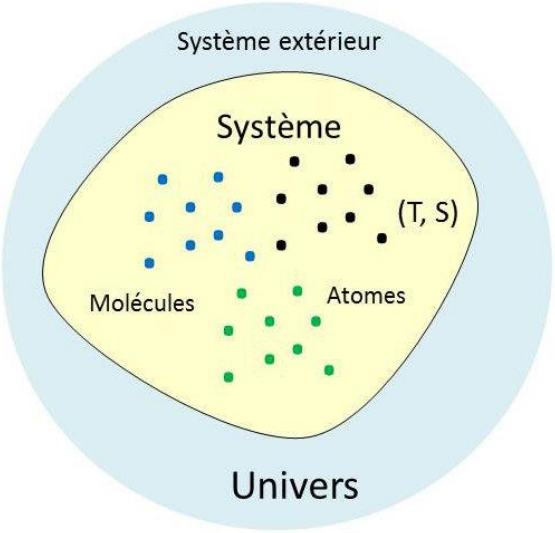
جـــامعـــة الإخـوة منتـــوري قسـنـطـينـــة
كليـــــة العلـوم الدقيـقـة
قســـــم الكيميـــــاء

# الأعـــمـــال الـــمـــوجـــهـة
# مـقـيـــاس كـيـمـيـــاء 2
# السنـــــة الأولـــى علـــــوم وتكنـــولـــوجيـــا وعلوم المادة




من إعداد الأستاذ: بوشويط مهدي

# الـــفـــهـــرس

**الفصل: 01 النظام التر وديناميكي والغازات**


| | | | |
|---|---|---|---|
| I-1 | | تعريف علم الترموديناميك | 1 |
| I-2 | | المفاهيم الأساسية في الترموديناميك | 1 |
| | I-2-ا | تعريف النظام | 1 |
| | I-2-ب | المحيط | 1 |
| | I-2-ج | الحدود | 1 |
| I-3 | | أنواع الأنظمة في الترموديناميك | |
| | ا | النظام المفتوح | |
| | ب | النظام المغلق | |
| | ج | الأنظمة المغلقة المعزولة | 1 |
| | د | النظام المكظوم | 1 |
| I-4 | | خواص النظام | 1 |
| | أ | خواص ممتدة | 1 |
| | ب | خواص مركزة | 2 |
| I-5 | | حالة النظام | 2 |
| I-6 | | العمليات الترموديناميكة | 2 |
| | ا | التحول العكوس | 2 |
| | ب | التحول غير العكوس | 2 |
| I-7 | | الاتزان الترموديناميكي | 2 |
| | أ | الاتزان الميكانيكي | 2 |
| | ب | الاتزان الكيميائي | 3 |
| | ج | الاتزان الحراري | 3 |
| I-8 | | دوال الحالة | 3 |
| II | | قانون الغازات المثالية | 5 |
| | II–ا | الغاز المثالي | 5 |
| | II–ب | الغاز الحقيقي | 5 |
| II-1 | | قانون أفوغادرو | 5 |
| II-2 | | قانون بويل- ماريوط | 5 |
| II-3 | | قانون شارل | 5 |
| II-4 | | قانون غي لوساك | 6 |
| II-5 | | معادلة الحالة للغازات المثالية | 6 |
| II-6 | | قانون دالتون للضغوط الجزئية | 6 |
| III | | سلسلة تمارين مدخل الترموديناميك | 7 |
| VI | | حـــلـــول مـقـتـرحـــة | 8 |


**الفصل: 02 المبدأ الأول للترموديناميك**


| | | | |
|---|---|---|---|
| II-1 | | العمل(w) | 13 |
| II-2 | | كمية الحرارة (Q) | 13 |
| II-3 | | المبدأ الأول للترموديناميك | 14 |
| | أ | مبدأ حفظ الطاقة | 14 |
| | ب | نص المبدأ الأول | 14 |
| | ج | الطاقة الداخلية للنظام $\Delta U$ | 14 |
| II-4 | | الانثالبية (H) | 15 |
| III | | سلسلة تمارين المبدأ الأول للترموديناميك | 16 |

| | | |
|---|---|---|
| VI | حلول مقترحة | 17 |
| | **الفصل: 03 تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك** | |
| I | الكيمياء الحرارية | 21 |
| أ | التفاعلات الطاردة للحرارة | 21 |
| ب | التفاعلات الماصة للحرارة | 21 |
| II | أنتالبي التفاعل (H) | 21 |
| III | علاقة كرشوف | 22 |
| VI | العلاقة بين $\Delta U$ و $\Delta H$ | 22 |
| V | سلسلة تمارين تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك | 23 |
| IV | الحلول المقترحة | 25 |
| | **الفصل :04 المبدأ الثاني للترموديناميك** | |
| I | مقدمة | 28 |
| II | الأنتروبي (S) | 29 |
| III | حساب التغير في الانتروبي | 30 |
| IV | سلسلة تمارين المبدأ الثاني للترموديناميك | 33 |
| V | الحلول المقترحة | 34 |
| | **الفصل :05 المبدأ الثالث للترموديناميك** | |
| I | القانون الثالث للترموديناميك | 37 |
| 1-II | تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية | 37 |
| ا | التغير في الأنتروبي القياسي($\Delta S°$) | 37 |
| ب | طاقة جيبس الحرةGibbs Free Energ | 37 |
| 2-II | الطاقة الحرة والتوازن الكيميائي | 38 |
| III | سلسلة تمارين المبدأ الثالث للترموديناميك | 39 |
| IV | حلول مقترحة | 40 |

# الفصل: 01
# النظام الترموديناميكي والغازات

# النظام الترموديناميكي والغازات

**I-1 تعريف علم الترموديناميك:**

هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية التي تختص بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية، من خلال دراسة العلاقات الكمية بين الحرارة و الأشكال المختلفة للطاقة و تهتم بوصف المادة بدلالة الخواص الفيزيائية V،T ،P.

**I-2 المفاهيم الأساسية في الترموديناميك:**

**I-2-ا تعريف النظام:** هو كمية من المادة التي تتواجد في حيز ما و نقوم بدراستها.

**I-2-ب المحيط:** هو الحيز الذي يحيط و يتبادل معه الطاقة علي شكل حرارة او شغل ويمكن ان يكون حقيقي او وهمي.

**I-2-ج الحدود:** هي الفواصل بين النظام والوسط المحيط.

**I-3 أنواع الأنظمة في الترموديناميك:**

قسمت الأنظمة الى عدة أنواع:

**ا-النظام المفتوح:** هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من الطاقة والمادة مع الوسط المحيط.

**ب-النظام المغلق:** هي الجملة التي لا يمكن لكل من المادة والطاقة ان تنفذان من حد الجملة.

**ج-النظام المعزول:** هي أنظمة لا تتبادل الكتلة او الطاقة مع الوسط المحيط.

**د- النظام المكظوم:** هو الذي يمكنه تبادل أنواع أخرى من الطاقة عدا الحرارة مع الوسط المحيط.

ويقال عن النظام انه **متجانس** إذا كان يحتوي على طور واحد ويقال انه **غير متجانس** إذا احتوى على اكثر من طور. يكون الطور غازيا او سائلا او صلبا اما في حالة الغازات يكون النظام دائما متجانس لان الغازات قابلة للامتزاج مع بعضها. وفي حالة السوائل يكون النظام اما متجانس او غير متجانس حسب قابلية السوائل للامتزاج.

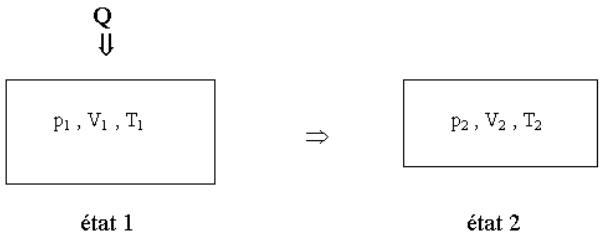
**I-4 خواص النظام:**

يتميز النظام الترموديمكي بعدة خواص ومنها الضغط **P** ودرجة الحرارة **T** والحجم **V** والكتلة **m** ... ويمكن تقسيم الخواص الطبيعية الى قسمين رئيسيين: الخواص الممتدة والخواص المركزة.

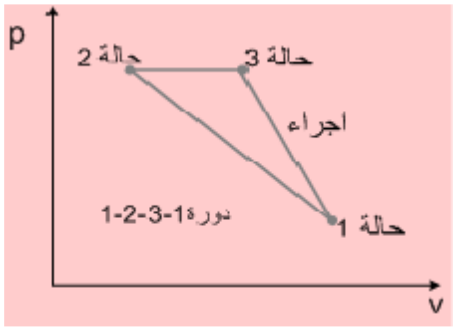
أ -**خواص ممتدة:** تعتمد قيمة الخواص الممتدة على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة، الحجم، السعة الحرارية، الطاقة الداخلية، الانتروبي، الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها.

**ب-خواص مركزة:** وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط، درجة الحرارة.

**I-5 حالة النظام:** تتحدد بواسطة قيم خواصه التي يمكن قياسها ومعرفة قيمة كل منها فاذا تغيرت قيمة احد خواص النظام تتغير بالتالي حالة النظام، واذا كانت حالة النظام ثابتة فان كل خواص النظام تكون ثابتة عند قيم معلومة.



واذا تغيرت حالة نظام معين خلال سلسلة من الإجراءات من حالة ابتدائية حتى تعود الى نفس الحالة فان النظام في هذه الحالة يكون قد اكمل دورة ترموديناميكية كما يوضح الشكل (الدورة 1-3-2-1).




**I-6 العمليات الترموديناميكية:** التغير الذي يطرا في النظام بين الحالة الابتدائية و النهائية بالعملية الترموديناميكية ويطلق على مجموعة الحالات الوسيطة التي يمر بها النظام اثناء العملية مسار العملية. ويمكن تصنيف العمليات التي تحدث بالأنظمة الى نوعين:

**ا- التحول العكوس:** يكون التحول عكوسا إذا كان أمكن عكس اتجاه هذه التحولات عند أي نقطة موضعية او لحظة زمنية لتعود خواص النظام الى حالتها الابتدائية بدون ان يصاحب ذلك أي تغير على البيئة التي تحوي النظام.

**ب- التحول غير العكوس:** تحول تلقائي في اتجاه واحد لا يمكن إيقافه. في الواقع في الكيمياء الحرارية التحولات الحقيقية هي تحولات غير عكوسة.

**I-7 الاتزان الترموديناميكي:**

يمكن تقسيمه إلى ثلاث أنواع:

**أ - الاتزان الميكانيكي:** ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن.

**ب - الاتزان الكيميائي:** ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن.

**ج - الاتزان الحراري:** ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للترموديناميك الذي ينص على: إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فأن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضهما.

يحدث التغير في حالة النظام عند ظروف مختلفة، نلخصها كالاتي:

-**التحول الاديباتيكي** وهي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط.

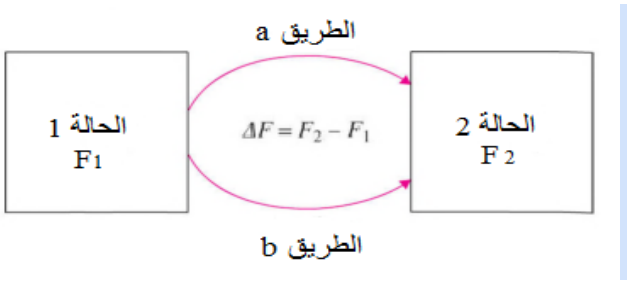
-**التحول الأيزوثيرم T = Cte** هو التحول الذي يحدث عند ثبات الحرارة (T).

-**التحول الآيزوبار P = Cte** هو التحول الذي يحدث عند ضغط ثابت.

-**التحول الآيزوكور V = Cte** هو التحول الذي تحدث عند حجم ثابت.

-**التحول الحلقي** هو التحول الذي يتحرك فيه النظام في شكل حلقي ويرجع لموقعه الأول.

**I-8 دوال الحالة:** هي علاقة رياضية تربط متغيرات الحالة (ممتدة أومركزة) لنظام ترموديناميكي، مثال: الطاقة الداخلية(U) ، [kJ]) الانتالبي (H ، [kJ])، إنتروبي (S، [kJ / K]). دوال الحالة واسعة النطاق وتنوعها، أثناء التحول، يعتمد فقط على الحالة الأولية والنهائية للنظام وليس على المسار المتبع (الطريقة التي يمر بها النظام من الحالة الأولية إلى نهائي.




و نكتب : $\Delta F = \int_1^2 dF = F2 - F1$

ويكون dFعبارة عن تفاضل تام لدول الحالة مثل الطاقة الداخليةdU ، الأنتالبيdH ، الأنتروبيdS .

**الطاقة**(E) الطاقة هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل المادة. ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة (E) والمادة ممثلة بكتلتها (m)كما يلي:

$$E = w$$
$$= F \times d$$
$$= m \times a \times d$$
$$= m \times d \times (v / t)$$
$$= m \times V \times (d/t)$$
$$= m \times V \times V = m \times V^2$$

أي أن الطاقة تساوي حاصل ضرب كتلة المادة في مربع سرعة هذه المادة، وهي تشابه معادلة آينشتاين التي حدد فيها أن طاقة الجسم الذي يتكون منه الضوء والمسمى بالفوتون (E) تساوي حاصل ضرب كتلته في مربع سرعته التي تساوي سرعة الضوء .

$$E = m \times C^2$$

من الناحية الميكانيكية تقسم الطاقة لنوعان:

أ - **الطاقة الحركية** (K. E) ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m)

وعلى سرعته v وتساوي: $K E = 1/2\ m V^2$

**ب - الطاقة الوضعية** (P. E)ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم

(m) وعلى تسارعه (a) والمسافة التي يقطعها (d) .

$$P \times E = m \times a \times d$$

كل صور الطاقة لها الوحدات $Mass \times (length)^2 / (Time)^2$

أي كتلة x (المسافة )$^2$ / (الزمن )$^2$ وعليه يمكن أن تكون الطاقة بوحدة الايرج Erg أو بوحدة الجول Joule أو السعر الحراري Calory.

وحدة الطاقة في النظام ( cgs ) وهو فرنسي الأصل ويعني (cm . gram. sec) هي الايرج ويعرف بأنه مقدار الشغل المبذول عندما تعمل قوة مقدارها واحد داين لمسافة قدرها سنتمتر واحد;الداين هو القوة التي تعطي عجلة مقدارها $1.0\ cm / sec^2$ لجسم كتلته 1g .العلاقات بين الوحدات.

$$1\ Calory = 4{,}18\ J$$

$$1\ Joule = 10^7\ erg$$

$$1\ Atom = 24{,}23\ cal = 101{,}3\ J$$

ج - السعة الحرارية: تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m) درجة مئوية واحدة. وحدة السعة الحرارية جول / م (J / C°)

د - الحرارة النوعية: تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة الحرارة النوعية جول / جم م (J / g.C°)

ه - السعة الحرارية المولارية: هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية. ووحدتها جول / مول (J / mol.C°)

بالنسبة للماء: السعة الحرارية المولارية هي السعة الحرارية لعدد 18 g من الماء وتساوي:

$$18 \times 4.18 = 75{,}3\ J / mol$$

**II– قانون الغازات المثالية :**

يتكون الغاز بصفة عامة من جزيئات موجودة في تحرك دائم، طاقته الداخلية عبارة عن مجموع طاقة حركة الجزيئات، طاقة دوران الجزيئات وطاقة اهتزاز الجزيئات حول روابطها.

## II–ا الغاز المثالي:

الغاز المثالي يتكون من جسيمات لها حجم مهمل تتصرف ككرات مرنة (غاز احاذي الذرة) او غاز عديد الذرات، وتتحرك بشكل عشوائي متصادمة مع بعضها البعض ومع جدران وسطها. يفترض انه لا وجود لأي قوى بين الجزيئات.

## II–ب الغاز الحقيقي:

يعتبر جزيئات هذا الغاز في حالة تكثف لاسيما عند ضغط كبير. تكو ن الجزيئات حجما معتبرا نسبيا ويلزم اخده بعين الاعتبار، وأيضا تصادم الجزيئات فيما بينها يكون ضغط داخلي يضاف لضغط الغاز على جدران الاناء.

### II-1 قانون أفوغادرو :

الحجوم المتساوية للغازات المختلفة التي لها درجة الحرارة نفسها والضغط نفسه فإنها تحتوي على العدد نفسه من الجزيئات.

كتلة الغاز المثالي استنادا الى أفوغادرو تتناسب طردا مع الكتلة المولية له: $V \alpha n$

### II-2 قانون بويل- ماريوط:

عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسب عكسي مع الضغط (PV=const), P1 x V1 = P2 x V2

$$V \alpha 1/P$$

### II-3 قانون شارل:

عند ثبات الحجم النوعي يتناسب ضغط الغاز المثالي طردا مع درجة الحرارة : $\frac{P2}{P1} = \frac{T2}{T1}$

### II-4 قانون غي لوساك:

عند ثبات الضغط يتناسب حجم الغاز المثالي طردا مع درجة الحرارة. $\frac{V1}{T1} = \frac{V2}{T2} = \frac{V}{T} = Const$

### II-5 معادلة الحالة للغازات المثالية:

معادلة الحالة (معادلة كلايبرون): هي العلاقة ما بين المتغيرات الحرارية الثلاث (P,V,T) الضغط و الحجم و درجة الحرارة :

$$\mathbf{P \times V = n \times R \times T}$$

حيث: P : ضغط الغاز (atm) او (Pa) ; V : الحجم ( $m^3$) او (l) ; T : درجة الحرارة( K ) ; n : عدد مولات الغاز (mol) و R:ثابت الغازات المثالية في نظام SI ، ويكون الضغط بوحدة الباسكال ($1pa=1\ N/m^2$) والحجم بوحدة المتر المكعب، وحاصل ضرب P x V بوحدة N x m او بوحدة الجول وقيمة الثابت R هو : R=8,314 J/mol.k

واذا كان الضغط بوحدة الضغط الجوي و الحجم بوحدة اللتر ($1L = 10^3\ cm^3 = 10^{-3}\ m^3$)، فان R تكون على الحو التالي:

. $R = 0,082\ L \times atm/mol \times K°$

## II-6 قانون دالتون للضغوط الجزئية:

الضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج يدعى الضغط الجزئي والضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية لكل غاز في المزيج. وبإمكان التعبير عن هذه المعادلة العروفة بقانون دالتون للظغوط الجزئية بالمعادلة التالية:

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots \quad P_i = \chi_i \times P_T \quad P_t = \Sigma P_i$$

حيث:

$$\chi i = \frac{ni}{nT}$$

حيث $ni$: هو عدد مولات الغاز ، $P_i$: الضغط الجزئي المناسب للمكون الغازي الموجد في الخليط

$\chi_i$ : الكسر المولي.

## III-سلسلة التمارين

## مدخل الترموديناميك

### تمرين 1:

احسب قيم ثابت الغاز المثالي (R) وحدد قيمته في الشروط النظامية عند التعبير عنه:

1- $L.\ atm.mol^{-1}.\ K^{-1}$.

2- $J.\ mol^{-1}.\ K^{-1}$

3- $cal.\ mol^{-1}.K^{-1}$.

### تمرين 2:

عند ضغط كمية من غاز $CO_2$ في إناء سعته 20 L بمقدار 190 cmHg عند درجة الحرارة 5 $C^o$- فاحسب ما يلي:

ا- عدد المولات

ب- الكتلة بالجرام

ج- عدد الجزئيات

علماً بأن: $O = 16\ ,\ C = 12\ ,\ R = 0{,}0821\ L.atm\ /mol\ K$

2- احسب الكتلة المولية لغاز إذا كان 10 g منه تشغل حيزاً مقداره 0.75 L عند درجة قدرها 40$C^o$ وضغط قدره 2 atm.

### تمرين 3:

مصباح وزنه 30.2g عندما يكون فارغاً من الهواء ووزنه 30.6 g عندما يملأ بغاز $N_2O$ بينما يكون وزنه 270 g عندما يملأ بالماء وعند درجة حرارة 15 $C^o$ وضغط 740 mmHg بافتراض أن سلوك الغازات مثالي.

**1.** احسب الوزن الجزيئي للغاز $NO_2$ عملياً وقارنه بالوزن الجزيئي نظرياً؟

علماً بأن كثافة الماء ($1\ g/cm^3$) و ($R = 0{,}0821\ L.atm\ mol^{-1}\ K^{-1}$) والكتل الذرية: ( $N = 14, O = 16$ )

**2.** خليط يتكون من 0,495 g من الغاز (A) الذي وزنه الجزيئي 66 g/mol و 0,182 g من الغاز B والذى وزنه الجزيئي 45,5 g/mol وأن الضغط الكلي لهما هو 76,2 cm.Hg احسب الضغط الجزئي للغازين؟

**3.** 100 g من خليط من غازي النيتروجين والميثان يحتوي على 31,014 % وزناً من النيتروجين ويشغل حجماً مقداره 0,99456 L عند ضغط محدد وفي درجة 50 $C^o$ احسب الضغط الجزئي لكل غاز والضغط الكلي للخليط.

## VI- حلول مقترحة:

**التمرين 1:**

* حساب قيمة الثابت للغازات المثالية:

في الشروط النظامية لدينا:

1mol; V= 22,4 L ;T = 273 K; p = 1atm = 1,01325 x $10^5$ Pa

باستعمال معادلة الغازات المثالية P x V= n x R x T :

1- الثابت R ب L.atm/mol.K

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1atm \times 22,4L}{1mol \times 273\ K}$$ R= 0,082 L.atm/mol.

2- الثابت R ب في جملة الوحدات الدولية (SI):

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1,01325\ x\ 10^5\ N.m^{-2} \times 22,4\ x\ 10^{-3} m^3}{1mol\ x\ 273\ K}$$ R= 8,314J/mol.k

3- الثابت R ب Cal/mol.K

1Cal = 4,18J ⇒ R= $\frac{8,314}{4,18}$ R ≈ 2cal / mol.k

**التمرين 2:**

نحول وحدات الضغط الى ( atm ) و الحرارة الى (K)

$$P = \frac{190mmHg}{760mmHg/atm} = 0,25\ atm$$ T=(-5°C+273) = 268K

1- حساب عدد المولات $n$:

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0,25atm)x(20L)}{(0,082\ L.atm/mol\ .K).(268K)}$$

n = 0,227 mol

2- حساب الكتلة m ب $g$:

$$Mw(CO_2) = (12+16x2) = 44$$

$$M(CO_2) = n \times Mw$$

$$m(CO_2) = 0,227 \times 44$$

$$m(CO_2) = 9,98g$$

3- حساب عدد الجزئياتN:

$$n = \frac{N}{NA}$$

$$N = n \times N_A$$

$$N = 0,227\ mol \times 6,023 \times 10^{23}\ molecules.mol^{-1}$$

$N = 1,36 \times 10^{23}$ جزيء (molecules).

2- حساب الكتلة المولية Mw:

$$PV = nRT = \frac{m}{Mw}RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV}RT \qquad Mw = \frac{10\ g\ x\ 0,082\frac{L.atm}{mol.K}\ x\ 313\ K}{2\ atm\ x\ 3\ L}$$

$$Mw = 42,77\ g/mol$$

**التمرين 3:**

1– نحسب أولاً وزن الغاز $N_2O$ وذلك بالفرق بين وزن المصباح الفارغ ووزن المصباح وهو مليء بغاز $N_2O$:

$$mN_2O = 30,6 - 30,2$$
$$mN_2O = 0,4g$$

– ووزن الماء الذي ملء به المصباح يساوي:

$$M(H_2O) = 270-30,2$$
$$m(H_2O) = 239,8\ g$$

– نستفيد من ملأ المصباح بالماء في معرفة حجمه من خلال العلاقة بين الوزن والحجم والكثافة:

$$dH_2O = \frac{m}{V} = 1\ g.Cm^3$$

$$V = \frac{m}{d} \qquad \Rightarrow V = 239,8\ Cm^3$$

– بالتالي يمكن معرفة الوزن الجزيئي للغاز من خلال القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{mRT}{Mw}$$

$$Mw = \frac{mRT}{PV}$$

$$Mw = \frac{(0,443g)X(0,082L.\frac{atm}{mol.K})X(15+273)K}{(\frac{740}{760})X(\frac{239,7659Cm3}{1000\ Cm3/L})}$$

$$Mw = 44,87\ g/mol$$

– للتأكد من هذا الجواب نوجد الوزن الجزيئي نظرياً من خلال مجموع الكتل الذرية:

$$Mw(N_2O) = (2 \times 14) + 16 = 44\ g/mol$$

ونلاحظ أن القيمتين التجريبية (العملية) والنظرية متقاربة.

2– نحسب أولا وزن غاز النتروجين والميثان وفقاً لنسبتهما كما يلي:

– نحسب عدد المولات:

$$m(N_2) = \left(\frac{31,014\%}{100\%}\right) x100g = 31,014g$$
$$m(CH_4) = \left(\frac{100-31,014}{100}\right) x100g = 68,986g$$
$$n(N_2) = \frac{m}{Mw} = \frac{31,014}{2x14} = 1,108\ mol$$
$$n(CH_4) = \frac{m}{Mw} = \frac{68,986}{12+4} = 4,312\ mol$$

– بتطبيق القانون (PV= nRT) يمكن حساب ضغط كل غاز على حدة كمايلي:

$$n(N_2) = 1,108\ mol$$

$$P(N_2) = \frac{n \times N2 \times RT}{V}$$
$$P(N_2) = \frac{(1,108mol)x(0,082\ L.\frac{atm}{mol.K}.)(150+273)K}{0,99456L}$$

$$P(N_2) = 38,69\ atm$$

– يحسب ضغط غاز الميثان بنفس الطريقة:

$$n(CH_4) = 4,312\ mol$$

$$P(CH_4) = N_{CH4} \times R \times T$$

$$P(CH_4) = \frac{n(CH4)xRxT}{V}$$
$$P(N_2) = \frac{(4.312mol)x(0.082\ L.\frac{atm}{mol.K}.)(150+273)K}{0.99456L}$$

$$P(CH_4) = 150,570atm$$

– لحساب الضغط الكلي للغاز في الوعاء فإنه يمكن إتباع إحدى طريقتين:

الطريقة الأولى:

بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية والذي ينص على أن الضغط الكلي للغازات في وعاء يساوي مجموع الضغوط الجزئية لتلك الغازات:

$$P(N_2) = 38,69\ atm$$
$$P(CH_4) = 150,570\ atm$$
$$P_t = PN_2 + PCH_4$$
$$P_t = 38,69+150.570$$
$$P_t = 189,260\ atm$$

**الطريقة الثانية:**

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية باستخدام عدد المولات الكلي ($n_t$):

$$n(N_2) = 1{,}108 \text{ mol}$$

$$n(CH_4) = 4{,}312 \text{ mol}$$

$$n_t = nN_2 + NCH_4$$

$$n_t = 1{,}108 + 4.312$$

$$n_t = 5{,}42 \text{ mol}$$

**بتطبيق القانون العام للغازات المثالية:**

$$n_t = 5{,}42 \text{ mol}$$

$$P_t \times V = n_t \times R \times T$$

$$P_t = \frac{(5{,}42\text{mol}) x \left(0{,}082 L.\frac{atm}{mol.K}\right) x\ (150+273) K}{0{,}99456}$$

$$P_t = 189{,}260 \text{ atm}$$

– نوجد أولاً عدد المولات ومنه ونوجد الكسر المولي لكل غاز:

$$n_A = \frac{mA}{MwA} = \frac{0{,}495}{66} = 0{,}0075\text{mol}$$

$$n_B = \frac{mB}{MwB} = \frac{0{,}182}{45{,}5} = 0{,}004\text{mol}$$

$$n_t = 0{,}0075 + 0{,}004 = 0{,}0115\text{mol}$$

$$X_A = \frac{nA}{nt} = \frac{0{,}0075}{0{,}0115} = 0{,}6520$$

$$X_B = \frac{nB}{nt} = \frac{0{,}004}{0{,}0115} = 0{,}3480$$

– لحساب الضغط الجزئي للغاز A نتبع العلاقة التالية:

$$P_A = X_A . P_t$$

$$P_A = 0{,}6520 \text{ X } 1\text{atm}$$

$$P_A = 49{,}680$$

– بنفس القانون نحسب الضغط الجزئي للغاز B:

$$P_B = X_B . P_t$$

$$P_B = 0{,}3480 \text{ X } 1 \text{ atm}$$

$$P_B = 26{,}520 \text{ atm}$$

– للتأكد من أن الضغوط الجزئية المحسوبة صحيحة فإننا نقوم بجمع هذه الضغوط:

$P_A = 49,680$

$P_B = 26,520$

$P_t = PA + PB$

$P_t = 49,680 + 26,520$

$P_t = 76,2$ atm

ونلاحظ أن المجموع الكلي المحسوب يساوي الضغط الكلي الوارد في المسألة.

# الفصل: 02
# المبدأ الأول للترموديناميك

## المبدأ الأول للترموديناميك

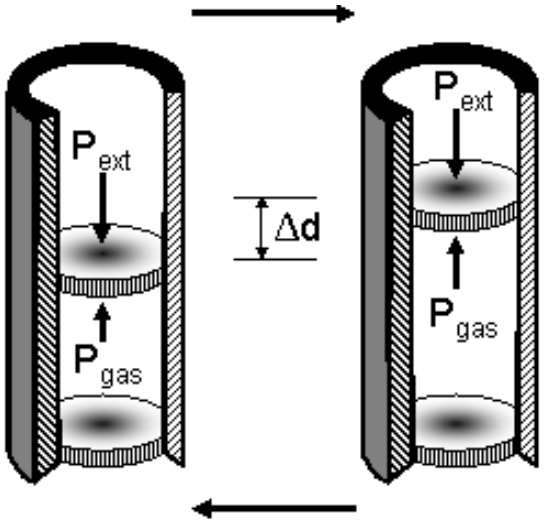
### II-1 العمل: (w)

يعرف العمل الميكانيكي بانه حاصل ضرب القوة في الازاحة او الضغط في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز (w)

$$W = F \Delta L \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

هنالك مفهومان يجب أن نميز بينهما وهما أن يتم انجاز عمل (على) النظام أو أن النظام ينجز عملاً، الحالة الأولى وتشمل القيام بضغط غاز في نظام معزول فإن إمكانية النظام على انجاز شغل ستزداد وبذلك فإن طاقة النظام ستزداد في حين أنه عندما ينجز النظام عملاً (مثل تمدد الغاز داخل اسطوانة) فإن طاقة النظام ستختزل كما أن استطاعة النظام على انجاز عمل ستختزل أيضاً. الشكل 3-4 يوضح الفرق بين المفهومين.

النظام ينجز عملاً




عمل ينجز على النظام

**شكل 4 الفرق مابين انجاز عمل على النظام وانجاز العمل من قبل النظام**

**II-2 كمية الحرارة (Q):** كمية الحرارة بالنسبة لأي نظام مع الوسط الخارجي كامتصاص حرارة من الوسط الخارجي، او طرحها اليه. حيث من اجل تحول صغير فان كمية الحرارة **dQ**

تمثل كمية الحرارة التي يفقدها او يكتسبها النظام، سواء بانضغاط او تمدد : $\delta Q = C.dT$

**dt:** يمثل التغير في درجة الحرارة

**C:** السعة الحرارية ($J.K^{-1}$).

**δQ**: الحرارة العنصرية.

## II-3 المبدأ الأول للترموديناميك:

### أ- مبدأ حفظ الطاقة:

في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلية للنظام ثابتة.

هذا القانون هو مبدأ حفظ الطاقة "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث"، وهذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول تساوي الصفر. ومعنى ذلك أنه كلما اختفت صورة من صورالطاقة تظهر صورة أخرى مساوية في المقدار، ويمكن التعبير عنه رياضيا بالعلاقة الآتية:

$$\Delta U = Q + W$$

حيث $Q$ هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يحررها، و$W$ هو العمل المبذول من النظام أو عليه، $\Delta U$ هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام. يمكن أن نفهم من المعادلة السابقة أن مختلف صور الطاقة يمكن أن يتحول بعضها إلى البعض الآخر مثل الحرارة والعمل، حيث الطاقة الكلية لنظام معزول تكون محفوظة خلال تطور النظام $(E_t=0)$. فعندما يمتص النظام كمية من الحرارة فإنه يستطيع استغلالها في بذل عمل ضد الوسط المحيط أو في رفع طاقته أو القيام بالأمرين معا.

### ب- نص المبدأ الأول:

في أي عملية يتم من خلالها انتقال النظام من حالة توازن ابتدائية A إلى حالة توازن نهائية B فإن مجموع كميات الحرارة والعمل الذي يتلقاه النظام لا يتعلق بالمسار المتبع خلال تحول النظام، وإنما يتعلق فقط بالحالة الابتدائية والحالة النهائية. وعلى هذا الأساس يدعى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

### ج -الطاقة الداخلية للنظام $\Delta U$:

لنفرض أن نظاما مغلقا يتطور من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B عبر المسارين (1) و (2) ثم العودة إلى الحالة الابتدائية A عبر المسار(3) . يمكن أن نعبر عن العمل والحرارة الذين يتلقاهما النظام من أجل كل مسار متبع حيث:

المسار(1) من A إلى B لدينا : $W_1 + Q_1$

المسار(2) من A إلى B لدينا: $W_2 + Q_2$

المسار(3) من A إلى B لدينا: $W_3 + Q_3$

تطبيق المبدأ الأول (مبدأ حفظ الطاقة) على التحول من A إلى B يتم من خلال المسار(1) أو المسار(2) ثم العودة من B إلى A من خلال المسار(3) يسمح بكتابة:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$
$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

ومنه نستنتج أن:

$$W + Q = \text{constante}$$

إن المجموع $(W+ Q)$ لأي تحول يتم في نظام مغلق تكون له نفس القيمة وهذا مهما كان المسار المتبع وأنه يتعلق فقط بنقطة البداية ونقطة النهاية. يدعى المجموع $(W+ Q)$ بالطاقة الداخلية والتي يرمز لها بالرمز U وهي دالة حالة. ونكتب:

$$W+ Q = (U_B - U_A) = (U_f - U_i)$$
$$dU = dQ + dW$$

الطاقة الداخلية عبارة عن مجموع أنواع طاقة الجزيئات التي تشكل النظام: كالطاقة الكامنة، والطاقة الحركية، وطاقة الدوران، وطاقة الاهتزاز، إلخ.... .

**4-II الانثالبية (H) :**

من اهم تطبيقات القانون الأول للديناميكا الحرارية حساب التغير في الانثالبي يرمز لها ب(**H**) وهي الحرارة المتبادلة خلال تحول يجري عند ضغط ثابت. حيث: $\Delta H = Qp = m.\ Cp\ .\Delta T$. وهي دالة الحالة التي تم تعريفها سابقا. والتغير في الانثالبي هام جدا في تحديد الحرارة الذي يجب اضافته او نزعه من مفاعل ما:

$$H = U + PV$$

- العلاقة بين **ΔH** و **ΔU** في الغاز المثالي**:**

لدينا $H = U + P.V$ $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g\ .R.T$ او $Q_p = Qv + \Delta n_g\ .R.T$

حيث هو مقدار التغير في عدد مولات الغاز الابتدائية و النهائية

$$\Delta ng = \sum n_{\text{المتفاعلات}} - \sum n_{\text{النواتج}}\ .$$

- علاقة " ماير **Mayer**": وهي العلاقة بين **Cp** و **Cv** حيث: $Cp - Cv = R$ $(\frac{Cp}{Cv} = \gamma)$

## III- سلسلة التمارين
## المبدأ الأول للترموديناميك

**التمرين 1:**

نعتبر 2 mol من ثنائي الأزوت نعتبره غاز مثالي، مضغط من 1 atm الى 10 atm عند درجة حرارة 20 C° . احسب العمل المتبادلة مع الوسط الخارجي للغاز في الحالتين التاليتين:

1- تحول عكوس
2- تحول غير عكوس

$R = 8,31\ J.\ K^{-1}.mol^{-1}$

**تمرين 2:**

عند درجة حرارة ثابتة، اكتسب غاز كمية حرارة مقدارها (25 J) فتمدد الغاز وبذل شغلاً على المحيط مقداره 100 J:

(أ) احسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

(ب) احسب التغير في الطاقة الداخلية للمحيط.

**تمرين 3:**

يتمدد غاز مثالي من حجم 15 L إلى 25 L ، وكان الضغط النهائي هو 2 atm احسب:

أ- الشغل بوحدة (L.atm)

ب- الشغل بوحدة الجول (J)

ج- ما دلالة إشارة قيمة الشغل

**تمرين 4:**

يتمدد مول من غاز مثالي خلال تحول عكوس ثابت درجة الحرارة من الحالة 1 ( 298°K ، 5 atm) إلى الحالة 2 (1atm,T2°)

-أحسب درجة الحرارة النهائية T2

-التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U$

-العمل المنجز من طرف الغاز W.

-كمية الحرارة خلال التفاعل Q.

-التغير في الانثالبي $\Delta H$.

## VI- حلول مقترحة

**تمرين 1:**

1. انضغاط عكوس متساوي درجة الحرارة لغاز مثالي: تكون الجملة في حالة توازن مع المحيط الخارجي و منه في كل لحظة p = nRT/V اثناء الانضغاط: V2< ,V1 P1 < P2 وبالتالي:

$$\Rightarrow W_{rev}\ 1\rightarrow 2 = -\int_{V1}^{V2} PdV = -\int nRT\frac{dV}{v}$$

$$= -nRT\int \int_{V1}^{V2}\frac{dV}{v}$$

$$W_{rev}\ 1\rightarrow 2 = -nRT\ ln\ \frac{V2}{V1}$$

$$W_{rev}\ 1\rightarrow 2 = -nRT\ ln\frac{P1}{P2}$$

$$\Rightarrow W_{rev}\ 1\rightarrow 2 = -2\times 8{,}31\times 293\ ln\frac{1}{10} = 11\ 212{,}806\ J$$

$$W_{rev}\ 1\rightarrow 2 = 11\ 212{,}806\ J$$

**2** انضغاط غير عكوس متساوي درجة الحرارة لغاز مثالي :

نرفع الضغط الخارجي بشكل فجائي الى P2=10 atm، P2 > P1 علما ان: P2 = Pext = 10 atm

$$\Rightarrow W_{irrev\ 1\rightarrow 2} = -\int_{V1}^{V2} p_2 \times dV$$

في حالة التوازن 2 يكون P2 ثابتا :

$$\Rightarrow W_{irrev\ 1\rightarrow 2} = -p_2\ (V_2 - V_1) = -\frac{nRT}{V2}\quad (V_2 - V_1)$$

$$= -nRT\ (1 - \frac{V1}{V2}\ )$$

$$\Rightarrow W_{irrev\ 1\rightarrow 2} = nRT\ (\frac{P2}{P1} - 1\ )$$

$$W_{irrev\ 1\rightarrow 2} = 2\times 8{,}31\times 293\ (\frac{10}{1} - 1)$$

$$Wirrev\ 1\rightarrow 2 = 43\ 826{,}94\ J$$

$$|W|_{irrev} > |W|_{rev}$$

**تمرين 2 :**

**(أ) حساب التغير في الطاقة الداخلية للنظام:**

نتبع العلاقة التالية:

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

ولكن هذه العلاقة لا يمكن تطبيقها هنا بسبب أن التغير في الحجم والضغط غير معلومين، ولكن حاصل ضربهما وهو الشغل معلوم، لذلك نطبق العلاقة:

$$\Delta U = Q - W$$

*(Q) هي كمية الحرارة، ونظراً لأن النظام اكتسبها فتكون قيمتها بالموجب (Q = +25 J)

* (w) الشغل، ونظراً لأن الغاز تمدد وبذل شغلاً على المحيط فإن قيمته (w = -100 J)

* بالتعويض بهذه القيم نحصل على التغير في الطاقة الداخلية للنظام كما يلي:

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = (+25) + (-100\ J)$$

$$\Delta U = -75\ J$$

* بما أن قيمة الطاقة الداخلية بالسالب، فإن هذا يعني أن الطاقة الداخلية للنظام قلت بمقدار 75 J

**(ب) حساب التغير في الطاقة الداخلية للمحيط:**

* في هذه الحالة فإن إشارات كمية الحرارة والجول هي بعكس ما أعطى للنظام في الفقرة (أ)

* حيث نطبق العلاقة:

$$\Delta U = Q + W$$

* (q)هي كمية الحرارة التي فقدها المحيط (اكتسبها) النظام، وتكون قيمتها بالسالب q = -25 J

* (w) هو الشغل الذي اكتسبه المحيط (بذله النظام)، وبالتالي فإن إشارته تكون موجبة w = +100 J

*بالتعويض بهذه القيم نحصل على التغير في الطاقة الداخلية للمحيط كما يلي:

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = (-25) + (+100\ J)$$

$$\Delta U = +75\ J$$

* نلاحظ أن قيمة التغير في الطاقة الداخلية للمحيط بالموجب، وبالتالي فإنها زادت بمقدار (100 J) وكلا الإجابتين في الفقرتين (أ) و (ب) تؤيدان قانون حفظ الطاقة، حيث أن النظام فقد (100 J) من طاقته واكتسبها المحيط.

**تمرين 3:**

لحل هذا التمرين نتبع العلاقة:

$$w = -P \times \Delta V$$

$$w = -P \times (V_2 - V_1)$$

أ- حساب الشغل بوحدة L.atm

$$w = -P \times (V_2 - V_1)$$
$$w = -2 \times (25-15)$$
$$w = -20 \text{ L .atm}$$

ب- حساب الشغل بوحدة الجول (J) : 1 L.atm = 101,3 J

$$w = -P \times \Delta V$$
$$w = -P \text{ atm} \times 10 \text{ L} \times \left(\frac{101,325 \text{ J}}{1 \text{ L.atm}}\right)$$
$$w = -2026,5 \text{ J}$$

أما قيمة الشغل السابقة بوحدة الكيلوجول kJ هي:

$$w = -2026,5 \text{ J} \times \left(\frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}}\right)$$
$$w = -2,0265 \text{ KJ}$$

أي لتحويل الجول الى وحدة الكيلو جول نقسم على 1000

(ج) إشارة قيمة الشغل هنا بالسالب مما يعني أن النظام فقد شغلاً (بذل شغلاً) على المحيط (ضد المحيط).

**تمرين 4:**

1- $T_2 = T_1 = 298$ K => T= Cste => تحول تحت درجة حرارة ثابتة

2- باستعمال العلاقة $\Delta U = n.C_v.\Delta T$ و

ولدينا $(\Delta T = 0)$ => $\mathbf{\Delta U = 0}$

3- حساب العمل المنجز من طرف الغاز

$W = \int -PdV$ et T= Cste => $W = nRT.\ln(P_2/P_1)$ => $W = 1\text{mol}.8,31.298.\ln(1/5) = \mathbf{-3985,6\ J}$

4- كمية الحرارة خلال التفاعل Q:

$\Delta U = W + Q$ , $\Delta U = 0$ => $Q = -W = \mathbf{3985,6\ J}$

5- حساب التغير في الانثالبي :

$\Delta H = n.C_p.\Delta T$ et $(\Delta T = 0)$ => $\mathbf{\Delta H = 0}$

# الفصل 03:
# تطبيقات المبدأ الأول
# في الترموديناميك

# الفصل الثالث:
# تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك

## I- الكيمياء الحرارية :

"تختص الكيمياء الحرارية بدراسة انتقال الطاقة الحرارية التي تصاحب التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية"وتقسم التفاعلات الكيميائية الى قسمين:

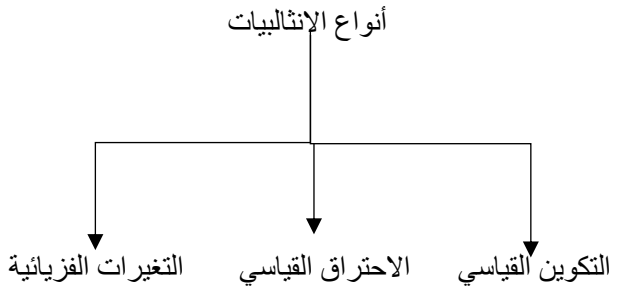
**أ-التفاعلات الطاردة للحرارة:** وهي التفاعلات التي تقدم حرارة للوسط الخارجي. وتكتب كمية الحرارة في معادلة الفاعل الى جانب النواتج

متفاعلات ⟷ نواتج + Q

ب-**التفاعلات الماصة للحرارة:** هذه التفاعلات تستقبل او تمتص حرارة للوسط الخارجي. وتكتب الطاقة في التفاعل الى جانب المتفاعلات على الشكل التالي:

نواتج ⟷ متفاعلات + Q

**II- أنتالبي التفاعل (H)**: وهو حرارة التفاعل المقاسة عند ضغط ثابت. فاذا كانت موجبة فالتفاعل الكيميائي او التغير الفزيائي ماصا للحرارة اما إذا كانت الإشارة سالبة فالتفاعل او التغير باعثا للحرارة. وانثالبي التفاعل القياسي $\Delta H_r°$ مقاسة عند ظروف قياسية والتي هي 25° (298k) وضغط 1 atm.




1- انثالبي التكوين القياسي $\Delta H_f°$: هي الحرارة المنبعثة او الممتصة اللازمة لتكوين مول واحد من مركب من عناصره الأساسية في الظروف القياسية.

2- انثالبي الاحتراق القياسي $\Delta H_c°$ : وهو التغير في الحرارة الذي يصاحب احتراق مول واحد من أي مادة حرقا تاما مع الاكسجين.

3- انثالبي التغيرات الفيزيائية : للمادة ثلاث حالات هي الحالة السائلة الحالة الغازية و الحالة الصلبة ويمكن لهذه الحالات ان تتغير من طور الى اخر.

-انثالبي التبخر $\Delta H_{vap}$: هي الحرارة الممتصة و اللازمة لتحويل مول واحد من المادة النقية من حالتها السائلة الى الحالة الغازية.

- انثالبي التكاثف $\Delta H_{cond}$ : هي الحرارة الممتصة و اللازمة لتحويل مول واحد من المادة النقية من حالتها السائلة الى الحالة الغازية.

- انثالبي الانصهار $\Delta H_{fus}$ : هي الحرارة الممتصة و اللازمة لتحويل مول واحد من المادة النقية من حالتها الصلبة الى الحالة السائلة.

- انثالبي التصلب $\Delta H_{solid}$ : هي الحرارة المنبعثة و اللازمة لتحويل مول واحد من المادة النقية من حالة السائلة الى الصلبة.

العلاقة بين انثالبي الانصهار وانثالبي التبلور هي $\Delta H_{solid} = -\Delta Hfus$.

ولحساب انتالبي تفاعل كيميائي نستعمل عدة طرق منها:

**ا- استعمال انتالبيات التشكيل القياسي $\Delta Hf°$ :**

من خلال مبدا الحالة الابتدائية والحالة النهائية يمكن كتابة قانون هيس من اجل التفاعل من الشكل:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

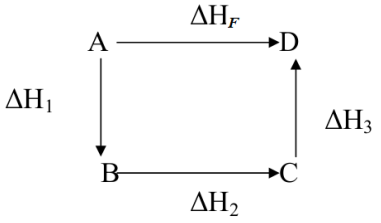
$$\Delta Hr^{\circ}=[c\ \Delta Hf^{\circ}_{(c)} + d\Delta Hf^{\circ}_{(D)}]- [a\ \Delta Hf^{\circ}_{(A)}+ b\Delta Hf^{\circ}_{(B)}]$$

$$\Delta Hr^{\circ}= \sum n_i\ \Delta Hf^{\circ}_{(produits)} - \sum n_i\ \Delta Hf^{\circ}_{(réactifs)}$$

$\Delta Hr^{\circ}$ يرمز لانتالبي التفاعل ، $\Delta H_f{}^{o}$يرمز لأنطالبي التشكل و $\mathbf{n_i}$ عدد المولات.

**ب-استعمال انتالبيات التفاعلات الوسيطية:**

كما موضح في المخطط اذا اخترنا نقطة البداية هي Aو نقطة النهاية هي D فان:




يكتب قانون هيس كالاتي: $\mathbf{\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}$ بصفة عامة: $\mathbf{\Delta H_R} = \sum \Delta H_i$

**ج) باستعمال طاقات الروابط:**

ناخد المثال تكوين الماء نلاحظ ان هناك كسر لرابطتين (H-H) ورابطة (O=O) لاعطاء ذرات معزولة (2O,4H) ، سرعان ما تشكل أربعة روابط جديدة من الشكل متمثلة في جزيئين ماء.

$$2\ (H\text{-}H) + O{=}O \longrightarrow 2(H\text{-}O\text{-}H)$$

**III-علاقة كرشوف:**

لا يتأثر الانطالبي المعياري كثيرا بتغير درجة الحرارة ، باستعمال قانون كرشوف يمكن حساب مقدار هذا التغير حيث يكون تاثير الضغط مهملا.

$$\Delta H°_T = \Delta H°_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp.dT$$

حيث:

$$\Delta Cp = \sum ni.Cp.(Produits) - \sum ni.Cp.(réactifs)$$

بنفس الطريقة يمكن حساب التغيير في الطاقة الداخلية عند درجتي الحرارة $T°K\ ;\ 298°K$ فنجد العلاقة التالية :

$$\Delta U°_T = \Delta U°_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp.dT$$

**VI- العلاقة بين $\Delta U$ و $\Delta H$:** ليكن الان تحول كيميائي او فيزيائي بين اجسام غازية فنصل الى العلاقة التالية:

$$\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_g$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_i\ (Produits) - \Sigma n_i\ (Réactifs)$$

## V- سلسلة تمارين
## تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك

**التمرين 1:**

داخل مسعر حراري سعته الحرارية (C=100 J/K) نقوم بمزج 100 ml من محلول NaOH تركيزه (2 mol/L) مع 100 ml من محلول HCl تركيزه (2 mol/L) ، ارتفعت درجة الحرارة بمقدار 43°C.

إذا علمت أن السعة الحرارية للمحلول: $Cp_{solution} = 4180\ J/Kg.K$ ; $NaOH = 40\ g.mol^{-1}$ ; $HCl = 36,5\ g.mol^{-1}$

- أحسب:
  - الكتلة الإجمالية للمتفاعلات
  - الطاقة المحررة خلال التفاعل
  - الطاقة المحررة بالنسبة لمول من كل متفاعل

**تمرين 2:**

ندخل 1g من Fe السائل عند درجة حرارة 1540 °C و 1,16 g من الجليد عند درجة حرارة 25°C- في مسعر ذي جدران كاظمة. درجة حرارة توازن الجملة هي 100°C تحت ضغط 1atm.

1.إذا علمت أن الماء في الحالة السائلة ، احسب أنثا لبي انصهار الحديد.

2.ما هي كتلة الحديد عند 1540°C الواجب إضافتها للجملة السابقة لتحويل كل الماء إلى بخار عند 100°C وتحت ضغط 1atm.

$Cp_{(H2O)s}$=0,5cal/g.K, $Cp_{(H2O)l}$=1cal/g.K, $\Delta Hfus_{(H2O)s}$=80cal/g.K,

$\Delta Hvap_{(H2O)l} = 540$ cal/g.K,

$Cp_{(Fe)s} = Cp_{(Fe)l} = 0,11$cal/g.K, $Tfus_{(Fe)} = 1536$°C.

**التمـــــرين 3 :**

داخل مسعرحراري سعته الحرارية C = 200 J/K يحتوي على 200 g من الماء عند الدرجة 18 °C نضع قطعة من النحاس كتلتها m = 100 g عند الدرجة 80°C.

إذا علمت أن السعة الحرارية للماء: $Cp_{eau} = 4180\ J/Kg.K$ و درجة حرارة التوازن 20,2 °C

أحسب السعة الحرارية لمعدن النحاس.

**التمـــــرين 4:**

1. أكتب معادلة احتراق مول من البروبان (المتفاعلات و النواتج تكون في الحالة الغازية)
2. أحسب أنطالبي الاحتراق للبروبان باستعمال المعادلات الثلاثة التالية:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $3\ C_{(s)} + 4\ H_{2\,(g)}$ | ==> | $C_3H_{8\,(g)}$ | $\Delta H°_1 = -103,8$ kJ/mol de $C_3H_8$ |
| $C_{(s)} + O_{2\,(g)}$ | ==> | $CO_{2\,(g)}$ | $\Delta H°_2 = -393,5$ kJ/mol de $CO_2$ |
| $H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)}$ | ==> | $H_2O_{(g)}$ | $\Delta H°_3 = -241,8$ kJ/mol de $H_2O$ |

**التمرين 5:**

أحسب طاقة الربط $N\text{-}H$ الموجودة في غاز الأمونياك $NH_3$ بالاعتماد على المعطيات التالية:

$$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1^\circ = -1530kJ$$

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H_2^\circ = -568kJ$$

$$E_{N\equiv N} = 946kJ.mol^{-1}$$

$$E_{H-H} = 436kJ.mol^{-1}$$

# IV- الحلول المقترحة

**التمرين 1:**

1- حساب الكتلة الإجمالية للمتفاعلات

$$m = m_{HCl} + m_{NaOH}$$

$$m = 0,1 \times 2 \times 36,5 + 0,1 \times 2 \times 40$$

$$m = 15,3\ g = 0,0153\ kg$$

2- حساب الطاقة المحررة خلال التفاعل

$$Q = (m.Cp_{solution} + C_{calorimtr}) \times \Delta T$$

$$Q = (0,0153\ kg\ .\ 4180J/Kg \times K + 200\ J/K)\ .\ (43K) = 11350\ J$$

3- حساب الطاقة المحررة بالنسبة لمول من كل متفاعل

$$n_{HCl} = n_{NaOH} = 0,1 \times 2 = 0,2\ mol$$

$$=> Q' = Q/0,2 = 11350/0,2 = 56750\ J$$

**التمرين 2:**

التحولات التي يخضع لها الحديد هي:

ΔH1: توافق تبريد الحديد السائل حتى درجة التجمد

ΔHvap: تجمد الحديد تحت درجة حرارة ثابتة Tf

ΔH2: تبريد الصلب حتى درجة الإتزان

$$\text{Fe (l) } 1540°C \xrightarrow{\Delta H_1} \text{Fe (l) } 1536°C \xrightarrow{\Delta H_{sol} = -\Delta H_{fus}} \text{Fe (s) } 1536°C \xrightarrow{\Delta H_3} \text{Fe (s) } 100°C$$

$$Q_{dég} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$Q_{dég} = m_{Fe}\ C_{P\ Fe(l)}\ \Delta T + m_{Fe}\ \Delta H_{sol} + m_{Fe}\ C_{P\ Fe(s)}\ \Delta T \quad Q_{dég} = m_{Fe}\ C_{P\ Fe(l)}\ \Delta T - m_{Fe}\ \Delta H_{fus} + m_{Fe}\ C_{P\ Fe(s)}\ \Delta T$$

$$Q_{dég} = 1 \times 0,11\ (1536 - 1540) - \Delta H_{fus} + 1 \times 0,11\ (100 - 1536)$$

$$Q_{dég} = -158,4 - \Delta H_{fus}$$

التحولات التي يخضع لها الماء تلخص كما يلي:

$$H_2O_{(s)} - 25°C \xrightarrow{\Delta H_1} H_2O_{(s)}\ 0°C \xrightarrow{\Delta H_2} H_2O_{(l)}\ 0°C \xrightarrow{\Delta H_3} H_2O_{(l)}\ 100°C$$

الحرارة الممتصة كليا ($Q_{abs}$) هي المجموع في مختلف المراحل:

$$Qabs = \Delta H1 + \Delta H2 + \Delta H3$$
$$Qabs = m_{H2O} \times CP_{H2O(s)} \times \Delta T + m_{H2O} \times \Delta Hfus + m_{H2O} \times CP_{H2O(l)} \times \Delta T$$
$$Qabs = m_{H2O} \times [CP_{H2O(s)} \times \Delta T + \Delta Hfus + CP_{H2O(l)} \times \Delta T]$$
$$Qabs = 1,16\ [0,5 \times (0 + 25) + 80 + 1 \times (100 - 0)]$$
$$Qabs = 223,3 \text{ cal}$$

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

$Q_{abs} + Q_{dég} = 0 \Rightarrow 223,3 - 158,4 - \Delta H_{fus\ (Fe)} = 0$
$\Rightarrow \Delta H_{fus\ (Fe)} = 64,9 \text{ cal/g} \approx 65 \text{ cal/g}$

.2.الحرارة اللازم ادخالها في الماء السائل لتبخره:

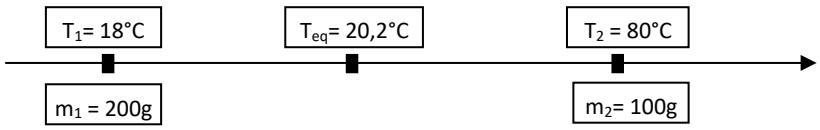
$$H_2O_{(l)}\ 100°C \rightarrow H_2O_{(g)}\ 100°C$$

$Q_{abs} = m_{H2O} \times \Delta H_{vap\ (H_2O\ l)} = 1,16 \times 540$
$Q_{abs} = 626,4 \text{ cal}$

الحرارة المفقودة هي :

$Q_{dég} = m_{Fe} \times [CP_{Fe\ (l)} \times (1536 - 1540) - \Delta Hfus_{\ Fe} + CP_{Fe\ (s)} \times (100 - 1536)]$
$Q_{dég} = m_{\ Fe} \times [0,11 \times (-4) - 65 + 0,11 \times (-1436)]$
$Q_{dég} = -223,4\ m_{Fe}$
$Q_{abs} + Q_{dég} = 0 \Rightarrow [226,4 - 223,4\ m_{Fe}] = 0$ : تكون طبعا
$\Rightarrow m_{Fe} = 626,4/223,4$
$m_{Fe} = 2,8 \text{ g}$

**التمرين 3:**




$Q_{\text{مكتسبة}} = Q_{\text{المحررة}} \Rightarrow (m_1 \times Cp_{eau} + C_{calorimtr}).\Delta T_1 = m_2 \times \mathbf{Cp_{cuivre}}.\Delta T_2$

$\Rightarrow (m_1.Cp_{eau} + C_{calorimtr}) \times (T_{eq} - T_1) = m_2.\mathbf{Cp_{cuivre}}.x\ (T_2 - T_{eq})$

$\Rightarrow (0,2kg.4180J/kg.K + 200J/K).(293,2K - 291K)$

$= (0,1kg.\mathbf{Cp_{cuivre}}) \times (353K - 293,2K) \Rightarrow Cp_{cuivre} = \mathbf{381\ J.Kg^{-1}.K^{-1}}$

**التمرين 4:**

$$C_3H_{8\,(g)} + 5O_{2\,(g)} \rightarrow 3CO_{2\,(g)} + 4H_2O_{\,(g)}$$

| | |
|---|---|
| $3\,C_{(s)} + 4\,H_{2\,(g)} \Longrightarrow C_3H_{8\,(g)}$ | $\Delta H°_1 = -103{,}8$ kJ/mol de $C_3H_8$ |
| $C_{(s)} + O_{2\,(g)} \Longrightarrow CO_{2\,(g)}$ | $\Delta H°_2 = -393{,}5$ kJ/mol de $CO_2$ |
| $H_{2\,(g)} + 1/2\,O_{2\,(g)} \Longrightarrow H_2O_{\,(g)}$ | $\Delta H°_3 = -241{,}8$ kJ/mol de $H_2O$ |
| $C_3H_{8\,(g)} + 5O_{2\,(g)} \rightarrow 3CO_{2\,(g)} + 4H_2O_{\,(g)}$ | $\Delta H°_r = 3\Delta H°_2 + 4\Delta H°_3 - \Delta H°_1 \Rightarrow \Delta H°_r =$ **-2043,9 kJ/mol** |

**التمرين 5:**

$$N_2 + 3\,H_2 \xrightarrow{\Delta H_R} 2\,NH_3 \qquad \Delta H_r = 2.\,\Delta H_f^{\circ}\,(NH_3)$$

$\Delta Hr = \sum El\,(produits) - \sum El\,(réactifs)$

$\Delta Hr = 2.\,\Delta Hf°\,(NH_3) = 6\,El\,(N\text{-}H) - El\,(N\text{-}N) - 3\,El\,(H\text{-}H)$

$$\Rightarrow El(N\text{ - }H) = \frac{2\,\Delta Hf°\,(NH_3) + El(N-N) + 3\,El(H-H)}{6}$$

$$El(N\text{ - }H) = \frac{2x(-11{,}05) - 225 + 3x(-103{,}2)}{6}$$

$$\Rightarrow El(N\text{ - }H) = -92{,}78\ kcal/mol$$

# الفصل : 04
# المبدأ الثاني للترموديناميك

## الفصل الرابع المبدا الثاني للترموديناميك

### I-مقدمة:

بعض العمليات تحصل بشكل تلقائي وقسم منها غير تلقائي كما في انتقال كمية الحرارة من جسم بارد الى جسم ساخن لا تحدث ابدا تلقائيا.

بشكل عام تسير جميع النظم الى حالة التوازن وعكس هذه العمليات تحتاج الى قوة خارجية.

ولا تعتبر التغيرات في الطاقة الداخلية او الانثالبي مؤشرات تدل على قابلية سير التفاعل او لا تدلنا على موضع الاتزان أي اننا نحتاج الى صيغة او قانون وللقانون الثاني عدة صيغ:

لكل جملة ترموديمكية تابع حالة نرمز له ب S نسميه الانتروبي له الخواص التالية:

أ- الانتروبي هو مقدار لا موضعي تجميعي (يصف الى أي مدى تصل درجة الفوضى و عدم انتظام الجسيمات): أي اننا اذا جزأنا الجملة لعدة أجزاء يأخذ الانتروبي هذه القيم ..... $S1, S2, S3$ فان الانتروبي $S$ للجملة يساوي:

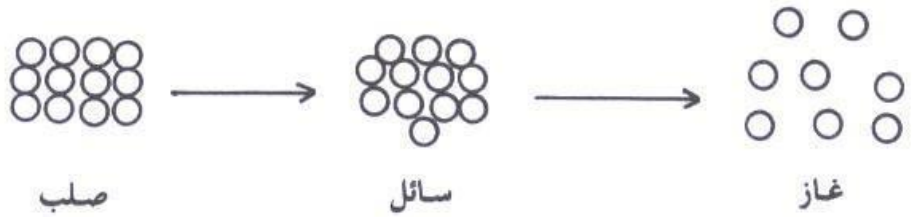
$$S= S1 + S2 + S3 +....$$

كلما كان الانتظام قليلا في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الانتروبي كبيرة. وكلما كان النظام أكثر انتظاما كلما كانت قيمة النتروبي صغيرة.

ب- الانتروبي لجملة معزولة تخضع لتحول غير عكوس يتزايد حتى تصل الجملة الى حالة توازن ترموديناميكي.

ج- التغير في الانتروبي في جملة مغلقة غير معزولة حراريا هو مجموع حدين. الأول ناجم عن تبادل الحرارة مع الوسط الخارجي. هذا الحد قد يكون موجبا او سالبا والأخر ناجم عن التحولات الداخلية التي تصيب الجملة وهذا الحد يكون موجب او معدوم.

قيمة الانتروبي تفيد في معرفة ما اذا كان تفاعل كيميائي يحدث تلقائيا ام لا عند ظروف معينة من الضغط و درجة الحرارة.




$$\mathbf{S\,(s) < S\,(L) < S\,(g)}$$

تعتبر الانتروبي دالة حالة (أي يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام ), فان التغير في الانتروبي ($\Delta S$) يقاس لأي عملية يتم فيه تغير النظام من الحالة لابتدائية الى الحالة النهائية: $\Delta S = Sf - Si$

وحدة النتروبي من المعادلة $\Delta S = \frac{Q}{T}$ فان النتروبي يقاس بوحدة (J/K) و لمول واحد من المادة.

وللقانون الثاني عدة صيغ:

صيغة بلانك: "لا يمكن تركيب الة تعمل على تحويل الحرارة الى شغل بدون ان تفقد جزءا من هذه الحرارة او ان تكون هناك تاثيرات جانبية"

صيغة كارنو: "أينما وجد فرق بدرجات الحرارة يمكن توليد القوة المحركة".

صيغة كلاوزيوس: " لايمكن للحرارة ان تنتقل تلقائيا من جسم بارد الى جسم ساخن دون الحاجة الى بدل شغل ميكانيكي".

ما تبقى من الصيغ فجميعها تدل على عدم إمكانية تحول كل الحرارة المأخوذة من مصدر حراري واحد الى عمل.

**II- الأنتروبي (S):**

وينص القانون الثاني وفقا للانتروبي على : كل تغير تلقائيا لا بد وان ترافقه زيادة في الانتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن.

**القانون الثاني رياضيا:**

التغير في الانتروبي ($\Delta S_t$) عبارة عن مجموع التغير في الانتروبي النظام( $\Delta S_s$) والتغير في انتروبي المحيط( $\Delta S_r$).

$$\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r$$

وحسب القانون الثاني فان التغير الكلي في الانتروبي كمية موجبة لاي عملية تلقائية $\Delta S_t = \Delta S_s + \Delta S_r > 0$ اما عند التوازن: $\Delta St = \Delta Ss + \Delta Sr = 0$

أي ($\Delta S_t = +$) عندما يكون التفاعل تلقائيا.

يرمز للانتروبي بالرمز(S) وهو كمية لا يقاس بصورة مباشرة وانما يقاس بمقدار التغيير اي:

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

حيث ان (R) دلالة على انها عملية عكوسة.

$dQ_R$ تمثل كمية الحرارة الممتصـــة اثناء عملية عكوســـة عندما تكون درجة حرارة النظام T بالكلفن. و لهذه الكمية صفات معينة منها:

1) في حالة تغير النظام من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية فيكون مقدار التغير في الانتروبي

$$S_f - S_i = \int \frac{dQ_R}{T}$$

2) الانتروبي كمية تامة التفاضل اي انها لا تعمتد على المسار انما فقط على الحالة الابتدائية و الحالة النهائية للنظام.

$$\oint dS = 0$$

3) ان القيمة المطلقة للانتروبي (S) لا يمكن تحديدها اما مقدار التغير في الانتروبي يمكن تحديده.

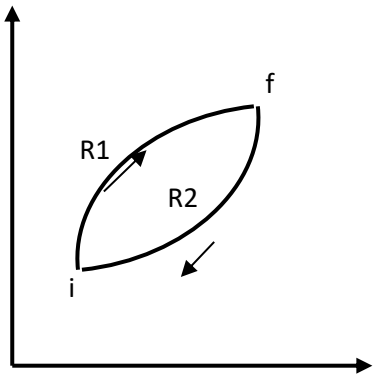
4) اذا اخذ النظام لدورة عكوسة تبدء من الحالة الابتدائية الى حالة نهائية ثم الى حالة ابتدائية.

$$\Delta S = \oint \frac{dQ_R}{T}$$

$$= \int_i^f \frac{dQ_{R_1}}{T} + \int_f^i \frac{dQ_{R_2}}{T}$$

$$\int_i^f \frac{dQ_{R_1}}{T} = -\int_f^i \frac{dQ_{R_2}}{T}$$

$$\Delta S = 0$$




يصـح هذا فقط في العمليات العكوسـة اي ان تكامل هذه الدالة لا يعتمد على مسـار العملية و انما فقط على الحالة الابتدائية و النهائية.

**III-حساب التغير في الانتروبي :**

يمكن حساب التغير في الانتروبي لاي نظام عندما تجري عملية عكوسة فقط.

A) لعملية اديباتيكية

$$dQ_R = 0$$

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad \rightarrow \quad dS = 0 \quad \rightarrow \quad S = \text{constant}$$

في العملية الاديباتيكية العكوســة يكون الانتروبي ثابت القيمة و تدعى العملية عندها بالعملية ثابته الانتروبي (Isentropic)

B) لعملية ايزوثيرمية

T=constant

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dQ_R}{T} = \frac{1}{T}\int dQ_R$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_R}{T}$$

في العملية الايزوثيرمية يكون التغير في الانتروبي يســاوي مقدار الحرارة التي يمتصــها النظام مقســوما على مقدار درجة الحرارة المطلقة لذلك النظام.

بشكل عام ان مقدار التغير في الانتروبي يعتمد على كتلة او عدد مولات النظام.

$\Delta S \alpha m$ كتلة النظام m

$\Delta S \alpha n$ عدد المولات n

لذلك غالبا ما يتم التعامل مع الانتروبي النوعي $\rho$ بدلا من الانتروبي ويعرف :

$$\rho = \frac{S}{n}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_R}{T}$$

$$\frac{\Delta S}{n} = \int \frac{dQ_R}{nT}$$

$$\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1 = \int \frac{dQ_R}{nT}$$

لعملية تجري تحت حجم ثابت:

$$dQ_R = nC_V dT$$

$$\Delta\rho = \int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

لعملية تجري تحت درجة حرارة ثابتة:

$$\Delta\rho = \frac{1}{nT}\int dQ_R = \frac{Q_R}{nT}$$

$$\Delta\rho = \frac{L}{T}$$

حيث ان L تمثل حرارة التحول (كمية الحرارة الممتصة لعدد المولات)

$$L = \frac{Q_R}{n}$$

لعملية تجري تحت ضغط ثابت :

$$dQ_R = nC_P dT$$

$$\Delta\rho = \int_{T_i}^{T_f} C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

| التحول | الدالة | الأنتروبي(ΔS) |
|---|---|---|
| إيزوتارم | T = ثابت | $\Delta S = +n.R.\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -n.R.\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$ |
| إيزكور | V = ثابت | $\Delta S = n.C_V.\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n.C_V.\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$ |
| إيزوبار | P= ثابت | $\Delta S = n.C_P.\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n.C_P.\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ |
| أدياباتيك | | $\Delta S = 0$ |

6- حساب الانتروبي للتفاعل الكيميائي:

عند حساب الانتالبي التغير في الانتروبي للتفاعل يكتب كما يلي:

$$\Delta S = \sum n_i \Delta S_{(produits)} - \sum n_i \Delta S_{(réactifs)}$$

7- علاقة كيرشوف للانتروبية:

التغير في الانتربي لجسم او تفاعل بدرجة الحرارة كالتالي:

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp.dT/T$$

حيث:

$$\Delta Cp = \sum ni.Cp.(Produits) - \sum ni.Cp.(réactifs)$$

# IV- سلسلة التمارين
# المبدأ الثاني للترموديناميك

**تمرين 1:**

نخض 1mol من غاز مثالي الى تمدد من 10 L إلى 20 L.

1-أحسب التغير في الانتروبي $\Delta S$علما أن:

أ- التحول غير عكوس عند درجة حرارة ثابتة.

ب- أحسب التغير في انتروبي الناتج.

**تمرين 2:**

أحسب التغير في الإنتروبي في العمليتيْن التاليتيْن:

1- ذوبان 1kg من الجليد عند درجة حرارة $100\ ^0C$ وعند ضغط $P = 1\ atm$ عند نفس الظروف. (أي بثبوت P وT)

2- تكثيف 1 Kg من بخار الماء عند درجة حرارة $100\ ^0C$ وعند ضغط $P = 1\ atm$ عند نفس الظروف.

$Q_{fus}$ تساوي $3260\ J.kg^{-1}$ و$Q_{vap}$ تساوي $2260\ J.kg^{-1}$

**التمرين 3:**

ليكن التفاعل التالي

$$2NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O + N_2$$

احسب التغير في الانتروبي $\Delta S°$ في الحالتين:

1- عند درجة الحرارة 25C°الماء في حالته السائلة.

2- عند درجة الحرارة 100C°الماء في حالته الغازية.

المعطيات:

| المركب | $NH_{3(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $N_2$ (g) | $H_2O_{(g)}$ | $H_2O_{(l)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $S°\ jk^{-1}mol^{-1}$ | 192,6 | 205,0 | 191,5 | 188,72 | 69,94 |
| $C°p\ jk^{-1}\ mol^{-1}$ | 35,1 | 29,37 | 29,12 | 33,85 | 75,30 |

**التمرين 4:**

احسب التغير في الانتروبي $\Delta S°$ لي 3 mol من غاز مثالي احادي الذرة في الحالات التالية:

1- إذا كان الضغط ثلاثة اضعاف عند درجة حرارة ثابتة.

2-اذا كان درجة الحرارة مضاعفة عند ضغط ثابت.

3- اذا كان درجة الحرارة مضاعفة عندحجم ثابت.

المعطيات:

$R= 8,31\ j.mol\text{-}1k\text{-}1 : Cp = 2,5 \times R\ jmol\text{-}1k\text{-}1 : Cv = 1,5 \times R\ j.mol^{-1}k^{-1}$

## V- الحلول المقترحة:

**التمرين1:**

$$\Delta S \text{ système} = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{créée}}$$

مهما كان التحول:

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

إذا كان التحول عكوس:

$$\Delta S_{\text{créée}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}}$$

إذا كان التحول غير عكوس:

$$\Delta S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{système}} > \Delta S_{\text{échangée}}$$

1- حساب التغير في انتروبي $\Delta S$ للغاز:

أ- للتحول غير عكوس عند درجة حرارة ثابتة )إيزوتارم)

$$dS_{\text{système}} = \frac{\partial Q_{\text{système}}}{T}$$

مع :

$$dU = \partial Q + \partial W$$

التغير في الطاقة الدخلية: $dU = nCv\ dT = 0$

لأن التحول إيزوتارم (T=constante)

$$dQ = -dW = pdV \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{nRTd\frac{dV}{V}}{T}$$

حساب انتروبي النظام $\Delta S_s$ :

$$\Delta S_s = n \times R \int_{V1}^{V2} dV/V = n \times R \times ln\, V2/V1 = 2 \times 2 \times ln\, 20/10 = 2{,}77\ cal/°K$$

حساب انتروبي التبادل $\Delta S_{\text{échangée}}$ :

$$\Delta S_{\text{échangée}} = Qirr/T = Wirr/T = P_{final} \times \Delta V/T$$

$$= nR\ \Delta V/V = 2 \times 2 \times 10/20$$

$$\Delta S\text{échangée} = 2\ cal\ /°K$$

**التمرين 2:**

أ- العملية بثبوت درجة الحرارة وعند ضغط ثابت.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Qfus}{T} = \frac{3260}{273}$$

$$\Delta S = 11{,}94\ j.k^{-1}$$

ب-

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\frac{Qvap}{T} = -\frac{2260}{273}$$

$$\Delta S = -\ 8{,}28\ j.k^{-1}$$

**التمرين 3:**

من معادلة الغازات المثالية يمكن الحصول على متغيرات الحالة للنظام:

نعتبر التحولات عكوسة : $PV = nRT \rightarrow PV = 3 \times R \times T$

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

1- اذا كان الضغط ثلاثة اضعاف عند درجة حرارة ثابتة. اذن تحول ايزوتارم

P1 ;V1 ;T1 ⟶ P2 ;V2 ;T1=T2

من قانون جول $dU=\delta Q+ \delta w=0 \rightarrow \delta Q - PdV=0 \rightarrow \delta Q = PdV$

$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\boldsymbol{\delta Q}}{\boldsymbol{T}} = \int_{V1}^{V2} \frac{\boldsymbol{PdV}}{\boldsymbol{T}}$ ولدينا $P=\frac{nRT}{V}$ => $\Delta S=\int_{V1}^{V2} \frac{\frac{nRT}{V}}{T}$

$$\Delta S = n\ x\ R\ x \int_{V1}^{V2} \frac{\boldsymbol{dV}}{\boldsymbol{V}} = n \times R \times Ln\frac{\boldsymbol{V2}}{\boldsymbol{V1}} = n \times R \times Ln\frac{\boldsymbol{P1}}{\boldsymbol{P2}} = -n \times R \times Ln3$$

$$\Delta S = -3 \times 8{,}31 \times Ln3 = -27{,}4\ J.K^{-1}$$

2-اذا كان درجة الحرارة مضاعفة عند ضغط ثابت.

P1 ;V1 ;T1 n = 3mol ⟶ P1 ;V2 ;T2 = 2 x T1 n = 3mol

$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V1}^{V2} \frac{nCpdT}{T}$$

$$= nCp \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = nCpLn\frac{T2}{T1} = 3\ x\ 2{,}5\ x\ 8{,}31x\ Ln2 = 43{,}22\ J.K^{-1}$$

3- اذا كان درجة الحرارة مضاعفة عندحجم ثابت.

P1 ; V1 ; T1 n = 3mol ⟶ P2 ; V1 ;T2=2T1 n = 3mol

$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2 dS=\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}=\int_{V1}^{V2}\frac{nCvdT}{T}$$

$$=nCv\int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T}=nCvLn\frac{T2}{T1}=3\ x\ 1{,}5\ x\ 8{,}31\ x\ Ln2=25{,}93\ J.K^{-1}$$

**التمرين 4 :**

لكي نحسب التغير في الانتروبي نطبق مبدا الحالة الابتدائية والحالة النهائية لان الانتروبي دالة حالة

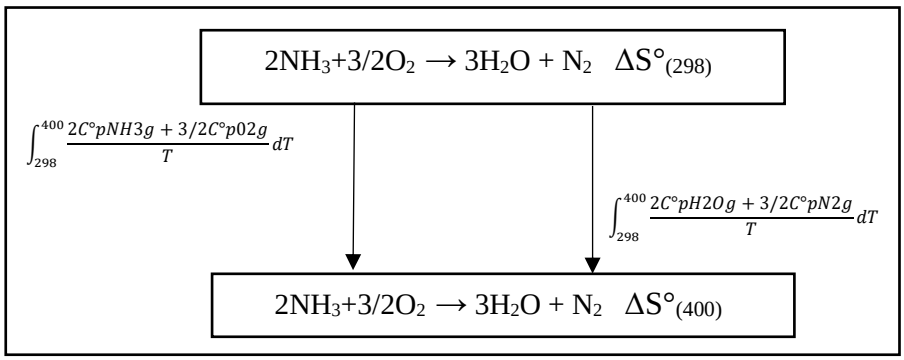
$$\Delta S°_{(298)}=\sum n_p\ S°_p-\sum n_{réa}\ S°_{réa}=[3\ S°_{H2O(L)}+S°_{N2}]-[2\ S°_{NH3(g)}+1{,}5\ S°_{O2}]$$

$$\Delta S°_{(298)}=[3\ x\ 69{,}94+191{,}5]-[2\ x\ 192{,}6+1.5\ x\ 205{,}0]$$

$$\Delta S°_{(298)}=-291{,}38\ J.K^{-1}$$

$\Delta S°_{(298}$ سالبة لان 3,5 mol من الغازات اعطى مول واحد من الغاز و3 mol من السائل أدى الى تناقص الانتروبي

حساب التغير في الانتروبي $\Delta S°$ انطلاقا من المخطط للحلقة التالية:




$$\int_{298}^{400}\frac{2C°p(NH3)g+3/2C°p(02)g}{T}+\Delta S°_{(400)}-\int_{298}^{400}\frac{3C°p(H2O)g+3/2C°p(N2)g}{T}dT-\Delta S°_{(298)}=0$$

$$\Delta S°_{(400)}=\Delta S°_{(298)}+\int_{298}^{400}\frac{3C°p(H2O)g+3/2C°p(N2)g}{T}dT-\int_{298}^{400}\frac{2C°p(NH3)g+3/2C°p(02)g}{T}$$

$$\Delta S°_{(400)}=\Delta S°_{(298)}+\int_{298}^{400}\frac{3C°p(H2O)g+\frac{3}{2C}°p(N2)g-[2C°p(NH3)g+3/2C°p(02)g]}{T}dT$$

$$\Delta S°_{(400)}=\Delta S°_{(298)}+[3C°p(H2O)g+\frac{3}{2}C°p(N2)g]-[2C°p(NH3)g+3/2C°p(02)g]\ x\int_{298}^{400}\frac{dT}{T}]$$

$$\Delta S°_{(400)}=-291{,}38\ J.K^{-1}+([3\ x\ 33{,}85+\frac{3}{2}\ 29{,}12]-[2\ x\ 35{,}1+\frac{3}{2}\ x\ 29{,}37])\ x\ Ln\frac{400}{298}$$

$$\Delta S°_{(400)}=-282{,}26\ J.K^{-1}.$$

# الفصل 05:
# القانون الثالث
# للترموديناميك

## القانون الثالث للترموديناميك: الأنتروبي القياسي

**I-القانون الثالث لترموديناميك:**

"الأنتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0K) يساوي صفرا." ويمكن ان يصاغ القانون الثالث بانه لا يمكن خفض درجة الحرارة لاي نظام الى درجة الصفر الطلق في عدد محدود من الخطوات. ويعرف انتروبي المادة عند هذه الدرجة بانتروبي الطلق (S°). كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الانتروبي المطلق للمادة. أنتروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنتروبي المواد الصلبة أو السائلة أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة أنتروبي المواد ذات الجزيئات الكبيرة عادة ما تكون أكبر من أنتروبي المواد صغيرة الجزيئات.

## II-1 تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية:

**ا-التغير في الأنتروبي القياسي ($\Delta S^\circ$) :**

هوالفرق بين مجموع قيم لانتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم النتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة.

$$\Delta S^\circ = \Sigma n_P (S^\circ)_P - \Sigma n_R (S^\circ)_R$$

$(S^\circ)_P$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة الناتجة.

$(S^\circ)_R$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة المتفاعلة.

**ب- طاقة جيبس الحرة :**

يرمز لطاقة جيبس الحرة بالرمز(G) ، تعرف من العلاقة $G = H - TS$ وكلها كميات تخص النظام فقط. وطاقة جيبس الحرة هي خاصية ثرموديناميكية تجمع بين أنتروبي وإنثالبي النظام من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائي .ووحدات الطاقة الحرة G هي وحدات الطاقة أي الجول. ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة (التغير في الطاقة الحرة)

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

وبما أن (S, H) تابعان للحالة، فإن G تابع للحالة أيضاً، أي أنها تعتمد فقط على الحالة الإبتدائية والنهائية للنظام أي أن:

$$\Delta G = \Delta Gf - \Delta gi$$

ولكي يكون تفاعل ما تلقائياً يجب أن تكون قيمة ($G_f$) أصغر من قيمة ($G_i$) أي أن قيمة ($\Delta G$) سالبة.

* سبق وقد علمنا أن معرفة التغير في الأنتروبي للنظام لا يساعد بمفرده التعرف على تلقائية التفاعل، وانه بمعرفة قيمة التغير فإننا يمكن ان نتنبأ بتلقائية التفاعل. والتغير في طاقة جيبس الحرة تحسب من القانون التالي:

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

حيث P ترمز للنواتج، R ترمز للمتفاعلات و n عدد المولات.

- يكون التفاعل غير تلقائي في حالة ما إذا كانت $\Delta G$ قيمتها موجبة ($\Delta G^\circ > 0$).
- يكون التفاعل تلقائي في حالة ما إذا كانت $\Delta G$ قيمتها سالبة ( $\Delta G^\circ < 0$).
- لكي تكون $\Delta G$ سالبة عند جميع درجات الحرارة لا بد ان تكون $\Delta H$ سالبة و$\Delta S$ موجبة.
- لكي تكون $\Delta G$ سالبة عند جميع درجات الحرارة لا بد ان تكون $\Delta H$ موجبة و$\Delta S$ سالبة.

## II-2 الطاقة الحرة والتوازن الكيميائي :

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln K$$

R ثابت الغازات المثالية وقيمته (8,314 J/mol K).

K حاصل قسمة تراكيز النواتج الابتدائية على تراكيز المتفاعلات الابتدائية.

عند الاتزان $\Delta G$ تساوي صفرا لذلك $\Delta G° = -RT \ln Keq$ حيث Keq هو ثابت اتزان التفاعل

- تعتبر هذه المعادلة من أهم المعادلات في علم الثيرموديناميك لربطها ثابت التوازن للتفاعل باتغير في الطاقة الحرة القياسية

- اذا كانت قيمة $\Delta G°$ سالبة تكون قيمة $\ln K$ موجبة و بالتالي تكون قيمة ثابت الاتزان K اصغر من الواحد ويكون التفاعل غير تلقائيا عند الظروف القياسية في الاتجاه المباشر (من اليسار الى اليمين) أي ان التفاعل ليس لديه قابلية لتكوين نواتج.

- إذا كانت قيمة $\Delta G° =$ صفر تكون قيمة $\ln K =$ صفر وبالتالي تكون قيمة ثابت الاتزان $K = 1$ وبالتالي التفاعل في حالة يكون فيها تركيز النواتج = تركيز المتفاعلات.

## III- سلسلة التمارين
## المبدأ الثالث للترموديناميك

**تمرين1 :**

ليكن التفاعل التالي:

$$H_{2(g)}+I_{2(g)}\rightarrow 2HI_{(g)}$$

($\Delta S$=82,4 J/K.mol , $\Delta H$=82,4 J/K.mol)

احسب:

(أ) $\Delta G^o$ عند درجة حرارة (25 $C^o$) وضغط جوي واحد.

(ب) $\Delta G^o$ عند درجة حرارة (200 $C^o$) وضغط جوي واحد.

**تمرين 2:**

احسب التغير في كل من الإنثالبي والأنتروبي والطاقة الحرة عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين:

$$CaCO_{3(s)}\rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\ (g)}$$

$$\Delta H°_f\ (CaO) = -635{,}1\ KJ/mol,\ \Delta H°_f\ (CO_2) = -393{,}5\ KJ/mol$$

$$\Delta H°_f\ (CaCO_3) = -1206{,}9\ KJ/mol$$

$$S°(CaO) = 38{,}1J/K,\ S°(CO_2) = 213{,}7J/K,\ S°(\ CaCO_3) = 92{,}9\ J/K$$

$$\Delta G°_f\ (CaO) = -603{,}5\ KJ/mol,\ \Delta G°_f\ (CO_2) = -394{,}4\ KJ/mol$$

$$\Delta G°_f\ (CaCO_3) = -1128{,}8\ KJ/mol$$

ب)

$$N_{2(g)} + 3H_2 \rightarrow\ 2NH_{3\ (g)}$$

علما ان:

$$\Delta H°_f\ (NH_3) = -46\ KJ/mol,\ \Delta H°_f\ (N_2) = 0\ KJ/mol$$

$$\Delta H°_f\ (H_2) = 0\ KJ/mol$$

$$S°(\ NH_3) = 193\ J/K,\ S°(\ N_2) = 191{,}5\ J/K,\ S°(\ H_2) = 130{,}6\ J/K$$

$$\Delta G°_f\ (NH_3) = -14{,}4\ KJ/mol,\ \Delta G°_f\ (N_2) = 0\ KJ/mol$$

$$(\Delta G°_f\ (H_2) = 0\ KJ/mol)$$

## IV- حلول مقترحة:

**تمرين1:**

(أ) بتطبيق العلاقة:

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

$$\Delta G = (25,9 \times 10^3 \text{ J/mol})-(298 \times 82,4 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = 1344,8 \text{ J/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب ($\Delta G = +$) فالتفاعل السابق غير تلقائي عند درجة حرارة ($25\ C^o$)

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة عند درجة حرارة ($200\ C^o$)

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

$$\Delta G = (25,9 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (473 \times 82,4 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = -13075,2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = -13.1 \text{ KJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب ($\Delta G = -$) فالتفاعل السابق يكون تلقائياً عند درجة حرارة ( 200 C)

**تمرين2:**

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\ (g)}$$

1) $\Delta H° = \sum n_p (\Delta H°_f)_p - \sum n_R (\Delta H°_f)_R$

$\Delta H° = [\Delta H°_f (CaO) + \Delta H°_f (CO_2)] - [\Delta H°_f (CaCO_3)]$

$\Delta H° = [(-635,1) + (-393,5)] - [(-1206,9)]$

$\Delta H° = +178,3 \text{ KJ}$

2)

$\Delta S° = \sum n_p (S°_f)_p - \sum n_R (S°_f)_R$

$\Delta S° = [S° (CaO) + S° (CO_2)] - [S° (CaCO_3)]$

$\Delta S° = [(38,1) + (213,7)] - [(92,9)]$

$\Delta S° = +158,9 \text{ J/K}$

3)

$\Delta G° = \sum n_p (\Delta G°_f)_p - \sum n_R (\Delta G°_f)_R$

$\Delta G° = [\Delta G°_f (CaO) + \Delta G°_f (CO_2)] - [\Delta G°_f (CaCO_3)]$

$\Delta G° = [(-603,5) + (-394,4)] - [(-11228,8)]$

$\Delta G° = +131 \text{ KJ}$

ويمكن حساب التغير في الطاقة الحرة $\Delta G$ باستخدام العلاقة:

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

$$\Delta G° = [178,3] - [(298) \times (158 \times 10^{-3})]$$

$$\Delta G° = 131,2 \text{ KJ}$$

وهي نفس القيمة المحسوبة.

وتدل قيمتها الموجبة على أن التفاعل ليس لديه القابلية لأن يحدث تلقائياً عند الظروف القياسية ($25\ C^o$ , 1atm)

ب)

$$N_{2(g)} + 3H_2 \rightarrow 2NH_{3\ (g)}$$

بنفس إجراء الخطوات السابقة نحصل على القيم التالية:

$$\Delta H° = -81,8 \text{ KJ}$$

$$\Delta S° = -200 \text{ KJ}$$

$$\Delta G° = -32,2 \text{ KJ}$$

وتدل القيمة السالبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية ($\Delta G^o = -32,2$ kJ) أن التفاعل لديه القابلية أن يحدث عند درجة حرارة الغرفة.

# المراجع:


1. G. BRUHAT, Thermodynamique, Edition Masson.

2. J. P. LONCHAMP, Thermodynamique et introduction a la physique statistique, Edition Eyrolles.

3. J. M. SMITH et H. C. VAN HESS, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Edition Mc Graw Hill.

4. J. C. SISSI, Principes de thermodynamique, Edition Mc Graw Hill.

5. R. VICHNIEVSKY, Thermodynamique appliquée aux machines, Edition Masson.

6. C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction a la thermodynamique, Edition Dunod.

7. F. REIF, Physique statistique, Edition Armand Colin.

8. H. GUENOCHE, C. SEDES, Thermodynamique appliquee, Edition Masson.

9. H. LUMBROSO, Thermodynamique, 100 exercices et problèmes résolus, Edition Mc Graw Hill.

10. J. L. QUEYREL, J. MESPLEDE, Pr_ecis de physique, thermodynamique, cours et exercices resolus, Edition Real.

11. A. MOUSSA, P. PONSONNET, Exercices de themodynamique, Edition Andre Desvig.