
الفصل السادس

الديناميكا الحرارية

أولاً: أسئلة وإجاباتها

- الديناميكا الحرارية - تلقائية التفاعل
- النظام - المحيطات - أنواع النظام
- الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية - الخواص الداخلية والخارجية.
- عمليات الديناميكا الحرارية
- العمليات العكسية وغير العكسية
- الطاقة - الحرارة - الشغل
- القانون الصفري - القانون الأول للديناميكا الحرارية
- الطاقة الداخلية - الشغل - الحرارة
- دالة الحالة
- حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت : q_p & q_v

ثانياً : مسائل وحلولها

ثالثاً : أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

رابعاً : مسائل عامة محلولة).

أولاً: أسئلة و إجاباتها

الديناميكا الحرارية - تلقائية التفاعل

س: ما مفهوم علم الديناميكا الحرارية؟

ج: علم الديناميكا الحرارية هو أحد فروع علم الكيمياء التي تهتم بدراسة التغيرات الكيميائية و مايصاحبها من تغيرات في الطاقة.

س: وضح أهمية علم الديناميكا الحرارية؟

ج: ترجع أهمية علم الديناميكا الحرارية إلي أنه يمكن بواسطته دراسة إمكانية حدوث تفاعل كيميائي من عدمه - بطريقة نظرية وبدون إجراء التجربة العملية - بين مادتين أو أكثر.

س: ما المقصود بتلقائية التفاعل الكيميائي؟

ج: المقصود بتلقائية التفاعل هو مقدرة المواد المتفاعلة على أن تتفاعل مع بعضها عند الظروف العادية حيث تختفى وتتكون مواد جديدة تسمى المواد الناتجة.

النظام - المحيطات - أنواع النظام

س: ما هو النظام؟

ج: النظام هو جزء متجانس ،مميز ومحدد من العموم الطبيعي، وله أسطح وحدود تفصله وتميزه عما حوله.

س: ما هي المحيطات (Surroundings)؟

ج: المحيطات هي جميع الأجزاء الأخرى التي تحيط بالنظام أو هي العموم الطبيعي باستثناء النظام.

س: اكتب مذكرات مختصرة عن أنواع النظام؟

ج: ينقسم النظام إلي ثلاثة أنواع ، هي:

أ- النظام المفتوح (Open System): وهو ذلك النظام الذي يبادل كلاً من طاقته ومادته مع المحيطات. ويمثل لذلك النظام بإناء معدني يحتوى على ماء يغلى، فإنه يلاحظ أن مادة النظام وهي الماء تتصاعد علي هيئة بخار ينتقل إلي المحيطات من

حوله. كما أن حرارة الماء (طاقة) تتسرب إلى الوسط المحيط. ويقال أن هذا النظام قد بادل كلا من مادته وطاقته مع المحيطات.

ب- النظام المغلق (Closed System): هو ذلك النظام الذي يبادل طاقته فقط دون مادته مع المحيطات. ويمثل لذلك النظام بماء يغلي موضوع في إناء معدني مغلق بإحكام. ففي هذه الحالة، يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب إلى المحيطات، بينما الماء نفسه (وهو مادة النظام) لم ينتقل إلى المحيطات. ويقال إن هذا النظام قد بادل طاقته فقط دون مادته مع المحيطات.

ج- النظام المعزول (Isolated System): هو ذلك النظام الذي لا يبادل أياً من مادته أو طاقته مع المحيطات. ويمثل لذلك النظام بـ «الترموس»، حيث أنه يحفظ حرارة النظام و مادته من التسرب إلى المحيطات.

الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية - الخواص الداخلية و الخارجية

س : ما هي الخواص الماكروسكوبية والخواص الميكروسكوبية؟

ج : الخواص الماكروسكوبية: Macroscopic Properties

«هي تلك الخواص التي تعتمد علي التركيب الخارجي لمحتويات النظام» وهي تنقسم إلى نوعين:

- خواص داخلية : Intensive properties

وهي تلك الخواص التي لا تعتمد علي كمية المادة الموجودة بالنظام . ومن أمثلة تلك الخواص : الضغط، ودرجة الحرارة ، و الكثافة.

