

الديناميكا الحرارية

أولاً: بعض التعريفات والقوانين المهمة

- أهمية علم الديناميكا الحرارية
- النظام والوسط المحيط
- العلاقة بين النظام والوسط المحيط
- أنواع النظام
 - (1) نظام مفتوح
 - (2) نظام مغلق
 - (3) نظام معزول
- تصنيف النظام طبقاً لمكوناته
 - أ- النظام المتجانس
 - ب- النظام غير المتجانس
- الخواص الميكروسكوبية والخواص الماكروسكوبية للنظام
- العمليات الديناميكية الحرارية
- الطاقة
- الطاقة الداخلية للمادة
- المحتوى الحرارى (الإنتالبي)
- القانون الصفري للديناميكا الحرارية
- القانون الأول للديناميكا الحرارية
- دالة الحالة

ثانياً: بعض العلاقات المهمة

- الشغل المبذول
- الشغل الأقصى للتمدد ثابت الحرارة
- الطاقة الداخلية
- حرارة التفاعل عند حجم ثابت
- حرارة التفاعل عند ضغط ثابت
- العلاقة بين Q_p و Q_v
- الطاقة الحركية
- العلاقة بين الطاقة والكتلة (قانون أينشتاين)
- ثالثاً مسائل وحلولها
- رابعاً مسائل غير محلولة

أولاً: بعض التعريفات والقوانين المهمة

أهمية علم الديناميكا الحرارية:

علم الديناميكا الحرارية هو ذلك العلم الذي يهتم بدراسة التغيير في الطاقة الذي يصاحب حدوث التفاعلات أو التغييرات الكيميائية.

ويمكن بواسطة بعض الدوال الديناميكية الحرارية، مثل ΔH و ΔE و ΔS ، الاستدلال على امكانية وتلقائية حدوث تفاعل معين. فهو يخبرنا عما إذ كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلان تلقائياً أم لا.

النظام وأنواعه:

النظام:

هو جزء محدد من العموم الطبيعي، وله أسطح وحدود تميزه وتفصله عما حوله، ويكون تحت الدراسة.

الوسط المحيط:

هو جميع الأجزاء الأخرى التي تحيط بالنظام. وبمعنى آخر، هو العموم الطبيعي باستثناء النظام.

العلاقة بين النظام والوسط المحيط:

بناء على طبيعة العلاقة بين النظام والوسط المحيط، من حيث تبادل الطاقة أو المادة، فإنه يمكن تقسيم النظام إلى ثلاثة أنواع.

أنواع النظام:

(1) نظام مفتوح:

هو ذلك النظام الذي يبادل كلا من مادته وطاقته مع الوسط المحيط. مثال ذلك: تفاعل كيميائي يتم في إناء مفتوح ذو جدار موصلة ويصاحبه انبعاث غازات وحرارة.

(2) نظام مغلق:

هو ذلك النظام الذي يبادل طاقته فقط دون مادته مع الوسط المحيط. مثال ذلك: تفاعل كيميائي يتم في إناء مغلق ذو جدار موصلة، ويصاحبه انبعاث حرارة فقط.

(3) نظام معزول:

هو ذلك النظام الذى لا يبادل أيا من مادته أو طاقته مع الوسط المحيط. مثال ذلك: تفاعل كيميائى يتم فى إناء مغلق وذا جدار عازلة.

تصنيف النظام طبقا لمكوناته:

يقسم النظام طبقا للحالة التى توجد عليها مكوناته إلى قسمين، وهما:

أ- النظام المتجانس:

هو ذلك النظام الذى توجد جميع مكوناته فى حالة واحدة، أو طور واحد. مثال

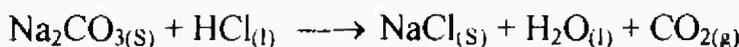
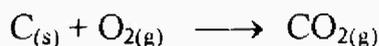
ذلك:



ب- النظام غير المتجانس:

هو ذلك النظام الذى توجد مكوناته فى أكثر من حالة أو أكثر من طور. مثال

ذلك:



الخواص الميكروسكوبية:

هى تلك الخواص التى تعتمد على التركيب الداخلى لمكونات النظام.

