وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــــــــامعة تكريـــــــت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الثرموداينمك

المرحلة الثانية

المحاضرة (5)

أ.م.د. عطاالله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

اذا زود نظام غازي في حاله اتزان بمقدار من الطاقة الحرارية (جول) لذا فان هذا النظام سيمتدد ويتبخر شغلا (w جول)اي ان حاله (E_1) تغيرات من حاله الاتزان الابتدائي الى الاتزان النهائي(E_2)

$(E_2 - E_1)$ تمثل الفرق في الطاقة الداخلية للنظام $E_2 = E_1 + \vartheta + W$

ويساوي الفرق بين الطاقة الحرارية المضافة والشغل المبذول $E_2 - E_1 = \vartheta + W$

ϑ = الطاقة الحرارية ، W= شغل المبذول

على النظام من المحيط (+) $\Delta E = \vartheta + W$

ويمكن ان تكون اشاره الشغل سالبه اذا كان منجزا من قبل نظام وموجبا اذا كان الشغل المبذول على نظام من المحيط وبذلك تصبح صيغه القانون الاول(شغل منجز من قبل النظام)

$\Delta E = \vartheta - W$

عند عدم حصول تغيرات في الطاقة الداخلية (التمدد الايزوثرمي للغاز) فان الشغل يكافئ بالضغط كميه الحراره الممتصه W= ϑ

واذا كان هناك نقصان في الطاقه الداخليه(العمليات التلقائيه) فان الفرق بين(W= ϑ)

يكون سالبا ويساوي مقدار التغير في الطاقه الداخليه

$$\Delta E = E_B - E_A$$

$$\Delta E = E_B - E_A = 0$$

تكامل لدوره واحده (∫) $\int dE = 0$

وان التكامل لكل من W= ϑ لا يساوي صفرا لان قيمه تعتمد على المسار

Dr. Atta Allah Burjas

التفاضل التام وغير التام(Exac and inexact dirtenemtil)

ان الطاقة الداخلية هي داله للحالة مثل الحجم لأنها تعتمد على حاله النظام اي تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية

وان التكامل لا يعتمد على المسار (اوالتكامل داله الحاله) $\int dE = 0 = E_b - E_a$ وان مشتقها غير تامه) وتستخدم d لاحظ ان نتيجه التكامل لا تكتب $(w_b - w_a)$لان كمية الشغل تعتمد $\int dw = w \neq w_b - w_a$ على المسار الذي يملكها النظام بين الحالتين (b,a) مثلا عندما يمتدد الغاز فان كميه الشغل تناولت ما بين الصفر يتمدد الغاز على الفراغ وبين قيمه سقوط اذا تم التمدد عكسياً.

عندما يتضمن النظام كميه متناهيه في الصغر من الحرارة (đ ϑ) وينجز شغل متناهيه في الصفر من قبل النظام (الشغل السالب) فان التغيير في الطاقة الداخلية.

انواع العمليات (type proccss)

ان علاقه الطاقة وحاله اي نظام لا تعتمد على طريقه انجاز الشغل ولكنها تعتمد على الظروف العمليه تنعكس على النظام:

1-العمليات الايزو ثرميه (isothermal grocess)

درجه حراره النظام ثابته (يمكن درجه الحراره ان تضاف او تفقد من النظام) بحيث يحتفظ النظام بحراره ثابته اي$\Delta T = 0$

العمليات الاديباثه (المعزولة)

- لا يحصل التبادل في كميه الحراره بين النظام والمحيط đ=0

يمكن حساب كميه الشغل والطاقه الداخليه (على ضوء قانون الاول) ببعض العمليات مثل تمدد وتقلص الغاز وعمليات التبخر وعمليات التسخين (تحت صفر ثابت (وضغط ثابت) وبعض التفاعلات لتحرر الغاز .

Dr. Atta Allah Burjas

عمليات التمدد والنقاص الايزوثري

أ- التمدد تحت ضغط ثابت

عند ما يكون ضغط غاز اكبر من الضغط الخارجي (الضغط الحيوي – ثابت) فان هذا الغاز يمتدد الى ان يتساوى الضغط الداخلي مع الخارجي .