- خواص خارجية : Extensive Properties

هي تلك الخواص التي تعتمد علي كمية المادة الموجودة بالنظام . ومن أمثلة تلك الخواص: الحجم، والكتلة وعدد المولات، والانتروبي.

الخواص الميكروسكوبية Microscopic Properties هي تلك الخواص التي تعتمد على التركيب الداخلي للذرات و الجزيئات المكونة للنظام.

عمليات الديناميكا الحرارية

س : عرف العملية الايزوثيرمالية (Isothermal Process) ؟

ج: العملية الايزوثيرمالية هي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير أي أن $dT = 0$.

س : ما هي العملية الأدياباتيكية (Adiabatic Process) ؟

ج : العملية الأدياباتيكية هي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام. أي أن $dq = 0$

س : ما المقصود بالعملية الأيزوباركية (Isobaric Process) ؟

ج: العملية الأيزوباركية هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط. و من أمثلتها جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة والتي تكون معرضه للضغط الجوي (الثابت). أي أن $dP = 0$.

س: عرف العملية الأيزوكورية (Isochoric Process) ؟

ج : العملية الأيزوكورية هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم. ومن أمثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل أو تمدد، أي أن $dV = 0$.

س: ما المقصود بالعملية المغلقة (Cyclic Process) ؟

ج : المقصود بالعملية المغلقة هي تلك العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات، ثم يعود أخيراً إلى حالة الابتدائية مرة أخرى. وبالنسبة لهذه العملية، فإن: $dH = 0$ ، $dE = 0$.

العمليات العكسية و غير العكسية Reversible and Irreversible Processes

س : ما هي العملية العكسية ؟

ج : العملية العكسية هي تلك العملية التي تتم ببطء متناهي في الصغر والتي يمكن عكس اتجاهها عند أي لحظة (نقطة) ، بتغيير متناهي في الصغر في حالة النظام. أو هي العملية التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

س : ما المقصود بالعملية غير العكسية ؟

جـ : العملية غير العكسية هي تلك العملية التي تمر من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية في خطوة وحيدة ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي.

أو هي العملية التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في أي من متغيرات الحالة للنظام.

الطاقة – الحرارة – الشغل : Energy - Heat - Work :

س : ما هي الطاقة ؟

جـ: تعرف الطاقة بأنها قدرة الجسم (أي جسم) على بذل شغل

س: تكلم عن أشكال الطاقة وصورها ؟

جـ : للطاقة أشكال وصور متعددة منها: الطاقة الحركية، و الطاقة الكهربائية ، والطاقة الضوئية، والطاقة الميكانيكية، و الطاقة الكيميائية.ويمكن تحويل أي صورة من صور الطاقة إلي الصور الأخرى متى توافرت التقنية المناسبة لإجراء هذا التحويل.

س : ما هي العلاقة بين الحرارة و الشغل ؟

جـ : الحرارة والشغل ما هما إلا وجهان لعملة واحدة وهي الطاقة. فالحرارة و الشغل هما أكثر صور الطاقة شيوعاً. كذلك، فإن التغيرات في الطاقة و التي تصاحب التفاعلات الكيميائية تكون دائماً علي هيئة حرارة أو شغل أو كليهما معاً.

س : تكلم عن تجارب جيمس چول و المكافئ الحراري ؟

جـ : درس جيمس چول James Joule في عام ١٨٤٩م تحول كل من الشغل الميكانيكي والكهربي إلي حرارة. ولقد استخدم الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغموسة في وعاء به ماء. وقام بقياس الحرارة الناتجة بقياس الزيادة الحادثة في درجة حرارة الماء. وفي مجموعة هذه التجارب استخدم چول أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من الماء ووجد أن الشغل يعطى نفس الكمية من الحرارة.

ويتكون جهاز «چول» من مجموعة أثقال هابطة متصلة بنظام من البدالات التي تدور في وعاء معزول مملوء بالماء. واستخدم «چول» في تجربته أثقالاً مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة. وسجل الارتفاع في درجة حرارة الماء في كل تجربة.

