

جامعة منتوري قسنطينة

قسم الكيمياء

كلية العلوم

# الديناميكا الحرارية الكيميائية

## Thermodynamique chimique

محاضرات و مسائل محلولة

السنة أولى جامعي

علوم دقيقة ، تكنولوجيا و إعلام آلي

إعداد الدكتور صالح عكال

## حلول المسائل

-1-2

$$T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$$

$$V = 22.4 \text{ l}$$

$$\Leftrightarrow PV = nRT$$

أ- في الشروط النظامية لدينا

من أجل 1 مول لدينا

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

2- في جملة الوحدات الدولية (SI)

$$R = \frac{10325 \text{ Nm}^2 \cdot 22.4 \cdot 10^3 \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 8.314 \text{ Nm} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$R = 8.314 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K} \Leftrightarrow 1 \text{ Nm} = 1 \text{ J} \quad \text{بما أن}$$

3- بوحدة الحرارة

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \frac{\text{cal}}{4.18 \text{ J}} = 2 \text{ cal} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

ب- معامل التحويل لـ 1 atm بالجول ثم الحرارة

$$8.314 \text{ J} \rightarrow 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

$$x = 101.3 \text{ J} \rightarrow 1 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

$$24.22 \text{ cal} \rightarrow 101.3 \text{ J} \rightarrow 1 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

$$2 \text{ cal} \rightarrow 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

$$y = 24.22 \text{ cal} \rightarrow 1 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

-2-2

أ- في المسائل من هذا النوع التي نتعامل مع مجموعتين من الظروف، من الأفضل ان نبدا بإقامة جدول يحتوي على جميع المعطيات.

	(I) الابتدائي	(F) النهائي
الحجم V	250 cm <sup>3</sup>	؟
درجة الحرارة T	27+273=300K	35+273=308K

بناء على قانون شارل فإن  $\frac{V}{T} = \text{Const}$

$$V_f = T_f \frac{V_i}{T_i} = 308 \times \frac{250}{300} = 257 \text{ cm}^3 \quad \Leftrightarrow \frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \quad \text{ومن هنا فإن}$$

ب-

	الابتدائي (I)	النهائي (F)
الضغط P	Kpa 115	؟
درجة الحرارة T	35 + 273 = 308K	298

بناء على قانون غاي لوماسك فإن  $\frac{P}{T} = \text{Const}$

$$P_f = P_i \frac{T_f}{T_i} = 115 \times \frac{298}{308} = 111 \text{ KPa} \leftarrow \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \text{ ومنه}$$

ج- في هذه الحالة يتغير كل من الضغط و درجة الحرارة ولحساب الحجم النهائي علينا أن ندمج قانون بويل و قانون شارل و المعادلة التالية تقوم بذلك

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

	الابتدائي (I)	النهائي (F)
الضغط P	85 KPa	101.3 KPa
الحجم V	255 cm <sup>3</sup>	؟
درجة الحرارة T	298 K	273 K

$$V_f = V_i \frac{T_f}{T_i} \times \frac{P_i}{P_f} = 255 \times \frac{85}{101.3} \times \frac{273}{298} = 196 \text{ cm}^3$$

د- من قانون الغاز المثالي  $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

R = 8.314 Kpa . dm<sup>3</sup>/mol.K سوف نستعمل ونجدول المعطيات

P(KPa)	89 KPA
V(I)	؟
n(mol)	$n = \frac{25}{32} = 0.78 \text{ mol}$
T(K)	273 + 20 = 293K

بالتعويض في المعادلة السابقة نجد  $V = 21.4 \text{ dm}^3$

2-3- يعتبر تحديد الكتل المولارية من أكثر تطبيقات قانون الغاز المثالي فائدة و حتى نعمل ذلك نحتاج ان نعرف عدد مولات الغاز في العينة .

$$n = \frac{PV}{RT} \text{ باستعمال العلاقة}$$

مرة أخرى نستعمل  $R = 8.314 \text{ Kpa} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$  ومعطياتنا

P(KPa)	101.3 Kpa
V(l)	250 cm <sup>3</sup>
n(mol)	$n=m/M$ $m=0.164\text{g}$ $M=?$
T(K)	$273 + 25 = 298\text{K}$

$$n = \frac{101.3 \text{ KPa} \times 0.250 \text{ l}}{8.314 \times 298} = 0.01 \text{ mol} \text{ بالتعويض نجد}$$

حتى نحسب الكتلة المولارية يجب علينا ان نعين كتلة مول واحد من المادة  
 $M = m/n = 0.164/0.01 = 16.4 \text{ g/mol}$

2-4- تتناسب الكثافة تناسباً عكسياً مع الحجم

$$\frac{d_t}{d_b} = \frac{V_b}{V_t} = \frac{T_b \times P_t}{T_t \times P_b} = \frac{303 \times 710}{273 \times 760} = 1.04 \text{ ومنه}$$

نسبة الكثافة هي 1.04 الى 1

2-5-

الظروف الابتدائية I	الظروف النهائية f
P1	2P1
V1	0.85V1
$T_1 = 75 + 273 = 348 \text{ K}$	$T_2$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{2P_1 \times 0.85V_1}{T_2} \Rightarrow T_2 = 2P_1 \frac{0.85V_1 \times 348}{P_1 V_1} = 592 \text{ K}$$

2-6- عندما تكون الكميات غير معروفة إلا بالنسبة لكميات أخرى فقط فإن قسمة معادلة بأخرى غالباً ما تؤدي الى إزالة العديد من الكميات غير المعروفة مثل:

$$P(\text{H}_2)V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2)RT(\text{H}_2)$$

$$\frac{P(\text{H}_2)V(\text{H}_2)}{P(\text{He})V(\text{He})} = \frac{n(\text{H}_2)RT(\text{H}_2)}{n(\text{He})RT(\text{He})} \text{ بالقسمة}$$

$$P(\text{He})V(\text{He}) = n(\text{He})RT(\text{He})$$

ولكن في هذه المسألة

$$P(H_2) = P(He) , 1/2V(H_2) = V(He) , T(H_2) = 373K, T(He) = 298K$$

$$\frac{V(H_2)}{1/2V(H_2)} = \frac{n(H_2)(373K)}{n(He)(298K)} \text{ لذلك}$$

$$n(H_2) = \frac{2(298)}{373} n(He) = \frac{2(298)}{373} \times \frac{3.5g}{4.0g/mol} = 1.4mol H_2 \Rightarrow (1.4mol H_2)(2.0g/mol) = 2.8g H_2$$

-7-2

قبل نزع الحاجز

$$P_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} RT$$

$$P_{H_2} V_{H_2} + P_{N_2} V_{N_2} = (n_{H_2} + n_{N_2}) RT \dots\dots\dots(1) \quad \Leftarrow$$

$$P_{N_2} V_{N_2} = n_{N_2} RT$$

بعد نزع الحاجز

$$P_t V_t = (n_{H_2} + n_{N_2}) RT \dots\dots\dots(2)$$

$$\Leftarrow P_t V_t = P_{H_2} V_{H_2} + P_{N_2} V_{N_2} \Leftarrow \text{من (1) و (2)}$$

$$P_t = \frac{(10 \times 4) + (7 \times 2)}{6} = 9 atm$$

الضغوط الجزئية

لدينا سابقا

(1) في الخليط:

$$P \cdot H_2 = n_{H_2} RT$$

$$\frac{P \cdot H_2}{P \cdot N_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} \dots\dots\dots(2) \quad \Leftarrow$$

$$P \cdot N_2 = n_{N_2} RT$$

$$P \cdot H_2 = \frac{P_{H_2}}{P_{N_2}} \times \frac{V_{H_2}}{V_{N_2}} \times P \cdot N_2 \Leftarrow \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{P_{N_2} V_{N_2}} = \frac{P \cdot H_2}{P \cdot N_2} \Leftarrow \text{من (1) و (2)}$$

$$P'_{H_2} + P'_{N_2} = 9 atm \Rightarrow P'_{N_2} = 9 - P'_{H_2}$$

بالتعويض نجد

$$P'_{N_2} = 2.333 atm \quad P'_{H_2} = 6.667 atm$$

الكسور المولية

$$X_{H_2} = \frac{P \cdot H_2}{P_t} = 0.741$$

$$X_{N_2} = \frac{P \cdot N_2}{P_t} = 0.259$$

-8-2

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = T_2 \frac{V_1}{T_1} = 244 \frac{2}{298} = 1.63 \text{ dm}^3$$

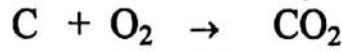
-9-2

1- الضغط الكلي في الوعاء قبل التفاعل

أ- قبل التفاعل الوعاء يحوي فقط الأكسجين  $O_2$ 

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{2.73 \times 0.082 \times 298}{3} = 22.24 \text{ atm}$$