الخواص الماكروسكوبية:

هى تلك الخواص التى تعتمد على التركيب الخارجى لمحتويات النظام.

وتقسم الخواص الماكروسكوبية إلى نوعين، وهما:

أ- الخواص الداخلية:

هى تلك الخواص التى لاتعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام. ومن

أمثلتها: الضغط والكثافة ودرجة الحرارة.

ب- الخواص الخارجية:

وهى تلك الخواص التى تعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام. ومن

أمثلتها: الحجم والإنثالپى والانتروپى.

العمليات الديناميكية الحرارية:

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة إلى حالة أخرى، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية.

وفي الحقيقة، فإن العمليات التي تتم بصاحبها تغير في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

وبناء على هذه التغيرات، يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية إلى :

1- عملية ايزوثيرمالية:

هي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير. ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة. أي

$$\text{إن: } dT = 0$$

2- عملية أديباتيكية:

هي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام. ويمكن تحقيق ذلك، بوضع النظام في إناء معزول. أي إن: $dq = 0$

3- عملية ايزوباركية:

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط. ومن أمثلتها: جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة، والتي تكون معرضة للضغط الجوي (الثابت). أي إن: $dp = 0$

4- عملية ايزوكورية:

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم. ومن أمثلتها العمليات التي تتم في أنية مغلقة ذات حجم ثابت، والتي تتم دون حدوث شغل أو تمدد. أي إن: $dV = 0$

5- عملية مغلقة:

هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات)، ثم يعود أخيراً إلى حالته الابتدائية مرة أخرى. وبالنسبة للعملية المغلقة، فإن: $dE = 0$ و $dH = 0$

6- العملية العكسية:

هي العملية التي تتم ببطء متناه في الصغر، والتي يمكن عكس اتجاهها عند أي لحظة (نقطة)، بتغيير متناه في الصغر في حالة النظام.

أو هي العملية التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغييرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

7- العملية غير العكسية:

هي العملية التي تمر من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية في خطوة وحيدة، ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي تحت نفس الظروف. أو هي العملية التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغييرات متناهية في الصغر في أي من متغيرات الحالة للنظام.

الطاقة:

الطاقة هي القدرة على أداء شغل، وللطاقة أشكال متعددة، منها: الطاقة الميكانيكية والطاقة الكيميائية والطاقة الحرارية والطاقة الحركية والطاقة الكهربائية، وغيرها.

وقد تخزن الطاقة في جسم ما بحكم الوضع، كما هو في حالة حجر مرتفع عن سطح الأرض (حيث تخزن بداخله الطاقة المستخدمة لوضعه عند هذا الارتفاع على هيئة طاقة وضع).

ويمكن تحويل أي صورة من الطاقة إلى الصور الأخرى، متى توافرت التقنية المناسبة لإجراء هذا التحويل. فعندما توصل الإنسان إلى اختراع "الدينامو"، أمكن تحويل الطاقة الحركية إلى طاقة ضوئية.

كما تتحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة ميكانيكية (عند تشغيل المروحة) أو إلى طاقة حرارية (عند تشغيل المكواه أو السخان الكهربى)، وهكذا.

الطاقة الداخلية للمادة:

هي طاقة خاصة بالمادة ومميزة لها، وهي تنشأ عن التركيب الداخلى للمادة، وعن طريقة رص الذرات وارتباط الجزيئات وحركة الإلكترونات. وعند حدوث التفاعل الكيميائى تتكسر هذه الروابط، ويعاد ترتيب الذرات من جديد لتكون المواد الناتجة والتي يكون لها طاقة جديدة مختلفة عنها للمواد المتفاعلة.

وهكذا نجد أن كل مادة لها طاقة داخلية خاصة بها، وبالتالي فإن للمواد المتفاعلة طاقة داخلية (E_1)، وللمواد الناتجة طاقة داخلية (E_2)، والفرق بينهما (التغير في الطاقة الداخلية) ΔE ، تعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

المحتوى الحرارى (الإنتالى) H

فى حالة العمليات التى تتم عند ضغط ثابت، والتى تشتمل على غازات ناتجة، فإن النظام يبذل طاقة على هيئة شغل (PV).