ولقد أوضحت هذه التجارب التناسب بين الشغل المبذول أو النقص في الطاقة الميكانيكية لثقل هابط وبين كمية الحرارة المكتسبة أو الزيادة في الطاقة الحرارية للماء. وأن كمية الطاقة الميكانيكية المفقودة يمكن مساواتها بكمية الطاقة الحرارية المكتسبة، إذا ما أعطينا الوحدات التي قيس بها هاتان الصورتان المختلفتان من الطاقة. العلاقة التالية:

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

س : وضح كيف يمكن استنباط الشغل المبذول «W» عند ضغط خارجي ثابت
ج : يمكن استنتاج الشغل المبذول بواسطة النظام عندما يعتمد ضد ضغط خارجي ثابت على النحو التالي:

نفرض أنه لدينا غاز موجود في أسطوانة مساحة مقطعها هي $a \text{ (cm}^2\text{)}$ ، وأن هذه الأسطوانة مزودة بمكبس (عديم الاحتكاك و الوزن) ، ويؤثر عليه ضغط خارجي ثابت $P \text{ (dyne/cm}^2\text{)}$ وعلي ذلك فإن:

$$P a \text{ (dyne)} = \text{القوة الكلية المؤثرة على المكبس}$$

و إذا افترضنا أن الغاز الموجود داخل الأسطوانة يعتمد بينما الضغط الخارجي ثابت، فإن المكبس سوف يرتفع مسافة قدرها $h \text{ (cm)}$.

ويكون الشغل المبذول ضد الضغط الخارجي = القوة $\times$ المسافة

$$\text{الشغل المبذول في التمدد} = P a h \text{ (ergs)}$$

$$a h = \Delta V \quad \text{ولكن}$$

$$\text{الشغل المبذول في التمدد} = P \Delta V$$

$$W = P \Delta V$$

القانون الصفري - القانون الأول للديناميكا الحرارية

س : عرف القانون الصفري للديناميكا الحرارية؟

ج : القانون الصفري للديناميكا الحرارية (the Zeroth law of thermodynamics)

ينص علي أنه « إذا كان هناك نظامين حراريان في حالة اتزان حراري مع نظام ثالث، فإن هذين النظامين يكونا في حالة اتزان حراري مع بعضهما ».

س : ما المقصود بالاتزان الحراري بين نظامين ؟

ج : المقصود بالاتزان الحراري بين نظامين هو أن درجة الحرارة لهذين النظامين تصبح متساوية ويتم ذلك عن طريق انتقال الحرارة من النظام الأكثر حرارة إلي النظام الأقل حرارة، حتي تتساوى درجة حرارة النظامين.

س : عرف القانون الأول للديناميكا الحرارية، لفظياً ورياضياً؟

ج : ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية علي أن «الطاقة لا تفني ولا تستحدث (لا تخلق من عدم)، ولكن يمكن أن تتحول الطاقة من صورة إلي صورة أخرى في أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية.

ويعرف القانون بقانون بقاء الطاقة.

ويعبر عنه رياضياً بالصيغة:

$$\Delta E = q - W$$

حيث ΔE : تمثل التغير في الطاقة الداخلية.

q : كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من النظام.

W : الشغل المبذول بواسطة النظام أو على النظام.

الطاقة الداخلية – الشغل – الحرارة : Internal Energy - Work - Heat

س : ما هي الطاقة الداخلية «E» ؟

ج : الطاقة الداخلية «E» لأي نظام معزول تكون قيمة ثابتة. وهي تشمل كل أنواع الطاقات الخاصة بهذا النظام. وهي مجموع طاقات التجاذب و التنافر بين الذرات والجزيئات والأيونات وكذلك طاقات الحركة لجميع أجزاء ذلك النظام. وكما هو معروف فإن التفاعلات الكيميائية يصاحبها كسر للروابط و إعادة ترتيب الذرات، حيث تتكون مواد جديدة تعرف بالمواد الناتجة تكون لها طاقة داخلية جديدة تختلف عن تلك التي كانت للمواد المتفاعلة.

س : ما معنى أن الشغل والحرارة ، كميات متجهات ؟

ج : معنى ذلك أن الشغل و الحرارة هي كميات لها قيمة ولها اتجاه يؤخذ في الاعتبار. وتدل على هذا الاتجاه بإشارة إما موجبة (+) أو سالبة (-).

