



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الثرموداينمك

المرحلة الثانية

المحاضرة (6)

أ.م.د. عطا الله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

احسب $\Delta E, \vartheta, W$ لتقلص 2 مول من غاز مثالي ايزو ثرومي جو الى 100 عند درجه حراره $25^{\circ}C$ والضغط الخارجي = 500 جو

$$\Delta E = \Delta H = 0 \quad , \quad \vartheta = -w$$

$$w = -p_{ex} \Delta v = -500(v_2 - v_1) \dots \dots \dots (1)$$

$$pv = nRT$$

$$V_1 = 2 \times 0.082 \times 298$$

$$v_1 = 48.9 \text{ dm}^3$$

$$100 v_2 = 2 \times 0.082 \times 298$$

$$\Delta E = \vartheta + W$$

$$\therefore v_2 = 0.489 \text{ dm}^3$$

$$0 = \vartheta + W$$

$$W = -p_{ex}(v_2 - v_1) \quad \therefore \vartheta = -W$$

$$= -500(0.489 - 48.9)$$

$$= -24205.5 \text{ atm}$$

$$= \text{atm} \cdot \text{l} \times \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= \times \frac{0.314}{0.082}$$

Or

$$1 \text{ atm} \cdot \text{L} \times \frac{2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}}{0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$W = 24.4 \text{ cal}$$

ملاحظه

النظام يقوم يشتغل على (-) $w = -$ when $v_2 > v_1 \therefore w = -$ $w = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$

عمر المحيط (بتمدد) عكسي

المحيط يقوم بالشغل على (+) $w = (+)$ when $v_1 > v_2 \therefore w = (+)$

انتظام (تقلص) غير عكسي $\Delta H = \Delta E = 0$

عمليات = غير عكسيه	عمليات عكسيه
تبخر الماء عند 100^0C	1- تبخر الماء عند 100^0C
انصهار الثلج عنده $0C$	2- انصهار الثلج عنده $0C$
تمدد الغاز في الفراغ	3- تمدد الغاز عند $p_2 \leftarrow p_1$ عند $p_1 = p_1$
تفاعلات مصحوبه بانفجار	4- التفاعل عند الاتزان $A + B \rightarrow C + D$

مثال: ما هو اقصى شغل يمكن الحصول عليه من التمدد الايزو ثرمي العكس لمول الغاز المثالي عند 0^0C عند تمددها من 2.24 الى 22.4 لتر

$$W = -2.303 nRT \log \frac{v_2}{v_1}$$

$$= -2.303 \times 1 \times 8.314 \times 273 \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$= -5227.17 \text{ J}$$

التمدد في الفراغ

اذا كان p_{ex} الضغط الخارجي = 0 فان الغاز عند تمدده لا ينجز شغلا لانه ليس هناك ضغط خارجي لكي يرفع المكس له وبديل ذلك فان $dw = 0$ لكل خطوط و $w = 0$

التمدد في العمليه غير عكسيه

في هذه الحالة يتم التمدد بعد وضع الغاز في الاسطوانة المزودة بالكيس وذلك برفع الاثقال جميعها مره واحده ويصبح بعدها الضغط ثابت (p_{ex}) وفي هذا الحاله فان

$$\Delta E = 0 \quad , \quad \Delta H = 0 \quad w = -\vartheta$$

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dv = -p \int_{v_1}^{v_2} p dv = -p_{ex} \Delta V = -p_{ex} (V_2 - V_1)$$

بصوره عامه فان $W = (-Ve)$ هي عمليات التمدد

هي عمليات التقلص $W = (-Ve)$

الفرق بين العمليات العكسيه وغير العكسيه

1-تحدث غير مراحل تحدث مره واحده بمرحله واحده

2-يحسب اكبر كميه من الشغل لا يمكن حساب اكبر كميه من الشغل

3-الضغط متغير الضغط الثابت الا انه لا يساوي الضبط الجوي اما

اكبر او اقل $D_{in} \neq p_{ex}$

4-الشغل يح

التبخر الايزو ثرومي العكس (Reversible isothermad vaporization)

