



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء فيزيائية ١

المحاضرة : السابعة / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

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

٣- تغير ثابت التوازن مع درجة الحرارة

في الطريقة الثالثة لقياس ΔH° للتفاعل بشكل مختصر، وذلك لا يرتكز على القانون الثاني في الترموديناميك، وفي مقدر على تغير ثابت التوازن مع درجة الحرارة

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} = - \frac{\Delta H^\circ}{8.314}$$

إصباتاً

وذلك بقياس K عند درجات حرارة مختلفة، ثم رسم العلاقة البيانية بين $\ln K$ و $\frac{1}{T}$ ميل المستقيم الحاصل عند أي درجة سيساوي $-\frac{\Delta H^\circ}{8.314}$ وهذا يمكن حساب ΔH° .
لكن هذه الطريقة لا يمكن استخدامها من أجل التفاعلات المائية (التفاعلات التجريبية مع المائية) ففي هذه الحالة لن نحصل على قيم موثوقة لـ K .

القياسات المسعرية

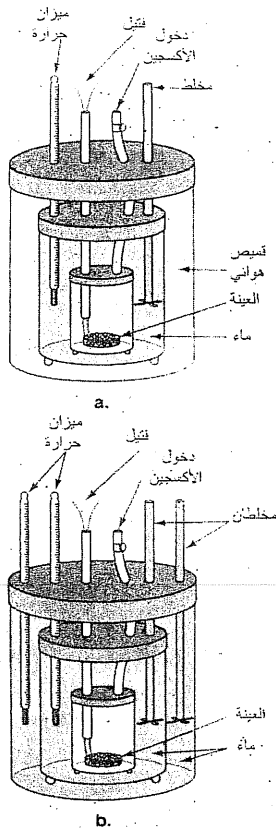
تقوم المسعر الحرارية (القنابل الحرارية) من أجل تعيين حرارت احتراق المواد، ويبين الشكل نموذجين لهذه الأجهزة، حيث توزن عينة بدقة الطراد صغراً، وتوضع في كأس داخل وعاء التفاعل أو القنبلة المصممة لتحمل ضغط عالٍ، وتحملاً أجدران الفولاذية بـ 4000 كجم من الإوكسين عند ضغط 25 atm، وهذا الضغط كافٍ لاحتراق الاحتراق الكامل.

- صممت القنابل باحداث حرارة كبر بائع عبر سلك الاحتراق (الضيق). تنحدر الحرارة الناتجة عن عملية الاحتراق بسرعة، وقد بطريقتين مختلفتين في نموذجي المصدر.

النموذج الأول: كحاط القنبلة الموجودة في النموذج

المبين في الشكل (5d) بقميص حائلي من أجل تأمين أفضل عزل عن الوسط الخارجي. يحرك الماء داخل القميص بوساطة خلاط، ويقاس بارتفاع في درجة الحرارة الذي يسبب الاحتراق.

- يمكن معرفة بعد معرفة خواص الماء الحرارية.



الشكل (5)

(a) مسعر تقليدي

(b) مسعر كظوم

ويفضل تغيير طبق الجاز بحرق عينة حراره احتراق معلومة.

* أما الشكل (5b) النموذج الثاني للمسر، ويسمى المسر الأعظم، ويتحقق هذا الأمر بإحاطة العنصر الهائي الداخلي بعنصر هائي خارجي، يحافظ فيه على درجة حرارة عملاقة للعنصر الداخلي بواسطة وسائط متغيرة.

* وعند اتخاذ إجراء قياس الحرارة الزود بالعنصر الخارجي تقيس الحرارة المفقودة في الوسط الخارجي ويسمى هذا الأمر بتعيين ارتفاع درجة حرارة بسبب الاحتراق بكل بساطة والمقدار المقاس ΔT ($T_{final} - T_{initial}$) يرتبط بقيمة الحرارة المنطلقة أثناء الاحتراق.

* هناك معايرة حرارية دقيقة جداً تعرف باسم المعايرة الحرارية، تبعاً لقيمة الحرارة المقاسة وهناك نموذج من يسمى معايرة فوق المسر.