فإذا كانت « q » حرارة ممتصة بواسطة النظام، فإنها تأخذ إشارة موجبة (+ve). أما إذا كانت « q » حرارة منبعثة من النظام، فإنها تأخذ إشارة سالبة (-ve).

أما إذا كان الشغل مبذولاً بواسطة النظام. فإن (W) تأخذ إشارة موجبة (+ve) وإذا كان الشغل مبذولاً علي النظام، فإن (W) تأخذ إشارة سالبة (-ve).

دالة الحالة (Function of state).

س : عرف دالة الحالة ؟

ج : دالة الحالة هي الخاصية أو الكمية التي تعتمد فقط علي الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعد التغير، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير. ومن أمثلتها: الطاقة الداخلية ΔE ، والمحتوي الحراري (الإنتالبي): ΔH .

س : وضح - بالتجربة - إذا ما كانت q & w دوال حالة أم لا ، مع ذكر السبب ؟

ج : حتى نتعرف إذا كانت q & w دالتا حالة أم لا ، فإننا نجري التجربة التالية:

في هذه التجربة تتكون الحالة الابتدائية « A » من ثقل معلق بخيط في سقف حجرة، وتتكون الحالة النهائية « B » من الثقل وهو على أرضية الحجرة. ويمكن إجراء العملية المطلوبة والانتقال من الحالة « A » إلى الحالة « B » من خلال طريقتين مختلفتين، وهما:

الطريقة الأولى: وتتم هذه الطريقة بقطع الخيط المعلق به الثقل في سقف الغرفة، حيث يهبط الثقل ويسقط سقوطاً حراً ويصل إلى الحالة النهائية « B ».

وفي هذه الطريقة ، لم يحدث أي شغل ميكانيكي، ولكن تحولت طاقة الوضع (الكامنة في الثقل عند هذا الارتفاع)، وتحولت إلى طاقة حركية يندفع بها الجسم نحو الأرض، وعند اصطدامه بسطح الأرض تتحول هذه الطاقة الحركية إلى طاقة حرارية تظهر على هيئة ارتفاع في درجة حرارة الأرضية التي تم عندها الاصطدام.

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة على النحو التالي:

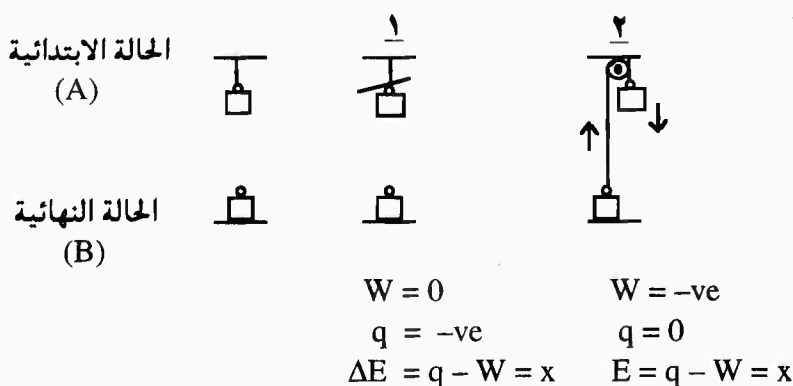
$$W = 0 , q = -ve , \Delta E = q - W$$

الطريقة الثانية: وتتم هذه الطريقة بربط الشغل بخيط معلق به ثقل آخر (أصغر قليلاً جداً) بحيث ينزلق الشغل على بكرة ببطء حتى يصل إلى أرضية الغرفة، و بالتالي يرتفع الشغل الآخر إلى سقف الغرفة. وفي هذه الطريقة، نلاحظ أن النظام لم يفقد أو يكتسب حرارة أما طاقة الوضع التي فقدها النظام (نتيجة تغير موضعه) ، فقد ظهرت علي هيئة شغل بذله الشغل في رفع الشغل الآخر إلى سقف الغرفة (شغل مبذول بواسطة النظام، $W = +ve$).

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة على النحو التالي:

$$W = +ve , q = 0, \Delta E = q - W$$

وكما هو واضح ، فإن قيمة كل من w, q قد اختلفت في الطريقتين، ولكن الفرق بينهما لم يختلف لأنه يساوي ΔE التي تساوي الفرق بين $(E_2 - E_1)$ ، علماً بأن الحالة الابتدائية و الحالة النهائية لم تتغيرا في الطريقتين.



حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت q_p & q_v

س : ما هي حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v) ؟

ج : حرارة التفاعل عند حجم ثابت تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

$$\Delta E = q_v \text{ أي أن :}$$

أي أنه في مسعر ثابت الحجم، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص في الطاقة

الداخلية «E» بينما تكون الحرارة الممتصة مقياساً للزيادة في الطاقة الداخلية.

س : وضح كيف يمكن استنتاج قيمة حرارة التفاعل عند حجم ثابت ($\Delta E = q_v$) ؟

ج : الاستنتاج: من القانون الأول للديناميكا الحرارية ، فإن:

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

وبفرض أن التفاعل يتم عند حجم ثابت (أي لا يحدث شغل):

$$V_1 = V_2 = V \quad \text{فإن :}$$

$$\Delta V = 0, \quad P \Delta V = 0$$

$$\Delta E = q - 0$$

$$\Delta E = q_v$$

س : ما هي حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p) ؟

ج : حرارة التفاعل عند ضغط ثابت تساوي مقدار التغير في المحتوى الحراري للنظام .

$$\Delta H = q_p \quad \text{أي أن:}$$

أي أنه في مسعر الضغط ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص في المحتوى الحراري .
كما أن الحرارة الممتصة تكون مقياساً للزيادة في المحتوى الحراري .

س : وضح كيف يمكن استنتاج قيمة حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ($\Delta H = q_p$) ؟

ج : الاستنتاج :

في حالة التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت ، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنثالبي ، والذي يعبر عنها رياضياً:

$$H = E + PV$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة ، فإن:

$$dH = dE + d(PV)$$

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

وحيث إن : $\Delta E = q - P\Delta V$ ← من القانون الأول

$$\Delta H = q - \cancel{P\Delta V} + P\cancel{\Delta V} + V\Delta P.$$

$$\therefore \Delta H = q + V \Delta P$$

وعند ثبوت الضغط ، فإن $\Delta P = 0$

$$\Delta H = q - 0$$

$$\Delta H = q_p$$

أي أن الحرارة الممتصة أو المنبعثة في عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوي التغير في المحتوى الحراري.

س : استنتج العلاقة بين كميّتي الحرارة عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت $(q_p \text{ \& } q_v)$ ؟

ج : الاستنتاج :

نفرض أنه لدينا نظام محتواه الحراري في حالته الابتدائية يرمز له بالرمز « H_1 » ، و أن محتواه الحراري في حالته النهائية يرمز له بالرمز « H_2 » ، و طبقاً للمعادلة التالية:



المواد المتفاعلة (الحالة الابتدائية) المواد الناتجة (الحالة النهائية)

$$H_1 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = E_2 + P_2 V_2$$

فإن التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل (التغير) يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$= (E_2 + P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1)$$

ولكن $P = P_2 = P_1$ ، لأن « H » دالة عند ثبوت الضغط

$$\Delta H = (E_2 + P V_2) - (E_1 - P V_1)$$

و بإعادة ترتيب المعادلة السابقة، فإننا نحصل على:

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1)$$

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

وحيث إن : $q_p = \Delta H$, $q_v = \Delta E$

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

وفي حالة العمليات التي تشتمل على غازات، فإنه يمكن تطبيق المعادلة العامة للغازات (باعتبار أن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً):

$$PV = n RT$$

(حيث إن التغير في الحجم للغاز يكافئه تغير في أعداد الجزيئات، بينما تكون العوامل الأخرى ثابتة)

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

و بالتعويض عن قيمة $P\Delta V$ في العلاقة السابقة، فإننا نحصل على:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

حيث إن : « Δn » تمثل الفرق بين أعداد جزيئات النواتج و أعداد جزيئات المتفاعلات، بشرط أن تكون جميعها في الحالة الغازية.

