على المكبس والتي عبارتها

$$F = -P_{ext} \cdot S$$

نلاحظ أن اتجاه القوة هو عكس المحور وهو ما يفسر الإشارة السالبة، نكتب:

$$\delta W = -P_{ext} \cdot S \cdot dx = -P_{ext} \cdot dV$$

- إذا كان  $dx > 0$  فإن الغاز حصل له تمدد (Expansion) أي أن  $dV > 0$  ومنه:  $\delta W < 0$  أي أن الجملة أنجزت عملا ضد قوة الضغط الخارجي  $P_{ext}$ .
- إذا كان  $dx < 0$  فإن الغاز حصل له انضغاط (Compression) أي أن  $dV < 0$  ومنه:  $\delta W > 0$  أي أن الجملة استقبلت عملا من الوسط الخارجي.
- إذا كان  $dx = 0$  فإن المكبس في حالة توازن أي أن:  $\delta W = 0$ .

### 6.1.1 حساب العمل في التحول العكوس (Transformation réversible)

لدينا غاز مثالي عدد مولاته  $n \text{ mol}$  داخل وعاء اسطواني. نقوم بحساب العمل المنجز خلال التحول من الحالة الابتدائية 1 إلى الحالة النهائية 2 لمختلف التحولات الممكنة.

- تحول إيزوكوري  $V=C^{st}$  (Transformation Isochore)

$$W_{rév} = \int_i^f \delta W_{rév} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} \cdot dV = 0$$

- تحول إيزوباري  $P=C^{te}$  (Transformation Isobare)

$$W_{rév} = \int_i^f \delta W_{rév} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} \cdot dV = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$



- تحول إيزوترمي  $T=C^{te}$  (Transformation Isotherme)

يتم تحول الغاز بعد مروره بحالات وسطية يكون فيها ضغط الغاز متوازنا مع الضغط الخارجي  $P_{ext}$  عند كل لحظة، أي أن:

$$P_{ext} = P_{int} \mp dp \cong P_{int}$$

ومنه عبارة العمل العنصري هي:

$$\delta W_{rév} = -P_{ext} \cdot dV = -P_{int} \cdot dV$$

العمل الكلي المنجز من طرف الغاز المثالي هو:

$$W_{rév} = \int_i^f \delta W_{rév} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{int} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} \cdot dV$$

حيث أن:

$$P_{int} = P_{gaz} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rév} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

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

كما يمكن حساب العمل انطلاقا من العبارة التالية :

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{\frac{nRT}{P_2}}{\frac{nRT}{P_1}}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

## 6.1.2 حساب العمل في التحول الا عكوس (Transformation irréversible)

في هاته الحالة، يتم تمدد (انضغاط) الغاز عن طريق مرحلة واحدة فقط ضد الضغط الخارجي والذي يبقى ثابتا أي:  $P_2 = P_1$  ومنه:

$$\delta W_{irr} = -P_{ext} \cdot dV$$

$$W_{irr} = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

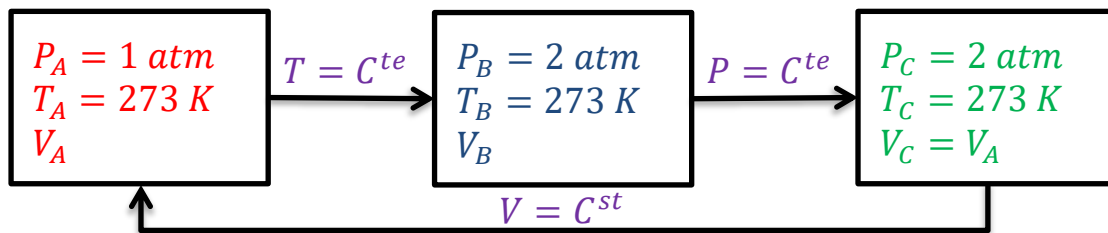
### ملاحظات

- التمدد (Expansion) يعني أن  $V_2 > V_1$  - فقدان طاقة أي  $W < 0$
- الانضغاط (Compression) يعني أن  $V_2 < V_1$  - اكتساب طاقة أي  $W > 0$
- يتعلق العمل بالطريق المتبع، إذن العمل ليس دالة حالة.
- $|W_{rév}| \gg |W_{irr}|$  أي أنه في التحول العكوس يكون العمل أعظما.
- عندما يتم التمدد في الخلاء فإن:  $P_{ext} = 0 \Rightarrow W = 0$