- العلاقة بين ΔH و ΔU :

بأن المقدار الذي يخل عليه عند قياس تغير الحرارة في القنابل المسرية أو المسعر لا فرق التي يكون هذا الحجم ثابتاً، هو تغير الطاقة الداخلية ΔU . وهناك بعض المساعير التي تعمل عند ضغط ثابت، ويعتبر بالنتيجة ΔH . وسواء قيس ΔU أو ΔH فإن المقدار يمكن حسابه من المعادلة التالية:

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

(ملاحظة) إذا كانت جميع المواد المتفاعلة والناجثة عن التفاعل صلبة أو سائلة، فإن التغير في الحجم إذا كانت الضغط ثابت، يكون صغيراً تماماً.

يقول المسر من الصلب أو الباشل حجماً أقل عادة من V_L ، ويتغير الحجم خلال التفاعل دائماً بأقل من (1%) أي أقل من (0,01 L) بناءً على ذلك

إذا كانت $V_L = 0,01$ L، والضغط 1 bar فإن:

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

لهذا المقدار ضئيل بالمقارنة مع معظم حرارات التفاعلات، التي تكون عادة من رتبة الكيلوجول، وهو أقل بكثير من الخطأ التجريبي في معظم القياسات.

مثال: قيس حرارة احتراق الايثانول في القنابل الحرارية فوجدت مساوية $1364,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند الدرجة 25°C فإن كانت معادلة الاحتراق كالتالي:



احسب ΔH لهذه التفاعل.

الحل:

بما أن القنبلة الحرارية تعمل عند حجم ثابت فإن
 تحتوي نواغ المتفاعل على 2 mol من الغازات، وتحتوي المواد الداخلة على 3 mol وبالمثل فإن $\Delta n = 2 - 3 = -1$ mol / فإن
 $\Delta(PV) = \Delta n RT$ وبالمثل:

$$\Delta PV = \Delta n RT = -1(8.314) \times 298.15$$

$$= -2.48 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

$$= -1364.47 + (-2.48)$$

$$\Delta H_c = 1366.95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

تأثير درجة الحرارة على التآلي القاعلي:

عادة نضم الجداول قيم تغيرات التآليين للمواد عند 25° ، لكن عند درجات حرارة أخرى، يمكن حسابها مع معرفتنا للسر الحرارية للمواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل.

$$\Delta H = H_{\text{ناتجة}} - H_{\text{داخلة}}$$

كما نعلم وبما أننا نعلم عند ضغط ثابت

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

نعرف بمعادلة كيرشوف

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

وبالمثل:

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

إذا كانت تغيرات درجة الحرارة صغيرة

فإن السعات الحرارية ΔC_p ، ΔC_v يمكن اعتبارها ثابتة

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

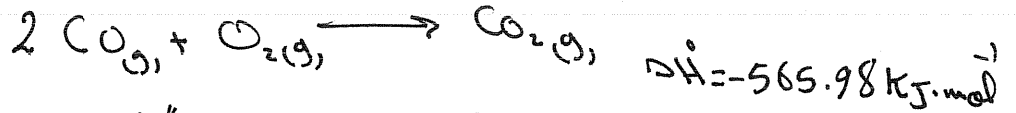
إذا كانت $\Delta H(T_1)$ معروفة عند 25° فبمعرفة $\Delta H(T_2)$ عند أي درجة حرارة

المعادلة التالية

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

بنود كيرشوف

مثال: حيث ΔH للتفاعل الذي يجري في الظروف القياسية عند الدرجة 25°C موجباً



احسب ΔH لهذا التفاعل عند الدرجة 2000K علماً أن تغير السعة الحرارية عند ضغط ثابت هو $\Delta C_p = 5,176 \text{ J.mol}^{-1}$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \text{اقل:}$$

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

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

$$\Delta H = -565980 + 5,176 (2000 - 298)$$

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

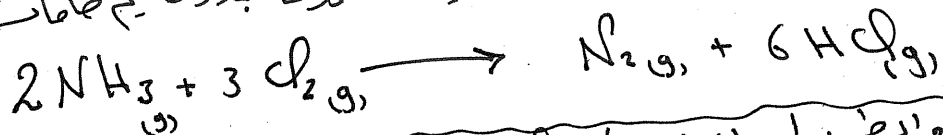
$$\Delta H = -565980 + 8809.552$$

$$\Delta H = -557170,448 \text{ KJ.mol}^{-1} \Rightarrow \boxed{\Delta H = -557.17 \text{ KJ.mol}^{-1}}$$

