



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء فيزيائية ١

المحاضرة : السادسة / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

2025 2024

مكتبة A to Z Facebook Group :

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

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

# المحاضرة السابعة

\* تغير الطاقة الداخلية عند حجم ثابت :

إذا حدثت عملية عنصرية في دعاء حقل وكان العمل المنجز مقسم إلى العمل  $P \cdot V$  فقط نكتب استناد العلاقة البقية

$$du = dq_v$$

هنا :  $v = \text{const}$

والدليل شير ثابت الحجم عند تبادل الحرارة.  $dq_v$  أصبحت تفاضلاً تاماً .  $dq_v = 0$

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  $q_v$  المصحوبة خلال العملية الجارية .

\* تغير الطاقة الداخلية عند ضغط ثابت : الانتالبية

تجرب معظم العمليات التي صادفنا في معظم الجمل الكيميائية في أوعية مفتوحة ، وهذا يعني بأن تجري عند ضغط ثابت وليس عند حجم ثابت . استناد هذه العلاقة إذا فرضنا أن الجملة قد أقيمت خلال عملية عنصرية تحت من الحرارة  $q_p$  عند ضغط ثابت ، واستهلك هذه الحرارة جزئياً في إنتاج شكل واحد للعمل هو عمل القدر  $(P \cdot V)$  ، واستهلك الجزء الآخر من الحرارة في زيادة الطاقة الداخلية للجملة ، فيمكن أن نكتب استناد العلاقة المذكورة

$$U = q + w$$

$$dU = dq - P dv$$

$$dU = dq_p - P dv$$

$$dq_p = dU + P dv$$

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

$$q_p = \int_{U_1}^{U_2} (dU + P dv)$$

$$q_p = (U_2 - U_1) + P(v_2 - v_1)$$

$$(U_2 + P v_2) - (U_1 + P v_1)$$

تسمى القيمة  $U + P v$  بالانتالبية ويرمز لها بالرمز H

$$H = U + P \cdot v$$

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

إذا

رجع صحت ان كان العمل الذي هو العمل P.V .

إذا زيادة في انتالبية الجزيئة  $\Delta H$  تساوي كمية الحرارة  $q_p$  المتصقة في عملية متوازنة وعند ضغط ثابت  $P, U, V$  جميعاً متواجدها ، فينتج ان الإنتالبية تابع حالة .

- عندما تكون الإنتالبية  $\Delta H$  و  $q_p$  موجبت فالعملية تمتص فيها الجزيئة حرارة .  
- عندما تكون  $\Delta H$  ،  $q_p$  سالبه ، تكون الجزيئة تافدة الحرارة .

\* السعة الحرارية :

تعرف السعة الحرارية بأن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة بمقدار  $(1K)$  أو درجة مئوية واحدة ، نعرفها بالرمز  $C$  .  
وحداتها في الجزيئة المولية  $(J.K^{-1})$  .

وتكون نوعيت عند وضع مقدار معين من سوي ، فإننا نعدل على المقدار منسوباً  $(1)$  ولحدة الكتلة .

مبان السعة الحرارية النوعية : هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة الكتلة من المادة  $1K$  ، فإذا كانت الكتلة  $1K$  نضع  $(1g.K^{-1})$  وهي السعة الحرارية النوعية في الجزيئة المولية ، ويمكن أن تنسب إلى كمية المادة تعادل  $1mol$  من سعة هذه الحالة السعة الحرارية المولية  $(J.mol^{-1}.K^{-1})$  .

- بما أن كمية الحرارة ليست تابع حالة فالسعة الحرارية أيضاً ليست تابع حالة . هذه الصلة الضرورية عندما نذكر السعة الحرارية ، أن نذكر طبيعتها أو شروط العملية التي تجري خلالها لرفع درجة الحرارة بمقدار  $(1K)$  . وهناك سعات حرارياتان تتميزان بأهمية خاصة .

