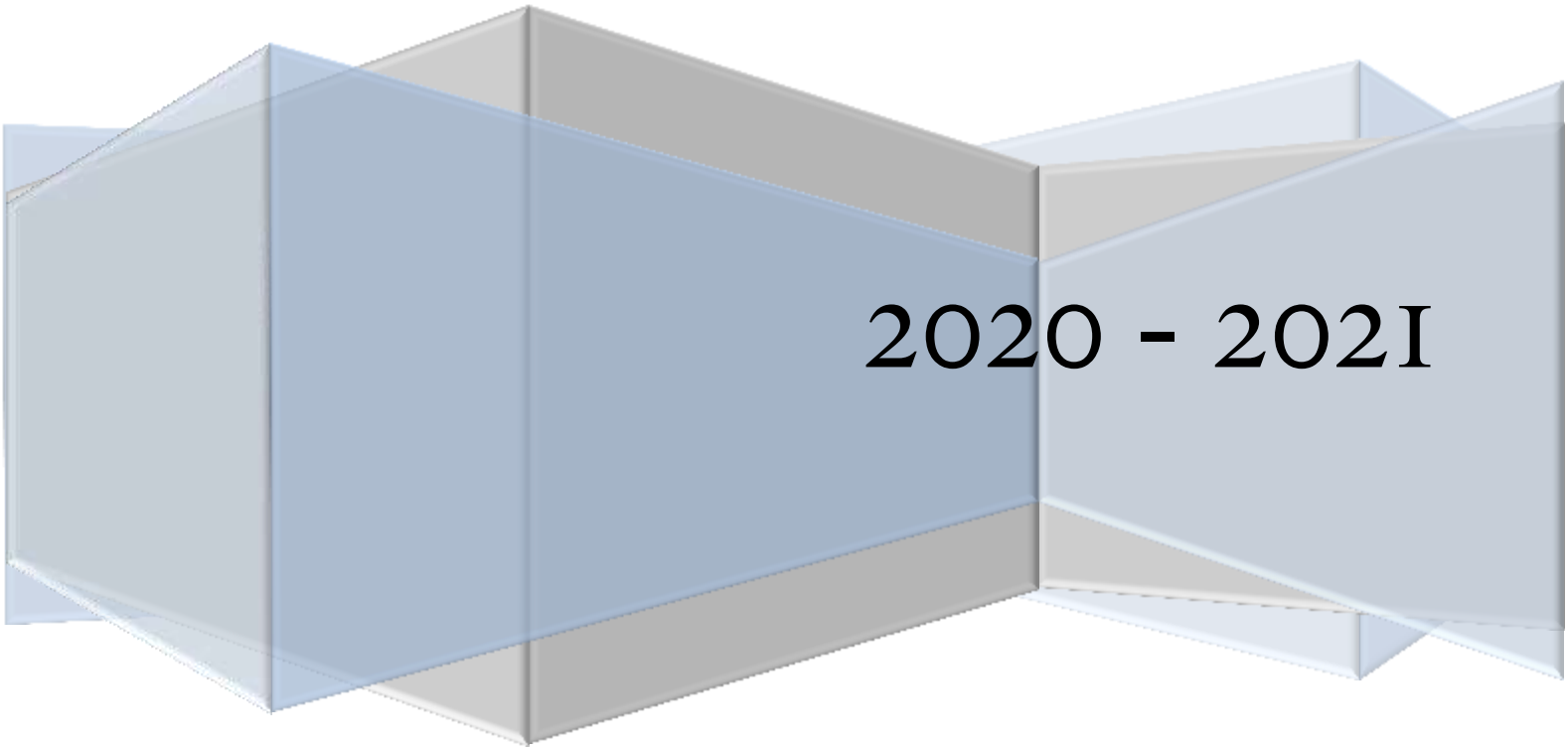
جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1
كلية العلوم الدقيقة
هيكل علوم المادة