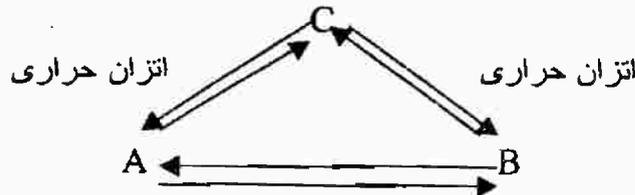
وعلى ذلك، يكون المحتوى الحرارى للنظام - عند ثبوت الضغط - يكافئ الطاقة الداخلية للنظام "E"، بالإضافة إلى الطاقة المبذولة على هيئة شغل (PV). وهكذا تتحدد الطاقة الكلية للنظام بحاصل الجمع ($E + PV$). وتعرف هذه الكمية بالمحتوى الحرارى أو الإنتالى (H) للنظام.

$$H = E + PV$$

القانون الصفرى للديناميكا الحرارية

ينص القانون الصفرى للديناميكا الحرارية على أنه: "إذا كان هناك نظامان حراريان فى حالة اتزان حرارى مع نظام ثالث، فإن هذين النظامين يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض".

فإذا كان لدينا نظام حرارى "A" فى حالة إتزان حرارى مع نظام "C"، وكذلك إذا كان لدينا نظام حرارى "B"، فى حالة إتزان حرارى أيضا مع النظام "C"، فإن النظامين "A" و "B" يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض". ويتضح ذلك من الشكل التالى:



والمقصود بالاتزان الحرارى، هو أن درجة حرارة النظامين تكون متساوية. ويتم ذلك عن طريق انتقال الحرارة من النظام الأكثر حرارة إلى النظام الأقل حرارة، حتى تتساوى درجة حرارة النظامين.

القانون الأول للديناميكا الحرارية:

ينص على: "الطاقة لا تخلق ولا تدمر، ولكن يمكن أن تتحول من صورة إلى صورة أخرى، أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية".

$$\Delta E = q - W$$

حيث ΔE هي التغير فى الطاقة الداخلية

q كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة عند حدوث التفاعل

W الشغل المبذول بواسطة النظام أو على النظام.

دالة الحالة:

هى تلك الخاصية أو الكمية التى تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير، والحالة النهائية بعد التغير، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذى تم من خلاله التغير.

ΔE و ΔH تعتبر دالة حالة (تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية).

q و W لا تعتبر دالة حالة (تعتمد على المسار)

ثانياً: بعض العلاقات المهمة

الشغل المبذول

تستخدم العلاقة:

$$W = P\Delta v$$

$$W = P(V_2 - V_1)$$

حيث: W = الشغل المبذول

V_1 = الحجم الابتدائى (قبل التمدد)

V_2 = الحجم النهائى (بعد التمدد)

الشغل الأقصى للتمدد ثابت الحرارة

تستخدم العلاقة التالية لحساب الشغل في هذه الحالة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{أو} \quad W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حيث: R = الثابت العام للغازات

P_1 = الضغط في حالته الأولى (قبل التمدد)

P_2 = الضغط في حالته النهائية (بعد حدوث التمدد)

الطاقة الداخلية:

$$\Delta E = q - W$$

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

$$\Delta E = q - P(V_2 - V_1)$$

حيث: E = الطاقة الداخلية

ΔE = التغيير في الطاقة الداخلية

q = كمية الحرارة الممتصة بواسطة النظام (q = +ve)

أو كمية الحرارة المنبعثة بواسطة النظام (q = -ve)

W = الشغل المبذول بواسطة النظام (W = +ve)

أو الشغل المبذول على النظام (W = -ve)

[W و q كميات متجهة لها قيمة وإشارة]

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث E_1 : هي الطاقة الداخلية للنظام في حالة الابتدائية

E_2 : هي الطاقة الداخلية للنظام في حالته النهائية

حرارة التفاعل عند حجم ثابت

$$\Delta E = q_v$$

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت

$$\Delta H = q_p$$

العلاقة بين ΔE و ΔH

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

أو

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

حيث Δn = اعداد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) - اعداد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية).

العلاقة بين q_p و q_v

$$q_p = q_v + P\Delta V$$

أو

$$q_p = q_v + \Delta nRT$$

الطاقة الحركية

$$\text{Kinetic Energy} = \frac{1}{2}mC^2$$

m : هي كتلة الجسم المتحرك

C : سرعة الجسم المتحرك

العلاقة بين الطاقة والكتلة (قانون أينشتاين)

يعرف قانون أينشتاين بالعلاقة التالية:

$$E_m = \Delta mC^2$$

حيث E_m : كمية الطاقة المنطلقة نتيجة تحول جزء من المادة

Δm كتلة المادة المتحوّلة إلى طاقة

C سرعة الضوء، وتساوى تقريبا (3×10^{10} cm/sec.)

ثالثاً: مسائل وحلولها

(1) أحسب الشغل الأقصى المبذول بعملية تمدد أيزوثيرمالية انعكاسية لعدد (2) مول من غاز النيتروجين من (10 litres) إلى (20 litres) عن 25°C .

الحل:

الشغل الأقصى فى عملية ايزوثيرمالية انعكاسية يمكن حسابه باستخدام المعادلة

التالية:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$n = 2 \text{ moles, } V_1 = 10 \text{ litres, } V_2 = 20 \text{ litres}$$

$$T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{K, } R = 1.987 \text{ Cal/deg.mole}$$

وبالتعويض عن تلك القيم فى المعادلة السابقة، نحصل على:

$$W_{\max} = 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298 \log \frac{20}{10}$$

$$W_{\max} = 822 \text{ Cal.}$$

(2) حرارة التبخير المولارية للماء هى (9717 Cal/mole) عند درجة 373°K (مطلقة). أحسب التغير فى الانتروپى

الحل:

يمكن حساب التغير فى الانتروپى (ΔS)، باستخدام العلاقة:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{9717}{373.2}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = 26.04 \text{ e.u/mol}$$

(3) أحسب التغير فى الطاقة ΔE ، عند تحويل جزئى جرامى واحد من الماء إلى بخار تحت الضغط الجوى ودرجة حرارة (100°C)، علماً بأن الحرارة الكامنة لتبخير الماء تساوى ($40.670 \text{ J mol}^{-1}$)، وكثافة الماء هى (1 gm ml^{-1}).

الحل:

يحدث التمدد تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوى (1 atm)، ولذلك تنتقل الطاقة إلى الوسط الميكانيكى المحيط.
ويمكن حساب الشغل من العلاقة:

$$W = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$V_1 = \text{volume of 1 mole of liquid H}_2\text{O} = 18 \text{ ml} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_2 = \text{volume of 1 mole of water vapor} = 0.0224 \times \frac{373}{273} = 0.0306 \text{ m}^3$$

$$W = -101.325 [0.0306 - 18 \times 10^{-6}] = -3.100 \text{ J}$$

$$W = -3.100 \text{ J}$$

ومن المعطيات، نجد أن

$$q = 40.670 \text{ J}$$

ويمكن حساب التغير في الطاقة (ΔE) باستخدام العلاقة:

$$\Delta E = q + W$$

$$\Delta E = 40.670 - 3.100$$

$$\Delta E = +37.570 \text{ J}$$

(4) أحسب الشغل المبذول عندما يتمدد نظام يحتوى على غاز من (1 litre) إلى (2 litres) ضد ضغط خارجى ثابت مقداره (10 atm).

الحل:

يمكن حساب الشغل المبذول في هذه الحالة باستخدام المعادلة:

$$W = p\Delta V$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$V_1 = 1 \text{ litre}, V_2 = 2 \text{ litres}, P = 10 \text{ atm}, W = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

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

$$W = 10(2 - 1) = 10 \times 1$$

$$W = 10 \text{ L atm}$$

$$W = 10 \times \frac{1.987}{0.0821} = 242 \text{ Cal}$$

ولكن:

$$1 \text{ Calorie} = 4.184 \text{ J}$$

$$W = 242 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 1012.528 \text{ J}$$

(5) أحسب الشغل المبذول عندما يتمدد مول واحد من غاز عكسيا وايزوثيرماليا من (5 atm) إلى (1 atm) عند (25°C).

