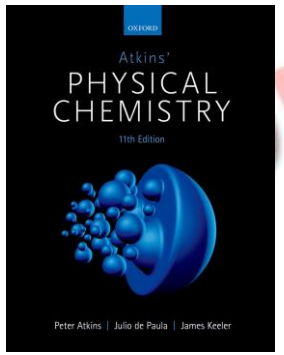
UNIVERSITY Of MUSTANSIRIYAH
COLLAGE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

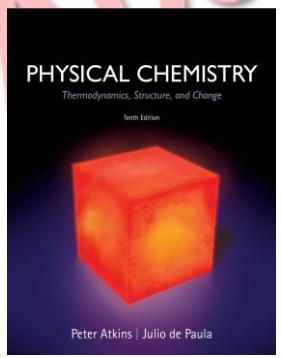
Physical Chemistry for 2nd Year UGS

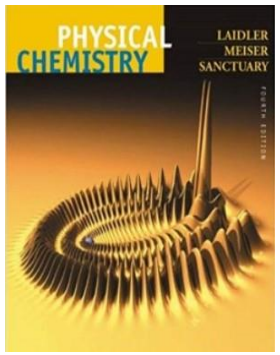
Chapter-2 Thermodynamic (Heat transactions)

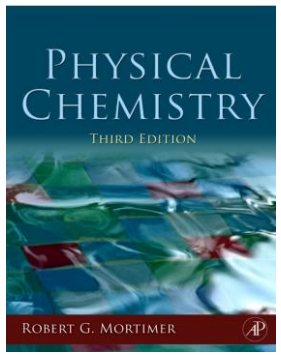
By Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

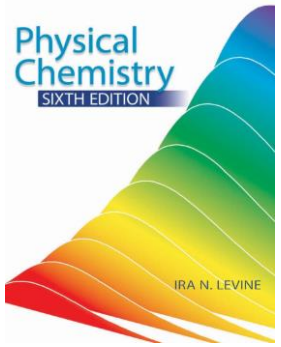
Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

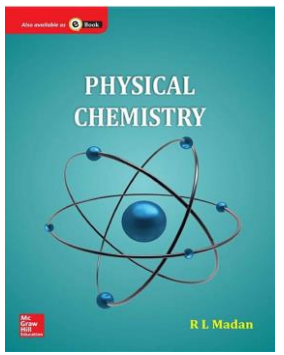












Links of how to get the lecture as a pdf file

- From academic profile:
- https://uomustansiriyah.edu.iq/e-learn/profile.php?id=3689

- From google classroom:
- https://classroom.google.com/c/NjI2NDA3NzkzMDRa

- From telegram:
- https://t.me/DrAbduljabbarIRRushdi

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

Heat Transactions

يحسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام من خلال المعادلة (2-6) أي القانون الأول لحفظ الطاقة

$$dU = đq + đw \qquad (2\text{-}6)$$

الطاقة الداخلية: هي مجموع الطاقة الحركية والكامنة لمكونات النظام (جزيئات، ذرات أو آيونات).

فعندما تنتقل الطاقة على شكل حرارة من وإلى نظامٍ معين ولا يحصل هنالك تغير في حجم ($\Delta V = 0$) ذلك النظام أي لا يحصل شغل منجز ($w = 0$) فإنَّ الحرارة المنتقلة عند ثبوت الحجم سوف تساوي الطاقة الداخلية للنظام وعندها يرمز للطاقة المنتقلة على شكل حرارة بالرمز q_v أو حسب المعادلة التالية:

$$\Delta U = q_v \ at \ constant \ V, means \ \Delta V = 0 \qquad (2\text{-}16)$$

