كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية ١

المحاضرة : الثامنة /نظري/

المحاضرة الثامنة

اذا كان حجم 1 مول من الغاز يساوي V فإن تركيز الغاز يساوي

$$C_1 = \frac{1}{V_{m,1}} \quad , \quad C_2 = \frac{1}{V_{m,2}}$$

$$\frac{V_{m2}}{V_{m,1}} = \frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$\boxed{W_{rev} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}} \quad \text{أو} \quad W_{rev} = RT \ln \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}}$$

مع

$$\boxed{W_{rev} = RT \ln \frac{C_2}{C_1}}$$

العلاقة المعبرة عن العمل ~~..~~ المنجز في عملية عكوسة ومتساوية الدرجة لمول واحد من الغاز المثالي بدلالة تركيزي الغاز.

$$W = nRT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

مثال: يتمدد مول واحد من غاز مثالي من 5 إلى 1bar عند 298k. احسب:

1) W من أجل تمدد الغاز الزوترميا وعلى نحو عكوس.

2) W من أجل تمدد الغاز ضد ضغط خارجي ثابت ويساوي 1bar.

3) q , ΔU , ΔH من أجل التمددين (1) و(2).

الحل:

$P_1 = 5$ bar
$P_2 = 1$ bar
$T = 298$ K
$n = 1$ mol

W_1 ?
W_2 ?
ΔH_1, q_1, ΔU_1 ?
ΔH_2, q_2, ΔU_2 ?

1) $$W_{rev} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{rev} = 1 \times 8.314 \times 298 \ln \frac{1}{5}$$

$$= 8.314 \times 298 \times (-1{,}609)$$

$$\boxed{W_{rev} = -3987{,}4 \text{ J}}$$

2) $$W_{rev} = -P_{ex}(V_2 - V_1) = -P_{ex}\left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1}\right)$$

$$= -P_{ex}\, nRT\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right) = -1 \times 1 \times 8.314 \times 298 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{5}\right)$$

$$\boxed{W_{rev} = -1982 \text{ J}}$$

لاحظنا أن العمل المنجز على الوسط الخارجي في التمدد العكوس والمتساوي الدرجة يكون أكبر.

3) لدينا استناداً إلى تجربة جول $\Delta U = 0$ في الحالتين (a) و (b) لأن الغاز مثالي والتمدد متساوي الدرجة، كذلك فإن $\Delta H = 0$ للسبب نفسه.

$$q_{rev} = \Delta U - w_{rev}$$
$$= 0 - (-3988) = 3988\ J$$

$$q_{rev} = 0 - (-1982) = 1982\ J$$

---

* الانضغاط الكظوم والعكوس:

يسمى الانضغاط (التحول بشكل عام) كظوماً adiabatic، وإذ لم تتبادل الجملة الحرارة مع الوسط الخارجي، تتحقق هذه العملية إذا كان الغاز المثالي الخاضع له موجوداً داخل وعاء بحيث تكون جدرانه معزولة تماماً، فلا تسمح للحرارة بالعبور من خلالها.

يبين الشكل (6d) مخطط العلاقة بين الضغط والحجم لهذه العملية.

- بما أن العمل ينجز على الغاز من أجل انضغاطه، ولا يمكن للحرارة أن تغادر الجملة، فإن درجة الحرارة النهائية T_2 يجب أن تكون أعلى من الدرجة الأولية T_1.

يبين الشكل السابق أيضاً الإيزوترمين T_1 و T_2 بالإضافة إلى منحني الكظوم AB. سوف نفترض أن كمية الغاز المثالي تساوي n مولاً منه.