الحل:

لحساب الشغل في هذه الحالة ، نستخدم العلاقة:

$$W = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ومن المعطيات:

$$n = 1 \text{ mol}, P_1 = 5 \text{ atm}, P_2 = 1 \text{ atm}, W = ?$$

$$T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K} \quad R = 1.987 \text{ Cal}/^\circ\text{K.mol}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = 1 \times 1.987 \times 298 \ln \frac{5}{1}$$

$$W = 952.99 \text{ Cal}$$

$$W = 952.99 \times 4.184$$

$$W = 3987.31 \text{ J}$$

(6) أحسب أقصى شغل يمكن الحصول عليه عندما يتمدد (10 moles) من غاز مثالي أيزوثيرماليا وانعكاسيا، عند ثبوت درجة الحرارة (27°C) من (2.24 L) إلى (22.4 L). علما بأن: (R = 8.314 J/°K mol)

الحل:

يمكن حساب أقصى شغل باستخدام العلاقة:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$V_1 = 2.24 \text{ L}, V_2 = 22.4 \text{ L}, n = 10 \text{ moles}$$

$$R = 8.314 \text{ J/°K.mol}, T = 27 + 273 = 300^\circ\text{K}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\max} = 2.303 \times 10 \times 8.314 \times 300 \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$W_{\max} = 57441.42 \text{ J}$$

(7) أحسب الشغل المبذول لواحد مول من غاز مثالي عند 25°C عندما يتمدد من (1 atm) إلى (5 atm)، تحت الظروف:

أ- عندما يكون التمدد أيزوثيرماليا. ب- عندما يحدث التمدد فجائيا.

الحل:

عندما يتمدد أيزوثيرماليا يمكن حساب الشغل عند هذه الحالة، باستخدام العلاقة:

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\max} = 2.303 \times 8.314 \times 10^7 \times 298 \log \frac{1}{5}$$

$$W_{\max} = 3.99 \times 10^{10} \text{ erg/mol}$$

(8) أوجد قيم كلا من ΔE و q و W ، عندما يتمدد (2) مول من غاز الهيدروجين عكسياً وأيزوثيرمالياً عند (50°C) من (3 atm) إلى (1 atm) .

الحل:

حيث أن العملية أيزوثيرمالية وعكسية، فإن:

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta E = q - W$$

ولكن

$$\therefore q = W$$

وفي حالة العملية العكسية، يمكن حساب الشغل المبذول بواسطة العلاقة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ومن المعطيات:

$$n = 2 \text{ mol}, R = 1.987 \text{ Cal/}^\circ\text{K mol}, T = 50 + 273 = 323^\circ\text{K}$$

$$P_1 = 3 \text{ atm}, P_2 = 1 \text{ atm}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = 2 \times 1.987 \times 323 \ln \frac{3}{1}$$

$$W = 1410.18 \text{ Cal}$$

$$W = q = 1410.18 \text{ Cal}$$

ولكن

$$q = 1410.18 \text{ Cal}$$

(9) أحسب " ΔE " بالنسبة للتفاعل التالي، والذي يتم عند (25°C) :



علماً بأن $\Delta H = -135.272 \text{ Cal}$ و $(R = 1.987 \text{ L.atm/}^\circ\text{K.mol})$

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$\Delta H = -135.272 \text{ Cal}, R = 1.987 \text{ Cal/}^\circ\text{K.mol}, \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$T = 25 + 273 = 298$$

وبالتعويض بالقيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = -135.272 - [(-1)(1.987)(298)]$$

$$\Delta E = 454.768 \text{ Cal}$$

(10) قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت فى مسعر القنبلة عند 25°C ، ووجدت أنها (-211.613 Cal). احسب قيمة ΔH لهذا التفاعل علما بأن ($R = 1.987$).

