



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الثرموداينمك

المرحلة الثانية

المحاضرة (3)

أ.م.د. عطالله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{0.082 \times 185}{49.7} = 0.305L$$

بما ان تمثل حاصل قسمه الحجم الحقيقي على الحجم المثالي.

فاذا كانت $Z > 1$ معنى ان حجم الغاز الحقيقي هو اكبر من حجم الغاز المثالي والعكس (صحيح)

ما هو الحجم الموازي لغاز N_2 عند 500 K وضغط 600 بار مستخدما

ا. معادله الغاز المثالي

ب. معادله الفرباليه علما بان قيمه $B = 0.0169 \text{ L/mol}$ عند 500K

$$PV = nRT$$

$$600 v = 0.08314 \text{ L.bar} \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1} \times 500k$$

$$= 6.93 \times 10^{-2} \text{ L/mol}$$

الغاز الحقيقي

$$Z = \frac{pv}{nRT} = 1 + \frac{B}{V}$$

$$Z = 1 + \frac{0.0169 \times 600}{0.08314 \times 500} = 1.244$$

$$1.244 = \frac{600 \times V}{0.08314 \times 500}$$

$$V = 8.62 \times 10^{-2}$$

(Z>1) حسب الجواب فان الحجم الغاز الحقيقي اكبر من المثالي وهو مطابق للجواب

ملاحظه

2

المعادلة الفرباليه

لتعبر عن Z بدلا P

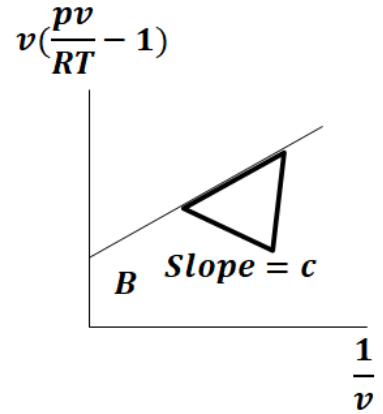
$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + BP + CP^2$$

$$\frac{pv}{RT} - 1 = BP + CP^2 \dots \dots (1)$$

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

$$\frac{pv}{RT} - 1 = \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad , \text{ نضرب طرفي المعادله في } (V)$$

$$V \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{V}$$



نرسم علاقة بين $V \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right)$ مقابل $\frac{1}{V}$ نحصل على خط مستقيم

ميله = C ومقطعه = B

القانون الاول للثرموداينمك

ان احدى الظواهر الأساسية في في الطبيعة هي الطاقة التي تصاحب كل التغيرات والانتقالات والتفاعلات) وتشتمل على امتصاص الطاقة وانبعاثات الطاقة واعاده توزيع الطاقة ولكي تتم انتقال الطاقة بين الأنظمة يجب ان يكون هناك اتحاد ما بين هذه الأنظمة اهم انواع الطاقه التي تنتج في التفاعلات او تستهلك هي الحرارة. وان دراسة هذه التغيرات في الطاقة يشتمل عليه موضوع الثرمو داينمك وتطبق قوانينه على جميع الظواهر الطبيعیه والكيميائيه ولا تعتمد على النظرية او الجزئية للأنظمة المايكروسكون ولا يأخذ بنظر الاعتبار

عنصر الزمن في التحولات الا انه يعالج الحاله الابتدائية والنهائية للنظام دون الاهتمام بالسرعة .

ان الطاقة التي يمتلكها النظام اما حركيه او كامنه في طبيعتها اما الطاقه الحركيه حركه جزئيه انتقاليه او دورانيه او اهتزازيه او الالكترونييه واما الطاقه الكامنه طاقه يمتلكها النظام نتيجة واضعه في مجال يؤثر فيه والتأثيرات المتبادل الطاقه الكليه = الطاقه الحركيه + الطاقه الكامنه.

النظام والمحيط حاله النظام ومتغيرات الحاله

يمثل النظام الثرمو داينمكي جزءا من الكون ويكون مفصولا عن بقية اجزاء الكون بواسطه حدود ويسمى الجزء الذي يقع خارج هذا الحدود من محيط وبالرغم من كون النظام محصورا داخل حدود الا انه يمكن انتقال او التبادل الطاقه الحراره بين النظام والمحيط او يمكن محيط ان يقوم بشغل على النظام او بالعكس.

