

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1
كلية العلوم الدقيقة
هيكل علوم المادة



دروس مختصرة: مادة الكيمياء 2
الجزء الثاني

للاستاذ كمال مجربي

2020 - 2021

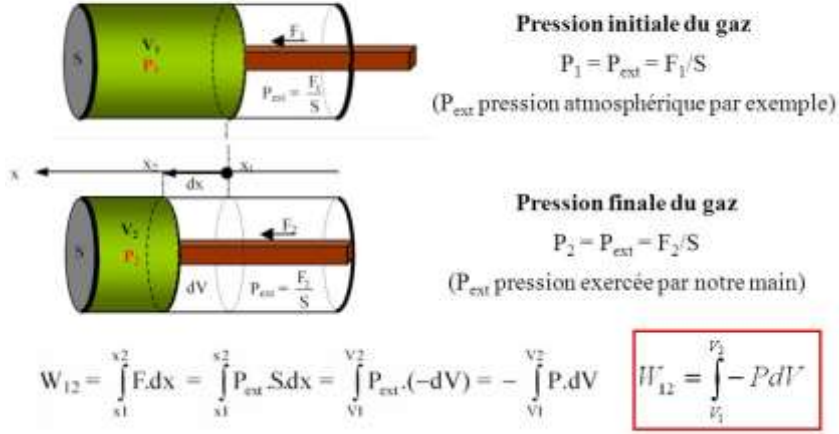
عمل قوة الضغط

1. مدخل

نفرض ان لدينا اسطوانة بمكبس (Piston)، مملوءة بالغاز. نطبق ضغطا خارجيا P_{ext} على المكبس. يتقلص النظام اذا كان $P_{ext} > P_{int}$ (الضغط الداخلي للغاز: P_{int}) ويتمدد الغاز في الحالة العكسية اذا تركناه يتطور تلقائيا.

1.2 Travail des forces de pression

Énergie mécanique à fournir pour comprimer un gaz



❖ ملاحظة:

- لما عمل القوى الخارجية تقلص النظام، نقول ان النظام استقبل عملا.
- لما يتمدد النظام، نقول ان النظام انتج او منح عملا ضد القوى الخارجية.
- اثناء التقلص (الانضغاط)، الحجم V يتناقص، dV يكون سالبا و $\delta W > 0$ ، يستقبل النظام (الغاز) فعلا عملا.
- اثناء التمدد، الحجم V يزداد، dV يكون موجبا و $\delta W < 0$ ، يمنح النظام (الغاز) فعلا عملا.

2. تحديد عبارة العمل:

نفرض ان انتقال الغاز داخل الأسطوانة بطيء وبالتالي التحول يكون عكوسا:

$$\delta W = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_{x_1}^{x_2} P_{ext} \cdot S \cdot dx = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot (-dV) = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

❖ في حالة تطور ما لغاز:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

❖ في حالة تطور شبه ساكن لغاز:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

1-2 التمثيل البياني للعمل :

التكامل $\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$ يقيس المساحة التي تحت البيان.

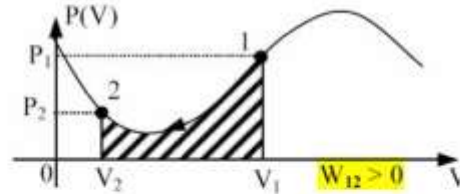
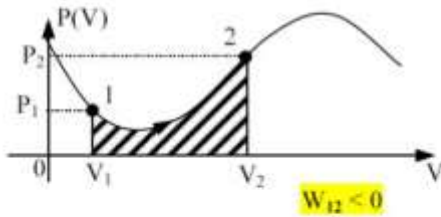
1.2 Travail des forces de pression

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$$

$W_{12} > 0$ si le volume du fluide diminue ($dV < 0$)

$W_{12} < 0$ si le volume du fluide augmente ($dV > 0$)

P(V) Coordonnées de Clapeyron : W_{12} est donnée par la surface du trajet effectué **au signe près!**



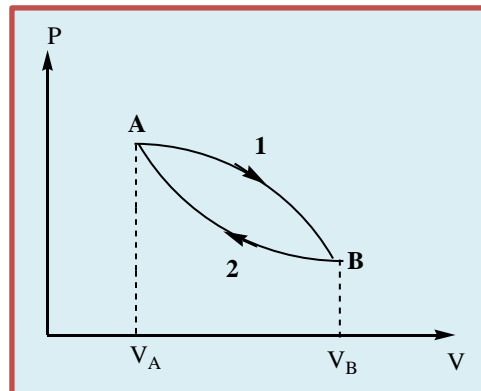
2-2 العمل المُتَمَلِّقُ اثناء التحول الحلقي :

نفرض تطورين او تحولين متتاليين $A \rightarrow B$ و من $B \rightarrow A$ مثلين على مخطط (P, V)

مخطط Clapeyron



Emile Clapeyron
1799-1864

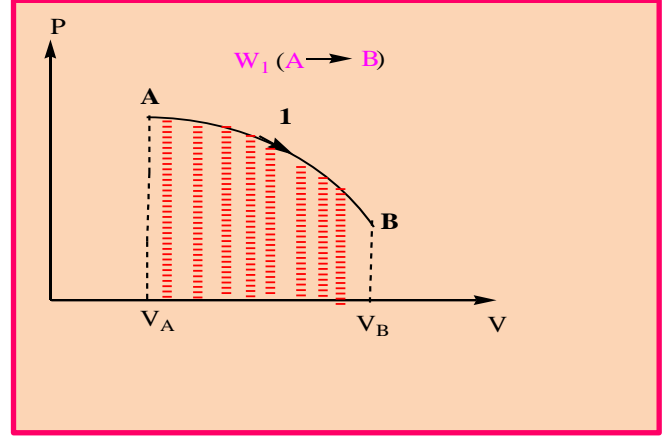
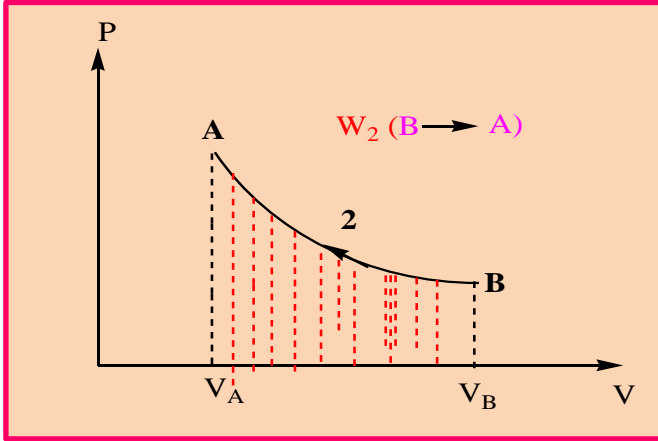