لدينا استناداً إلى القانون الأول في الترموديناميك

$$du = dq - PdV$$

بما أن العملية كظومة

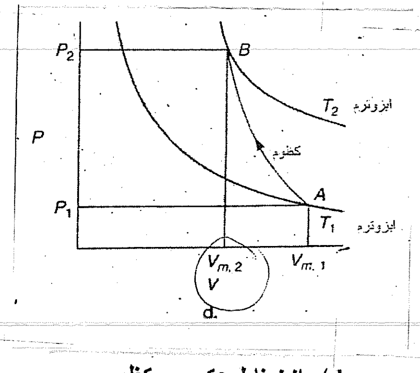
$$q = 0 \quad , \quad dq = 0$$

بالتالي

$$du + PdV = 0$$

وكما نعلم سابقاً

$$du = nC_{V,m}dT$$



d) انضغاط عكوس وكظوم

$$nC_{V,m}dT + PdV = 0$$

في هذه المعادلة سواء كان الغاز مثالي أم غير مثالي نكتب

$$nC_{V,m}dT + \frac{nRT}{V}dV = 0$$

نقسم على T

$$C_{v,m}\frac{dT}{T}+R\frac{dV}{V}=0$$

نكامل العلاقة من أجل منحني الكظوم AB بين قيمتين لدرجة الحرارة T_1 و T_2 يقابلهما قيمتان للحجم V_1 ، V_2 وعلى فرض $C_{v,m}$ ثابت

$$C_{v,m}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T}+R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=0$$

$$C_{v,m}\left[\ln T_2-\ln T_1\right]+R\left[\ln V_2-\ln V_1\right]=0$$

$$C_{v,m}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)+R\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)=0$$

لكن $C_{p,m}=C_{v,m}+R$

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

نقسم على $C_{v,m}$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)+\frac{C_{p,m}-C_{v,m}}{C_{v,m}}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)=0$$

النسبة بين السعتين $C_{p,m}$ ، $C_{v,m}$ عادة بالرمز γ أي

$$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)+(\gamma-1)\ln\left(V_2/V_1\right)=0$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=(\gamma-1)\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)}}$$

وللحصول على علاقة بين P و V من أجل تحول الكظوم نعزل النسبة T_2/T_1 من معادلة الحالة للغاز المثالي

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{P_2V_2}{P_1V_1}$$

بالمساواة العلاقتين الأخيرتين

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=\frac{P_2V_2}{P_1V_1}\Rightarrow\boxed{\frac{P_2}{P_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}}$$

$\boxed{P_1V_1^{\gamma}=P_2V_2^{\gamma}}$ وهي معادلة لابلاس

وهي تقابل معادلة بويل $P_1V_1=P_2V_2$ من أجل العمليات متساوية الدرجة.

$1 < \gamma$) من أجل جميع الغازات، وهي تساوي من أجل الغاز المثالي وحيد الذرة $\gamma = 5/3$

* ونظراً لـ $\gamma > 1$ فإن المنحني الأكظوم يكون أشد انحداراً من المنحني المساوي الدرجة كما في الشكل (6d). يعزى السبب في ذلك بأن العملية الأكظومية لا يسمح فيها بتبادل الحرارة. لهذا فإن التمدد يحدث على حساب الانخفاض في درجة الحرارة.

أما في حالة التمدد المساوي الدرجة، فإن الجملة تأخذ حرارة من الوسط الخارجي وبالتالي فهي تحافظ على درجة حرارة ثابتة.

بناءً على ذلك فإن الضغط لن ينخفض بسرعة كما في حالة العملية الأكظومية.

* يمكن أن يعلل ذلك بالاختلاف بين المنحنيين أيضاً من وجهة نظر رياضية. فعند ازدياد الحجم في حالة التمدد الأكظوم، ينخفض الضغط على نحو أسرع $\left(P \sim \frac{1}{V^\gamma}\right)$ مما هو عليه الحال بالنسبة للتمدد المساوي الدرجة $\left(P \sim \frac{1}{V}\right)$. فمثلاً عندما ينقص الضغط مرتين تزداد (V^γ) مرتين، أي أن V يزداد بأقل من مرتين ($\gamma > 1$) الأكظوم

