

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

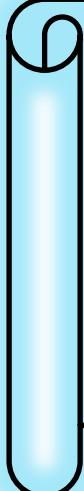
السنة : الثانية



١

المادة : كيمياء فизيائية ١

المحاضرة : السابعة/نظري /



{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat 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

٤

المراشرة السابعة

٤- تغير ثابت الموارن مع درجة الحرارة

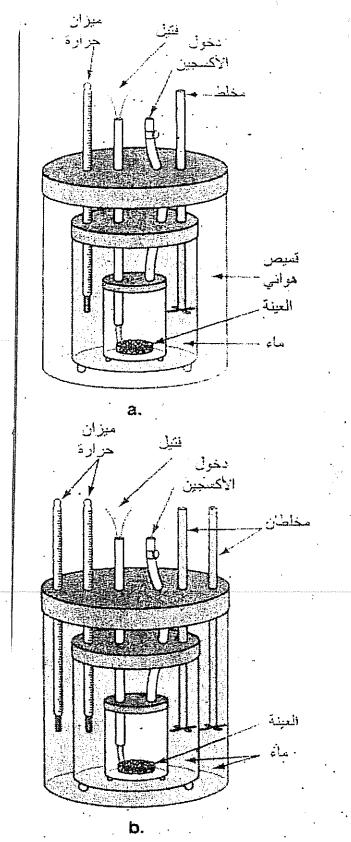
وهي الطريقة الثالثة لقياس ΔH° للتفاعل بشكل مختصر، وذلك من خلال قياس ΔH° الصالحة المثبت في الترموديناميك، وهي تغير ثابت الموارن مع درجة الحرارة

$$\frac{d \ln K}{d T} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} = -\frac{\Delta H^\circ}{8.314}$$

$$\Delta H^\circ = -R d \ln K$$

وذلك بقياس K عند درجات حرارة مختلفة، ثم رسم العلاقة البيانية بين $\ln K$ و $\frac{1}{T}$.
ملخص المنهج احتمل عن أي درجة ستساوي $\frac{\Delta H^\circ}{8.314}$ ومنها يمكن حساب ΔH° .
لكن هذه الطريقة لا يمكن استخدامها من أجل التفاعلات المائية (التفاعلات الـ H_2O الأخرى من الممكن)
في هذه الحالة لن نحصل على قيم موثوقة لـ K .

القياسات المصغرية



الشكل (5)

- (a) مسحوق تقليدي
- (b) مسحوق كثيف

ستقام المعاشرة الرابعة (القابل الحراري) من أجل تقييم حرارات انتراف الماء، ويبين التكملة توزيع جين ΔH° الحرارية، حيث توزعت عينته بدقة الماء صفرًا، وتوضيح في كأس داخل وعاء التفاعل أو القببكة المصممة لتحمل صحنوط عاليه، وتماماً أبجد رات الفوارق في 400 ml من لا ومسعى عند سبط 25 dtm ، وهذه النقطة كانت لأحدث اتصاراً لاصراراً افالاً.

- يطأطئه التفاعل بأحد ذات حرارة الرابعة عبر ملء بلا انتراف (الضليل). تتحرر حرارة الناتجة عن عملية انتراف سبرعة وتدبر بطربيين مختلفتين في نمونج في الماء.

النموذج الأول: نقاط القببكة الموجبة في النوزج

المبين في التكملة (5a) يتعين
أن يكون من أجل تأمين أفضل عزل عن الوسط
الخارجي . يحرك الماء داخل القببكة بوساطة
خلط، ويتم ذلك بارتفاع درجة حرارة الذي
سيتم بانتراف.

- عليه فرضية بعد فحصه واصفات الحرارة

ويفضل تعبير صيغة البارز بحرف عينه (وادع) كمعلومة.

* أعمال التحلل (b) المورج الثاني للمر، ويسعر الطاقة الأستئوم، ويتحقق هذا الأمر بـ نهاية الفيصل المائي الداخلي بـ تصنيص ماءٍ خارجي. يحافظ فيه على درجة حرارة ماءٍ ملائمة لتصنيص الماء الداخلي بـ نهاية سخين.

* عند إكثار لاحراق ماءٍ أحرارة الماء يزيد بـ العنصر المائي تغير الحرارة المضمنة في الوسط خارجي ويسع هذا الامر بـ تبسيط ارتفاع درجة الحرارة بسبب ارتفاع بـ بـ المقدار المقاوم ($T_{Final} - T_{Initial}$) يرتبط بذلك حرارة الماء المطلقة ارتفاع اثناء احتراق هذا صاعداً حرارة ديناميكية جداً تعرف باسم الصاعد الماء الطاوية. بعض الماء حرارة الماء وهذا مقدار ذلك يسع صاعد الماء الطاوية.