II - السعة الحرارية المرتبطة بحدوث العملية عند حجم ثابت [عملية متساوية الحجم] نعرفها  $C_v$  Isochoric Process

$$C_v = \frac{dq_v}{dT}$$

$q_v$  الحرارة المضافة عند حجم ثابت وبما أن  $q_v$  تساوي  $\Delta U$  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  $C_{v,m}$  .

٤٣ - السعة الحرارية المرتبطة بحدوث العملية عند ضغط ثابت (العملية متساوية الضغط)  $C_p$  Isobaric Process

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

يمثل السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت بـ  $C_{p,m}$  تعني 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  $C_{v,m}$  متقلة عن درجة الحرارة تصبح العلاقة

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

كذلك ينطبق إذا كانت العملية عند ضغط ثابت

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

بالكاملت  $C_{p,m}$  متقلة عن درجة الحرارة

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

رغم استخدام حساب  $\Delta U_m$  و  $\Delta H_m$  من أجل مول واحد من المادة .

(ملاحظات) متى سلكنا تجربة جُعلت في  $\Delta H_m$  في حالة المواد البائنة والصلبة وبالتالي ثابت السعة  $C_{p,m}$  و  $C_{v,m}$  نفس القيمة تقريباً من أجل هذه المواد . أما في الغازات الوضع مختلف . فأن لدى  $\Delta(P.V)$  قيمة معتبرة في حالة هذه المواد ، وهذه تؤدي لفارق واضح بين  $C_{p,m}$  و  $C_{v,m}$  . من أجل غاز مثالي يخضع لقانون الغازات المثالي

$$PV = nRT$$

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

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

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

تُعرف باسم علاقة دالمر  
معادلة

مثال : احسب بالمول وحدة ارتفاع كلاً من الطاقة الداخلية ولا نتأليته عند تسخين عينة من غاز  
الازينوت  $X_e$  ، مقدارها 52.52 g من لدرجة 300 K وحتى لدرجة 450 K  
علماً بأن السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت لهذا الغاز  $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$  ، وكتلة المولية  
الذرية  $M = 131,30 \text{ g mol}^{-1}$  ، بفرض أن الغاز مثالي .

الحل : ان السعة الحرارية  $C_{v,m}$  متعلقة بدرجة الحرارة في حالة الغاز المثالي ، نطبق العلاقة التالية  
من أجل مول

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

حسب عدد المولات

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

$$C_{v,m} = \frac{3}{2} R$$

$$m = 52,52 \text{ g}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 450 \text{ K}$$

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

$$U = 0,40 \times \frac{3}{2} \times 8,314 (450 - 300) = 748,26 \text{ J}$$

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

?

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

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

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

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

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

# \* الكيمياء الحرارية

لقد رأينا بأن الحرارة التي تقبل للجسم في شروط ثابت الضغط تساوي تزايد الإنتالبيت، ويتم دراسة تغيرات الإنتالبيت في العمليات الكيميائية بالكمياء الحرارية .

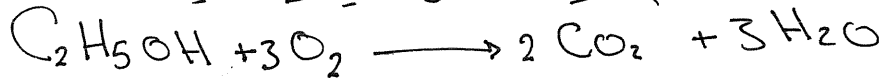
كما ذكرنا سابقاً أن تكون (  $q > 0$  ) و التفاعل يكون عندها ماص للحرارة ( أي عندما تنخفض درجات حرارة الجسم ) يكتسب عندها الجسم كمية لا متناهية من الحرارة في الوسط الخارجي ( المحافظة على حالة التوازن ) .

وإذا كانت تكون (  $q < 0$  ) و التفاعل ماص للحرارة يكون عندها ( ترتفع حرارة الجسم ) عند حدوث تفاعل كيميائي في الجسم الممزولت ثبات الحرارة سوف تنتقل من الجسم ( الوسط الخارجي ) من أجل المحافظة على حالة التوازن .

## 1- الحالات القياسية

الإنتالبيت تابع حالة، ويعتمد تغير الإنتالبيت الذي يحدث خلال العملية الكيميائية على حالات المواد الداخلة و الناتجة عن التفاعل .