* عندما ينقص P مرتين فإن V تزداد مرتين أي أكثر من ازدياده في حالة التمدد

كما ذكرنا سابقاً عملية كظومة

$$q = 0$$
$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$
$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

H ، U لا تتغير عندما ننتقل على طول المنحني المساوي الدرجة T_1 وينطبق الأمر نفسه على T_2

يصبح العمل

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

إن تغير حجم الغاز المثالي كظومياً هو تحول عكوس أيضاً غير أن العمل المحقق فيه أصغر من العمل الذي سيتحقق فيما لو كان التحول مساوي الدرجة.

مثال

لدينا 110 g من غاز ثنائي اكسيد الكربون CO_2 (غاز مثالي) كائنة الدرجة $0°C$ والضغط (1 atm). احسب q ، w ، ΔU و ΔH من أجل كل تحول من التحولات المستقلة الآتية:

a) تمدد الغاز عند درجة حرارة ثابتة حتى الحجم 200 L .

b) تمدد الغاز عند ضغط ثابت إلى القيمة السابقة للحجم أي 200 L .

c) تسخين الغاز عند حجم ثابت للوصول إلى قيمة للضغط تساوي 2 atm

d) الانضغاط الأكظوم للغاز حتى 2 atm .

السعة الحرارية الانضغاطية لغاز CO_2 ثابتة وتساوي: $C_{p,m} = 37.1\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

الحل

a) العملية متساوية الدرجة:

نحسب عدد مولات الغاز:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{110}{44} = 2.5\,mol$$

نحسب الحجم الأولي للغاز:

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{2.5 \times 0.082 \times 273}{1} = 56\ L$$

بما أن الغاز مثالي ودرجة الحرارة ثابتة، بأن.

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$q = -W = nRT \ln\frac{V_2}{V_1} = 2.5 \times 8.314 \times 273 \ln\frac{200}{56}$$

$$W = -7206\ J = \boxed{-7.2\ kJ}$$

$$\boxed{q = 7.2\ kJ}$$

b) العملية المتساوية الضغط:

$$q = \Delta H = nC_{P,m}(T_2 - T_1)$$

نحسب T_2 من قانون غي-لوساك

$$\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_1}{V_1} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 . V_2}{V_1} = \frac{200 \times 273}{56} = \boxed{975\ K}$$

$$q = \Delta H = 2.5 \times 37.1\,(975 - 273) = 65110\ J = \boxed{56.1\ kJ}$$

$$W = -P(V_2 - V_1) = -1(200 - 56) = -144\ L\,atm$$

أو $$W = 101325\,(0.200 - 0.056) = -14587\ J = -14.6\ kJ$$

يمكن حساب العمل في هذه الحالة أيضاً من العلاقة

$$W = -nR\Delta T = -2.5 \times 8.314\,(975 - 273) \times 10^{-3} = \boxed{-14.6\ kJ}$$

c) العملية المتساوية الحجم:

$$W = -P\Delta V = -1 \times 0 = 0$$

$$q_V = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{nC_{V,m}T_1}{P_1}(P_2 - P_1)$$

نحسب T_2 من قانون شارل

$$T_2 = \frac{T_1 P_2}{P_1} = \frac{2 \times 273}{1} = \boxed{546\ K}$$

نحسب $C_{V,m}$ من علاقة ماير

$$C_{V,m} = C_{P,m} - R = 37.1 - 8.314 = \boxed{28.8\ J.K^{-1}mol^{-1}}$$

$$q_V = \Delta U = 2.5 \times 28.8\,(546 - 273) = 19656\ J = \boxed{19.7\ kJ}$$

$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 2.5 \times 37.1 (546 - 273) = 25321 \, J = \boxed{25,3 \, kJ}$

أو

$\Delta H = \Delta U + V(P_2 - P_1) + P(V_2 - V_1)$

$= 19.7 + \underset{m^3}{0,056} (2-1) \times \underbrace{1,013 \times 10^5 \times 10^{-3}}_{101,325} + 0$

