



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الثرموداينمك

المرحلة الثانية

المحاضرة (7)

أ.م.د. عطا الله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

$$\begin{aligned}
w &= -1 \text{ atm} (20 \text{ l} - 0) \\
&= -20 \text{ l. atm} \\
&= -20 \text{ l. atm} \frac{8.314 \text{ j. deg}^{-1}. \text{mol}^{-1}}{0.0820578 \text{ l. atm. deg}^{-1}} \\
&= -1662.8 \text{ j} \\
&\text{l. atm} \times 101.4 \rightarrow \text{j}
\end{aligned}$$

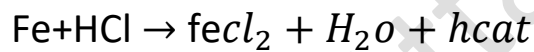
مثال:

احسب الشغل المبذول عند ذوبان 50 غم من الحديد في محلول HCl عند 25°C

ا- في وعاء مغلق $v = \text{const}$

ب في وعاء مفتوح $(V = V_1)$

العملية تتم تحت ضغط ثابت



$$\Delta E = 0, \quad \Delta H = 0$$

لان الحجم ثابت ولا يتمدد ولا ينجز شغلاً: $W = 0$

$$w = -p_{ex} \Delta v = -p_{ex} (v_2 - v_1) = 0$$

$$w = -p_{ex} \Delta v = -nRT$$

$$w = -nRT$$

$$W = - \text{---} \times 8.314 \times 298$$

$$= -2212.81 \text{ J}$$

إذا كان الوعاء ينجز شغلا تحت ضغط ثابت تمدد غير عكسي ايزوثيرمي
ملاحظه

الانظمة ذات المغلق (انظمه ذات حجم ثابت ومصوبه بتحرر غازات)

Iso thermal T=constant

ISO CHORIC V=

ISO BARIC P=

العمليات التي يصاحبها تغيير في درجات الحرارة
تشمل هذه العمليات

1. عمليه التسخين والذي تتم اما تحت حجم ثابت او ضغط ثابت

2. العمليات الاديابائيه

التفاعلات تحت حجم ثابت (العمليات الايزو كويه) Reaction at constant volume (isochoric)(v=contat)

عندما يتم التفاعل ما دون ان يتحرر غاز فمعنى ذلك ان التفاعل حاصل في حجم ثابت
ويستخدم عملياً مع التفجير (عباره عن وعاء معدني محكم الاغلاق فيه صمام صغير فقط
يسمح بادخال الغازات وبما ان الحجم ثابت في فالانظمه المعنيه (في هذه الحاله) لا يصاحبها
اي شغل منجز.

$$\Delta E = \vartheta + w \quad (dw = pdv = 0)$$

$$\Delta E = \vartheta_v \quad \text{where} \quad w = 0 \quad \Delta v = 0$$

كميه الحرارة الممتصه تحت حجم ثابت = التغيير في الطاقه الداخليه

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

مثال

في تجربته نموذجيه يحترق 10ملم مول من (H.C) في زياده من الاكسجين في محجر التفجير ويتحرر 21.97 كيلو جول

$$= -21.97 \times 100 = -2197 \text{ KJ} / \text{mol}$$

لذا فان $(-2197 \text{ k/mol} = \Delta E)$ لاحظ ان كميته من الحراره قد تحررت لذا فان الطاقه الداخليه نقل (تفاعل باعث للحرارة)

مثال

احسب $(w, g, \Delta E)$ لتقلص 2مول من غاز مثالي ايزوثيرمي من جو الى 100 اذا كان الضغط الخارجي = 500 جو عنده حراره 25°C , $\Delta E = 0$, $\Delta E = q + w$

$$\therefore q = -w$$

$$w = -p\Delta v = -p(v_2 - v_1) = -p\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$v_1 = \frac{2 \times 0.082 \times 298}{1.0} = 48.9 \text{ l}$$

$$v_2 = \frac{2 \times 0.082 \times 298}{100} = 0.489 \text{ l}$$

$$w = -500 \text{ k}^0 (0.489 \text{ l} - 48.9 \text{ l}) \times \frac{1.987}{0.082} = 585.773 \text{ kcal}$$