- عمل الحلقة.

$$W_{cycle} = W_{1A \rightarrow B} + W_{2B \rightarrow A}$$

- بمقارنة المساحات.

$$|W_{1A \rightarrow B}| > |W_{2B \rightarrow A}|$$



- من الناحية الجبرية.

$$W_{1A \rightarrow B} < 0 \text{ et } W_{2B \rightarrow A} > 0$$

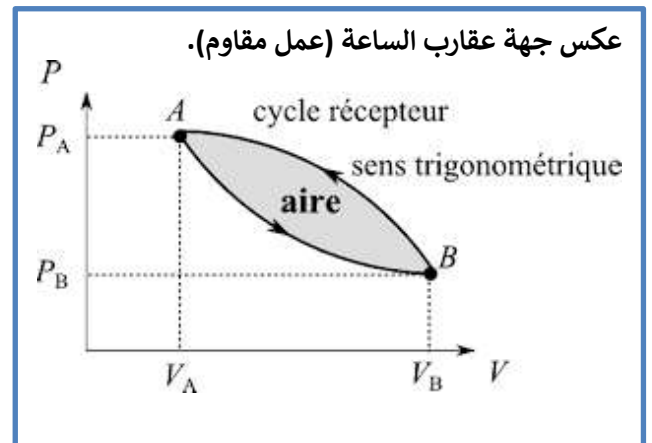
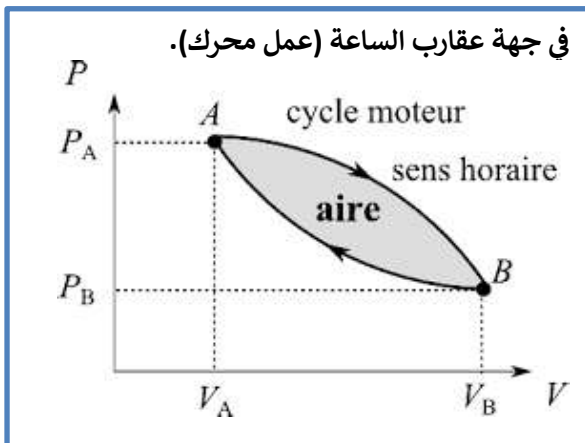
نستنتج أن

$$W_{cycle} < 0$$

خاصية: ✚

العمل المستقبل من قبل النظام أثناء الحلقة :

- يكون سالبا لما اتجاه الحلقة يكون في جهة عقارب الساعة (عمل محرك).
- يكون موجبا لما اتجاه الحلقة يكون عكس جهة عقارب الساعة (عمل مقاوم).



❖ ملاحظة: تحول عكوس متساوي درجة الحرارة.

إذا كان النظام يتكون من غاز مثالي وتم تغير الحجم عند درجة حرارة ثابتة أثناء تحول عكوس: $P_{ext} = P_{int} = P_{gaz}$

$$P_{gaz} = \frac{nRT}{V}; \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

• مثال:

- حدد عمل نظام يتكون من غاز مثالي حجمه 1 لتر وتحت ضغط 10 atm والذي يتمدد الى حجم قدره 10 لتر.
- بصفة عكوسة وبثبوت درجة الحرارة عند 25°C،
- بصفة غير عكوسة ضد ضغط خارجي ثابت مساويا 1 atm وعند 25°C .
- تحول عكوس: Transformation réversible

الضغط الخارجي يساوي الضغط الداخلي للغاز

$$P_{ext} = P_{int}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = PV \ln \frac{V_2}{V_1} = 10 \times 1 \ln \frac{10}{1} = -23 \text{ l. atm}$$

- تحول غير عكوس: Transformation irréversible

الضغط الخارجي لا يساوي الضغط الداخلي للغاز

$$P_{ext} \neq P_{int}$$

$$W_{irrév} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$W_{irrév} = -1(10 - 1) = -9 \text{ l. atm}$$

• استنتاج

$$|W_{rév}| > |W_{irrév}|$$

3- المبدأ الأول لترموديناميك.

1-3 تعريف الطاقة الداخلية.

$$E_T = E_C + E_P + U$$

E_T : الطاقة الكلية للنظام. E_C : الطاقة الحركية العيانية. E_P : الطاقة الكامنة العيانية (المرتبطة بالقوى الخارجية : الجاذبية).

U : الطاقة الداخلية المرتبطة بطبيعة النظام.

تجمع U شكلين من اشكال الطاقة منشؤهما داخل النظام :

• الطاقة الحركية المجهرية الناتجة عن التحريض الحراري للدقائق.

• الطاقة الكامنة المجهرية الناتجة عن القوى الداخلية للنظام : التأثيرات القريبة والبعيدة بين الجزيئات.

U : هي مقدار حالة قابل للتمدد، هذه الطاقة غير قابلة للقياس، فهي دالة حالة، التغير ΔU فقط يمكن تحديده.

نفرض ان النظام ساكن وعليه $E_C = 0$ ، نهمل التأثيرات القريبة والبعيدة بين الجزيئات وعليه $E_P = 0$. اذن التغير في الطاقة الكلية للنظام يؤول الى التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

$$\Delta E_T = \Delta U$$

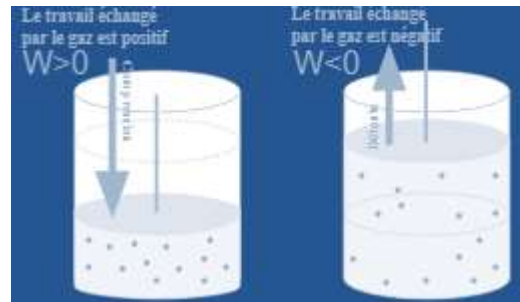
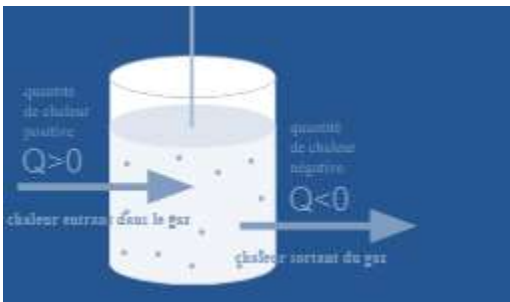
2-3 نص المبدأ الأول لترموديناميك.