س : ما المقصود بالمحتوي الحراري (الإنتالبي) H ؟

ج : المحتوى الحراري (الإنتالبي) هو دالة خاصة بالتفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت. و المحتوى الحراري للنظام عند ثبوت الضغط يكافئ الطاقة الداخلية للنظام « E » بالإضافة إلى الطاقة المبذولة على هيئة شغل « PV » (لأن الشغل صورة من صور الطاقة).

$$H = E + PV$$

أي أن :

و الإنتالبي « H » مثله تماماً مثل « E » يعتبر دالة حالة حيث أنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية و الحالة النهائية بغض النظر عن المسار الذي تم من خلاله التغير.

أي أن

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

حيث H_2 , H_1 هما الإنتالبي للنظام في الحالة الابتدائية و الحالة النهائية، على التوالي.

ثانياً: مسائل وحلولها

١ - احسب الشغل المبذول (بالسعر والجول) عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره (10 atm.) من (1 Liter) إلى (2 Liters) ؟

الحل

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

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

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

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

$$W = 10 L. \text{ atm} \times \frac{1.987 \text{ cal.}}{0.0821 L. \text{ atm}}$$

$$W = 242 \text{ cal}$$

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

وحيث إن :

$$\therefore W = 242 \times 4.184$$

$$W = 1012 \text{ J}$$

٢ - ما قيمة الشغل الذى يبذله جزئ جرامى واحد من غاز مثالى عند درجة (25°C) ليتمدد عكسياً عند ثبوت درجة الحرارة من (10 Litres) إلى (20 Litres)، علماً بأن (R = 1.987 L.atm./°Kmol).

الحل

$$V_1 = 10 L, V_2 = 20L, T = 25 + 273 = 298^\circ K, R = 1.987, n = 1$$

$$W = n RT \ln V_2 / V_1$$

$$W = (1) (1.987) (298) (2.303) \log \frac{20}{10}$$

$$W = 410.5 \text{ cal.}$$

٣ - ما قيمة الشغل الأقصى الذى يمكن الحصول عليه نتيجة لتمدد ثابت درجة الحرارة لجزئ جرامى من غاز مثالى عند درجة الصفر المئوى من (2.24 Litres) إلى (22.4 Litres)، علماً بأن (R = 1.987 L. atm/ °K. mol)

الحل:

$$V_1 = 2.24 \text{ L}, V_2 = 22.4 \text{ L}, T = 0 + 273 = 273^\circ\text{K}, n = 1, R = 1.987$$

$$W = n RT \ln V_2/V_1$$

$$W = (1) (1.987) (273) 2.303 \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$W = 1249.26 \text{ Cal}$$

٤ - عندما يتمدد غاز موضوع في أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والإحتكاك) ضد ضغط خارجي ثابت قدره (1 atm) من (5 Litres) إلى (10 Litres)، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط. احسب ΔH لهذه العملية؟

الحل

$$P = 1 \text{ atm.}, V_1 = 5 \text{ Litres}, V_2 = 10 \text{ Litres}$$

$$q = 400 \text{ J}, \Delta H = ?$$

$$\Delta E = q - W$$

ولحساب « ΔE »، فإننا نحتاج إلى حساب قيمة « W »

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

$$W = 1 (10 - 5)$$

$$W = 5 \text{ L. atm.}$$

$$W = 5 \text{ L. atm} \times \frac{1.987 \text{ cal}}{0.0821 \text{ L.atm}}$$

$$W = 121.01 \text{ cal}$$

$$W = 121.01 \times 4.184$$

$$W = 506.31 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - W$$

$$\Delta E = 400.00 - 506.31$$

$$\Delta E = - 106.31 \text{ J}$$

٥- احسب « ΔE » بالنسبة للتفاعل التالي، و الذي يتم عند (25°C) :



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

الحل

$$T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{K}, \Delta H = -135.272 \text{ Cal}, R = 1.987$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

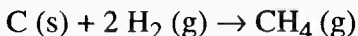
$$\Delta E = \Delta H - \Delta n RT$$

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

$$\Delta E = -135.272 + 590.040$$

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

٦- احسب 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) ، علماً بأن $(R = 1.987 \text{ L. atm/}^{\circ}\text{K. mol.})$ ؛

الحل

$$T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{K}, \Delta E = 511.24 \text{ cal}, R = 1.987$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