$= 19.7 + 5.6 = \boxed{25.3 \, kJ}$

d) عملية بلا تبادل الأكتوم:

$q = 0$

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

نحسب T_2 من العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في التحول الأكتوم

$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_{Pm}}$ نأخذ log الطرفين $\Rightarrow \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R}{C_{Pm}} \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$\log(T_2) - \log(T_1) = \frac{R}{C_{Pm}} \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$\log(T_2) = \log(T_1) + \frac{R}{C_{Pm}} \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$\log T_2 = \log 273 + \frac{8.314}{37.1} \log \frac{2}{1}$

$T_2 = 318.4 \, K$

$\Delta U = w = 2.5 \times 28.8 (318.4 - 273) = 3269 \, J = \boxed{3.3 \, kJ}$

$\Delta H = n C_{Pm} \Delta T = 2.5 \times 37.1 \times 45.4 = 4211 \, J = \boxed{4.2 \, kJ}$

مفاتيح الحل (المعادلات)

معادلة كيرشوف

القانون الأول للثرموديناميك

$\Delta U = q + w$ الطاقة الداخلية

$H = U + PV$

تغير الانثالبية $\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$

الشغل $w = -P\Delta V$

الحرارة الممتصة $q = \Delta U - w$

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

ويحسب $\Delta H(T_2)$ عند أي درجة اذا علمت $\Delta H(T_1)$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{داخلة}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{ناتجة}}$$

للطاقة للروابط

عملية عكوسية

وبالتكامل

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

عملية غير عكوسية

$w_{irr} = -P_{ex}\Delta V$

$w_{irr} = -P_{ex}(V_2 - V_1)$

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

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

$C_{p,m} = C_{v,m} + R$ علاقة ماير

- الانضغاط العكوسي:

١- ضغط ثابت

$\boxed{P = const}$

$w = -P(V_{m,2} - V_{m,1})$

اذا كان مثالي $PV_m = RT$

لأن P ثابت $P_1 = P_2 = P$

$w = R(T_1 - T_2)$ للمثالي فقط

٢- عند ثبات الحجم

$\boxed{V = const}$

$w = -\int_{V_{m1}}^{V_{m2}} P\, dV = 0 \Rightarrow w = 0$

$q_m = C_{v,m}(T_2 - T_1)$ $(T_1 > T_2)$

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

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

٣- درجة ثابتة:

$\boxed{T = const}$

$\Delta U_m = 0$

$\Delta H_m = 0$

$w = +RT\ln\frac{V_1}{V_2}$

$V_1 > V_2$

$q = \Delta U - w = 0 - RT\ln\frac{V_{m1}}{V_{m2}}$

$\boxed{q = -w_{rev}}$

أو $w_{rev} = RT\ln\frac{P_2}{P_1}$

أو $w_{rev} = RT\ln\frac{C_2}{C_1}$ لواحد مول

$w = nRT\ln\frac{C_2}{C_1}$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{ناتجة}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{داخلة}}$$

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

K: ثابت التوازن ، قياس ΔH° يرتكز على ثابت التوازن

$\Delta PV = \Delta n RT$

$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = \Delta C_p$

$\left(\frac{d\Delta U}{dT}\right)_v = \Delta C_v$

القنبلات الحرارية تعمل عند حجم ثابت يتم حساب تغير الطاقة أو عند ضغط ثابت يتم حساب تغير الإنثالبي .

$$\Delta (P.V) = nRT$$

لحساب ΔU أو ΔH

معادلة كيرشوف

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

الانضغاط الكظوم

$$q = 0 \quad , \quad dq = 0$$

$$du = dq - Pdv$$

$$du = -Pdv \quad \text{أي} \quad \Delta U = \omega$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

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

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

ثا ندرفالس

من أجل مول

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$