ب- يتفاعل الكربون مع الأكسجين وفق المعادلة التالية



$$n_{CO_2} = 1.23 \text{ mol}$$

عدد مولات الأكسجين المتبقية  $n_{O_2} = 2.73 - 1.23 = 1.5 \text{ mol}$ 

$$P' = \frac{n'RT}{V} = \frac{(1.23+1.5) \times 0.082 \times 298}{3} = 22.24 \text{ atm}$$

ج- الضغوط الجزئية للغازات في الخليط

$$P_{O_2} = x_{O_2} P' = \frac{1.5}{2.73} \times 22.24 = 12.22 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} P' = \frac{1.23}{2.73} \times 22.24 = 10.02 \text{ atm}$$

### حلول مسائل الفصل الثالث

3-1- باستعمال عبارة المبدأ الأول للترموديناميك مع اصطلاح الإشارات المتفق عليها

$$\Delta U = Q + W = -200 + 500 = +300J$$

3-2- عند ضغط ثابت  $\Delta H = Q = 1000cal$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 1000 - 1(1.5 - 1.3)24.4 = 993cal$$

3-3- باستعمال معادلة الغازات المثالية :

$$PV = nRT$$

المرحلة	الضغط ( جو )	الحجم ( لتر )	د. الحرارة ( كلفن )
1	1	24.4	298
2	2	24.4	596
3	2	12.2	298

الخطوة	Q ( CAL )	W ( CAL )	$\Delta U$ ( CAL )	$\Delta H$ ( CAL )
1 - 2	894	0	894	1490
2 - 3	-1490	596	-894	-1490
1 - 3	411	411	0	0

التحول 1-2 : تحول متساوي الحجم

$$V = cte \Rightarrow W = 0, \Delta U = Q = nC_v\Delta T = \frac{3}{2} \times 2(596 - 298) = 894cal$$

$$\Delta H = nC_p\Delta T = \frac{5}{2} \times 2(596 - 298) = 1490cal$$

التحول 2-3 : تحول متساوي الضغط

$$\Delta H = Q = nC_p\Delta T = \frac{5}{2} \times 2(298 - 596) = -1490cal$$

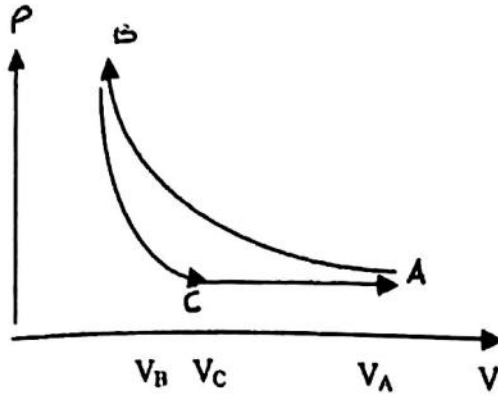
$$\Delta U = nC_v\Delta T = \frac{3}{2} \times 2(298 - 596) = -894cal$$

$$W = \Delta U - Q = -894 - (-1490) = 596cal$$

التحول 1-3 : تحول متساوي الدرجة

$$\Delta U = \Delta H = 0, Q = -W = nRt \ln \frac{V_1}{V_3} = 1 \times 2 \times 298 \ln \frac{24.4}{12.2} = 411.24cal$$

### 3-4- تمثيل التحولات على مخطط (PV) مخطط كلايرون



$$P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = 12,3l \quad \text{في النقطة A}$$

$$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = 2,64l \quad \text{في النقطة B}$$

$$P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow V_C = \left(\frac{P_B}{P_C}\right)^{1/\gamma} V_B \quad \text{في النقطة C}$$

$$P_C V_C = nRT_C \Rightarrow T_C = 157,6K \quad \text{و} \quad V_C = 6,46l \quad \text{ومنه} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \quad \text{مع}$$

حساب Q, W لكل تحول

التحول AB : عند درجة حرارة ثابتة

$$T = Cte \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W_{AB} = -Q_{AB} = -\int PdV = nRT \ln V_A/V_B = 4012,33J$$

التحول BC : تمدد كظوم

$$Q_{BC} = 0 \Rightarrow W_{BC} = \Delta U_{BC} = nC_v(T_C - T_B) = 1 \times \frac{3}{2} R(157,6 - 300) = -1775J$$

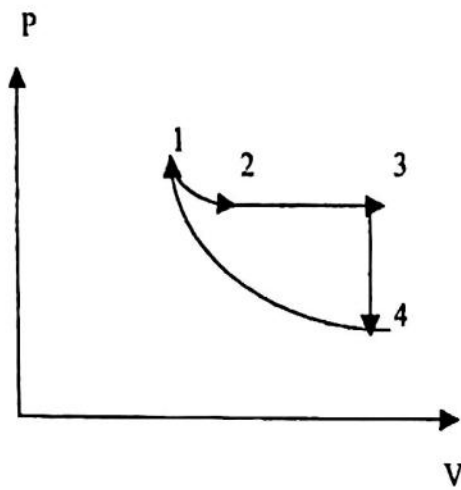
التحول CA : تسخين عند ضغط ثابت

$$P = Cte \Rightarrow W_{CA} = -P_C (V_A - V_C) = 1183,6J$$

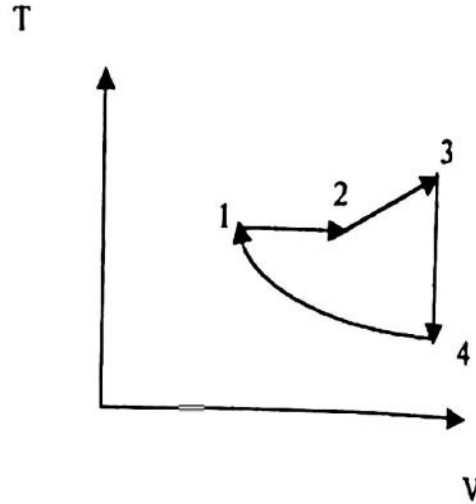
$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 1775 - 1183,6 = 591,4 J \quad \text{ومنه} \quad \Delta U_{CA} = nC_v(T_A - T_C) = 1775J$$



3-5- تمثيل مختلف التحولات على مخطط (PV) الشكل (1) و مخطط (TV) الشكل (2)



الشكل (1)



الشكل (2)

(P, V, T)

(P/2, 2V, T)

(P/2, 2T, 4V)

(P/8, T/2, 4V)

بالحريرة وبدلالة درجة الحرارة فقط

في النقطة (1) لدينا

في النقطة (2) لدينا

في النقطة (3) لدينا

في النقطة (4) لدينا

حساب W, Q, U, H

- Transformation isotherme : تحول متساوي الدرجة :

$$T = Cte \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0, W = -Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2T \ln 2 = -1,38T$$

- Transformation isobare : تحول متساوي الضغط :

$$W = -P\Delta V = -\frac{P}{2} \times 2V = -PV = -nRT = -2T$$

$$\Delta U = nC_v \Delta T = \frac{3}{2}R(2T - T) = 3T$$

$$Q = \Delta U - W = 3T - (-2T) = 5T$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = \frac{5}{2}R(2T - T) = 5T$$

- Transformation isochore : تحول متساوي الحجم :

$$V = Cte \Rightarrow W = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q = nC_v \Delta T = \frac{3}{2}R\left(\frac{T}{2} - 2T\right) = -4,5T$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = \frac{5}{2}R(T - 2T) = -7,5T$$

Transformation adiabatique : تحول كظوم -

$$Q=0 \Rightarrow W = \Delta U = nC_v \Delta T = 1,5T$$

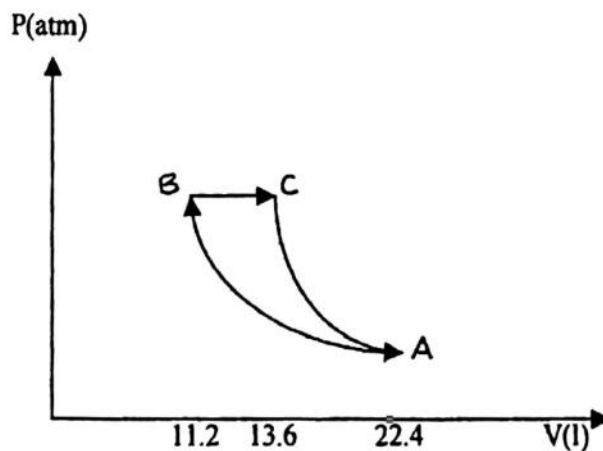
$$\Delta H = nC_p \Delta T = 2,5T$$

Cycle :  $\Delta U = \Delta H = 0, W = -Q = -1,88T$

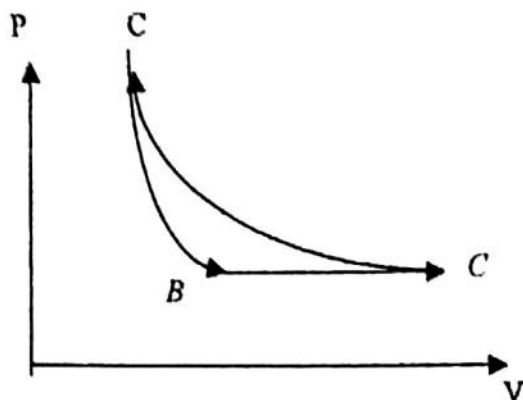
3-6 - حساب المتغيرات P, V, T للأحداثيات A, B, C

$$\begin{array}{l|l}
 \left. \begin{array}{l} P_A = 1 \text{ atm} \\ T_A = 273 \text{ K} \\ V_A = RT_A/V_A = 22.4 \text{ l} \end{array} \right\} \xrightarrow{dT=0} & \left. \begin{array}{l} P_B = 2 \text{ atm} \\ T_B = 273 \text{ K} \\ V_B = RT_B/P_B = 11.2 \text{ l} \end{array} \right\} \xrightarrow{dP=0} & \left. \begin{array}{l} P_C = P_B = 2 \text{ atm} \\ T_C = 333 \text{ K} \\ P_C V_C = P_A V_A \\ V_C = 13.56 \text{ l} \end{array} \right\}
 \end{array}$$