مثلاً لندرس على سبيل المثال تفاعل الاحتراق الكامل للإيثانول، حيث يتأكسد فيه (  $1\text{ mol}$  ) ثاني أكسيد الكربون والماء .



طبعاً يعتمد تغير الإنتالبيت في هذا التفاعل مع ما إذا كنا قد بدأنا من إيثانول السائل أو الإيثانول في الصور البخاري ، ويعتمد أيضاً على ما إذا كانت الماء المتشكل هو سائل أم بخار .

وهناك عامل آخر هو ضغط المواد الداخلة و الناتجة .

\* لأن تغير الإنتالبيت التفاعل يتغير مع درجات الحرارة التي يحدث عندها التفاعل .  
من الضروري عند ذكر تغير الإنتالبيت أن نذكر :

- ① حالة المواد المتفاعلة و الناتجة عن التفاعل : غازية (g) ، سائلة (l) ، صلبة (s)
- ② درجة الحرارة ، إذا كانت التفاعل يجري في المحلول من الضروري ذكر التركيز
- ③ الضغط .
- ④ الحالة التأصلية للمادة

\* اتفق بشئ عام أن الحالة القياسية للمادة في العمل الأكثر استقراراً للمادة عند (  $25^\circ\text{C}$  ) و الضغط (  $1\text{ bar} = 10^5\text{ pas}$  ) .

مثلاً الحالة القياسية للأكسجين غاز (g) ،  $\text{H}_2\text{O}$  (l) ،  $\text{H}_2\text{O}$  (g) ،  $\text{C}$  (g) الحالة القياسية للكربون في عناصره

\* نرمز لتغير الإنتالبيت  $\Delta H$  و  $\Delta H^\circ$  الحالة القياسية (  $298\text{ K}$  ) من أجل الاحتراق الكامل

$$\Delta H = K J$$

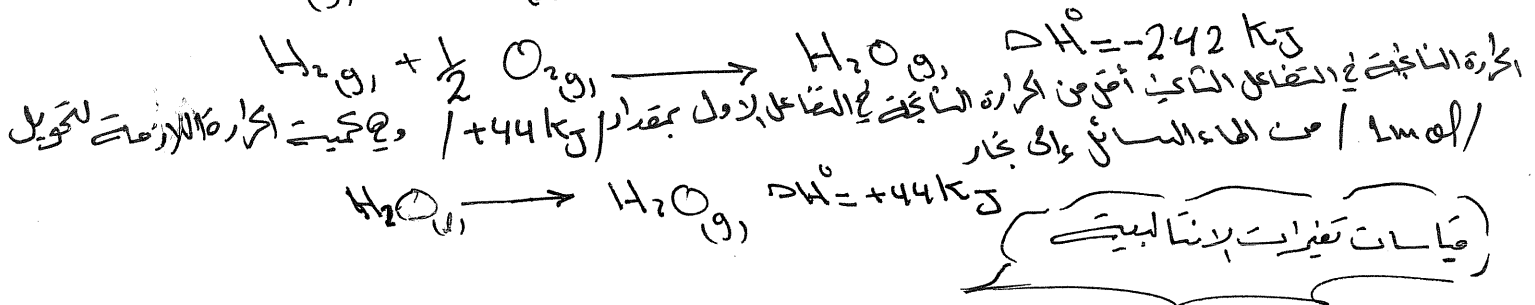
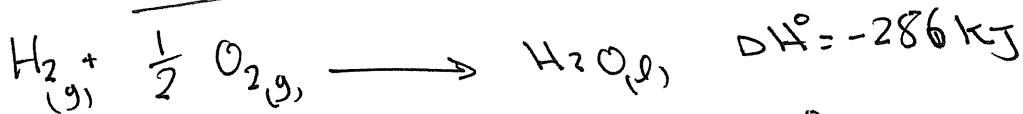
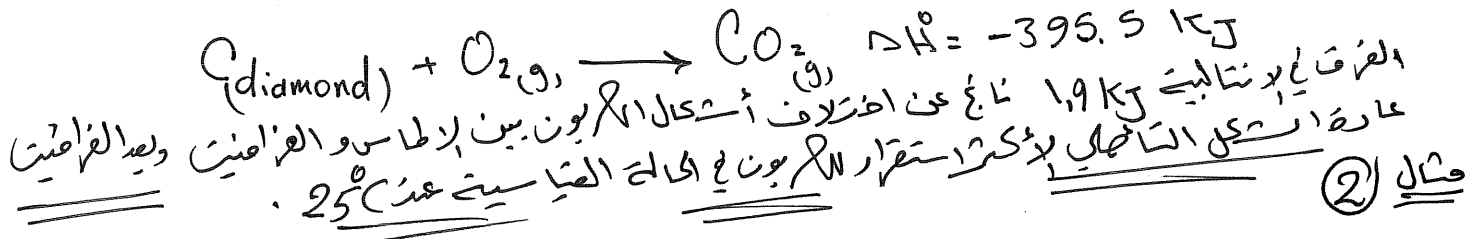
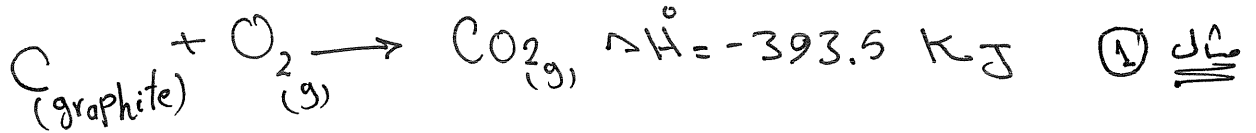
$$\Delta H = K J$$

\* اذا كان المقامل من أجل فول واحد

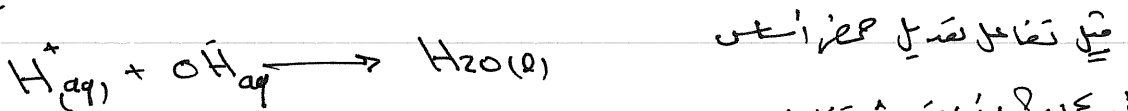
أما غير ذلك تكون الواحدة

ملاحظة هامة

\* يمكن إعطاء قيم ترموديناميكية مقياسية عند درجة حرارة أخرى غير 25°C، مثلًا في جميع أنفاس  
مقياسية  $\Delta H^\circ$  عند درجة 100°C / 100°C، ويجب أن يظلم بهذه الحالة أن الصيغة كان  
أيضاً 1 bar، والمواد المتفاعلة والمنتجات عند المقامل كانت في حالتها القياسية،  
والتي عند 100°C.



1- لقياس المسعر المباشر: تستخدم هذه الطريقة في حالة التفاعلات التي تحدث بشكل كامل  
ويكون تفاعلات جانبية، مثل التفاعلات التي تحدث داخل المحر

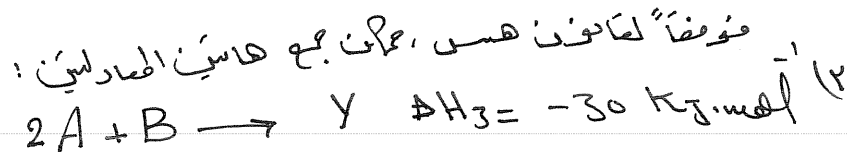
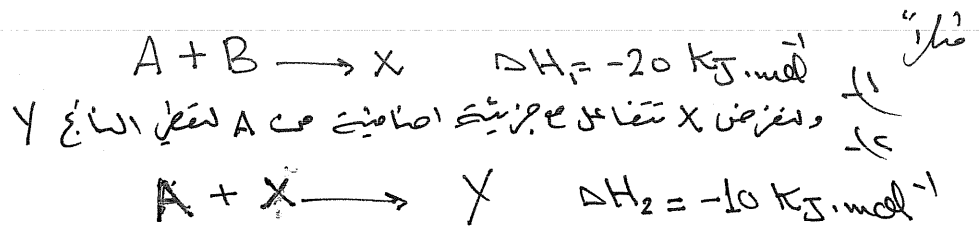