إنَّ إنتقال الطاقة على شكل حرارة الى النظام يؤدي إلى رفع حرارة النظام حتى وإن كانت الكمية المنتقلة متناهية في الصغر وبالتالي فإنَّ العلاقة بين الطاقة المنتقلة على شكل حرارة ودرجة الحرارة هي علاقة طردية وتعطى كالآتي:

$$đq \ \alpha \ dT \qquad (2\text{-}18)$$

$$đq = C \ dT \qquad (2\text{-}19)$$

Dr Abduljabbar I. B. Rushdi

وعند أخذ التكامل للمعادلة (2-19) تصبح بالشكل التالي:

$$q = C\,\Delta T \qquad (2\text{-}20)$$

C هي قيمة ثابتة وتعتمد على تركيز النظام (سواء أكان بالمول أو بالغرام) ودرجة حرارته وتسمى السعة الحرارية للنظام أو ثابت المسعر (Heat Capacity or calorimeter constant)، والتي تعَّرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة مئوية واحدة، وتقاس بوحدة ($J\ K^{-1}$)، وهي خاصية شمولية حيث تتغير بتغير كتلة النظام.

وتسمى بالسعة الحرارية المولارية أو النوعية (Molar or specific heat capacity) والتي تعَّرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول أو غرام واحد من تلك المادة درجة مئوية واحدة، والأكثر استخداماً هو السعة الحرارية المولارية بدلاً من النوعية ($C_m = C/n$, Molar heat capacity) وتقاس بوحدة ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)، حيث n تمثل عدد مولات المادة. وعند تعويض C_m في المعادلة (2-20) نحصل على المعادلة (2-21).

$$q = nC_m\,\Delta T \qquad (2\text{-}21)$$

أما عندما تحسب بالغرامات فتسمى بالسعة الحرارية النوعية ($C_s = C/m$, Specific heat capacity) و تقاس بوحدة ($J\ K^{-1}\ g^{-1}$)،حيث m تمثل كتلة المادة. و كذلك عند تعويض C_s في المعادلة (2-20) نحصل على المعادلة (2-22) :

$$q = mC_s\Delta T \qquad (2\text{-}22)$$

كلا السعتين المولارية والنوعية تمتلك خواص مركزة/لماذا؟ (HW 1)

ملاحظة: في الحسابات الثرموديناميكية التعامل مع السعة الحرارية المولارية أو النوعية هو أكثر فائدة من التعامل مع السعة الحرارية فقط/لماذا؟ HW 2

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

Example: What is the specific heat capacity of a 22.8 g sample of metal that absorbs 1450 J of a heat from 21.8 °C to 75.0 °C?

Solution: w_{metal} = 22.8 g, T_1 = 21.8°C and T_2 = 75.0 °C.

$$\Delta T = T_f - T_i = 75.0 - 21.8 = 53.2\ ^oC$$

$$q = C_s\,\Delta T \qquad \text{(2-22)}$$

$$1450\,J = C_s\,(22.8\,g)(53.2\ ^oC)$$

$$C_s = \frac{1450\,J}{(22.8\,g)(53.2\ ^oC)} = 1.2\,J\,K^{-1}g^{-1}$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

HW 3: How much energy is needed to heat 9 g of water from 25 °C to 85 °C? C = 4.186 J g^{-1} $°C^{-1}$