E (J)	A → B	B → C	C → A	ABCA
ΔU	0	$C_v(T_C - T_B)$ 1245.99	$C_v(T_A - T_C)$ -1245.99	0
Q	-W = -1571.8	$C_p(T_C - T_B)$ 1744.39	0	172.59
W	$RT_A \ln V_A/V_B =$ 1571.8	$-P_C(V_C - V_B)$ -498.4	-1245.99	-172.59
ΔH	0	$\Delta H = Q = 1744.39$	$C_p(T_A - T_B)$ -1744.39	0
ΔS	$R \ln V_B/V_A =$ -5.76	$C_p \ln T_C/T_A$ 5.76	0	0



### 7-3- تمثيل مختلف التحولات على مخطط (PV)



خلال هذه الدورة الغاز ينجز عملا قدره 500 جول

$$W_{ABC} = -500 \text{ cal} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$$

$$\rho = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{AB}} = 0,25 \Rightarrow Q_{AB} = \frac{500}{0,25} = 2000 \text{ cal}$$

$$Q_{ABC} = -W_{ABC} = 500 \text{ cal} = Q_{AB} + Q_{BC} \Rightarrow Q_{BC} = 500 - 2000 = -1500 \text{ cal}$$

$$Q_{AB} = \Delta H_{AB} = 2000 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \Rightarrow W_{AB} = \Delta U_{AB} - Q_{AB}, \gamma = \frac{\Delta H_{AB}}{\Delta U_{AB}} = 1,4 \Rightarrow \Delta U_{AB} = \frac{2000}{1,4}$$

$$W_{AB} = \frac{2000}{1,4} - 2000 = -571,4 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{BC} = 0 \Rightarrow W_{BC} = -Q_{BC} = 1500 \text{ cal}$$

$$W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = -500 \text{ cal} \Rightarrow W_{CA} = -500 - (W_{AB} + W_{BC}) = -500 - (-571,4 + 1500) = -1428,57 \text{ cal}$$

حساب درجات الحرارة  $T_C, T_B, T_A$

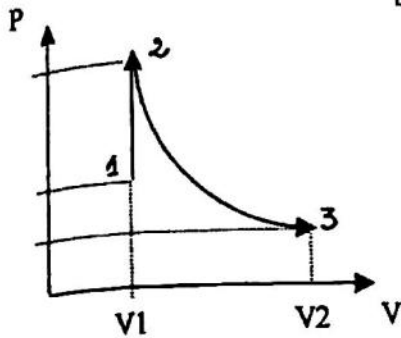
$$T_C = T_B$$

$$W_{BC} = -nRT \ln \frac{V_C}{V_B}, \quad V_C = \frac{V_B}{2}, \quad W_{BC} = nRT_C \ln 2 = 1500 \Rightarrow T_C = \frac{1500}{2 \times 2 \times 0,69} = 543,5 \text{ K}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} = nC_V(T_A - T_C) \Rightarrow T_A = \frac{W_{CA}}{nC_V} + T_C = \frac{-1428,57}{2 \times 5} + 543,5 = 400 \text{ K}$$

## 8-3- الطريقة الأولى

	1	2	3
n(mol)	1	1	1
P(atm)	2.44	3.06	0.61
V(l)	10	10	50
T(K)	298	373	373



$$W_1^2 = -P\Delta V = 0 \text{ l.atm}$$

$$\Delta U_1^2 = C_v(T_2 - T_1) = 4,5(373 - 298) = 337,5 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$\Delta H_1^2 = C_p(T_2 - T_1) = 6,5(373 - 298) = 487,5 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

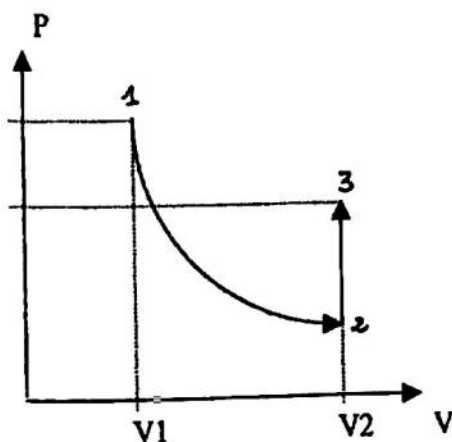
$$\Delta U_2^3 = \Delta H_2^3 = 0$$

$$W_2^3 = -RT \ln \frac{V_3}{V_2} = -2 \times 373 \times \ln \frac{50}{10} = -1200,64 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$Q_2^3 = -W_2^3 = 1200,64 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

## الطريقة الثانية:

	1	2	3
n(mol)	1	1	1
P(atm)	2.44	0.48	0.61
V(l)	10	50	50
T(K)	298	298	373



$$W_1^2 = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \times 298 \ln \frac{50}{10} = -959,22 \text{ cal}$$

$$Q_1^2 = -W_1^2 = 959,22 \text{ cal}$$

$$\Delta U_1^2 = \Delta H_1^2 = 0$$

$$W_2^2 = -P\Delta V = 0$$

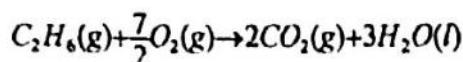
$$\Delta U_2^2 = Q_2^2 = C_v(T_3 - T_2) = 4,5(373 - 298) = 337,5 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$\Delta H_2^2 = \gamma \Delta U_2^2 = 487,5 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

الاستنتاج : نستنتج من خلال هذه النتائج أن العمل ليس دالة للحالة بدليل أن قيمة العمل تختلف باختلاف الطريق المتبع بينما الطاقة الداخلية فهي دالة للحالة أي أنها تتعلق بالحالة الابتدائية والنهائية للطريق و لهذا لاحظنا تساوي في النتيجتين بين الطريق 1 والطريق 2.

## حل مسائل الفصل الرابع

### 4-1- معادلة الاحتراق هي



حسب قانون هيس فإن

$$\Delta H = \sum \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = 2\Delta H_f(CO_2) + 3\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_2H_6), \quad [\Delta H_f(O_2) = 0]$$

$$\Rightarrow \Delta H_f(C_2H_6) = 2(-94,05) + 3(-68,32) - (-372,8) = -20,26 \text{ Kcal/mol}$$

4-2- يمكن اعتبار التفاعل رقم 1 كمجموع جبري للتفاعلات التالية:

التفاعل e معكوس ومتميز بـ  $-\Delta H_6$

التفاعل c معكوس ومتميز بـ  $-\Delta H_4$

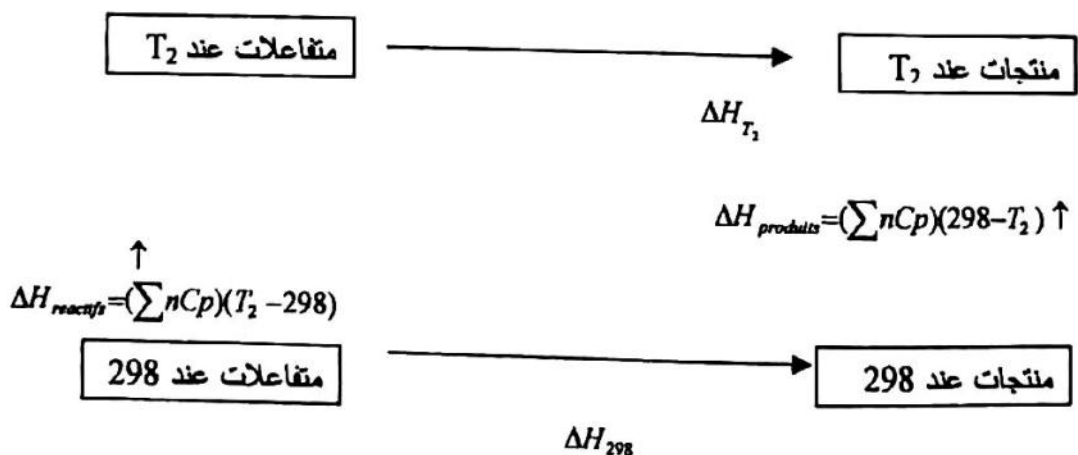
التفاعل a يضرب في 2 ويتميز بـ  $2\Delta H_2$

التفاعلين b و d بدون تغيير.