تحت T_2, P ثابتين

$$\Delta E = \vartheta + w$$

$$\Delta E \neq 0 \quad , \quad \Delta H \neq 0$$

$$\therefore \vartheta_p = \Delta H \quad \text{الحراره الكامنه للتبخر } (\Delta H)$$

تتم عمليه التبخر تحت ضغط ثابت اي ان :

$$W = -P_{ex} \Delta V$$

وبما ان حجم السائل يهمل مقارنة بحجم البخار

$$w = -pv_g = -nRT$$

T تمثل درجة الغليان السوائل

((عندما يغلي السائل فان ضغطه يساوي الضغط الجوي وعند رفع T بكمية متناهية في الصغر فان P للسائل يزداد وبذلك يرفع كمية الضغط الجوي اذداد الحجم كل ما تبخر كمية اكبر من السائل لكي يبقى الضغط ثابتا وبذلك تساوي الحرارة من الخارج لكي تجهز عملية التبخر .

(عملية امتصاص الطاقة والقيام بشكل خارجي عملية عكسية لانها يمكن عكسها في اي لحظة

اما الحفظ T بمقدار T او بزياده P بمقدار dp)

مثال

احسب الشغل اللازم لتبخر مول من الماء في درجة $100^{\circ}C$ الى بخار في نفس الدرجة ثم احسب (ΔE)

$$\vartheta_p = \Delta H = 540 \text{ cal} / 1 . \vartheta$$

$$= 540 \times 18 = 9720 \text{ cal/mol}$$

$$w = -nRT$$

$$= -1 \times 8.314 \times 373 = -3101 \text{ /mol}$$

$$= -1 \times 1.987 \times 373 = 746 \text{ cal /mol}$$

$$\text{Or } w = -746 \text{ cal}$$

$$\Delta E = \vartheta + W = 40629.6 - 3101 = 37528.6 \text{ J/mol}$$

$$= 9720 + (-746) = 8974 \text{ cal /mol} = 37.53 \text{ k/mol}$$

$$\Delta E = 8974 \text{ cal /mol}$$

$$\Delta H > \Delta E \text{ 8974}$$

التبخير $W=(-)$

التكثيف $W=(+)$

مثال:

عند التبخير 100 غم من البنزين وزنه الجزيئي 78 غم /مول تحت صفر جو وبدرجه غليانه البالغه 80.2 م⁰ وكانت حراره التبخر الكامنه تساوي 394.6 جول/غم احسب $\Delta E, \Delta H, \vartheta, W$

$$\vartheta_p = \Delta H = 100 \times 394.6 = 34460j$$

بفرض ان بخار البنزين يسلك سلوك الغاز المثالي:

وان الحجم $(\frac{nRT}{p} = \Delta V)$ ويهمل حجم $w = -nRT()$

$$= -\frac{100}{78} \text{ mol} \times 8.314 \text{ j.k}^{-1}.\text{mol}^{-p} \times 333.3k$$

$$w = -376.5 \text{ j.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

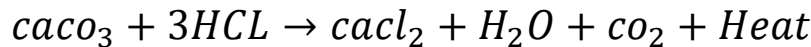
$$\Delta E = R + w$$

$$\Delta E = 39460 + (-376.4)$$

$$\Delta E = 35693.5 \text{ J.k}^{-1}, \text{mol}^{-1}$$

مثال:

يتبخر 20 لتر من CO_2 عند اضافته محلول HCl الى كربونات الكالسيوم الصلبه وذلك عنده بقاء النظام تحت ضغط ثابت مقداره جمعا احسب الشغل المنجز بواسطه الغاز المتحرر من التفاعل محسوبا (لتر/جول) ثم بالجول. (ضغط ثابت وعملية غير عكسيه)



$$w = -p_{ex}\Delta v$$