الحل:

يحترق غاز الميثان فى وجود الأوكسجين احتراقا كاملا طبقا للمعادلة التالية:



ومن المعطيات، نجد أن:

$$\Delta E = -211.613 \text{ Cal}, \Delta n = 1 - 3 = -2, T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K},$$

$$R = 1.987$$

وبالتعويض بالقيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = -211.613 + (-2)(1.987)(298)$$

$$\Delta H = -211.613 - 1184.252$$

$$\Delta H = -1395.865 \text{ Cal.}$$

(11) كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوى لتبخير جزئى جرامى واحد من الماء هى 9720 Cal. احسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم، علما بأن ($R = 1.987 \text{ L.atm}/^\circ\text{K.mol}$).

الحل:

تحويل جزئ الماء من حالته السائلة إلى البخارية، يتبع المعادلة التالية:



وتكون

$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$

ودرجة الحرارة التي يغلي عندها الماء هي (100°C)، وعليه فإن:

$$T = 100 + 273 = 373^\circ\text{K}$$

وحيث أن الحرارة الممتصة عند ثبوت الضغط $q_p = \Delta H$

$$\therefore \Delta H = 9720 \text{ Cal}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = 9720 - (1)(1.987)(373)$$

$$\Delta E = 9720 - 738.54$$

$$\Delta E = 8981.46 \text{ Cal}$$

(12) أحسب ΔH بالنسبة للتفاعل التالي:



والذي يتم عند حجم ثابت، إذا علمت أن الحرارة المنبعثة هي (511.24 Cal)،

مع فرض أن التفاعل يتم عند (25°C)، وعلماً بأن:

$$.R = 1.987 \text{ L.atm}/^\circ\text{K.mol}$$

الحل:

كمية الحرارة المنبعثة عند حجم ثابت $q_v = \Delta H$

$$\Delta E = -511.24 \text{ Cal.}, \Delta n = 1 - 2 = -1, T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K},$$

$$R = 1.987, \Delta H = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta H = -511.24 + [(-1)(1.987)(298)]$$

$$\Delta H = -511.24 - 590.040$$

$$\Delta H = -1101.28 \text{ Cal}$$

(13) ثلاث جزيئات من غاز مثالي، السعة الحرارية لها عند حجم ثابت هي $(C_v = 5 \text{ Cal/deg mol})$ عند (10 atm) و (0°C) فإذا تحول الضغط إلى (20 atm) عند (50°C) . أحسب ΔE و ΔH لهذا التغير.

الحل:

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) تعطى بالعلاقة التالية:

$$C_v = \frac{\Delta E}{dt}$$

$$\Delta E = C_v dT$$

وبالنسبة لغاز مكون من (n) جزيء، فإن

$$\Delta E = nC_v dT$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$C_v = 5, P_1 = 10 \text{ atm}, P_2 = 20 \text{ atm}, T_1 = 0 + 273 = 273^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 50 + 273 = 323^\circ\text{K}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$\Delta E = n C_v dT$$

$$\Delta E = 3 \times 5 (323 - 273) = 3 \times 5 \times 50$$

$$\Delta E = 750 \text{ Cal}$$

كذلك، نجد أن السعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p)، تعطى بالعلاقة:

$$C_p = \frac{\Delta H}{dT}$$

(حيث n عدد جزيئات الغاز)

$$\Delta H = nC_p dT$$

ولكن

$$C_p = C_v + R$$

$$\therefore \Delta H = n(C_v + R)dT$$

$$\Delta H = n(C_v + R)(T_2 - T_1)$$

وبالتعويض عن القيم في المعادلة السابقة، نجد أن:

$$\Delta H = 3(5 + 1.987)(323 - 273)$$

$$\Delta H = 3(6.987) 50$$

$$\Delta H = 1048.05 \text{ Cal}$$

(14) أحسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة (213.5 gm) من الماء من (25°C) إلى (100°C)، علماً بأن السعة الحرارية للماء هي ($C = 18 \text{ Cal/mol.}^\circ\text{K}$).

