

# الفصل السادس: المواد النقية

يتناول هذا الفصل الربط بين قانوني الأول والثاني للثرموداينمك، حيث يسلط الضوء على ثلاث دوال جديدة تُضاف إلى دوال الإنتروبي ودوال الطاقة (دالة الإنثالبي، دالة هلمهولتز، دالة غيبس الحرة). 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 والكثافة ودرجة الانصهار ودرجة الغليان وغيرها من الصفات الفيزيائية.

وهي قد تكون متألّفة من نوع واحد من الذرات متحدة مع بعضها كجزيئية مثل  $O_2$  أو على شكل ذرات مستقلة كالغازات النبيلة مثل  $F$  أو ذرات متحدة مع بعض كقطعة فلز  $NaCl$  وتشمل المواد النقية العناصر والمركبات الكيميائية، ويمكن أيضاً اعتبار السبائك والمحاليل الأخرى نقية إذا كانت تركيبها 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 متناهية في الصغر (عملية عكوسة)، 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 الأيسوبارية ( $P = \text{Constant}$ )  $\Leftrightarrow (dP = 0)$  معادلة (3) تصبح :

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

• في العملية الأيسوثيرمية ( $T = \text{Constant}$ )  $\Leftrightarrow (dT = 0)$  معادلة (3) تصبح :

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

### علاقة الإنثالبي مع الطاقة الداخلية والحجم والضغط

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

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

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

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

$$dH = C_P dT$$

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 الإنتروبي (S) أي إن:

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

نشتق معادلة (7)

$$dF = dU - TdS - SdT$$

وباستخدام القانون الاول للثرموداينمك :

$$TdS = dU + PdV$$

$$dU - TdS = -PdV$$

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

• في العملية الأيسوثيرمية ( $T = \text{Constant}$ )  $\Leftrightarrow (dT = 0)$

$$dF = -PdV$$

تغير دالة هلمهولتز يساوي كمية الحرارة المتولدة على شكل شغل ميكانيكي وتسمى بالدالة الحرة عند ثبوت درجة الحرارة, أما الإشارة السالبة فتشير الى الشغل المبذول على النظام.

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

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

### دالة جيبس الحرة The Gibbs Function:

دالة تعبر الطاقة الحرة التي لها القدرة على التحرر من النظام والقيام بشغل ميكانيكي أو تصدر كحرارة من النظام, مثل طاقة إحتراق البنزين التي تعمل على تشغيل آلة أو تسيير سيارة. ويرمز لدالة جيبس بالرمز (G) ويُعرف كالاتي:

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

نشتق 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 أي واحد بمعنى ( $G$  is constant) فإن:

$$dG = 0$$

فيزيائياً العملية التي تكون فيها درجة الحرارة والضغط ثابتين في آنٍ واحد تسمى تغير الحالة (تغير الطور من حالة الى حالة أخرى) كما يحدث في التبخر 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:

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

فإذا قمنا بترميز كل متغير في المعادلات أعلاه بالرموز (M, X, N, Y) على الترتيب، ويمكن الوصول الى 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 النقية:

1- إذا أنجزت مادة نقية عملية صغيرة قابلة للإنعكاس بين حالتين متزنيتين, فإن التغير في الطاقة الداخلية:

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

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

وعند ثبوت درجات الحرارة فإن التفاضل الجزئي = التفاضل الكلي أي ان :

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

من معادلة ماكسويل (c)

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

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

وهي المعادلة الأولى للطاقة الداخلية للمواد النقية .

ولمول واحد من الغاز المثالي فإن:

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

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

التغير في الطاقة الداخلية بالنسبة الى الحجم عند ثبوت درجة الحرارة تساوي صفراً, هذا يعني بأن الطاقة الداخلية للغاز المثالي تعتمد على درجة الحرارة وليس على الحجم.

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

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

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

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

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

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

2- إعتداد الطاقة الداخلية على الضغط أو المعادلة الثانية للطاقة الداخلية للمواد النقية:

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

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

وعند ثبوت درجات الحرارة فإن التفاضل الجزئي:

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

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

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

المعادلة الثانية للطاقة الداخلية للمواد النقية

ولمول واحد من الغاز المثالي فإن:

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

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

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

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

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

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

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

من معادلة ماكسويل :

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

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

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

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

مثال: اثبت 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 :

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

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

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

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