- الفرق بين ΔU و ΔH .

إذا المقدار الذي يحصل عليه عند تغير حرارة في الصابن الماء أو الماء الخارجي التي يكون لها الحجم ثابت، هو تغير الطاقة الداخلية الماء. وهذا بعض الماء التي تغير في حجم ثابت. ويعتمد الماء في ΔH . وسواء كانت ΔU أو ΔH كما المقدار ذلك صادر من طعاماً التالي:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

(حالات) إذا كانت جميع الموارد المترافق والنتائج عن المقادير أو سائل، فإن التغير في الحجم إذا كان الضغط ثابت، يكون صفرًا أعماً

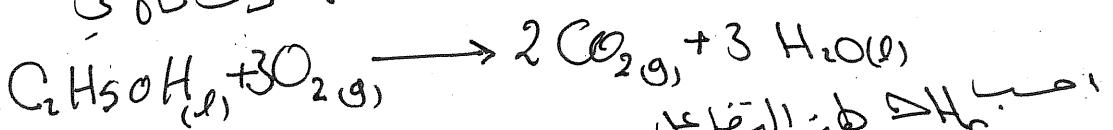
يُعمل لهذه من الصابن أو السائل جهاً أعلى عادة من 1 و يتغير الحجم خلال التفاعل دائماً بأقل من (1%) أي أقل من (0,01) بناءً على ذلك.

إذا كانت $\Delta V = 0,01$ والضغط 1 bar فإن:

$$\Delta (PV) = 10^5 \text{ Pa} \times 0,01 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,00 \text{ J mol}^{-1}$$

لهذه المقدار عمل بالطريق مع عظام حرارات التفاعلات، التي تكون عادة هي رتيبة الكيلوجول، وهو أعلى بكثير أدى الخطأ الغيري في عظام القياسات.

مثال: قيمت حرارة احتراق الإيثانول في الصنبل حرارة موحدة عما ورد 1364,47 kJ mol⁻¹ عند درجة 25 °C فإذا كانت عند التحفاظ على الإيثانول.



اصبح ذلك لهذه التفاعل.

المحلول:

بما أن القبيلة الكهربائية تعلم عن كجم ثابت فإن

$$\Delta U = -1364,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

تحتوي بواقي المتفاعل على 2 mol من العناصر، وتحتوي المواد المختلطة على 3 mol وبالتالي فإن $\Delta n = 2 - 3 = -1 \text{ mol}$ / إذا فرضنا أن العناصر متساوية، فإن $\Delta n RT$ يساوي $\Delta(PV)$ وبالتالي:

$$\Delta PV = \Delta n RT = -1(8,314) \times 298,15 \\ = -2,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$= -1364,47 + (-2,48)$$

$$\boxed{\Delta H_c = 1366,95 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

ومنه

هي درجة الحرارة في انتقال المتفاعل:

عدة نعم أكبر لفقط تغيرات الانتهاء للنار عند 25°C عند رجاع حرارة أخرى، يعني صاحبها من صفرتنا للحرارة، الحرارة المترافق بها والمترافق بها المتفاعل.

$$\Delta H = H_{\text{نهائية}} - H_{\text{داتئنة}} \quad \begin{matrix} \text{كما نعلم} \\ \text{وبطبيعة الحال في درجة حرارة} \end{matrix}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = C_p - C_v \quad \begin{matrix} \text{متقابلة} \\ \text{نعرف بمقداره كميرة} \end{matrix}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_p$$

حيال ذلك:

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

إذا كانت تغيرات درجة الحرارة معينة طبقاً للعادات الكهربائية $\Delta C_v, \Delta C_p$ فإنها تكتب

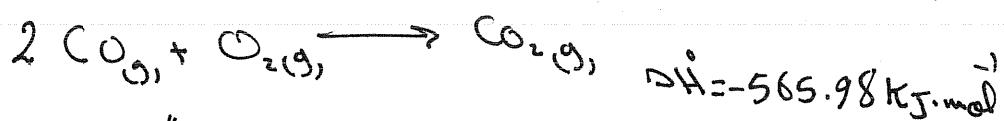
$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

إذا كانت $\Delta H(T_1)$ معروفة عند 25°C فممكن حساب $\Delta H(T_2)$ عند أي درجة بحسب المقارنة التالية