ان الشغل المنجز(خلال ازاحات متتابعه للمكس = dv)p_{ex}

$$w = -\int_{v1}^{v2} p.dv = -p_{ex}\int_{v1}^{v2} dv = -p_{ex}(v_2 - v_1)$$

W=-$p_{ex}\Delta v$

عملية التمدد يمكن ان تحدث عكسيا لو لا عكسيا $\Delta 5 = 0$

$$\Delta H = 0$$

اي لا يوجد تغير في الطاقة الداخلية

مثال يتحدد مول من الغاز المثالي مقابل ضغط جوي مقداره 1/12 جو اذا كان الحجم الاول للغاز يساوي 23.17 سم^2 والحجم النهائي 35.22 سم^2 ما هو الشغل الذي يجيب القيام فيه على النظام(افرض ان p_{ex} = حفظ النظام p_{sys} في زيادة العملية وان T ثانيه)

$$w = -\int_{v1}^{v2} p_{ex}.dv = -p_{ex}\int_{v1}^{v2} dv = -p_{ex}(v_2 - v_1)$$

=-1.12 atm (35.22 – 23.17)dm^3

=-1.12 atm (12.05 dm^3)=-13.5 dm^3.atm

العملية العكسية(Reversv proces)

وهي العمليه التي تحدث عند درجه حراره ثابته ويمكن عكسها في اي لحظه او اي مرحله من مراحل التغيير للنظام وذلك بأحدث تغيرات متناهيه في الصغر في الضغط والحجم ويكون فيها الضغط p_{ex} متغيرا.

Dr. Atta Allah Burjas

p_{96}((ان العمليه العكسية هي غير حقيقيه ولا يمكن التحدث لانها تتطلب اجراء عدد لا نهايه له من العمليات العكسيه والتي وتستقر زمنا لانها يدله وهي مهمه لانها تنتج اكبر كميه من الشغل الذي يكفي لاعاده النظام الى حالته الاوليه اما العمليات غير العكسيه غير العكس فان كميه الشغل تكون اقل من الكميه اللازمة النظام الى حالته)) .

افرض وجود غاز داخل اسطوانه مزود لا يمكن

وموضوعه في حوض درجه حرارته (T) فاذا انخفض الضغط

الخارجي(p_{ex}) بمقدار صغير (d_p) وذلك يرفع احد الاثقال

الى فوق المكن (عددها متناهي) فان الغاز يتمدد بمقدار صغير

(dv)وعندما يتم هذا التمدد فان الضغط الغاز في الاسطوانات يقل

الى ان يتساوى مع الضغط الخارجي (اي تعود حاله الاتزان الى

ما كانت عليه قبل الانخفاض) وعندها يتوقف المكس عند الارتفاع

ثم يتكرار هذه العمليات لمرات عديده في كل مره يرفع ثقل يزداد

حجم الغاز (يتمدد) بمقدار (dv) وبالنتيجة فان الشغل يساوي حاصل

ضرب الضغط الخارجي(p_{ex}) والزياده في الحجم (dv)

$$w_{nev} = w_{max} = -\int pdv \dots\dots\dots\dots (1$$

ولو فرضنا ان الغاز يسلك سلوك مثالي فان p(الكميه الصغيره) يعيد عنها مثل القانون العام للغاز المثالي.

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

في المعادلة نحصل علىP وبتعويض

$$w_{pal} = w_{ner} = -\int_{v1}^{v2} \frac{nRT}{v} dv$$

Dr. Atta Allah Burjas

$$w_{max} = -nRT(2.303\ log\frac{v2}{v1})$$

$$w_{ax} = -2.303nRT\log\frac{p_1}{p_2}$$

w_{max}= عمليه عكسيه

p_{ex}= متغير

التمدد والتقلص

العكس واللاعكسي $\Delta E = 0$

Wineversib Wreversib $\Delta E = \vartheta + w \quad \therefore \quad \Delta u = 0$

مثال

احسب كميه الحراره الممتصه من خلال عمليه التمدد الايزو ثرمي والعكسي بواسطه 50 سم^2 من 0_2 من 1 جو الى حجم 100 عند درجه حراره 15^0c

$$w = -nRT\ln\frac{v_2}{v_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} \quad v_1 = pv = nRT\frac{50 \times 0.082 \times 288}{1}$$

$$w = -2.303 \times \frac{50}{32} \times 8.314 \times 288\log\frac{100}{369} = 36.9$$

$$\therefore w = -3729.9\,J = -\vartheta$$

$\Delta E, \vartheta, W$ اذا كانت العمليه غير عكسيه احسب الكميات

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

مثال

Dr. Atta Allah Burjas