دروس مختصرة: مادة الكيمياء2
الجزء الأول

للأستاذ كمال مجروبي

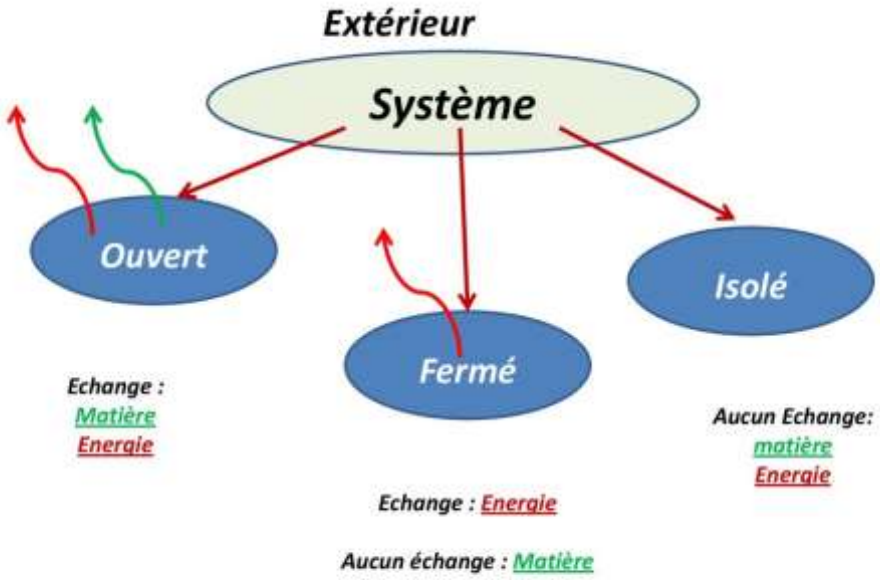


عناصر في الديناميكية الحرارية

1. النظام: Système

هو الجزء من الكون الذي تجرى فيه التجربة والجزء الآخر الذي لا يعنى بالتجربة يدعى الوسط الخارجي **milieu extérieur**

- ✓ نظام معزول: **Système isolé**: تبادلات المادة أو الطاقة غير مسموحة بين النظام والوسط الخارجي. الكون هو مثال لنظام معزول.
- ✓ نظام مغلق: **Système fermé**: لا يسمح بتبادل المادة مع الوسط الخارجي ويسمح بتبادل الطاقة. مثال على ذلك تفاعلات الاحتراق.
- ✓ نظام مفتوح: **Système ouvert**: يسمح بتبادل المادة و الطاقة مع الوسط الخارجي. مثال على ذلك **(Les turbines)** .
- ✓ نظام متجانس: **Système homogène**: يتكون من طور واحد
- ✓ نظام غير متجانس: **Système hétérogène**: يتكون من أكثر من طور



2. متغيرات الحالة : Les variables d'état

العوامل أو المقادير التي تسمح بتحديد الحالة الداخلية للنظام تدعى متغيرات الحالة:

- الكتلة (مقاسة بالغرام أو ممثلة بعدد المولات)، التركيب في حالة المزيج
- الحجم
- الضغط
- درجة الحرارة

هذه المتغيرات ليست مستقلة، في حالة الغاز المثالي ترتبط حسب العلاقة: $PV - nRT = 0$

1-2 المتغيرات القابلة للتمدد : (Les variables extensives)

تتعلق بكمية المادة الموجودة في النظام مثل الحجم أو الكتلة وهي متغيرات مضافة.

2-2 المتغيرات غير القابلة للتمدد: (Les variables intensives)

مستقلة عن كمية المادة الموجودة في النظام مثل الحرارة أو الضغط وهي متغيرات غير مضافة.

3. معادلة الحالة : Equation d'état

تربط عوامل الغاز المثالي.

- قانون : Boyle-Mariotte

Robert Boyle
1627-1691

Robert Boyle
1620-1684

- $n, T = cte, \quad PV = cte \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$

- قانون Charles:

Jacques Charles
1746-1826

- $n, V = cte, \quad \frac{P}{T} = cte \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

- قانون Avogadro :

Amedeo Avogadro
1776-1856

- $T, P = cte\ ,\quad nV = cte,\ \boldsymbol{n_1V_1 = n_2V_2}$

$$n \propto (P) \propto (V) \propto \left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow PV = nRT$$

ومنه $\boldsymbol{PV = nRT}$

حيث R هو ثابت التناسب (ثابت الغاز المثالي)

$$R = 0.082\ l.atm.mol^{-1}.K^{-1} = 8.31\ J.mol^{-1}.K^{-1} = 2\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$$

4. الضغط الجزئي Pression partielle

يظهر مفهوم الضغط الجزئي في وجود مزيج من الغازات. وجد Dalton تجريبيا أن الضغط الكلي للمزيج الغازي يساوي مجموع الضغوط الجزيئية للغازات المكونة للمزيج، كما أن الضغط الجزيئي لأحد الغازات المكونة للمزيج يساوي ضغط ذلك الغاز فيما لو شغل وحده الحجم الذي يحتله المزيج كله.

John Dalton
1766-1844

$$P_T = \sum_i P_i \quad (1)$$

$$P_i = x_i P_T \quad (2)$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (4)$$

$$P_i V = n_i RT \quad (5)$$

$$P_T = n_T RT \quad (6)$$

(الضغط الكلي) P_i، (الضغط الجزئي) ، x_i (الكسر المولي)، n_i (عدد المولات)

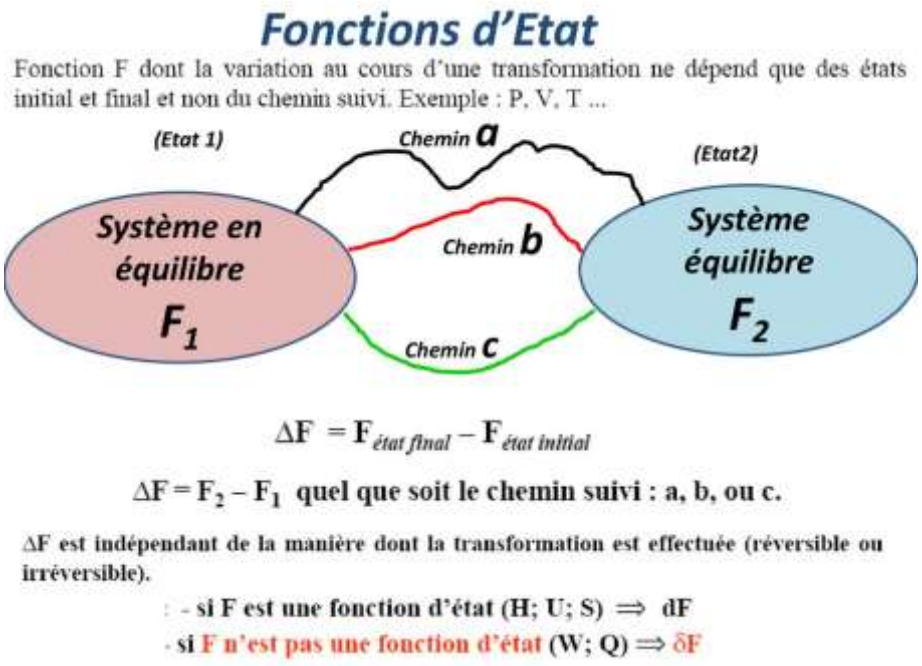
5. دالة الحالة : Fonction d'état

مقدار فيزيائي يتعلق فقط بحالة النظام، هي دالة للمتغيرات الحالة تتميز بكون تغيرها يتعلق فقط بالحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام.

$$\int_1^2 dF = \Delta F_1^2 = F_2 - F_1$$

كل الدوال الحالة التي سندرسها تمتاز بهذه الخاصية: أي تغير الحالة لا يتعلق بالطريق المتبع للانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية.

الدوال التي سوف تدرس: U : Energie interne, H :Enthalpie, S :Entropie, G :Enthalpie libre, F :Energie libre



8. مفهوم التوازن : Notion d'équilibre

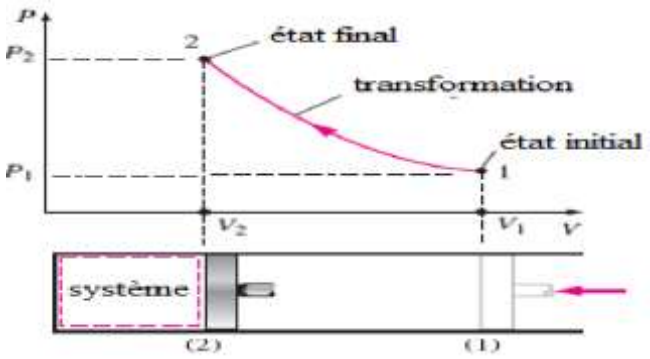
يكون النظام في توازن ترموديناميكي لما تكون العوامل (P,V,T, n) التي تعرفه ثابتة.

9. تحولات النظام : Les transformations du système

التحول يوافق تغير العوامل (متغيرات الحالة).

9-1. تحول مفتوح : Transformation ouverte

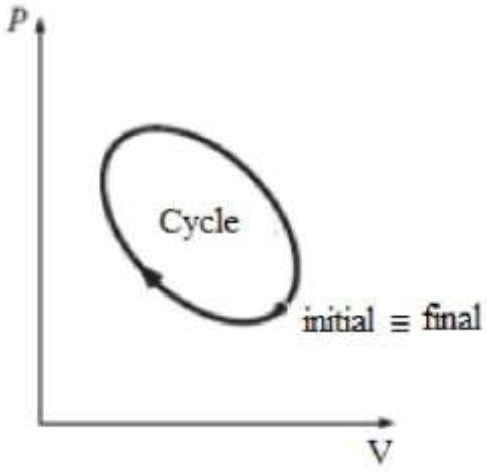
تكون في هذا التحول الحالة النهائية للنظام تختلف عن الحالة الابتدائية.



مخطط Clapeyron

2-9 تحول مغلق : Transformation fermée

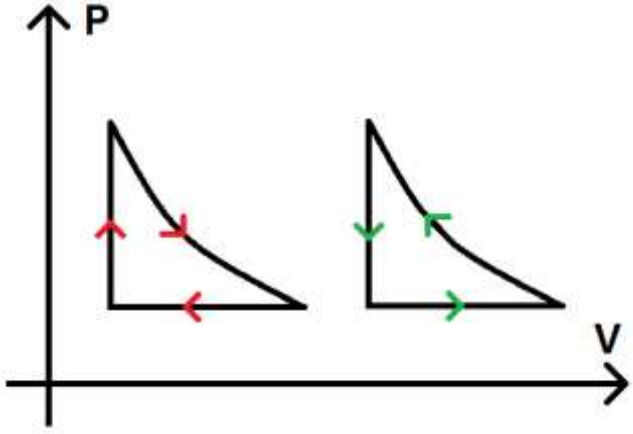
تكون في هذا التحول الحالة النهائية للنظام مماثلة للحالة الابتدائية.



مخطط Clapeyron

3-9. الحلقة الترموديناميكية : Cycle thermodynamique

الحلقة : هي تتابع لسلسلة من التحولات المفتوحة.



مخطط Clapeyron

4-9. التحول العكوس : Transformation réversible

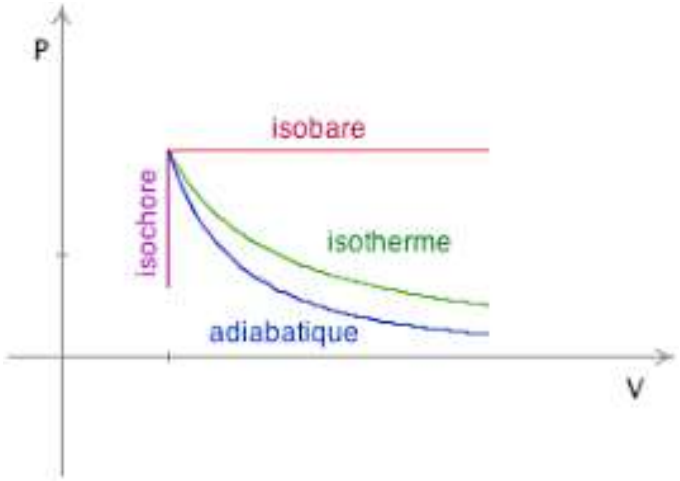
الذي يمكن أن يوصف في الجهتين. كل الحالات التي يتواجد فيها النظام هي حالات توازن. التحولات العكوسة هي تحولات بطيئة. مثل هذا التحول يكون مثاليا لا يوافق الحقيقة. أثناء هذا التحول قيم متغيرات الحالة تكون دوما معرفة.

5-9. التحول غير العكوس : Transformation irréversible

هو تحول لا يمر عبر سلسلة من حالات التوازن وعليه لا يمكن أن يوصف في الجهتين. التحولات غير العكوسة هي تحولات غير بطيئة (تحولات تتم مرة واحدة وبصفة عنيفة). أثناء هذا التحول قيم متغيرات الحالة ليست دوما معرفة.

6-9. مختلف التحولات.

- تحول متساوي الضغط. Transformation isobare: تحول يكون الضغط فيه ثابتا.
- تحول متساوي الحجم. Transformation isochore: تحول يكون الحجم فيه ثابتا.
- تحول متساوي درجة الحرارة. Transformation isotherme: تحول تكون درجة الحرارة فيه ثابتة.
- تحول كظوم. Transformation adiabatique: تحول لا يسمح بالتبادل الحراري مع الوسط الخارجي



مخطط Clapeyron

10. حالات التوازن

- توازن حراري : يستدعي درجة حرارة ثابتة في كل النظام.
- توازن ميكانيكي: يستدعي ضغطا ثابتا في كل النظام.
- توازن كيميائي : يبقى التركيب الكيميائي ثابتا.

تمارين تطبيقية

التمرين الأول

ربط خزان يحتوي على الهليوم تحت ضغط 18,5 MPa خطأ بخزان ذو ضغوط عالية (maximim = 400 kPa) يحتوي على الآزوت تحت ضغط 167,5 kPa. حجم خزان الهليوم يساوي 86,37 L وحجم خزان الأزوت يساوي 6,0456 m^3. نهمل حجم الأنابيب الموصلة. هل يمكن لخزان الأزوت أن يقاوم الزيادة في الضغط الناتجة عن وصول الهليوم إذا كانت درجة الحرارة 27°C.

الحل

$$P_{finale} = \frac{P(N_2).V(N_2)+P(H_2).V(H_2)}{V(N_2)+V(H_2)} = 422\ kPa\ .$$

الضغط اكبر من الضغط الأعظمي، لا يمكن لخزان الأزوت أن يقاوم الزيادة في الضغط.

التمرين الثاني

يحتوي خزان صلب على خليط من NO_2 ومن CO_2 تحت ضغط 1,10 MPa و درجة حرارة 40°C. الضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 418 kPa وعدد مولات CO_2 تساوي 310 moles.

1. **احسب حجم الخزان**
2. **كم عدد مولات غاز الهليوم التي يجب اضافتها حتى يزداد الضغط بنسبة 40%. درجة الحرارة تبقى ثابتة.**
3. **بعد اضافة غاز الهليوم، ما هو الضغط الجزئي لغاز NO_2**

الحل

$$V_T = \frac{n(CO_2)RT}{P_T - P(NO_2)} = 1{,}182\ m^3$$

T, V ثابتان، وعليه ستكون الضغوط الجزئية P_{NO_2} و P_{CO_2} ثابتة.

$$n(H_2) = \frac{0{,}4P_TV_T}{RT} = 199{,}85\ mol$$

$$NO_2 = 418kPa.$$

التمرين الثالث

نوصل خزانين صلبين يحتويان على التوالي على 6,16 kg من غاز الأزوت تحت ضغط 110,8 kPa و 5,28 kg من غاز ثاني أكسيد الكربون تحت ضغط 100,8 kPa. درجة حرارة الخازنين تساوي 30°C. تبقى درجة الحرارة ثابتة. احسب بعد فتح الصنبور:

1. **الكتلة الحجمية للمزيج**
2. **احسب الضغط الكلي للمزيج، الضغوط الجزئية و الكسور المولية للغازين**

الحل

$$\rho_{mélange} = \frac{m(mélange)}{V_1+V_2}\ ;\ V_1 + V_2 = \frac{m(N_2)RT}{M(N_2)P(N_2)} + \frac{m(CO_2)RT}{M(CO_2)P(CO_2)} = 8m^3$$

$$\rho_{mélange} = \frac{6{,}16 + 5{,}28}{8} = 1{,}43kg/m^3$$

$$P_T = \frac{[n(N_2) + n(CO_2)]RT}{V_T} = 107,1kPa$$

$$P(N_2) = \frac{n(N_2)RT}{V_T} = 69,3\ kPa$$

$$P(CO_2) = P_T - P(N_2) = 37,8\ kPa$$

$$x(N_2) = \frac{P(N_2)}{P_T} = 0,65$$

$$x(CO_2) = 1 - x(N_2) = 0,35$$

تمارين اضافية

التمرين الأول

- تشغل 3g من الهيدروجين حجما قدره 10 ل عند 27°C ما ضغط هذا الغاز بوحدة البسكال والجو.
- تشغل كتلة من الهواء حجما قدره 10 ل عند 300 K و1جو. في نفس الضغط ما الحجم الذي يشغله الغاز عند 500 K.
- أحسب الكتلة الحجمية للأكسجين عند 30°C و2جو.

الحل

- $P = nRT/V = 3,74.10^5$ Pa = 3,7 atm
- $V_2 = V_1T_2/T_1$ = 17,3 l
- $\rho = 32\ P/RT$ = 2,6 g/l

التمرين الثاني

نجد أن كتلة مساوية 0,896 g لمركب غازي يحتوي إلا على الأكسجين والنتروجين تشغل حجما قدره 524 cm^3 تحت ضغط 730 mm Hg ودرجة حرارة 28°C. ما هي الكتلة المولية والصيغة الكيميائية لهذا المركب.

الحل

$$M = \frac{mRT}{PV} \approx 44g/mol$$

الصيغة الكيميائية للمركب من الشكل N_xO_y. مع $M = 14.x + 16.y$. العددان x و y أعداد التامة، الثنائية المناسبة هي x = 2 و y = 1. الصيغة الكيميائية للمركب: N_2O

التمرين الثالث

1. تشغل عينة من غاز مثالي تحت ضغط 1atm و درجة حرارة 27°C حجما قدره 100 ml. تضغط هذه العينة إلى 10 atm عند 327°C ، ما هو الحجم الجديد.
2. يحتوي وعاء حجمه $200cm^3$ على الأكسجين تحت ضغط 27kPa ووعاء آخر حجمه $30cm^3$ على الأزوت تحت ضغط 13kPa. نوصل الوعاءين بحيث يختلط الغازان في الحجم الكلي المكون من الوعاءين.
   - أحسب الضغوط الجزئية للغازين في الخليط والضغط الكلي،
   - أحسب الكسور المولية للغازين في الخليط..

الحل

1. $V_2 = P_1V_1T_2/P_2T_1$; $V_2 = 20ml$
2. $P_i(O_2) = P(O_2).V(O_2)/V_T$; $P_i(O_2) = 23,5\ kPa$

$P_i(N_2) = P(N_2).V(O_2)/V_T$; $P_i(N_2) = 1,7\ kPa$

$P_T = P_i(O_2) + P_i(N_2)$; $P_T = 25,2\ kPa$

$x(N_2) = P_i(N_2)/P_T$; $x(N_2) = 0,07$

$x(O_2) = 1 - x(N_2)$; $x(O_2) = 0,93$