التغير في الطاقة الداخلية للنظام تساوي مجموع الانتقال الحراري الكلي Q و العمل الكلي W التي يتبادلها النظام.

$$\Delta U = Q + W$$

الجدول الموالي يبين مصطلحات الخاصة بإشارة المقادير الثلاثة $\Delta U, Q, W$

ΔU	Q	W
$\Delta U > 0$ اذا T تزداد	$Q > 0$ اذا دخلت الحرارة النظام	$W > 0$ اذا تقلص النظام
$\Delta U < 0$ اذا T تتناقص	$Q < 0$ اذا خرجت الحرارة من النظام	$W < 0$ اذا تمدد النظام
$\Delta U = 0$ اذا T تبقى ثابتة	$Q = 0$ اذا لم يكن تبادل حراري	$W = 0$ اذا بقي الحجم ثابتا



3-3 دالة الأنثالي: Enthalpie

تمثل الأنثالي الطاقة الكلية لنظام ترموديناميكي : طاقته الداخلية U (الطاقة اللازمة لخلق النظام) مضاف اليها عمل التمدد او التقلص PV الموافق للعمل الذي يجب ان يمنحه النظام ضد الضغط لكي يشغل حجمه. تكمن اهمية الأنثالي في التحولات التي تحدث تحت ضغط ثابت، ومن اجل ذلك فهي مهمة بالنسبة للكيميائيين لحساب كمية الحرارة الصادرة او الممتصة اثناء التفاعلات الكيميائية والتي تحدث عادة تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي).

اول من ادخل مفهوم الأنثالي هو العالم الهولندي Heike Kamerlingh Onnes



Kamerlingh Onnes
1853-1926



$$\Delta U = Q + W$$

$$P = cst \Rightarrow W = -P\Delta V$$

التحول متساوي الضغط نضع: $Q = Q_p$

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

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

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

نضع: $H = Q_p$

$$H = U + PV$$

الأنثالي هي دالة حالة و مقدار قابل للتمدد.

4-3 الطاقة الداخلية و انثالي غاز مثالي.

1-4-3 تعريف الغاز المثالي.

غاز يتكون من دقائق لا ابعاد لها وبدون اي تأثيرات بينها. هي حالة افتراضية تمثل نموذجا الذي تؤول اليه الغازات الحقيقية تحت الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة المرتفعة.

2-4-3 خاصية.

U و H لغاز مثالي ، يتعلقان فقط بدرجة الحرارة $U = U(T)$ و $H = H(T)$. مستقلتان عن P (وبالتالي الحجم).

تغير طفيف في درجة الحرارة dT يغير U و H في غياب تحول المادة.

$$dU = C_V dT$$

القانون الأول لجول : عند حجم ثابت $V = cst$

$$dH = C_P dT$$

القانون الثاني لجول : عند ضغط ثابت $P = cst$

C_V : السعة الحرارية عند حجم ثابت ($J.K^{-1}$)

C_P : السعة الحرارية عند ضغط ثابت ($J.K^{-1}$)

C_P و C_V مقادير قابلة للتمدد ويتعلقان بدرجة الحرارة.

اذا افترضنا ان C_P و C_V لا يتعلقان بدرجة الحرارة فان :



James Prescott Joule
1818-1889



$$\Delta U = \int dU = \int C_V dT = C_V \int dT = C_V \Delta T = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \int dH = \int C_P dT = C_P \int dT = C_P \Delta T = C_P(T_2 - T_1)$$

ومنه: مهما كان التحول و بما ان U و H دالتا حالة لا يتعلقان بالمسلك المتبع ولا بعدد مراحل له فان :

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1)$$

العلاقة بين C_V و C_P : علاقة Mayer
الغاز مثالي : $PV = nRT$

$$H = U + PV$$

$$H = U + nRT$$

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

$$C_P\Delta T = C_V\Delta T + nR\Delta T$$

$$C_P = C_V + nR$$

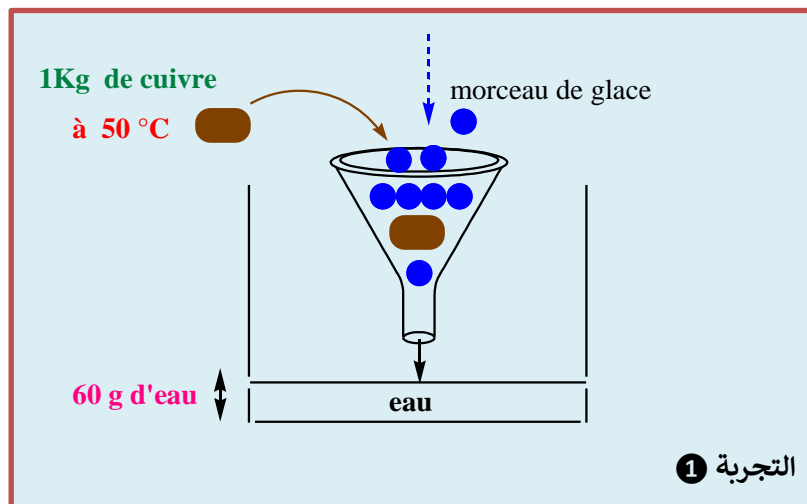
$$C_P - C_V = nR$$

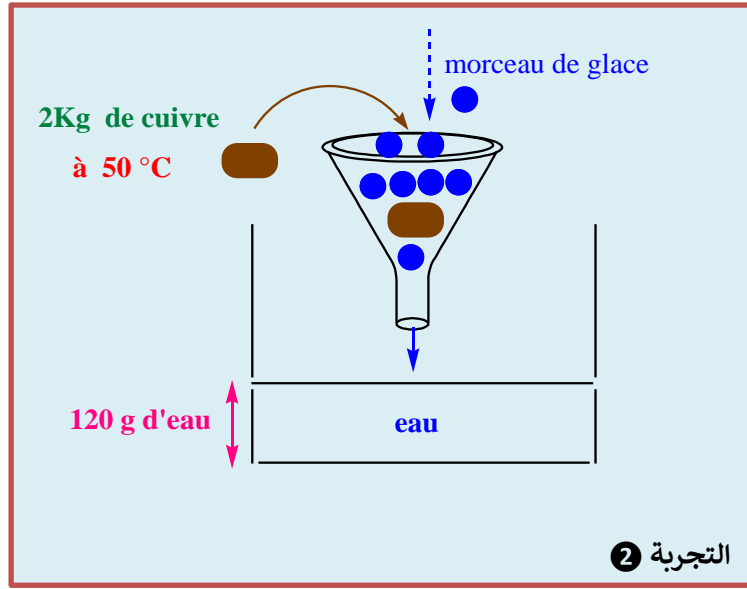


Robert Von Mayer
1814-1878

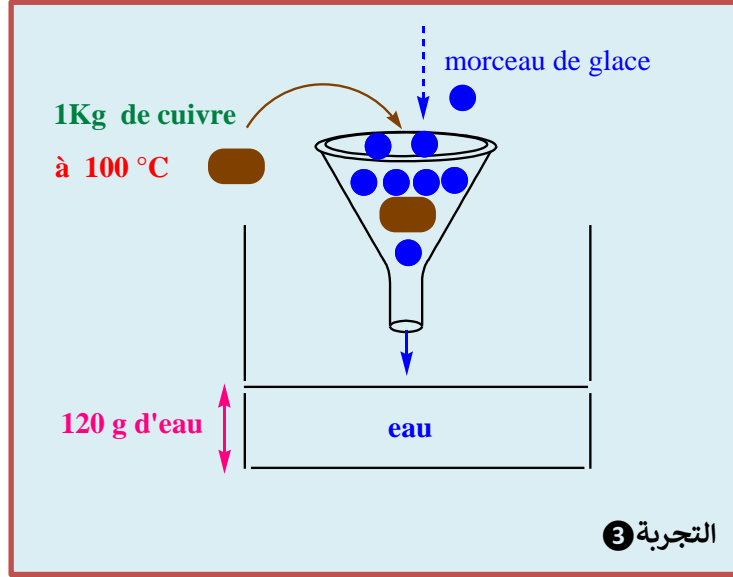


2-4-3 كمية الحرارة : هذه التجارب تبين المقادير التي تؤثر في كمية الحرارة.

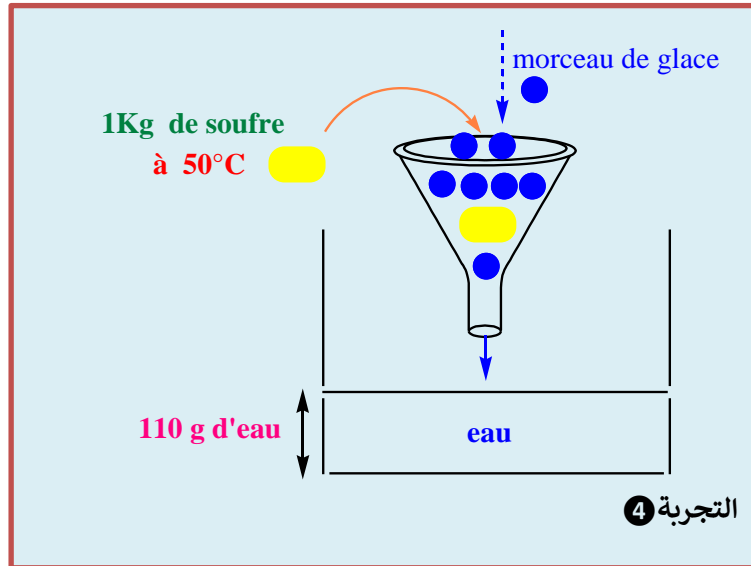




ملاحظة: المقارنة بين التجربة 1 و التجربة 2 يبين ان كمية الحرارة المتبادلة تتناسب مع كتلة الجسم.



ملاحظة: المقارنة بين التجربة 1 و التجربة 3 يبين ان كمية الحرارة المتبادلة تتناسب مع التغير في درجة الحرارة.



ملاحظة: المقارنة بين التجربة ① و التجربة ④ يبين ان كمية الحرارة المتبادلة تتعلق بنوعية المادة

$$Q = mc\Delta T$$

وعليه :

Q: كمية الحرارة المتبادلة، m : كتلة الجسم المدروس، ΔT : تغير درجة حرارة الجسم، C : السعة الحرارية الكتلية للجسم المدروس.

السعة الحرارية الكتلية: تمثل كمية الحرارة المتبادلة بمقدار 1Kg من المادة اثناء تغير درجة الحرارة بمقدار 1K او 1°C

وحدتها: $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$C = m.c$$

ولدينا :

C : السعة الحرارية، **c** : السعة الحرارية الكتلية.

ملاحظة: c_v : السعة الحرارية الكتلية عند حجم ثابت، c_p : السعة الحرارية الكتلية عند ضغط ثابت.

اذا عبرنا عن المادة بعدد المولات فان :

$$Q = nc\Delta T$$

c : السعة الحرارية المولية للجسم المدروس. وحدتها: $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

حيث:

$$C = n.c$$

C : السعة الحرارية، **c** : السعة الحرارية المولية.

ملاحظة ① :

1 كالوري هي الطاقة التي يجب توفيرها لواحد غرام من الماء لرفع درجة حرارته بمقدار 1 درجة مئوية:

$$1 \text{ كالوري} = 4.18 \text{ جول.}$$

ملاحظة ② :

$$dU = nc_v dT$$

القانون الأول لجول بدلالة السعة الحرارية المولية : عند حجم ثابت $V = \text{cst}$

c_v مستقل عن درجة الحرارة :

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1)$$

$$dH = nc_p dT$$

القانون الثاني لجول بدلالة السعة الحرارية المولية : عند ضغط ثابت $P = \text{cst}$

c_p مستقل عن درجة الحرارة :

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$$

$$C_p - C_v = nR \quad \text{①}$$

لدينا: $C_p = nc_p$ و $C_v = nc_v$ ومنه: ① تصير:

$$nc_p - nc_v = nR$$

وعليه:

$$c_p - c_v = R$$

ملاحظة ③:

نضع:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \Rightarrow c_p = \gamma c_v$$

$$c_p - c_v = \gamma c_v - c_v = R$$

$$c_v(\gamma - 1) = R$$

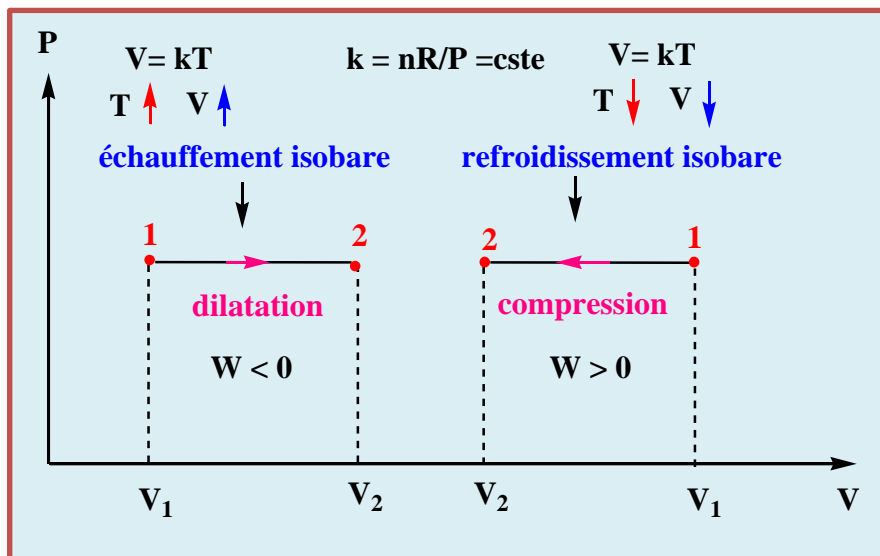
$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

ومنه:

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

4- التحولات العكوسة لغاز مثالي.

