كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : السادسة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

٥

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة السادسة

* تغير الطاقة الداخلية عند حجم ثابت :

اذا حدثت عملية عنصرية في وعاء مغلق وكان العمل المنجز مقتصراً على العمل P.V فقط نكتب استناداً "للعلاقة السابقة"

$$dU = dq_v$$

أن : $V = const$

$dV = 0$

V الدليل يشير إلى ثبات الحجم عند تبادل الحرارة. [dq_v اصبحت تفاضلاً تاماً] .

بتكامل هذه العلاقة :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_v$$

هذا يعني بأن زيادة الطاقة الداخلية للجملة الموجودة عند حجم ثابت تساوي كمية الحرارة q_v المتبادلة خلال العملية الجارية .

* تغير الطاقة الداخلية عند ضغط ثابت: الأنتالبية

تجرى معظم العمليات التي نصادفها في معظم الحمل الكيميائية في أوعية مفتوحة ، وهذا يعني بأن الجري عند ضغط ثابت وليس عند حجم ثابت . لاستنتاج هذه العلاقة اذا فرضنا أن الجملة قد اكتسبت خلال عملية عنصرية كمية من الحرارة q_p عند ضغط ثابت ، واستهلكت هذه الحرارة جزئياً في انتاج شكل واحد للعمل هو عمل التمدد $(P.V)$ ، واستهلك الجزء الآخر من الحرارة في زيادة الطاقة الداخلية للجملة ، فيمكن ان نكتب استناداً للعلاقة المذكورة

$$U = q + w$$

$$dU = \delta q - P dV$$

$$dU = dq_p - P dV$$

$$dq_p = dU + P dV$$

اذا تغيرت الجملة من حالة (1) الى حالة (2) خلال العملية فيمكن أن نكتب هذه العلاقة كما يلي :

$$q_p = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} P\, dV$$

$$q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

تسمى الكمية $U+PV$ بالانتالبية ويرمز لها بالرمز H

$$H = U + P.V$$

إذاً $\boxed{q_p = H_2 - H_1 = \Delta H}$

وهي صحيحة إذا كان العمل الوحيد هو العمل $P.V$.

إذاً زيادة في المتالية الجملة ΔH تساوي كمية الحرارة q_p المتبادلة في عملية متوازنة وعند ضغط ثابت بما أن P, U, V جميعها توابع حالة، فينتج أن المتالية تابع حالة.

- عندما تكون المتالية ΔH و q_p موجبة فالعملية تمتص الجملة حرارة.
- عندما تكون ΔH، q_p سالبة، تكون الجملة ناشرة للحرارة.

* **السعة الحرارية**: تعرف السعة الحرارية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة بمقدار $(1K)$ أو درجة مئوية واحدة، ترمز لها بالرمز C. وواحدتها في الجملة الدولية $(J.K^{-1})$.

وتكون نوعية عند وضع مقدار فيزيائي سعوي، بالمقابل هذا المقدار منسوباً لواحدة الكتلة.

فإن السعة الحرارية النوعية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة الكتلة من المادة $1K$، إذا كانت الكتلة $1kg$ تبقى $(J.K^{-1}.kg^{-1})$ وهي السعة الحرارية النوعية في الجملة الدولية، ويمكن أن تنسب لكمية المادة تعادل $1mol$ فهي تسمى في هذه الحالة السعة الحرارية المولية $(J.K^{-1}.mol)$

- بما أن كمية الحرارة ليست تابع حالة فالسعة الحرارية أيضاً ليست تابع حالة، لهذا من الضروري عندما نذكر السعة الحرارية، أن نذكر طريقة أو شروط العملية التي جرى خلالها رفع درجة الحرارة بمقدار $(1k)$. وهناك سعتان حراريتان تتميزان بأهمية خاصة.

1- السعة الحرارية المرتبطة بحدوث العملية عند حجم ثابت [عملية متساوية الحجم Isochoric Prosess] نرمز لها C_V

$$C_V = \frac{dq_V}{dT}$$

q_V الحرارة المعطاة عند حجم ثابت وبما أن q_V تساوي ΔU نكتب

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

إذا كانت كمية المادة تساوي مولاً واحداً، نحصل على السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت ويرمز لها بالرمز $C_{V,m}$.