### تطبيق

انطلاقا من الحالة A المميزة بضغط  $P_A = 1 \text{ atm}$  ودرجة حرارة  $\theta_1 = 0^\circ\text{C}$  و  $1 \text{ mol}$  من غاز مثالي. أحسب العمل الحاصل في كل مرحلة من المراحل التالية، حيث يتعرض الغاز لسلسلة من التحولات العكوسة:

- انضغاط إيزوثيرمي حتى الحالة B حيث:  $P_B = 2 \text{ atm}$ .
- تسخين إيزوباري من الحالة B إلى الحالة C حيث:  $V_C = V_A$ .
- عودة إلى الحالة الابتدائية A عن طريق تبريد إيزوكوري.



التحول	طبيعة التحول	العمل (J) $W$
$A \rightarrow B$	$T = C^{te}$	$W_{rév} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$ $W_{rév} = 1 \times 8,314 \times 273 \ln \frac{2}{1} = 1573,3 J$
$B \rightarrow C$	$P = C^{te}$	$W_{rév} = -P_B(V_C - V_B)$ $W_{rév} = -2.1,013.10^5(22,4 - 11,2) \times 10^{-3}$ $W_{rév} = -2269,2 J$
$C \rightarrow A$	$V = C^{st}$	$W_{rév} = 0$

حساب الحجم  $V_B$  و  $V_A$

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{1} = 22,4 L$$

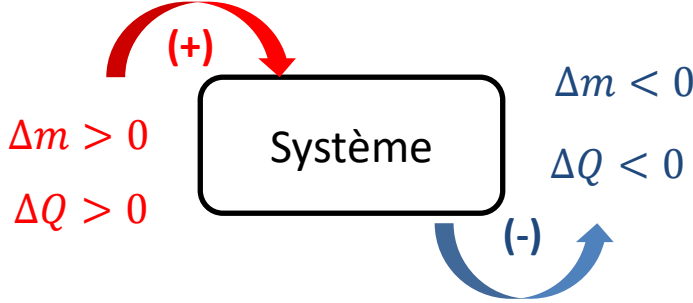
$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{2} = 11,2 L$$

## 6.2 الحرارة Q Chaleur

الحرارة تعتبر شكلا من أشكال الطاقة، وهو تحول في الطاقة ناتج عن تغير في درجة الحرارة بين الجملة والوسط الخارجي. أي عند تلامس جسمين  $S_1$  و  $S_2$  درجات حرارتهما  $T_1$  و  $T_2$  مختلفتين سيحصل ما يسمى بالتوازن الحراري (Equilibre thermique) عند درجة حرارة التوازن  $T_{\text{éq}}$ . من الناحية الميكروسكوبية حدث تبادل للطاقة بين الجملة الساخنة والجملة الباردة، وهي الطاقة الحركية للتفكك K أو  $E_c$  التي تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة T.

### 6.3 المبدأ الصفري Principle zéro

تبادل الطاقة والمادة بين جملة و الوسط الخارجي يلخص كالتالي:



إذا كانت الجملة A على توازن حراري مع جملة B وكانت الجملة B على توازن حراري مع جملة C فإن الجملة C على توازن مع A. يستخدم هذا المبدأ في قياس درجة حرارة ماء في وعاء، حيث أن درجة حرارة الوعاء في من درجة حرارة الماء الذي بداخله، والذي درجة حرارته من درجة حرارة الترمومتر.

**ملاحظة مهمة:** يمكن أن يحدث تبادل في الطاقة الحرارية دون أن يحدث تغير في درجة حرارة الجملة المدروسة، مثل الجمل التي يحدث لها تغير في الحالة الفيزيائية كالتبخر والانصهار يرافقه تبادل للطاقة (تغير قوى الرباط للدقائق بين مختلف الحالات).

### 6.4 العوامل المؤثرة على التبادل الحراري

#### 6.4.1 علاقة كمية الحرارة Q عندما تتغير درجة الحرارة ΔT

لدينا جسمين  $S_1$  و  $S_2$  كتلتهما  $m_1$  و  $m_2$  ودرجة حرارتهما  $T_1$  و  $T_2$ . إن كمية الحرارة العنصرية  $\delta Q$  المتبادلة لكل جسم عندما تتغير درجة الحرارة  $dT$  تتناسب مع الكتلة  $m$  والتغير العنصري في درجة الحرارة  $dT$  حيث  $T_2 > T_1$ :

$\delta Q_1 = c_1 m_1 dT_1$	حرارة مكتسبة
$\delta Q_2 = c_2 m_2 dT_2$	حرارة مفقودة

$c_i$ : السعة الحرارية الكتلية (Capacité thermique massique)، هي الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 kg من جسم معين بمقدار  $1^\circ\text{C}$ ، وحدتها  $\text{J/mol.K}$  و تتعلق بنوع التحول، حيث:

$c_p$ : السعة الحرارية الكتلية عند ضغط ثابت

$c_v$ : السعة الحرارية الكتلية عند حجم ثابت

كمية الحرارة الكلية المكتسبة من طرف الجسم  $S_1$  هي:

$$Q_1 = \sum \delta Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_1 m_1 dT_1$$

كمية الحرارة الكلية المفقودة من طرف الجسم  $S_2$  هي:

$$Q_2 = \sum \delta Q_2 = \int_{T_1}^{T_2} c_2 m_2 dT_2$$

بصفة عامة

$Q_i = m_{P_i} c_{P_i} \Delta T$	عند ضغط P ثابت
$Q_i = m_{V_i} c_{V_i} \Delta T$	عند حجم V ثابت
$\Delta T = T_{\acute{e}q} - T_i$	$T_{\acute{e}q}$ : درجة الحرارة عند التوازن، $T_i$ : درجة الحرارة الابتدائية

يمكن استعمال عبارات أخرى، حيث:

$$Q_i = c_i \left( \frac{J}{Kg \cdot K} \right) m_i (Kg) \Delta T_i (K) = c_i \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right) n_i (mol) \Delta T_i (K) = C_i \left( \frac{J}{K} \right) \Delta T_i (K)$$

تميز بينها بوحدتها

$C_i \left( \frac{J}{K} \right)$ : السعة الحرارية

$c_i \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right)$ : السعة الحرارية المولية

### 6.4.2 علاقة كمية الحرارة Q عندما بتغير الحالة الفيزيائية

تدعى الحرارة المتبادلة أثناء تغير الحالة الفيزيائية بالحرارة اللاطية Chaleur Latente، رمزها: L وهي الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين من أجل 1 mol من الجسم النقي، حيث:

الحرارة اللاطية للتبخر (Vaporisation)	$L_{vap} \left( \frac{J}{mol} \right)$
الحرارة اللاطية للانصهار (Fusion)	$L_{fus} \left( \frac{J}{mol} \right)$
الحرارة اللاطية للتسامي (Sublimation)	$L_{sub} \left( \frac{J}{mol} \right)$

كمية الحرارة تحسب بالعلاقة التالية:

$$Q_i = n_i L_i$$

$n_i$ : عدد مولات الجسم  $i$

$L_i$ : الحرارة اللاطية للجسم  $i$