1-4 تحول متساوي الضغط: Transformation isobare



$$W = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1) \quad \text{اذا كانت } c_v \text{ مستقلة عن } T$$

$$\Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

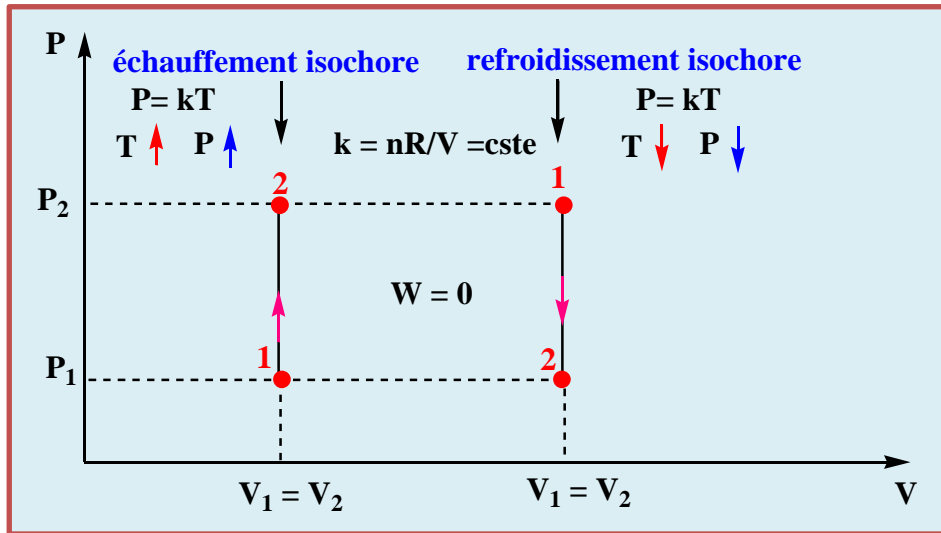
$$\Delta H = Q_p = nc_p(T_2 - T_1) \quad \text{اذا كانت } c_p \text{ مستقلة عن } T$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U$$

❖ تمدد: dilatation، تقلص: compression، تبريد متساوي الضغط: refroidissement isobare

تسخين متساوي الضغط: échauffement isobare

2-4 تحول متساوي الحجم: Transformation isochore



❖ تبريد متساوي الحجم: refroidissement isochore، تسخين متساوي الحجم: échauffement isochore

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT ;$$

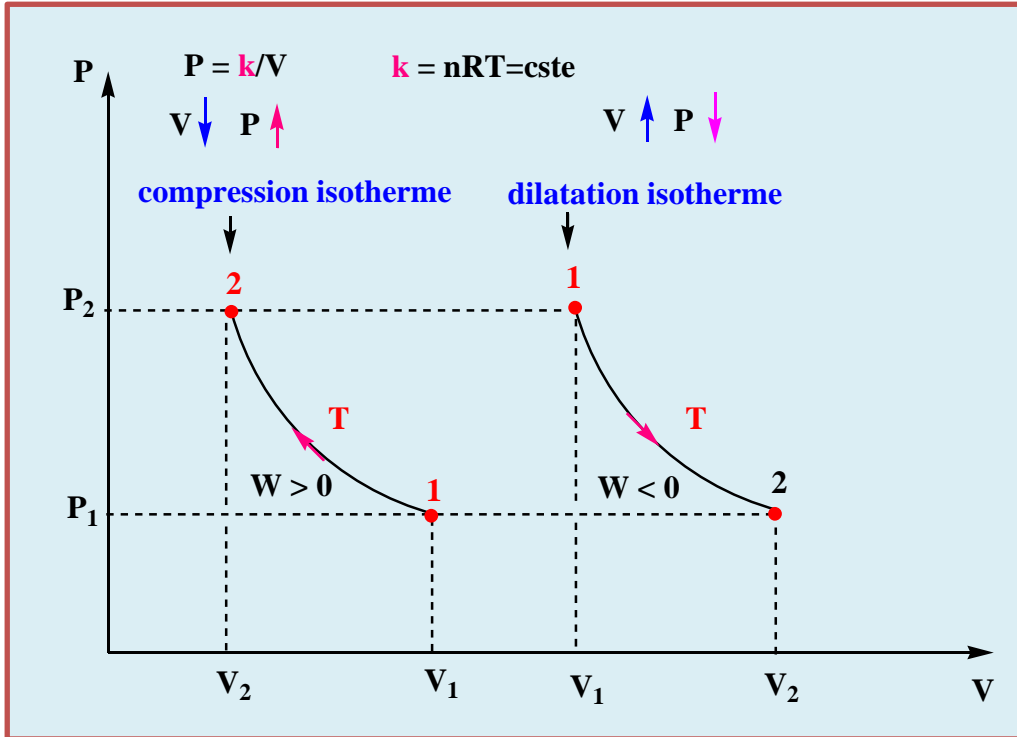
$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1) \quad \text{اذا كانت } c_v \text{ مستقلة عن } T$$

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$\Delta H = Q_p = nc_p(T_2 - T_1) \quad \text{اذا كانت } c_p \text{ مستقلة عن } T$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U$$

3-4 تحول متساوي درجة الحرارة: Transformation isotherme

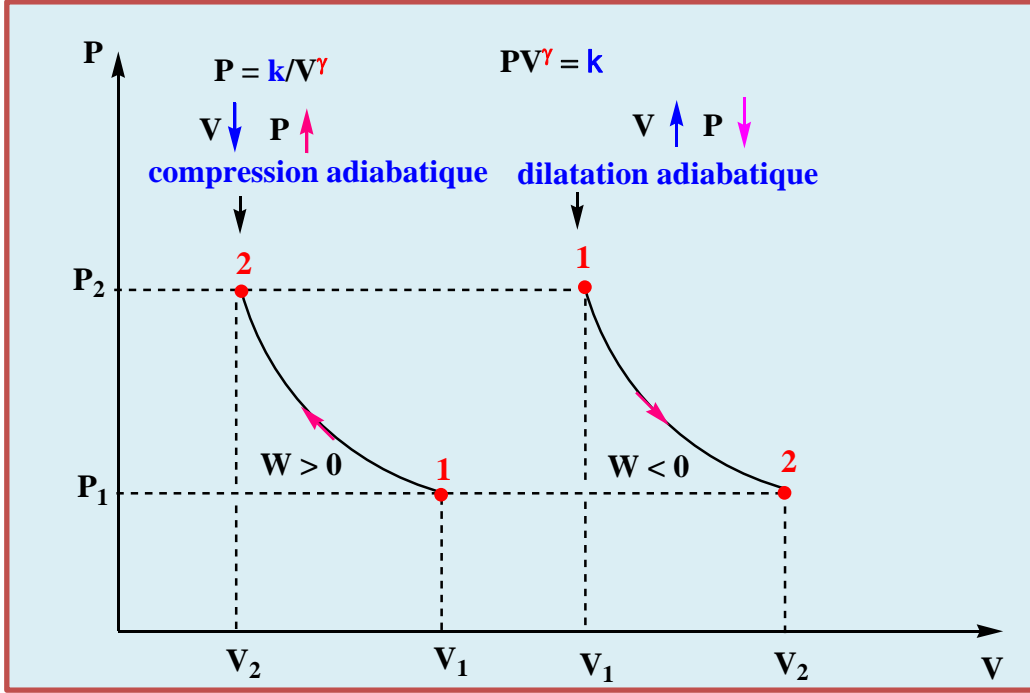


❖ تقلص متساوي درجة الحرارة: compression isotherme، تمدد متساوي درجة الحرارة: dilatation isotherme

