

**Heat capacities**(السعات الحرارية)

Heat capacities are extensive properties: 100 g of water, for instance, has 100 times the heat capacity of 1 g of water (and therefore requires 100 times the energy as heat to bring about the same rise in temperature).

In general, the change in internal energy of a system is

السعات الحرارية هي خصائص واسعة النطاق: ١٠٠ غرام من الماء ، على سبيل المثال ، لديها ١٠٠ ضعف السعة الحرارية ل (١ غرام من الماء) وبالتالي يتطلب ١٠٠ ضعف الطاقة مثل الحرارة لإحداث نفس الارتفاع في درجة الحرارة بشكل عام ، التغيير في الطاقة الداخلية للنظام هو

$$dU = dq + dw$$

A system kept at constant volume can do no expansion work, so

لا يمكن للنظام الذي يتم الاحتفاظ به بحجم ثابت أن يقوم بأي عمل تمدد ، لذلك

$$dU = dq$$

We express this relation by writing  $dU = dq_v$  , where the subscript implies a change at constant volume. For a measurable change,

، حيث يشير الرمز المنخفض إلى تغيير في الحجم الثابت. لتغيير قابل للقياس ،  $dU = dq_v$  نعبر عن هذه العلاقة بكتابة

$$\Delta U = q_v$$

The heat capacity at constant volume is denoted  $C_v$  and is defined formally a

يُشار إلى السعة الحرارية عند الحجم الثابت للسيرة الذاتية ويتم تعريفها رسمياً أ

$$q_v = C_v \Delta T \text{ At constant volume}$$

Then

$$\Delta U = C_v \Delta T \text{ At constant volume}$$

The internal energy of a system increases when its temperature is raised. The increase depends on the conditions under which the heating takes place and for the present we suppose that the system has a constant volume.

تزداد الطاقة الداخلية للنظام عندما ترتفع درجة حرارته. تعتمد الزيادة على الظروف التي يتم فيها التسخين وفي الوقت الحاضر. نفترض أن النظام له حجم ثابت

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

The heat capacity of a perfect gas at constant volume depend on motional degrees of freedom A molecule has a certain number of motional degrees of freedom, such as the ability to translate (the motion of its center of mass through space), rotate around its center of mass, or vibrate (as its bond lengths and angles change, leaving its center of mass unmoved). **1-**

**Monatomic gas; translation only (such as He)**

تعتمد السعة الحرارية لغاز مثالي في حجم ثابت على درجات الحرية الحركية للجزيء عدد معين من درجات الحرية الحركية ، مثل القدرة على الترجمة (حركة مركز كتلته عبر الفضاء) ، وتدور حول مركزها من الكتلة ، أو الاهتزاز (حيث تتغير أطوال روابطها وزواياها ، تاركة مركز كتلتها غير متأثر). ١- غاز أحادي. الترجمة فقط (مثل)

$$C_{V,m} = 3/2R$$

**2-linear molecule; translation and rotation only (such as CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)**

جزيء خطي الترجمة والدوران فقط

$$C_{V,m} = 5/2R$$

**3- Nonlinear molecule; translation and rotation only (such as H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>)**

جزيء غير خطي الترجمة والدوران فقط

$$C_{V,m}=3R$$

**The molar heat capacity at constant volume, C<sub>V,m</sub>**

السعة الحرارية المولية عند الحجم الثابت ،

$$C_V = n . C_{V,m}$$

Exercise// A sample consisting of 2.00 mol of perfect gas molecules, for which C<sub>v,m</sub>=5/2R, initially at P<sub>1</sub>= 111 kPa and T<sub>1</sub> = 277 K, is heated reversibly to 356 K at constant volume. Calculate the final pressure, ΔU, q, and w.

تمرين // عينه تتكون من ٢ مول من جزيئات الغاز المثالية حيث يتم تسخين السعة الحرارية عند ٢/٥ ار والضغط الابتدائي يساوي ١١١ كيلو باسكال ودرجة الحرارة الابتدائية تساوي ٢٧٧ كلفن ويتم عكسها لي ٣٥٦ كلفن عند حجم ثابت احسب الضغط النهائي و لتا واي و كيو و دبليو

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q_v \quad \text{at constant constant volume } w=0$$

$$\Delta U = q_v = n C_{V,m} \Delta T$$

$$\Delta U = (2 \text{ mol})(5/2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(356 - 277 \text{ K})$$

$$\Delta U = 3284 \text{ J} = 3.284 \text{ kJ} = q_v$$

Sample consisting of 3.00 mol of diatomic perfect gas molecules at 200 K is heated reversibly at constant volume to its temperature reaches 250 K.

calculate  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ .

عينة تتكون من ٣,٠٠ مول من جزيئات غاز ثنائي الذرة عند ٢٠٠ كلفن يتم تسخينها بشكل عكسي عند حجم ثابت لدرجة حرارة تصل إلى ٢٥٠ كلفن.

احسب  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ .

**Enthalpy** (المحتوى الحراري)

**The enthalpy, H, is defined as** (يتم تعريف المحتوى الحراري على أنه H)

$$H = \Delta U + PV$$

**The change in enthalpy is equal to the energy supplied as heat at Constant pressure (provided the system does no additional work)** to measure enthalpy changes, however, is to use a differential scanning calorimeter (DSC). Changes in enthalpy and internal energy may also be measured by no calorimetric **methods**.

التغيير في المحتوى الحراري يساوي الطاقة المقدمة كحرارة عند الضغط المستمر (بشرط أن لا يقوم النظام بعمل DSC). يمكن (إضافي) لقياس التغييرات في المحتوى الحراري ، ومع ذلك ، يجب استخدام مسعر المسح التفاضلي أيضاً لقياس التغييرات في المحتوى الحراري والطاقة الداخلية بدون طرق قياس السرعات الحرارية

$$dH = dq_p$$

**For a measurable change** (لتغيير قابل للقياس)

$$\Delta H = q_p$$

**Q) Provide the relation  $\Delta H = q_p$  form the formula of first law of thermodynamics**

من صيغة القانون الأول للديناميكا الحرارية  $\Delta H = q_p$  قم بتوفير العلاقة

$$dU = dq + dw$$

$$\Delta U = q_p + w$$

$$\Delta U = q_p + P\Delta V$$

$$q_p = \Delta U - P\Delta V$$

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

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

when

$$\text{Since } P_2 = P_1 = P$$

$$H = U + PV$$

$$\therefore q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

The relation between enthalpy and internal energy of gas is:

العلاقة بين المحتوى الحراري والطاقة الداخلية للغاز هي

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

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

The heat capacity at constant pressure is the **analogue** of the heat capacity at constant volume and is an extensive property.

السعة الحرارية عند الضغط المستمر هي التناظرية للسعة الحرارية عند الحجم الثابت وهي خاصية واسعة النطاق

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

The heat capacity at constant pressure is used to relate the change in enthalpy to a change in temperature. For infinitesimal changes of temperature

تستخدم السعة الحرارية عند الضغط المستمر لربط التغيير في المحتوى الحراري بالتغيير في درجة الحرارة. للتغيرات المتناهية في الصغر في درجة الحرارة

$$dh = C_p + dT$$

For a measurable increase in temperature (لزيادة درجة الحرارة قابلة للقياس)

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Because an increase in enthalpy can be equated with the energy supplied as heat at constant pressure.

لأنه يمكن معادلة الزيادة في المحتوى الحراري بالطاقة التي يتم توفيرها كحرارة عند ضغط ثابت

$$q_P = C_p \Delta T$$

## The molar heat capacity at constant volume, $C_{p,m}$

السعة الحرارية المولية عند الحجم الثابت

$$C_P = n \cdot C_{p,m}$$

Then,

$$\Delta H = q_P = n \cdot C_{p,m} \Delta T$$

H.W) When 178 J of energy is supplied as heat to 1.9 mol of gas molecules at constant pressure, the temperature of the sample increases by 1.78 K. Calculate the molar heat capacities at constant volume and constant pressure of the gas. (من الطاقة كحرارة إلى J عندما يتم توفير 178) 1,9 مول من جزيئات الغاز عند ضغط ثابت ، تزداد درجة حرارة العينة بمقدار 1,78 كلفن. احسب السعات الحرارية المولية عند الحجم الثابت والضغط (الثابت للغاز.)

Q) When 2mol CO<sub>2</sub> is heated at a constant pressure of 1.25 atm, its Temperature increases from 250 K to 277 K. Given that the molar heat capacity of CO<sub>2</sub> (g) at constant pressure is 37.11 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, calculate q, ΔH, and ΔU.