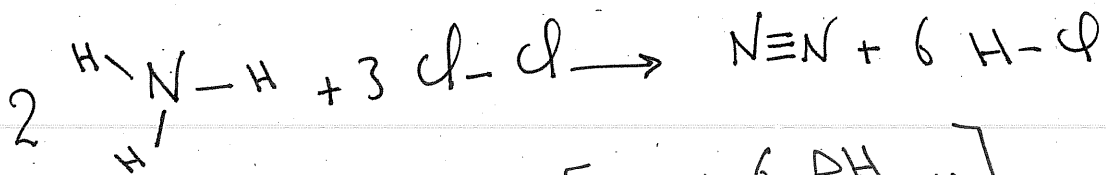
انتاليات الروابط : يمكن حساب انتاليات اعتماداً على قيم طاقات الروابط. حيث نستخدم قانون حفظ الطاقة

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{داخلة}} - \sum \Delta H_{\text{تأخرت}}$$

مثال: احسب تغير انتاليات التفاعل الآتي مستخدماً جدول قيم طاقات الروابط.



قيم طاقات الروابط : $\Delta H_{\text{KJ.mol}^{-1}}$				
H-Cl	N≡N	Cl-Cl	N-H	
432	946	243	391	



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

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [6(391) + 3 \times 243] - [946 + (6 \times 432)]$$

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

- بد ضغط الكوكس عند ضغط ثابت :

* وهو يتناقص حجم الغاز المثالي عند انخفاض درجة حرارته عند ضغط ثابت .

سوف نوجد العمل المنجز على الحجة خلال العملية (5) الحرارة المحفورة (5) التغيرات التي تطرأ على الطاقة الداخلية و بدنتالية .

* لنفرض أننا لدينا 1 مول من غاز مثالي محصور داخل اسطوانة مجهزة بمكبس . إن الحجم المولي لهذا الغاز يـاوي $V_{m,1}$ ودرجة حرارته T_1 ، عند الضغط P_1 . المكبس المثالي المثالي والدرجة عند هذه الدرجة من الحرارة (التحلل الجاور) . تمثل النقطة A الحالة الابتدائية للغاز .
نحب الحرارة بطريقة انفاكسية وعند ضغط ثابت P_1 . أن يهبط المكب (الحجم) إلى القيمة $V_{m,2}$ (النقطة B) .
نملك تحقيق ذلك بانفصاح درجة حرارة الوسط المحيط بحرية إلى أن تصبح حرارة الحجة مساوية T_2 .
يعمل العمل :

$$w_{rev} = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} P_1 dV$$

بد ضغط الكوكس عند ضغط ثابت

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

مع صحة سواء كانت الغاز مثالي أو غير مثالي

إذا كانت مثالي

$$R_{m,1} = RT$$

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

أن ضغط ثابت $P_1 = P_2 = P$

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

حرارة

كمية موجبة من العمل قد انجزت على الحجة وهو الجزء المظلل .

نقل كمية الحرارة التي انضمت الحجة خلال عملية انتقال من A إلى B .
A : ما نأخذ المظلل الذي تنجزه الحجة

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

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

لأن $q < 0$

$T_1 > T_2$ كمية الحرارة سالبة أي كمية تنتشر حرارة وتساوي بدنتالية وهو سالب

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

الطاقة الداخلية

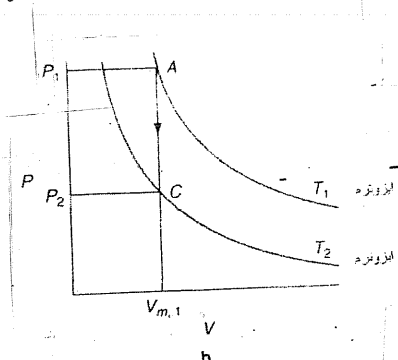
$$\Delta U_m = q + w = C_{P,m} (T_2 - T_1) + R(T_1 - T_2)$$

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

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

- التغير العكوس للضغط عند حجم ثابت:

1. حول غاز مثالي متحولاً من الحالة A إلى الحالة B، ثم نقلناه إلى الحالة C. $P_1, V_{m,1}, T_1$ ، ثم نقلناه إلى الحالة B $P_2, V_{m,2}, T_2$ ، ثم نقلناه إلى الحالة C $P_1, V_{m,1}, T_1$.
 كما في الشكل التالي، ويلاحظ علينا أن $P_1 > P_2$ ، لتتأكد هذا الانتقال عند حجم ثابت يجب أن تكون درجة الحرارة $T_1 > T_2$ ، وهذه العملية تجري في سطر



(b) انضغاط عكوس ومتساوي الحجم

العمل المبذول مع الغاز هو العمل العكسي عند الضغط AC على الشكل. وهذا العمل يارى الصفر

$$W_{rev} = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} P dv = 0 \text{ صفر}$$

الحرارة الممتصة عند حجم ثابت

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

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

هذه العلاقات تتفق مع القانون الأول

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

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

عند المقارنة بين التغيرات التي تحدث عند انتقال من A إلى B (تساوي الحجم عند ضغط ثابت) مع التغيرات التي تحدث عند انتقال من A إلى C (تساوي الضغط عند حجم ثابت) يمكن (ب) ملاحظة أن قيمتي الحرارة والعمل تحتلفان، في حين أن قيمتي ΔH_m و ΔU_m متساويتان.

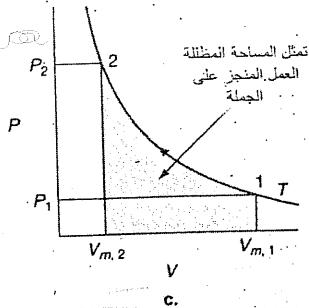
هذا يعني أن الطاقة الداخلية في نفسا عند النقطتين B و C. ويمكن للمرء أن يلاحظ أن العمل المبذول على الغاز لايزو ترم، وهذا الاستنتاج صحيح لأنه إذا عملنا على الغاز في ظل ضغط ثابت، وهو أن الطاقة الداخلية و ΔU_m متساويتان، ولكن العمل المبذول على الغاز في ظل ضغط ثابت، وهو أن ΔH_m متساويان. وبما أن ΔH_m متساويان، فإن ΔU_m متساويان، وهذا يعني أن العمل المبذول على الغاز في ظل ضغط ثابت، وهو أن ΔH_m متساويان.

* الانضغاط العكسي والمتساوي الدرجة: وهي العمليات التي تصف بأهمية كبيرة جدًّا

انضغاط الغاز عند درجة حرارة ثابتة [انضغاط متساوي الدرجة]. كما في الشكل (6C)

درجة الحرارة، والسرور الأولي كالت الغاز $P_1, V_{m,1}$ والسرور النهائي $P_2, V_{m,2}$

عما أن $V_{m,2} > V_{m,1}$ ، ولقد رأينا من قبل أن تغير كل من الطاقة الداخلية ولاننا ليس في عملية متساوية الدرجة للغاز المثالي تساوي الصفر. كل منهما متساويان في درجة الحرارة



$$\Delta U_m = 0$$

$$\Delta H_m = 0$$

يسير العمل المتجزئ مع الاتجاه في حالة الانضغاط العكسي

$$w_{rev} = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} P dv$$

بما أن P يتغير خلال العملية

نغير عناءه في خلال V_m

باستخدام معادلات الغازات المثالية

(c) انضغاط عكسي ومتساوي الدرجة

$$P V_m = RT \quad (\text{ن. ا. ج. ل. س. و.})$$

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

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

كذلك $V_{m,1} > V_{m,2}$ كمنه العمل موجب

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

لايجاد الحرارة المتكسنة نستخدم القانون الأول

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

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

هكذا العملية سالبة. فلهذا ليس من الاتجاه فقدت حرارة خلال عملية الانضغاط.

متى عند انضغاط الغاز نتج عملاً عليه فتزداد طاقته والتي تتبع درجة الحرارة ثابتة

يجب على الاتجاه أن تفقد مقداراً من الحرارة يساوي مقدار العمل المتجزئ عليها. وبذلك بالإشارة

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