

# الفصل السادس: المواد النقية

يتناول هذا الفصل الربط بين قانوني الأول والثاني للtermodynamics، حيث يسلط الضوء على ثلاثة دوال جديدة تضاف إلى دوال الإنتروري ودوال الطاقة (دالة الإنثالبي، دالة هلمهولتز، دالة گيس الحرارة). هذه الدوال مرتبطة مع بعضها البعض بعلاقات بحيث يمكن من خلالها حساب الطاقة لمتغيرات مختلفة بهدف التعامل بسهولة مع **المواد النقية**.

## المادة النقية :Pure Substance

هي أي مادة متجانسة لها نفس التركيب الكيميائي في جميع الأطوار سواء كانت في الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية وذلك تبعاً لدرجة الحرارة والضغط المسلط عليها ولها صفات محددة كاللون والصلابة والكتافة ودرجة الانصهار ودرجة الغليان وغيرها من الصفات الفيزيائية.

وهي قد تكون متألفة من نوع واحد من الذرات متحدة مع بعضها كجزئية مثل  $O_2$  أو على شكل ذرات مستقلة كالغازات النبيلة مثل F أو ذرات متحدة مع بعض ققطعة فلز NaCl وتشمل المواد النقية العناصر والمركبات الكيميائية، ويمكن أيضاً اعتبار السبائك والمحاليل الأخرى نقية إذا كانت تركيبتها الكيميائية أحادية وقد تكون بحالة سائلة أو صلبة أو غازية مثل (الماء، الماس، الذهب).

بشكل عام أي خليط غير متجانس تعتبر مادة غير نقية، إذا كنت تستطيع رؤية الاختلافات في تكوين المادة فهي غير نقية مثل (الصخور، النباتات، المصابيح الكهربائية).

### 1. الإنثالبي :Enthalpy

هو المحتوى الحراري للنظام ويرمز له بالرمز (H) وهو يعبر عن مقدار الطاقة الكلية لنظام ديناميكي حراري ويعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$H = U + PV \quad (1)$$

ولكي ندرس خواص هذه الدالة، نفرض إن النظام قام بعملية متاهية في الصغر (عملية عكوسية)، ولا يمكن قياس الإنثالبي الكلي (H) للنظام وإنما نقيس التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ).

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dQ = dU + PdV \quad (2)$$

$$dH = dQ + VdP \quad (3)$$

العلاقة الأخيرة (3) تبين بأن المحتوى الحراري ( $H$ ) أكبر من كمية الحرارة بمقدار  $VdP$ .

$$dQ = TdS$$

$$dH = TdS + VdP \quad (4)$$

- في العملية الأيسوباركية ( $dP = 0$ ) معادلة (3) تصبح :

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_P = T$$

- في العملية الأيسوثيرمية ( $dT = 0$ ) معادلة (3) تصبح :

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = V$$

### علاقة الإنثالبي مع الطاقة الداخلية والحجم والضغط

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dQ + VdP \quad \div dT$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dP}{dT} \quad (5) \quad \text{at } p \text{ is constant} \Rightarrow dp = 0$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P$$

$$dH = C_P dT$$

عند عملية أيسوباريكية فإن الإنثالبي يساوي كمية الحرارة أي ان:

$$dH = dQ$$

$$H_f - H_i = C_P \int_i^f dT \quad (6)$$

### 2. دالة هلمهولتز :The Helmholtz Function

يرمز له بالرمز ( $F$ ) ويعبر عن مقدار الشغل الممكن ان نحصل عليه من نظام ديناميكي حراري مغلق.

طاقة هلمهولتز تساوي الطاقة الداخلية للنظام ( $U$ ) مطروحاً منها حاصل ضرب درجة الحرارة المطلقة ( $T$ ) في الإنترولي ( $S$ ) أي إن:

$$F = U - TS \quad (7)$$

نستنق معادلة (7)

$$dF = dU - TdS - SdT$$

وباستخدام القانون الأول للtermodynamics :

$$TdS = dU + PdV$$

$$dU - TdS = -PdV$$

$$\therefore dF = -SdT - PdV \quad (8)$$

- في العملية الأيسوثيرمية ( $dT = 0$ )  $\leftarrow (T = \text{Constant})$

$$dF = -PdV$$

تغير دالة هلمهولتز يساوي كمية الحرارة المتولدة على شكل شغل ميكانيكي وتحتى بالدالة الحرية عند ثبوت درجة الحرارة، أما الإشارة السالبة فتشير إلى الشغل المبذول على النظام.