و بالتعويض في العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

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

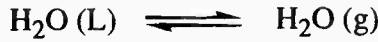
$$\Delta H = -511.240 - 590.040$$

$$\Delta H = -1101.280 \text{ cal}$$

٧- كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوي لتبخير جزئى جرامى واحد من الماء (أى تحويله من الحالة السائلة إلى بخار) هى 9720 cal. احسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم، علماً بأن (R = 1.987 L. atm./°K. mol.) ؟

الحل

تحويل جزئى الماء من سائل إلى بخار، يتبع المعادلة التالية:



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

درجة الحرارة التى يغلى عندها الماء هي (100°C)، وعليه فإن:

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

وحيث إن الحرارة المنطلقة عند ثبوت الضغط = ΔH

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

و بالتعويض في العلاقة:

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

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

$$\Delta E = 9720.00 - (1) (1.987) (373)$$

$$\Delta E = 9720.00 - 738.54$$

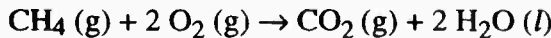
$$\Delta E = 8981.46 \text{ Cal}$$

٨- قيسست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند 25°C ، ووجدت أنها (-211.613 Cal.) احسب قيمة « ΔH » لهذا التفاعل، علماً بأن:

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

الحل

يحترق غاز الميثان طبقاً للمعادلة التالية:



$$\Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$\Delta E = -211.613 \text{ Cal}, T = 25 + 273 = 298 \text{ }^\circ\text{K}, R = 1.987$$

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

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

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

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

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

- ١- ما هو مفهوم علم الديناميكا الحرارية؟ وما أهميته؟
- ٢- ما المقصود بتلقائية التفاعل الكيميائي؟
- ٣- عرف كلا مما يأتي: النظام - المحيطات - العموم الطبيعي؟
- ٤- اكتب مذكرات مختصرة عن أنواع النظام؟
- ٥- عرف: الخواص الماكروسكوبية - الخواص الميكروسكوبية؟
- ٦- ما المقصود بالعمليات العكسية والعمليات غير العكسية؟
- ٧- عرف كل مما يأتي : العملية الأيزوثيرمالية - العملية الأدياباتية - العملية الأيزوبارية - العملية الأيزوكورية - العملية المغلقة؟
- ٨- عرف الطاقة ، ثم تكلم عن أشكالها و أنواعها؟
- ٩- تكلم عن تجارب جيمس چول - و المكافئ الحراري؟
- ١٠- وضع كيف يمكن استنباط الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت؟
- ١١- اذكر نص القانون الصفري للديناميكا الحرارية؟
- ١٢- ما المقصود بالاتزان الحراري بين نظامين؟
- ١٣- ما هي الطاقة الداخلية لأي نظام؟
- ١٤- ما معنى أن الشغل (W) والحرارة (q)، كميات متجهة؟
- ١٥- عرف دالة الحالة؟

١٦- اذكر نص القانون الأول للديناميكا الحرارية، لفظياً ورياضياً؟

١٧- وضع - بتجربة - إذا ما كانت (q) , (W) دالتا حالة أم لا، مع توضيح السبب؟

١٨- ما هي حرارة التفاعل عند حجم ثابت، ووضح كيف يمكن استنتاجها؟

١٩- ما هي حرارة التفاعل عند ضغط ثابت، ووضح كيف يمكن استنتاجها؟

٢٠- استنتج العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت

$$(q_p \text{ \& } q_v) ?$$

٢١- ما المقصود بالمحتوى الحراري (الإنشالي)؟

رابعاً : مسائل عامة (غير محلولة)

١- احسب الشغل المبذول (بالسر و الجول) عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت

ثابت مقداره (10 atm.) من (1 Litre) إلى (2 Litres)؟

٢- عندما يتمدد غاز موضوع في إسطوانه مزودة بمكبس (عديم الوزن و الاحتكاك)

ضد ضغط خارجي ثابت قدره (1 atm.) من (5 Litres) إلى (10 Litres)، فإنه

يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط. احسب « ΔE » لهذه العملية؟

٣- قيس حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند 25°C ،

ووجدت أنها (-211.613 cal). احسب قيمة (ΔH) لهذا التفاعل، علماً بأن:

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