(س) عندما يتم تسخين 2 مول من ثاني أكسيد الكربون عند ضغط ثابت يبلغ 1,25 ضغط جوي ، تزداد درجة حرارته من 250 كلفن إلى 277 كلفن ، بالنظر إلى أن ΔU و ΔH و q مول-1 ، احسب J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> السعة الحرارية المولية لثاني أكسيد الكربون (جم) عند ضغط ثابت هي 37,11

$$\Delta H = q_P = n C_{p,m} \Delta T$$

$$\Delta H = (2 \text{ mol})(37.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(277 - 250 \text{ K})$$

$$\Delta H = 2004 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - nR\Delta T$$

$$\Delta U = 2004 - ((2 \text{ mol})(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(277 - 250 \text{ K}))$$

$$\Delta U = 2004 - 449 \text{ J} = 1555 \text{ J}$$

Q) When 3.0 mol O<sub>2</sub> is heated at a constant pressure of 3.25 atm, its temperature increases from 260 K to 285 K. Given that the molar heat capacity of O<sub>2</sub> (g) at constant pressure is 29.4 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> calculate q, ΔH, and ΔU.

عندما يتم تسخين 3 مول من الاوكسجين عند ضغط ثابت يبلغ 3,25 اي تي ام تزداد درجة حرارته من 260 كلفن الى 285 كلفن بالنظر الى ان السعة الحرارية المولية للاوكسجين هي (غرام) عند ضغط ثابت هي 29,4 جول على كلفن مول احسب دلتا ا ج و دلتا يو

**The relationship between  $C_p$  and  $C_v$  (العلاقة بين  $C_p$  و  $C_v$ )**

In the isochoric case no work is done, so the heat fully converts into the internal energy  $U$  and the temperature increases. In the isobaric case, the system usually expands upon heating and a negative work is done on it. This leads to a smaller increase of  $U$  and thus smaller increase of the temperature.

Consequently, for most materials  $C_p > C_v$  should be satisfied.

وتزداد درجة الحرارة في حالة إسوي الضغط، توسع نظام عادة عند  $U$  في الحالة المتساوية، لا يتم عمل أي عمل، وبالتالي تتحول الحرارة بالكامل إلى الطاقة الداخلية وبالتالي زيادة أقل في درجة الحرارة  $U$  التسخين ويتم ذلك عمل سلبي على ذلك. هذا يؤدي إلى زيادة أقل في

راضية  $C_p > C_v$  وبالتالي، بالنسبة لمعظم المواد، يجب أن تكون

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

$$H=U+PV$$

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

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

When

$$U=F(V,T)$$

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

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

Then

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right)_p$$

At constant pressure

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \text{ and } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P}$$

$$C_p - C_v = \frac{nR}{P} [0 + P] = nR$$



It follows that the molar heat capacity of a perfect gas larger at constant pressure than at constant volume. Because the difference is highly significant and must be taken into account.

ويترتب على ذلك أن السعة الحرارية المولية لغاز مثالي أكبر عند الضغط الثابت منها في الحجم الثابت. لأن الاختلاف مهم  
+- للغاية ويجب أخذه في الاعتبار

### 1- Monatomic gas; translation only (such as He)

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = 3/2R + R = 5/2R$$

### 2-linear molecule; translation and rotation only (such as O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

$$C_{P,m} = 7/2R$$

### 3- Nonlinear molecule; translation and rotation only (such as H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>)

$$C_{P,m} = 4R$$

### 4-The molar heat capacity at constant pressure, C<sub>V,m</sub>

$$C_P = n \cdot C_{p,m}$$

EX/ When 3.0 mol O<sub>2</sub> (linear molecule) is heated at a constant pressure of 3.25 atm, its temperature increases from 260 K to 285 K. calculate  $q$ ,  $\Delta H$ , and  $\Delta U$ .

For linear molecule

جزئي خطي عند ضغط ثابت قدره O<sub>2</sub> عند تسخين 3,0 مول

و  $\Delta H$  و  $q$  ، تزداد درجة حرارته من 260 كلفن إلى 285 كلفن احسب 3.25 atm

$\Delta U$ .

للجزئي الخطي

$$C_{P,m} = 7/2R = 29.4 \text{ J mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$$

$$C_P = n.C_{p,m} = (3\text{mol})(29.4 \text{ J mol}^{-1}\text{.K}^{-1}) = 88.2 \text{ J K}^{-1}$$

$$q_P = \Delta H = C_p\Delta T = (88.2 \text{ J K}^{-1})(285-260 \text{ K}) = 2205 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - nR\Delta T$$

$$\Delta U = 2205 \text{ J} - [(3\text{mol})(8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})(285-260 \text{ K})]$$

$$\Delta U = 1581.45 \text{ J}$$