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

معروفة كميرة

مثال حيث هي التفاعل الذي يجري في الصور المائي عند درجة 25 موجد صورة



حسب هذا التفاعل عند درجة 2000K على أن تغير السخونة كانت ملحوظة
هو $\Delta C_p = 5,176 \text{ J/mol}$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \underline{\text{أكمل}}$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{2000} = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T_{2000} - T_{298})$$

$$\Delta H_{2000} = -565980 + 5,176 (2000 - 298)$$

$$(2000) = -565980 + 5,176 \times 1702$$

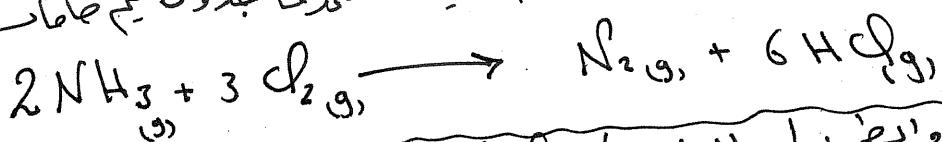
$$\Delta H = -565980 + 8809.552$$

$$\Delta H = -557170.448 \Rightarrow \boxed{\Delta H = -557.17 \text{ kJ/mol}} \quad \underline{\text{أكمل}}$$

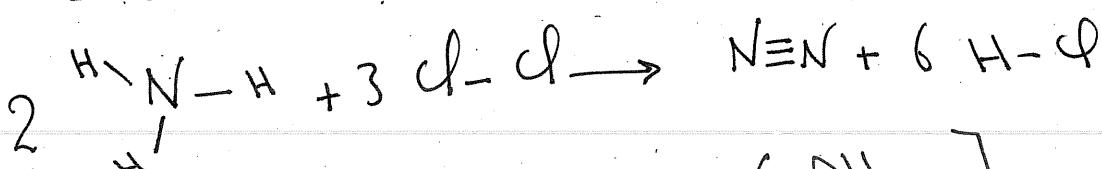
انتالبي الروابط، يعني حساب الانتالبي اعتماداً على فهم طبيعة الروابط، حيث يجدول

$$\Delta H = \sum \text{لما} - \sum \text{ناتج} \quad \begin{array}{l} \text{بطبيعة القانون} \\ \text{ناتج} \end{array}$$

مثال أحسب تغير انتالبي التفاعل، الذي مستخرج من جدول فهم طبيعة الروابط.



فهم طبيعة الروابط:				
H-Cl	N≡N	Cl-Cl	N-H	KJ/mol
432	946	243	391	Aكمل



$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = [2(3 \Delta H_{N-H}) + 3 \Delta H_{Cl-Cl}] - [\Delta H_{(N\equiv N)} + 6 \Delta H_{(H-Cl)}]$$

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = [6(391) + 3 \times 243] - [946 + (6 \times 43^2)]$$

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = 3075 - 3538 = \boxed{-463 \text{ KJ}}$$

-انضغاط عكوس عن خط ثابت:

* وهو هنا قص جميع الماء المائي عن الاجزاء التي رجعه حرارته عن خط ثابت .
سوف نوجّه العمل المبذول على الجملة خلال العملية ، اكارة المعرفة ② المغيرات التي تطرأ على الطامة المائية وبدتاليتها.

* لغرض اثباتنا لا مول عن غاز صافي عصور داخل اسوانة مجذرة بمحبس ان الحجم الموكد طن الغاز يساوي لا يساوي درجة حرارته T ، عند الضغط P ، المدى الماء في الدرج
عند هذه درجة من الحرارة (التحل الماء) . تكون المنقطة A الى الامام منه للغاز لمحب الحرارة بطيئه انفاكسية وعند خط ثابت P_1 ، لآن بخط اجم 1) العينة 2 $V_{m,2}$ (المنقطة B)
على كثيقي ذلك باضافة درجة حرارة الوسط بكميات عشرة لآى آن تبع حرارة الجملة صافية T .

يعبر العمل :

انضغاط عكوس عن خط ثابت

العمل

$$W_{rev} = - \int P_1 dV$$

$$W_{rev} = -P_1 (V_{m,2} - V_{m,1})$$

اذا كانت عادي

$$PV_m = RT$$

$$P_1 = P_2 = P$$

$$W_{rev} = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} - \frac{RT_2}{P_1} \right)$$

عند خط ثابت

$$W_{rev} = R(T_1 - T_2)$$

حرارة

كذلك بحر اذا امتدت الجملة انفاكسية وعند خط ثابت من الامام A (B) مان اكبر الفاصل الذي تبع الجملة وهي محب حرارة الي امتدت الجملة خلال عملية التبلاقي $T_1 > T_2$.

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

$$q_{P,m} = C_{P,m} (T_2 - T_1)$$

\Leftrightarrow كثيء الحرارة سالبة اي جملة تبت حرارة وتساوي بدلتالي وهو سلب

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

الطاقة المخالفة

$$\Delta U_m = q + w = C_{P,m} (T_2 - T_1) + R(T_1 - T_2)$$

$$\Delta U_m = (C_{P,m} - R) (T_2 - T_1) \Rightarrow C_{P,m} = C_{U,m} + R$$

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

- التغير العكوس المصنف عن حجم ثابت:

أولاً في عاز صافي مموج لاتجاه إبراءة $P_1, T_1, V_{m,1}$ (حالته أ) حيث $P_1 > P_2$.
كمان التحول الثاني ويلاحظ عليه أن $P_1 > P_2$. لتحقيق هذا الانتحال عن حجم ثابت يجب أن تذهب بحبي من الحرارة أ بتصبح درجة الحرارة T_2 وهذا العملية يجري في خط عكوس $(T_1 \rightarrow T_2)$.

العمل المجزء في الجهة هو الماء الواحدة في الخط AC في التحول.

وهذا العمل يساوي الصفر

$$q_{rev} = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} P dV = 0$$

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

حرارة الماء
عن حجم ثابت

$$\begin{aligned} q_{v,m} &= C_{v,m} (T_2 - T_1) \\ &\text{لذلك فإن } (T_1 \rightarrow T_2) \text{ هي نفس الطاقة} \\ \Delta U_m &= C_{v,m} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

لهذه العلاقة تتفق مع القانون الأول

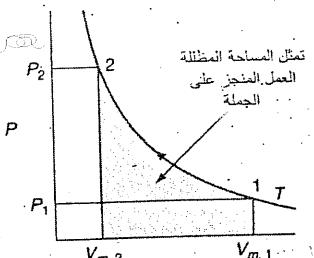
$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \Delta U_m + \Delta(PV) = \Delta U_m + \Delta(RT) \\ &= C_{v,m} (T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = (C_{v,m} + R)(T_2 - T_1) \\ &\quad \boxed{\Delta H_m = C_{P,m} (T_2 - T_1)} \end{aligned}$$

عند المقارنة بين المغيرات التي حدت عنه الانتحال من A إلى B (تناهياً في حجم ثابت)
والمتغيرات التي حدت عنه الانتحال من A إلى C (تناهياً في حجم ثابت) تحول (ط)
فالملاحظ أن في مجموع الطاقة المائية في حجم ثابت في صيغة أن $\Delta H_m = \Delta U_m + \Delta(PV)$
فهذا يعني أن الطاقة المائية هي نفس كمية الانتحال.

الإيزو ترم T_2 في C . وهذا الاستنتاج مجمع له أن عمل الانتحال
ويعمل على ذلك في داخل $A \rightarrow C$ الطيف الإيزو ترم، وبهذا النتائج
 $A \rightarrow C$ هي $A \rightarrow B \rightarrow C$: وهو ذات الطاقة الداخلية ولا تتأثر للغاز المائي تغير ا
فقط على درجة الحرارة. ونفترض هنا أن B يقع على خط مستقيم $A \rightarrow C$ (دراهم).

الانضغاط العكوس والمساوي للدرجة: هي الحالات التي تتحقق بها طبيعة كبيرة جداً لـ انضغاط الغاز عند درجة حرارة ثابتة [انضغاط متساوي للدرجة]. كما في الشكل (6C)

ـ درجة الحرارة، والشروط الأولى كالغاز T , P_1 , $V_{m,1}$ والشروط الأخيرة T , P_2 , $V_{m,2}$ ، ونجد $V_{m,2} < V_{m,1}$ ، ولقد رأينا من ملخص أن تغير على الطاقة الداخلية ولا تأثير في على متساوية درجة الغاز المائي تساوي الصفر. فهذا يعني أن عدم حدوث حرارة



c) انضغاط عكوس ومتساوي الدرجة

$$P_{Vm} = RT$$

$$\Delta U_m = 0 \quad \Delta H_m = 0$$

ـ يتحقق العمل المبذول في حالة لا انضغاط عكوس

$$w_{rev} = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} P dV \quad \text{حيث } P \text{ يتغير خلال العملية}$$

ـ تغير على طلاق V_m

ـ استدام عدالة الغازات العامة

$$w_{rev} = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} RT/V_m dV = -RT \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \frac{dV}{V_m} = -RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

$$w_{rev} = -RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \quad \Rightarrow \text{كمية المجموعية } V_{m,1} > V_{m,2}$$

$$w_{rev} = RT \ln \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}}$$

ـ إيجاد الطاقة شرط المجموعية

$$\Delta U_m = q_{rev} + w_{rev}$$

$$q_{rev} = \Delta U_m - w_{rev} = 0 - RT \ln \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}}$$

ـ هذه النتيجة تؤكّد أن الجملة فقدت حرارة خلال عملها لـ انضغاط.

ـ لكن عند انضغاط الغاز بغير علا عليه قدرار حماقة وهي استيق درجة الحرارة ثابتة

ـ يجب على الجملة أن تفقد قدرار ΔH_m من الحرارة بـ فقدان العمل المبذول عليه وبما كذلك لا حرارة

$$q_{rev} = -w_{rev}$$