الحل:

ترتبط السعة الحرارية مع كمية الحرارة الممتصة بالعلاقة:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 100 + 273 = 373^\circ\text{K}, C = 18 \text{ Cal/mol.}^\circ\text{K}, q = ?$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{213.5}{18}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$q = nC (T_2 - T_1)$$

$$q = \frac{213.5}{18} \times 18 \times (373 - 298)$$

$$q = 213.5 \times 75$$

$$q = 16012.5 \text{ Cal}$$

(15) أحسب ΔE و q و W بالنسبة لتحول (1 mol) من ماء إلى بخار عند 100°C وضغط قدره 1 atm، علماً بأن الحرارة الكامنة للتبخير هي (9720 Cal).

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

الحرارة الكامنة للتبخير = q

$$\therefore q = 9720 \text{ Cal}$$

ويمكن تعيين الشغل المبذول (W)، باستخدام العلاقة:

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

ولكن:

$$V_1 = 18 \text{ cm}^3 = \text{حجم واحد مول من الماء السائل}$$

$$V_2 = \text{حجم واحد مول من البخار} = \frac{373}{273} \times 22400 = 30600 \text{ cm}^3$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$W = 1(30600 - 18) = 30582 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}$$

$$W = 740 \text{ Cal}$$

ويمكن تعيين قيمة ΔE ، باستخدام العلاقة:

$$\Delta E = q - W$$

$$\Delta E = 9720 - 740$$

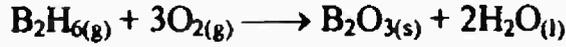
$$\Delta E = 8980 \text{ Cal}$$

رابعاً: مسائل غير محلولة

- (1) ما حرارة التفاعل عند حجم ثابت. وضح كيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta E = q_v$.
- (2) ما حرارة التفاعل عند ضغط ثابت. وضح كيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta H = q_p$.
- (3) استنتج العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت (q_v) وعند ضغط ثابت (q_p).
- (4) أحسب الشغل المبذول (بالسعر والجول)، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره 10 atm من (1 L) إلى (2 L).
- (5) عندما يتمدد غاز موضوع في أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجي ثابت قدره 10 atm من (5 L) إلى (10 L)، فإنه يتمص حرارة قدرها 400 J من الوسط المحيط. أحسب ΔE لهذه العملية.
- (6) قيس حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند 25°C ، ووجد أنها (-211.613 Cal). أحسب قيمة ΔE لهذا التفاعل، علماً $R = 0.0821 \text{ Cal}/^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$
- (7) ما هو المقصود بالسعات الحرارية C_p و C_v ، ثم استنتج أن $C_p - C_v = R$ في حالة الغاز المثالي.
- (8) في عملية اديباتيكية، هل ΔH للنظام تساوى صفراً. أشرح إجابتك.
- (9) فسر العبارات التالية:
- أ- بينما الطاقة الذاتية "E" دالة حالة إلا أن كلا من q و W ليسوا دوال حالة.
- ب- قيمة ΔH لعملية ما تحت ضغط ثابت هي نفسها بغض النظر عن كون العملية تمت انعكاسياً أو لا انعكاسياً.
- (10) أحسب ΔE° لأحترق الأوكتان $\text{C}_8\text{H}_{18(l)}$ إلى $\text{CO}_2(g)$ وبخار الماء $\text{H}_2\text{O}(l)$ عند 25°C ، علماً بأن قيمة ΔH° هي (-5470.71 KJ/mol).
- (11) للتفاعل: $3\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{HNO}_3(l) + \text{NO}(g)$ كانت قيمة ΔH° هي -71.53 KJ/mol. أحسب قيمة ΔE° . علماً بأن $(R = 8.314 \text{ J}/^\circ\text{K mol})$.

(12) إذا كانت حرارة احتراق الميثان عند حجم ثابت عند (25°C) هي (-885.4 KJ/mol) ، أحسب ΔH لهذا التفاعل $(R = 8.314 \text{ J/}^{\circ}\text{K mol})$.

(13) إذا أعطيت التفاعل:



فإذا كانت (ΔE°) لهذا التفاعل تساوي (-2143.2 KJ/mol) .

أحسب (ΔH°) لهذا التفاعل . علما بأن $(R = 8.314 \text{ J/}^{\circ}\text{K mol})$.