٤- السعة الحرارية المرتبطة بحدوث العملية عند ضغط ثابت (العملية متساوية الضغط) هي C_p.
Isobaric Process

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

يرمز للسعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت بـ $C_{p,m}$
تعطى الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة من الدرجة T_1 إلى الدرجة T_2 عند حجم ثابت

$$q_{v,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m}\, dT$$

إذا كانت $C_{v,m}$ مستقلة عن درجة الحرارة
تصبح العلاقة

$$q_{v,m} = C_{v,m}(T_2 - T_1) = \Delta U_m$$

أي أن ⇐ $\boxed{\Delta U_m = C_{v,m}(T_2 - T_1)}$

كذلك الحال إذا كانت العملية عند ضغط ثابت

$$q_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}\, dT$$

بالكاملة $C_{p,m}$ مستقلة عن درجة الحرارة

$$q_{p,m} = C_{p,m}(T_2 - T_1) = \Delta H_m$$

أي ⇐ $\boxed{\Delta H_m = C_{p,m}(T_2 - T_1)}$

وهي تستخدم لحساب ΔU_m ، و ΔH_m من أجل مول واحد من المادة.

ملاحظات: قيمة ΔU_m ، تقريبًا جدًا من قيمة ΔH_m في حالات المواد السائلة والصلبة، بالتالي يمكن اعتبار $C_{p,m}$ ، $C_{v,m}$ نفس القيمة تقريبًا من أجل هذه المواد. أما في الغازات الوضع مختلف. يمكن اعتبار $\Delta(PV)$ قيمة كبيرة في حالات هذه المواد، وهذا يؤدي لفرق واضح بين $C_{v,m}$ و $C_{p,m}$. من أجل غاز مثالي يخضع لقانون الغازات العام:

$$PV = nRT$$

$$H_m = U_m + PV_m = U_m + RT$$

$$\frac{dH_m}{dT} = \frac{dU_m}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}$$

$$\boxed{C_{p,m} = C_{v,m} + R}$$

تعرف بمعلم علاقة ماير
مهمة جدًا

مثال : احسب بالجول مقدار تغير كل من الطاقة الداخلية والإنثالبية عند تسخين عينة من غاز الزينون X_e ، مقدارها 52.52g ، من الدرجة 300 K وحتى الدرجة 450 K علماً بأن السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت لهذا الغاز $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$ ، وكتلته المولية الذرية 131,30 g.mol⁻¹ ، بفرض أن الغاز مثالي .

الحل: إن السعة الحرارية $C_{v,m}$ مستقلة عن درجة الحرارة في حالة الغاز المثالي ، نطبق العلاقة التالية

من أجل مول

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1)$$

من أجل عدد المولات

$$n = \frac{m}{M} = \frac{52.52}{131,30} = \boxed{0,40 \text{ mol}}$$

$m = 52,52 \text{ g}$
$T_1 = 300 \text{ K}$
$T_2 = 450 \text{ K}$
$C_{v,m} = \frac{3}{2} R$ ،
$M = 131,30 \text{ g.mol}^{-1}$

(*) $\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1)$

$$U = 0,40 \times \frac{3}{2} 8,314 (450 - 300) = \boxed{748.26 \text{ J}}$$

(*) $\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$

؟

من علاقة ماير $C_{p,m} = C_{v,m} + R$

نعوض فنجد $C_{p,m} = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$

$$\Delta H = 0,40 \times \frac{5}{2} R (450 - 300)$$

$$= 0,40 \times \frac{5}{2} \times 8,314 (150)$$

$$\boxed{\Delta H = 1247,1 \text{ J}}$$

* الكيمياء الحرارية

لقد رأينا بأن الحرارة التي تنتقل للجملة في شروط ثبات الضغط تساوي تزايد الإنتالبية، وسنقوم دراسة تغيرات الإنتالبية في العمليات الكيميائية بالكيمياء الحرارية.

- كما ذكرنا سابقاً أن تكون ($\Delta H > 0$) و التفاعل يكون عندها ماص للحرارة (أي عندما تنخفض درجات حرارة الجملة فيلجأ عندها الجملة لامتصاص حرارة من الوسط الخارجي للحافظة على حالة توازن).