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$Q = -W$$

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



❖ تقلص كظوم: compression adiabatique، تمدد كظوم: dilatation adiabatique

$$W = \Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

إذا كانت c_v مستقلة عن T $\Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

إذا كانت c_p مستقلة عن T $\Delta H = Q_p = n c_p (T_2 - T_1)$

$$Q = 0$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U$$

⚡ ملاحظة: مهما كان التحول فان: $\Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$ إذا كانت c_v مستقلة عن T

إذا كانت c_p مستقلة عن T $\Delta H = Q_p = n c_p (T_2 - T_1)$

$$\Delta H = \gamma \Delta U$$

4-4 علاقات Laplace

هذه المعادلات تخص التحول الكظوم.



Pierre-Simon de Laplace
1749-1827



$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

5-4 حساب ΔU و ΔH للحلقة.

في حالة التحول الحلقي، فان النظام يرجع الي حالته الأساسية وحيث ان الطاقة الداخلية و الأنتالبي دالتا حالة فان :

$$\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0 \quad \text{①}$$

$$\Delta H_{cycle} = 0$$

الطاقة الداخلية تبقى ثابتة.

و الأنتالبي للحلقة يبقى ثابتا

من العلاقة ① نستنتج ان :

$$Q_{cycle} = -W_{cycle}$$

6-4 عمل وكمية الحرارة للحلقة.

عمل الحلقة يساوي مجموع الأعمال التي تمت خلال الحلقة.

$$W_{cycle} = \sum W_i$$

كمية الحرارة للحلقة تساوي مجموع كميات الحرارة التي تمت خلال الحلقة.

$$Q_{cycle} = \sum Q_i = -\sum W_i$$

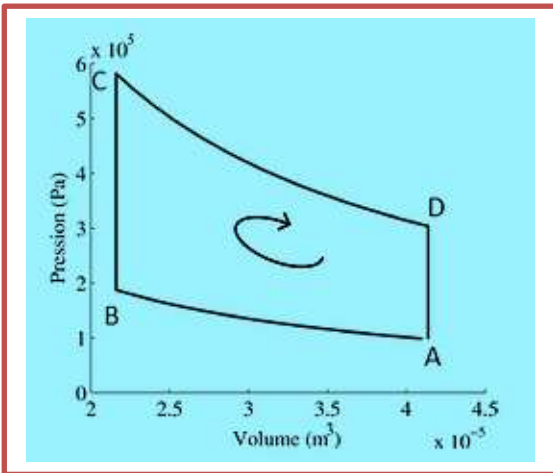
حسب الحلقة في الشكل :

$$W_{cycle} = W_A^B + W_B^C + W_C^D + W_D^A$$

$$Q_{cycle} = Q_A^B + Q_B^C + Q_C^D + Q_D^A = -W_{cycle}$$

• ملاحظة :

نلاحظ من الشكل ان اتجاه الحلقة من اتجاه عقارب الساعة و عليه $W_{cycle} < 0$ ومنه عمل الحلقة عمل محرك.



$$\mathcal{R} = -\frac{W_{cycle}}{Q_{re\dot{c}ue}}$$

$$\mathcal{R} > 0; \quad 0 < \mathcal{R} < 1$$

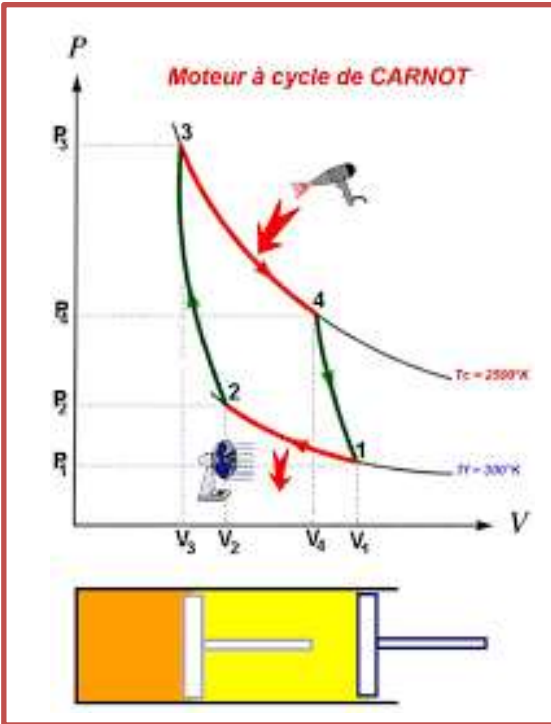
$$W_{cycle} < 0$$

$$Q_{re\dot{c}ue} > 0$$

حيث:

$Q_{re\dot{c}ue}$: الحرارة التي استقبلتها الحلقة اثناء سلسلة من التحولات المتتالية.

7-4 مردود حلقة Carnot



تتكون حلقة Carnot من تحولين متساويي درجة الحرارة:
 1 → 2 (المنبع البارد) و 3 → 4 (المنبع الحار).
 ومن تحولين كظومين 2 → 3 و 1 → 4

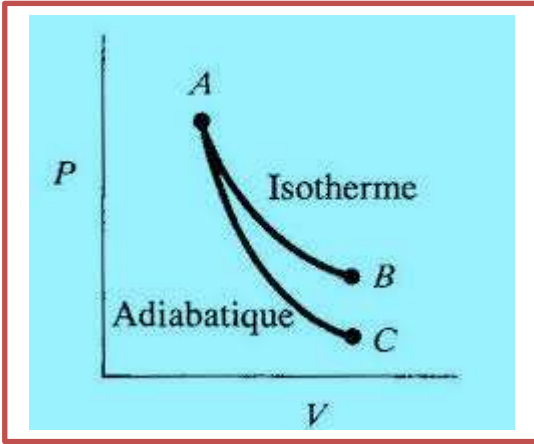
$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

حيث: η : مردود حلقة Carnot

$T_f = 300 \text{ K}$: درجة حرارة المنبع البارد في الشكل

$T_c = 2500 \text{ K}$: درجة حرارة المنبع الحار في الشكل

5- المقارنة بين ميل الكظوم وميل متساوي درجة الحرارة



▪ ميل متساوي درجة الحرارة: $T = \text{cste}$
 $nRT = k$ تعتبر ثوابت ، نضع الجداء R, n, T

$$PV = nRT = k \Rightarrow P = \frac{k}{V} \Rightarrow \frac{dP}{dV} = \text{tg} \alpha_1 = -\frac{P}{V}$$

▪ ميل الكظوم:

$$PV^\gamma = k \Rightarrow P = \frac{k}{V^\gamma} \Rightarrow \frac{dP}{dV} = \text{tg} \alpha_2 = -\gamma \frac{P}{V}$$

$$\frac{\text{tg} \alpha_2}{\text{tg} \alpha_1} = \frac{-\gamma \frac{P}{V}}{-\frac{P}{V}} = \gamma > 1$$

وعليه ميل الكظوم اكبر من ميل متساوي درجة الحرارة.

6- العلاقة بين ΔH و ΔU

$$H = U + PV$$

$$PV = nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) \quad \text{①}$$

▪ في حالة تحول غاز مثالي n : عدد مولات الغاز يبقى ثابتا ، و T متغيرة

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

العلاقة ① تصير:

ملاحظة: اذا كان التحول متساوي درجة الحرارة فان $\Delta T = 0$ ومنه $\Delta H = \Delta U$

▪ في حالة تفاعل كيميائي. T : درجة الحرارة تبقى ثابتة، و عدد المولات متغير. تأخذ فقط الاجسام في حالة غاز.

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gaz}}$$

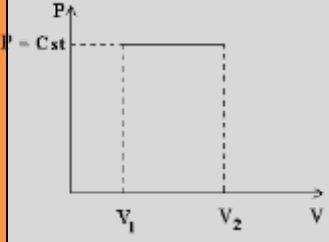
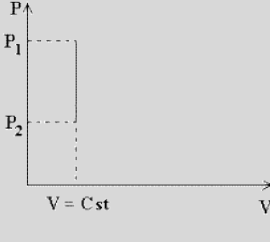
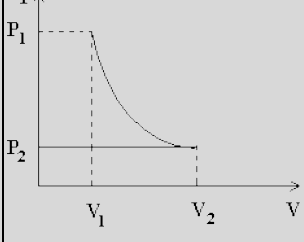
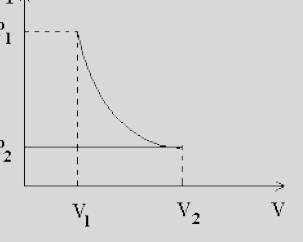
العلاقة ① تصير:

$$\Delta n_{\text{gaz}} = n_{\text{gaz}}(\text{Produits}) - n_{\text{gaz}}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H = \Delta U$$

ملاحظة: $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ فان:

جدول موجزا

	<i>T. isobare</i>	<i>T. isochore</i>	<i>T. isotherme</i>	<i>T. adiabatique</i>
البيان				
W	$-P(V_2 - V_1)$ $-nR(T_2 - T_1)$	0	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $-nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$\frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$ $\frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ ΔU
ΔU	$nc_v(T_2 - T_1)$	$nc_v(T_2 - T_1)$	0	$nc_v(T_2 - T_1)$
ΔH	$nc_p(T_2 - T_1)$	$nc_p(T_2 - T_1)$	0	$nc_p(T_2 - T_1)$
Q	$Q_p = \Delta H$	$Q_v = \Delta U$	$-W$	0
العلاقات بين متغيرات الحالة	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$	$P_1 V_1 = P_2 V_2$	$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1 \quad ; \quad c_v = \frac{R}{\gamma-1} \quad ; \quad c_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

Gaz monoatomique : $c_p = \frac{5}{2}R$; $c_v = \frac{3}{2}R$

Gaz diatomique : $c_p = \frac{7}{2}R$; $c_v = \frac{5}{2}R$

Gaz polyatomique : $c_p = 4R$; $c_v = 3R$

تمارين تطبيقية

التمرين الأول

يخضع 0.2 mol من غاز مثالي ثنائي الذرة الى سلسلة من التحولات العكوسة التالية :

✓ تسخين متساوي الضغط AB ($P_A = 10^5 \text{ Pa}$; $T_A = 300\text{K}$)

✓ انضغاط كظوم BC ($V_B = 20 \text{ L}$)

✓ تبريد متساوي الضغط CD ($P_D = 2.10^5 \text{ Pa}$)

✓ تحول متساوي الحجم DA . $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\gamma = 1.4$

1. هل عمل الحلقة محرك ام مقاوم ؟ علل اجابتك.

2. احسب W , Q , ΔU , ΔH لكل تحول وللحقة

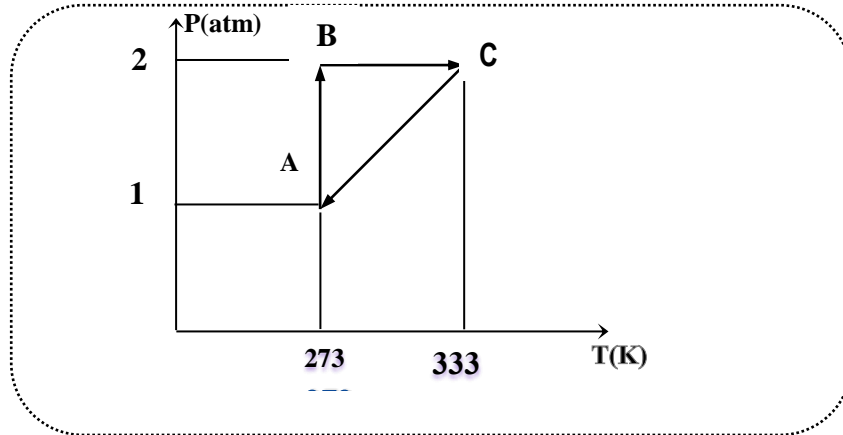
الحل:

اتجاه الحلقة عكس اتجاه عقارب الساعة : العمل مقاوم.

	AB	BC	CD	DA	Cycle
W(J)	$-n R (T_B - T_A)$ -1501.4	$n R \gamma (T_C - T_B) / \gamma - 1$ $(P_C V_C - P_B V_B) / \gamma - 1$ 1099.8	$-n R (T_D - T_C)$ $-P_C (V_D - V_C)$ 1439.9	0	$\sum W_i$ 1038.3
Q (J)	ΔH_A^B	0	ΔH_C^D	ΔU_D^A	$-W_{\text{cycle}}$
ΔU (J)	$\frac{\Delta H_A^B}{\gamma}$ $n R \gamma (T_B - T_A) / \gamma - 1$ 3753.6	W_B^C	$\frac{\Delta H_C^D}{\gamma}$ $n R \gamma (T_D - T_C) / \gamma - 1$ -3599.8	$n R \gamma (T_A - T_D) / \gamma - 1$ -1253.6	0
ΔH (J)	$n R \gamma (T_B - T_A) / \gamma - 1$ 5255.1	$\gamma \Delta U_B^C$ $n R \gamma (T_C - T_B) / \gamma - 1$ 1539.7	$n R \gamma (T_D - T_C) / \gamma - 1$ -5039.8	$n R \gamma (T_A - T_C) / \gamma - 1$ -1755	0

التمرين الثاني

نخضع 1 مول من غاز مثالي إلى جملة من التحولات العكوسة الموضحة على المخطط P,T الموالي.

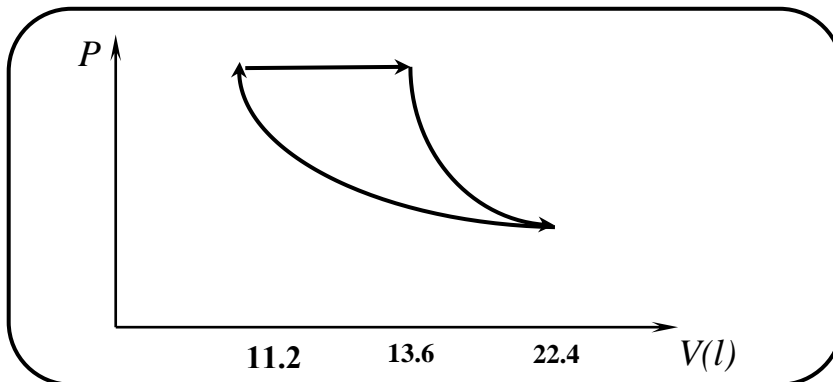


1. احسب المتغيرات P, V, T للإحداثيات A, B, C ثم مثل التحولات السابقة على مخطط (P,V).
2. احسب من أجل التحولات الثلاثة و للحلقة تغيرات الطاقة الداخلية ΔU العمل W ، الحرارة Q وتغيرات الأنثالي ΔH .
3. احسب مردود الحلقة وقارنه مع مردود حلقة Carnot

$$\gamma = 1,4 ; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

الحل:

	A	B	C
n(mol)	1	1	1
V(l)	22.4	11.2	13.6
P(atm)	1	2	2
T(K)	273	273	333



	A-B	B-C	C-A	Cycle
W(J)	$-RT_A \ln V_B/V_A$ 1570,6	$-R(T_C-T_B)$ -498	$W = \Delta U$ -1245	$\sum W_i$ -172,4
Q(J)	-W 1570,6	$\gamma R/\gamma-1(T_C-T_B)$ 1743	0	$-W_{cycle}$ 172,4
$\Delta U(J)$	0	$\Delta H/\gamma$ 1245	$-(\Delta U_A^B + \Delta U_B^C)$ -1245	0
$\Delta H(J)$	0	$\Delta H=Q_p$ 1743	$-(\Delta H_A^B + \Delta H_B^C)$ -1743	0

.3

$$\mathcal{R} = -\frac{W_{cycle}}{Q_{reçue}} = \frac{172.4}{1570.6 + 1743} = 0.05 \text{ (5\%)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{273}{333} = 0.82 \text{ (82\%)}$$

التمرين الثالث

نريد تمديد واحد مول من الأوكسجين (غاز مثالي) حجمه 10 ل عند 25 °C حتى حجم يساوي 50 ل عند 100°C. يتم هذا التحول بطريقتين :

- يسخن الغاز عند حجم ثابت إلى غاية 100°C، ثم يمدد بثبوت درجة الحرارة إلى غاية 50 ل.
 - يمدد الغاز أولاً بثبوت درجة الحرارة إلى غاية 50 ل، ثم يسخن بثبوت الحجم إلى غاية 100°C.
- مثل هذه التحولات العكوسة على مخطط (P,V). احسب ΔH , ΔU , Q , W لكل تحول. ماذا تستنتج نعطي:
- $$C_p(O_2) = 6,5 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

	1	2	3
n (mole)	1	1	1
V(l)	10	10	50
P (atm)	2,45	3,06	0,62
T(K)	298	373	373

.1

Transformation 1 → 2 T. isobare

$$W_1^2 = 0 ; Q_{1v}^2 = \Delta U_1^2 = c_v(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_1^2 = c_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U_1^2$$

Transformation 2 → 3 T. isotherme

$$W_2^3 = -nRT \ln \frac{V_3}{V_2} = nRT \ln \frac{P_3}{P_2} ; \Delta U_2^3 = \Delta H_2^3 = 0$$

$$Q_2^3 = -W_2^3$$

	1 → 2	2 → 3
W (cal)	0	-1200,6
Q (cal)	337,5	+1200,6
ΔU (cal)	337,5	0
ΔH (cal)	487,5	0

	1	2	3
n (mole)	1	1	1
V(l)	10	50	50
P (atm)	2,45	0,49	0,62
T(K)	298	298	373

	1 → 2	2 → 3
W (cal)	-960	0
Q (cal)	960	337,5
ΔU (cal)	0	337,5
ΔH (cal)	0	487,5

النتائج:

$$1) \text{ Chemin 1 } \Delta U_1^2 + \Delta U_2^3 = 337,5 \text{ cal} \quad ; \quad \Delta H_1^2 + \Delta H_2^3 = 487,5 \text{ cal}$$

$$\text{Chemin 2 } \Delta U_1^2 + \Delta U_2^3 = 337,5 \text{ cal} \quad ; \quad \Delta H_1^2 + \Delta H_2^3 = 487,5 \text{ cal}$$

تغير الطاقة الداخلية و الأنتالبي، لا يتعلقان بطبيعة المسلك ولا بعدد مراحلها وإنما بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية للنظام، ولهذا الطاقة الداخلية و الأنتالبي دالتا حالة.

$$2) \text{ Chemin 1 } W_1^2 + W_2^3 = -1200,6 \text{ cal} \quad ; \quad Q_1^2 + Q_2^3 = 1538 \text{ cal}$$

$$\text{Chemin 2 } W_1^2 + W_2^3 = -960 \text{ cal} \quad ; \quad Q_1^2 + Q_2^3 = 1297 \text{ cal}$$

العمل و الحرارة يتعلقان بطبيعة المسلك و بعدد مراحلها. العمل و الحرارة ليستا دالة حالة.