التفاعلات تحت ضغط ثابت (العمليات الايزوباريه) Reaction at constant pressure ((isobaric process))

عندما يحدث التفاعل تحت ضغط ثابت فان هناك شغلا منجزا في النظام لذا فان

$$\Delta E = q_p - w$$

$$q_p = \Delta E + w$$

حيث ان p تمثل شغل الطاقة الحراريه

تحت ضغط ثابت

و w (الشغل المنجز) يعطي $(p\Delta v)$

$$\vartheta_p = \Delta E + P\Delta V$$

اي ان

$$\vartheta_p = \Delta E + \Delta nRT$$

حيث ان Δn تمثل الفرق في عدد المولات بين الناتج والمواد المتفاعله
الطاقة الانتالبي

تعد العمليات التي تحدث تحت ضغط ثابت اكثر شيوعا في الكيمياء من العمليات التي نص
حجم ثابت لان اغلب العمليات تتم في واعييه مفتوحه واذا اخذنا بنظره لاعتبار الشغل من
انواع حجم الضغط فان المعادله $\Delta E = \vartheta + W$ تصبح

$$\Delta E = \vartheta - P\Delta V$$

$$E_2 - E_1 = \vartheta - P(V_2 - V_1)$$

لذا الطاقه الحراريه كميته الحراره المصطحبه تعطى بـ:

$$\vartheta = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

وبما ان كميته الحراره تعطى بين كميتين داليتين حاله النظام

فان من الملائم ادخال داله جديده هي الانتالبي (وهي كميته الطاقه التي تنتقل بشكل حراره الى
النظام تحت ضغط ثابت وتساوي ϑ_p)

مثل

عند تسخين ماء في بيكتر (الماء يمتدد يتبخر شغلا صغيرا برفع الهواء) + كميته الكافه التي
تنتقل الى النظام $\Delta H = \vartheta_p$ هي ΔH وتجعله اكثر سخونه .

وعندما تنتقل نفس الكميته من الطاقه الى النظام تحت ظرف الحجم الثابت حيث ان $(W=0)$ وان
التغير في الطاقه الداخليه .

(الحرارة الممتصة = التغير في الطاقة الداخلية لعملية تحدث في حجم ثابت) $\Delta E = \vartheta_v$

وفي السوائل والمواد الصلبة (ΔV يكون صغيراً والشغل صغيراً جداً) لذا فإن $\Delta E = \Delta H$

بينما في حالة الغازات (ΔV يكون صغيراً والشغل كبيراً جداً) وبذلك فإن ΔV تختلف كثيراً عن ΔE من معرفه ΔH يمكننا تعيين كميته الحرارة الممتصة أو المتحرره في التفاعل تحت حجم ثابت (تتم العملية دون حصول تغيرات الحجم $0 = P\Delta V$)

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta v$$

$$\vartheta_p = \vartheta_v + p\Delta v$$

$$\vartheta_p = \vartheta_v$$

مثال

يغلي الماء تحت اجو وعند امرار تيار كهربائي $I = 5$ امبير، $V = 12$ امبير لمدته 5 دقائق خلال مقاومه داخل الماء وجد ان 0.789 غم من الماء تبخرت ثم تكثف احسب التغير الطاقة الداخليه لمولاريه ΔE والانتالي المولاريه للتبخر (ΔH)

$$\Delta E = \vartheta + W$$

$$\Delta E = q_{evp} + w_{evap}$$

كمية لبحراره = مقدار الشغل المبذول كهربائياً $\vartheta = t \times v \times I$

$$= 0.5 \times 12 \times 300 = 1800 = 1.8kj = \Delta H$$

والشغل المبذول في التبخر هو شغل التمدد ($-p\Delta v = w$) ولو افترضنا ان حجم الماء يهمل مقارنة بحجم بخاره .

$$\Delta v = v_g - v_l = v_g$$

$$n = \frac{0.798}{18} = 0.044mol$$

$$\therefore -p\Delta v = -pv_g = nRT$$