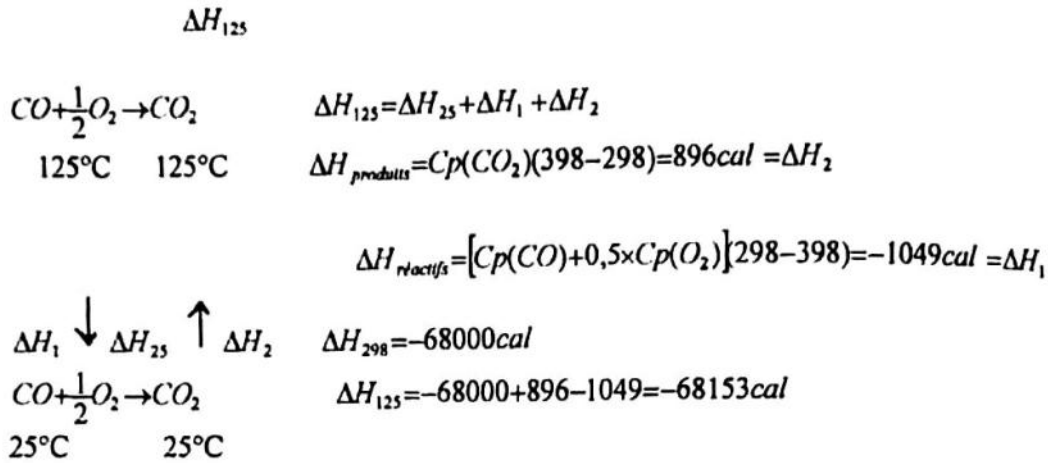
مجموع التفاعلات يكون معادلة التفاعل رقم 1 ويكون أننا لبي التفاعل هو كذلك  
مجموع أننا لبيات التفاعلات الآتي منها وبالتالي:

$$\Delta H_1 = -\Delta H_6 - \Delta H_4 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_5 = 31,56 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

4-3- يمكن اعتبار المخطط التالي كطريقة للتعبير عن قانون كيرشوف



بالنسبة للتفاعل التالي :



بالنسبة لـ 100 غ من CO

$$(100 \text{ g CO}) \left( \frac{1 \text{ mol}}{28,0 \text{ g}} \right) \left( \frac{-68153}{\text{mol CO}} \right) = -244000 \text{ cal}$$

-4-4

الحرارة المفقودة من التاليم تساوي الحرارة المكتسبة في الماء

$$300 \text{ g} (0.0333 \text{ cal/g}^\circ C)(75) = 750 \text{ cal} = m(1.00 \text{ cal/g}^\circ C)(15^\circ C) \Rightarrow m = 50 \text{ g}$$

-5-4

الحرارة اللازمة لتحويل الماء السائل الى بخار هي

$$Q_{\text{vap}} = m (\text{الحرارة الكتلية للتبخير})$$

$$Q_{\text{vap}} = 990 \text{ g} \cdot 540 \text{ cal/g} = 534,600 \text{ cal}$$

العمل المنجز من قبل بخار الماء  $W_{\text{vap}}$  تمدد البخار ضد ضغط جوي ثابت و هو تحول متساوي الضغط لأن في اي لحظة

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P$$

$$W_{\text{vap}} = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P \Delta V = -P(V_f - V_i) = -P(V_{\text{gaz}} - V_{\text{liquide}})$$

$$W_{\text{vap}} \approx -PV_{\text{gaz}} \text{ ومنه } V_{\text{gaz}}) V_{\text{liq}}$$

باعتبار بخار الماء غاز مثالي فإن :

$$W_{\text{vap}} \approx -nRT \approx -\frac{m}{M} RT = -\frac{990}{18} \times 2 \times 373 = -41030 \text{ cal} = -41 \text{ Kcal}$$

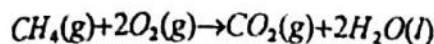
التغير في الطاقة الداخلية ( المبدأ الأول)

$$\Delta U_{\text{vap}} = Q_{\text{vap}} + W_{\text{vap}} = 534,6 - 41 = 493,6 \text{ Kcal}$$

تعلیق: من أجل تبخر 990 غ نقدم 534.6 كيلوجريئة الى الماء السائل. أثناء تمده يرجع البخار 41 كيلوجريئة الى الوسط على شكل عمل ( ضروري لدفع الضغط الجوي ) - تزداد إنن الطاقة الداخلية بالمقدار ( 41-534.6 ) كيلوجريئة فقط.

-6-4

أ- معادلة الاحتراق هي :



حسب قانون هيس فإن

$$\Delta H = \sum \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H = [2 \times (-68,382) + (-94,052)] - [-17,889] = -212,927 \text{Kcal}$$

عدد مولات  $CH_4$  الموجودة في واحد متر مكعب منه :

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{101325 \times 1}{8,31 \times 298} = 40,96 \text{mol}$$

وبالتالي الحرارة المنطلقة من احتراق  $1 \text{m}^3$  من  $CH_4$  هي :

$$40,96(-212,927) = -8721,48 \text{Kcal}$$

ب- عند احتراق واحد متر مكعب من  $CH_4$  ينتج  $n_1$  مول من  $CO_2$  و  $n_2$  مول من  $H_2O$  إنن :

$$n_{CO_2} = 40,96 \text{mol}$$

$$n_{H_2O} = 40,96 \times 2 = 81,92 \text{mol}$$

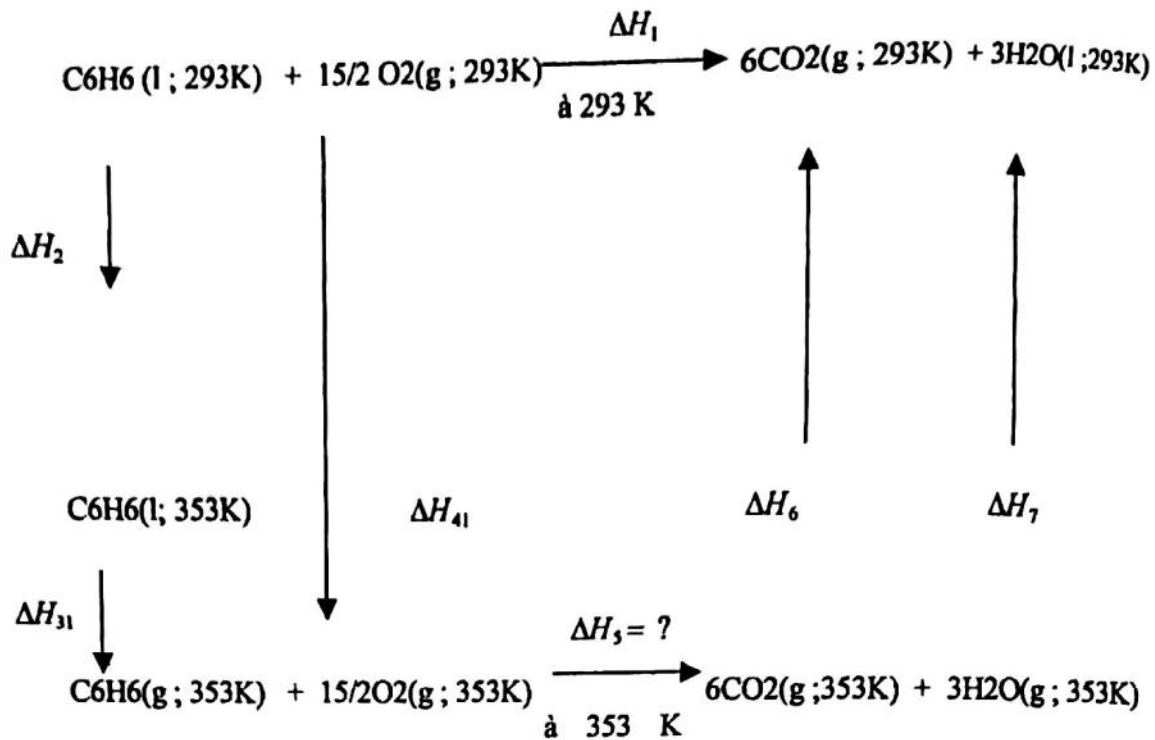
ولدينا :

$$Cp(\text{produits}) = n_1 Cp(CO_2) + n_2 Cp(H_2O)$$

$$Cp(\text{produits}) = 40,96 \times 37,13 + 81,92 \times 75,30 = 7689,4 \text{J.K}^{-1}$$



4-7- شكل حلقة للتحويلات التالية:



$$\Delta H_2 = mC_p(\text{benzène liquide})\Delta T = 78 \times 1,9(353 - 293) = 8892 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = m\Delta H_{\text{vap}} = 78 \times 395,4 = 30841,2 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = nC_p(\text{O}_2)\Delta T = \frac{15}{2} \times 29,3(353 - 293) = 13185 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_6 = nC_p(\text{CO}_2)\Delta T = 6 \times 29,3(353 - 293) = 10548 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_7 = nC_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{liquide}}.\Delta T = 3 \times 18 \times 4,2 \times 60 = 13608 \text{ J.mol}^{-1}$$

لدينا من الحلقة السابقة ما يلي

$$\Delta H_5 - \Delta H_6 - \Delta H_7 - \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0 \Rightarrow \Delta H_5 = 3236,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

4-8- من أجل حساب درجة الحرارة النهائية نحسب كمية الحرارة المفقودة من طرف الماء الساخن و المكتسبة من طرف الماء البارد.

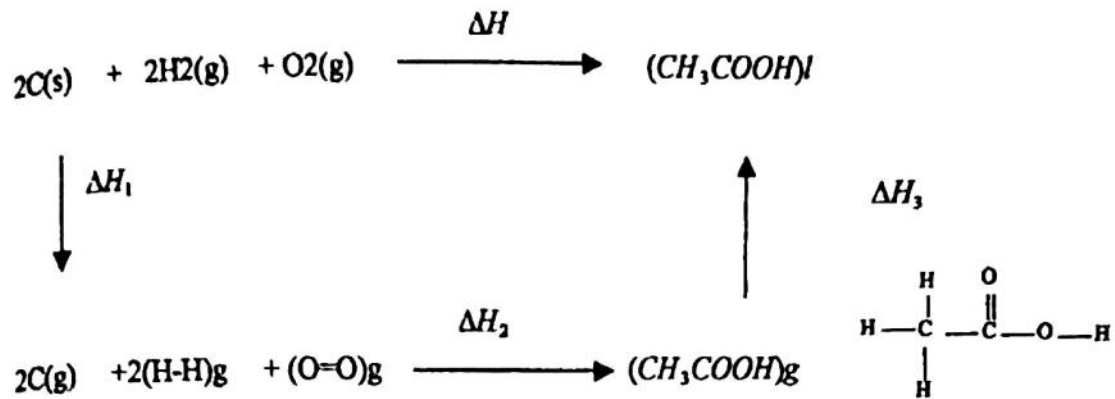
$$m_1 C_p(T - 15) = m_2 C_p(60 - T) \Rightarrow T = 45^\circ\text{C}$$

حيث

$$m_1 = m(\text{H}_2\text{O}) \text{ à } 15^\circ\text{C}$$

$$m_2 = m(\text{H}_2\text{O}) \text{ à } 60^\circ\text{C}$$

### 9-4 حساب الإنثالبي القياسية لتشكل حمض الخل



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_f^\circ(CH_3COOH)_l$$

$$\Delta H_1 = 2\Delta H_{\text{sub}}(C) + 2E(H-H) + E(O=O) = 2 \times 170 + 2 \times 104 + 118 = 666 \text{ Kcal/mol}$$

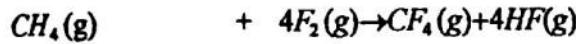
$$\Delta H_2 = -\sum E_i(P) = -(3E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C-O} + E_{C=O} + E_{O-H})$$

$$= -(3.99 + 80 + 79 + 173 + 111) = -740 \text{ Kcal/mo}$$

$$\Delta H_3 = -\Delta H_{\text{vap}}(CH_3COOH)_l = -42.63 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = -116.63 \text{ Kcal/mol}$$

### 10-4

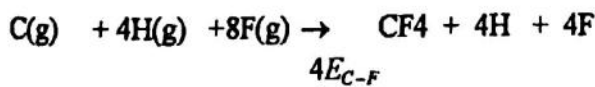


$$\uparrow 4E_{C-H}$$

$$\uparrow 4E_{H-F}$$



$$\uparrow 4E_{F-F}$$



تشكيل هذه الحلقة يسمح بإجراء هذه التحولات المغلقة التي من خصائصها :

$$\sum \Delta H_i = 0 \Rightarrow \Delta H - 4E_{H-F} - 4E_{C-F} + 4E_{F-F} + 4E_{C-H} = 0$$

$$\Rightarrow E_{C-F} = \frac{\Delta H - 4E_{H-F} + 4E_{F-F} + 4E_{C-H}}{4} = \frac{1923 + 562.2 - 153 - 412.6}{4} = -483.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

أو بطريقة أخرى

$$\Delta H = \sum E_i(\text{produits}) - \sum E_i(\text{réactifs})$$

من المعادلة أعلاه نجد :

$$\Delta H = (4E_{H-F} + 4E_{C-F}) - (4E_{F-F} + 4E_{C-H})$$

$$\Rightarrow E_{C-F} = \frac{\Delta H - 4E_{H-F} + 4E_{F-F} + 4E_{C-H}}{4} = \frac{-1923 + 562,2 - 153 - 412,6}{4} = -483,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

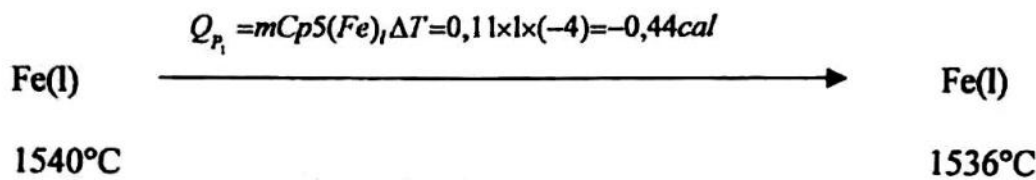
تعريف طاقة الرابطة : هي الطاقة المنحررة أثناء تكوين مركب غازي انطلاقا من ذراته في حالتها الغازية وتكون دائما  $E_i < 0$  بينما طاقة التفكك تكون  $E_d = -E_i > 0$

-11-4

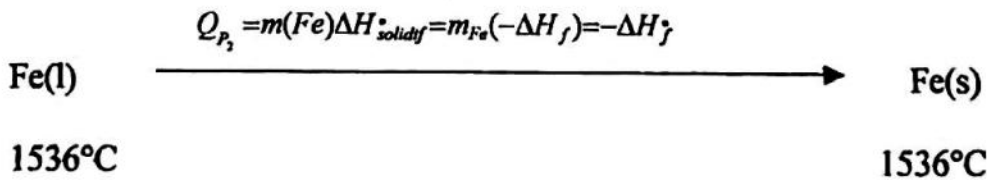
عندما يتلمس جسمان أحدهما بارد والآخر ساخن ، تنتقل الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد حتى تتساوى T .

في هذا التمرين درجة حرارة الاتزان هي  $100^\circ\text{C}$  ومنه التحولات التي يخضع لها الحديد هي:

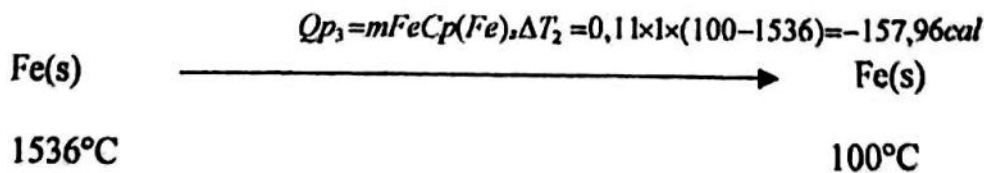
تبريد الحديد السائل حتى درجة التجمد :



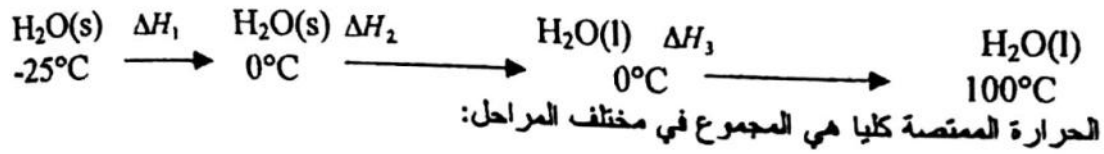
تجمد الحديد تحت درجة ثابتة ( Tf )



تبريد الصلب حتى درجة الاتزان



التحولات التي يخضع لها الماء تلخص كما يلي:



$$Q_{\text{obs}} = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m(\text{H}_2\text{O}) [Cp(\text{H}_2\text{O})\Delta T_3 + \Delta H_f + Cp(\text{H}_2\text{O})_l \Delta T_4]$$

$$= 1,16 [0,5(0 + 25) + 80 + 1(100 - 0)] = 223,3 \text{ cal}$$

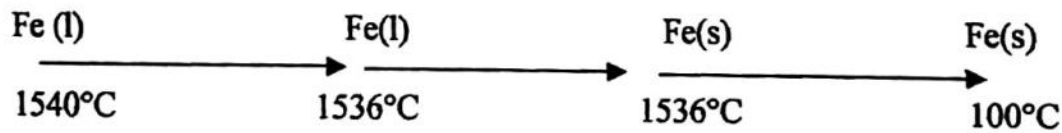
وبما أن التحول كظوم فإن كل الحرارة المفقودة من الحديد تمتص من طرف الماء معناه

$$Q_{\text{obs}} + Q_{\text{deg}} = 0 \Rightarrow -158,4 - \Delta H_f(\text{Fe}) + 223,3 = 0 \Rightarrow \Delta H_f(\text{Fe}) = 64,9 \text{ cal.g}^{-1} \approx 65 \text{ cal.g}^{-1}$$

-2 الحرارة اللازم ادخالها في الماء السائل لتبخره

$$Q_{p1} = m\text{H}_2\text{O}\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,16 \times 540 = 626,4 \text{ cal}$$

تأتي هذه الحرارة من تبريد كتلة معينة من الحديد ( $m_{\text{Fe}}$ ) من  $1540^\circ\text{C}$  الى  $100^\circ\text{C}$   
تحولات الحديد هي :



الحرارة المفقودة هي :

$$Q_{p2} = m_{\text{Fe}} [Cp(\text{Fe})_l(1536 - 1540) - \Delta H_f(\text{Fe}) + Cp(\text{Fe})_s(100 - 1536)]$$

$$= m_{\text{Fe}} [0,11(-4) - 65 + 0,11(-1436)] = -223,4 m_{\text{Fe}}$$

$$626,4 - 223,4 m_{\text{Fe}} = 0 \Rightarrow m_{\text{Fe}} = \frac{626,4}{223,4} = 2,8 \text{ g معناه } Q_{p1} + Q_{p2} = 0 \text{ تكون طبعا}$$

## حلول مسائل الفصل الخامس

-1-5

التحول الأول 1 ← 2 تحول ايزوثيرم  $T=Cte$

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

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W, W = -PdV \text{ et } P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = -\frac{dW}{T} = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0,65 u.e$$

التحول الثاني 2 ← 3 تحول بثبوت الحجم  $V=Cte$   $dW=0$

$$dU = dQ = nCv dT, dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dS = nCv \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_2 = nCv \ln \frac{T_3}{T_2} = -0,42 u.e$$

التحول الثالث 3 ← 4 تحول اديباتيكي  $dQ=0$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S_3 = 0$$

التحول الرابع 4 ← 1 تحول بثبوت الضغط  $P=Cte$   $dQ=dH$

$$dH = nCp dT, dS = \frac{dQ}{T} = nCp \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_4 = nCp \ln \frac{T_1}{T_4} = -0,23 u.e$$

بالنسبة للدورة :

$$\sum \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0$$

ملاحظة :  $Cp, Cv$  يحسبان من  $\gamma$  بعد حساب  $\gamma$  من العلاقة  
الخاصة بالتحول الكظوم  $PV^\gamma = Cte$

2-5 بعد رسم مخطط التحولات يحسب الأنتروبي لكل تحول ثم يحسب المجموع

$\Delta S$		
$I_2(s)$	$\longrightarrow$	$I_2(g)$
298K		457K
		$\Delta S_1 = \int_{298}^{386,6} nCp_{I_2(s)} \frac{dT}{T} = nCp(I_2) \ln \frac{386,6}{298} = 14,21 J/K$
		$\Delta S_2 = n \frac{\Delta H_f}{T_f} = 1 \times \frac{15633}{386,6} = 40,44 J/K$
$\Delta S_1 \downarrow$		$\Delta S_2 = \int_{386,6}^{457} nCp_{I_2(l)} \frac{dT}{T} = 1 \times 81,5 \ln \frac{457}{386,6} = 13,63 J/K$
$I_2(s)$		$\Delta S_4 \uparrow$
386,6K		
$\Delta S_2 \downarrow$		$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{25498}{457} = 55,80 J/K$
		$\Delta S_3$
$I_2(l)$	$\longrightarrow$	$I_2(l)$
386,6K		457K
		$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 124,08 J/K$

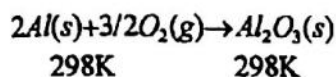
-3-5

حساب  $\Delta S$  عنك 298 ةلفن

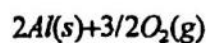
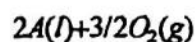
$$\Delta S^\circ = \sum S_f(\text{produits}) - \sum S_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta S^\circ = S_f(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2S_f(\text{Al}) - \frac{3}{2}S_f(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$= 12,2 - 2(6,8) - 3/2(49) = -74,9 \text{ u.e}$$

حساب  $\Delta S$  عنك 1000 ةلفن

298K                      298K

 $\downarrow \Delta S_1$  $T_f(\text{Al})$  $\downarrow \Delta S_2$  $\uparrow \Delta S_3$  $T_f(\text{Al})$  $\downarrow \Delta S_3$  $\Delta S_4$ 

1000K

1000K

$$\Delta S_4 = \Delta S^\circ - (\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_5)$$

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{932} 2C_p(\text{Al}) + 3/2C_p(\text{O}_2) \frac{dT}{T}$$

$$= 24,25 \ln \frac{932}{298}$$

$$\Delta S_2 = \frac{2\Delta H_f(\text{Al})}{T_f(\text{Al})} = \frac{2 \times 2500}{932}$$

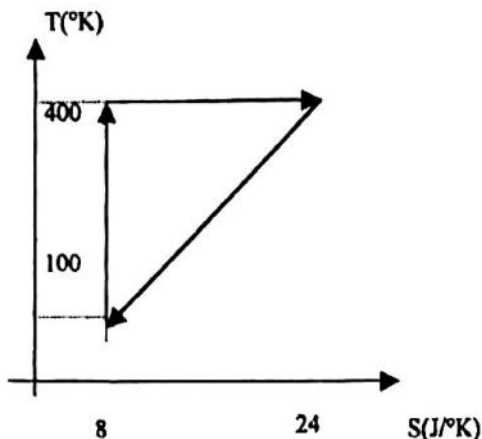
$$\Delta S_3 = \int_{932}^{1000} (2C_p(\text{Al})_l + 3/2C_p(\text{O}_2)) \frac{dT}{T}$$

$$= 25,25 \ln \frac{1000}{932}$$

$$\Delta S_5 = \int_{1000}^{298} C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) \frac{dT}{T} = 29 \ln \frac{298}{1000}$$

$$\Rightarrow \Delta S_4 = -74,508 \text{ u.e}$$

-4-5



من التعريف  $Q_{rev} = \int T \cdot dS$

لذلك المساحة المحصورة بين المنحنى و محور (S) =  $|Q_{rev}|$

من  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$  فإن إشارة  $dQ$  هي من إشارة  $dS$  لأن درجة الحرارة دائما موجبة.

التحول AB :  $|Q_{AB}| = 400(24-8) = 6400$

$S$  تتزايد  $\Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow Q_{AB} > 0 \Rightarrow Q_{AB} = +6400J$

بالنسبة للتحويل AB تحول بثبوت درجة الحرارة  $W < 0$  و  $Q > 0$

التحول BC :  $|Q_{BC}| = |Q_{AB} - \Delta_{ABC}| = \left| 6400 - \frac{(400-100)(24-8)}{2} \right| = 4000$

بما أن  $S$  تتناقص  $\Leftarrow Q_{BC} < 0 \Leftarrow Q_{BC} = -4000J$

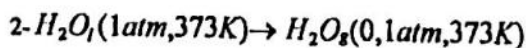
التحول CA :  $S = Cte \Rightarrow$  تحول أديباتيكي  $Q_{CA} = 0$

بالنسبة للدورة  $Q_{cycle} = \sum Q = 6400 - 4000 = 2400J$

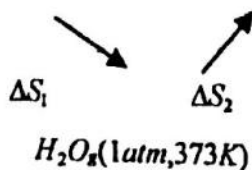
-5-5

-1

$$1- \Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{9700}{373} = 26 u.e/mol$$

$$\Delta S$$


$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$



$$\Delta S_1 = 26 u.e (\text{calculé en 1})$$

$$\Delta S_2 = -R \ln \frac{0,1}{1} = 4,6 u.e$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 26 + 4,6 = 30,6 \text{ u.e/mol}$$

$$3- \Delta S = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{1440}{273} = 5,3 \text{ u.e/mol}$$

$$\Delta S$$

$$4- H_2O_s(1atm, 273K) \rightarrow H_2O_g(1atm, 373K) \quad \Delta S_1 = \frac{1440}{273}$$

$$\Delta S_1 \downarrow \quad \uparrow \Delta S_3 \quad \Delta S_2 = 18 \ln \frac{373}{273}$$

$$H_2O_l(1atm, 273K) \rightarrow H_2O_l(0,1atm, 373K) \quad \Delta S_3 = \frac{9700}{973}$$

$$\Delta S_2$$

$$\Delta S = 36,9 \text{ u.e/mol}$$

2- نحسب أولاً درجة الحرارة النهائية عند التوازن ثم نحسب التغير في الانتروبي

$$\begin{array}{c} \Delta H_{fus} \quad \Delta H_1 \\ H_2O_s(1atm, 273K) \rightarrow H_2O_l(1atm, 273K) \rightarrow H_2O_l(T_f) \\ H_2O_l(1atm, 363K) \rightarrow H_2O_l(T_f) \\ \Delta H_2 \\ \sum \Delta H_1 = 0 \Rightarrow \frac{10}{18} \Delta H_{fus} + \frac{10}{18} C_p(\text{glace})(T_f - 273) + \frac{20}{18} C_p(\text{eau})(T_f - 363) = 0 \\ \Rightarrow T_f = 306,3K \\ \Delta S = \Delta S_{fus} + \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{10}{18} \times 5,17 + \frac{10}{18} \times 18 \ln \frac{306,3}{273} + \frac{20}{18} \times 18 \ln \frac{306,3}{363} = 0,68 \text{ u.e} \end{array}$$

=6-5

$$dS = nC_p \frac{dV}{V} + nC_v \frac{dP}{P}$$

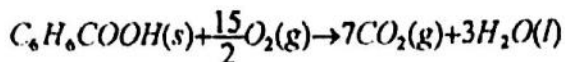
$$\Rightarrow \Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} = n \left[ C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + (C_p - R) \ln \frac{P_2}{P_1} \right] = 43,13 \text{ J.K}^{-1}$$



## حلول مسائل الفصل السادس

-1-6

معادلة احتراق حمض البنزويك

لدينا  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  و  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ 

$$\Delta G - \Delta F = \Delta(PV) = RT\Delta n = 8,314 \times 298 \times \left(-\frac{1}{2}\right) = -1239J$$

-2-6

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

لدينا في هذه الحالة  $P_2 = 1 \times 10^{-3} mmHg$  و  $P_1 = 1 atm = 760 mmHg$ 

$$\Delta G = 1 \times 8,314 \times 298 \ln \frac{1 \times 10^{-3}}{760} = -33,55 KJ$$

إذن

-3-6

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = -3000 + (-1)(298) = -3592 cal$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -3592 - 298(-10) = -612 cal/k$$

بما أن  $\Delta G$  سالبة فالنتفاعل سيصبح تلقائياً كما هو مكتوب.

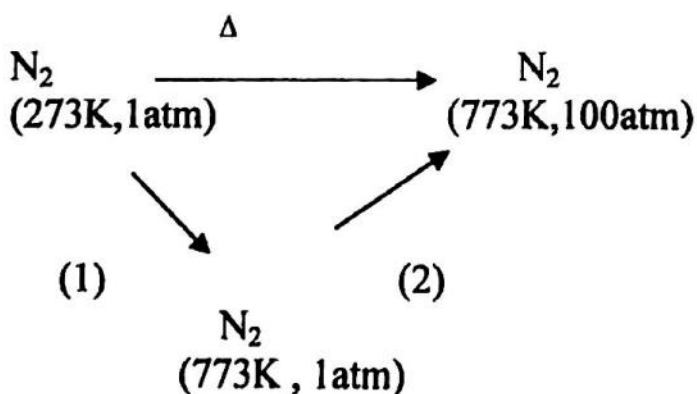
-4-6

دعنا نصب  $\Delta G$  للنتفاعل

$$\Delta G = \sum \Delta G^\circ_p - \sum \Delta G^\circ_r = 2\Delta G^\circ(SO_3) - [2\Delta G^\circ(SO_2) + \Delta G^\circ(O_2)] = 2(-370) - [2(-300) + 0] = -140 KJ$$

تدل قيمة  $\Delta G^\circ$  هذه السالبة جداً على أن موقع الاتزان يفاضل إلى حد كبير تكوين  $SO_3$  وهكذا فإن التفاعل يجب أن يبدو تلقائياً للغاية.

-5-6

حساب  $\Delta U$ 

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$\Delta U_2 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = \int C_v dT = \int_{273}^{773} (4,5 \times 10^{-17}) dT = 2511,5 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

حساب  $\Delta H$ 

$$\Rightarrow \Delta H = \int C_p dT = \int_{273}^{773} (6,5 + 10^{-3} T) dT = 3511,5 \text{ cal/mol}$$

مع  $\Delta H_2 = 0$ 

$$\Delta S = \int_{273}^{773} C_p \frac{dT}{T} - R \int_1^{100} \frac{dP}{P} = -1,34 \text{ cal/K}$$

حساب  $\Delta S$ 

$$\Delta F = F_{773}^{100} - F_{273}^1$$

حساب  $\Delta F$ 

$$F_{773}^{100} = U_{773}^{100} - 773 S_{773}^{100}$$

$$\Rightarrow \Delta F = \Delta U - 773 S_{773}^{100} + 273 S_{273}^1$$

$$F_{273}^1 = U_{273}^1 - 273 S_{273}^1$$

$$\Delta S = S_{773}^{100} - S_{273}^1$$

تم حسابها سابقا  
من أجل حساب  $S_{273}^1$ 

$$S_{273}^1 - S_{298}^1 = \int_{298}^{273} C_p \frac{dT}{T} = -0,6 \Rightarrow S_{273}^1 = 45,8 - 0,6 = 45,2 \text{ ue}$$

$$S_{773}^{100} = \Delta S + S_{273}^1 = -1,94 + 45,2 = 43,26 \text{ ue}$$

$$\Delta F = 2511,5 - (773 \times 43,26) + 273 \times 45,2 = -18590 \text{ cal/K}$$

حساب  $\Delta G$ 

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - 773 S_{773}^{100} + 273 S_{273}^1 = -1759 \text{ cal}$$

6-6-1 - لمعرفة تلقائية أو عدم تلقائية التفاعل نقوم بحساب  $\Delta G$ 

حسب قانون هيس فإن

$$\Delta H = \sum \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_f(\text{CO}_2) + \Delta H_f(\text{CaO}) - \Delta H_f(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta H = 42000 \text{ cal}$$

$$\Delta S_{298} = S(\text{CO}_2) + S(\text{CaO}) - S(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta S = 38,3 \text{ ue}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 30586,6 \text{ cal}$$

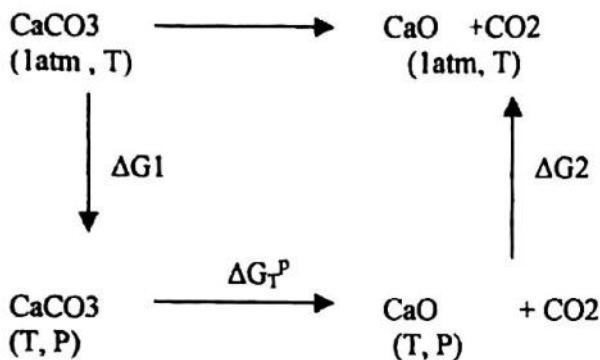
-2 بما أن  $\Delta G > 0$  التفاعل لن يتم

$$\Delta H_f = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta n C_p) dT = (42811.5 - 2.87T + 0.35 \times 10^{-3} T^2) \text{ cal}$$

$$\Delta S_f = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta n C_p dT}{T} = (38.09 - 0.7 \times 10^{-3} T - 2.8 \ln \frac{T}{298}) \text{ ue}$$

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f = 42811.5 - 40.89T + 10^{-3} T^2 + 2.8T \ln \frac{T}{298}$$

التفاعل تلقائي  $\Leftarrow \Delta G_{1300} = -3293.7 \text{ cal} < 0 \Leftarrow$  عند  $T = 1027^\circ\text{C} = 1300\text{K}$



$$\begin{aligned}
 \Delta G_f^P &= \Delta G_f + \Delta G_1 + \Delta G_2 \\
 &= \Delta G_f - \int_1^P V_{\text{CaCO}_3} dP - \int_P^1 V_{\text{CaO}} dP - \int_P^1 V_{\text{CO}_2} dP \\
 &= \Delta G_f + \int_1^P (V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CaO}} - V_{\text{CaCO}_3}) dP \\
 &\approx \Delta G_f + \int_P^1 V_{\text{CO}_2} dP
 \end{aligned}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \Delta G_f^P = \Delta G_f - \int_1^P RT \frac{dP}{P} = \Delta G_f + RT \ln P$$

il faut que  $\Delta G_f + RT \ln P \leq 0$

$$\text{soit } \ln P \leq \frac{-\Delta G_f}{RT} = \frac{-\Delta G_{900}^\circ}{2 \times 900} = -5.8936 \Rightarrow P \leq 5.6 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

6-7- حساب  $\Delta G$  للتفاعل التالي :



حسب قانون هيس فإن

$$\Delta H = \sum \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298} = 206,1 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S_{298} = S(\text{CO}) + 3S(\text{H}_2) - S(\text{C}_2\text{H}_4) - S(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Rightarrow \Delta S_{298} = 214,5 \text{ J/K}$$

باعتبار  $\Delta H^\circ_R$  و  $\Delta S^\circ_R$  مستقلين عن درجة الحرارة

$$\Delta H_{373} = \Delta H_{298} = 206,1 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{373} = \Delta S_{298} = 214,5 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{373} - 373\Delta S_{373} = 126,1 \text{ KJ/mol}$$

بما أن  $\Delta G_{373} > 0$  يكون التحول 2 هو التحول التلقائي.

تتحول تلقائياً التحول 2 عندما تصبح  $\Delta G_r$  أقل من الصفر أي  $\Delta G_r < 0$

باعتبار  $\Delta H^\circ_R$  و  $\Delta S^\circ_R$  مستقلين عن درجة الحرارة

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} < 0 \Rightarrow -T\Delta S < -\Delta H \Rightarrow T\Delta S > \Delta H \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = 960 \text{ K}$$

T=960K هي أدنى درجة حرارة يكون فيها التحول 2 غير تلقائي.

## حلول مسائل الفصل السابع

-1-7

حيث  $T=298K$ 

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

وعند درجات حرارة أخرى نكتب  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  وحيث أن  $\Delta H, \Delta S$  يتغيران قليلا فقط بتغير درجة الحرارة لذا ولاغراض حسابية نستطيع أن نفترض عدم الاعتماد على درجة الحرارة و نكتب  $\Delta H^\circ = \Delta H$  و  $\Delta S^\circ = \Delta S$  و بذلك

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

وعند  $T=100^\circ C=373K$  يكون

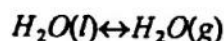
$$\Delta G_{373} = -56900 - 373(-175) = 8380J$$

من جهة أخرى

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{8380}{8,314 \times 373} = -2,70 \Rightarrow K_p = 6,7 \times 10^{-2}$$

-2-7 حساب  $\Delta G^\circ$  عند  $25^\circ C$ 

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -(8,314)(298) \ln 7,13 = -4870J = -4,87KJ$$

-3-7 حساب  $K_p$  و  $K_c$ 

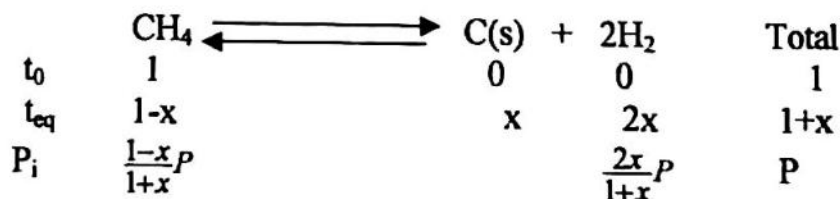
$$K_p = P_{H_2O(g)} = 3,17KPa, \quad K_c = [H_2O(g)]$$

لاحظ هنا أن تعبير الاتزان هذا ينص على أن الضغط الجزئي للماء يجب أن يكون ثابتا عندما يكون السائل و البخار في حالة اتزان.

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} \quad \Delta n = 1 \quad \text{لهذا التفاعل}$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{3,17}{8,314 \times 298} = 1,28 \times 10^{-3} mol/dm^3$$

-4-7



$$K_p = \frac{(P_{H_2})^2}{P(CH_4)} = \frac{(\frac{2x}{1+x}P)^2}{\frac{1-x}{1+x}P}$$

avec  $P=1,4atm$  et  $K_p=4,2 \cdot 10^{-1}$ حل المعادلة يعطي  $x=0,265$ 

$$n(H_2) = 2x = 0,53 mol, n(CH_4) = 1-x = 0,735 mol$$

$$P(CH_4) = \frac{1-x}{1+x} P = \frac{1-0,85}{1+0,85} \times 1,4 = 0,113 \text{ atm}$$

$$P(H_2) = \frac{2x}{1+x} P = 1,286 \text{ atm}$$

-5-7

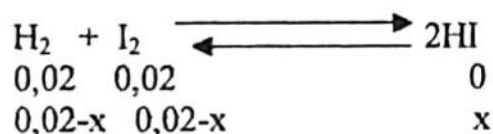
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 49,5$$

التراكيز الابتدائية

$$[H_2] = \frac{0,2}{10} = 0,02 M$$

$$[I_2] = \frac{0,2}{10} = 0,02 M$$

$$[HI] = 0,0 M$$

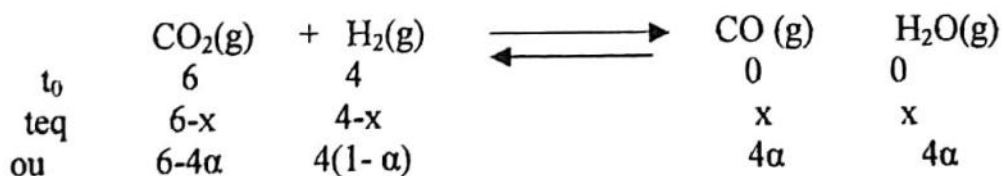


$$\frac{(2x)^2}{(0,02-x)^2} = 49,5 \Rightarrow \frac{2x}{0,02-x} = 7,04 \Rightarrow x = 0,0156$$

$$[H_2] = [I_2] = 0,00044 M$$

$$[HI] = 0,0312 M$$

-6-7



$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} \quad , \quad (\Delta n = 0) \Rightarrow K_p = K_c$$

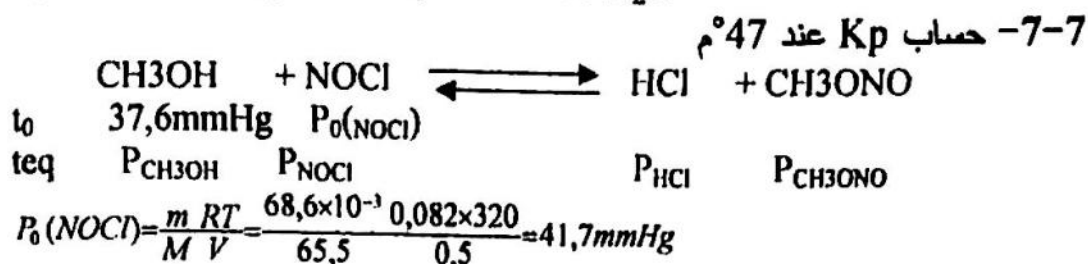
$$K_c = \frac{x^2}{(6-x)(4-x)} = 2 \Rightarrow x^2 - 20x + 48 = 0 \Rightarrow x = 2,8 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{16\alpha^2}{(6-4\alpha)4(1-\alpha)} = 2 \Rightarrow \alpha^2 - 5\alpha + 3 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,7$$

عند التوازن يكون :

3,2 moles de  $CO_2$ 

2,8 moles de CO

1,2 moles de H<sub>2</sub>2,8 moles de H<sub>2</sub>O

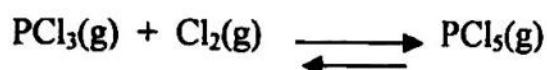
عند التوازن

$$P_{\text{HCl}} = P_{\text{CH}_3\text{ONO}} = -P_{\text{NOCl}} + P_0(\text{NOCl}) = 41,7 - 20,7 = 21 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 37,6 - 21 = 16,6 \text{ mmHg}$$

$$Kp = \frac{(21)^2}{16,6 \times 20,7} = 1,3 \text{ mmHg}$$

-8-7



1	2	0	عدد المولات الابتدائية
1-x	2-x	x	عدد الاتزان n
$\frac{1-x}{3-x}$	$\frac{2-x}{3-x}$	$\frac{x}{3-x}$	الكسر المولي
$\frac{1-xP_t}{3-x}$	$\frac{2-xP_t}{3-x}$	$\frac{xP_t}{3-x}$	الضغط الجزئي

$$Kp = e^{-\Delta G/RT} = e^{1,076} = 2,93$$

$$Kp = P_{\text{PCl}_5} / P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2} = \frac{xP_t}{3-x} / \frac{2-xP_t}{3-x} \cdot \frac{1-xP_t}{3-x} = 2,93 \Rightarrow$$

$$x = 0,628$$

$$\text{ومنه } P_{\text{PCl}_5} = 0,265 \text{ atm}$$

## المراجع

### المراجع العربية :

- 1- أسس ومبادئ الكيمياء محمد بشير حسن وآخرون الطبعة الأولى 2000  
الدار العربية للنشر و التوزيع.
- 2- الكيمياء العامة ملخصات شوم روزنبرغ و آخرون ترجمة أحمد مدحت  
إسلام الطبعة الأولى 2000 الدار العربية للنشر و التوزيع.
- 3- الكيمياء العامة المبادئ و البنية جيمس براوي و آخرون ترجمة سليمان  
سصع و آخرون.

### المراجع الأجنبية :

- 1-CH. Bellec, J.P. Celerier, G. Lhommet, La chimie au  
p.c.e.m. Chimie générale Vuibert, 1980.
- 2- René Didier, Exercices de Chimie Générale , Lavoisier ,  
1985.
- 3- Fatima Addoun, Sujet d'examens de Chimeii avec  
solutions , OPU(Alger) 1999.
- 4- A.M. Huntz, C. Larcher, F. Chouaib, J.B. Michaut,  
Thermodynamique, OPUS, France.
- 5- R. Ouahas, B. Duvallez , Chimie Générale , OPU, Alger 1986.