- في العملية الأيسوكوريكية ( $PdV = 0$ )  $\leftarrow (V = \text{Constant})$  يكون النظام في حالة توازن حراري والطاقة الحرية أقل ما يمكن.

$$\left( \frac{dF}{dT} \right)_V = -S$$

### دالة گیبس الحرية :The Gibbs Function

دالة تعبير الطاقة الحرية التي لها القدرة على التحرر من النظام والقيام بشغل ميكانيكي أو تصدر حرارة من النظام، مثل طاقة احتراق البنزين التي تعمل على تشغيل آلة أو تسيير سيارة. ويرمز لدالة گیبس بالرمز (G) ويعرف كالتالي:

$$G = H - TS \quad (9)$$

نستنق معادلة (9) :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{But} \quad dH = TdS + VdP$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$\therefore dG = VdP - SdT \quad (10)$$

لعملية ثابتة درجة الحرارة والضغط في أن واحد بمعنى (G is constant) فإن:

$$dG = 0$$

فيزيائياً العملية التي تكون فيها درجة الحرارة والضغط ثابتتين في آنٍ واحد تسمى تغير الحالة (تغير الطور من حالة إلى حالة أخرى) كما يحدث في التبخّر والإنصهار والتسامي.

### معادلات ماكسويل :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

هي معادلات تامة التفاضل، الصيغة العامة للمعادلة التفاضلية التامة هو:

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy = dZ$$

ويشترط في حل المعادلة التفاضلية التامة تحقيق العلاقة:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X = \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y$$

إذا قمنا بترميز كل متغير في المعادلات أعلاه بالرموز (M, X, N, Y) على الترتيب، ويمكن الوصول إلى

معادلات ماكسويل:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad \dots (a)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad \dots (b)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \dots (c)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \dots (d)$$

**معادلات الطاقة للمادة النقيمة:**

1- إذا أُنجزت مادة نقيمة عملية صغيرة قابلة للإعكاس بين حالتين متزنتين، فإن التغيير في الطاقة الداخلية:

$$dU = TdS - PdV \quad \div dV$$

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P$$

و عند ثبوت درجات الحرارة فإن التفاضل الجزيئي = التفاضل الكلي اي ان :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

من معادلة ماكسويل (c)

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \dots \dots \dots (11)$$

وهي المعادلة الأولى للطاقة الداخلية للمواد النقيمة .

ولمول واحد من الغاز المثالي فإن:

$$PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$$

$$\therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{R}{V} - P = P - P = 0$$

التغيير في الطاقة الداخلية بالنسبة إلى الحجم عند ثبوت درجة الحرارة تساوي صفرًا، هذا يعني بأن الطاقة الداخلية للغاز المثالي تعتمد على درجة الحرارة وليس على الحجم.

مثال: برهن بأن الطاقة الداخلية للغاز الحقيقي (فاندرفالز) تكون:

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

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}$$

$$\therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$\therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{R}{V-b} \right) - P \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = P + \frac{a}{V^2} - P = \frac{a}{V^2}$$

2- إعتماد الطاقة الداخلية على الضغط أو المعادلة الثانية للطاقة الداخلية للمواد النقيمة:

$$dU = TdS - PdV \quad \div dP$$

$$\frac{dU}{dP} = T \frac{dS}{dP} - P \frac{dV}{dP}$$

وعند ثبوت درجات الحرارة فإن التفاضل الجزئي:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \quad \Leftarrow \quad \text{من معادلة ماكسويل (d)}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \dots \dots \dots (12)$$

### المعادلة الثانية للطاقة الداخلية للمواد النقيمة

ولمول واحد من الغاز المثالي فإن:

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-RT}{P^2}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{R}{P} \right) - P \left( \frac{-RT}{P^2} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{RT}{P} \right) + \left( \frac{RT}{P} \right) = 0$$

مثال: أثبت ان  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$  لمول واحد من غاز مثالي.

$$dH = TdS + VdP \quad \div dV$$

$$\frac{dH}{dV} + T \frac{ds}{dV} + V \frac{dP}{dV} \Rightarrow \text{at } T \text{ is constant } dT = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

من معادلة ماكسويل:

$$\text{يكون: } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \text{ and } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} + V \left(\frac{-RT}{V^2}\right) = 0$$

مثال: أثبت ان  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$  لمول واحد من غاز مثالي.

$$dH = TdS + VdP \quad \div dP$$

$$\frac{dH}{dP} + T \frac{ds}{dP} + V \Rightarrow \text{at } T \text{ is constant } dT = 0$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

من معادلة ماكسويل:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$PV = RT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{P} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad \text{and}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \frac{R}{P} + V = 0$$