- ويمكن أن تكون ($\Delta H < 0$) والتفاعل ناشر للحرارة يكون عندها (ترتفع حرارة الجملة عند حدوث تفاعل كيميائي في الجملة المعزولة فإن الحرارة سوف تنتقل من الجملة إلى الوسط الخارجي من أجل الحافظة على حالة التوازن.

1- الحالات القياسية

الإنتالبية تابع حالة، ويعتمد تغير الإنتالبية الذي يحدث خلال العملية الكيميائية على حالات المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل.

مثلاً: لندرس على سبيل المثال تفاعل إحتراق الكامل للإيتانول، حيث يتأكسد فيه (1 mol) ثنائي أكسجين الهواء وينتج ثنائي أكسيد الكربون والماء.

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

طبعاً تعتمد تغير الإنتالبية في هذا التفاعل على ما إذا كنا قد بدأنا من الإيتانول السائل أو الإيتانول في الطور البخاري، وتعتمد أيضاً على ما إذا كان الماء المتشكل هو سائل أم بخار.

وهناك عامل آخر هو ضغط المواد الداخلة والناتجة.

* إن تغير الإنتالبية التفاعل يتغير مع درجات الحرارة التي يحدث عندها التفاعل.

من الضروري عند ذكر تغير الإنتالبية أن نميز:

① حالة المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل: غازية (g)، سائلة (l)، صلبة (s)
② الضغط. الحالة التأصلية للمادة
③ درجة الحرارة، إذا كان التفاعل يجري في المحلول من الضروري ذكر التركيز

* اتفق بشكل عام أن الحالة القياسية للمادة في الشكل الأكثر استقراراً للمادة عند الدرجة 25°C (298,15 K) والضغط 1 bar (10^5 Pa).

مثلاً الحالة القياسية للأوكسجين غاز $O_{2(g)}$، $Hg_{(l)}$، $H_2O_{(l)}$، $C_2H_5OH_{(l)}$
الحالة القياسية للكربون في غرافيت $C_{(gr)}$

* نرمز لتغير الإنتالبية ΔH و ΔH° للحالة القياسية، $\Delta H^\circ_{f(298\,K)}$ من أجل إحتراق الكامل

* اذا كان التفاعل من أجل مول واحد $\Delta H^\circ = KJ.mol^{-1}$

أما غير ذلك تكون الواحدة $\Delta H^\circ = KJ$

ملاحظات هامة

* يمكن اعطاء قيم ترموديناميكية قياسية عند درجات حرارة أخرى غير $25^\circ C$، فمثلاً سنصطلح أن نقول مثلاً ΔH° عند درجة $100^\circ C$، ويجب أن يفهم في هذه الحالة أن الضغط كان أيضاً 1bar، والمواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل كانت في حالتها القياسية عند $100^\circ C$.

مثال ① $C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^\circ = -393.5\ KJ$

$C_{(diamond)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^\circ = -395.5\ KJ$

الفرق في الإنتالبي 1,9 KJ ناتج عن اختلاف أشكال الكربون بين الماس والغرافيت ويعد الغرافيت عادة الشكل التأصلي لأكثر استقرار للكربون في الحالة القياسية عند $25^\circ C$.

مثال ② $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H^\circ = -286\ KJ$

$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H^\circ = -242\ KJ$

الحرارة الناتجة في التفاعل الثاني أقل من الحرارة الناتجة في التفاعل الأول بمقدار $+44\ KJ$ / وهي كمية الحرارة اللازمة لتحويل 1mol / من الماء السائل إلى بخار

$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H^\circ = +44\ KJ$

قياسات تغيرات إنتالبية

1- القياس المسعري المباشر: تستخدم هذه الطريقة في حالة التفاعلات التي تحدث بشكل كامل وبدون تفاعلات جانبية، مثل التفاعلات التي تحدث داخل المسعر

مثل تفاعل تعديل حمض أساس

$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$

أو كما يمكن أن تحدث تفاعلات لا احتراق ضمن مسعر حراري

2- القياس المسعري غير المباشر - استخدام قانون هس:

- إن تغيرات إنتالبي الموافقة للمعادلات الكيميائية البسيطة لا يمكن قياسها مباشرة وأحياناً يمكننا من أجل العديد من هذه التفاعلات حساب تغيرات إنتالبية من معرفة قيم هذه التفاعلات لأجل تفاعلات أخرى. وباستخدام قانون هس

- وقد أشار هس بأن الحرارة الكلية عند حفظ ثابت يساوي تغير إنتالبية ثم بغض النظر عن الخطوات المرحلية الوسطية التي يتضمنها هذا التفاعل. ويؤكد أن هذا حقيقة إنتالبية تابع حالة هذا الطبع آن هذا نتيجة طبيعية للقانون الأول في الترموديناميك

مثال:

١) $A + B \longrightarrow X \quad \Delta H_1 = -20\ kJ.mol^{-1}$

٢) نفترض X تتفاعل مع جزيئة إضافية من A لتعطي الناتج Y

$$A + X \longrightarrow Y \quad \Delta H_2 = -10\ kJ.mol^{-1}$$

وفقاً لقانون هس، يمكن جمع هاتين المعادلتين:

$$2A + B \longrightarrow Y \quad \Delta H_3 = -30\ kJ.mol^{-1}$$

قانون هس يتبع مبدأ مصونية الطاقة وفي حقيقة أن الإنثالبي تابع حالة.

مثال ① حدد طريقة مباشرة لقياس الإنثالبي:

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2} O_2 \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_{rxn} = ?$$

باستخدام جدول خاصة: انثالبي التكون القياسية لبعض المركبات:

المركب	$C_2H_{6(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$= \Delta H^\circ_f$ kJ.mol	-84.67	-393.5	-286.0

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{للمواد الناتجة}} \Delta H^\circ - \sum_{\text{للمواد المتفاعلة}} \Delta H^\circ$$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \left[2\Delta H^\circ_f (CO_2)_g + 3\Delta H^\circ_f (H_2O)_l\right] - \left[\Delta H^\circ_f (C_2H_6)_g + \frac{7}{2}\Delta H^\circ_f O_2\right]$$

$$= \left[2 \times (-393.5) + 3 \times (-286)\right] - \left[1 \times (-84.67) + \frac{7}{2} \times (0)\right]$$

$$= [-787 - 858] - [-84.67]$$

$$= -1645 + 84.67$$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = 1560.13\ kJ$$

مثال ② عن تطبيق قانون هس:

احسب حرارة احتراق غاز الميثان علماً أنه لديك المعادلات الكيميائية التالية:

[1] تفكك غاز الميثان الى عناصره الأولية. $CH_{4(g)} \longrightarrow C_{(s)} + 2H_{2(g)} \quad \Delta H^\circ_1 = +74.8\ kJ$

[2] تأكسد الكربون الى ثنائي أكسيد الكربون. $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^\circ_2 = -393.5\ kJ$

[3] تفاعل غاز الهدروجين مع الأوكسجين. $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_3 = -572\ kJ$

الحل: بجمع المعادلات الثلاثة نحصل على معادلة احتراق غاز الميثان

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$
(g) (g) (g) (l)

وبالتالي

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = +74,8 - 393,5 - 571,3$$

$$\Delta H^\circ_{réaction} = -890\ kJ.mol^{-1}$$

مثال ③ احسب انثالبية تكون $CO_{(g)}$ اعتمادا على تفاعلي الاحتراق الآتيين:

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = -283\ kJ$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_2 = -393,5\ kJ$$

الحل: من يحصل على CO في حالة تكون من المعادلتين نلاحظ يجب عكس المعادلة الأولى و جمعها مع المعادلة الثانية

ملاحظة: عند عكس المعادلة يجب تغيير (عكس) إشارة ΔH.

$$CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H_1 = +283\ kJ$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_2 = -393,5\ kJ$$

بعد التغير

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_{(g)}$$

$$\Delta H = -\Delta H_1 + \Delta H_2$$

$(CO)_g$ إيجابية، ΔH_2 أكبر

$$\Delta H_{(CO)_g} = -(-283) + (393)$$

$$= +283 - 393$$

$$\Delta H_{(CO)_g} = -110\ kJ.mol^{-1}$$

مكتبة A to Z