أو كما يمكن أن تحدث تفاعلات لا تحدث ضمن معايير حرارية

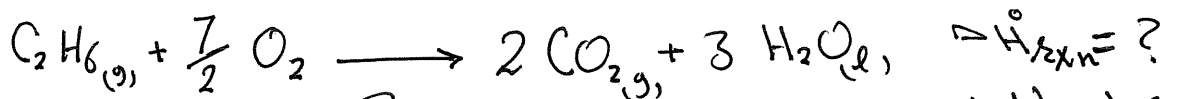
2- القياس المسعري غير المباشر: استخدام قانون هس:

1- إن تغيرات الإنتالبيت الموافقة للمعادلة الكيميائية البسيطة لا يمكن قياسها مباشرة  
ولكن يمكن من أجل الصبر من هذه التفاعلات حسب تغيرات الإنتالبيت من معرفة  
قيم هذه التفاعلات بواسطة لقياسات أخرى. وباستخدام قانون هس

2- وقد أثار هس بأن الحرارة الكلية عند حفظ ثابت يادى تغير الإنتالبيت في بعض النظم  
عن الخطوات الوسيطة التي يتضمنها هذا التفاعل. ويؤكد أن مع حقيقة الإنتالبيت تابع حالة  
هذا المبدأ أن هاشميت في طبيعة للقانون الأول في الترموديناميك



قانون هس يتيح مبدأ موصولة الطاقة وفي حقيقة ان الإنتالبيت تابع حالة.  
 مثال ٢ عند طريقة مباشرة لحساب الإنتالبيت:



باستخدام جداول خاصية: إنتالبيت الاحتراق الفيزيائية لبعض المركبات:

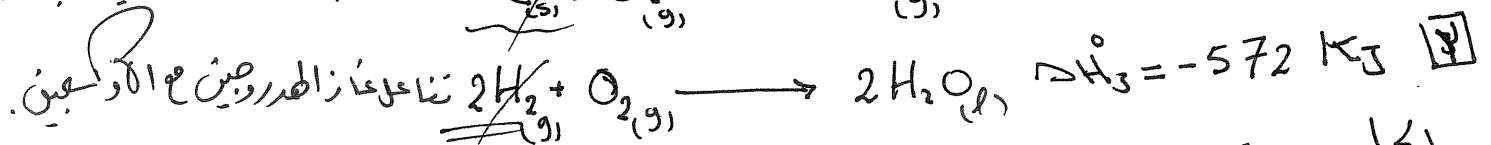
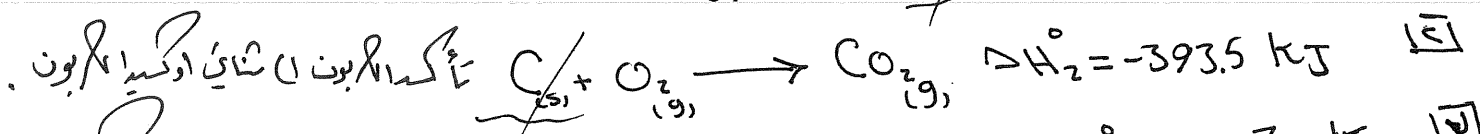
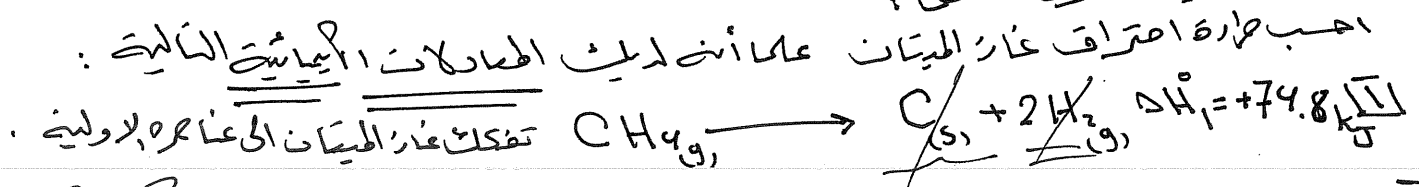
المركب	$C_2H_6(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta H_f^\circ$ kJ.mol <sup>-1</sup>	-84.67	-393.5	-286.0

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{للمواد الناتجة}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{للمواد الداخلة}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^\circ &= [2 \Delta H_f^\circ (CO_2)_g + 3 \Delta H_f^\circ (H_2O)_l] - [\Delta H_f^\circ (C_2H_6)_g + \frac{7}{2} \Delta H_f^\circ O_2] \\ &= [2 \times (-393.5) + 3 \times (-286)] - [1 \times (-84.67) + \frac{7}{2} \times (0)] \\ &= [-787 - 858] - [-84.67] \\ &= -1645 + 84.67 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ = -1560.13 \text{ kJ}$$

مثال ٢ عن تطبيق قانون هس:



الحل: جميع المعادلات الثلاثة نضرب في معاملات احتراق غاز الميثان



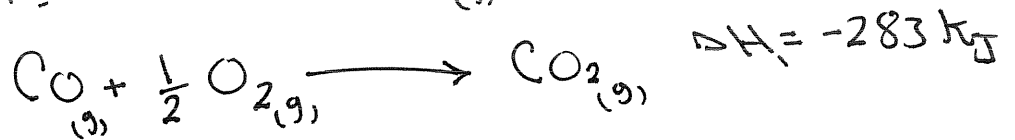


$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = +74.8 - 393.5 - 571.3$$

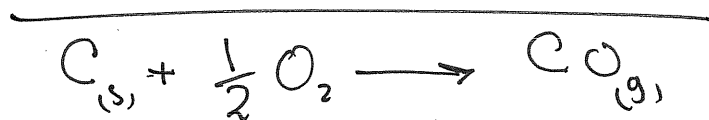
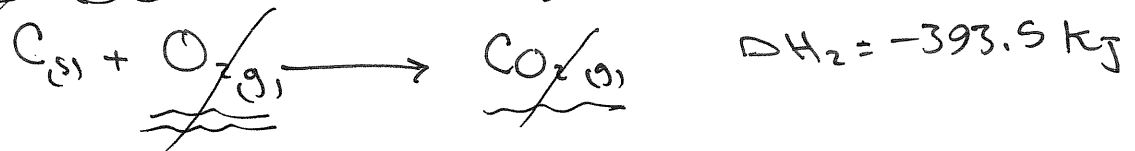
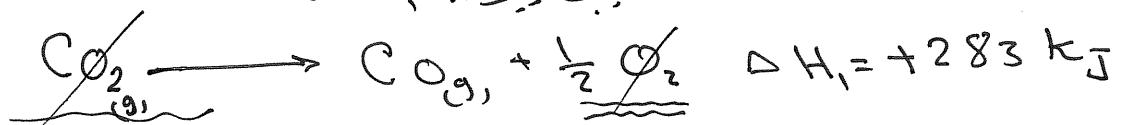
وباللي

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

مثال (3) احس انتاجية تكون  $\text{CO}_g$  اعتماداً على تفاعلي الاحتراق الآتيين :



الحل: من خلال  $\text{CO}$  في حالة تكون من المعادلتين نلاحظ يجب عكس المعادلتين بدولي وجمع المعادلتين الناتجة ملاحظة: عند عكس المعادلة يجب تغيير الإشارة.



بعد التغير

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

(CO)<sub>g</sub> لا يطبق                      على كلا

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

$$= +283 - 393$$

$$\Delta H(\text{CO})_g = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



مكتبة  
A to Z