تمدد $w = -ve$ الشغل ، انبعاث $g = -ve$ حراره :

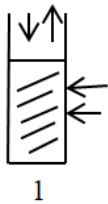
تقليص $w = +ve$ ، امتصاص $y = +ve$

اما اذا كانت الحدود تمنع من تأثير اتحاد النظام مع المحيط فان النظام يسمى معزولا وعلى هذه الاساس هناك ثلاثة انواع من الأنظمة:

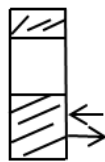
1-النظام المفتوح : الذي يمكن فيه تبادل الماده والطاقه مع الكون

2- النظام المغلق:يمكن لهذا النظام ان يتبادل الطاقه مع المحيط ولا يسمح بتبادل الماده مع المحيط

3النظام المعزول: هو النظام الذي لا يمكن تبادل الماده او الطاقه مع المحيط ولا يمكن لهذا النظام القيام او التبادل مع المحيط



1



2



3

وتصنف الأنظمة حسب تجانسها الى نوعين

الأنظمة المتجانسة (Heterogeneous systems): تكون موحد الخواص وتكون مثل هذه الأنظمة من طور واحد.

الأنظمة غير المتجانسة (Heterogeneous systems): تحتوي هذه الأنظمة لا اكثر من طور واحد .

عندما يكون النظام في تزايد حسب ظروف معينه فانه يعد في حاله محدد أي ان كل خاصيه من خواصه لها قيمه محدد فمثلا لكميه محدوده من ماده النقيه يتمكن تعريف الحالة تماما باي اثنين من المتغيرات الثلاث الأتية الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة ويطلق على هذه المتغيرات بمتغيرات الحالة (state variables).

لذلك عندما يكون النظام في حاله اتزان فان حاله هذا النظام تعرف كليا بمتغيرات الحالة وليس بتاريخ هذا النظام.

ويمكن نقل النظام خلال سلسله من المتغيرات حيث يمر كلاً من الشغل والحرارة خلال حدود بحيث يحصل تغييرا في المحيط والنظام في الوقت نفسه.

الخواص الشمولية والخواص المركزة (والكميات الترموداينميكيه)

(Extensive and intensive thermodynamic quantities)

1- الخواص الشمولية :

الحجم/ الطاقة / الانتروبي / الطاقة الحرة والانتالي وتعتمد هذه الخواص على الكتلة) وعند مضاعفتها تتضاعمن الكميات الترموداينميكيه)

2- الخواص المركزة:

والتي لا تتغير بتغيير كتله النظام مثل الحرارة، والضغط، والكثافة، واللزوجة، والجهود الكهربائي ومعامل الانكسار.

ملاحظه

عند قسمه خاصيه شمولييه على مقياس كمييه ماده تحصل على خاصيه مركزه مثل

($\bar{v} = \frac{v}{n}$ ، الحجم/مول = الحجم المولاري) وعند مضاعفه كتاب نظام مكون من ماده واحده
($T_1 p = \text{const}$) فان الحجم ستضاعف الا ان الحجم المولاري يبقى نفسه

قانون الصفر للثرموداينميك (Zeroth law of thermodynamic)

عندما يوضع نظامك مغلقان من حيث يكون على تماس حراري مع بعضهما فان هناك تغيرات ستحصل في خواص كليهما الى ان يصل الى حاله الاتزان الحراري ويمكن بذلك معرفه ما اذا كان النظامان عند نفس درجه الحراره يوضعهما على تماس مع بعضها وملاحظه التغيرات التي تطرأ على خواص أي منها وفي حاله عدم حصول تغيرات فهذا يعني ان النظامين عند نفس درجه الحراره.

(C,B,A) ثلاث انظمه فاذا كان النظام A في اتزان حراري مع C وكان النظام B في اتزان حراري مع النظام C فان كلا (B,A) في اتزان حراري مع بعضهما وهذا يعرف بقانون الصفر في الثرموداينميك والذي ينصن ((اذا كان النظامان في اتزان حراري فانهما يمتلكان نفس درجه الحراره واذا لم يكن في اتزان حراري فنهما مختلفان في درجه الحراره))

مثال نظام (B) محدد بحجم ضغط في اتزان مع مع نظام سائل (A)

استنادا الى قانون الصفر للثرموداينميك ان هذا

المنحني لـ (A) المقاس عند درجه حراره ثابتة (ايزوثرم)

لا يعتمد على طبيعة النظام B لاننا نحصل على نفس

النتيجه لو استخدمنا اي نظام اخر بدلا من (B)

وعند التغير درجه حراره (B) واعد التجربة فاننا

سنحصل على ايزوثرم اخر لـ (A) في توازن معه

((ان ازدواج المتغيرات (v,p) عند درجه حراره لا تمثل بواسطه الدالة $f(p,v)=\theta$

ان درجه الحراره والشغل والطاقة الداخلية وكميه الحراره تلعب دورا مهما في ظواهر الكيمائية ويدعى القانون الاول للثرموداينميك لقانون حفظ الطاقة. ومن تطابقاته ايجاد الحراره