

ولان اغلب التفاعلات الكيمياوية تجري تحت ضغط خارجي ثابت هو الضغط الجوي ويصعب قياس q_v .

$$U_2 - U_1 = q_p - (PV_2 - PV_1) \quad \text{بثبوت الضغط}$$

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

يسمى هذا المقدار $(E + PV)$ بالانثالي ويرمز له H او المحتوى الحراري

$$H_2 - H_1 = q_p$$

$$H = \Delta q_p \quad \text{ولتغير متناهي في الصغر}$$

$$dH = q_p$$

$$H = U + PV \quad \text{اذن يعرف المحتوى الحراري بالمعادلة}$$

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

$$dH = dU + d(PV)$$

اذن يمكننا الاستنتاج بأن الحرارة الممتصة او المتحررة من النظام تساوي التغير في الطاقة الداخلية لعملية تحدث في حجم ثابت

$$\Delta U = q_v$$

وان الحرارة الممتصة او المنبعثة من النظام يساوي التغير في المحتوى الحراري للنظام لعملية تحدث تحت ضغط ثابت :

$$U = \Delta q_p$$

Sphincter Energies

طاقة الاصرة

هي الطاقة اللازمة لتكسير رابطة بين ذرتين من جزيء في حالته الغازية الى ذرات في الحالة الغازية او هي الطاقة الناتجة عن تكوين رابطة بين ذرتين، وتستخدم طاقة تفكك الاصرة كمقياس كمي لاستقرارية الجزيء.

تحسب انثالي التفاعل من المعادلة التالية

مجموع طاقة الاصرة للمواد الناتجة- مجموع طاقة الاصرة للمواد المتفاعلة= ΔH

ولحساب قيمة الانثالبي ومعرفة هل التفاعل ماص للحرارة ام باعث نتبع الخطوات التالية:

1- نرسم جدول يقسم الة قسمين

مجموع طاقات الواصر للمواد المتفاعلة	مجموع طاقات الواصر للمواد الناتجة

2- نجمع طاقات الاواصر التي تعطى في السؤال كلا في مكانه ولا ننسى وضع

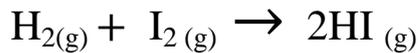
عدد المولات او عدد الاواصر لكي يتم ضربها بقيمة طاقة الاصرة.

3- يتم جمع طاقة الاواصر للمواد الناتجة والمتفاعلة بشكل نهائي.

4- اذا كانت قيمة الانثالبي سالبة فالتفاعل باعث للحرارة واذا كانت موجبة

فالتفاعل ماص للحرارة.

مثال: احسب طاقة التفاعل التالي



اذا علمت ان طاقات الاواصر:

$$(\text{H}-\text{H} = 435 , \text{I}-\text{I} = 151, \text{H}-\text{I}=297) \text{ KJ/mol}$$

الجواب

مجموع طاقات الاواصر للمواد المتفاعلة	مجموع طاقات الاواصر للمواد الناتجة
H-H = 435 I-I = 151	H-I = 297 × 2 = 594
586	594

$$\Delta H = 586 - 594 = -8$$

اذا التفاعل اشارته سالبة فهو باعث للحرارة.

واجب: احسب طاقة التفاعل التالية:



إذا علمت ان طاقات الاواصر:

$$(C - H = 415 , H - H = 435 , C - Cl = 330 , H - Cl = 1432) \text{ KJ/mol}$$

السعة الحرارية Heat Capacity

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة مئوية واحدة ويرمز لها C.

q هي كمية الحرارة وهي دالة مسار لذا لا تكون قيمة السعة الحرارية $C = \frac{dq}{dT}$ محددة مالم تحدد الظروف المحيطة من حجم وضغط ويرمز لها بثبوت الحجم C_v

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad dq_v = dU \quad \text{وبما ان}$$

الوحدات المستخدمة لـ C هي cal/mol.deg

وعند حجم ثابت لا ينجز النظام شغلا و تستعمل الحرارة المضافة في رفع درجة حرارته وتساوي C_v معدل تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة .

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad \text{اما في حالة ثبوت الضغط}$$

اذن $dq_p = dH$ و بما انه بثبوت الضغط

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

اي أن السعة الحرارية بثبوت الضغط تساوي معدل التغير الحاصل في المحتوى الحراري مع زيادة درجة الحرارة

$$dH=C_p dT \quad \text{و} \quad dU=C_v dT \quad \text{اذن سيكون}$$

العلاقة بين C_p و C_v

تكون C_p عادة اكبر من C_v وبالنسبة لغاز مثالي

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$H = U + PV$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_v - C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial T} \right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

اي ان الطاقة الداخلية عبارة عن دالة للتغير الحاصل في الحجم ودرجة الحرارة $U = f(v, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

وبالقسمة على dT وبثبوت الضغط نحصل على :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

وبتعويض المعادلة (2) في المعادلة (1) نحصل على

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{للغاز المثالي}$$

وعليه سيصبح الحد الاول للطرف الايمن مساويا للصفر

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$PV = RT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \quad \text{ولمول واحد من غاز مثالي}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = P \left(\frac{R}{P} \right)$$

$$C_p - C_v = R$$

لمول واحد من غاز بثبوت الحجم فإن كمية الحرارة المضافة اليه تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية عند ارتفاع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة ولكن عند ثبوت الضغط سيعمل الغاز شغلا مقداره $P \Delta V$ لرفع درجة حرارة الغاز درجة مئوية واحدة حتى يتم تزويد النظام بالكمية نفسها من الحرارة عند ثبوت الحجم لذلك يكون الفرق بين C_p ، C_v مساويا ل R الثابت العام للغازات.

التمدد الكظيم (الاديباتي) العكسي للغاز: Reversible Adiabatic Expansion

تعرف العملية الاديباتية بانها تلك العملية التي لا يسمح بها تبادل الحرارة بين النظام ومحيطه وفي هذه الحالة تكون:

$$dq = 0$$

وبتعويض هذه القيمة في القانون الاول للثرموداينميك ينتج

$$dU = -dw$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{ولعملية عكسية يعرف الشغل بالمعادلة الاتية:}$$

في حالة التمدد بثبوت درجة الحرارة تكون درجة الحرارة ثابتة لذلك يمكن ربط P للغاز مباشرة مع الحجم، اما بالنسبة للعملية الاديباتية حيث ان درجة الحرارة وضغط وحجم الغاز تتغير جميعها وستكون حينئذ كيفية حساب الشغل ببساطة للعملية الاديباتية هو بحساب التغير بالطاقة الداخلية كمايلي:

$$dU = C_v dT$$

$$-W = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

وعلى افتراض ان Cv لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

$$w - = Cv (T_2 - T_1) = Cv \Delta T$$

وهذا يعني ان الشغل المنجز خلال العملية الاديباتية يتناسب طرديا مع الفرق في درجات الحرارة

$$Cv dT = -Pdv$$

لمول واحد من غاز مثالي $P = RT/V$

$$Cv dT = - \frac{RT}{V} dv$$

$$\frac{dT}{T} = - \frac{R}{Cv} \frac{dV}{V}$$

وعند اخذ التكامل

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \frac{R}{Cv} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{Cv} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

حيث $\gamma = Cp/Cv$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

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

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \quad \text{بضرب الطرفين } \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \text{ ينتج}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

وهكذا فان علاقة الضغط بالحجم في العملية الاديباتية تخضع للمعادلة

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

في حين كانت العلاقة بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة خاضعة لقانون بويل الذي صيغ رياضيا على النحو $pv = \text{constant}$ ولما كان المقدار γ اكبر من الواحد الصحيح (لان C_p اكبر من C_v دوما) لذا فان الزيادة في الحجم بالنسبة الى زيادة معينة في الضغط تكون اقل في العملية الاديباتية قياسا بالزيادة التي تحصل عند ثبوت درجة الحرارة . ان حقيقة كون الحجم الذي يرافق تغير الضغط اصغر في العملية الاديباتية ناجمة عن التبريد الذي يرافق التمدد الاديباتي في حين يصل الغاز الى اقصى تمدده بسبب الحرارة التي يمتصها من الحمام الحراري المحيط بحيث لا تعاني درجة الحرارة بالمحصلة من اي تغير .

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

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1/\gamma}$$

ملاحظات على العمليات التي تحدث بثبوت درجة الحرارة والعمليات الاديباتية (العكسية وغير العكسية)

$$W = P_{ex} dV$$

ا- يحسب الشغل المنجز دائما بواسطة العلاقة

$$P_{ex} = \text{الضغط الخارجي المسلط على النظام}$$

ب- للعمليات العكسية يستبدل الضغط الخارجي بالضغط الداخلي الذي يسلطه الغاز من خلال عملية التمدد ويحسب الشغل المنجز في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$