Example of calorimetry

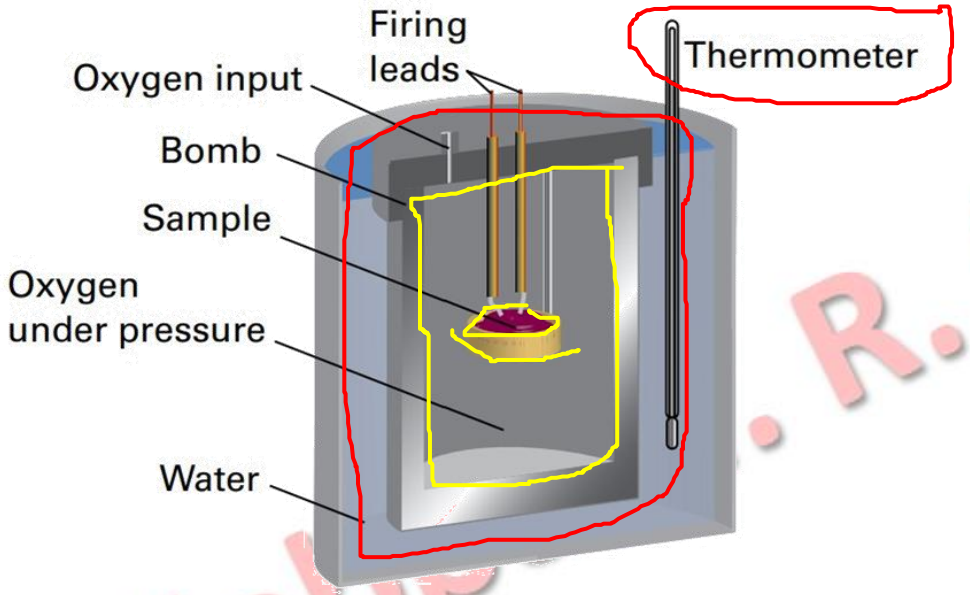


Figure 2-5: A constant-volume bomb calorimeter (adiabatic calorimeter).

$$q_v = C_v \Delta T \qquad \textbf{(2-23)}$$

يمكن تعيين ثابت المسعر بطريقتين:

1. **الطريقة الأولى (الكهربائية): في هذه الطريقة يتم تمرير تيار كهربائي ثابت (I)، من مصدر ذو فرق جهد معروف وبمقدار Δϕ، من خلال مسخن ولفترة زمنية معلومة (t) وحسب المعادلة التالية:**

$$q = It\Delta\phi \qquad \textbf{(2-24)}$$

Dr Abdulijabbar . R. Rushdi

Example: Calculate the specific heat if a current of 10 ampere (A) from a 12 volte (V) supply is passed for 300 seconds (s).

Solution: I = 10.0 A, $\Delta\phi$ = 12 V and t = 300 s.

$$q = It\Delta\phi \qquad (2\text{-}24)$$

$$q = (10\ A)\ x\ (300\ s)\ x\ (12\ V)$$

$$q = 3.6\ x\ 10^4\ A\ V\ s) = 36\ kJ$$

The result in joules is obtained by using 1 A V s = 1(C ~~s^{-1}~~) V ~~s~~ = 1 C V = 1 J.

الشحنة الكهربائية تقاس (Coulombs) و يقاس التيار بوحدة C s^{-1} أو A وبذلك فإنَّ (1A = 1C s^{-1}) $\Delta\phi$ فيقاس بوحدة الفولت وبذلك (1V = 1J A^{-1}) فإنَّ الوحدة النهائية للطاقة المتحررة هي كالآتي:

$$q = A\ j\ A^{-1}\ s) = J$$

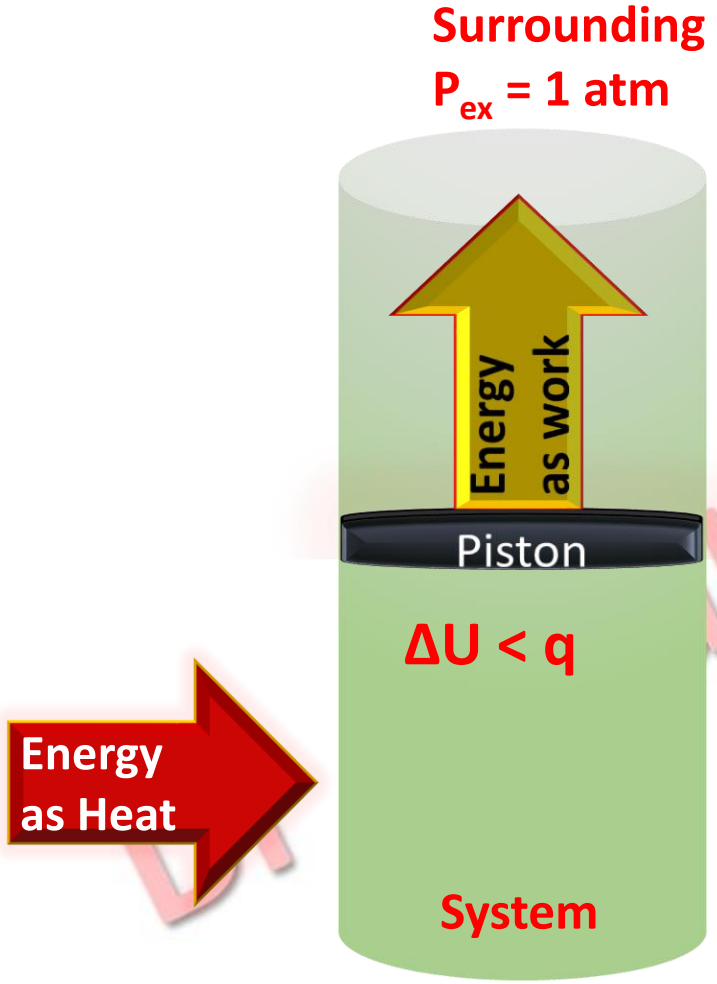
If the observed rise in temperature is 5.5 K, then the calorimeter constant is:

$$q_v = C_v\ \Delta T \qquad (2\text{-}23)$$

$$C_v = \frac{36\ kJ}{5.5\ K} = 6.5\ kJ\ K^{-1}$$

Dr Abdulijabbar I. R. Rushdi

1. **الطريقة الثانية** وفيها يتم حرق كتلة معلومة من مادةٍ ما، على سبيل المثال حامض البنزويك والذي يستخدم دائماً لتوضيح هذه الطريقة كون أنَّ الحرارة الناجمة من احتراقه معلومة ومن قياس الفرق في درجة الحرارة يتم معرفة قيمة C من خلال المعادلة (2-23).



وبالتالي عند تطبيق معادلة القانون الأول لحفظ الطاقة أي المعادلة (2-6) لشغل التمدد وتحت ضغطٍ ثابت نحصل على المعادلة (2-24).

$$\Delta U = q_p - w \qquad (2\text{-}6)$$

$$q_p = \Delta U + w = H\,(Enthalpy)\ or\ q_p = H \qquad (2\text{-}24)$$

من المعادلة (2-24) فإنَّ H (الإنثالبي) يمثل كمية الحرارة المتحررة أو الممتصة من قبل النظام وتحت ضغطٍ ثابت.

وفق المعادلة (2-24) فإنَّ:

$$H = U + w\ (p\Delta V) \qquad (2\text{-}25)$$

Dr. Aljabbar I. R. Rushdi

Figure 2-6: A system is subjected to constant pressure and is free to change its volume.

من المعادلة أعلاه فإنَّ p تمثل ضغط النظام و V تمثل حجم النظام. و بما إنَّ ضغط وحجم وكذلك الطاقة الداخلية للنظام كلها دوال حالة عليه فإنَّ الإنثالبي هو أيضا دالة حالة (State function) أي تعتمد على الحالة الإبتدائية والنهائية للعملية الكيميائية أو الفيزيائية ($\Delta H = H_f - H_i$).

وعند حصول تغير طفيف في قيمة الإنثالبي (Infinitesimal change) تصبح المعادلة (2-25) كالآتي:

$$\int_{H_i}^{H_f} dH = \int_{H_i}^{H_f} dU + p\int_{V_i}^{V_f} dV \qquad (2\text{-}26)$$

وبأخذ التكامل للمعادلة (2-26) نحصل على المعادلة التالية

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad (2\text{-}27)$$

تمثل المعادلة (2-27) العلاقة بين الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري وشغل التمدد للغازات تحت ضغطٍ ثابت.

وبالتعويض عن قيمة pΔV من المعادلة العامة للغازات بالمعادلة (2-27) نحصل على المعادلة (2-28)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g\, RT, (p\Delta V = \Delta nRT\ Avogadro's\ equation) \qquad (2\text{-}28)$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

Homework

Homework 4: **4000 J of heat energy is applied to a 70 g sample of water initially at 35 ^{o}C. What is the final temperature of the sample? C_s = 4.186 J g^{-1} $^{o}C^{-1}$**

- All homework should be sent to google classroom:
- https://classroom.google.com/c/NjI2NDA3NzkzMDRa

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi